



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

CARACTERIZAÇÃO DE UM AÇO LEAN DUPLEX POR TÉCNICAS ANALÍTICAS

Andrea Pedroza da Rocha Santos

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Gabriela Ribeiro Pereira

Rio de Janeiro

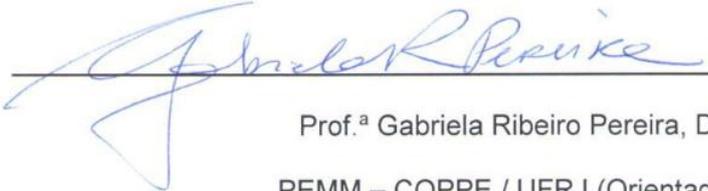
Agosto de 2014

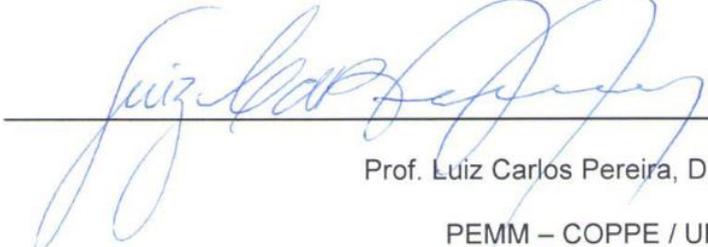
CARACTERIZAÇÃO DE UM AÇO LEAN DUPLEX POR TÉCNICAS ANALÍTICAS

Andrea Pedroza da Rocha Santos

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRA METALÚRGICA.

Examinada por:


Prof.^a Gabriela Ribeiro Pereira, D.Sc.
PEMM – COPPE / UFRJ (Orientadora)


Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.
PEMM – COPPE / UFRJ


Adriana da Cunha Rocha, D.Sc.
COPPETEC / UFRJ

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2014

Santos, Andrea Pedroza da Rocha

Caracterização de um aço Lean Duplex por técnicas analíticas / Andrea Pedroza da Rocha Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ / Escola Politécnica, 2014.

XI, 45 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Gabriela Ribeiro Pereira

Projeto de Graduação – UFRJ / Escola Politécnica / Curso de Engenharia Metalúrgica, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 42-45.

1. Aço Lean Duplex 2. Difração de Raios-X In-Situ 3. Fase Sigma

I. Pereira, Gabriela Ribeiro. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Metalúrgica. III. Caracterização de um aço Lean Duplex por técnicas analíticas.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela força e fé.

Aos meus pais, Francisco e Candida, pela compreensão e incentivo durante todos os momentos.

Aos meus avós, Newton e Candida, meus amores eternos, agradeço por todo aprendizado, carinho e rezas.

A Professora Gabriela Pereira, pela orientação e apoio que tornou possível a realização deste trabalho.

A minha “chefa”, amiga e futura professora Adriana Rocha, pela ajuda, dedicação, ensinamentos e conselhos em todos os momentos.

Aos amigos do Laboratório de Ensaios Não Destrutivos, Corrosão e Soldagem (LNDC), pela experiência e risadas, tornando o ambiente de trabalho um lugar muito prazeroso.

Aos amigos de faculdade, que tornaram minha vinda ao fundão de segunda a sexta valer à pena e sempre me auxiliaram nessa etapa de graduação.

As minhas “migs”, agora engenheiras. Maravilhosas pessoas que tive o privilégio de conhecer na faculdade e que, além de sempre me apoiarem nos momentos difíceis ao longo do curso, me ensinaram muito e me proporcionaram ter muitas histórias pra contar (ou não).

Aos amigos do colégio, por quem mantenho um carinho muito especial, e sempre me apoiaram ao longo de todos esses anos de amizade.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Metalurgista.

Caracterização de um aço Lean Duplex por técnicas analíticas.

Andrea Pedroza da Rocha Santos

Agosto / 2014

Orientadora: Gabriela Ribeiro Pereira

Curso: Engenharia Metalúrgica

Neste trabalho, amostras de aço Lean Duplex UNS S32304 foram submetidas à temperatura de 800°C em um forno acoplado a um difratômetro de raios-x durante intervalos de tempo de 30, 60 e 90 minutos. Com o objetivo de analisar em tempo real a transformação das fases constituintes, foram realizadas várias varreduras in-situ durante os diferentes tempos de permanência em 800°C deste material. Assim, observou-se a formação da fase sigma neste aço, tanto nos contornos de grão da ferrita como nas interfaces ferrita/austenita. Os valores de fase sigma obtidos para cada tempo de exposição foram calculados através do método de Rietveld sobre cada difratograma obtido e variaram de 11% a 17%. Notou-se que a fase sigma exibiu crescimento contínuo até 60 minutos e variação após este período. Todavia, observou-se que a formação de fase sigma a 800°C ocorre de forma significativa neste material após 30 minutos de aquecimento, o que pode comprometer as propriedades do mesmo.

Palavras – chave: Aço Lean Duplex, Difração de Raios-X In-Situ, Microestrutura, Fase Sigma, Fases Secundárias

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/ UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for degree of Engineer.

Lean Duplex Steel Characterization by Analytical Methods

Andrea Pedroza da Rocha Santos

August / 2014

Advisor: Gabriela Ribeiro Pereira

Course: Metallurgical Engineering

In this work, samples from a Lean Duplex Steel UNS S32304 were subjected to a temperature of 800°C for different intervals of time, being 30min, 60min and 90 min. All samples were allocated inside a small high temperature furnace attached to an x-ray diffractor. The goal of the work was to analyze the phase transformations occurring in those samples in real time. Formation of sigma phase was observed both in the ferrite grain boundaries as in the ferrite/austenite interface. The amount of sigma phase formed was measured by quantitative phase analysis using the Rietveld method and result values ranged from 11% to 17 % in volume. It was also noticed that the sigma phase exhibit a continuous growth up to 60 minutes, become stable for a few minutes to then grow again. In any case, it was observed that sigma phase formed significantly in the material after 30 minutes soaking, which can lead to a decrease in the material properties.

Keywords: Lean Duplex Steel, In-Situ X-Ray Diffraction, Microstructure, Sigma Phase, Secondary Phases

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1. Aços Inoxidáveis | 3 |
| 2.1.1. Aços Inoxidáveis Duplex | 4 |
| 2.1.2. Lean Duplex..... | 6 |
| 2.2. Principais Elementos de Liga | 7 |
| 2.3. Precipitação de Fases Secundárias | 9 |
| 2.3.1 Alfa Primário (α')..... | 10 |
| 2.3.2 Austenita Secundária (γ_2)..... | 10 |
| 2.3.3 Carbetos ($M_{23}C_6$, M_7C_3)..... | 11 |
| 2.3.4 Chi (χ)..... | 12 |
| 2.3.5 Nitretos de Cromo (Cr_2N , CrN)..... | 13 |
| 2.3.6 Sigma (σ)..... | 14 |
| 2.4. Técnicas Analíticas | 15 |
| 2.4.1. Microscópio Óptico | 15 |
| 2.4.2. Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV..... | 15 |
| 2.4.2.1. EDS..... | 16 |
| 2.4.3. Difração de Raios-X..... | 17 |
| 2.4.3.1. O Espectro de Raios-X..... | 17 |
| 2.4.3.2. Lei de Bragg..... | 18 |
| 2.4.3.3. Geometria de um difratômetro de raios-x | 19 |
| 2.4.3.4. DRX em alta temperatura..... | 20 |
| 2.4.4. Método de Rietveld | 21 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 23 |
| 3.1. Materiais..... | 23 |
| 3.2. Difração de Raios-X In-Situ | 24 |

| | |
|--|----|
| 3.3. Preparação Metalográfica e Análise Microestrutural..... | 25 |
| 3.3. Quantificação de Fases..... | 26 |
| 4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS..... | 27 |
| 4.1. Micrografias..... | 27 |
| 4.2. Difrátogramas..... | 32 |
| 4.3. Quantificação de Fases..... | 33 |
| 5. DISCUSSÃO..... | 35 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 40 |
| 7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 41 |
| 8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA..... | 42 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Microestrutura bifásica do aço inoxidável duplex composta por grãos de ferrita e austenita [3]. | 5 |
| Figura 2: Cinética de precipitação de diferentes fases nos AID. Adaptado de [2]. | 9 |
| Figura 3: Fases observadas nos aços inoxidáveis duplex e suas principais características. Adaptado de [6]. | 10 |
| Figura 4: Precipitação da γ_2 a partir da austenita primária e no interior do grão de ferrita de um aço inoxidável duplex UNS S32205 [11]. | 11 |
| Figura 5: Curvas TTT para um aço UNS S32404 [6]. | 12 |
| Figura 6: Representação da precipitação de fase χ em um AID. Adaptado de [15]. | 12 |
| Figura 7: Precipitação de nitretos Cr_2N no aço UNS S32550 (a) no interior do grão de ferrita e (b) na interface α/γ [11]. | 13 |
| Figura 8: Morfologia da fase sigma em diferentes temperaturas de tratamento: (a) 950°C, (b) 850°C, (c) 750°C [24]. | 15 |
| Figura 9: Espectro de EDS e composição química para as fases (a) σ (b) χ (c) γ (d) δ no AID [27]. | 17 |
| Figura 10: Representação de um espectro de emissão de raios-x. Adaptado de [29]. | 18 |
| Figura 11: Difração de raios-x por um cristal [30]. | 19 |
| Figura 12: Difrátômetro de Bragg-Brentano. | 20 |
| Figura 13: Difratograma padrão do Alumínio [29]. | 20 |
| Figura 14: Ajuste pelo Método de Rietveld [32]. | 21 |
| Figura 15: Forno acoplado ao difratômetro de raios-x. | 25 |
| Figura 16: Quantificação pelo método de Rietveld pelo programa TOPAS. | 26 |
| Figura 17: Amostra CR (microscópio óptico). | 27 |
| Figura 18: CP2 com tempo de permanência a 800°C de 30 min (microscópio óptico). | 27 |
| Figura 19: CP4 com tempo de permanência a 800°C de 60min (microscópio óptico). | 28 |

| | |
|--|----|
| Figura 20: CP6 com tempo de permanência a 800°C de 90min (microscópio óptico). | 28 |
| Figura 21: Amostra CR (MEV). | 29 |
| Figura 22: CP2 com tempo de permanência a 800°C de 30 min (MEV). | 29 |
| Figura 23: CP4 com tempo de permanência a 800°C de 60min (MEV). | 30 |
| Figura 24: CP6 com tempo de permanência a 800°C de 90min (MEV). | 30 |
| Figura 25: CP2 com tempo de permanência a 800°C de 30 min (EDS). | 31 |
| Figura 26: CP4 com tempo de permanência a 800°C de 60 min (EDS). | 31 |
| Figura 27: CP6 com tempo de permanência a 800°C de 90 min (EDS). | 31 |
| Figura 28: Difratoograma dos CP's 1 e 2 à 800°C após 30 minutos. | 32 |
| Figura 29: Difratoograma dos CP's 3 e 4 à 800°C após 60 minutos. | 32 |
| Figura 30: Difratoograma dos CP's 5 e 6 à 800°C após 90 minutos. | 33 |
| Figura 31: Gráfico de evolução das fases presentes ao longo do tempo de permanência a 800°C – CP1. | 35 |
| Figura 32: Gráfico de evolução das fases presentes ao longo do tempo de permanência a 800°C – CP3. | 36 |
| Figura 33: Gráfico de evolução das fases presentes ao longo do tempo de permanência a 800°C – CP5. | 36 |
| Figura 34: Evolução isotérmica de sigma a 800°C – CP1. | 37 |
| Figura 35: Evolução isotérmica de sigma a 800°C – CP3. | 37 |
| Figura 36: Evolução isotérmica de sigma a 800°C – CP5. | 38 |
| Figura 37: Evolução isotérmica da fase sigma. | 39 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Composição química do aço Lean Duplex utilizado | 23 |
| Tabela 2: Distribuição dos corpos de provas e tratamentos térmicos..... | 24 |
| Tabela 3: Quantificação de fases do CP1 | 33 |
| Tabela 4: Quantificação de fases do CP3..... | 34 |
| Tabela 5: Quantificação de fases do CP5..... | 34 |

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex (AID) são compostos por frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita e austenita, apresentando elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Com isso, são amplamente utilizados em uma variada gama de aplicações, tais como processamento químico, em ambientes marítimos e em indústrias de petróleo e gás. Na maioria dos casos, AID são escolhidos com base na sua resistência e estado de passivação em vários ambientes.

Os recentes desenvolvimentos em aços inoxidáveis são impulsionados, dentre outros fatores, pelo baixo custo do material final. Este fato levou à evolução do subgrupo de aço inoxidável duplex conhecido como “Lean Duplex”, que possui menor teor de elementos de liga em relação aos aços inoxidáveis duplex padrão. Entretanto, suas propriedades mecânicas são duas vezes maiores que dos aços austeníticos, além de possuírem melhor resistência à corrosão e limite de escoamento superior.

No entanto, quando expostos a uma determinada faixa de temperatura e tempo, o equilíbrio de elementos de liga pode ser modificado devido à precipitação de várias fases secundárias. Os mais comuns são precipitados de austenita secundária (γ_2), nitretos, carbetos ($M_{23}C_6$) e fases intermetálicas, tais como sigma (σ) e chi (χ). Suas presenças podem resultar em fragilidade e redução das propriedades de corrosão do material, pois retiram elementos constituintes da matriz para sua formação.

A formação de fase sigma pode causar uma deterioração drástica na tenacidade e resistência à corrosão dos AID. A fase sigma é uma fase intermetálica cuja composição é enriquecida em Cr e Mo, afetando negativamente as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e a soldabilidade dos aços inoxidáveis duplex.

Neste trabalho amostras de aço UNS S32304 foram submetidas à temperatura de 800°C por 30, 60 e 90 minutos em um forno acoplado a um difratômetro de raios-x. Foram realizadas várias varreduras *in-situ*, durante os diferentes tempos de aquecimento deste material, com o objetivo de analisar em tempo real a transformação das fases constituintes. Observou-se a formação da fase sigma neste aço, tanto nos contornos de grão da ferrita como nas interfaces ferrita/austenita. Foi realizada uma análise quantitativa, utilizando o método de Rietveld, onde constatou-se uma variação de 11% a 17% de fase sigma. Com isso, observou-se que a formação de fase sigma na temperatura de 800°C ocorre de forma significativa após 30 minutos de aquecimento, o que pode comprometer as propriedades do mesmo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aços Inoxidáveis

Aços inoxidáveis são aços a base de ferro, contendo no mínimo 10,5% de cromo em sua composição, o que o confere uma elevada resistência à corrosão.

Outros elementos de liga podem ser adicionados, originando atributos específicos com relação à resistência mecânica e possibilidade de resistir à corrosão em diferentes meios ambientes.

Dependendo da exata composição química, o aço inoxidável apresenta uma determinada microestrutura, podendo este ser classificado em cinco famílias básicas: ferrítico, martensítico, austenítico, dúplex e endurecível por precipitação.

