

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DE MATERIAIS – MESTRADO

GUILHERME LEMOS

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE FASES SECUNDÁRIAS EM UM AÇO  
INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32750 (ASTM 2507)

PONTA GROSSA

2020

GUILHERME LEMOS

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE FASES SECUNDÁRIAS EM UM AÇO  
INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S32750 (ASTM 2507)

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais, pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo

PONTA GROSSA

2020

L557 Lemos, Guilherme  
Estudo da precipitação de fases secundárias em um aço inoxidável duplex  
UNS S32750 (ASTM 2507) / Guilherme Lemos. Ponta Grossa, 2020.  
92 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de  
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade  
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo.

1. Aço inoxidável duplex. 2. Transformação de fases. 3. Morfologia. 4.  
Particionamento. 5. Quantificação de fases. I. Hupalo, Marcio Ferreira. II.  
Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de  
Materiais. III.T.

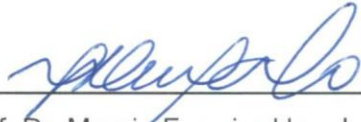
CDD: 620.11

GUILHERME LEMOS

ESTUDO DA PRECIPITAÇÃO DE FASES SECUNDÁRIAS EM UM AÇO INOXIDÁVEL  
DUPLEX UNS S32750 (ASTM 2507)

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais, pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Área de Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 27 de fevereiro de 2020.



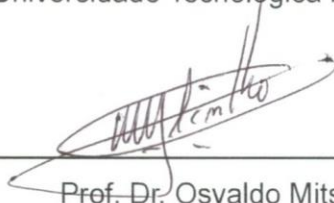
---

Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo – Orientador  
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
Universidade Estadual de Ponta Grossa



---

Prof. Dr. Denilson José Marcolino de Aguiar  
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná



---

Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho  
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
Universidade Estadual de Ponta Grossa

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por todas as bênçãos e conquistas na minha vida.

Ao Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo, pela orientação, bons conselhos e aprendizado nestes anos de trabalho.

A toda minha família, que esteve presente, me apoiando, me incentivando e me motivando, principalmente meus pais, Mauricio e Josélia e minha filha Valentina.

Aos professores Dr. Lucas Máximo Alves, Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho e Me. Selauco Vurobi Junior pelo auxílio, paciência e amizade neste percurso.

Aos meus amigos e colegas da pós-graduação e graduação, pelo incentivo e pela amizade.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal ao Nível Superior) pela bolsa fornecida neste período de pesquisa.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa e ao Departamento de Engenharia de Materiais, por toda a infraestrutura disponibilizada para a realização das atividades.

Ao C-LABMU (Complexo de Laboratórios Multiusuários), pela realização de ensaios e caracterizações pertinentes a este trabalho.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é o estudo da precipitação de fases secundárias no aço inoxidável duplex UNS S32750 (ASTM 2507), submetido a diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento. Os aços inoxidáveis duplex são denominados deste modo por possuírem sua microestrutura composta pelas fases ferrita (CCC) e austenita (CFC) em proporções equivalentes. Estas ligas são utilizadas em aplicações que requerem resistência mecânica (limite de escoamento na ordem de 450-550 MPa) e resistência a corrosão (PRE de 25 a 43), isto é ambientes salinos, indústria petroquímica, química, fabricação de papel, etc. Fases secundárias, tais como intermetálicos, nitretos e carbetos, estão sujeitas a serem precipitadas em uma ampla faixa de temperaturas (500-1.000°C). Primeiramente foi realizada a caracterização do material no estado recebido do fabricante. A composição química foi obtida por WDS e EDS. O coeficiente de partição indicou a preferência do molibdênio pela ferrita e do níquel pela austenita. Foi realizada simulação de cálculos termodinâmicos para obter diagrama de fases e fração de fases, onde constatou-se a faixa de temperaturas para precipitação de fases secundárias. A difração de raios X indicou a presença das fases ferrita e austenita, em quantidades equivalentes. Nas análises por microscopias óptica e eletrônica de varredura, foi constatado morfologia lamelar, onde são observadas regiões intercaladas de ferrita e austenita, característica típica de aços inoxidáveis duplex laminados a quente. Posteriormente, foram realizados os tratamentos térmicos de envelhecimento, na faixa de temperatura de 750-950°C, com tempos variando de 15 minutos a 10 horas. Nas imagens de microscopia óptica, observa-se que o sigma precipita preferencialmente em contornos ferrita-austenita e no interior da fase ferrita, com morfologia resultante da reação eutetóide de ferrita em sigma + austenita secundária e/ou sigma com aspecto massivo. Na microscopia eletrônica de varredura, observa-se que a fase sigma precipita e cresce em diversas morfologias, tais como alotriomorfos, placas laterais, placas laterais secundárias, provenientes de transformação de fase nos contornos de grão; enquanto que o interior da fase ferrita se decompõe pela reação eutetóide em sigma e austenita secundária. Na microdureza Vickers, constatou-se que com o aumento do tempo de tratamento térmico, a microdureza aumenta até atingir 770HV, que indica uma grande quantidade de sigma precipitada. Na microanálise química por EDS, observou-se que os elementos de liga molibdênio (6-10% em massa) e cromo (25-30% em massa) tendem a difundir para formar a fase sigma, contudo a difusão do molibdênio é mais lenta, devido ao tamanho do seu raio atômico, causando gradientes de composição química na fase sigma. Na quantificação de fases por contagem sistemática manual de pontos, foi verificado que as maiores cinéticas de precipitação de fases secundárias estão nas temperaturas entre 850°C e 900°C, enquanto que a 750°C foi obtida a menor cinética de precipitação. Foi constatado que para envelhecimentos com tempos superiores a 5 horas, na faixa de temperaturas de 750-900°C, que aproximadamente 50% de fração volumétrica do material foi transformada em fases secundárias (sigma e austenita secundária).

**Palavras-chave:** aço inoxidável duplex, transformação de fases, morfologia, particionamento, quantificação de fases.

## ABSTRACT

The aim of this work is the study of secondary phases precipitation in duplex stainless steel UNS S32750 (ASTM 2507), submitted to different aging heat treatments. The duplex stainless steels are named this way because they have a microstructure composed of the ferrite phase (BCC) and austenite phase (FCC) in equivalent quantities. These alloys are used in applications that need mechanical resistance (yield limit in the order 450-550 MPa) and corrosion resistance (range PRE 25 to 43), in the saline environments, petrochemical industry, chemistry, paper factory, etc. Secondary phases, such as intermetallic, nitrides and carbides, are subject to be precipitated over a wide temperature range (500-1,000°C). First, the material was characterized in the state received by the manufacturer. The chemical composition was obtained by WDS and EDS. The partition coefficient indicates the preference of molybdenum to ferrite and nickel to austenite. Thermodynamic calculations simulation was done to obtain phase diagram and phase fraction, where it was found the temperature range for secondary phases precipitation. X-ray diffraction indicated the presence of the ferrite and austenite phases, in equivalent amounts. In the analysis by optical and scanning electron microscopy, lamellar morphology was found, where interspersed regions of ferrite and austenite are observed, a typical characteristic of hot-rolled duplex stainless steels. Subsequently, aging heat treatments were conducted, in the temperature range of 750-950°C, with time ranging from 15 minutes to 10 hours. In the optical microscopy images, it can be observed that the sigma phase precipitates preferentially in ferrite-austenite boundaries and within the ferrite phase, with morphology resulting from the ferrite eutectoid reaction in sigma + secondary austenite and / or sigma with massive aspect. In scanning electron microscopy, it was observed that the sigma phase precipitates and grows in several morphologies, such as allotriomorphs, side plates, secondary side plates, from phase transformation in grain boundaries; while the interior of the ferrite phase was decomposed by the eutectoid reaction in sigma and secondary austenite. In Vickers microhardness, it was verified that the increase in heat treatment time, the microhardness increases until to reach 770HV, which indicates a large amount of precipitated sigma. In chemical microanalysis by EDS, it was observed the elements alloy molybdenum (6-10% in mass) and chromium (25-30% in mass), tend to diffuse to form sigma phase, however the molybdenum diffusion is slower, due to the size of atomic radius, that cause chemical composition gradients in the sigma phase. In the phases quantification by the systematic manual point count, it was verified that the secondary phases precipitation kinetics are at temperatures between 850°C and 900°C, while at 750°C was the lowest precipitation kinetics; it was verified that aging heat treatments with times greater than 5 hours, at temperature range 750-900°C, approximately 50% of the volumetric fraction of the material was transformed in secondary phases (sigma and secondary austenite).

**Keywords:** duplex stainless steel, phase transformation, morphology, partitioning, phase quantification.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Classificação de microestruturas de acordo com Hornbogen.....	13
Figura 1.2 – Microestruturas de aços inoxidáveis duplex. (a) UNS S32205, austenita destacada em branco, ferrita escura, reagente Beraha Modificado. (b) UNS S32205 solubilizado (1100°C/30 min), fase escura é ferrita, fase clara é austenita, proporção $\delta/\gamma$ : 56/44.....	14
Figura 1.3 – Valores de limite de escoamento e PRE para aços inoxidáveis fornecidos pela Outokumpu.....	15
Figura 3.1 – Gráfico esquemático do efeito de elementos de liga na precipitação de fases secundárias em aços inoxidáveis duplex. ....	20
Figura 3.2 – Diagrama WRC-1992: previsão de FN em soldas de aços inoxidáveis duplex.....	21
Figura 3.3 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni, de composição e temperatura. Destaque para a precipitação de fase sigma.....	26
Figura 3.4 – Morfologias e locais preferenciais de nucleação de fase sigma e outras fases. (a) S32205 tratado a 950°C/15 min. (b) S32205 envelhecido a 850°C/5 min. (c) Duplex envelhecido a 750°C/1.050 min. (d) Duplex tratado a 640°C, seguido por teste de corrosão. ....	27
Figura 3.5 – Cinética de precipitação de sigma em aços inoxidáveis duplex. (a) variação de fração de fases em relação ao tempo em 800°C. (b) fração de sigma variando tempo e temperatura. (c) diagrama TTT, apresentando os tempos para certas frações de fase sigma.....	28
Figura 3.6 – Influência do teor de molibdênio sobre a cinética de precipitação de fase sigma, em aços inoxidáveis duplex à 800°C. ....	29
Figura 3.7 – Imagens obtidas por MEV. a) Amostra de 2507 envelhecida (850°C/5 min). b) Amostra de 2507 envelhecida (850°C/35 min). c) Amostra de 2205 envelhecida (850°C/15 min). d) Amostra de 2205 envelhecida (850°C/4horas).....	30
Figura 3.8 – Imagens obtidas por MEV de UNS S31803 (ASTM 2205), tratado a 700°C/2 horas, resfriado em água. a) destaque para a fase chi precipitada entre os grãos ferríticos. b) destaque para a diferença de contrastes entre a fase chi e a fase sigma.....	31
Figura 3.9 – Imagem (MEV) - aço inoxidável austenítico-ferrítico modificado com 0,5% de nióbio, fase Laves com morfologia semelhante às agulhas (brancas), recozido a 1.050°C, o ataque com Beraha.....	32
Figura 3.10 – Aço ASTM 2101, envelhecida a 690°C/10 horas. a) precipitados de $Cr_2N$ em contornos ferrita-ferrita e ferrita-austenita e carbeto $M_{23}C_6$ em contornos austenita-ferrita, imagens obtidas no plano xy. b) Precipitados de $Cr_2N$ e $M_{23}C_6$ , imagem no plano xz.....	34



Figura 3.11 – Influência da composição química (cromo, molibdênio, nitrogênio), temperatura de exposição, taxa de resfriamento na formação de fase sigma e nitreto de cromo.....	34
Figura 3.12 – Célula galvânica complexa formada em aços inoxidáveis duplex.....	37
Figura 3.13 – Morfologias de partículas precipitadas, classificação de Dubé e Aaronson.....	38
Figura 5.1 – Mapeamento de EDS no aço ASTM 2507 no estado recebido. a) região analisada da amostra. b) distribuição de molibdênio (Mo $L\alpha_1$ ). c) de níquel (Ni $K\alpha_1$ ).....	46
Figura 5.2 – Resultado de cálculo termodinâmico para diagrama de fases pseudo-binário, obtido por Thermocalc <sup>®</sup> , do aço inoxidável duplex ASTM 2507.....	48
Figura 5.3 – Gráfico de fração de fases presentes no aço inoxidável duplex ASTM 2507, com variação na temperatura, simulação obtida por meio de Thermocalc <sup>®</sup> ..	49
Figura 5.4 – Gráfico de difração de raios X para amostra de aço inoxidável duplex ASTM 2507 (estado recebido). .....	50
Figura 5.5 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostra de aço inoxidável duplex ASTM 2507 no estado recebido, referentes ao plano normal à laminação.....	51
Figura 5.6 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostra de aço inoxidável duplex ASTM 2507 no estado recebido, referentes ao plano longitudinal à laminação.....	52
Figura 5.7 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostra de aço inoxidável duplex ASTM 2507 no estado recebido, referentes plano transversal de laminação.....	53
Figura 5.8 – Imagens obtidas por FEG de amostra do aço inoxidável duplex UNS S32750 ou ASTM 2507 (estado recebido), atacada com Beraha II modificado. À esquerda, imagens obtidas por elétrons secundários; à direita, imagens obtidas por elétrons retroespalhados. ....	54
Figura 5.9 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, nas condições: a) 750°C/30 minutos. b) 750°C/1 hora. c) 750°C/5 horas. d) 750°C/10 horas ...	55
Figura 5.10 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, nas condições: a) 800°C/30 minutos. b) 800°C/1 hora. c) 800°C/5 horas. d) 800°C/10 horas ...	56
Figura 5.11 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, nas condições: a) 850°C/15 minutos. b) 850°C/30 minutos. c) 850°C/1 hora. d) 850°C/2 horas. e) 850°C/5 horas. f) 850°C/10 horas. ....	58
Figura 5.12 – Imagem obtida por microscopia óptica de amostra tratada termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, na condição de 850°C / 30 minutos. Ataque: Beraha II Modificado.....	59

Figura 5.13 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, nas condições: a) 900°C/30 minutos. b) 900°C/1 hora. c) 900°C/5 horas. d) 900°C/10 horas ...	60
Figura 5.14 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, nas condições: a) 950°C/30 minutos. b) 950°C/1 hora. c) 950°C/5 horas. d) 950°C/10 horas ...	61
Figura 5.15 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, em amostra tratada termicamente (850°C/15 minutos) do aço inoxidável duplex ASTM 2507. a) Imagem obtida por elétrons retroespalhados. b) Imagem obtida pela combinação de elétrons retroespalhados e elétrons secundários. ....	63
Figura 5.16 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, em amostra tratada termicamente (850°C/1 hora) do aço inoxidável duplex ASTM 2507, ambas as imagens foram obtidas pela combinação de elétrons retroespalhados e elétrons secundários.....	64
Figura 5.17 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados em microscopia eletrônica de varredura, amostra tratada termicamente (850°C/2 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.....	65
Figura 5.18 – Imagem obtida por elétrons secundários em microscopia eletrônica de varredura, amostra tratada termicamente (850°C/10 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.....	66
Figura 5.19 – Imagem obtida pela combinação de elétrons retroespalhados e elétrons secundários em microscopia eletrônica de varredura, amostra tratada termicamente (800°C/1 hora) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.....	67
Figura 5.20 – Resultados de microdureza para amostras no estado recebido e tratadas termicamente à 850°C. ....	68
Figura 5.21 – Marca do penetrador do ensaio de microdureza Vickers, de uma amostra tratada termicamente à 850°C por 10 horas, reagente utilizado de Beraha II modificado. ....	69
Figura 5.22 – Microanálise química por EDS, varredura realizada por pontos, de amostra tratada termicamente (850°C/15 minutos) do aço inoxidável duplex ASTM 2507. ....	71
Figura 5.23 – Microanálise química por EDS, varredura realizada por pontos, de amostra tratada termicamente (850°C/1 hora) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.....	73
Figura 5.24 – Microanálise química por EDS, varredura realizada por linhas, de amostra tratada termicamente (850°C/2 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.....	76
Figura 5.25 – Microanálise química feita por EDS, varredura realizada em cada uma das linhas da figura 5.24, amostra envelhecida (850°C/2 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507. a) refere-se a linha 1. b) refere-se a linha 2. c) refere-se a linha 3. d) refere-se a linha 4. ....	77

Figura 5.26 – Microanálise química por EDS, varredura realizada por pontos, de amostra tratada termicamente (850°C/10 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.....	79
Figura 5.27 – Área selecionada no FEG, para mapeamento de EDS, de amostra de aço inoxidável ASTM 2507, tratada termicamente a 800°C/1 hora. ....	81
Figura 5.28 – Mapeamento realizado por EDS dos principais elementos químicos, de amostra de aço inoxidável ASTM 2507, tratada termicamente a 800°C/1 hora. a) distribuição de ferro (Fe $K\alpha_1$ ). b) de cromo (Cr $K\alpha_1$ ). c) de molibdênio (Mo $L\alpha_1$ ). d) de níquel (Ni $K\alpha_1$ ). ....	82
Figura 5.29 – Imagem obtida por microscopia óptica, para amostra envelhecida a 800°C/30 minutos, do aço ASTM 2507, utilizada para quantificação de fases secundárias.....	83
Figura 5.30 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, as quais foram atacadas eletroliticamente com o reagente KOH (10%). Condições: a) 850°C/30 minutos. b) 850°C/1 hora. c) 850°C/10 horas.....	84
Figura 5.31 – Cinética de evolução microestrutural, para o aço inoxidável ASTM 2507, submetido a diferentes tratamentos térmicos.....	86

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – Classes de alguns exemplos de ligas de aços inoxidáveis duplex trabalhadas, a classificação é baseada na UNS ( <i>Unified Numbering System</i> ). .....	19
TABELA 3.2 – Valores típicos de PRE para alguns aços inoxidáveis duplex (equação 1.1)..	22
TABELA 3.3 – Possíveis fases presentes em aços inoxidáveis e suas principais características. ....	24
TABELA 3.4 – Composição química, obtida por EDS, de cada fase de um aço inoxidável duplex UNS S31803 (ASTM 2205), tratado a 750°C por 1 hora.....	31
TABELA 3.5 – Composições químicas obtida por WDS para precipitados de nitreto de cromo (Cr <sub>2</sub> N) para alguns aços inoxidáveis duplex. ....	35
TABELA 3.6 – Coeficiente de partição dos principais elementos de liga das fases presentes no aço inoxidável UNS S82441, com tratamentos de envelhecimento a 700°C, com variação do tempo. ....	36
TABELA 4.1 – Composição química de amostra de aço inoxidável duplex UNS S32750 (ASTM 2507). ....	40
TABELA 4.2 – Tratamentos térmicos de envelhecimento para precipitação de fases secundárias. ....	43
TABELA 5.1 – Resultados de composição química de amostra de aço inoxidável duplex UNS S32750 (ASTM 2507), obtidos pelas técnicas de WDS e EDS.....	45
TABELA 5.2 – Coeficiente de partição dos principais elementos de liga no aço inoxidável duplex ASTM 2507 no estado recebido, obtido a partir de dados de EDS ....	47
TABELA 5.3 – Resultados de análise química por EDS pontual, em porcentagem de massa, amostra tratada termicamente (850°C/15 minutos) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.....	72
TABELA 5.4 – Resultados de análise química por EDS pontual, em porcentagem de massa, amostra tratada termicamente (850°C/1 hora) do aço inoxidável duplex ASTM 2507. ....	74
TABELA 5.5 – Resultados de análise química por EDS pontual, em porcentagem de massa, amostra tratada termicamente (850°C/10 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507. ....	80
TABELA 5.6 – Resultados para valores (em porcentagem volumétrica) de ferrita decomposta em fases secundárias, pelo método de contagem sistemática manual de pontos. ....	85

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

AOD	<i>Argon Oxygen Decarburization</i> (descarburação por argônio/oxigênio).
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais).
C-LABMU	Complexo de Laboratórios Multiusuários.
CCC	Cúbica de Corpo Centrado.
CFC	Cúbica de Face Centrada.
Cr <sub>2</sub> N	Nitreto de Cromo (hexagonal).
CrN	Nitreto de Cromo (CFC).
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais.
EDS	<i>Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (espectroscopia de dispersão de energia de raios X).
FEG	<i>Field Emission Gun</i> (Emissão de campo por canhão de elétrons).
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Carbeto Complexo (CFC).
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Carbeto Complexo (pseudo hexagonal).
PRE	<i>Pitting Resistance Equivalent</i> (Resistência a corrosão por pitting ou pites).
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação.
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa.
UNS	<i>Unified Numbering System</i> (Sistema de numeração unificado).
VOD	<i>Vacuum Oxygen Decarburization</i> (descarburação por vácuo/oxigênio).
WDS	<i>Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy</i> (espectroscopia de dispersão de ondas de raios X).
ZTA	Zona Termicamente Afetada.
α' <sub>Cr</sub>	Fase Metálica Rica em Cromo (alfa linha).
γ	Fase Austenita.
γ <sub>2</sub>	Fase Austenita Secundária.
δ	Fase Ferrita.
η	Fase Intermetálica Laves.
σ	Fase Intermetálica Sigma.
χ	Fase Intermetálica Chi.