Austeníticos

São ligas não-magnéticas de Fe-Cr-Ni contendo tipicamente 8% de níquel, com baixo teor de carbono. Possuem microestrutura austenítica, com estrutura cúbica de face centrada (CFC) e apresentam boa tenacidade e soldabilidade [1].

Diferentes elementos de liga, como molibdênio, titânio e cobre, podem ser adicionados para melhorar suas propriedades, bem como garantir melhor resistência à corrosão [1].

Ferríticos

São ligas ferromagnéticas de Fe-Cr contendo de 12 a 17% de cromo com baixo teor de carbono, o que resulta em uma limitada resistência mecânica. Caracterizam-se pela microestrutura ferrítica, com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e não são endurecíveis por tratamento térmico [1]. Devido ao baixo teor de níquel, os aços ferríticos são normalmente de baixo custo.

Apresentam boa ductilidade, razoável soldabilidade, mas limitada resistência à corrosão e tenacidade quando comparados com os austeníticos mais comuns.

Martensíticos

São ligas ferromagnéticas de Fe-Cr contendo de 12 a 14% de cromo e com alto teor de carbono, o que aumenta o potencial de resistência e dureza, mas diminui a ductilidade e tenacidade [1]. Apresentam microestrutura martensítica e são endurecíveis por tratamento térmico.

Quando temperados, são muito duros e pouco dúteis e é nesta condição que apresentam melhor resistência à corrosão.

Endurecíveis Por Precipitação

São ligas de Fe-Cr-Ni que são endurecíveis por tratamento de envelhecimento pela precipitação de compostos intermetálicos formados pela adição de elementos como alumínio, cobre, titânio e nióbio [1].

Em geral tem boa ductilidade e tenacidade, com moderada resistência à corrosão.

Duplex

São o tipo de liga tratada neste trabalho, sendo então apresentadas no tópico a seguir.

2.1.1. Aços Inoxidáveis Duplex

Aços inoxidáveis duplex (AID) são assim chamados devido a sua microestrutura de duas fases, constituída por grãos de ferrita (δ), que apresenta estrutura cúbica de corpo centrado, e austenita (γ), que apresenta estrutura cúbica de face centrada, como apresentado na figura1.

Quando o aço inoxidável duplex fundido é resfriado, ele solidifica a partir da fase líquida para uma estrutura ferrítica. À medida que o material se aproxima da temperatura ambiente, cerca de metade dos grãos ferríticos transformam-se em grãos austeníticos [1]. O resultado é uma microestrutura com cerca de 50% de ferrita e 50% de austenita.

A balanceada microestrutura de ferrita e austenita faz com que os aços inoxidáveis duplex apresentem uma excelente combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão, garantindo assim muito mais tempo de atividade e menores custos com manutenção quando comparado aos aços carbono e aços inoxidáveis convencionais.

Além disso, por causa das suas boas propriedades mecânicas, é possível reduzir sua espessura, na maioria das aplicações, permitindo construções mais leves e projetos mais compactos.

A resistência à corrosão por pite em AID está relacionada aos teores de cromo (Cr), molibdênio (Mo) e nitrogênio (N). No final dos anos sessenta, foram sugeridas algumas relações referentes aos teores desses elementos químicos [2]. Essa resistência, denominada PRE (pitting resistance equivalente), é calculada pela equação (1).

$$\text{PRE: \%Cr} + 3.3\%\text{Mo} + 16\%\text{N} \quad (1)$$

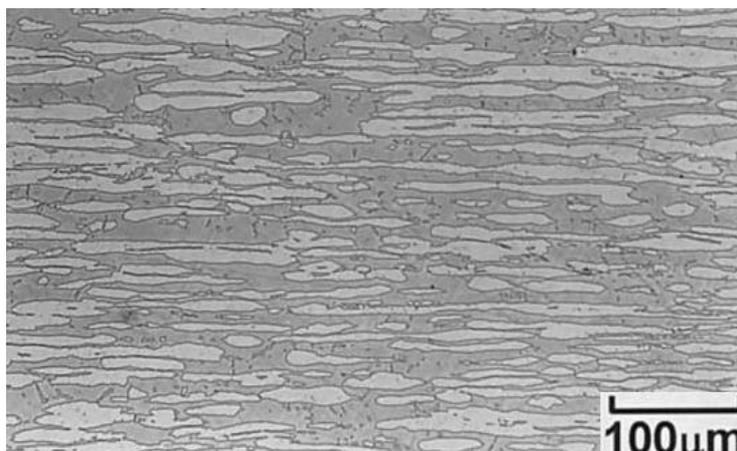


Figura 1: Microestrutura bifásica do aço inoxidável duplex composta por grãos de ferrita e austenita [3].

2.1.2. Lean Duplex

Os recentes desenvolvimentos em aços inoxidáveis são impulsionados, dentre outros fatores, pelo baixo custo do material final, o que levou à evolução do subgrupo de aço inoxidável duplex conhecido como “Lean Duplex”. O principal objetivo é o desenvolvimento de AID com menor teor de elementos de liga em relação aos aços inoxidáveis duplex padrão [4].

Eles apresentam como composição química típica 20-24% de cromo, 1-5% de níquel, 0,1-0,3% de molibdênio e 0,10-0,22% de nitrogênio [5]. O Lean Duplex mais comum é a liga UNS S32304, que será a utilizada neste trabalho.

Tais ligas substituem com sucesso aços inoxidáveis austeníticos, pois apresentam melhor resistência à corrosão e limite de escoamento superior. As propriedades mecânicas do Lean Duplex são mais de duas vezes superior em relação aos aços inoxidáveis austeníticos, de modo que possibilitam uma redução na espessura dos produtos [5].

Estas vantagens fazem das ligas Lean Duplex alternativas atraentes para muitas aplicações. Alguns exemplos incluem tanques de armazenamento e transporte para uma variedade de substâncias, aplicações estruturais, linhas de fluxo e tubos para a indústria de petróleo e gás.

Entretanto, ainda são necessários avanços em termos de pesquisa no que concerne a fabricação deste tipo de aço, já que a mesma não é trivial. Mesmo assim, a utilização deste tipo de aço é bastante promissora.

2.2. Principais Elementos de Liga

A evolução constante de aços inoxidáveis resultou em composições complexas, contendo quantidades significativas de elementos de liga. Os elementos de liga são introduzidos no aço com o objetivo principal de obtenção de melhores propriedades mecânicas e/ou de resistência à corrosão.

Cobre (Cu)

A adição de cobre eleva os limites de resistência à tração e escoamento. Porém, a quantidade de Cu nos AID é limitada a 2%, pois acima disso ocorre a precipitação de finos compostos intermetálicos ricos em Cu que diminuem a ductilidade a quente [6].

Cromo (Cr)

O cromo é um elemento ferritizante (estabiliza a ferrita) e tem como objetivo principal conferir melhor resistência à corrosão nos aços através da formação do filme de passivação constituído de óxido de cromo (Cr_2O_3) na superfície do material [7].

Para maior proteção do aço contra ações corrosivas é necessário um maior teor desse elemento na liga, porém é preciso ter o cromo dissolvido em solução sólida. Aços de teor de cromo igual ou superior a 20%, como no caso do tipo duplex, são muito suscetíveis à formação de intermetálicos ricos em cromo, provocando uma queda significativa da resistência à corrosão e redução das propriedades mecânicas do material [6].

Nitrogênio (N)

O nitrogênio é um elemento estabilizador da austenita, sendo muitas vezes substituto do níquel devido ao baixo custo. A adição de nitrogênio pode promover o endurecimento pelo mecanismo de solução sólida, o que aumenta a resistência mecânica do aço. Além disso, aumenta a resistência à corrosão por pites e retarda a formação de fases intermetálicas nos AID, aprimorando sua tenacidade [6,7].

Níquel (Ni)

Elemento estabilizante da austenita, o Ni promove no aço inoxidável uma mudança da estrutura cristalina, de ferrítica (CCC) para austenítica (CFC) [7]. Nos AID, a estrutura cúbica de face centrada fornece ao material uma melhora significativa na tenacidade.

A adição de Ni também confere uma melhora na resistência à corrosão do aço. Entretanto, sua adição em elevadas proporções leva a uma formação excessiva de austenita, produzindo um enriquecimento de Cr e Mo na ferrita, e assim favorecendo a precipitação de compostos intermetálicos no intervalo de temperatura entre 650 e 950°C. Devido a este fato, seus teores devem respeitar uma quantidade máxima de 7% nos AID [6].

Manganês (Mn)

O manganês é adicionado no aço inoxidável a fim de melhorar a ductilidade a quente, assim como a resistência à corrosão e ao desgaste abrasivo [8]. Sua adição aumenta a solubilidade do nitrogênio, mas seus teores não devem exceder 5% nos AID para evitar uma queda brusca na resistência à corrosão por pites [6].

Molibdênio (Mo)

Assim como o cromo, é um elemento ferritizante. Tem o efeito de aumentar a resistência à corrosão, especialmente corrosão por pites [6]. Entretanto, seu teor deve respeitar um limite de 3% nos AID, pois sua presença aumenta a tendência de formar fases intermetálicas prejudiciais [7].

Silício (Si)

Sua adição aumenta a resistência à corrosão da liga, tanto em altas temperaturas como em soluções fortemente oxidantes. Entretanto, seus teores devem ser limitados em 1% nos AID, pois o Si favorece a precipitação de fase sigma (σ) [6].

2.3. Precipitação de Fases Secundárias

Os benefícios da adição de elementos de liga vêm anexados a desvantagens inevitáveis, sendo a principal uma instabilidade microestrutural do material. Durante o processamento ou uso, os aços inoxidáveis duplex estão sujeitos a diversas transformações de fase a partir de variações de temperatura e tempo. Na maioria dos casos, a formação de tais fases é indesejável, pois são prejudiciais às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, sendo necessário um processamento cuidadoso para evitar ou, pelo menos, para minimizar que tais transformações ocorram.

O diagrama esquemático tempo-temperatura-transformação (TTT) da figura 2 mostra as faixas típicas de temperatura e tempo para que ocorra a precipitação de diferentes fases nos AID [3].

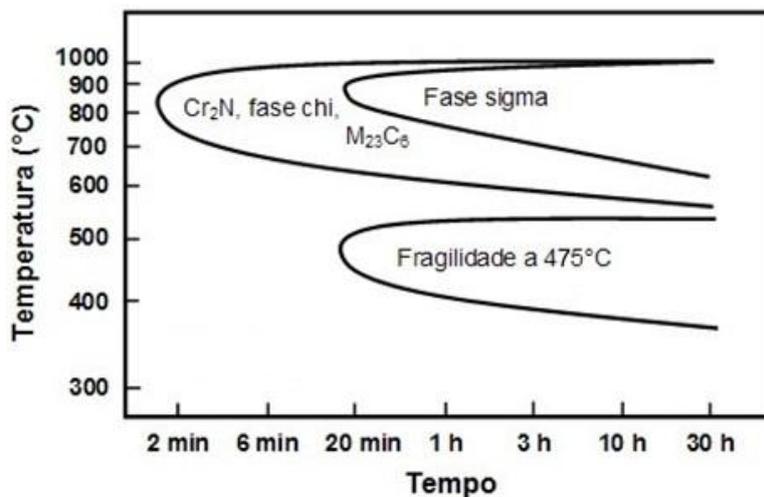


Figura 2: Cinética de precipitação de diferentes fases nos AID. Adaptado de [2].

No intervalo de temperatura de 650 a 970°C, podem ocorrer precipitação de fases intermetálicas, principalmente as fases sigma (σ) e chi (χ), além de carbeto e nitretos. Na faixa de temperatura entre 300 e 500°C, pode ser formado o alfa-primário (α').

A figura 3 apresenta uma tabela a qual resume as principais características de algumas das fases mais comuns que podem precipitar nos AID [6].

| Precipitado | Composição Química | Cr | Ni | Mo | Intervalo de Formação | Estrutura | Parâmetro de Rede (Å) | Localização Preferencial |
|-------------------------------------|-------------------------|------|-----|-----|-----------------------|------------|---|---|
| Ferrita (δ) | | 27,4 | 8,7 | 4,0 | | CCC | $a = 2,86-2,88$ | Matriz |
| Alfa Linha (α') | | 65 | 2,5 | 13 | 300-525 | CCC | $a = 2,86-2,88$ | Intragranular na ferrita (δ) |
| Austenita (γ) | | 26,6 | 9,6 | 3,3 | <1250 | CFC | $a = 3,58-3,62$ | Intragranular na ferrita (δ) |
| Austenita Secundária (γ_2) | Tipo 1 | 27,4 | 8,7 | 4,0 | 650 | CFC | | Intragranular na ferrita (δ) |
| | Tipo 2 | 24,3 | 11 | 3,4 | >650 | | | Interfaces (δ/γ) e δ |
| | Tipo 3 | | | | 700-900 | | | Com σ |
| Sigma (σ) | Fe-Cr-Mo | 30 | 4 | 7 | 600-1000 | Tetragonal | $a = 8,79$ $c = 4,54$ | Interface δ/γ |
| Chi (χ) | $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ | 25 | 3 | 14 | 700-900 | CCC | $a = 8,92$ | Interface δ/γ |
| Nitretos de Cromo | Cr_2N | 72 | 6 | 15 | 700-950 | | $a = 4,795$ $c = 4,469$ | Intragranular na ferrita (δ) |
| | CrN | | | | | Cúbico | $a = 4,13-4,47$ | |
| Carbonetos de Cromo | M_7C_3 | | | | 950-1050 | | $a = 4,52$ $b = 6,99$ $c = 12,11$ | Interface δ/γ |
| | $M_{23}C_6$ | 58 | 2,5 | 12 | 600-950 | CFC | $a = 10,56-10,65$ | Interface δ/γ |

Figura 3: Fases observadas nos aços inoxidáveis duplex e suas principais características. Adaptado de [6].

2.3.1 Alfa Primário (α')

A fase α' pode ser observada em temperaturas entre 300 e 500°C e está relacionada ao fenômeno de fragilização a 475°C [6]. Esta fase é paramagnética, rica em cromo e apresenta estrutura cúbica de corpo centrado [2].

Sua formação provoca um considerável aumento do limite de escoamento e da dureza do material, mas diminui a tenacidade e a resistência à corrosão por pites [9].

2.3.2 Austenita Secundária (γ_2)

Em condições de resfriamento rápido a partir de elevadas temperaturas, há uma alteração no balanço entre as fases ferrita e austenita. Após sofrer um reaquecimento, seja por um tratamento térmico ou por soldagem, ocorre uma difusão adicional, resultando no crescimento da austenita primária ou surgimento da austenita secundária (γ_2) [10].

Existem basicamente dois mecanismos de formação da austenita secundária. O primeiro é sua formação a partir da austenita existente. O segundo é quando ela se nucleia no interior da ferrita e está associada aos nitretos de cromo que se precipitaram anteriormente [11,12]. Ambos estão apresentados na figura 4.

A precipitação de γ_2 melhora a tenacidade do material, porém compromete a resistência à corrosão do mesmo [11].

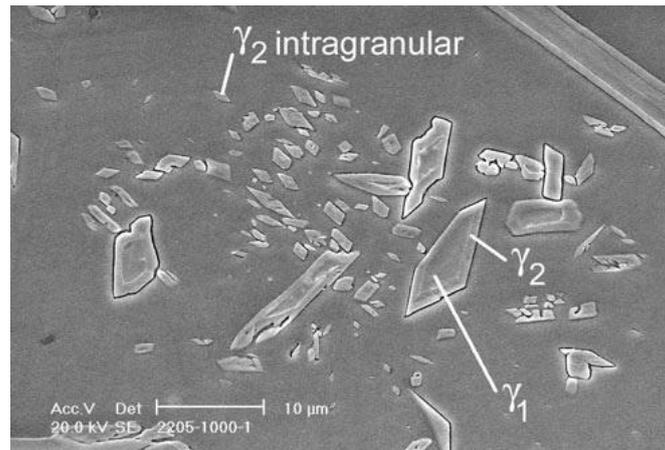


Figura 4: Precipitação da γ_2 a partir da austenita primária e no interior do grão de ferrita de um aço inoxidável duplex UNS S32205 [11].

2.3.3 Carbetos ($M_{23}C_6$, M_7C_3)

Em temperaturas entre 950 e 1050°C, o carbeto M_7C_3 precipita em aproximadamente 10 minutos [6]. Já a precipitação do carbeto $M_{23}C_6$ ocorre após um curto tempo de exposição na faixa de temperatura entre 700 e 900°C, conforme figura 5.

Os carbetos se precipitam preferencialmente nas interfaces δ/γ , mas podem ser encontrados também nas interfaces δ/δ e γ/γ [13].

A precipitação de carbetos nos aço inoxidáveis duplex pode provocar fragilização e diminuição da resistência à corrosão. Ela ocorre previamente à formação de outras fases secundárias durante o envelhecimento, e só pode ser evitada por um resfriamento rápido a partir de uma temperatura elevada [14].

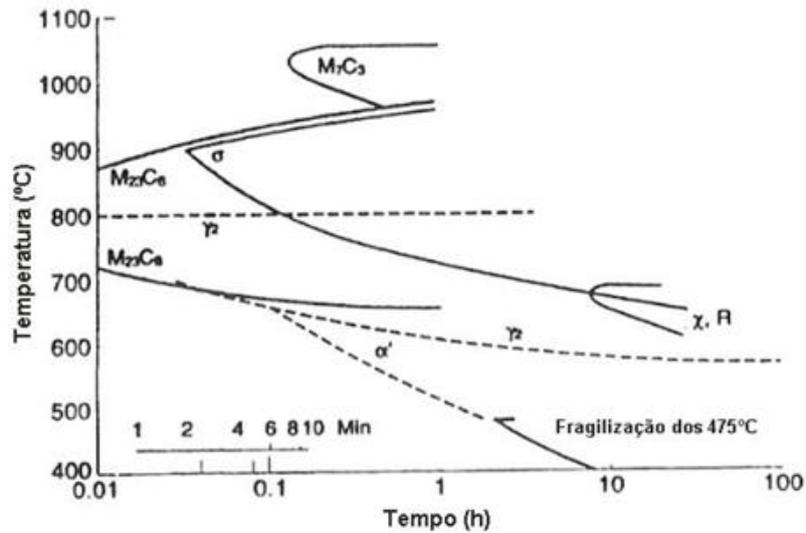


Figura 5: Curvas TTT para um aço UNS S32404 [6].

2.3.4 Chi (χ)

A fase χ é uma fase frágil e seu crescimento ocorre em temperaturas mais baixas do que a fase sigma, em um intervalo entre 700 e 900°C, porém a fase χ se transformará em fase σ após um longo período de permanência nesta faixa de temperatura [2, 12].

A fase chi nucleia principalmente na interface ferrita/austenita, mas também pode nuclear nos limites dos grãos de ferrita/ferrita [2, 15]. É uma fase enriquecida de Cromo, assim como a fase sigma (σ), porém com um maior teor de molibdênio [15].

Sua presença está associada a efeitos negativos na tenacidade e resistência à corrosão dos aços, sendo estes difíceis de distinguir dos efeitos da fase sigma, uma vez que χ e σ frequentemente coexistem [12]. Podemos observar a formação da fase chi e sua coexistência com a fase σ no esquema apresentado na figura 6.

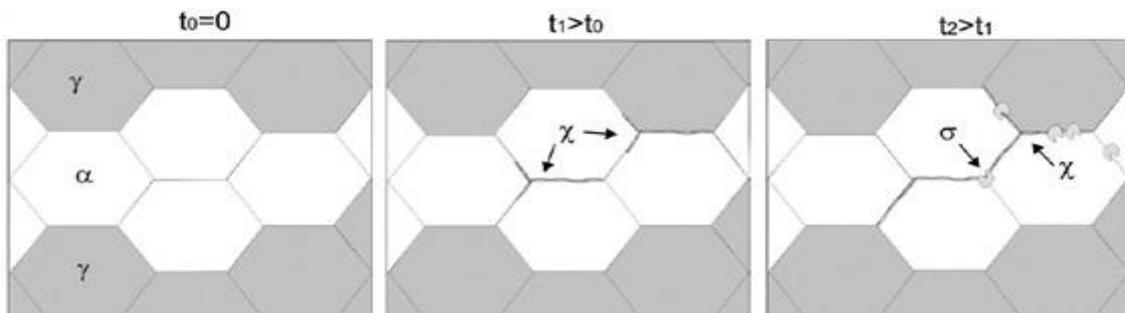


Figura 6: Representação da precipitação de fase χ em um AID. Adaptado de [15].

2.3.5 Nitretos de Cromo (Cr_2N , CrN)

Devido ao aumento da adição de nitrogênio como elemento de liga nos aços inoxidáveis duplex, a precipitação de nitretos de cromo do tipo Cr_2N torna-se um estudo importante. Os nitretos de cromo se precipitam principalmente em tratamentos térmicos no intervalo de 700 a 900°C ou durante o resfriamento da temperatura de solubilização [16].

Depois de submetido a elevadas temperaturas, ao resfriar rapidamente, a microestrutura ferrítica torna-se supersaturada em nitrogênio, resultando em uma competição entre a precipitação de nitreto de cromo e austenita [10]. A microestrutura formada neste caso consiste em nitretos intragranulares na ferrita [6, 11].

No caso de tratamento térmico entre 700 e 900°C, as partículas de nitreto se formam preferencialmente nas interfaces α/α ou particularmente nas interfaces α/γ [11,12], como mostra a figura 7.

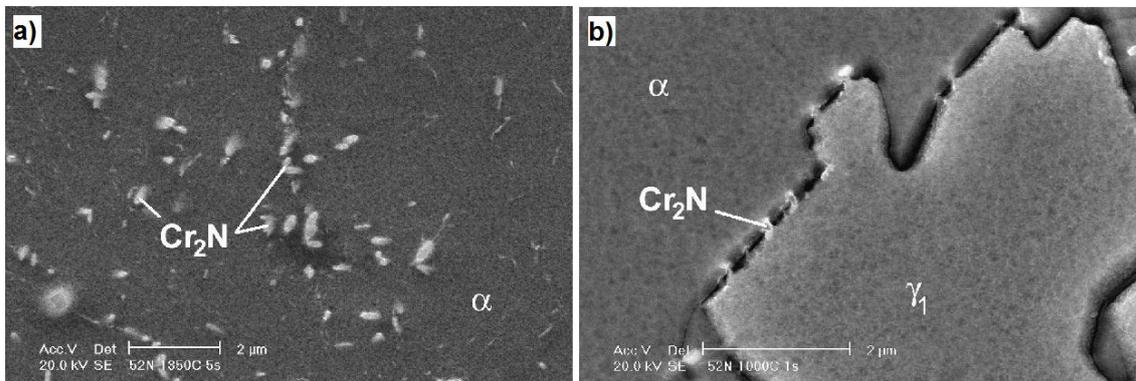


Figura 7: Precipitação de nitretos Cr_2N no aço UNS S32550 (a) no interior do grão de ferrita e (b) na interface α/γ [11].

Precipitados Cr_2N apresentam formas de bastonete e seu tamanho tende a aumentar com a diminuição da taxa de resfriamento [10, 17]. Sua presença resulta na degradação das propriedades mecânicas e de corrosão do material.

Segundo LIAO [17], não apenas Cr_2N (estrutura hexagonal), mas também nitretos do tipo CrN (estrutura cúbica) foram observados na zona termicamente afetada (ZTA) em aços duplex. Nitretos CrN se precipitam na adjacência de precipitados de Cr_2N , exibindo formas de plaquetas.

2.3.6 Sigma (σ)

A fase sigma é uma fase intermetálica não magnética e apresenta estrutura cristalina tetragonal complexa [18]. Sua composição é enriquecida em Cr e Mo, afetando negativamente as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão e a soldabilidade dos aços inoxidáveis duplex [19, 20, 21]. Sua precipitação ocorre nos AID quando estes são submetidos a elevadas temperaturas, seja por fundição, soldagem, forjamento, e envelhecimento [21].

CHARLES [22] mostra que o tungstênio, o molibdênio e o níquel aumentam a taxa de precipitação de fase sigma e expande a correspondente curva C para temperaturas mais altas.

Investigações anteriores mostram que a sigma nucleia preferencialmente nas interfaces austenita/ferrita, podendo também se formar nos contornos de grãos de ferrita/ferrita, e seu crescimento ocorre na ferrita [20, 21, 23].

Tipicamente, a fase sigma se precipita entre 600 e 1000°C, sendo a taxa de precipitação mais rápida ocorrendo em torno de 850°C [24]. O principal mecanismo de precipitação é uma transformação eutetóide de ferrita em austenita secundária e sigma [23, 24].

De acordo com a temperatura de precipitação, a morfologia da fase sigma muda, como esquematizado na figura 8. Quando a precipitação ocorre em temperaturas inferiores a 750°C, uma estrutura semelhante a do coral (ou lamelar) pode ser encontrada. Já em temperaturas mais elevadas que 900°C, a fase sigma apresenta partículas maiores e isoladas [23, 24].

A 850°C, a fase sigma pode ser formada por três mecanismos distintos: nucleação e crescimento a partir da ferrita original, decomposição eutetóide da ferrita ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$) e crescimento a partir da austenita após o consumo total de ferrita original [23].

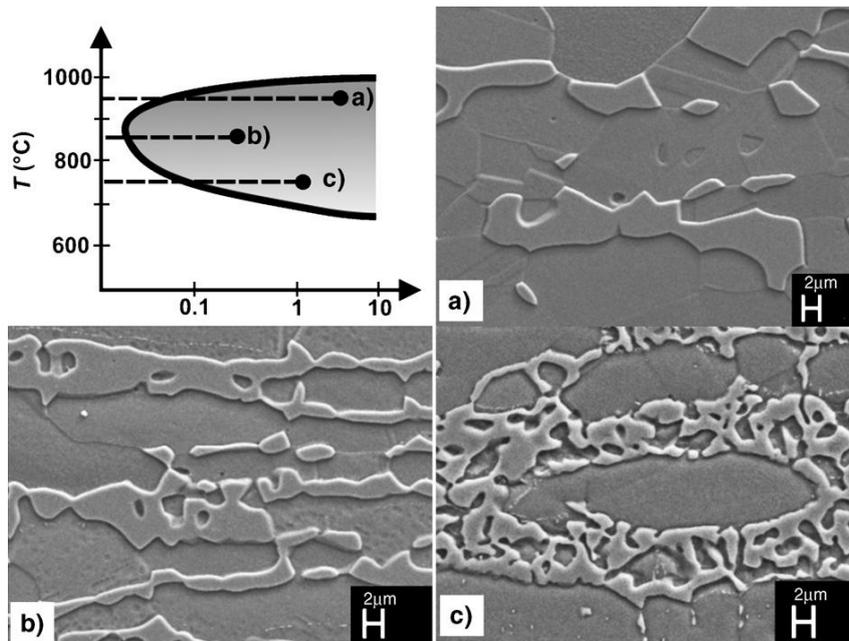


Figura 8: Morfologia da fase sigma em diferentes temperaturas de tratamento: (a) 950°C, (b) 850°C, (c) 750°C [24].

2.4. Técnicas Analíticas

2.4.1. Microscópio Óptico

O principal objetivo do microscópio óptico é tornar visíveis estruturas menores que a resolução do olho humano permite, possibilitando a observação de estruturas inferiores a 100 μ m.

A microscopia óptica possibilita uma análise de fase rápida, dando informações sobre a morfologia e o tamanho dos grãos de cada fase [25].

O microscópio óptico ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. Seu limite máximo de resolução é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da luz utilizada, podendo se obter um aumento de até 1000 vezes [26].

2.4.2. Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV

A necessidade de aprofundar o conhecimento sobre a microestrutura dos metais e materiais semicondutores exigiu imagens com aumentos mais significativos do que aqueles obtidos por microscopia óptica.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dos principais instrumentos disponíveis para a caracterização microestrutural dos materiais, sendo muito utilizado nas áreas biomédicas e de engenharia.

A principal razão de seu uso é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas, sendo capaz de alcançar uma resolução da ordem de 1 nm. Com isso, ele permite a observação da morfologia, constituição e distribuição das fases, além de indicar a presença de inclusões e trincas no material [26].

Um microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra. O feixe, interagindo com a amostra, produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo [26].

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, dependendo dos sinais emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e dos elétrons retroespalhados.

2.4.2.1. EDS

O uso em conjunto do MEV com o equipamento de EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona nítidas imagens, o EDS permite um mapeamento dos elementos químicos sobre a imagem obtida.

Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, produzem raios X que são característicos dos elementos presentes na amostra. Assim, a análise de EDS pode ser utilizada para determinar a composição química de pontos individuais ou de uma área.

A figura 9 mostra um exemplo de espectro obtido para um AID.

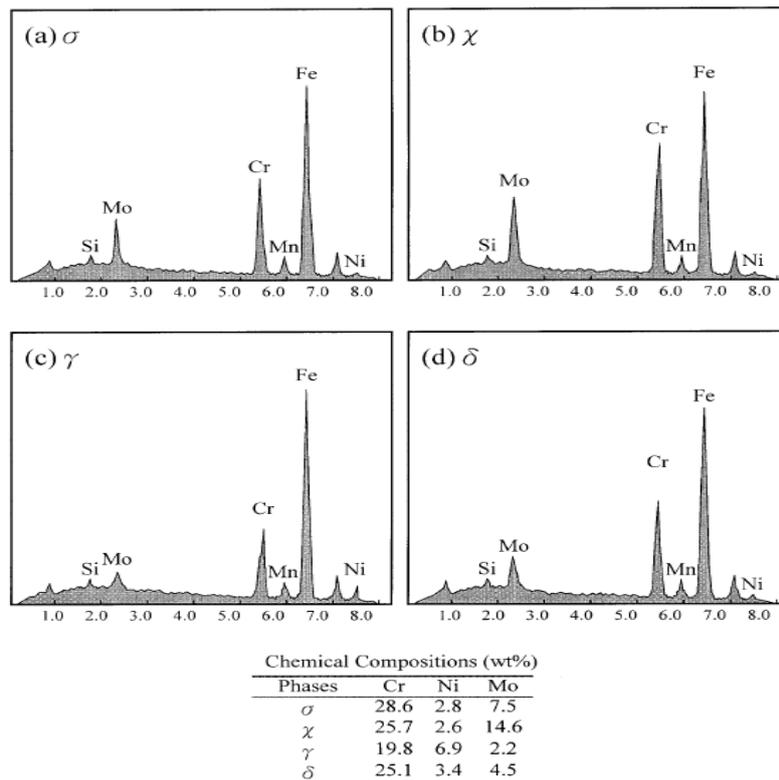


Figura 9: Espectro de EDS e composição química para as fases (a) σ (b) χ (c) γ (d) δ no AID [27].