## SUMÁRIO

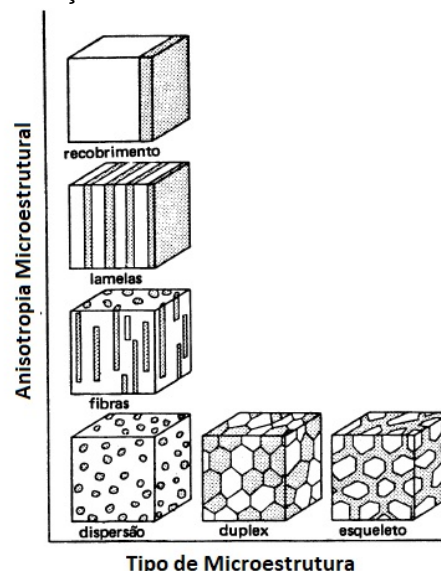
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	17
2.1 OBJETIVO GERAL .....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
3.1 METALURGIA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX .....	18
3.1.1 Estrutura cristalina .....	18
3.1.2 Composição química .....	18
3.1.3 Função dos elementos de liga .....	19
3.2 PRECIPITAÇÃO DE FASES SECUNDÁRIAS .....	23
3.2.1 Fase sigma ( $\sigma$ ) .....	25
3.2.2 Fase chi ( $\chi$ ) .....	29
3.2.3 Fase Laves ( $\eta$ ) .....	32
3.2.4 Nitretos e carbetos .....	33
3.2.5 Aspectos gerais de corrosão em aços inoxidáveis .....	36
3.3 ASPECTOS GERAIS DE MORFOLOGIAS DE PARTÍCULAS PRECIPITADAS .....	37
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS</b> .....	40
4.1 MATERIAL .....	40
4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....	40
4.2.1 Preparação das amostras .....	40
4.2.2 Análise química e cálculo termodinâmico .....	42
4.2.3 Difração de raios X .....	42
4.2.4 Tratamentos térmicos .....	42
4.2.5 Microscopia óptica .....	43
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura .....	43
4.2.7 Microdureza .....	43
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	45
5.1 CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO RECEBIDO .....	45
5.1.1 Análise química e cálculo termodinâmico .....	45
5.1.2 Difração de raios X .....	50
5.1.3 Microscopia óptica .....	51
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura .....	53
5.2 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE .....	55
5.2.1 Microscopia óptica .....	55
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura .....	62
5.2.3 Microdureza Vickers .....	68
5.2.4 Microanálise química semiquantitativa por dispersão de energia de raios X (EDS) ....	70
5.2.5 Quantificação de fases secundárias por contagem sistemática manual de pontos .....	83
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	87
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	88

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são designados como ligas ferrosas, as quais possuem resistência à corrosão superior se comparada às outras ligas ferrosas, como aços carbono, aços baixa liga, aços ferramenta, ferros fundidos, entre outras classes. Os aços inoxidáveis possuem no mínimo 10,5% de cromo em sua composição química, e podem ser classificados em basicamente cinco divisões: austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex e endurecíveis por precipitação. Os aços inoxidáveis foram desenvolvidos inicialmente nas primeiras décadas do século XX no Reino Unido e na Alemanha. [1-3]

De acordo com GUNN [1], uma liga duplex é definida como contendo proporções de duas fases na microestrutura, sendo que as quantidades de ambas devem ser significantes. PADILHA [4] apresenta a classificação de Erhard Hornbogen, a qual é baseada na morfologia e distribuição das fases presentes, que está ilustrada na figura 1.1. Ao observar esta figura, nota-se que tanto a microestrutura duplex quanto esqueleto possuem quantidades significativas de ambas as fases. A principal diferença está no fato de que, se qualquer fase da microestrutura duplex for dissolvida em uma solução específica, a outra fase não permanecerá intacta. Ao contrário de uma microestrutura do tipo esqueleto, na qual se a fase que não possui conexão entre seus grãos for dissolvida, a fase em forma de esqueleto tenderá a se manter da mesma forma. [1, 4]

Figura 1.1 – Classificação de microestruturas de acordo com Hornbogen.

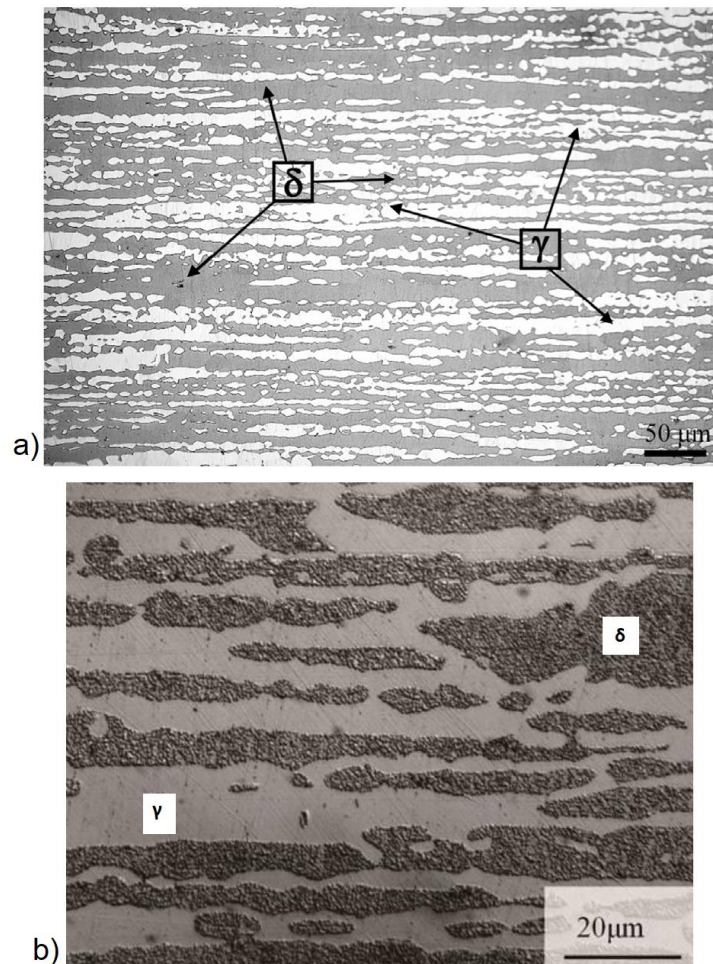


Fonte: adaptado de [4].

No contexto do presente trabalho, as ligas duplex estudadas se referem aos aços inoxidáveis duplex, sendo que sua microestrutura é constituída pelas fases principais: austenita ( $\gamma$ -gama / CFC - cúbica de face centrada) e ferrita ( $\delta$ -delta / CCC - cúbica de corpo

centrado). O ideal é que as fases, ferrita e austenita, possuam proporções volumétricas equivalentes, contudo a fase em menor quantidade não poderá ser inferior a 30% em volume. A microestrutura em duas fases para estes aços é obtida a partir de transformações de fase no estado sólido. A figura 1.2 apresenta típicas microestruturas de aços inoxidáveis duplex, após o processamento de laminação a quente, o qual será considerado como estado recebido no presente trabalho. Os aços inoxidáveis duplex são baseados no sistema ternário Fe-Cr-Ni, sendo o cromo o principal estabilizador da ferrita e o níquel da austenita. [1-3, 5-6]

Figura 1.2 – Microestruturas de aços inoxidáveis duplex. (a) UNS S32205, austenita destacada em branco, ferrita escura, reagente Beraha Modificado. (b) UNS S32205 solubilizado (1100°C/30 min), fase escura é ferrita, fase clara é austenita, proporção  $\delta/\gamma$ : 56/44.



Fontes: adaptado de [5] e [6].

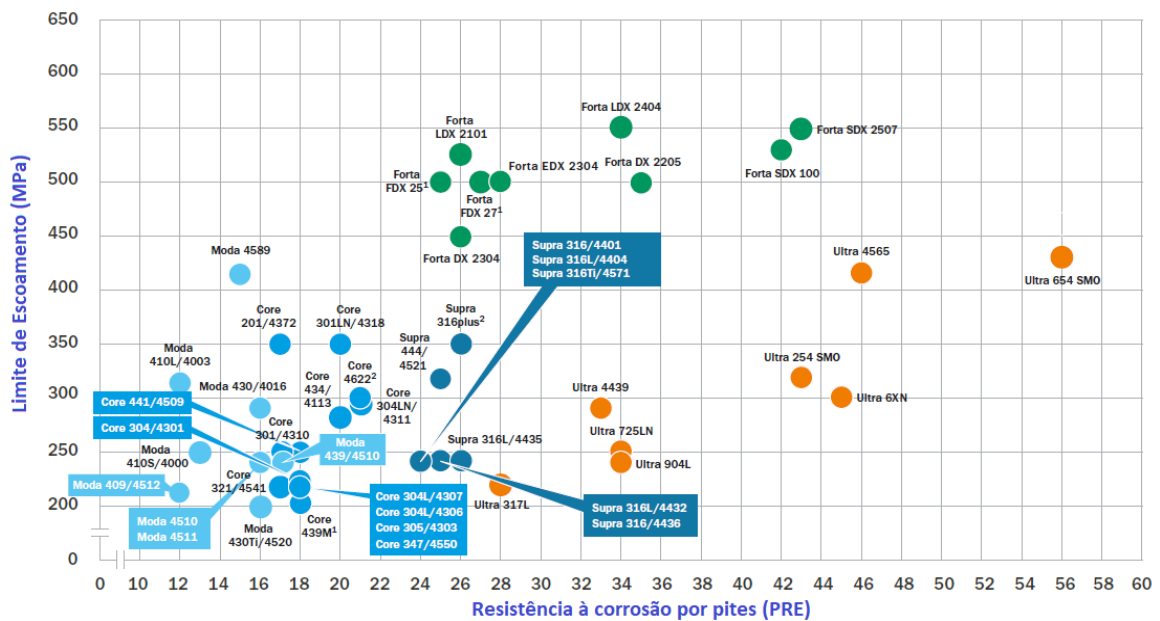
De acordo com GUNN [1], em 1927 foi realizada a primeira referência a um aço inoxidável que apresentava uma microestrutura duplex (austenita e ferrita), o qual foi estudado por Bain e Griffith. Nos anos seguintes, países como França, Estados Unidos, Alemanha e Suécia desenvolveram este tipo de liga na forma fundida. Contudo, um grande interesse tecnológico, em tais ligas, surgiu apenas na década de 70; pois ocorreram



significativas mudanças nos processos de fabricação destas ligas, no que tange o domínio sobre processamentos termomecânicos como laminação a quente, bem como conhecimento sobre textura, recuperação e recristalização dinâmicas para estas ligas. [1, 7]

De modo geral, os aços inoxidáveis duplex são utilizados na forma trabalhada, por meio de processos termomecânicos como citado, laminação a quente, forjamento a quente, etc. Deste modo estas ligas passam por fenômenos de encruamento durante a deformação plástica, recuperação e recristalização dinâmicas em altas temperaturas, geralmente acima de 1.110°C. Em algumas condições, os aços inoxidáveis duplex (Forta LDX 2404 e Forta SDX 2507 – nomes comerciais da Outokumpu) podem apresentar o dobro do valor de limite de escoamento de aços inoxidáveis ferríticos (Moda 430) e austeníticos (Core 304) mais comuns, conforme apresentado na figura 1.3. [5-8]

Figura 1.3 – Valores de limite de escoamento e PRE para aços inoxidáveis fornecidos pela Outokumpu.



Fonte: adaptado de [8].

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex é muito alta, se comparada com aços inoxidáveis martensíticos, ferríticos e em alguns casos dos austeníticos; podendo ser superada por alguns materiais específicos, como por exemplo, aços inoxidáveis superausteníticos (Ultra 4565 e Ultra 654 SMO), como apresentado na figura 1.3. Os valores considerados para este gráfico se referem ao PRE (*Pitting Resistance Equivalent*), o qual é obtido por meio da equação 1.1. A corrosão por *pitting* é um dos tipos mais severos e danosos de corrosão aquosa, para materiais metálicos. Desta forma, utiliza-se este parâmetro crítico como comparação e avaliação entre os aços inoxidáveis. Na literatura

existem variações com relação ao cálculo do PRE, contudo a forma apresentada na equação 1.1 é a mais utilizada para o estudo de aços inoxidáveis duplex. [1, 5-8]

$$\text{PRE} = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + 16 \times \%N \quad (1.1)$$

A seleção de aços inoxidáveis duplex leva em consideração a combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Estas ligas são tipicamente utilizadas em indústrias dos segmentos químico, petroquímico, petróleo, gás, nuclear, naval e fabricação de papel. As principais aplicações são: sistemas de tubulação de pressão (água do mar, produtos químicos em geral, óleo, gás); vasos de pressão (digestores, evaporadores, fermentadores, autoclaves, aquecedores de água); tanques de armazenamento (celulose, biocombustíveis, bebidas, grãos, pasta de minério); componentes estruturais de equipamentos e plataformas *offshore*; tanques de carga em navios; evaporadores em usinas de dessalinização; entre outras utilizações. [5-8]

Todavia, os aços inoxidáveis duplex são suscetíveis a transformações indesejáveis no estado sólido, em altas temperaturas, as quais precipitam fases secundárias prejudiciais. Estas ocasionam baixo desempenho tanto para as propriedades mecânicas, quanto para a resistência à corrosão. A maioria destas fases secundárias não possui ligação química de caráter 100% metálico, sendo fases frágeis e duras. Além de possuírem alta concentração de elementos de liga, que são utilizados na proteção contra corrosão, como cromo, molibdênio e nitrogênio. As fases secundárias que precipitam em aço inoxidáveis são intermetálicos, nitretos, carbetos, entre outras. [1-3, 5-8]

O presente estudo tem como objetivo analisar a precipitação de fases indesejáveis em um aço inoxidável duplex UNS S32750 (ASTM 2507), submetido a diferentes rotas de tratamentos térmicos de envelhecimento, com o intuito de se observar a evolução microestrutural nesta liga, com a formação de fase sigma e austenita secundária. A importância tecnológica deste estudo se reflete em situações que o aço inoxidável ASTM 2507, por alguma razão passa por aquecimentos em altas temperaturas, por exemplo acima de 500°C, seja em processos de soldagem ou aplicações inadequadas para esta liga.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é estudar a precipitação de fases secundárias em um aço inoxidável duplex UNS S32750 (ASTM 2507), obtidas por tratamentos térmicos de envelhecimento.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar os aspectos morfológicos decorrentes da evolução microestrutural, após a precipitação de fases secundárias;
- Investigar o particionamento de elementos de liga nas fases primárias, e nas fases secundárias após os tratamentos de envelhecimento;
- Avaliar aspectos de cinética de precipitação de fases secundárias em função de tratamentos térmicos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 METALURGIA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

##### 3.1.1 Estrutura cristalina

Conforme descrito anteriormente, os aços inoxidáveis duplex possuem duas fases principais em sua microestrutura: austenita (CFC) e ferrita (CCC). A estrutura cúbica de faces centradas é formada pelo empilhamento de planos de máxima densidade atômica, pertencentes à família {111}. Estes planos são importantes, pois durante a deformação plástica, eles deslizarão uns sobre os outros. As direções de deslizamento da estrutura CFC são da família  $\langle 110 \rangle$ , que são diagonais da face da célula unitária. [1, 4, 9]

A estrutura cúbica de corpo centrado não possui planos de máxima densidade atômica, porém a deformação ocorre nos planos de maior densidade atômica, que pertencem às famílias {110}, {112} e {123}. As direções de deslizamento são da família  $\langle 111 \rangle$ , as quais são as diagonais do cubo da célula unitária. Mesmo a estrutura CFC possuindo menos sistemas de deslizamento (12 sistemas no total), contra 48 sistemas de deslizamento da estrutura CCC. A deformação plástica ocorre com mais facilidade em cristais CFC, pois os sistemas de deslizamento em CFC são mais eficientes do que em uma estrutura do tipo CCC. [4, 9]

##### 3.1.2 Composição química

Com relação à composição química, os aços inoxidáveis duplex são projetados a partir do sistema ternário de ferro, cromo e níquel, com um cuidadoso preparo da composição química, além de um rigoroso controle de qualidade durante os processamentos. Os elementos de liga como níquel, nitrogênio, manganês e carbono são estabilizadores da austenita, enquanto que os elementos cromo e molibdênio estabilizam a fase ferrítica. Na tabela 3.1 estão apresentadas as composições químicas de algumas ligas trabalhadas de aços inoxidáveis duplex. [1-3, 5-8, 10]

Comercialmente, os aços inoxidáveis duplex podem ser divididos quanto a uma faixa da quantidade de elementos de liga presentes em sua composição, pois as quantidades de elementos de liga podem variar significativamente: 20 a 29% de cromo, 1 a 8% de níquel, 0 a 4,5% de molibdênio, 0,1 a 0,3% de nitrogênio e 0,02 a 0,03% de carbono. Esta classificação contempla as ligas conhecidas como *lean* duplex (S32304 e S32404), pois possuem uma menor quantidade de elementos de liga, são ligas mais enxutas em termos de composição química, bem como menor resistência à corrosão. A liga padrão designada

como 2205 (S31803 e S32205) é a liga de aço inoxidável duplex dominante neste mercado. E as ligas classificadas como superduplex (S32520 e S32750), às quais são indicadas para ambientes mais agressivos, pois possuem uma quantidade maior de elementos de liga. Na tabela 3.1 também está incluída esta classificação, apresentando alguns exemplos destes aços inoxidáveis, bem como, suas respectivas faixas de composição química. [11-12]

TABELA 3.1 – Classes de alguns exemplos de ligas de aços inoxidáveis duplex trabalhadas, a classificação é baseada na UNS (*Unified Numbering System*).

Classificações		Elemento de Liga (porcentagem em massa)									
		C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N
Ligas <i>Lean</i> Duplex	UNS S32304 (2304)	0,03	0,04	0,04	1	2,5	3,0- 5,5	21,5- 24,5	-	0,05- 0,60	0,05- 0,20
	UNS S32404 (Uranus 50)	0,04	0,01	0,03	1	2	5,5- 8,5	20,5- 22,5	2,0- 3,0	1,0- 2,0	0,2
Liga Padrão	UNS S31803 (2205)	0,03	0,02	0,03	1	2	4,5- 6,5	21,0- 23,0	2,5- 3,5	-	0,08- 0,20
Ligas Superduplex	UNS S32520 (Uranus 52N+)	0,03	0,02	0,035	0,8	1,5	5,5- 8,0	24,0- 26,0	3,0- 5,0	0,50- 3,00	0,20- 0,35
	UNS S32750 (2507)	0,03	0,02	0,035	0,8	1,2	6,0- 8,0	24,0- 26,0	3,0- 5,0	0,5	0,24- 0,32

Fontes: adaptado de [1], [13] e [14].

### 3.1.3 Função dos elementos de liga

Cada elemento de liga possui determinada influência sobre a microestrutura e propriedades da liga. O principal elemento de liga presente em aços inoxidáveis é o cromo, o seu principal objetivo é aprimorar a resistência a corrosão localizada, por meio da formação de um filme passivante complexo de oxi-hidróxido de cromo. Este filme possui a característica de estabilidade química e mecânica, se comparada com os filmes formados por óxidos e hidróxidos de ferro. Entretanto, a formação desta camada passivadora é limitada pela disponibilidade de cromo no material, pois se o cromo estiver ligado na forma de intermetálicos, como por exemplo, fase sigma, ocorrerá um empobrecimento de cromo próximo ao intermetálico, ocasionando corrosão localizada. [1-3, 10-12]

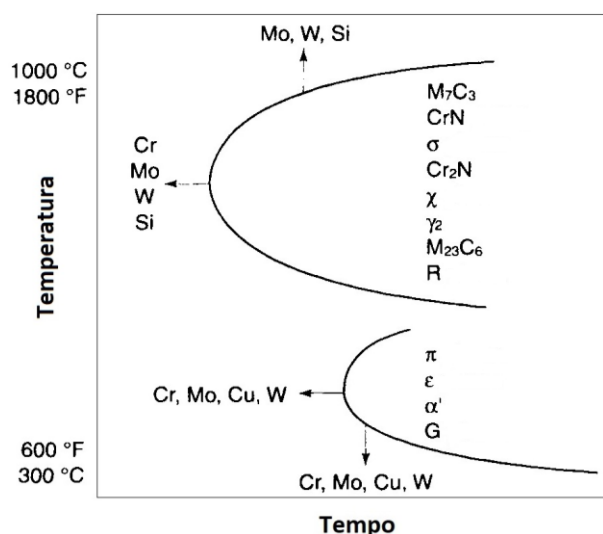
Conforme citado anteriormente, o cromo e outros elementos de liga, são estabilizadores da ferrita, variando o efeito dependendo do elemento. Várias equações foram descritas para mensurar este efeito estabilizador da ferrita, que denomina-se cromo equivalente, a equação 3.1 apresenta uma destas equações, que é a mais utilizada para aços inoxidáveis duplex. [1, 10-11]

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 0,7x \%Nb \quad (3.1)$$

A inclusão de molibdênio está relacionada à resistência a corrosão por frestas e por *pitting*, conforme foi destacado na equação 1.1, relacionada a PRE. A inclusão do

molibdênio promove uma melhor estabilidade do filme passivador, suprimindo sítios ativos por meio da formação de uma camada de oxi-hidróxido e/ou íon molibdato. Recomenda-se uma quantidade de 3% de molibdênio em aplicações sujeitas a água do mar, em alta temperatura. Entretanto para limites acima de 4% de molibdênio, a precipitação de fase sigma será intensificada, inclusive adentrado a faixa de processamento de trabalho a quente, ou seja, acima de 1.000°C. Na figura 3.1 é apresentado um gráfico esquemático da influência de determinados elementos de liga sobre o início de transformações de fases secundárias em aços inoxidáveis duplex. [1, 10-11]

Figura 3.1 – Gráfico esquemático do efeito de elementos de liga na precipitação de fases secundárias em aços inoxidáveis duplex.



Fonte: adaptado de [1].

Em contrapartida, a estabilização da austenita é obtida pela inclusão de determinados elementos que estão dispostos na equação 3.2, a qual apresenta a equação de níquel equivalente. Para que a quantidade de ferrita permaneça entre 40% e 60%, é necessário que a austenita seja estabilizada com os elementos designados nesta equação. Deste modo, o nível de inclusão de níquel em aços inoxidáveis duplex está ligado diretamente ao teor de cromo, balanceando a proporção das fases na microestrutura duplex. [1, 10-11]

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35x \%C + 20x \%N + 0,25x \%Cu \quad (3.2)$$

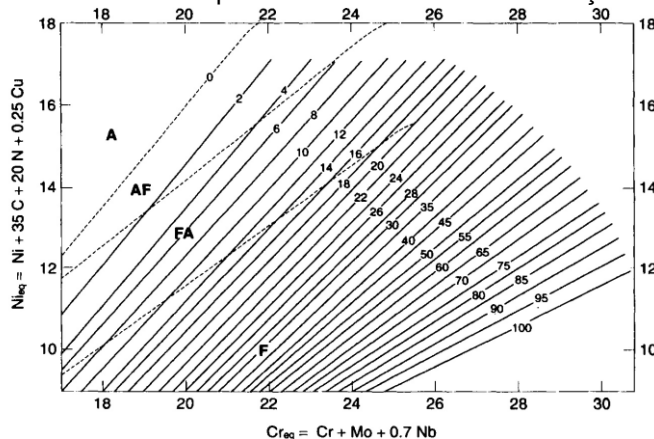
Uma quantidade excessiva de níquel, proporcionará uma quantidade de austenita acima de 50%, em consequência deste fato, a ferrita restante será muito enriquecida com os elementos cromo e molibdênio. Sendo assim, terá uma probabilidade maior de precipitação de fases indesejáveis na ferrita, em uma ampla faixa de temperaturas (650 a 950°C). Deste

modo, o níquel possui um efeito direto sobre a resistência a corrosão dos aços inoxidáveis duplex. Sendo assim, pode-se destacar como uma importante função do níquel, a de realizar o particionamento de elementos de liga nestes aços. [1, 10-11]

Anton Schaeffler foi um dos pioneiros a estudar a equivalência dos elementos de liga em aços inoxidáveis, de forma empírica, para uma predição das possíveis fases que estariam presentes na microestrutura. Seus trabalhos datam da década de 40 e muitos pesquisadores posteriores avançaram seus estudos sob as bases do conhecido diagrama de Schaeffler. Seus estudos foram preparados sob a perspectiva para materiais soldados. O principal objetivo em se analisar este diagrama, é determinar a quantidade aproximada de ferrita que é obtida em uma determinada liga de aço inoxidável. Contudo para se utilizar este método, deve-se converter os elementos estabilizadores da ferrita em equivalentes de cromo, bem como os elementos estabilizadores da austenita em equivalentes de níquel, conforme demonstrado nas equações 3.1 e 3.2. [1, 13, 15]

Todavia, verificou-se que o diagrama de Schaeffler não é eficiente quando se trata de microestruturas duplex, deste modo outros diagramas foram propostas, chegando no diagrama WRC-1992 (figura 3.2). Este diagrama apresenta concordância em aplicações reais. Porém, para teores de nitrogênio relativamente baixos (menores que 0,19%) e altos (acima de 0,26%), os valores FN (número de ferrita) são superestimados e subestimados, respectivamente. Para minimizar este efeito, pode-se aplicar um fator para o nitrogênio, conforme apresentado por DeLong em 1956 ou considerar a taxa de resfriamento. Mas mesmo assim, o diagrama WRC-1992 é o mais recomendado para uma primeira estimativa das quantidades de fases presentes na ligas de aços inoxidáveis duplex, lembrando que esta análise, por meio deste diagrama, é mais adequada para o processo de soldagem, do que fundição propriamente dita. [1]

Figura 3.2 – Diagrama WRC-1992: previsão de FN em soldas de aços inoxidáveis duplex.



Fonte: adaptado de [1].

Ao considerar o diagrama WRC-1992, a previsão do número de ferrita (FN) é mais precisa para as composições de solda que caíam entre os limites das linhas FN, as quais estão entre 0 e 100 FN, as quais estão desenhadas neste diagrama. Como os limites do diagrama foram determinados por uma extensão de um banco de dados, a extensão das linhas poderá resultar em previsões incorretas. [1]

O elemento de liga nitrogênio possui uma ampla funcionalidade nos aços inoxidáveis duplex, tais como: aumentar a resistência a corrosão por *pitting* e por fresta, aumentar o teor de austenita e aumento de resistência mecânica. O aumento de resistência à corrosão pelo nitrogênio se processa da seguinte forma: em uma passivação por longo tempo em solução ácida, foi observado que o nitrogênio se concentra na superfície, impedindo que a dissolução do metal atinja níveis elevados. Isto ocorre, pois o nitrogênio possui uma natureza inibitória, pois se combina com íons de hidrogênio, formando íons amônio. Sendo que esta reação é catódica, a qual é muito lenta, permitindo equilibrar a dissolução do metal (reação anódica), proporcionando um aumento de resistência à corrosão. A tabela 3.2 apresenta valores típicos de PRE para alguns aços inoxidáveis duplex selecionados, os valores são obtidos por meio da equação 1.1. [1, 10-11]

TABELA 3.2 – Valores típicos de PRE para alguns aços inoxidáveis duplex (equação 1.1).

<b>Classificação</b>	<b>UNS</b>	<b>Valores típicos de PRE</b>
Ligas <i>Lean</i>	S32304 (2304)	25
	S32404 (Uranus 50)	31
Liga Padrão	S31803 (2205)	35
	S32520 (Uranus 52N+)	41
Ligas Superduplex	S32750 (2507)	41

Fonte: adaptado de [1].

O nitrogênio também atua estabilizando a microestrutura duplex da liga, pois evita a precipitação de fases indesejáveis como sigma e chi, reduzindo a partição de cromo. Conforme citado anteriormente, o nitrogênio é um forte estabilizador da austenita (equação 3.2). Na tabela 3.1, observa-se que o teor de nitrogênio é superior para os aços inoxidáveis superduplex, a razão disto é a maior quantidade de outros elementos de liga, principalmente cromo. Adições de elementos de liga intersticiais, como nitrogênio e carbono, aumentam a resistência mecânica por solução sólida intersticial. Contudo, de modo geral, a presença de carbono é indesejável em aços inoxidáveis pois promove sensitização, sendo assim o nitrogênio terá preferência ao invés do elemento carbono para aumento de resistência mecânica. [1, 10-11]

A inclusão do elemento de liga manganês, em aços inoxidáveis duplex proporciona um aumento na resistência à abrasão e ao desgaste, bem como, propriedades de tração sem perda da ductilidade. O manganês possui a capacidade de aumentar a solubilidade do



nitrogênio, minimizando a formação de gás nitrogênio ( $N_2$ ). Todavia, adições superiores a 3% e 6% (de manganês), para teores de nitrogênio de 0,1% e 0,23%, respectivamente; diminuem a temperatura crítica de *pitting*, possivelmente devido a formação de inclusões de MnS, que atuam como agentes de nucleação para o pites. O manganês é tido como estabilizador da austenita para aços inoxidáveis austeníticos, contudo para o aços inoxidáveis duplex, o manganês tem pouco efeito no equilíbrio das fases, para os teores encontrados na tabela 3.1. Sendo assim, apesar de o manganês ser um elemento austenitizante, o mesmo não foi contemplado na equação 3.2. [1, 11]

Um teor baixo de cobre (vide tabela 3.1) é benéfico para diminuir as taxas de corrosão em meios contendo ácido sulfúrico e/ou ácido clorídrico. Entretanto, para teores acima de 2% de cobre, o nível de ductilidade a quente dos aços inoxidáveis duplex diminui, pois leva a um endurecimento por precipitação. O elemento silício, também em adições controladas, pode propiciar um aumento da resistência à corrosão em meios com ácido nítrico, bem como resistência à oxidação em altas temperaturas. Todavia o silício é considerado como um favorecedor para a formação da fase sigma em aços inoxidáveis duplex, deste modo a quantidade máxima recomendada é de 1%. [1, 11]

Conforme descrito anteriormente, o teor de carbono deve ser estritamente controlado em aços inoxidáveis duplex, com uma quantidade máxima de 0,03 ou 0,04%; com objetivo de evitar a formação de carbeto de cromo, exaurindo a matriz em cromo, causando corrosão por *pitting* e corrosão intergranular. As quantidades de enxofre e fósforo devem ser controladas, mas não retirados em sua totalidade. Pois a presença de enxofre facilita a penetração do cordão de solda. Os níveis de carbono e enxofre podem ser controlados por meio de processos como AOD (descarburização por argônio/oxigênio) e VOD (descarburização por vácuo/oxigênio), enquanto que o teor de fósforo pode ser reduzido durante o processo de fusão. [1]

### 3.2 PRECIPITAÇÃO DE FASES SECUNDÁRIAS

Invariavelmente, muitos aços inoxidáveis serão utilizados ou expostos em altas temperaturas, no contexto do tema de precipitação de fases indesejáveis ou fases secundárias, temperaturas superiores a 400°C serão consideradas altas temperaturas. Deste modo, os processos termicamente ativados, tais como difusão, nucleação e crescimento de novas fases serão possibilitados pela energia térmica. A precipitação de tais fases é indesejável, pois há um impacto negativo nas propriedades da liga. [16-18]

Algumas destas fases são comuns em todas as classes de aços inoxidáveis, como por exemplo, o carbeto complexo do tipo  $M_{23}C_6$ . Enquanto que uma fase rica em cromo, de

estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, conhecida como  $\alpha'_{Cr}$  pertence somente às classes ferrítica, martensítica e duplex (somente na ferrita). A tabela 3.3 lista as principais fases que podem ser encontradas em aços inoxidáveis, bem como suas principais características. Entretanto, deve-se atentar às composições e parâmetros de rede apresentados, pois os mesmos podem variar dependendo da composição química da liga, bem como as condições sob as quais o material estava sujeito. [16-18]

TABELA 3.3 – Possíveis fases presentes em aços inoxidáveis e suas principais características.

Fases		Célula Unitária	Átomos por Célula	Parâmetros de Rede (nm)	Sistemas (Composição)
<b>Metálicas</b>	Ferrita - $\delta$	CCC	2	0,286-0,288	Fases metálicas (sistema Fe-Cr-Ni) com elementos de liga
	Alfa Linha - $\alpha'_{Cr}$	CCC	2	0,286-0,288	
	Austenita - $\gamma$	CFC	4	0,358-0,362	
<b>Intermetálicas</b>	Sigma - $\sigma$	Tetragonal	30	a = 0,87-0,92 c = 0,455-0,48	Fe-Cr, Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Mo-Ni
	Chi - $\chi$	CCC	58	a = 0,881-0,895	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub> , Fe-Cr-Ni-Mo, Fe-Cr-Ni-Ti.
	Laves - $\eta$	Hexagonal	12	a = 0,473-0,483 c = 0,772-0,786	(Fe,Cr,Ni) <sub>2</sub> (Nb,Mo,Si,Ti)
	G	CFC	116	a = 1,115-1,112	Ni <sub>16</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> , Ni <sub>16</sub> Ti <sub>6</sub> Si <sub>7</sub> , Ti <sub>6</sub> Ni <sub>12</sub> Si <sub>10</sub>
	R	Hexagonal	53 (159)	a = 1,090 c = 1,934	Fe <sub>22</sub> Mo <sub>18</sub> Cr <sub>13</sub>
	Mu - $\mu$	Romboédrica	13	a = 0,4762 c = 2,5015	(Fe,Co) <sub>7</sub> (Mo,W) <sub>6</sub> (Cr,Fe) <sub>7</sub> (Mo) <sub>2</sub> (Cr,Fe,Mo) <sub>4</sub>
<b>Carbetos</b>	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	CFC	116	a = 1,057-1,068	M = Cr, Fe, Mo
	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Pseudo Hexagonal	40	a = 1,398 c = 0,4523	M = Cr, Fe
	MC	CFC	8	a = 0,413-0,469	M = Ti, Nb, V
	M <sub>6</sub> C	CFC	112	a = 1,085-1,128	M = Fe, Mo, Nb, Cr
<b>Nitretos</b>	MN	CFC	8	a = 0,409-0,457	M = Cr, Zr, Ti, Nb, V
	M <sub>2</sub> N	Hexagonal	9	a = 0,478-0,480	M = Cr, Fe
	Fase Z	Tetragonal	6	a = 0,3037 c = 0,7391	CrNNb
<b>Boretos</b>	M <sub>2</sub> B	Ortorrômbica	48	a = 1,4585 b = 0,7331 c = 0,4223	(Cr,Fe)B
	M <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	Tetragonal	10	a = 0,5807 c = 0,3142	FeMo <sub>2</sub> B <sub>2</sub>
<b>Sulfetos</b>	M <sub>4</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Hexagonal	8	A = 0,320-3,39 c = 1,118-1,210	Ti <sub>4</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Zr <sub>4</sub> C <sub>2</sub> S <sub>2</sub>

Fontes: adaptado de: [16] e [19].

A performance dos aços inoxidáveis é afetada pela precipitação de fases indesejáveis por meio dos mecanismos explicados no decorrer do presente texto. Os

carbeto de cromo e/ou molibdênio, por exemplo, tendem a se formar nos contornos de grãos, promovendo uma diminuição na quantidade destes elementos de liga substitucionais na matriz. Isto causa uma menor disponibilidade destes elementos para formarem os filmes de passivação e proteção contra a corrosão. O fenômeno de perda de resistência a corrosão causada pela precipitação de carbeto em aços inoxidáveis, é conhecido como sensitização. [16-17]

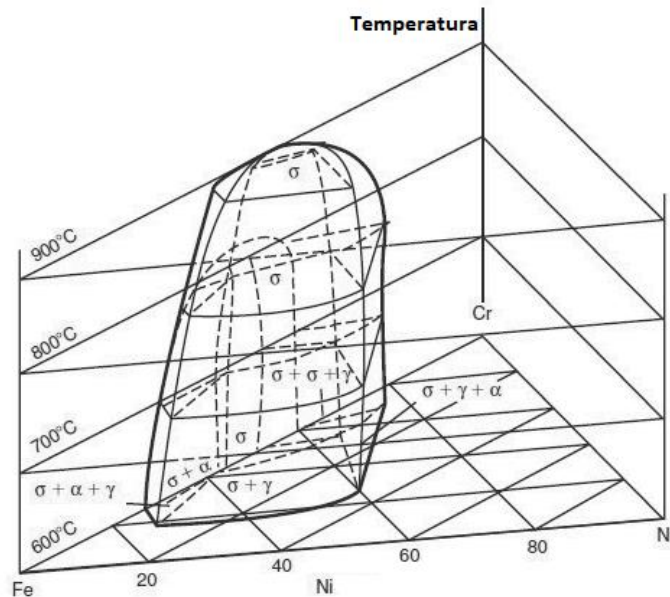
A formação de  $\alpha'_{Cr}$  (alfa linha) fragiliza os aços inoxidáveis duplex e este fenômeno é conhecido como fragilização de 475°C. A precipitação de fases intermetálicas como sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ) também causam redução na tenacidade e resistência à corrosão devido, a mecanismos semelhantes ao que acontece com os carbeto. Além disto, se o tempo e a temperatura de exposição da liga forem o suficiente, estas partículas indesejáveis crescerão e terão uma morfologia semelhante a uma rede interconectada, próximos aos contornos de grão, propiciando um caminho preferencial para trincas, deste modo a tenacidade à fratura do material diminui drasticamente. [16-17]

Nos próximos tópicos serão apresentados com mais detalhes as principais fases secundárias, que precipitam em aços inoxidáveis duplex, bem como as suas temperaturas de precipitação, cinéticas de nucleação e crescimento, morfologias, composição química e efeitos nas ligas.

### 3.2.1 Fase sigma ( $\sigma$ )

A fase sigma ( $\sigma$ ) é considerada a fase secundária mais danosa que precipita em aços inoxidáveis duplex. Isto se deve a: diminuição na resistência à corrosão, redução acentuada da tenacidade e rápida cinética de precipitação e crescimento. Quando estas ligas são soldadas ou aplicadas em temperaturas altas, esta fase tende a precipitar. A fase sigma afeta diretamente a dureza do material (900 a 1.000 Vickers), pois este intermetálico é extremamente duro e frágil, se comparado com a matriz composta de ferrita e austenita. A fase sigma tem um comportamento paramagnético. A faixa de temperatura que propicia a precipitação de fase sigma está entre 600°C até temperaturas próximas de 1.000°C, conforme está apresentado na figura 3.3. Estudos realizados por FELLICIA [22], no aço inoxidável superduplex ASTM 2507, apresentaram que a fase sigma foi dissolvida em temperaturas de 1.065°C e 1.125°C, os tempos dos tratamentos térmicos foram de 15 e 30 minutos, pois houve formação da fase ferrita. [2, 20-29]

Figura 3.3 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni, de composição e temperatura. Destaque para a precipitação de fase sigma.



Fonte: adaptado de [2].

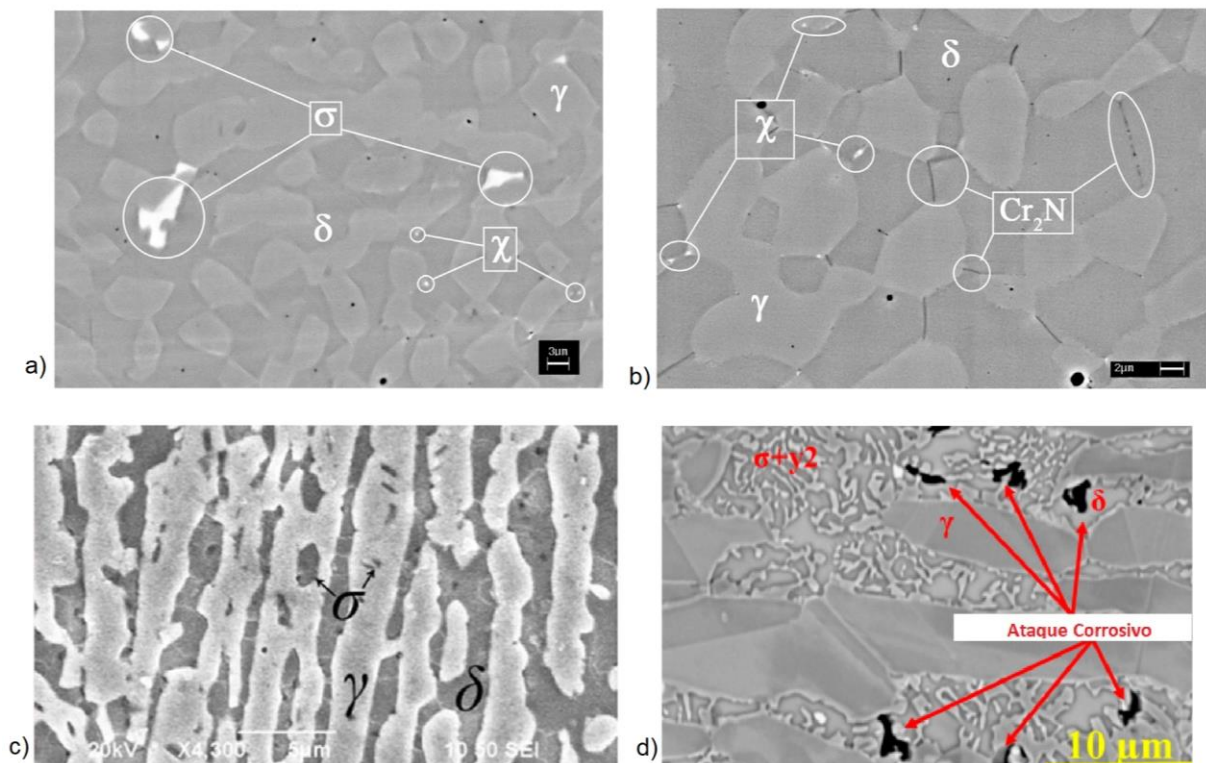
Com relação à composição química ou sistemas formadores da fase sigma, se destacam Fe-Cr e Fe-Cr-Mo, e em alguns casos o sistema Fe-Cr-Mo-Ni. Conforme está destacado na figura 3.3, há um volume relativamente grande de ocorrência de precipitação de fase sigma, combinando composição química e temperatura. A estrutura cristalina da sigma é formada por células unitárias tetragonais, com 30 átomos por célula. Os parâmetros de rede podem variar conforme a composição química da liga, temperatura e tempo, pelo qual o material foi submetido, em linhas gerais os parâmetros de rede variam para  $a = 0,87$  a  $0,92$  (nm) e  $c = 0,455$  a  $0,48$  (nm). [2, 5, 16-17, 20-29]

A formação de fase sigma se caracteriza por uma transformação no estado sólido, do tipo reação eutetóide, onde principalmente a ferrita ( $\delta$ ) se decompõe em sigma ( $\sigma$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ), conforme está na equação 3.3. [2, 5, 21, 24-25]



A morfologia de sigma pode variar desde um bloco fechado ou morfologia compacta (fig. 3.4.a e c) até uma forma semelhante a um coral (fig. 3.4.d). A figura 3.4 apresenta micrografias destacando a morfologia da fase sigma ( $\sigma$ ) e de outras fases secundárias, bem como os locais preferenciais para a nucleação destas. [2, 5, 21, 24-25]

Figura 3.4 – Morfologias e locais preferenciais de nucleação de fase sigma e outras fases. (a) S32205 tratado a 950°C/15 min. (b) S32205 envelhecido a 850°C/5 min. (c) Duplex envelhecido a 750°C/1.050 min. (d) Duplex tratado a 640°C, seguido por teste de corrosão.

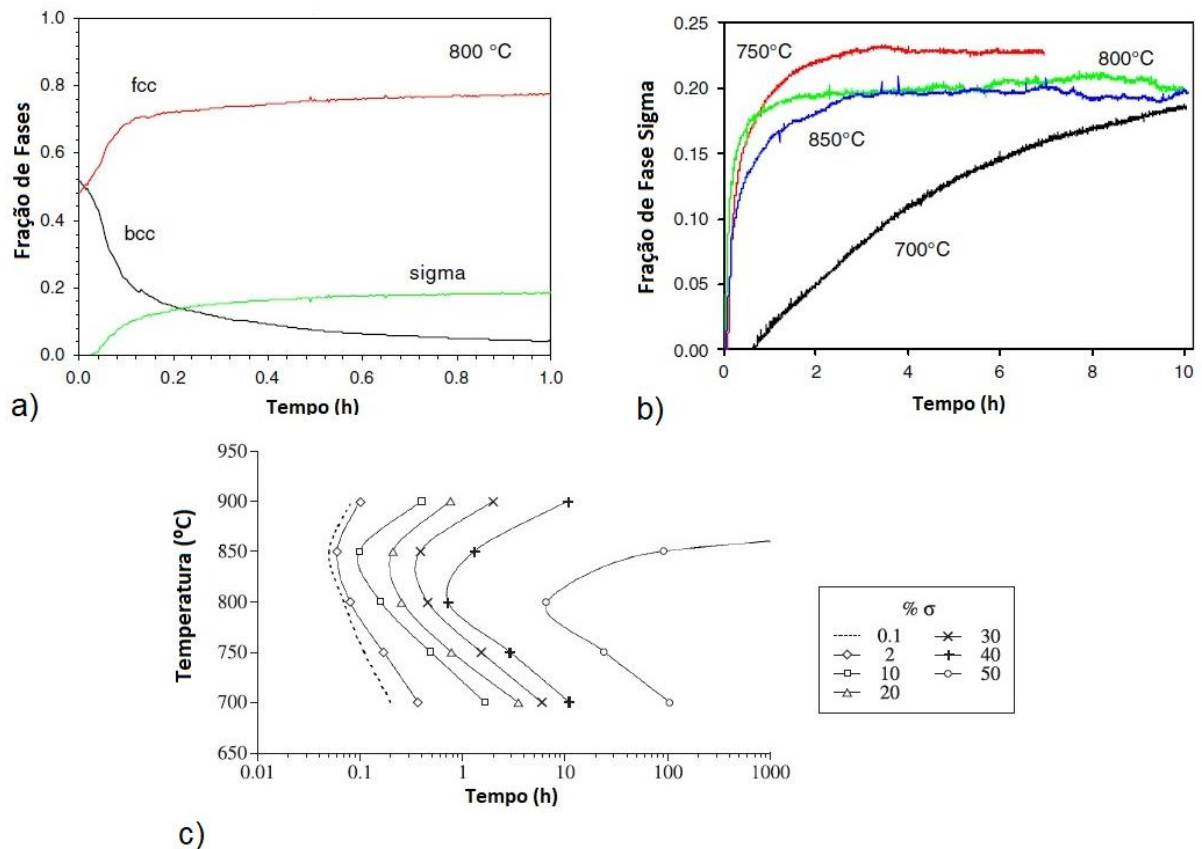


Fontes: adaptado de [5], [20] e [26].