2.4.3. Difração de Raios-X

A difração de raios X é uma técnica extremamente importante no campo da caracterização microestrutural de materiais, permitindo obter informações da ordem de 10^{-8} cm (1\AA) [28].

Suas aplicações abrangem desde identificação e quantificação das fases à análise de textura e tensão residual.

2.4.3.1. O Espectro de Raios-X

Raios-x são uma radiação eletromagnética, situada no espectro entre a radiação ultravioleta e os raios gama, com energia variando no intervalo de 200 eV a 1 MeV. Os raios-x utilizados na difração têm comprimentos de onda variando de 0,5 a 2,5 \AA [29].

Em um tubo de raios-x, quando elétrons, acelerados por um campo de alta tensão, colidem com um alvo metálico, produzem raios X que se irradiam em todas as

direções. O espectro de raios X gerado consiste de uma variação de comprimentos de onda e intensidade, dependendo da tensão do tubo.

A Figura 10 mostra o tipo de espectro obtido, onde se observa dois picos intensos, denominados de radiação característica, sobrepostos a uma curva contínua, denominada radiação branca (Bremsstrahlung). As diferentes linhas características correspondem às transições dos elétrons entre diferentes níveis de energia, sendo $K\alpha$ a transição de elétrons da camada L para a camada K e $K\beta$ da camada M para a camada K. Existem ainda outras linhas de intensidades no espectro de emissão, porém habitualmente apenas a linha $K\alpha$ possibilita melhores estudos de difração de raios-x, sendo utilizados feixes monocromáticos [28, 29].

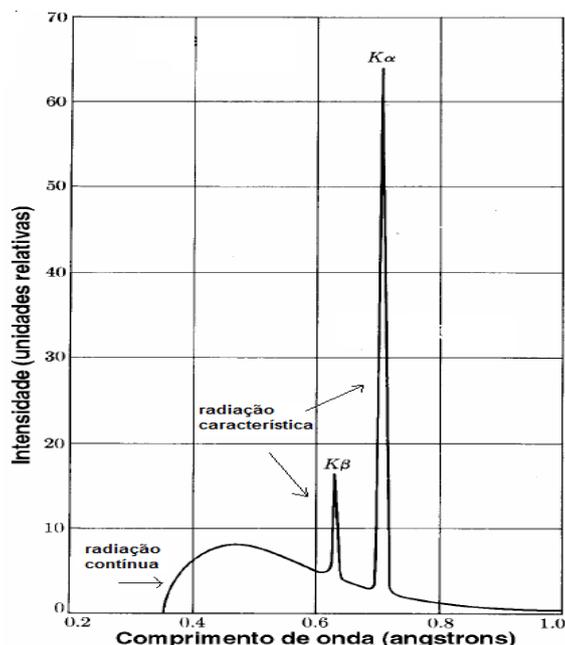


Figura 10: Representação de um espectro de emissão de raios-x. Adaptado de [29].

2.4.3.2. Lei de Bragg

Em 1913, W.L. Bragg abriu o caminho para a utilização bem-sucedida dessa técnica para determinar estruturas cristalinas de metais e ligas, minerais, polímeros, compostos orgânicos e inorgânicos [29].

Supondo um feixe de raios X que incide sobre um conjunto de planos cristalinos paralelos, cuja distância interplanar é d , sob um ângulo de incidência θ . Para se obter

um pico de intensidade acentuada para a radiação espalhada, as ondas de raios-x incidentes devem sofrer reflexão especular, ou seja, o ângulo de incidência deve ser igual ao de reflexão, e os raios refletidos devem se interferir de maneira construtiva [28].

Na figura 11, se observa que a diferença de caminhos entre dois raios é dada por $d \cdot \sin \theta$, onde θ é o ângulo de incidência. Para que os raios sofram interferência construtiva, a diferença de caminhos pode ser expressa em função de um número inteiro de comprimentos de onda, obtendo assim a equação 2 [28, 30]

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação utilizada, e n é um número inteiro.

A expressão acima é conhecida como Lei de Bragg e desempenha papel fundamental no uso da difração de raios X para estudos cristalográficos.

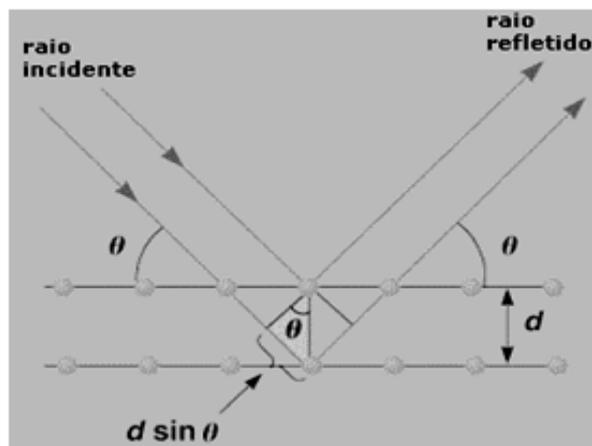


Figura 11: Difração de raios-x por um cristal [30].

2.4.3.3. Geometria de um difratômetro de raios-x

A geometria mais utilizada para os difratômetros é a de Bragg-Brentano, onde um feixe de radiação monocromática, fixo, incide em uma amostra, rotacionada em um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move por um ângulo 2θ , como esquematizado na figura 12.

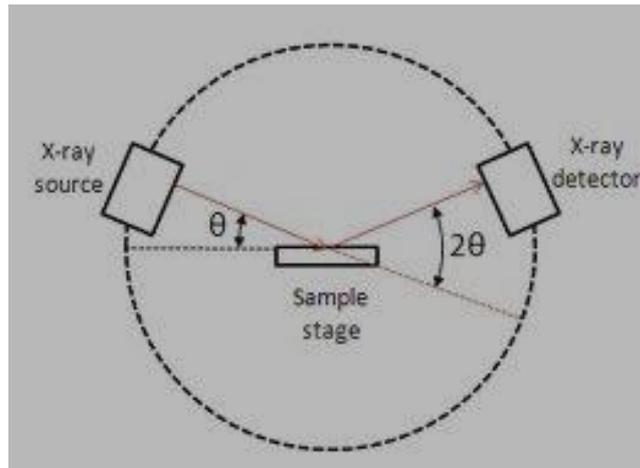


Figura 12: Difratômetro de Bragg-Brentano.

O padrão de difração obtido por contagens de um detector é um difratograma da intensidade, medida em contagens por segundo, em função da posição angular, medida em 2θ , como apresentado na figura 13. A posição das linhas de difração contém dados para identificação de fases, determinação do parâmetro de célula e os valores da distância interplanar (d) [30].

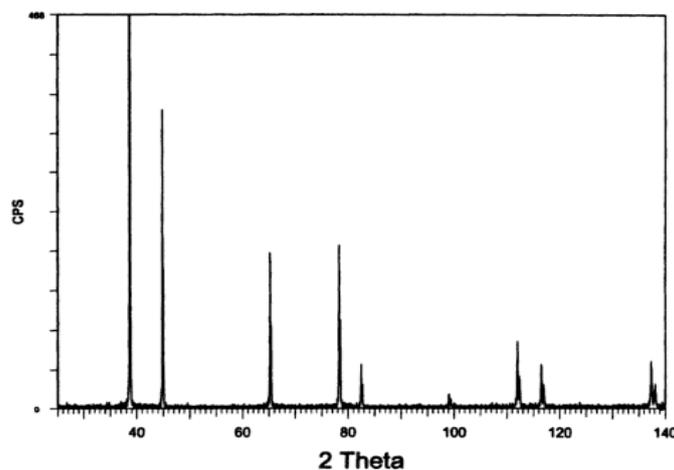


Figura 13: Difratograma padrão do Alumínio [29].

2.4.3.4. DRX em alta temperatura

Um acessório de alta temperatura para análises por difração de raios-x permite o aquecimento controlado da amostra paralelamente à coleta do difratograma. Com isso, vários difratogramas podem ser coletados em diferentes condições de temperatura e tempo, visando estudar o equilíbrio do sistema e as mudanças de fases envolvidas.

2.4.4. Método de Rietveld

O método de Rietveld é um método matemático que realiza um ajuste de dados em estruturas cristalinas de materiais analisados por difração de raios-x. Através deste método, é possível se igualar um difratograma calculado a um difratograma observado, como representado na figura 14. O método em si, realiza o ajuste de dados levando em conta a varredura total e não apenas uma fase do material analisado. O refinamento é obtido pelo uso do método dos mínimos quadrados a partir do perfil das intensidades obtidas no difratograma [31, 32].

Seu uso possibilita uma melhora do padrão dos picos, quantificação de fases, detecção de orientações preferenciais e rugosidades superficiais, entre outros.

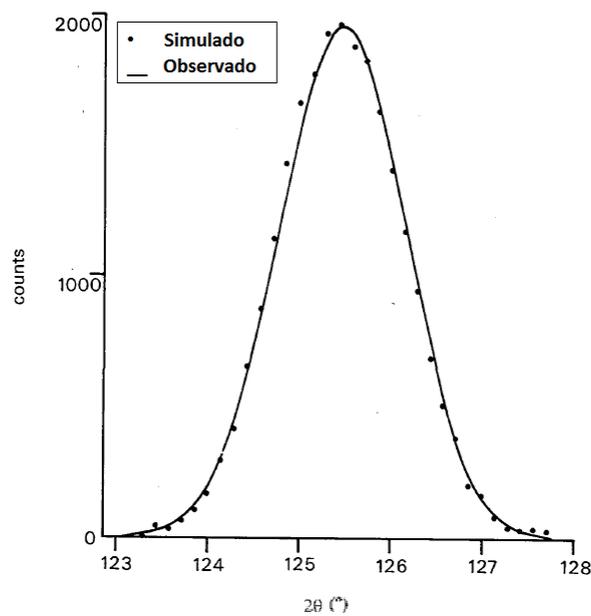


Figura 14: Ajuste pelo Método de Rietveld [32].

A equação 3 [31] contém os parâmetros variáveis necessários para o ajuste do padrão de difração observado, se ajustando ao formato do pico.

$$y_{ci} = s \sum_k L_k F_k^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (3)$$

onde y_{ci} = intensidade calculada de radiação no i-ésimo passo;

s = fator de escala;

L_k = representa o índice de Miller hkl para a determinada reflexão de Bragg;

F_k = fator de forma (estrutura);

Φ = função do perfil de reflexão;

P_k = função de orientação preferencial;

A = fator de absorção do material;

y_{bi} = intensidade do background no i -ésimo passo.

Para se realizar o ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado, utiliza-se um método estatístico, sendo este o método dos mínimos quadrados [31]. Tal método minimiza os erros durante os ciclos do refinamento através dos valores obtidos em S_y , como mostra a equação 4.

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4)$$

onde $W_i = 1/y_i$;

y_i = intensidade observada no i -ésimo passo;

y_{ci} = intensidade calculada no i -ésimo passo.

O fator de escala é uma constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos, sendo sua correção fundamental para uma melhor análise quantitativa de fases. A fração de cada fase é dada pela equação 5 [31]:

$$W_p = \frac{S_p (ZMV)_p}{\sum_{j=1}^N S_j (ZMV)_j} \quad (5)$$

onde W_p = fração em peso da fase p ;

S = fator de escala de Rietveld;

Z = número atômico da célula unitária;

M = massa da célula unitária;

V = volume da célula unitária.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizados sete corpos de prova retirados de uma chapa de aço Lean Duplex UNS S32304, com composição química apresentada na tabela 1.

Tabela 1: Composição química do aço Lean Duplex utilizado

| ELEMENTO | %peso |
|-----------------|--------------|
| Alumínio | 0,033 |
| Arsênio | 0,037 |
| Bismuto | 0,0015 |
| Boro | 0,0014 |
| Cálcio | 0,0014 |
| Carbono | 0,036 |
| Chumbo | 0,003 |
| Cobalto | 0,128 |
| Cobre | 0,418 |
| Cromo | 22,67 |
| Enxofre | 0,0037 |
| Estanho | 0,0013 |
| Ferro | 70,0 |
| Fósforo | 0,0078 |
| Manganês | 1,29 |
| Molibdênio | 0,117 |
| Nióbio | 0,035 |
| Níquel | 4,64 |
| Nitrogênio | 0,11 |
| Silício | 0,385 |
| Titânio | 0,001 |
| Tungstênio | 0,066 |
| Vanádio | 0,093 |

Os corpos de provas foram cortados nas dimensões 20mm de comprimento, 20mm de largura com 1,5mm de espessura.

Uma primeira amostra serviu como referência e foi designada simplesmente como amostra CR (Como Recebido). Esta amostra não sofreu tratamento térmico.

Os corpos de provas 1 a 6 foram submetidos à temperatura de 800°C no forno acoplado ao difratômetro de raios-x, com diferentes tempos de permanência nessa temperatura.

A tabela 2 apresenta a distribuição dos corpos de prova. Note que foram feitos os mesmos tratamentos em dois corpos de prova distintos para avaliar a reprodutibilidade do ensaio.

Tabela 2: Distribuição dos corpos de provas e tratamentos térmicos

| Amostra | Tratamento Térmico |
|----------------|-------------------------------|
| CR | - |
| CP1 | 800°C / 30min |
| CP2 | |
| CP3 | 800°C / 60min |
| CP4 | |
| CP5 | 800°C / 90min |
| CP6 | |

É importante ressaltar que nenhuma amostra foi solubilizada com o objetivo de se obter uma análise o mais real possível do uso deste aço em serviço. Por exemplo: ao ser submetido a um processo de soldagem ou utilizado em aplicações que demandem temperaturas elevadas.

3.2. Difração de Raios-X In-Situ

A técnica de difração utilizada consiste em um aquecimento controlado da amostra paralelamente à coleta dos difratogramas.

O equipamento utilizado foi um D8 Discover da Bruker com uma câmara de temperatura acoplada, como ilustrada na figura 15, com temperatura máxima obtida de 900°C. A fonte de radiação utilizada foi a de cobalto, com comprimento de onda igual a 1,789Å.



Figura 15: Forno acoplado ao difratômetro de raios-x.

A metodologia para análise das amostras constou de uma primeira varredura à temperatura ambiente (30°C). A amostra foi então submetida a um único ciclo de temperatura, sendo este um aquecimento até 800°C, com taxa média de 1°C/s. Durante o tempo de permanência determinado para cada amostra, foram gerados difratogramas de 10 em 10 minutos. Posteriormente, realizou-se resfriamento ao ar com taxa média de 1°C/s até a temperatura ambiente.

As principais fases presentes foram identificadas pela indexação dos picos no programa EVA utilizando-se o banco de dados de padrões de difração fornecido pelo PDF Maint.

3.3. Preparação Metalográfica e Análise Microestrutural

As amostras foram lixadas em lixas de #400 até #1200, seguido de polimento eletrolítico com solução de HClO_4 + álcool, com 3V por 1 minuto.

Foi então realizado ataque eletrolítico com solução de NaOH 40%, com 0,2 V por 300 segundos com objetivo de se obter uma melhor diferenciação entre as fases secundárias formadas. É interessante mencionar que este ataque foi desenvolvido a partir do princípio de ataque eletrolítico e tem como importante característica a capacidade de distinguir, por microscopia ótica em campo claro, fases deletérias como sigma e chi, além das fases principais ferrita e austenita [33]. Assim, este tipo de ataque seletivo se caracteriza como uma importante ferramenta para identificação de diferentes

fases num mesmo material, pois possibilita que cada fase se revele com uma coloração diferente e distinta das outras fases componentes.

Com o objetivo de analisar qualitativamente as fases presentes nas amostras, análises metalográficas foram realizadas em microscópio óptico da marca Zeiss, utilizando o programa AxioVision Rel. 4.7, através da técnica de reflexão em campo claro.

Além disso, foram também feitas micrografias em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de 30kV da marca ZEISS-MA, com elétrons retroespalhados e análise em EDS.

3.3. Quantificação de Fases

A análise quantitativa de fases das amostras foi realizada com base no método de Rietveld [31, 32] utilizando-se o programa Topas, apresentado na figura 16.

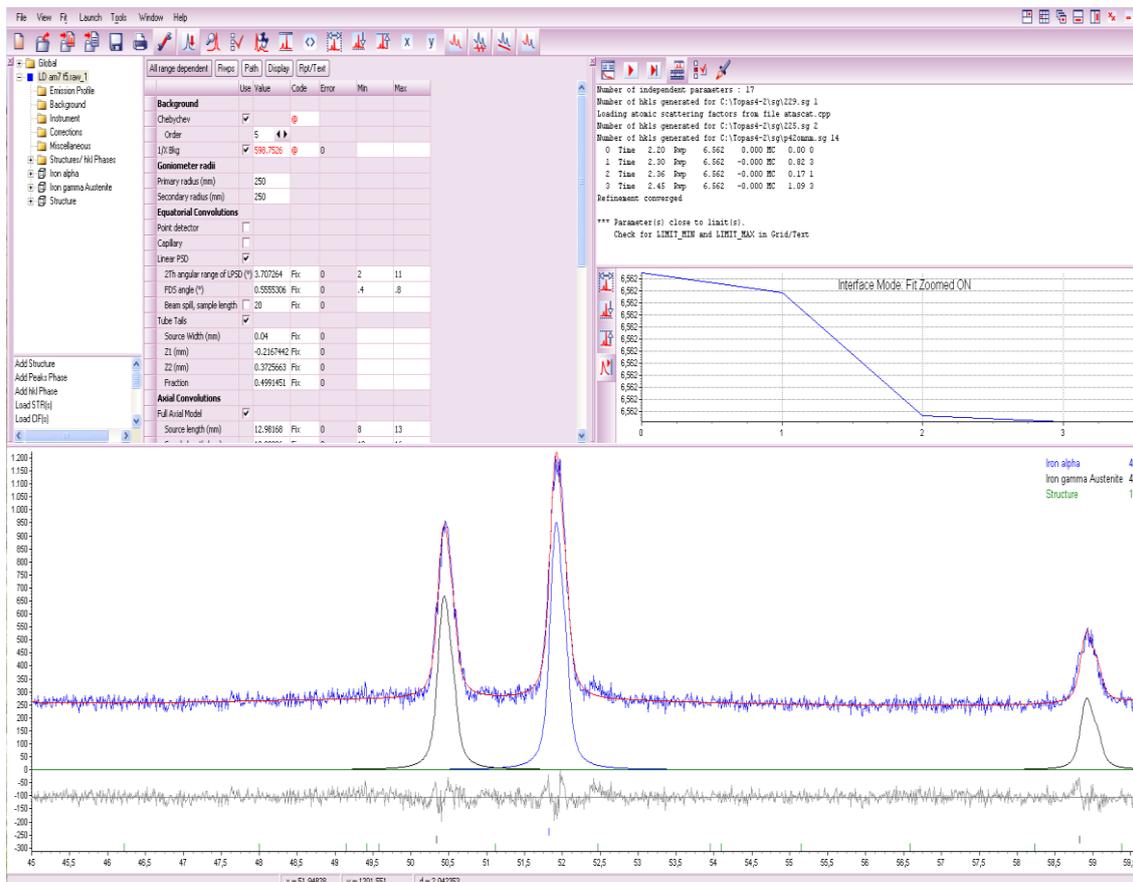


Figura 16: Quantificação pelo método de Rietveld pelo programa TOPAS.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. Micrografias

As figuras 17 a 20 apresentam as micrografias obtidas pelo microscópio óptico, com um aumento de 200 vezes.

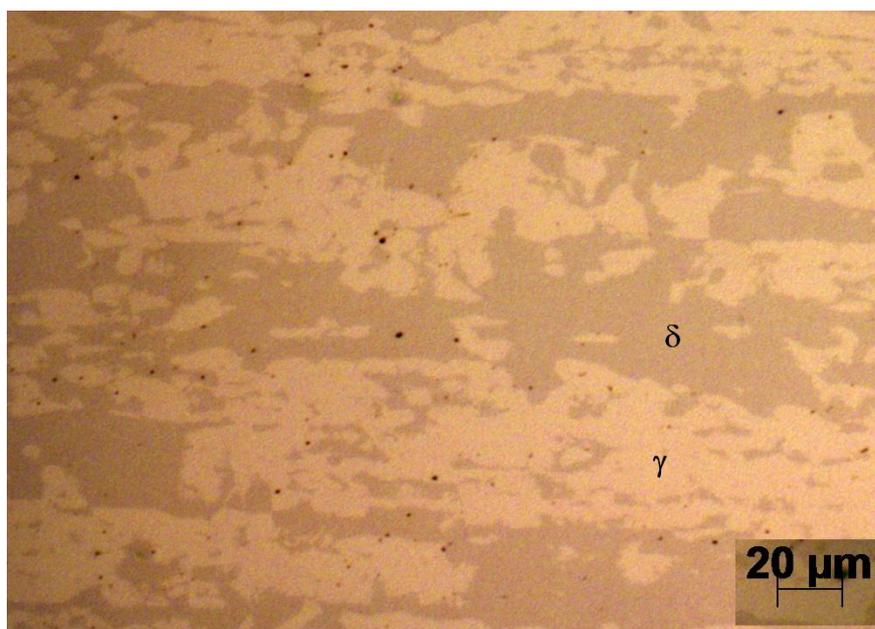


Figura 17: Amostra CR (microscópio óptico).

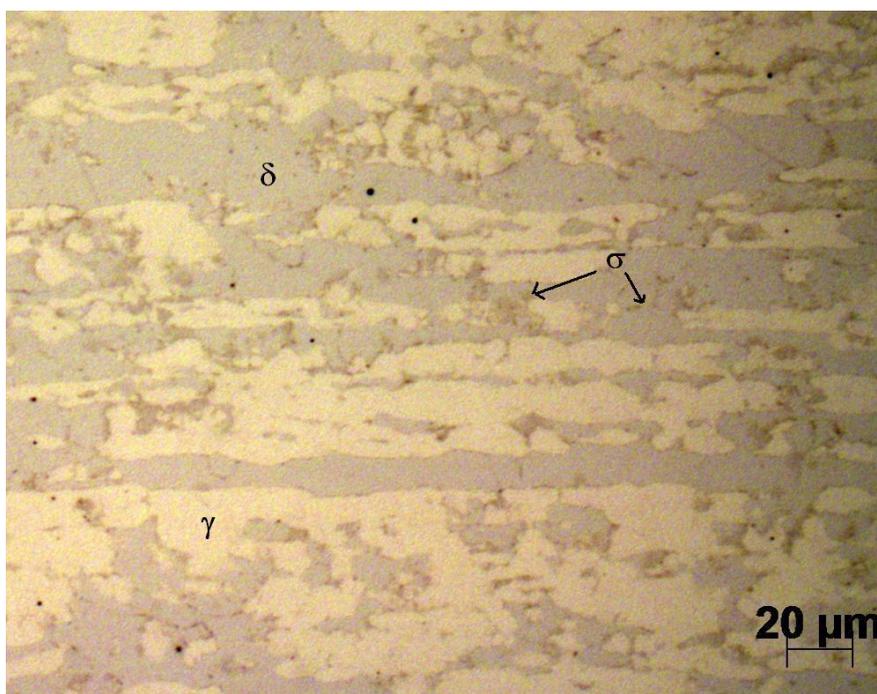


Figura 18: CP2 com tempo de permanência a 800°C de 30 min (microscópio óptico).

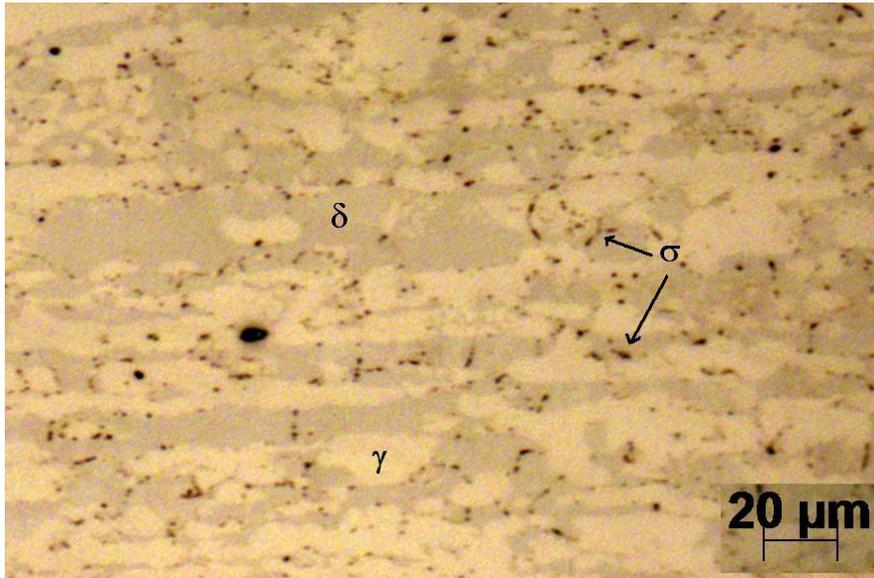


Figura 19: CP4 com tempo de permanência a 800°C de 60min (microscópio óptico).

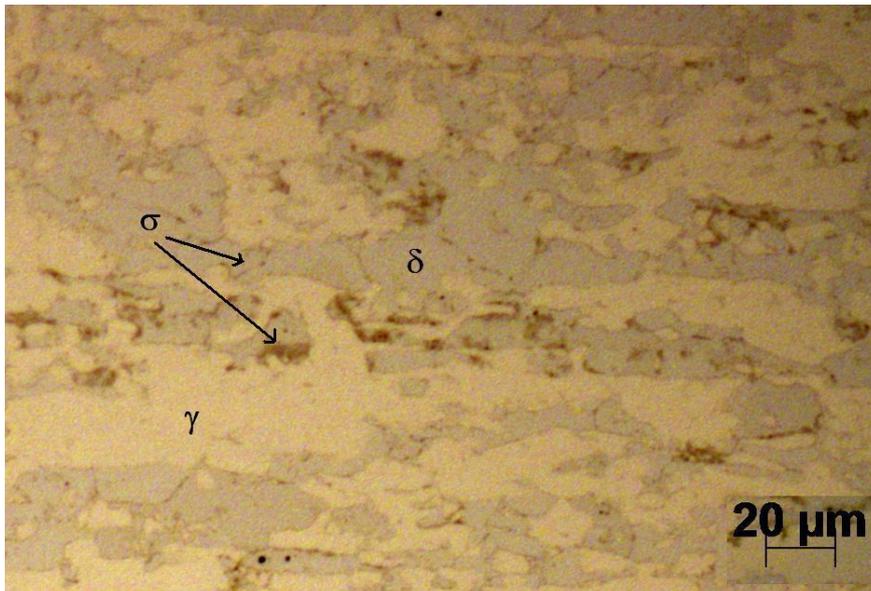


Figura 20: CP6 com tempo de permanência a 800°C de 90min (microscópio óptico).

Em todas as micrografias observa-se a presença das fases ferrita (δ) e austenita (γ), sendo a primeira caracterizada pelos campos cinza e a segunda pelos campos brancos. Nas amostras tratadas termicamente, além da ferrita e austenita características, também se pode observar uma fase de tonalidade marrom, sendo esta provavelmente a fase sigma (σ). Estas observações estão de acordo com os resultados obtidos por JACKSON *et al.* [33] para o ataque seletivo das fases em questão.

Pela observação destas mesmas amostras no MEV (figuras 21 a 24) e pela análise de EDS (figuras 25 a 27) dos pontos em que se detecta a fase de coloração marrom no óptico e coloração mais escura no MEV, nota-se a elevada concentração de cromo e ferro dessa fase.

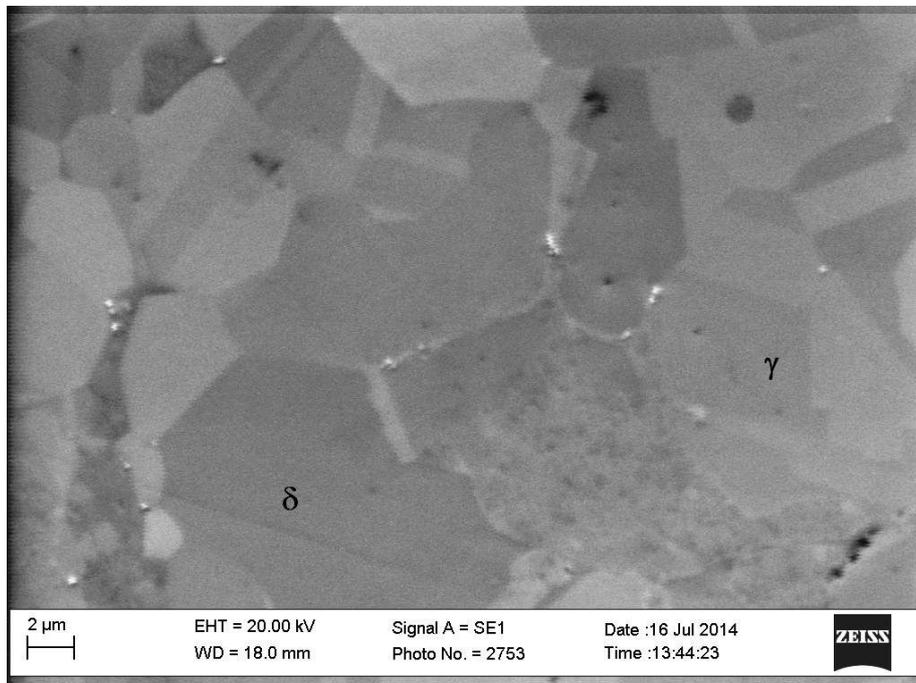


Figura 21: Amostra CR (MEV).