A figura 3.4 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, mostrando morfologias e locais preferenciais de nucleação da fase sigma e outras fases. Na figura 3.4.a apresenta a liga S32205 tratada a 950°C/15 minutos, as manchas pequenas brancas são chi, as partículas mais grosseiras são sigma, a austenita está cinza claro e ferrita é cinza escuro. Na figura 3.4.b, está apresentada a liga S32205 envelhecida a 850°C/5 minutos, as manchas pequenas brancas são chi, as redes escuras entre os grãos de ferrita são nitretos, austenita (cinza claro) e ferrita (cinza escuro). Na figura 3.4.c, a amostra de duplex foi envelhecida a 750°C/1.050 min, resfriada em água. Na figura 3.4.d, a amostra duplex foi tratada a 640°C, em seguida foi realizado um teste de corrosão (ácido oxálico), com dissolução da ferrita e austenita secundária (anodos) ao redor de sigma (catodo), enquanto a austenita primária (catodo) fica protegida. [2, 5, 21-24, 27-28]

Conforme observado nas imagens da figura 3.4, os locais preferenciais para a nucleação de fase sigma, entre outras fases indesejáveis, são contornos de grão e pontos triplos entre os grãos, devido à alta energia dos mesmos, podendo estes ser interfaces ferrita-ferrita ou ferrita-austenita, com crescimento no sentido da ferrita, consumindo-a. A cinética para nucleação e crescimento de fase sigma é considerada rápida, pois esta fase pode iniciar sua precipitação em questões de minutos, como sugerem os gráficos da figura 3.5. [2, 5, 21-24, 27-28]

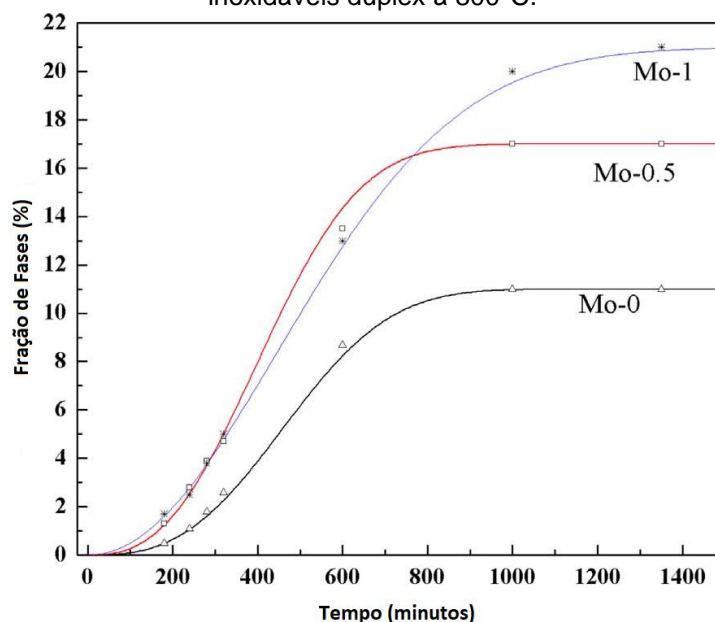
Figura 3.5 – Cinética de precipitação de sigma em aços inoxidáveis duplex. (a) variação de fração de fases em relação ao tempo em 800°C. (b) fração de sigma variando tempo e temperatura. (c) diagrama TTT, apresentando os tempos para certas frações de fase sigma.



Fontes: adaptado de [27] e [28].

Conforme mostrado na tabela 3.3, os sistemas ou composição química para a formação de fase sigma são compostos por Fe-Cr, Fe-Cr-Mo ou Fe-Cr-Mo-Ni. Ou seja, além dos elementos ferro e cromo serem fundamentais para a formação de sigma, um outro elemento é formador e aumenta a tendência em precipitar este intermetalíco, o qual é o molibdênio. O aumento de elementos de liga, propicia a formação das conhecidas ligas de aços inoxidáveis superduplex e recentemente os hiperduplex (UNS S32707), com o objetivo de aumentar a resistência à corrosão por meio da formação dos filmes passivantes, conforme apresenta a equação de PRE (equação 1.1). [26-29]

Figura 3.6 – Influência do teor de molibdênio sobre a cinética de precipitação de fase sigma, em aços inoxidáveis duplex à 800°C.



Fonte: adaptado de [26]

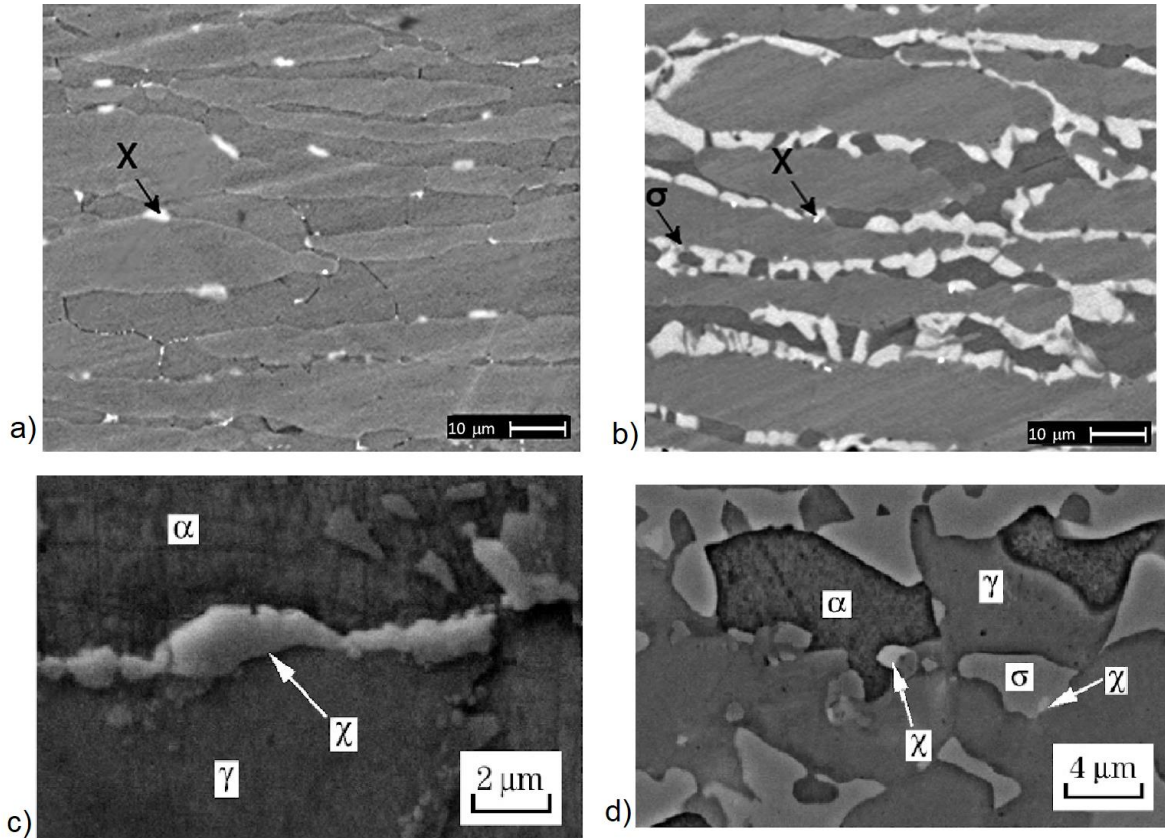
Todavia o aumento do teor de elementos de liga, tais como o molibdênio, cromo, nitrogênio, propicia o material a formar com maior facilidade as fases secundárias listadas na tabela 3.3 (vide sistemas ou composição química). O elemento de liga molibdênio aumenta a taxa de precipitação da fase sigma ( $\sigma$ ) na ferrita, bem como a quantidade em massa da mesma. A influência do teor de molibdênio sobre a cinética de precipitação de fase sigma, em aços inoxidáveis duplex, pode ser observada na figura 3.6, para ligas com 0%; 0,5% e 1% de molibdênio. [16, 26-29]

### 3.2.2 Fase chi ( $\chi$ )

Conforme apresentado na tabela 3.3, as principais características do composto intermetálico chi ( $\chi$ ), são: possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), com 58 átomos por célula unitária, e sua estequiometria é composta por:  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ , ou seja, é uma fase rica nos principais elementos ferritizantes, bem como formadores das camadas passivadoras: cromo e molibdênio. Há algumas semelhanças entre a fase chi e a fase sigma, ambas são intermetálicas compostas principalmente pelo sistema Fe-Cr-Mo, porém a fase chi poderá aparecer em sistemas quaternários como Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti. Assim como a fase sigma, a fase chi é frágil, diminuindo a tenacidade da liga, bem como retira os elementos responsáveis pela proteção contra corrosão. A faixa de temperaturas de precipitação da fase chi varia entre 700-900°C. Foi verificado que a fase chi é

antiferromagnética. A fase chi ( $\chi$ ) pode ocorrer em aços inoxidáveis duplex, austeníticos e ferríticos. [1, 16, 25, 30-32]

Figura 3.7 – Imagens obtidas por MEV. a) Amostra de 2507 envelhecida (850°C/5 min). b) Amostra de 2507 envelhecida (850°C/35 min). c) Amostra de 2205 envelhecida (850°C/15 min). d) Amostra de 2205 envelhecida (850°C/4horas).

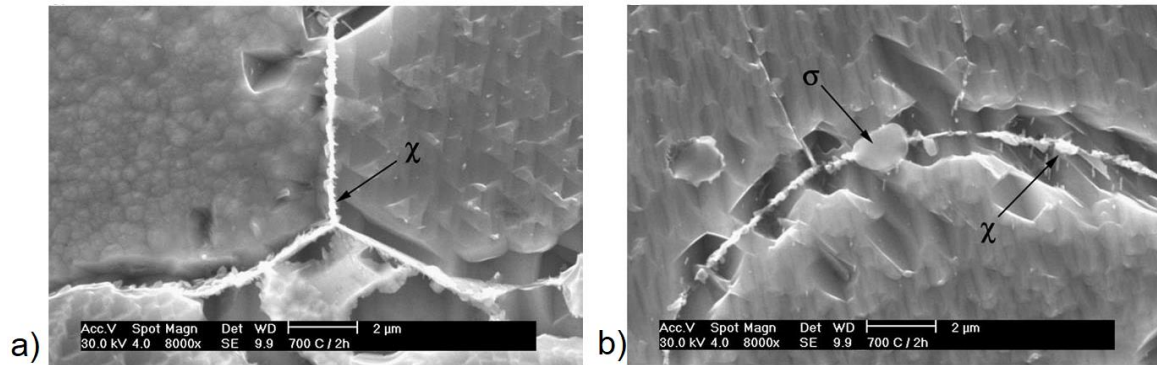


Fontes: adaptado de [30] e [31].

Geralmente, a precipitação de intermetálicos em aços inoxidáveis duplex ocorre na seguinte sequência: primeiramente forma-se a fase chi, seguida pela precipitação de fase sigma. Se o tempo do envelhecimento aumentar, a fase chi tende a se transformar em fase sigma, a qual é uma fase de equilíbrio (estável), enquanto chi possui um caráter metaestável. A fase chi inicia sua nucleação nos contornos de grão ferrita-ferrita, enquanto a sigma nucleia-se preferencialmente nos contornos ferrita-austenita, crescendo consumindo a ferrita, simultaneamente a austenita secundária também é formada por meio de uma reação eutetóide (equação 3.3) e a sigma também pode precipitar em contornos ferrita-ferrita. A figura 3.7 apresenta imagens com partículas de fases chi e sigma precipitadas em aços inoxidáveis duplex, onde pode-se observar os locais e as morfologias de tais fases secundárias. [25, 30-33]



Figura 3.8 – Imagens obtidas por MEV de UNS S31803 (ASTM 2205), tratado a 700°C/2 horas, resfriado em água. a) destaque para a fase chi precipitada entre os grãos ferríticos. b) destaque para a diferença de contrastes entre a fase chi e a fase sigma.



Fonte: Adaptado de [33].

A identificação e diferenciação entre as fases intermetálicas sigma e chi, pode ser realizada por meio de uma combinação de técnicas. Primeiramente, com obtenção de imagens por elétrons retroespalhados em microscópio eletrônico de varredura, esta técnica é capaz de contrastar as fases por meio do peso atômico dos elementos de liga. Quanto maior for a quantidade de elementos liga com maior peso atômico, mais brilhante será a imagem da fase. Como a fase chi é a mais rica em molibdênio, as suas partículas serão mais claras ou mais brilhantes que as fases sigma, ferrita, austenita e austenita secundária, conforme apresenta as imagens da figura 3.8. [33]

TABELA 3.4 – Composição química, obtida por EDS, de cada fase de um aço inoxidável duplex UNS S31803 (ASTM 2205), tratado a 750°C por 1 hora.

Fase	Si	Mo	Cr	Mn	Fe	Ni
Austenita - $\gamma$	0,4 ± 0,1	3,1 ± 0,1	23,6 ± 0,1	1,3 ± 0,1	61,7 ± 0,1	7,6 ± 0,1
Ferrita - $\delta$	0,5 ± 0,1	4,8 ± 0,1	27,3 ± 0,1	1,1 ± 0,1	59,8 ± 0,1	4,7 ± 0,1
Chi - $\chi$	1,1 ± 0,1	10,6 ± 0,7	24,3 ± 0,9	1,8 ± 0,5	59,5 ± 0,5	4,2 ± 0,4
Sigma - $\sigma$	0,8 ± 0,1	6,8 ± 0,7	29,5 ± 2,6	1,8 ± 0,1	53,5 ± 0,7	5,6 ± 0,4
Austenita Secundária - $\gamma_2$	0,44 ± 0,15	2,8 ± 0,5	22,4 ± 1,0	2,3 ± 0,2	65,2 ± 0,8	6,9 ± 0,4

Fonte: adaptado de [33].

Em equipamentos de MEV que possuem detector de EDS acoplado, é possível diferenciar a composição química das fases presentes. Na tabela 3.4 é apresentado o particionamento de elementos de liga, obtido por EDS para uma liga de aço inoxidável duplex UNS S31803 (ASTM 2205). Verificou-se que a fase mais clara (fase chi), possui maior teor de molibdênio, se comparado com as fases mais escuras como sigma, austenita e ferrita. A fase identificada como sigma, pela sua morfologia, contraste e composição química, possui maior teor de cromo que todas as outras fases identificadas. Nota-se

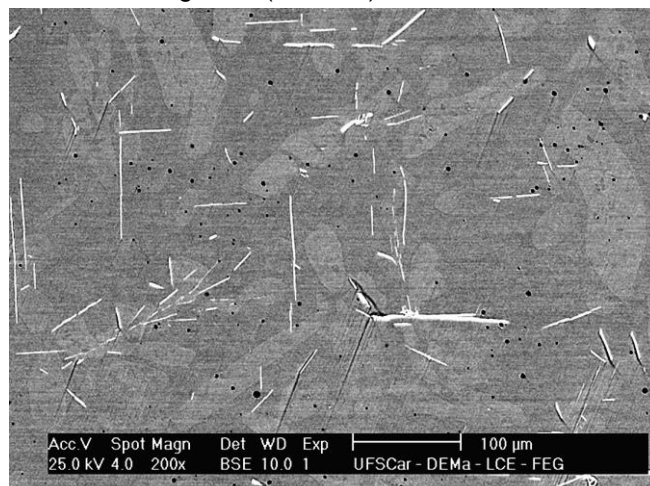
também, que a austenita secundária possui uma quantidade menor de elementos de liga (cromo, molibdênio e nitrogênio), se comparada à austenita primária. [33]

### 3.2.3 Fase Laves ( $\eta$ )

A fase intermetálica conhecida por Laves ( $\eta$ ), conforme apresentada na tabela 3.3, possui estrutura cristalina hexagonal com 12 átomos por célula unitária, bem como seus parâmetros de rede podem variar assim:  $a = 0,473-0,483$  nm /  $c = 0,772-0,786$  nm. A fase Laves geralmente se precipita em pequenas quantidades, em temperaturas entre  $550-650^{\circ}\text{C}$ , após várias horas de exposição. Estas partículas podem ser encontradas tanto em sítios intergranulares, como intragranulares. Os sistemas ou composições químicas encontrados para a fase Laves são:  $(\text{Fe, Cr, Ni})_2(\text{Nb, Mo, Si, Ti, W})$ . Como a fase Laves é rica em molibdênio, reduz a resistência a corrosão por *pitting* (equação 1.1). Todavia, as partículas que precipitam nos contornos de grão (região intergranular) contém maior teor de molibdênio (40%) se comparado com as regiões intragranulares (35%), a corrosão por pites poderá ser acentuada nos contornos de grão. [1, 16, 19, 34]

Uma das razões na precipitação de fase Laves em aços inoxidáveis duplex, ferríticos e superferríticos, está atrelada à participação do elemento de liga nióbio. As funções do nióbio em aços inoxidáveis são: estabilizar a ferrita (equação 3.1), ter grande influência na transformação das fases dos aços inoxidáveis austeníticos-ferríticos, promover refinamento de grão e aumentar a resistência mecânica por solução sólida. A fase Laves desestabiliza o efeito ferritizante do nióbio, além de reduzir o teor de cromo e molibdênio ao seu redor, diminuindo a resistência à corrosão. A morfologia destes precipitados é formato de agulha, conforme apresentado na figura 3.9, sendo concentradores de tensão e fragilizantes. [34-35]

Figura 3.9 – Imagem (MEV) - aço inoxidável austenítico-ferrítico modificado com 0,5% de nióbio, fase Laves com morfologia semelhante às agulhas (brancas), recozido a  $1.050^{\circ}\text{C}$ , o ataque com Beraha.



Fonte: adaptado de [34].

O crescimento da fase Laves será interrompido, primeiramente pelo esgotamento dos elementos de liga formadores dela, como nióbio e molibdênio, da região da matriz ao redor da partícula formada. Bem como, pela presença da fase sigma, que também precipita na região dos contornos de grãos, porém em maior quantidade, devido a maior disponibilidade dos seus elementos constituintes (ferro, cromo, possivelmente molibdênio e níquel). Isto é, há uma concorrência na formação das fases sigma e Laves enquanto a liga está exposta a altas temperaturas. [34-35]

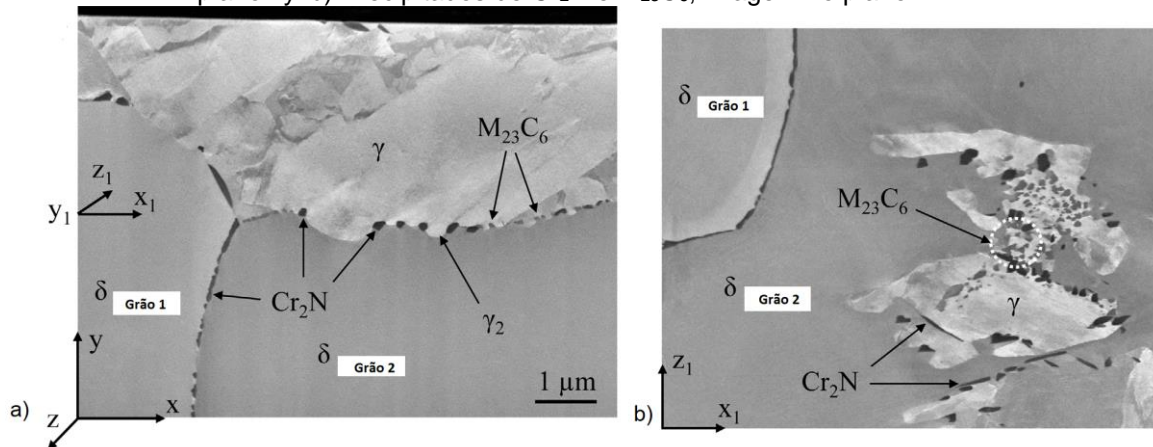
### 3.2.4 Nitretos e carbetos

Conforme abordado no item 3.1.3, o nitrogênio é inserido em aços inoxidáveis duplex para estabilizar a austenita, aumentar a resistência mecânica e promover uma maior capacidade de resistir à corrosão por *pitting*. Deste modo, a precipitação de nitretos nestas ligas, afetará negativamente tais propriedades. [1]

A solubilidade do nitrogênio é maior na austenita do que na ferrita, pois os interstícios na estrutura FCC são maiores do que na CCC, para um mesmo material. Contudo, em altas temperaturas, a solubilidade do nitrogênio aumenta na ferrita. Durante um resfriamento com uma taxa relativamente alta, a ferrita ficará supersaturada de nitrogênio, favorecendo a precipitação nos contornos de grão, de partículas de  $\text{Cr}_2\text{N}$  (estrutura cristalina hexagonal). A faixa de formação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  é de 700-950°C. Todavia, em situações em que ocorrem a soldagem, é possível a formação de um outro tipo de nitreto na zona termicamente afetada (ZTA):  $\text{CrN}$  (estrutura cristalina cúbica). [1]

A evolução microestrutural em um aço inoxidável duplex, como por exemplo ASTM 2101 estudado por MAETZ et al [36], durante a permanência em uma determinada temperatura, está diretamente relacionada ao fato de que tanto o tipo, quanto a morfologia do precipitado em questão, dependerá da natureza do contorno de grão, conforme foi visto nas seções anteriores (sigma, chi e Laves). Carbetos do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  com morfologia triangular tendem a se formar em interfaces austenita-ferrita, onde a ferrita rica em cromo encontra com a austenita rica em carbono, favorecendo a precipitação destes carbetos nestes contornos. Enquanto que nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) com formatos de bastão, precipitam em ambas as interfaces: austenita-ferrita e ferrita-ferrita, conforme apresentado na figura 3.4.b e na figura 3.10. [36]

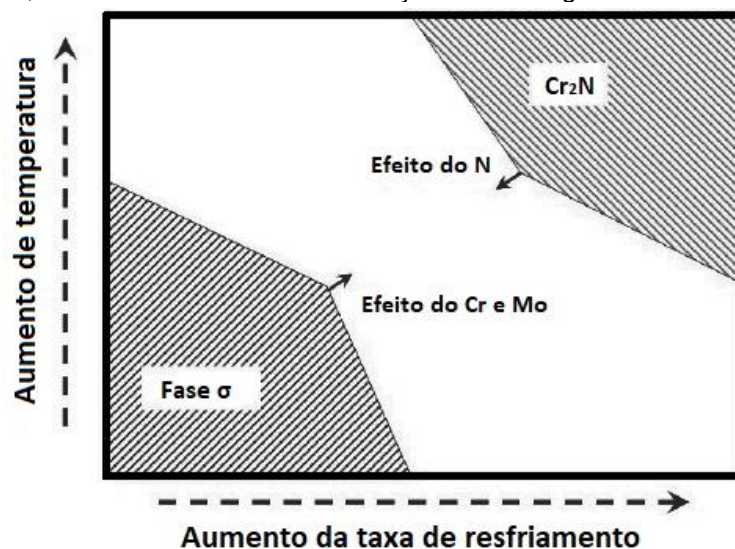
Figura 3.10 – Aço ASTM 2101, envelhecida a 690°C/10 horas. a) precipitados de  $\text{Cr}_2\text{N}$  em contornos ferrita-ferrita e ferrita-austenita e carbeto  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  em contornos austenita-ferrita, imagens obtidas no plano xy. b) Precipitados de  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , imagem no plano xz.



Fonte: adaptado de [33].

Outro fator importante na precipitação de nitretos em aços inoxidáveis duplex é a quantidade de determinados elementos de liga, aliada aos tratamentos térmicos, podendo propiciar a precipitação de uma fase secundária ou outra. Conforme visto anteriormente, os elementos de liga cromo e molibdênio são formadores da fase sigma, e conseqüentemente, quanto maiores seus teores, maior a probabilidade de formação de sigma. Enquanto que a presença de nitrogênio inibe a formação de sigma e pode propiciar a precipitação de nitreto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). Todavia, há uma condição que seria o ideal para se trabalhar, evitando a formação de sigma e  $\text{Cr}_2\text{N}$ , controlando composição química, temperatura de exposição da liga e taxa de resfriamento, conforme está apresentado esquematicamente na figura 3.11. [2]

Figura 3.11 – Influência da composição química (cromo, molibdênio, nitrogênio), temperatura de exposição, taxa de resfriamento na formação de fase sigma e nitreto de cromo.