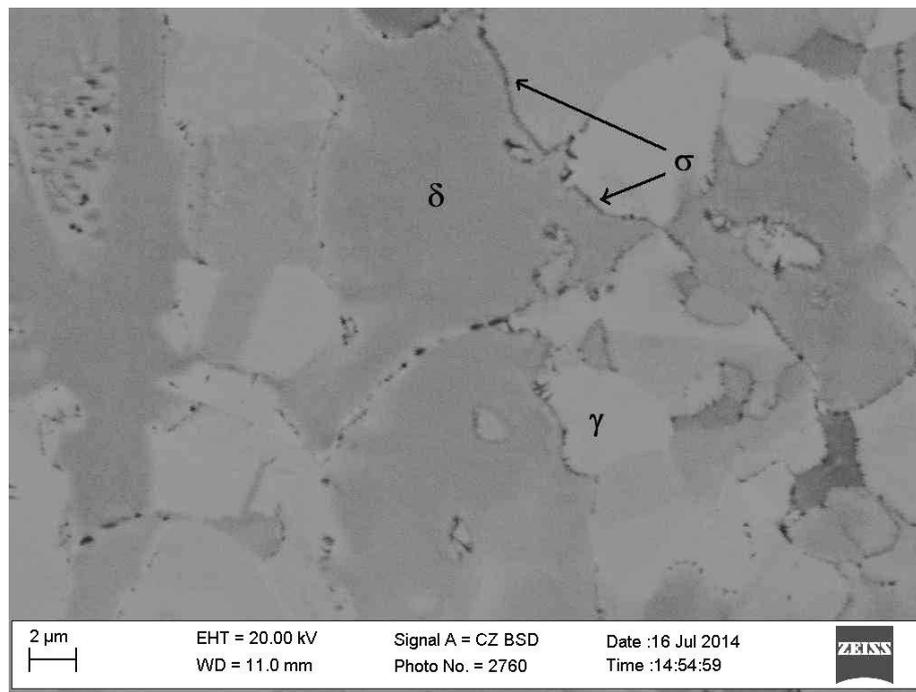


Figura 22: CP2 com tempo de permanência a 800°C de 30 min (MEV).

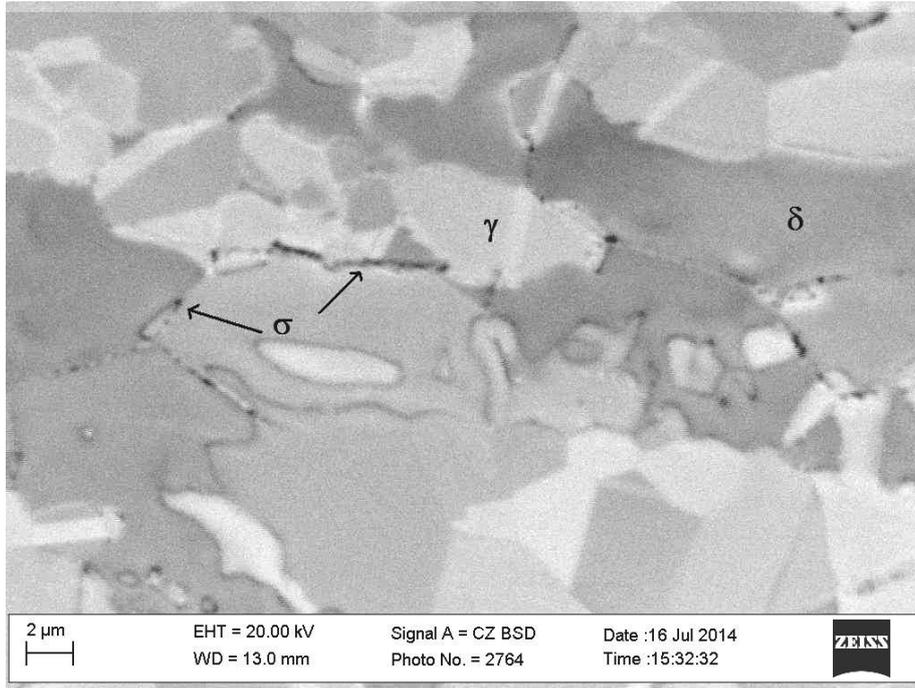


Figura 23: CP4 com tempo de permanência a 800°C de 60min (MEV).

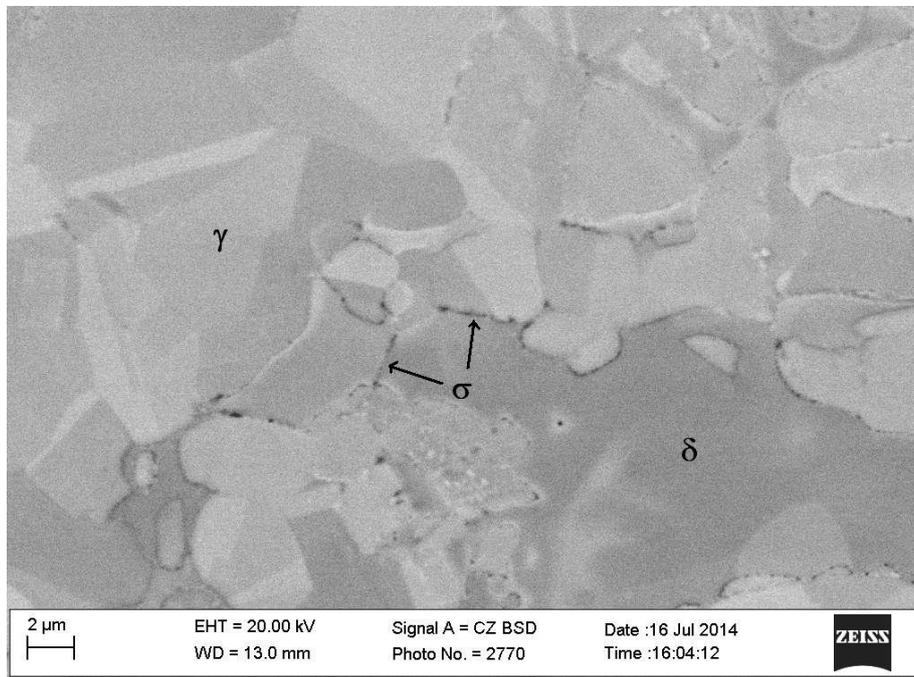


Figura 24: CP6 com tempo de permanência a 800°C de 90min (MEV).

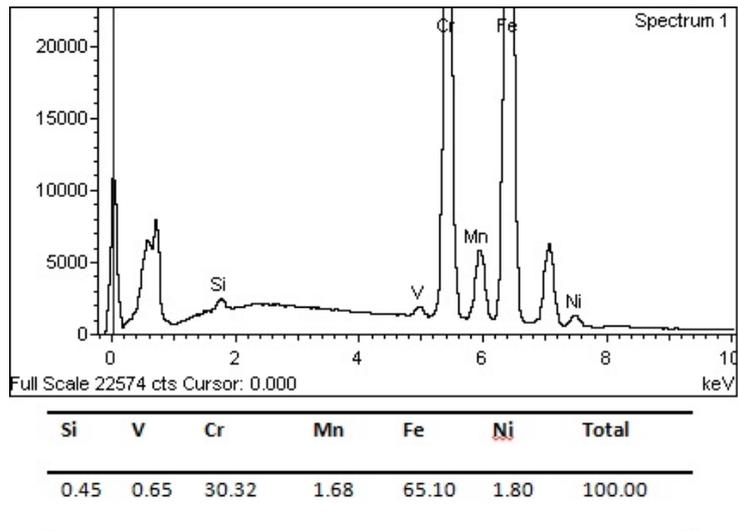


Figura 25: CP2 com tempo de permanência a 800°C de 30 min (EDS).

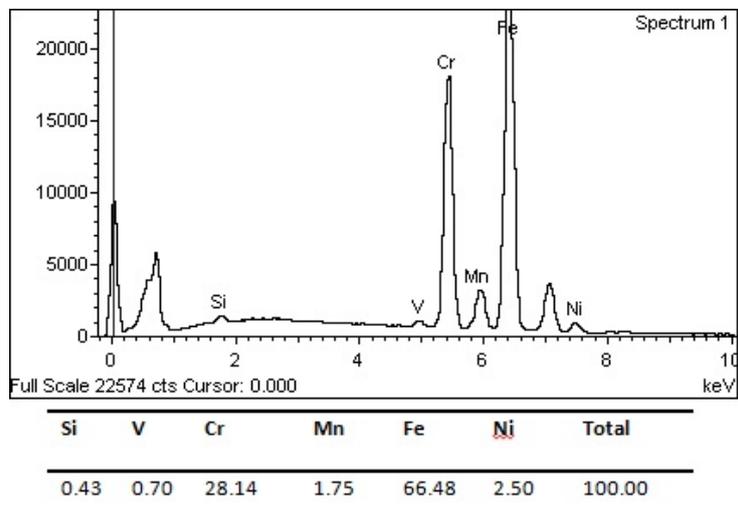


Figura 26: CP4 com tempo de permanência a 800°C de 60 min (EDS).

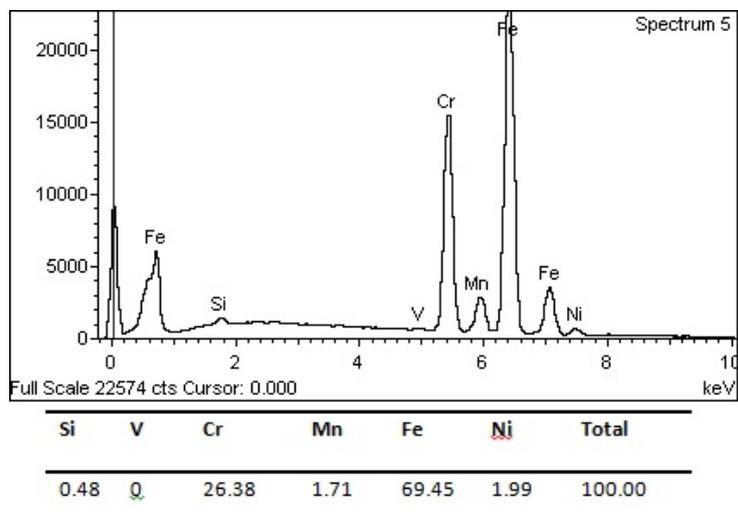


Figura 27: CP6 com tempo de permanência a 800°C de 90 min (EDS).

4.2. Difratogramas

Nas figuras 28 a 30 são apresentados os difratogramas de cada corpo de prova, obtidos ao final do intervalo de tempo de permanência (30, 60 e 90 minutos) à temperatura de 800°C. Através destes, é possível constatar a presença das fases ferrita, austenita e sigma.

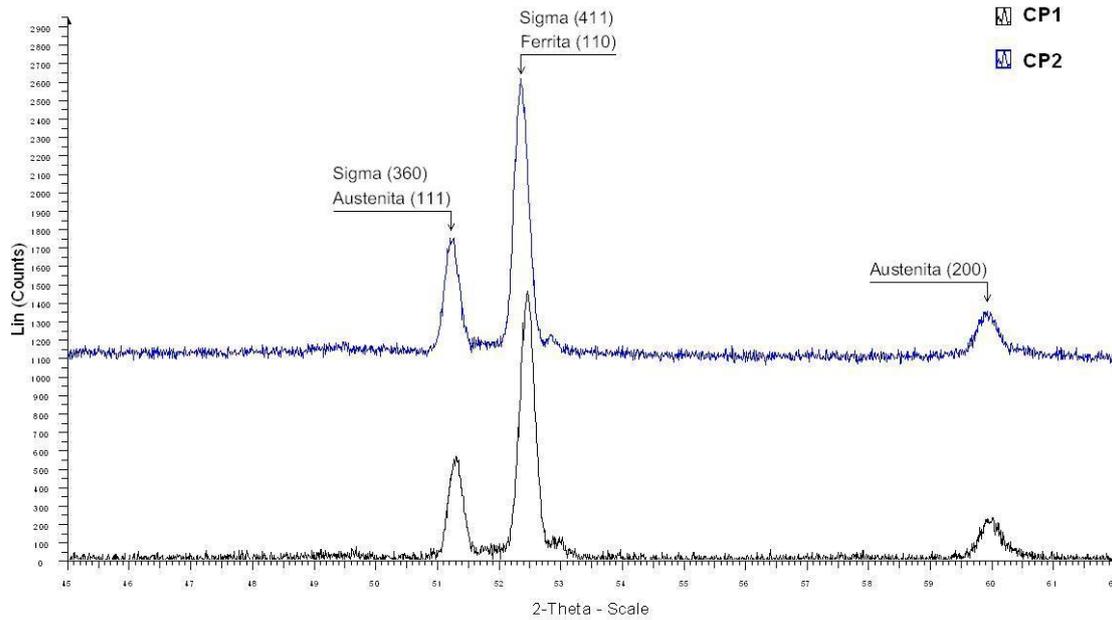


Figura 28: Difratograma dos CP's 1 e 2 à 800°C após 30 minutos.

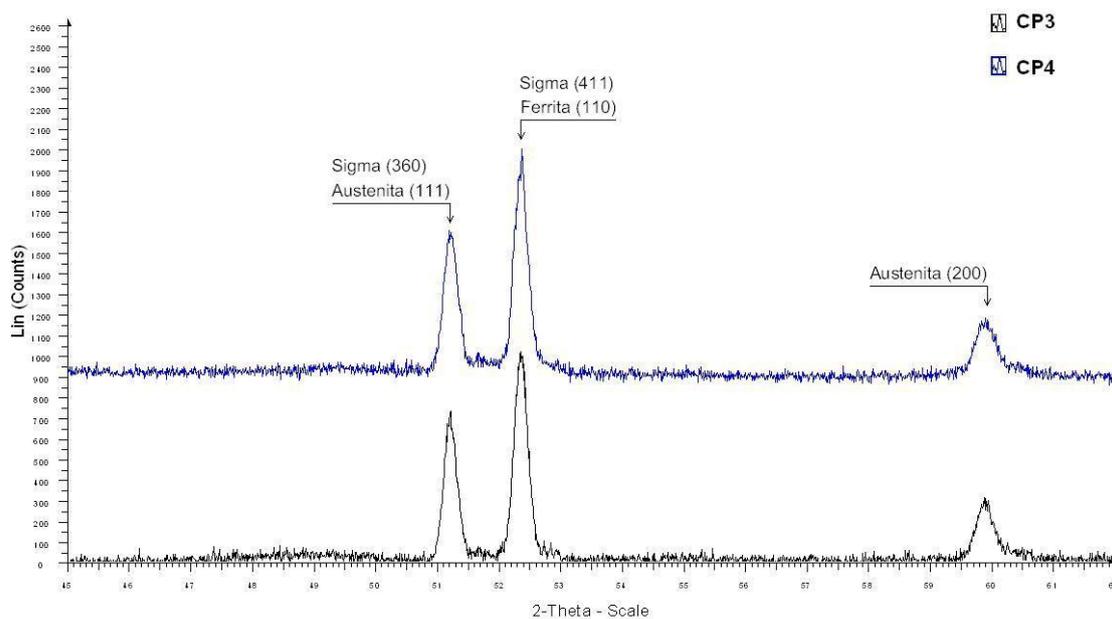


Figura 29: Difratograma dos CP's 3 e 4 à 800°C após 60 minutos.

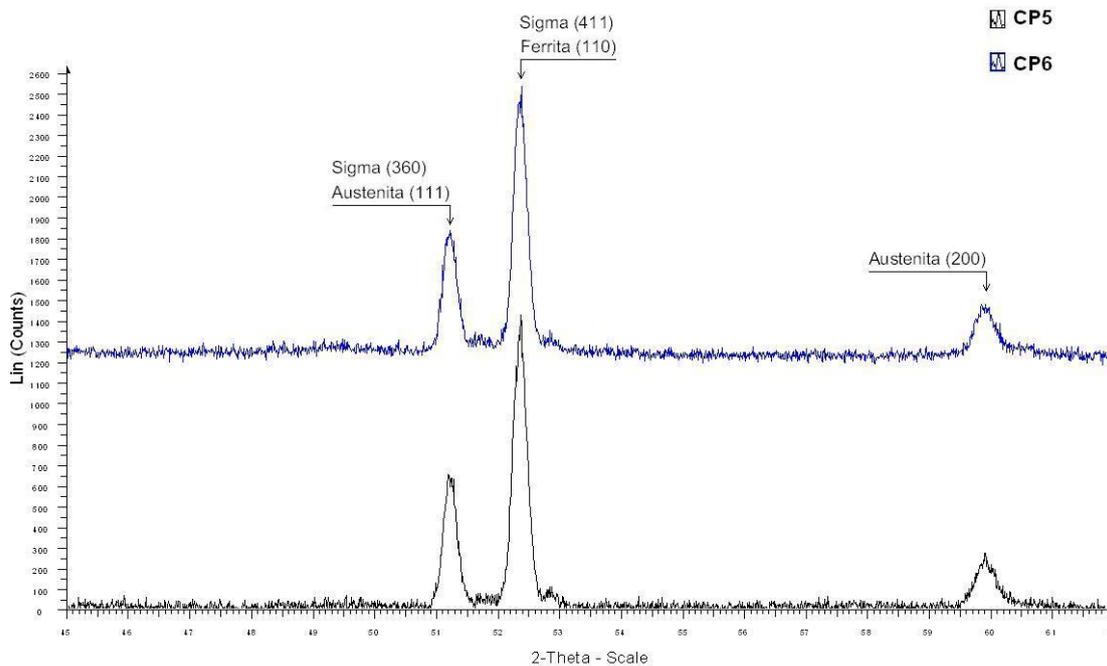


Figura 30: Difratoograma dos CP's 5 e 6 à 800°C após 90 minutos.

4.3. Quantificação de Fases

Através dos difratogramas, foi possível realizar a quantificação das fases apresentadas nos mesmos. Para tais análises quantitativas, foram utilizados os difratogramas da varredura inicial em temperatura ambiente, e varreduras a 800°C. As tabelas 3 a 5 indicam os valores obtidos para cada fase nos diferentes corpos de provas analisados.

Tabela 3: Quantificação de fases do CP1

| CP1 | % Volume Fases | | |
|---------|----------------|-----------|-------|
| | Ferrita | Austenita | Sigma |
| Tempos | | | |
| Inicial | 72,85 | 26,84 | 0,31 |
| 1 min | 65,98 | 32,13 | 1,89 |
| 10 min | 65,39 | 31,73 | 2,88 |
| 20 min | 64,56 | 32,3 | 3,14 |
| 30 min | 58,65 | 29,66 | 11,49 |

Tabela 4: Quantificação de fases do CP3

| CP3 | % Volume Fases | | |
|---------------|-----------------------|------------------|--------------|
| Tempos | Ferrita | Austenita | Sigma |
| Inicial | 63,14 | 36,86 | 0 |
| 1 min | 52,8 | 44,26 | 2,94 |
| 10 min | 51,09 | 42,96 | 5,95 |
| 20 min | 48,84 | 43,81 | 7,35 |
| 30 min | 47,11 | 43,53 | 9,36 |
| 40 min | 45,53 | 43,51 | 10,96 |
| 50 min | 43,39 | 43,00 | 13,61 |
| 60 min | 42,45 | 41,63 | 15,92 |

Tabela 5: Quantificação de fases do CP5

| CP5 | % Volume Fases | | |
|---------------|-----------------------|------------------|--------------|
| Tempos | Ferrita | Austenita | Sigma |
| Inicial | 72,88 | 27,12 | 0 |
| 1 min | 62,85 | 36,8 | 0,35 |
| 10 min | 61,73 | 37,17 | 1,10 |
| 20 min | 60,17 | 37,82 | 2,01 |
| 30 min | 58,29 | 38,91 | 2,80 |
| 40 min | 57,38 | 39,23 | 3,39 |
| 50 min | 55,87 | 38,11 | 6,03 |
| 60 min | 50,12 | 34,16 | 15,72 |
| 70 min | 49,83 | 34,51 | 15,67 |
| 80 min | 49,3 | 34,91 | 15,79 |
| 90 min | 48,39 | 34,09 | 17,52 |

5. DISCUSSÃO

A análise das amostras que foram submetidas à temperatura de 800°C revelou a presença de uma fase secundária que foi caracterizada através de técnicas de EDS e DRX como fase sigma (σ). Através da análise de DRX, foi possível caracterizar esta fase como sendo do tipo Fe(Cr,Mo), de estrutura cristalina Ortorrômbica.

Pelas micrografias, também foi possível observar que a precipitação desta fase (sigma) ocorreu tanto nos contornos de grão da ferrita, como nas interfaces ferrita/austenita. De fato, muitos autores já observaram este tipo de precipitação [19, 20, 21]. Entretanto, observou-se pelos resultados quantitativos que a evolução desta fase difere ao longo do tempo.

O gráfico da figura 31 apresenta as curvas de ferrita, austenita e sigma para um tempo de permanência de 30 minutos a 800°C. Nota-se que a fase ferrita decresce de volume ao longo do tempo ao mesmo tempo em que o volume da fase sigma aumenta. Isto está de acordo com a teoria de que a fase sigma nucleia a partir da ferrita e cresce a expensas da mesma. É possível observar ainda que a fase austenita revela um pequeno aumento de volume, já que nesta temperatura nos aproximamos do campo de equilíbrio desta fase.

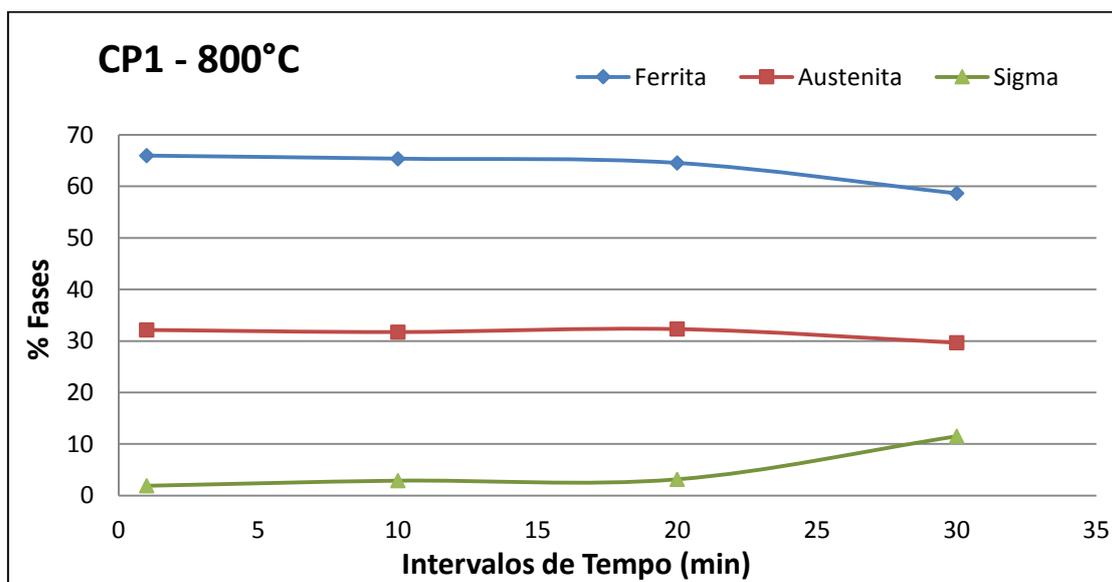


Figura 31: Gráfico de evolução das fases presentes ao longo do tempo de permanência a 800°C – CP1

De forma semelhante, a figura 32 apresenta o gráfico da evolução das fases ao longo do tempo de permanência a 800°C para o CP3.

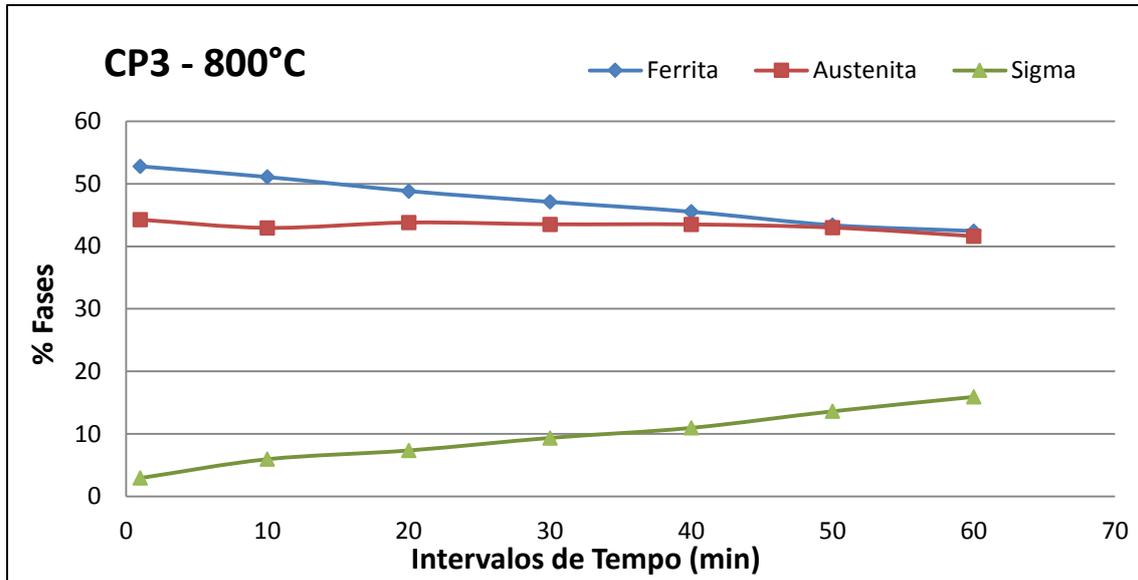


Figura 32: Gráfico de evolução das fases presentes ao longo do tempo de permanência a 800°C – CP3

Do gráfico da figura 33, correspondente ao CP5, verifica-se que após 60 minutos, o volume das fases tende a se estabilizar em um valor relativamente constante.

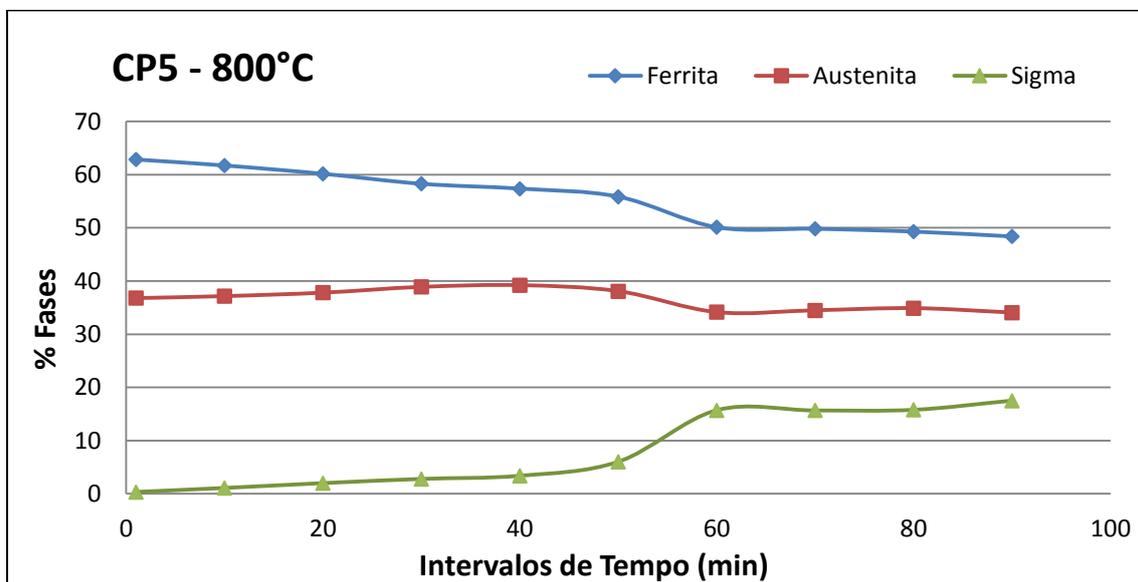


Figura 33: Gráfico de evolução das fases presentes ao longo do tempo de permanência a 800°C – CP5

Analisando apenas a evolução isotérmica da fase sigma na temperatura de 800°C, percebe-se um crescimento contínuo em volume até o ponto em que esta fase tende a se estabilizar. As figuras 34 a 36 indicam como se comportou a fase sigma nos diferentes intervalos de tempo.