Fonte: adaptado de [2].

A cinética de precipitação das fases secundárias pode ser resumida da seguinte forma: primeiramente precipitam-se partículas de nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), em seguida a fase chi (a qual possui um teor alto de molibdênio) e por fim a fase sigma. Os precipitados de nitretos de cromo atuarão como agentes de nucleação para a fase chi, esta é consumida e transformada em fase sigma. A identificação e caracterização de nitretos de cromo em aços inoxidáveis pode ser realizada por uma combinação de técnicas, tais como imagens por MEV utilizando elétrons retroespalhados (contraste por peso atômico), por elétrons secundários (morfologia das partículas), WDS (microanálise química). [31]

TABELA 3.5 – Composições químicas obtida por WDS para precipitados de nitreto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) para alguns aços inoxidáveis duplex.

<b>Aço Inoxidável Duplex</b>	<b>Cromo (% massa)</b>	<b>Nitrogênio (% massa)</b>	<b>Ferro (% massa)</b>
ASTM 2101	65	10	bal.
ASTM 2304	62	11	bal.
ASTM 2205	61	10	bal.
ASTM 2507	65	12	bal.

Fonte: adaptado de [31].

A tabela 3.5 apresenta composições químicas obtida por WDS para precipitados, que PEZZATO et al [31] supunham ser de nitreto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) para os aços inoxidáveis duplex listados. Ao se comparar o teor de nitrogênio da tabela 3.5 (10 a 12%) com os valores da tabela 3.1 (0,05 a 0,32%), que são composições nominais de classificação destes aços, os pesquisadores concluíram que estas partículas caracterizadas por WDS seriam  $\text{Cr}_2\text{N}$ . [31]

A precipitação de carbeto em contornos de grão, em aços inoxidáveis, é denominada de sensibilização, onde a matriz fica com uma quantidade insuficiente dos elementos cromo e molibdênio para produzir as camadas de filmes protetores, causando corrosão intergranular, além de diminuir a tenacidade do material. Os principais tipos de carbeto que são propensos a se formar em aços inoxidáveis duplex são  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  e  $\text{M}_7\text{C}_3$ . O tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$  precipita entre 950-1.050°C, tende a ser encontrado em contornos ferrita-austenita, precipitação em aproximadamente 10 minutos e pode ser evitada por resfriamentos rápidos. Todavia, como as linhas atuais de aços inoxidáveis duplex contém teores de carbono inferiores a 0,02%, a sua formação é dificilmente notada. O carbeto do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  possui uma faixa de temperatura de precipitação que varia de 600-950°C e teores acima de 0,03% de carbono estão suscetíveis a sua precipitação, a sua cinética é rápida, menos de 1 minuto para seu aparecimento. [1, 16, 36-41]

### 3.2.5 Aspectos gerais de corrosão em aços inoxidáveis

A suscetibilidade à corrosão de aços inoxidáveis está atrelada à retirada de elementos químicos da matriz. Os elementos de liga estão particionados nas fases ferrita e austenita. Conforme o material é submetido a processos térmicos, as fases secundárias se precipitam e ocorrem mudanças no particionamento dos elementos químicos nas fases, como pode ser observado na tabela 3.6 que a quantidade de cromo e molibdênio diminuem na ferrita, conforme o tempo do tratamento térmico aumenta. Outro fator importante apresentado na tabela 3.6, é que a austenita secundária possui uma quantidade muito menor dos elementos cromo e molibdênio do que a austenita principal. [1-3, 39-41]

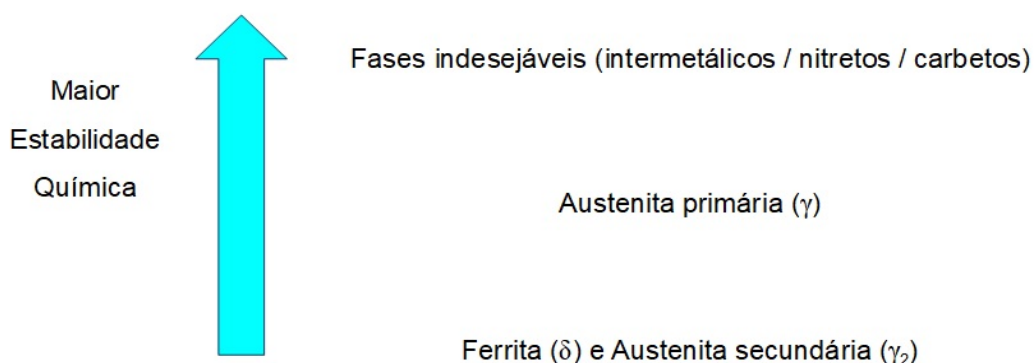
TABELA 3.6 – Coeficiente de partição dos principais elementos de liga das fases presentes no aço inoxidável UNS S82441, com tratamentos de envelhecimento a 700°C, com variação do tempo.

Tempo de Envelhecimento (h)	Principais Elementos de Liga	Massa (%)				
		Ferrita ( $\delta$ )	Austenita ( $\gamma$ )	Austenita Secundária ( $\gamma_2$ )	Sigma ( $\sigma$ )	Chi ( $\chi$ )
0	Cr	25,58	22,36	-	-	-
	Mo	2,41	0,52	-	-	-
	Ni	2,77	4,12	-	-	-
0,5	Cr	25,54	22,34	17,54	48,69	26,18
	Mo	2,31	0,51	2,04	4,26	15,72
	Ni	2,5	4,13	5,28	2,14	1,96
4	Cr	25,04	22,31	17,13	37,56	27,05
	Mo	2,14	0,49	1,97	5,26	13,67
	Ni	2,42	4,17	6,48	2,24	2,26
16	Cr	23,96	21,9	16,78	29	27,84
	Mo	1,88	0,45	1,72	5,53	10,55
	Ni	1,99	4,24	6,32	2,64	2,44
100	Cr	22,2	21,46	16,31	27,4	-
	Mo	1,65	0,41	1,47	5,5	-
	Ni	1,76	4,2	6,28	2,68	-

Fonte: adaptado de [41].

De modo geral, a austenita possui maior resistência à corrosão do que a ferrita, ficou evidenciado pela literatura que a ferrita está mais propensa a formação de fases secundárias. A nucleação destas fases se inicia em regiões de maior desordem (contornos de grão) ou em substratos como uma fase secundária nucleando sobre outra fase. Algumas considerações podem ser feitas, com relação à ferrita ser mais propensa à corrosão, bem como precipitação de fases secundárias: a difusão na ferrita é maior do que na austenita, a quantidade de elementos formadores de intermetálicos é maior na ferrita (tabela 3.6). Como a austenita secundária é escassa em elementos que promovem o filme passivador, a resistência à corrosão desta fase será baixa comparada com as outras fases. [1-3, 39-41]

Figura 3.12 – Célula galvânica complexa formada em aços inoxidáveis duplex.



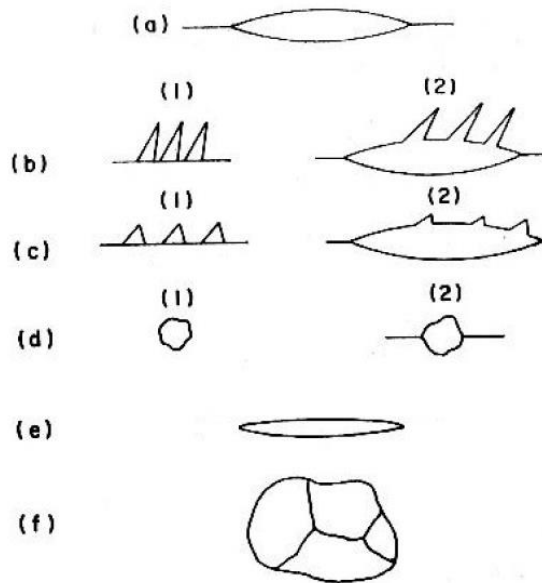
Fonte: o autor.

Deste modo, tem-se uma célula galvânica complexa formada nos aços inoxidáveis, conforme apresentado na figura 3.12, onde as fases ferrita ( $\delta$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ) serão as regiões anódicas que serão corroídas com maior facilidade, pois o filme protetor não é efetivo. A fase austenita primária ( $\gamma$ ) tem uma proteção contra a corrosão superior à ferrita e austenita secundária, contudo o coeficiente de partição é afetado, porém de maneira muito mais discreta (tabela 3.6), pode-se considerar que a austenita é um catodo nesta célula galvânica, porém para tempos prolongados de exposição em meios corrosivos, a austenita poderá ser afetada. E por fim, as fases secundárias como nitretos, carbetos e intermetálicos possuem uma estabilidade química maior, devido ao tipo de ligação química; sendo menos suscetíveis à corrosão, sendo os catodos com maior proteção. Verifica-se que a precipitação de fases secundárias em aços inoxidáveis duplex está estritamente relacionada à corrosão dos mesmos. [1-3, 39-41]

### 3.3 ASPECTOS GERAIS DE MORFOLOGIAS DE PARTÍCULAS PRECIPITADAS

Nas seções anteriores foram descritos aspectos das morfologias das partículas precipitadas, de forma simplificada. A seguir serão apresentadas as classificações de morfologias de Dubé [43] e a complementação por Aaronson [44-45], bem como resultados obtidos por Monlevade [42]. Este sistema de classificação será explicado na sequência, e na figura 3.13, encontra-se os desenhos esquemáticos de tais morfologias. [42-45]

Figura 3.13 – Morfologias de partículas precipitadas, classificação de Dubé e Aaronson.



Fonte: adaptado de [42-44].

a) Alotriomorfos: partículas que se nucleiam nas interfaces ou contornos de grão e crescem preferencialmente ao longo destas regiões (figura 3.13.a e 3.13.d<sub>2</sub>).

b) Placas laterais: estas partículas se caracterizam por possuírem uma estrutura longa nucleia-se em regiões de contornos de grão e crescem para o interior do grão, geralmente com um único plano de hábito. Estas placas laterais, ainda podem ser subdivididas da seguinte maneira:

- Placas laterais primárias: são nucleadas a partir do contorno de grão, apresentadas na figura 3.13.b<sub>1</sub>.
- Placas laterais secundárias: são placas que se nucleiam em um alotriomorfo de contorno de grão, esta morfologia pode ser observada na figura 3.13.b<sub>2</sub>.

c) Partículas serrilhadas ou dentes de serra: são partículas com formato triangular, quando observadas no plano de polimento, as quais também tem seu desenvolvimento nos contornos de grão, estas partículas podem ser subclassificadas deste modo:

- Primárias: iniciam-se nos contornos de grãos, figura 3.13.c<sub>1</sub>.
- Secundárias: nucleiam e crescem a partir dos alotriomorfos, que nuclearam-se, anteriormente nos contornos de grão, conforme estão apresentados na figura 3.13.c<sub>2</sub>.

d) Idiomorfos intragranulares: são partículas com morfologia próxima do formato equiaxial, as quais são nucleadas no interior dos grãos, estas partículas estão apresentadas nas figuras 3.13.d<sub>1</sub> e 3.13.f



e) Placas intragranulares: são placas e/ou agulhas que tem sua nucleação no interior dos grãos, conforme apresentado na figura 3.13.e. [42-45]

O presente trabalho, também tem por objetivo avaliar os aspectos morfológicos de partículas precipitadas de fases secundárias em um aço inoxidável superduplex, estes conceitos são utilizados para facilitar a identificação de quais fases foram precipitadas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 MATERIAL

O material metálico estudado e caracterizado no presente trabalho é o aço inoxidável superduplex, classificado como UNS S32750. Esta liga também é conhecida como ASTM 2507, 2507 ou Forta SDX 2507. No decorrer desta pesquisa, o mesmo será denominado UNS S32750, ASTM 2507 ou simplesmente 2507. Na tabela 4.1 é exposta a faixa de composição química aceitável para classificar este aço, de acordo com as referências citadas abaixo. O aço inoxidável duplex 2507 é proveniente do fabricante Outokumpu [8], na condição de laminado à quente, (temperatura na faixa de 1.200°C), com espessura de chapa de aproximadamente 10mm.

TABELA 4.1 – Composição química de amostra de aço inoxidável duplex UNS S32750 (ASTM 2507).

Material	Elementos de Liga (porcentagem em massa)									
	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N
UNS S32750 (ASTM 2507)	0,03	0,02	0,035	0,8	1,2	6,0- 8,0	24,0- 26,0	3,0- 5,0	0,5	0,24- 0,32

Fontes: adaptado de [1] e [14].

### 4.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### 4.2.1 Preparação das amostras

As amostras foram recebidas na forma de chapa, laminada à quente. Para usinagem das amostras utilizou-se uma máquina de corte, marca Techcut 4, com rotações de 350 a 450 RPM, com disco diamantado. Este equipamento está alocado nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (DEMA-UEPG). As amostras foram caracterizadas nas duas situações:

- Amostras no estado recebido, com caracterizações microestruturais nas três diferentes faces. Não foi realizado embutimento em resina;
- Amostras tratadas termicamente por envelhecimento, onde as condições do tratamento térmico serão expostas no decorrer deste texto. Contudo, somente uma face foi caracterizada. Estas amostras foram embutidas em resina condutora, da marca Akasel (Aka-Resin Phenolic SEM).

Tanto para amostras no estado recebido, como as amostras tratadas termicamente, foi utilizada preparação metalográfica com lixamento até gramatura #1500. Na próxima etapa foi realizado polimento mecânico manual com pasta diamantada (1µm), umidificando com álcool.

As amostras no estado recebido foram polidas em meio eletrolítico, com o seguinte eletrólito: 700 mL de álcool etílico + 120 mL de água destilada + 100 mL de butil glicol + 68 mL de ácido perclórico. A corrente elétrica utilizada pode variar de 0,8 A a 1,5 A e o tempo de exposição ao reagente de aproximadamente 10 segundos. O equipamento utilizado foi Buehler 4 – Electropolisher.

Contudo, durante o período de preparação metalográfica das amostras tratadas termicamente, o equipamento para polimento eletrolítico (Buehler 4 – Electropolisher) estava inoperante, devido a problemas técnicos. Deste modo, optou-se pelo polimento semiautomático no equipamento Buehler Auto Met 250 (Grinder-Polisher), com pasta diamantada (1 $\mu$ m).

Para as caracterizações de microscopia óptica, microdureza, microscopia eletrônica de varredura e EDS; o ataque foi realizado com Beraha II modificado (80 mL de água destilada + 40 mL de HCl + 4,8 g de bifluoreto de amônio + 1 g de metabissulfito de potássio), na capela. O tempo de ataque para as superfícies da amostra no estado recebido variou de 15 a 30 segundos, dependendo da área a ser analisada. O tempo de ataque para as amostras tratadas termicamente, foi de aproximadamente 10 segundos, para evitar um ataque excessivo.

Para realizar a quantificação de fases secundárias precipitadas após os tratamentos térmicos de envelhecimento, utilizou-se o método de contagem sistemática manual de pontos, de acordo com a norma ASTM E-562-19 [47]. As amostras tratadas termicamente foram submetidas a um novo processo de lixamento, polimento manual e polimento semiautomático, para a retirada dos filmes superficiais, promovidos Beraha II modificado. Em seguida, as amostras foram desembutidas para realizar ataque eletrolítico seletivo com solução de 10% de KOH (hidróxido de potássio), em outro equipamento, o qual foi montado com uma fonte (marca QJE, modelo QJ3003XIII) com de tensão/corrente, cuba de aço inoxidável, dentro da capela.

O ataque eletrolítico com KOH permite revelar a fase sigma, escurecendo-a, permitindo realizar a medição de sua fração volumétrica. A diferença de potencial aplicada foi de 10V, para atingir uma corrente elétrica de aproximadamente 3,3 A. Foram obtidas 20 imagens de áreas aleatórias de cada amostra envelhecida, por meio do microscópio ótico OLYMPUS – BX51, com combinação de lentes para promover um aumento de 200x. As imagens foram tratadas no *software* IMAGE PRO PLUS, e as medidas foram realizadas com uma malha quadrada de 100 pontos.

#### 4.2.2 Análise química e cálculo termodinâmico

Para a obtenção de composição química, há a disponibilidade no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG (C-LABMU), os seguintes equipamentos: EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), o qual está acoplado no microscópio eletrônico de varredura FEG (*Field Emission Gun*), da marca MIRA3 TESCAN; e WDS (*Wavelength - Dispersive X-ray Spectroscopy*), da marca Rigaku ZSX Primus II. [46]

Com os resultados da composição química (por meio de WDS), é possível realizar uma simulação de cálculo termodinâmico para obtenção de diagrama pseudo-binário e gráfico de fração de fases. Estes resultados foram obtidos por meio de simulação no *software* Thermocalc<sup>®</sup>, combinado com a base de dados TCFE9 dedicada a ligas ferrosas. Estas simulações foram realizadas pelo Dr. Alisson Kwiatkowski da Silva, Pesquisador de Pós-Doutorado no *Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH*. Por meio destes resultados, é possível estimar as faixas de temperatura propícias para a formação de fases secundárias, como sigma ( $\sigma$ ), Laves ( $\eta$ ) e nitreto de cromo do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$ .

#### 4.2.3 Difração de raios X

A caracterização por difração de raios X da amostra no estado recebido foi realizada em difratômetro da marca Ultima IV (Rigaku), instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários da UEPG. Os parâmetros utilizados nesta caracterização foram: radiação de cobre  $K\alpha$  com comprimento de onda de 1,5418 Å, onde foi utilizado filtro monocromático de níquel. A varredura utilizada foi no modo contínuo, com velocidade de 1°/minuto, com ângulo  $2\theta$  inicial de 30° e final de 120°. Os resultados obtidos foram refinados pelo método de Rietveld, com a integração das áreas abaixo dos quatro principais picos da ferrita e dos quatro principais picos da austenita.

#### 4.2.4 Tratamentos térmicos

Como o objetivo do presente trabalho foi o estudo da precipitação de fases secundárias em aços inoxidáveis duplex, foi realizado tratamento térmico de envelhecimento para tal. As temperaturas e os tempos selecionados estão expostos na tabela 4.2, os quais foram escolhidos com base nos gráficos de diagrama de fases obtido por Thermocalc (seção 4.2.2), bem como embasados na literatura científica referenciada no decorrer deste trabalho. A tabela 4.2 também apresenta a forma de identificação das amostras tratadas termicamente.

TABELA 4.2 – Tratamentos térmicos de envelhecimento para precipitação de fases secundárias.

Temperatura (°C)	Tempo					
	15 min.	30 min.	1 hora	2 horas	5 horas	10 horas
750	-	H1	I1	-	K1	L1
800	-	H2	I2	-	K2	L2
850	G3	H3	I3	J3	K3	L3
900	-	H4	I4	-	K4	L4
950	-	H5	I5	-	K5	L5

Fonte: o autor.

Os tratamentos térmicos foram realizados em forno do tipo mufla, com controle de temperatura microprocessado, realizado por meio de termopar do tipo K, este sistema foi projetado pelo Professor Me. Selaucó Vurobi Junior. O forno foi aquecido até a temperatura desejada, em atmosfera normal, em seguida o material é inserido após a estabilização da temperatura. Após o tempo adequado do tratamento, retira-se a amostra rapidamente e coloca-se em um recipiente com abundância de água. O objetivo deste *quenching* ou têmpera, é evitar que outras transformações de fase ocorram, além daquelas que são esperadas na temperatura e no tempo do tratamento térmico em questão.

#### 4.2.5 Microscopia óptica

As imagens de microscopia óptica foram obtidas por meio de um microscópio ótico OLYMPUS – BX51 com câmera acoplada, em conjunto com os *softwares* OLYMPUS STREAM ESSENTIALS e IMAGE PRO PLUS. A capacidade de ampliação deste equipamento é de 50x até 1.000x, o qual se encontra em um laboratório sob a responsabilidade do DEMA-UEPG.

#### 4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, foram obtidas pelo equipamento FEG (*Field Emission Gun*), da marca MIRA3 TESCAN, sob responsabilidade do C-LABMU (UEPG). Este equipamento possui detector de EDS, que foi utilizado para avaliar o particionamento de elementos de liga após os tratamentos térmicos de envelhecimento, comparando com os resultados obtidos no estado recebido, por meio de análises de mapas, pontos e linhas. [46]

#### 4.2.7 Microdureza

As amostras no estado recebido e tratadas termicamente à 850°C, foram submetidas a testes de microdureza Vickers, de acordo com a norma ASTM E92-17 [48], com o objetivo

de medir a dureza individual das fases presentes. As medidas foram realizadas em microdurômetro Vickers, modelo SHIMADZU HMV1/2 (T), sob responsabilidade do DEMA-UEPG. A carga utilizada foi de 50 gf (490,3 mN) e o tempo de penetração foi de 15 segundos. Foram realizadas 10 medidas para cada fase, de cada uma das amostras caracterizadas, os resultados foram expostos em gráfico com desvio estatístico.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO NO ESTADO RECEBIDO

#### 5.1.1 Análise química e cálculo termodinâmico

Inicialmente foi realizada caracterização para identificar a composição química do aço inoxidável duplex UNS S32750 ou ASTM 2507 no estado recebido. As técnicas utilizadas foram WDS e EDS. A tabela 5.1 apresenta os resultados obtidos por tais técnicas.

TABELA 5.1 – Resultados de composição química de amostra de aço inoxidável duplex UNS S32750 (ASTM 2507), obtidos pelas técnicas de WDS e EDS.

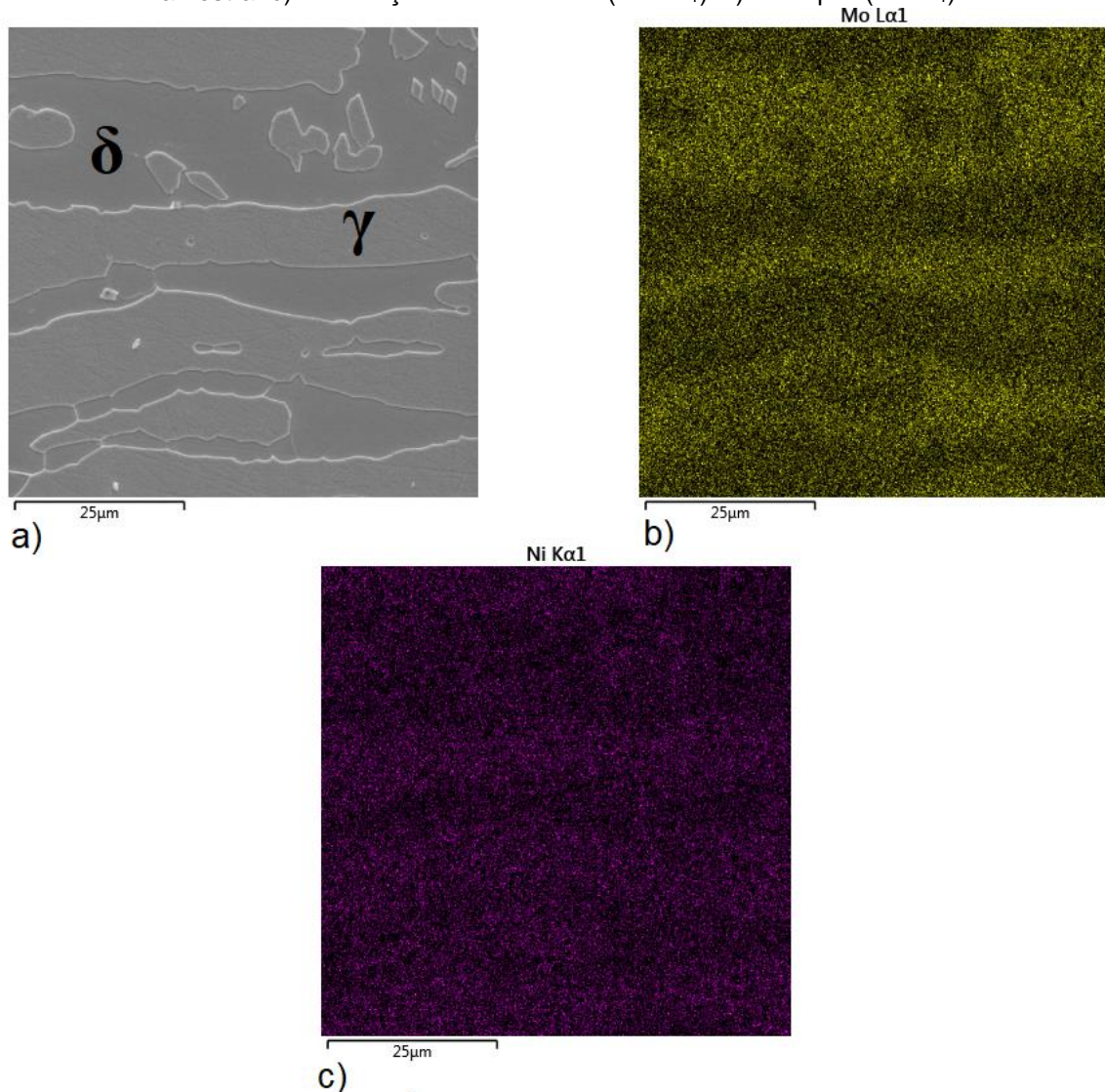
Análise Química	Elementos de Liga (porcentagem em massa)											
	Fe	C	P	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Co	Al
WDS	Bal.	0,02	0,02	0,40	0,68	6,51	25,50	3,82	0,30	0,27	0,15	0,04
EDS	Bal.	-	-	-	-	7,2	25,8	5,9	-	-	-	-

Fonte: o autor.

De forma geral, a técnica de WDS ou também conhecida como fluorescência de raios X por comprimento de onda, possui uma precisão maior para a identificação de mais elementos de liga do que a técnica de EDS. Entretanto, o equipamento de WDS não identificou a porcentagem de nitrogênio e o teor de carbono apresentou um valor não condizente, deste modo, utilizou-se valores nominais do fabricante. Com exceção do manganês, os demais elementos de liga se apresentam em quantidades nas faixas de composição química ou valores próximos, apresentados nas tabelas 3.1 e 4.1, as quais apresentam valores da literatura científica e normas técnicas, de acordo com as referências citadas. Os resultados obtidos para composição química, também estão de acordo com CALLIARI et al [3], LLORCA-ISERN et al [32], OLIVEIRA [49] e ZHOU et al [50]. Contudo, comparando os resultados obtidos por WDS e EDS, nota-se que a maior divergência está no elemento molibdênio.

Os resultados de microanálise química por EDS foram obtidos por meio de mapeamento realizado no FEG. A vantagem da utilização de EDS é que permite determinar o particionamento de elementos de liga nas fases. A figura 5.1.a apresenta a área na qual foi realizada a microanálise química da amostra de ASTM 2507 no estado recebido. A fase que se assemelha a ilhas, possuindo um alto relevo é austenita, que possui geralmente maior resistência à corrosão do que a ferrita; sendo a ferrita na figura 5.1.a é a fase que está em baixo relevo ao redor da austenita. Não foram observadas fases secundárias nesta análise.

Figura 5.1 – Mapeamento de EDS no aço ASTM 2507 no estado recebido. a) região analisada da amostra. b) distribuição de molibdênio (Mo  $L\alpha_1$ ). c) de níquel (Ni  $K\alpha_1$ ).



Fonte: o autor.

As figuras de 5.1.b e 5.1.c, apresentam a partição dos elementos de liga molibdênio e níquel, respectivamente. Com relação ao elemento molibdênio (figura 5.1.b), fica evidenciado que há uma tendência deste elemento estar presente na ferrita em maior quantidade do que na austenita. Por outro lado, o elemento de liga níquel (figura 5.1.c), austenitizante, está presente na austenita em uma quantidade pouco superior à quantidade presente na ferrita.

A tabela 5.2 apresenta os resultados de análise semiquantitativa de EDS, sendo que fica evidenciado a partição e a preferência de cada elemento de liga nas fases ferrita e austenita. O coeficiente de partição foi calculado do mesmo modo que AGUIAR [7]. Os resultados obtidos para o particionamento de elementos de liga, apresentados na tabela 5.2, condizem com os resultados obtidos por LLORCA-ISERN et al [32] e ZHOU et al [50].



TABELA 5.2 – Coeficiente de partição dos principais elementos de liga no aço inoxidável duplex ASTM 2507 no estado recebido, obtido a partir de dados de EDS.

Fases	Cr (% em massa)	Mo (% em massa)	Ni (% em massa)
Ferrita ( $\delta$ )	26,7	8,1	5,4
Austenita ( $\gamma$ )	24,6	4,4	8,1
Coeficiente de Partição ( $\delta/\gamma$ )	1,09	1,84	0,67

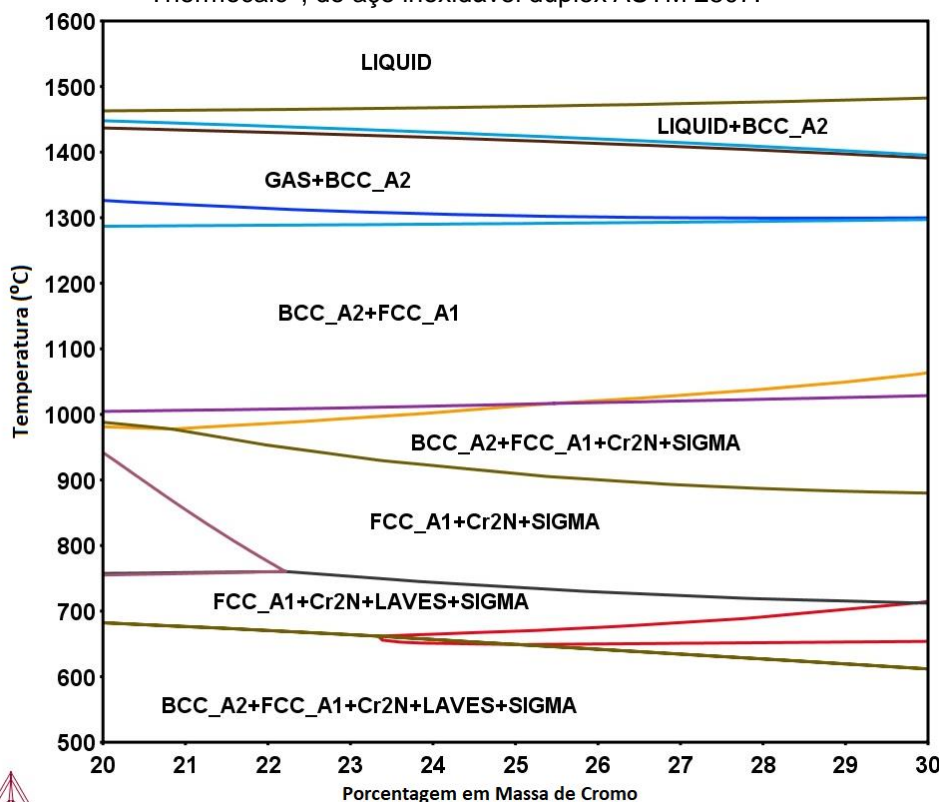
Fonte: o autor.

Conforme explicado anteriormente, a partir da composição química obtida por WDS, da amostra no estado recebido do aço inoxidável duplex ASTM 2507, foram realizados os cálculos termodinâmicos para obtenção do diagrama pseudo-binário e gráfico de fração de possíveis fases presentes. Estes cálculos foram simulados pelo *software* Thermocalc<sup>®</sup>. A figura 5.2 apresenta o diagrama de fases pseudo-binário, conforme revisto na literatura científica. Observa-se que há a tendência de formação de fases secundárias em uma ampla faixa de temperaturas (500-1.000°C) para esta liga. Não foram realizados cálculos termodinâmicos para temperaturas inferiores à 500°C, pois neste presente trabalho não há interesse em se avaliar a precipitação da fase alfa linha ( $\alpha'_{Cr}$ ).

Além das fases da matriz ferrita (BCC\_A2) e austenita (FCC\_A1), observa-se na figura 5.2, que as possíveis fases secundárias, que tendem a se precipitar nesta liga metálica, que são: sigma, Laves e nitreto de cromo do tipo  $Cr_2N$ . Entretanto, esta análise não contempla a cinética de precipitação de fases, contudo é uma base para a seleção de temperaturas dos tratamentos térmicos de envelhecimento (tabela 4.2).

A fase denominada GAS, presente em temperaturas entre 1.320 e 1.400°C, neste diagrama de fases, refere-se ao gás nitrogênio ( $N_2$ ), pois aços inoxidáveis duplex com alta concentração de nitrogênio, 0,27% em massa ou 0,9% em fração atômica, são fundidos sob uma pressão parcial deste gás. Como o material está sujeito a uma alta temperatura, os átomos de nitrogênio possuem mobilidade e se difundem para o exterior da liga, formando o gás nitrogênio.

Figura 5.2 – Resultado de cálculo termodinâmico para diagrama de fases pseudo-binário, obtido por Thermocalc®, do aço inoxidável duplex ASTM 2507.

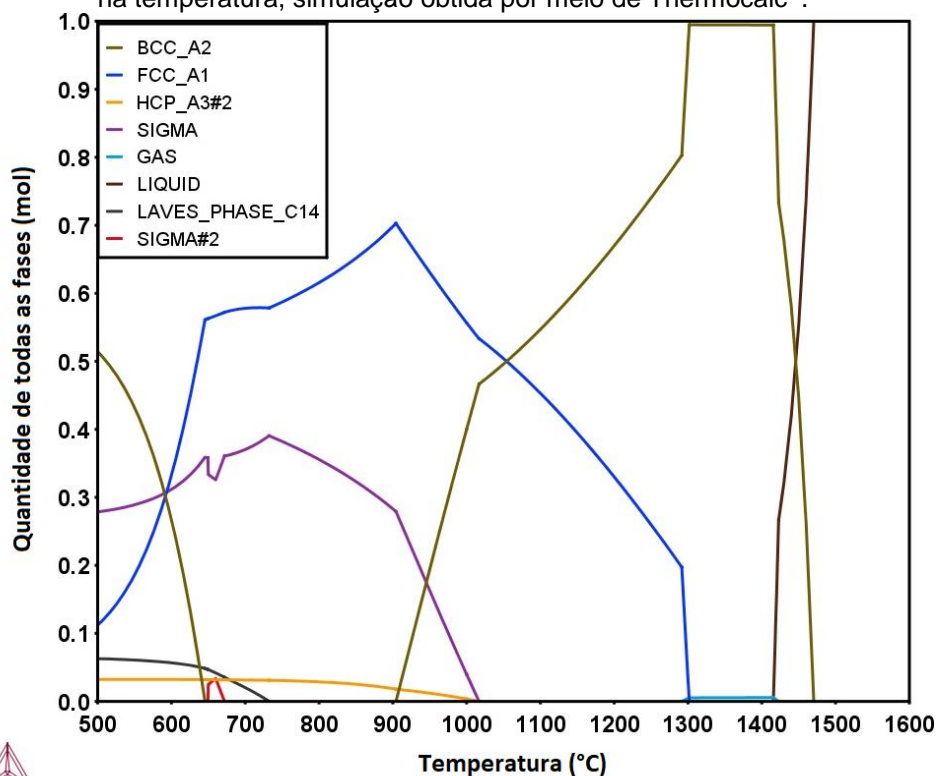


Fonte: o autor.

Outro resultado obtido pelo cálculo termodinâmico, utilizando Thermocalc®, é o gráfico da variação de quantidade de fases pela temperatura de aplicação. O gráfico de fração de fases do aço inoxidável duplex ASTM 2507 está apresentado na figura 5.3.

Na legenda no canto superior e à esquerda deste gráfico constata-se as principais fases, ou seja, as fases da matriz ferrita (BCC\_A2) e austenita (FCC\_A1), estas fases possuem frações em mol de mesma proporção (50/50) em uma temperatura levemente acima de 1.050°C, conforme pode-se observar na figura 5.3. O nitrato de cromo Cr<sub>2</sub>N, possui estrutura cristalina hexagonal (tabela 3.3 e seção 3.2.4), sendo que está identificado como HCP\_A3#2; a fase secundária Cr<sub>2</sub>N tende a estar presente em toda a faixa de temperatura que foi proposta o estudo de cinética de precipitação. Contudo, observa-se que a sua fração molar é baixa, menos do que 5% para toda esta gama de temperaturas.

Figura 5.3 – Gráfico de fração de fases presentes no aço inoxidável duplex ASTM 2507, com variação na temperatura, simulação obtida por meio de Thermocalc®.



Fonte: o autor.

Das fases secundárias estimadas pelo Thermocalc®, a que possui maior fração molar é o sistema da fase intermetálica identificada como SIGMA na legenda, podendo atingir quase 40% em uma temperatura de aproximadamente 750°C. Contudo, quantidades significativas poderão ser encontradas na faixa de temperaturas de 500 a 1.000°C. Entretanto, há um outro sistema de fase sigma, identificada como SIGMA#2, a qual tende a precipitar entre 650-680°C, com uma fração molar inferior a 5%. Como a liga de aço inoxidável ASTM 2507 possui os elementos ferro, cromo, molibdênio e níquel, possivelmente estes dois sistemas de sigma possuam composições químicas diferentes (tabela 3.3).

A fase secundária Laves, identificada na figura 5.3 como LAVES\_PHASE\_C14, poderá estar presente na faixa de temperaturas de 500-750°C, sendo que entre 500 e 600°C, a sua fração molar é de aproximadamente de 5 a 6%. Conforme descrito anteriormente a fase GAS se refere ao gás de nitrogênio (N<sub>2</sub>). Esta liga inicia seu processo de fusão em aproximadamente 1.420°C e em aproximadamente 1.450°C, toda a liga de ASTM 2507 estará no estado líquido, de acordo com a figura 5.3.

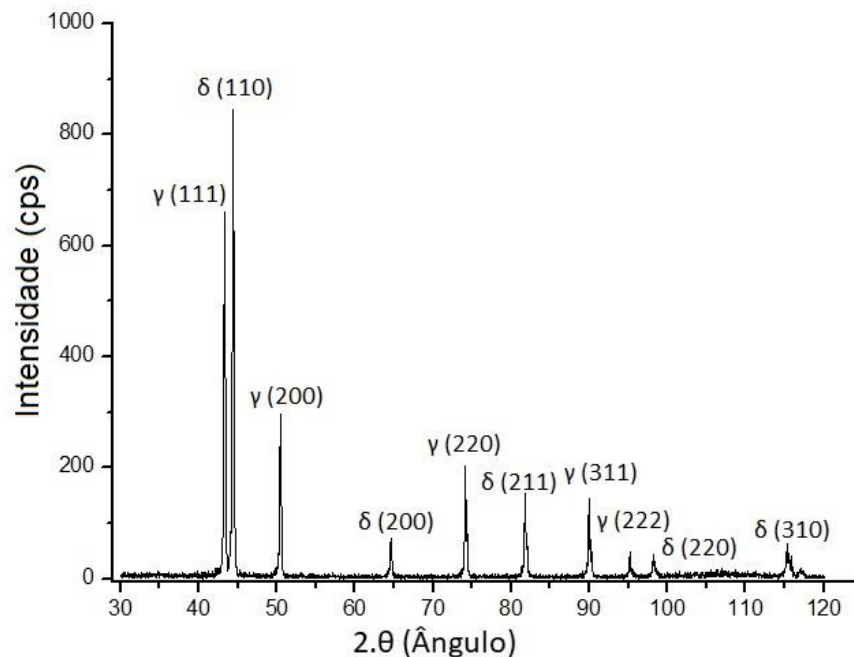
CALLIARI et al [3] apresentaram resultados semelhantes de cálculos termodinâmicos realizados por Thermocalc®. Todavia, a fase Laves não foi detectada no trabalho realizado por CALLIARI, porém foram encontradas as fases Chi ( $\chi$ ) e carbeto do tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. NETO [12] apresentou um gráfico de fração de fases do aço inoxidável

superduplex, o qual apresenta similaridade com o resultado apresentado na figura 5.3. Possíveis diferenças entre as informações obtidas neste trabalho com as apresentadas por outros autores, podem estar atreladas à variações na composição química, bem como a forma de alimentar o *software*.

### 5.1.2 Difração de raios X

A amostra no estado recebido do fabricante do aço inoxidável duplex UNS S32750 (ASTM 2507), foi caracterizada pela técnica de difração de raios X, conforme apresentada na figura 5.4.

Figura 5.4 – Gráfico de difração de raios X para amostra de aço inoxidável duplex ASTM 2507 (estado recebido).



Fonte: o autor.

No gráfico da figura 5.4 observa-se os principais picos referentes aos planos cristalinos das fases ferrita ( $\delta$ -CCC) e austenita ( $\gamma$ -CFC):  $\gamma$  (111),  $\delta$  (110),  $\gamma$  (200) e  $\delta$  (200). Não foi detectada nenhuma fase secundária (intermetálicos, nitretos ou carbetos) do material de estudo na condição de estado recebido do fabricante (laminado a quente). Por meio do refinamento pelo método de Rietveld, foram quantificadas as fases primárias do aço inoxidável duplex ASTM 2507. Conforme esperado, as quantidades de cada fase presente são muito próximas: 47,2% de ferrita e 52,8% de austenita. Os resultados obtidos pela difração de raios X estão coerentes com os resultados de PARDAL [51] e BERECZ [52].

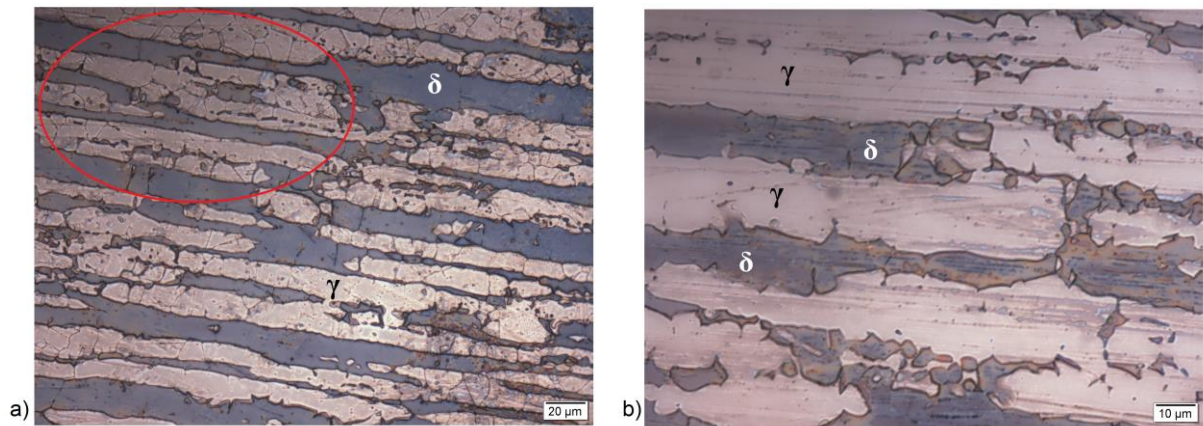
### 5.1.3 Microscopia óptica

Foram obtidas imagens por meio de microscopia óptica das três faces (normal, longitudinal e transversal ao plano de laminação), de amostra do aço inoxidável duplex UNS S32750 (ASTM 2507), no estado recebido do fabricante. O reagente utilizado para esta caracterização foi o Beraha II modificado (seção 4.2.1).

A face do plano normal à laminação, vista superior ou superficial, pode ser observada nas imagens da figura 5.5. O material apresenta uma morfologia típica de materiais metálicos laminados, com grãos alongados longitudinalmente à direção de laminação. A fase ferrítica ( $\delta$ ) é escura, em um tom azulado e a fase clara é a austenita ( $\gamma$ ), conforme foram identificadas nas figuras 5.5.a e 5.5.b.

Observa-se que o aço inoxidável duplex ASTM 2507 possui uma microestrutura bandeada ou em lamelas, alternando entre as fases ferrita e austenita. Esta alternância foi marcada com uma elipse vermelha na figura 5.5a. A microestrutura lamelar ou bandeada é explicada porque, a interface austenita-ferrita possui uma energia de interface menor, do que as interfaces ferrita-ferrita e austenita-austenita. Estas características foram constatadas por GENNARI et al [5], CHENG et al [6], AGUIAR [7] e NETO [12].

Figura 5.5 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostra de aço inoxidável duplex ASTM 2507 no estado recebido, referentes ao plano normal à laminação.



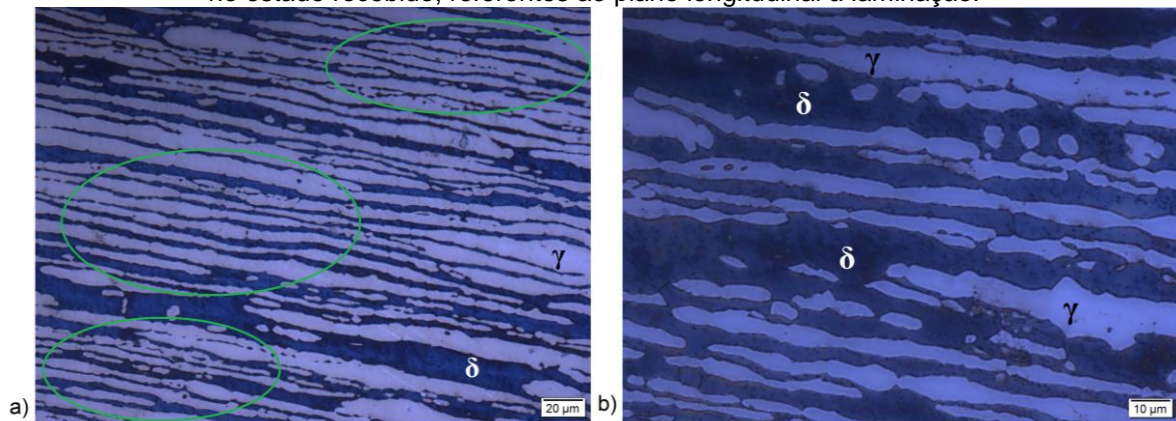
Fonte: o autor.