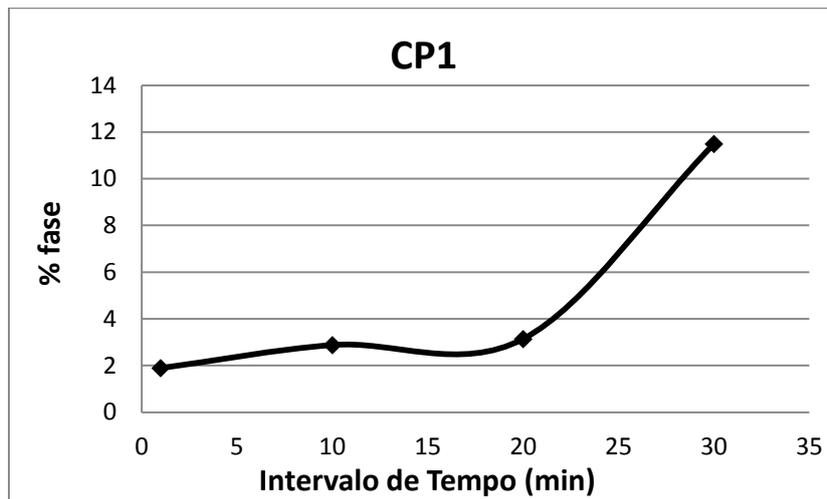


Figura 34: Evolução isotérmica de sigma a 800°C – CP1

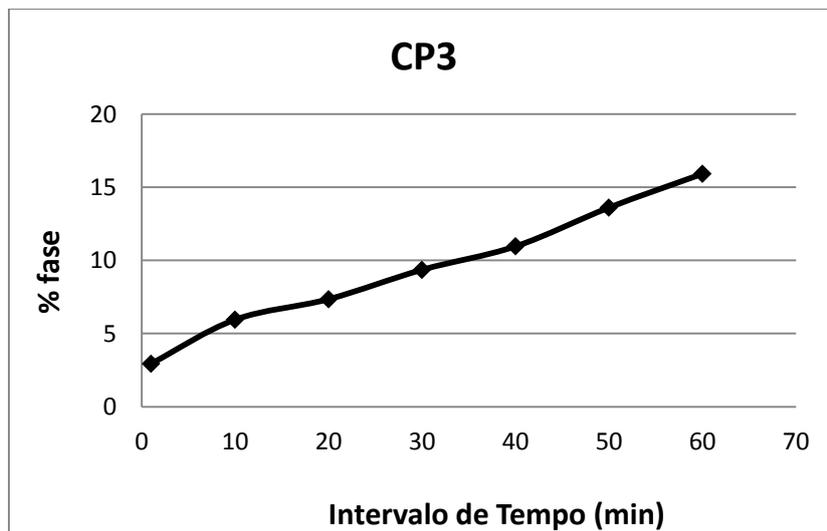


Figura 35: Evolução isotérmica de sigma a 800°C – CP3

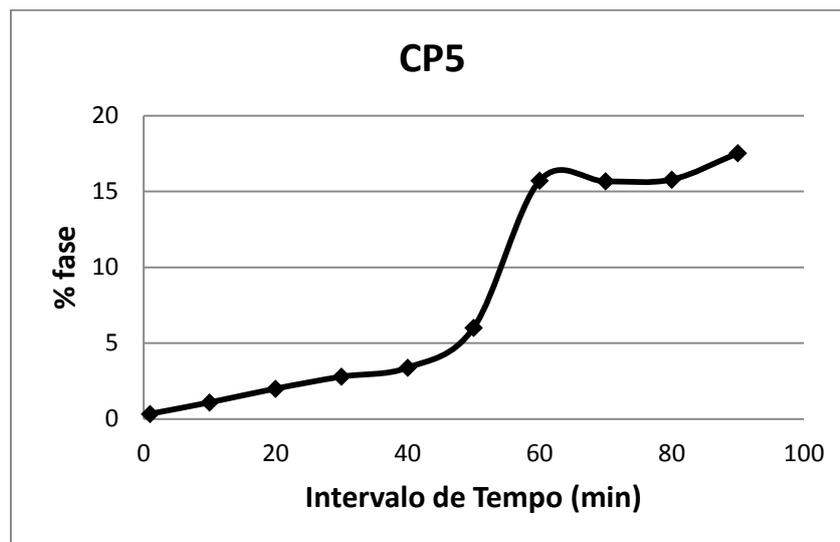


Figura 36: Evolução isotérmica de sigma a 800°C – CP5

Entretanto, ainda não se pode afirmar que este comportamento da fase sigma se repetirá ou se manterá para maiores intervalos de tempo. Já existem trabalhos científicos mostrando que a formação de sigma só se estabilizaria após pelo menos 100 minutos em temperatura elevada [34]. Neste caso, o mais correto seria submeter a amostra a ensaios mais longos, até que a mesma alcançasse um patamar contínuo.

De qualquer forma, constatou-se uma formação de fase sigma bastante significativa para este aço, variando de 11% a 17% em volume, conforme o tempo de exposição na temperatura de 800°C. Isto pode comprometer as propriedades deste material em temperaturas elevadas, mesmo sem que este sofra resfriamento posterior.

É interessante notar que, a princípio, mesmo em amostras diferentes, os primeiros 30 minutos deveriam apresentar uma mesma cinética de formação de fase sigma, o que não foi constatado aqui, principalmente ao compararmos os resultados conjuntos apresentados no gráfico da figura 37.

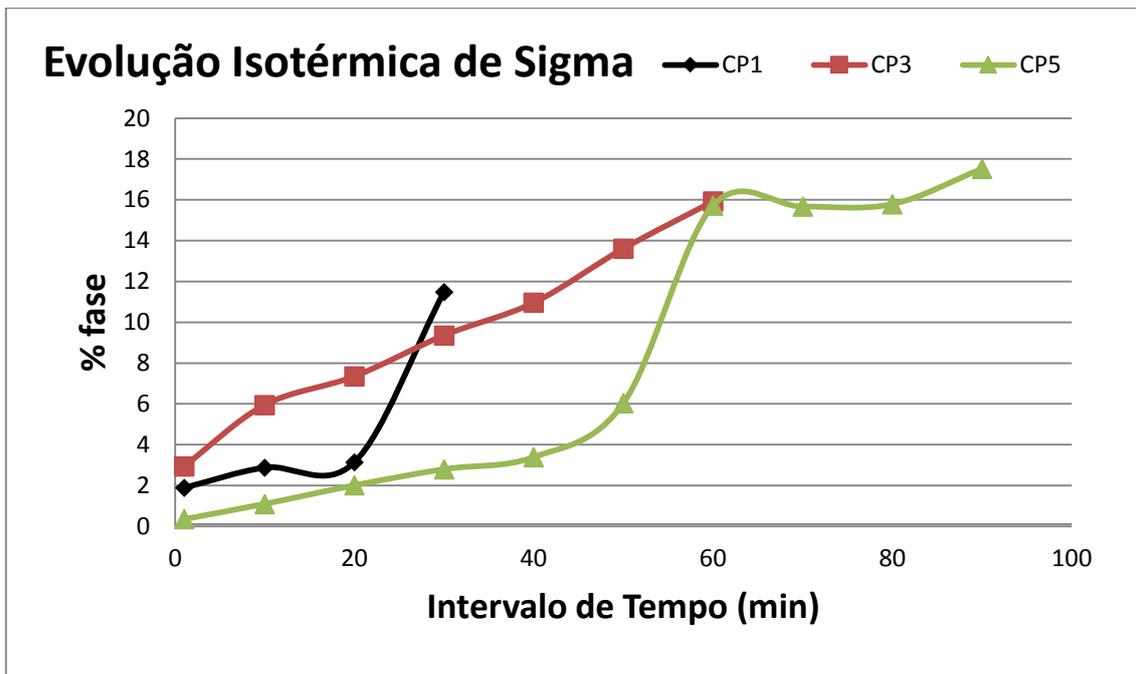


Figura 37: Evolução isotérmica da fase sigma.

Este fato muito provavelmente deve-se a heterogeneidade da chapa de aço utilizada, mesmo em campos adjacentes. Esta questão poderia ser alterada com a prévia solubilização da amostra.

6. CONCLUSÃO

- Amostras de aço UNS32304 submetidas à temperatura de 800°C por 30, 60 e 90 minutos apresentaram formação de fase sigma em suas microestruturas para todos os intervalos de tempo do estudo;
- A formação da fase sigma ocorreu tanto nos contornos de grão da ferrita como nas interfaces ferrita/austenita;
- Observa-se diferenças na quantidade da fase sigma, para as mesmas condições de tratamento térmico, para diferentes amostras do mesmo aço. Os valores máximos de fase sigma obtidos para cada tempo de exposição foram 11,49%vol no cp1, 15,92%vol no cp3 e 17,52%vol no cp5;
- A cinética de transformação da fase ferrita mostrou uma diminuição de volume até o intervalo de 60 minutos, quando então apresentou taxa de transformação quase estável;
- De forma similar, a fase austenita mostrou um aumento de volume até o intervalo de 60 minutos, quando então apresentou taxa de transformação quase nula;
- A fase sigma exibiu crescimento contínuo durante os intervalos de 30 e 60 minutos. No intervalo de 90 minutos, o crescimento em volume de sigma alcança um patamar nos intervalos de 60 a 80 minutos, voltando a aumentar no intervalo seguinte;
- Observou-se que a formação de fase sigma a 800°C ocorre de forma significativa, o que pode comprometer as propriedades do material;
- A técnica de DRX In-Situ se mostrou eficaz na análise e determinação de fases formadas em temperaturas diferentes da temperatura ambiente.

7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar os mesmos ensaios com amostras solubilizadas, garantindo uma microestrutura inicial com quantidades mais equilibradas de ferrita e austenita.

- Analisar por outros métodos de ensaios não destrutivos como de correntes parasitas.

- Efetuar um estudo semelhante ao realizado, submetendo as amostras a intervalos de tempos de permanência maiores.

8. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] DAVIS, J.R., **ASM Specialty Handbook – Stainless Steel**, 1 ed., ASM International, 1994
- [2] ALVAREZ-ARMAS, I., DEGALLAIX-MOREUI, S., **Duplex Stainless Steels**. 1 ed. London, ISTE, 2009.
- [3] CHEN, T.H., YANG, J.R. “Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel”, **Materials Science and Engineering A** v. 311, n. 1-2, pp. 28-41, July 2001.
- [4] BRYTAN, Z., NIAGAJ, J. “The lean duplex stainless steel welded joint after isothermal aging heat treatment”, **Archives of Materials Science and Engineering** v. 60, n. 1, pp. 24-31, March 2013.
- [5] SOUZA, C.S., LINS, V. F. C., SILVEIRA, D. M. “Avaliação da Soldagem Multipasse de Chapas Espessas de Aços Inoxidáveis Lean Duplex UNS S32304 Soldadas pelos Processos SMAW, GMAW e FCAW – Parte II: Resistência à Corrosão” **Soldagem e Inspeção** v. 18, n. 03, pp. 257-267, Jul/Set 2013.
- [6] GUNN, R.N., **Duplex Stainless Steels: Microstructures, Properties and Applications**. 1 ed. England, Abington Publishing, 1997.
- [7] **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels**, 2 ed., London, International Molybdenum Association, 2009.
- [8] CHIAVERINI, V., **Aços e Ferros Fundidos**, 7 ed., São Paulo, ABM 2005.
- [9] ALONSO-FALLEIROS, N., URA, M. M., PADILHA, A. F., “Influência da fase alfa linha sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis dúplex”. In: **International Congress on Metallurgy and Materials Technology - ABM**, v. 8, pp. 337-349, São Paulo, 1994.

- [10] LIPPOLD, J.C., KOTECKI, D.J., **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. 1 ed. United States of America, Wiley-Interscience, 2005.
- [11] RAMIREZ, A.J., LIPPOLD, J.C., BRANDI, S.D. "The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels", **Metallurgical and Materials Transactions A** v. 34, n. 8, pp. 1575-1597, August 2003.
- [12] NILSSON, J.O. "Overview - Super duplex stainless steels", **Materials Science and Technology** v. 8, pp. 685-700, August 1992.
- [13] SOLOMON, H. D. e DEVINE, T. M., **Duplex stainless steel: a tale of two phases**, 1 ed., Ohio, American Society for Metals, 1982.
- [14] LEE, K. M., CHO, H. S., CHOI, D. C. "Effect of isothermal treatment of SAF 2205 stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite", **Journal of Alloys and Compounds** v. 285, n. 1-2, pp. 156-161, June 1999.
- [15] ESCRIBA, D.M., MATERNA-MORRIS, E., PLAUT, R.L., *et al.* "Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel", **Materials Characterization** v. 60, n. 11, pp. 1214-1219, November 2009.
- [16] MELO, E. B., MAGNABOSCO, R., NETO, C.M. "Influence of the microstructure on the degree of sensitization of a duplex stainless steel UNS S31803 aged at 650°C", **Materials Research** v. 16, n. 6, pp. 1336-1343, Dec 2013.
- [17] LIAO, J. "Nitride Precipitation in Weld HAZs of a Duplex Stainless Steel", **ISIJ International** v. 41, n. 5, pp. 460-467, 2001.
- [18] HALL, E. O., ALGIE, S. H. "The Sigma Phase", **Metallurgical Reviews** v. 11, n. 1, pp. 61-88, January 1966.
- [19] CALLIARI, I., BRUNELLI, K., DABALA, M., *et al.* "Measuring Secondary Phases in Duplex Stainless Steels", **JOM** v. 61, n. 1, pp. 80-83, January 2009.

- [20] ELMER, J. W., PALMER, T. A., SPECHT, E. D. "In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction", **Materials Science and Engineering A** v. 459, n. 1-2, pp. 151-155, June 2007.
- [21] HSIEH, C., WU, W. "Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels", **ISRN Metallurgy** v. 2012, pp. 1-16, 2012.
- [22] CHARLES, J. "Super duplex stainless steels: structure and properties". In: **Proc. Conf. Duplex Stainless Steels'91, Les Editions de Physique**, v. 1, pp. 3-48, Les Ulis Cedex, France, 1991.
- [23] MAGNABOSCO, R. "Kinetics of Sigma Phase Formation In a Duplex Stainless Steel", **Materials Research** v. 12, n. 3, pp. 321-327, 2009.
- [24] POHL, M., STORZ, O., GLOGOWSKI, T. "Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel", **Materials Characterization** v. 58, n. 1, pp. 65-71, January 2007.
- [25] RIBEIRO MIRANDA, M. A., SASAKI, J. M., TAVARES, S. S. M., *et al.* "The use of X-ray diffraction, microscopy, and magnetic measurements for analysing microstructural features of a duplex stainless steel", **Materials Characterization** v. 54, n. 4-5, pp. 387-393, May 2005.
- [26] DEDAVID, B.A., GOMES, C.I., MACHADO, G., **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**, 1 ed., Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.
- [27] CHEN, T. H., WENG, K. L., YANG, J. R. "The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel", **Materials Science and Engineering A** v. 338, n. 1-2, pp. 259-270, December 2002.
- [28] CULLITY, B.D., **Elements of X-Ray Diffraction**, 1 ed., Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

- [29] SURYANARAYANA, C., NORTON, M.G., **X-Ray Diffraction: A Practical Approach**, 1 ed., New York, Plenum Press, 1998.
- [30] ERDÓCIA, F. A. B., **Difração de Raios X em Minerais de Bauxita e Análise Através de Refinamento pelo Método de Rietveld**. Tese de M.Sc., UFPA, Belém, PA, Brasil, 2011.
- [31] YOUNG, R.A., **The Rietveld Method**, 1 ed., New York, Oxford University Press, 1995.
- [32] RIETVELD, H. M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", **J. Appl. Cryst.** v. 2, n. 2, pp. 65-71, June 1969.
- [33] JACKSON, E. M. L. E. M., VISSER, P. E., CORNISH, L. A. "Distinguishing Between Chi and Sigma Phases in Duplex Stainless Steels Using Potentiostatic Etching", **Materials Characterization** v. 31, n. 4, pp. 185-190, December 1993.
- [34] FANG, Y. L., LIU, Z.Y., XUE, W.Y., *et al.* "Precipitation of Secondary Phases in Lean Duplex Stainless Steel 2101 during Isothermal Ageing", **ISIJ International** v. 50, n. 2, pp. 286-293, 2010.