Na caracterização por microscopia óptica (figuras 5.5.a e 5.5.b), nota-se discretamente que a ferrita ( $\delta$ ) foi atacada com maior intensidade do que a austenita ( $\gamma$ ), pois a austenita tende a ficar em alto relevo, enquanto a ferrita em baixo relevo. Contudo, este efeito será melhor visualizado na microscopia eletrônica de varredura, na seção 5.1.4.

Com relação ao plano longitudinal ou vista lateral à laminação, conforme estão apresentadas nas imagens da figura 5.6, algumas constatações podem ser feitas. Primeiramente observa-se que o alongamento dos grãos tende a ser mais acentuado, com

relação ao plano normal à laminação (figura 5.5). Novamente observa-se uma microestrutura bandeada ou lamelar, conforme as áreas indicadas pelas elipses verdes. A ferrita ( $\delta$ ) permanece em um tom azulado, enquanto que a austenita ( $\gamma$ ) mantém a coloração clara, conforme destacado nas imagens da figura 5.6.

Figura 5.6 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostra de aço inoxidável duplex ASTM 2507 no estado recebido, referentes ao plano longitudinal à laminação.



Fonte: o autor.

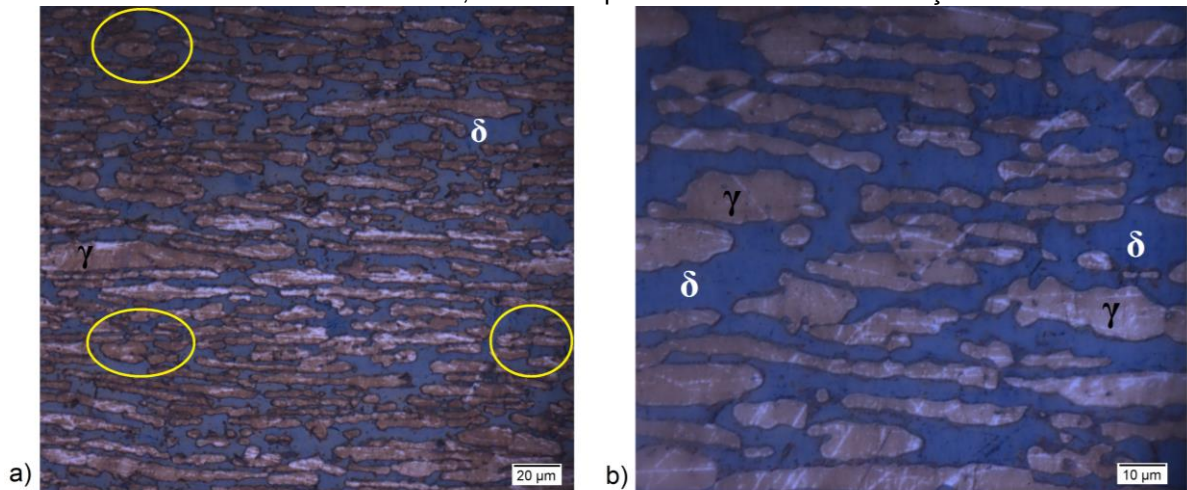
Algo a ser mencionado, é que durante a preparação metalográfica da superfície longitudinal, foi necessário diminuir o tempo de ataque com o reagente; pois na superfície normal o tempo de ataque foi de 30 segundos, todavia, este tempo para a superfície longitudinal foi em demasia. Isto acarretou em uma corrosão acentuada de toda a área analisada e o ataque químico escureceu toda a superfície. Não podendo assim diferenciar a ferrita da austenita. Deste modo, a superfície foi novamente polida e atacada por 15 segundos, em seguida, as imagens foram obtidas (figura 5.6).

Possivelmente, este fato ocorreu pois a superfície longitudinal desta amostra foi obtida por corte em disco diamantado, porém o acabamento do outro lado da amostra também necessitaria ser realizado do mesmo modo. Mesmo que este processo de usinagem cause menos tensões do que outros processos, ainda assim estas tensões mecânicas armazenadas são regiões propícias, para que a corrosão ocorra de forma mais intensa, durante o ataque da revelação da microestrutura.

A figura 5.7 apresenta as imagens referentes ao plano transversal ou vista frontal ao plano de laminação. Durante as análises de microscopia óptica desta superfície, poderia erroneamente, dizer que o material tende a possuir uma microestrutura com grãos próximos a equiaxiais, conforme pode ser observado nas elipses amarelas da imagem da figura 5.7.a. Pois o alongamento dos grãos é menos acentuado, se comparado com os planos normal (figura 5.5) e longitudinal (figura 5.6). Entretanto, conforme caracterizado e constatado nas

imagens anteriores (figuras 5.5 e 5.6) de microscopia óptica, pode-se observar que o material possui uma orientação preferencial, devido ao processo de laminação.

Figura 5.7 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostra de aço inoxidável duplex ASTM 2507 no estado recebido, referentes plano transversal de laminação.



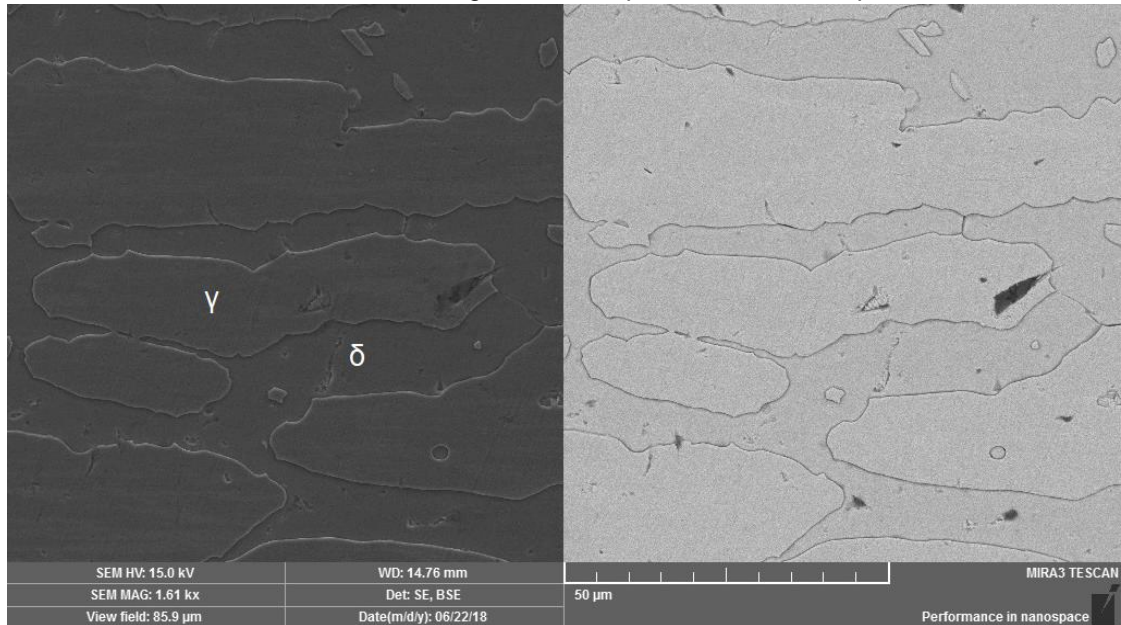
Fonte: o autor.

Conforme marcado nas imagens da figura 5.7, a ferrita ( $\delta$ ) manteve sua coloração azulada; enquanto que a austenita ( $\gamma$ ) apresentou uma coloração marrom, mais escura do que as imagens que foram obtidas nas figuras 5.5 e 5.6, pois o ataque foi mais intenso para esta situação, com um tempo de 15 segundos. A morfologia da austenita se assemelha a “ilhas”, enquanto que o “mar” de ferrita está ao redor destas “ilhas”.

#### 5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A figura 5.8 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. O ataque químico utilizado para esta caracterização, foi o Beraha II modificado, não foi realizado polimento eletrolítico. A imagem à esquerda foi obtida por elétrons secundários, enquanto que à da direita foi obtida por elétrons retroespalhados. Esta superfície analisada se refere ao plano normal à laminação.

Figura 5.8 – Imagens obtidas por FEG de amostra do aço inoxidável duplex UNS S32750 ou ASTM 2507 (estado recebido), atacada com Beraha II modificado. À esquerda, imagens obtidas por elétrons secundários; à direita, imagens obtidas por elétrons retroespalhados.



Fonte: o autor

Na figura 5.8, observa-se uma típica microestrutura duplex com as fases bem definidas, à esquerda (elétrons secundários) percebe-se pela topografia que a fase que se assemelham ao formato de ilhas, possui um alto relevo a qual é identificada como austenita, que possui maior resistência à corrosão, com relação a este ataque. Enquanto que a ferrita (baixo relevo) perdeu mais massa durante o ataque químico. Outra característica observada, são os grãos alongados, típicos de materiais metálicos processados por laminação. Na imagem à direita (elétrons retroespalhados) não é possível identificar uma diferença no contraste entre as fases, pois a quantidade de elementos químicos com pesos atômicos diferentes, não foi tão acentuada para destacar este contraste.

Resultados semelhantes de morfologia para aços inoxidáveis duplex, no estado recebido, em microscopia eletrônica de varredura foram encontrados por ROSSO et al [2], SANTOS e MAGNABOSCO [23], LIMA [53] e NOMANI et al [54].

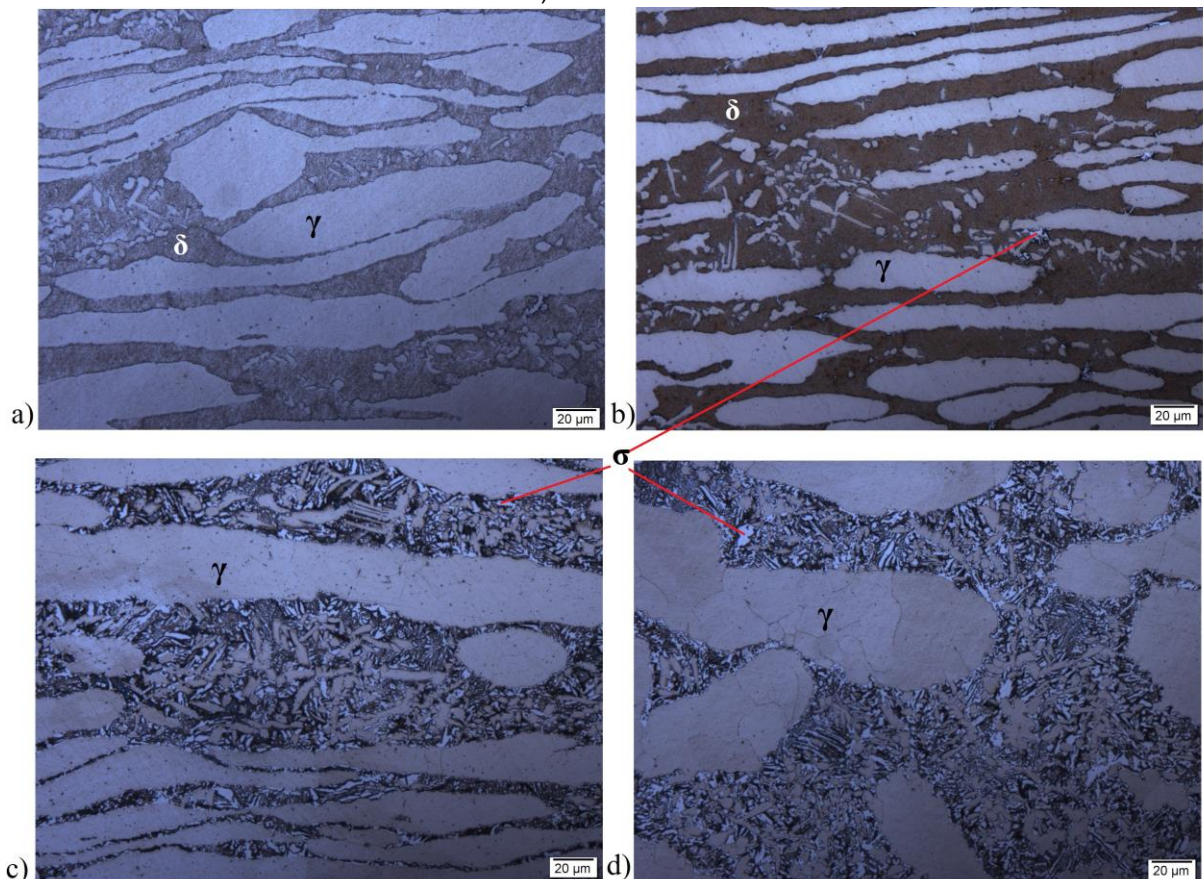


## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE

### 5.2.1 Microscopia óptica

Após a realização dos tratamentos térmicos de envelhecimento, de acordo com as condições apresentadas na tabela 4.2, foi realizada a caracterização microestrutural por microscopia óptica. A figura 5.9 apresenta os resultados obtidos para a temperatura de 750°C, variando o tempo de tratamento em 30 minutos (fig. 5.9.a), 1 hora (fig. 5.9.b), 5 horas (fig. 5.9.c) e 10 horas (fig. 5.9.d).

Figura 5.9 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, nas condições: a) 750°C/30 minutos. b) 750°C/1 hora. c) 750°C/5 horas. d) 750°C/10 horas.



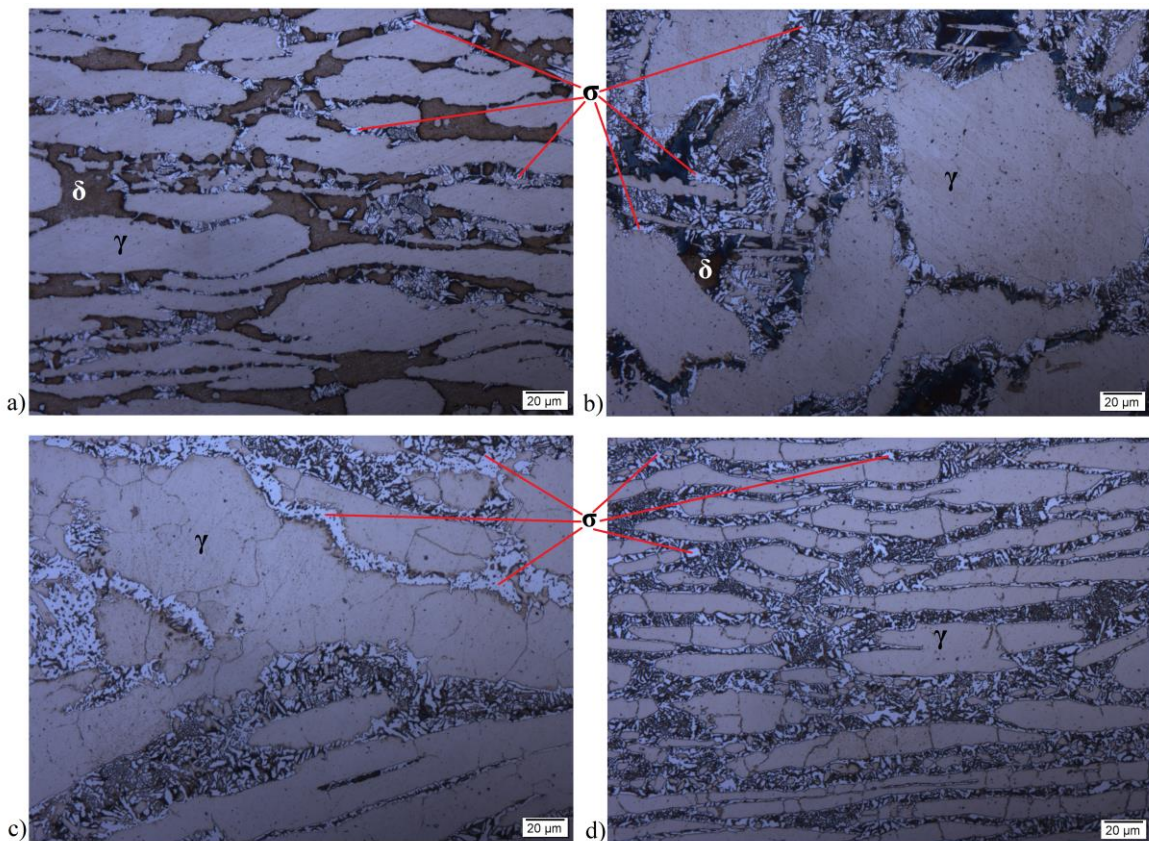
Fonte: o autor.

A fase austenita ( $\gamma$ ) continua apresentando coloração clara nas imagens obtidas por microscopia óptica (figura 5.9). De acordo com estas imagens não há indicativos de que a austenita tenha se transformado em fase sigma, para a temperatura de 750°C. A fase ferrita ( $\delta$ ), também permaneceu com coloração escura, pois é mais suscetível à corrosão causada pelo ataque de Beraha II modificado. No tratamento térmico de 30 minutos (figura, 5.9.a), não foi detectada fase sigma pela caracterização de microscopia óptica. Entretanto, é

possível observar que a fase ferrita se transforma na fase sigma ( $\sigma$ ) na temperatura de 750°C, de forma discreta, para o tempo de 1 hora (figura 5.9.b) e de forma mais acentuada para tempos maiores (figuras 5.9.c e 5.9.d). A fase sigma possui uma coloração mais clara, pois possui resistência a corrosão superior à da austenita, para o reagente utilizado. Na sequência de imagens (aumento do tempo do tratamento térmico) da figura 5.9, nota-se que as regiões escuras de ferrita vão sendo transformadas em regiões claras (sigma).

Na figura 5.10 estão representados os resultados obtidos por microscopia óptica, para amostras de aço inoxidável duplex ASTM 2507 na temperatura de 800°C, o tempo de tratamento varia da seguinte maneira: 30 minutos (fig. 5.10.a), 1 hora (fig. 5.10.b), 5 horas (5.10.c) e 10 horas (5.10.d). O ataque utilizado foi Beraha II modificado.

Figura 5.10 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, nas condições: a) 800°C/30 minutos. b) 800°C/1 hora. c) 800°C/5 horas. d) 800°C/10 horas.



Fonte: o autor.

Por meio dos resultados obtidos na figura 5.10, com o aumento de temperatura para 800°C, percebe-se que a cinética de precipitação de fase sigma aumenta, inclusive para tempos mais curtos (figuras 5.10.a e 5.10.b), de 30 minutos e 1 hora, respectivamente; quando compara-se com a figura 5.9.b (750°C / 1 hora); isto é, a nucleação e crescimento

da fase sigma são facilitados pela maior difusividade dos átomos, em uma temperatura maior.

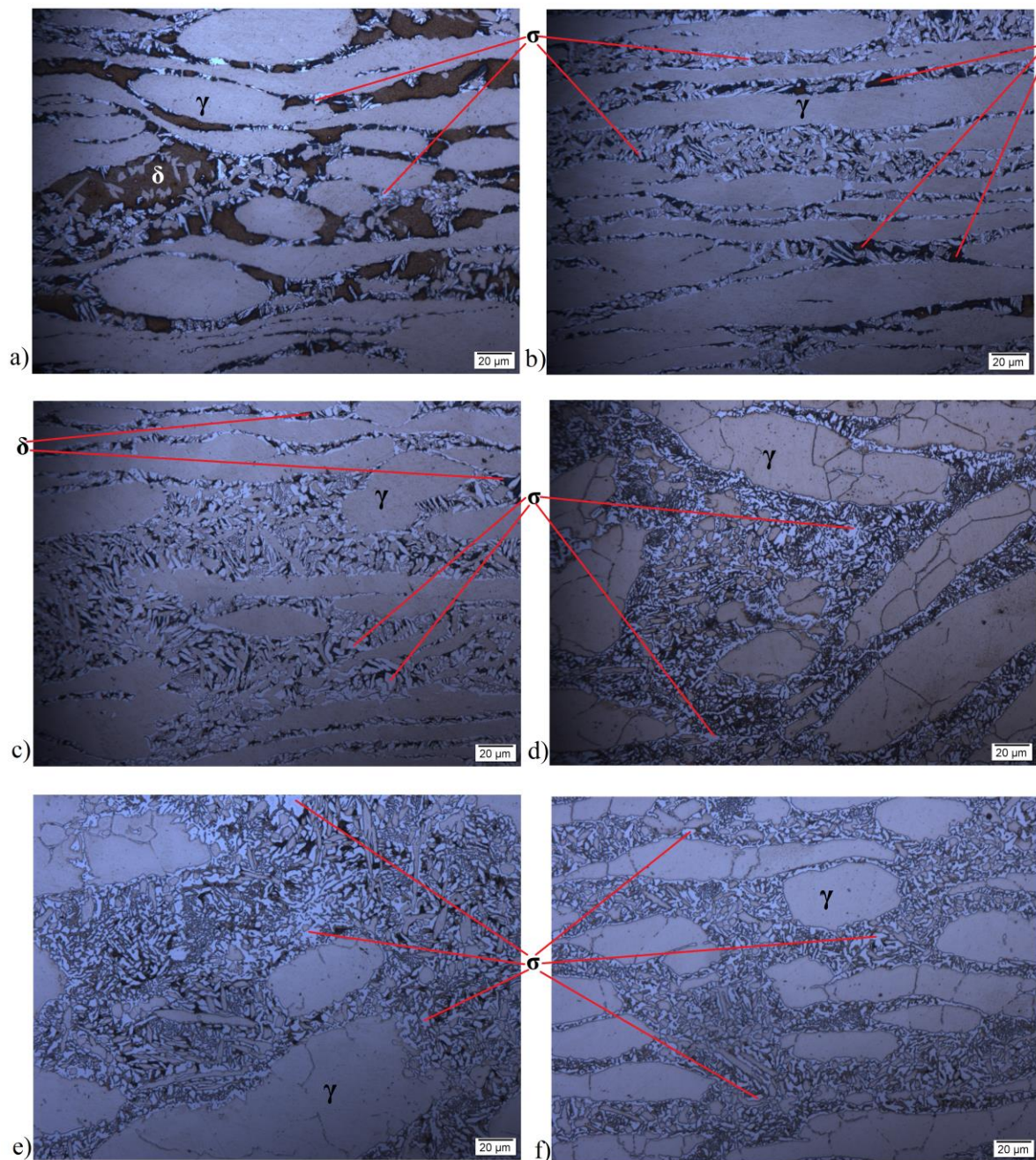
A fase sigma ( $\sigma$ ) foi identificada e marcada em todas as imagens da figura 5.10, observa-se que nas regiões onde anteriormente seria ferrita, agora tende a formar a fase sigma; conforme aumenta-se o tempo do tratamento térmico, maior é a quantidade de fase sigma encontrada, pois é uma fase termodinamicamente estável nas faixas de temperaturas utilizadas para estes tratamentos térmicos (figuras 3.3, 5.2 e 5.3).

Os grãos de ferrita que não foram transformados em fase sigma, nas figuras 5.10.a e 5.10.b, apresentam uma coloração mais escura, do que se comparado com as amostras no estado recebido (figuras 5.5, 5.6 e 5.7) e com as amostras tratadas a 750°C (figura 5.9), isto se deve à resistência a corrosão da fase ferrita ser inferior à da fase austenita e à da fase sigma, conforme revisado na seção 3.2.5. A austenita permaneceu com sua coloração clara característica para este tratamento térmico, bem como não foi constatada a transformação de austenita em fase sigma, sob estas condições.

Para este aumento, bem como nas condições de tratamentos térmicos apresentados até aqui, não foi possível a identificação da austenita secundária ( $\gamma_2$ ), resultante da reação eutetóide de ferrita transformada em fase sigma + austenita secundária (equação 3.3). Bem como não é possível diferenciar a ferrita da austenita secundária nas figuras 5.10.c e 5.10.d. Deste modo, foram utilizados aumentos maiores tanto na microscopia óptica, como na microscopia eletrônica de varredura e análises de EDS, para complementar esta caracterização.

A figura 5.11 apresenta as imagens obtidas por microscopia óptica, referente às amostras tratadas a 850°C, o reagente químico utilizado foi o Beraha II modificado. De acordo com a literatura consultada no decorrer deste trabalho [1-3, 23-24, 28-29], o cotovelo da curva TTT para aços inoxidáveis duplex, para precipitação de fase sigma, de forma geral, situa-se em temperaturas entre 800°C e 950°C. Para o aço inoxidável superduplex ASTM 2507, o cotovelo está em uma faixa de temperaturas entre 850-900°C. Deste modo, foram realizados tratamentos térmicos à 850°C, com 6 tempos diferentes: 15 minutos (fig. 5.11.a), 30 minutos (fig. 5.11.b), 1 hora (fig. 5.11.c), 2 horas (fig. 5.11.d), 5 horas (fig. 5.11.e) e 10 horas (fig. 5.11.f).

Figura 5.11 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, nas condições: a) 850°C/15 minutos. b) 850°C/30 minutos. c) 850°C/1 hora. d) 850°C/2 horas. e) 850°C/5 horas. f) 850°C/10 horas.



Fonte: o autor.

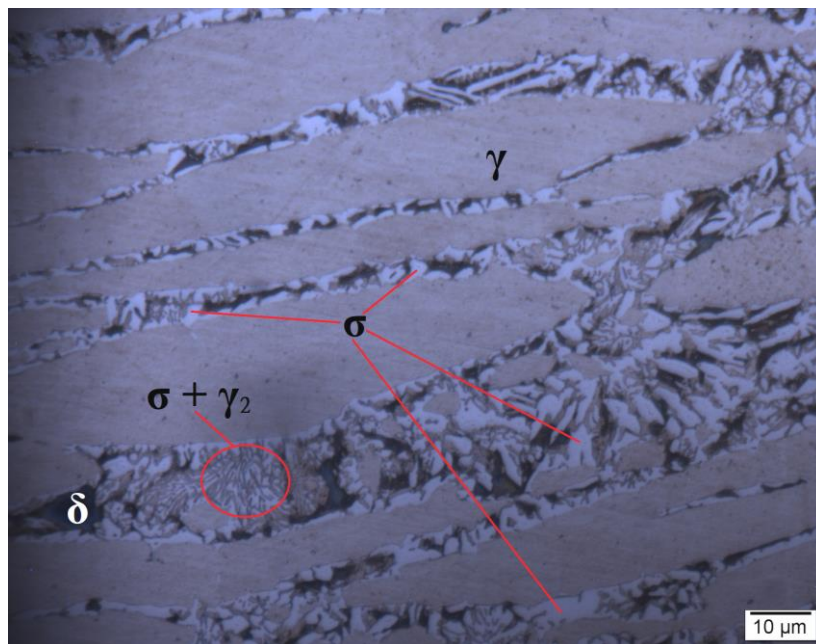
Na figura 5.11, nota-se que a fase mais clara, inclusive mais clara que a austenita, é a fase sigma ( $\sigma$ ), apontada em todas as imagens da figura 5.11. A fase sigma possui maior estabilidade química que as demais fases, nesta microestrutura, sendo um catodo, resistindo ao ataque químico com maior eficiência, inclusive maior eficiência que a própria austenita, conforme explanado na seção 3.2.5.

Nas figuras 5.11.a e 5.11.b, que correspondem aos menores tempos, de 15 minutos e 30 minutos, respectivamente, verifica-se que já se iniciou a transformação de ferrita em sigma. A ferrita a qual foi demarcada nestas imagens, possui uma coloração que tende a estar mais escurecida se comparada com as amostras no estado recebido (figuras 5.5, 5.6 e 5.7) e com as amostras tratadas a 750°C (figura 5.9), pelo fato da ferrita ser o anodo desta célula galvânica, ou seja, é a fase que corrói com mais intensidade do que a fase sigma e austenita.

Nos tratamentos térmicos de 1 hora (figura 5.11.c), 2 horas (figura 5.11.d), 5 horas (figura 5.11.e), ainda é possível observar que existem regiões escuras. Na figura 5.11.c, pela coloração e pela morfologia, nota-se que esta fase escura é ferrita que ainda não foi consumida pela reação. Contudo, nas figuras 5.11.d e 5.11.e, é difícil identificar se as regiões escuras são ferrita ou austenita secundária, pois ambas são corroídas com mais intensidade do que a fase sigma e austenita; o que resulta em uma coloração mais escura, para o reagente químico utilizado. Esta dúvida poderá ser sanada com caracterizações complementares como microscopia eletrônica de varredura e EDS.

Com o intuito de melhorar a identificação visual das fases presentes, foi selecionada uma imagem obtida por microscopia óptica, utilizando combinação de lentes para aumento de 1.000x, contendo as seguintes fases: ferrita ( $\delta$ ), austenita ( $\gamma$ ), sigma ( $\sigma$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ). Foi utilizada a amostra envelhecida a 850°C por 30 minutos.

Figura 5.12 – Imagem obtida por microscopia óptica de amostra tratada termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, na condição de 850°C / 30 minutos. Ataque: Beraha II Modificado.

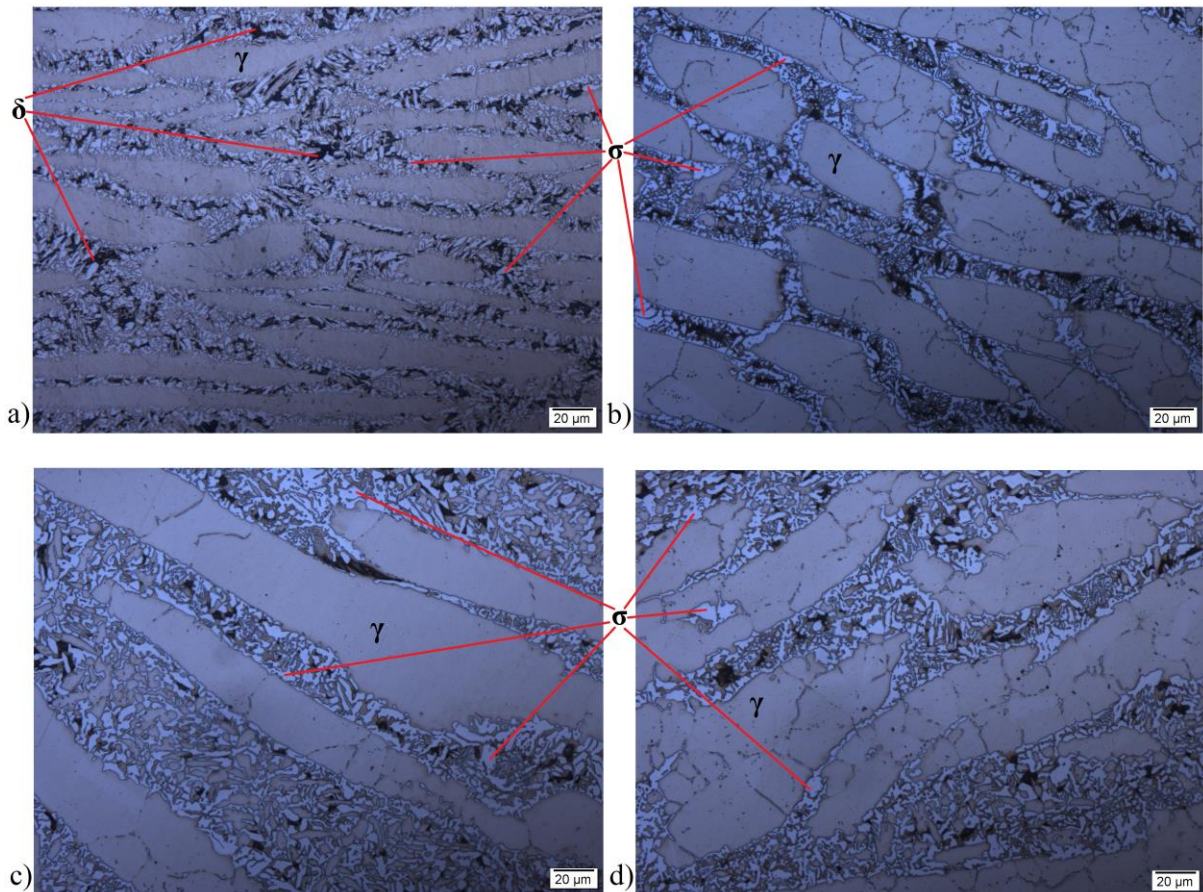


Fonte: o autor.

Através da figura 5.12, pode-se observar com mais clareza, o resultado da reação eutetóide ou decomposição da ferrita em sigma e austenita secundária, conforme apresentada na equação 3.3. A dimensão da austenita secundária é pequena para identificação em aumentos menores na microscopia óptica. A caracterização da fase austenita secundária foi possível devido à sua morfologia, pois esta encontra-se em lamelas, com a fase sigma, conforme marcado na figura 5.12.

A próxima sequência de tratamentos térmicos foi realizada à 900°C, os resultados de microscopia óptica estão apresentados na figura 5.13. Os seguintes tempos foram utilizados: 30 minutos (fig. 5.13.a), 1 hora (fig. 5.13.b), 5 horas (fig. 5.13.c), 10 horas (fig. 5.13.d).

Figura 5.13 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, nas condições: a) 900°C/30 minutos. b) 900°C/1 hora. c) 900°C/5 horas. d) 900°C/10 horas.



Fonte: o autor.

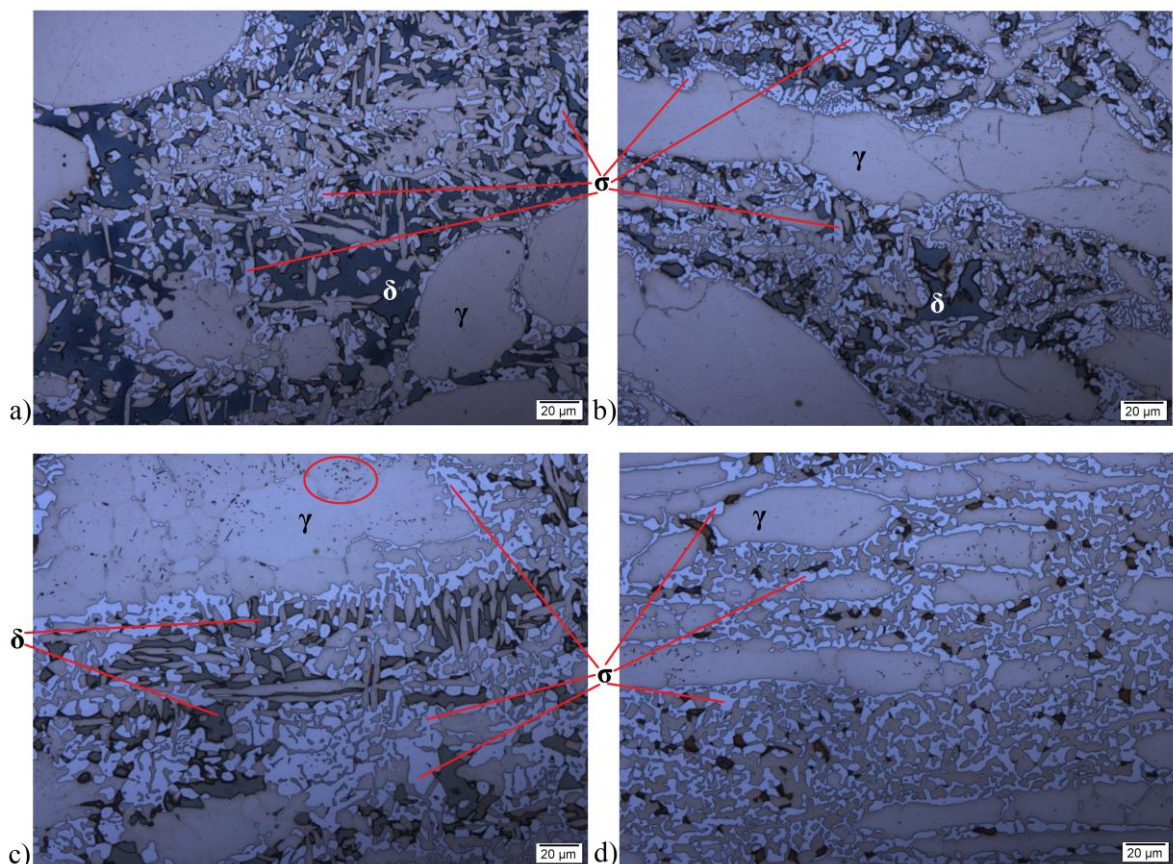
O fator do aumento de temperatura, favorece os processos ativados termicamente como difusão atômica, nucleação e crescimento de novas fases. Deste modo, para o tempo mais curto (30 minutos – figura 5.13.a), observa-se que uma quantidade significativa de ferrita foi transformada em fase sigma, muito maior que para este mesmo tempo, mas para as temperaturas inferiores, de 750°C (5.9.a) e de 800°C (5.10.a).

Nas figuras 5.13.b (1 hora) e 5.13.c (5 horas), de tratamento térmico à 900°C, ainda observa-se regiões escuras que possivelmente é fase ferrítica que ainda não foi decomposta em sigma e austenita secundária, contudo não é possível diferenciar o que exatamente é ferrita, o que é austenita secundária e o que pode ser cavidades de corrosão causadas pelo ataque do reagente Beraha II modificado.

Após 10 horas de tratamento térmico, na temperatura de 900°C, figura 5.13.d, novamente observa-se regiões escuras, contudo pela sua forma, supõe-se que não seja ferrita, mas possivelmente manchas do ataque químico. Entretanto, se há ferrita residual nesta condição de tratamento térmico, não é possível afirmar através desta técnica de caracterização.

A temperatura mais alta utilizada para tratamento térmico no presente trabalho foi de 950°C, os resultados obtidos por microscopia óptica estão apresentados na figura 5.14.

Figura 5.14 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, nas condições: a) 950°C/30 minutos. b) 950°C/1 hora. c) 950°C/5 horas. d) 950°C/10 horas.



Fonte: o autor.

Conforme esperado, a reação de transformação de fase ferrita em fase sigma perde sua eficiência, para temperaturas acima de 900°C, conforme foi exposto na figura 3.5.c e no resultado do cálculo termodinâmico demonstrado na figura 5.3. Além da cinética desta

reação ser mais lenta na temperatura de 950°C, pois pode-se observar que há quantidades significativas de ferrita que não foi decomposta, nas figuras 5.14.a (30 minutos) e 5.14.b (1 hora).

De acordo com maior tempo de exposição das amostras na temperatura de 950°C, a tendência é que a ferrita seja transformada em fase sigma. Contudo, mesmo para tempos mais longos (5 horas – fig. 5.14.c) e (10 horas – fig. 5.14.d), é possível observar regiões escuras nas microestruturas, sinalizando a presença da fase ferrita. Entretanto, para esta temperatura analisada, percebe-se manchas sobre a austenita, as quais foram marcadas com uma elipse vermelha na figura 5.14.c, as quais supostamente são pites de corrosão sobre a fase austenítica.

Características microestruturais semelhantes, tais como fases presentes e suas morfologias, também foram evidenciadas nas pesquisas de ROSSO et al [2], ROMANA [24], FARGAS et al [55], SILVA et al [56] e MISHRA et al [57], para as condições semelhantes de tratamentos térmicos

Não foram realizados tratamentos térmicos acima de 1.000°C, pois a partir desta temperatura, a fase ferrita tende a se tornar estável novamente, conforme apresentado nos resultados obtidos por cálculos termodinâmicos (figuras 5.2 e 5.3), bem como na bibliografia consultada no presente trabalho [1-3, 20-29].

## 5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

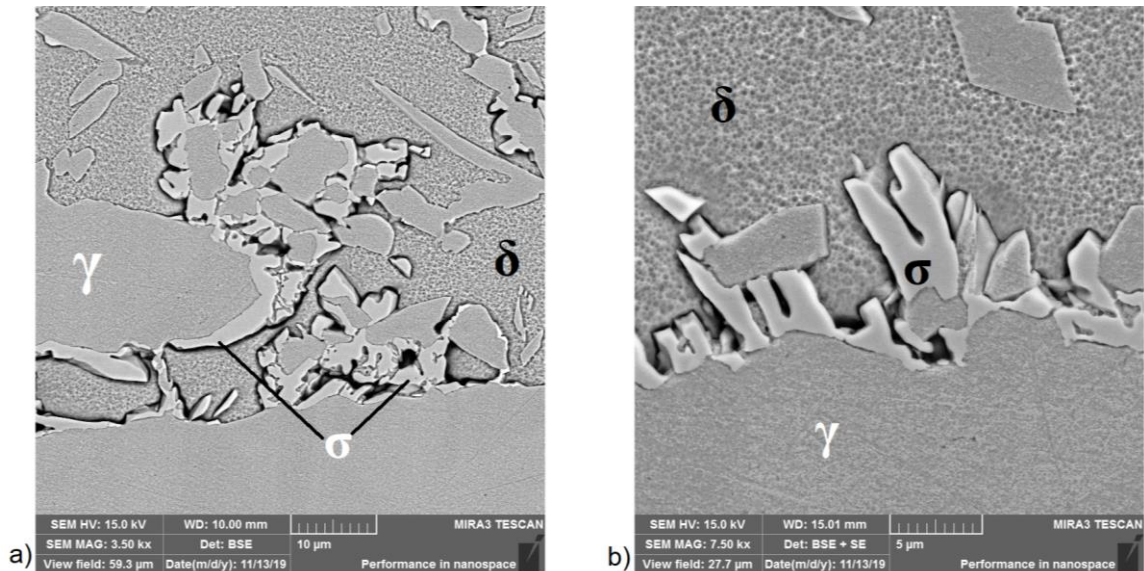
Com base nas imagens obtidas por microscopia óptica, foram selecionadas algumas amostras para realização de imagens por microscopia eletrônica de varredura, o ataque químico utilizado foi o Beraha II modificado. Primeiramente foram selecionadas amostras envelhecidas no patamar de 850°C. No tempo mais curto de 15 minutos (figura 5.15), observa-se na imagem obtida por elétrons retroespalhados (figura 5.15.a), que a fase sigma, a qual possui um contraste mais claro, possui uma preferência pela precipitação em contornos de grão ferrita-austenita, bem como em pontos triplos, pois são regiões que possuem maior energia superficial.

A vantagem em se utilizar a combinação de elétrons retroespalhados com elétrons secundários para obtenção de imagens, é que podem ser observados tanto aspectos de contraste entre as fases, como morfologia e relevos, conforme demonstra a figura 5.15.b. Nesta imagem, pode ser observado que a fase sigma possui um aspecto bem massivo, mesmo para um tempo curto (15 minutos). Além disto, fica evidenciado que a ferrita teve uma degradação maior, devido aos processos de corrosão, durante o ataque químico, pois a ferrita está em baixo relevo. A fase austenítica, a princípio permaneceu protegida durante o



ataque químico; contudo pode-se observar riscos na austenita, devido à dificuldade da preparação metalográfica, como também ocorre o desprendimento de partículas de fase sigma durante o polimento, que riscam as outras fases.

Figura 5.15 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, em amostra tratada termicamente (850°C/15 minutos) do aço inoxidável duplex ASTM 2507. a) Imagem obtida por elétrons retroespalhados. b) Imagem obtida pela combinação de elétrons retroespalhados e elétrons secundários.



Fonte: o autor.

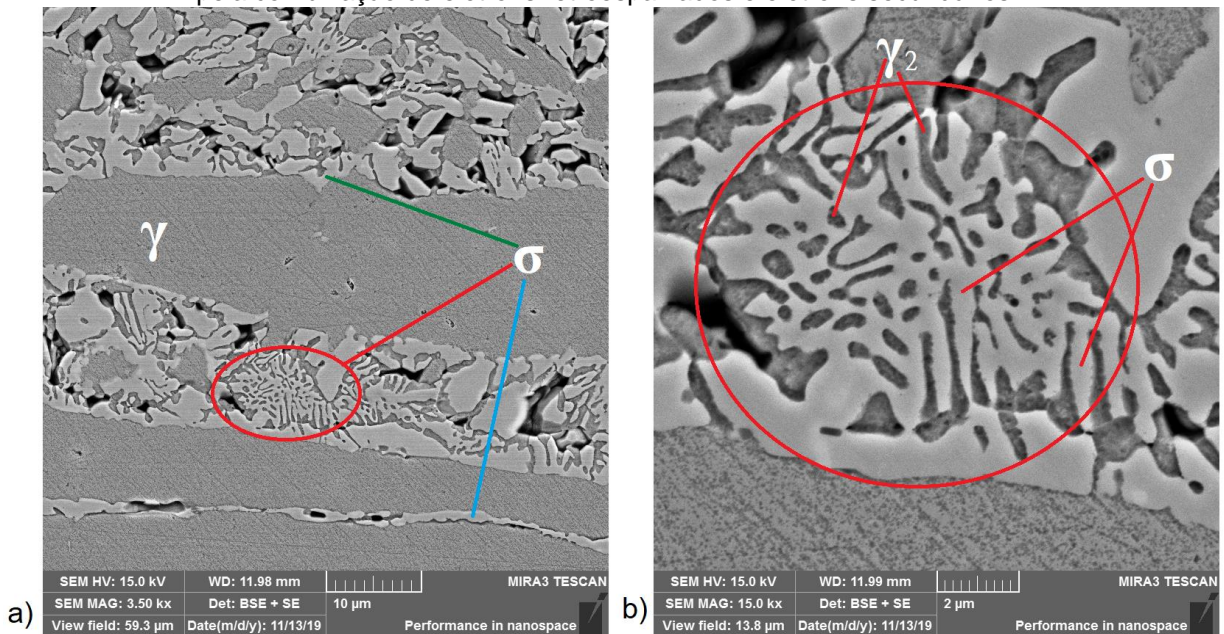
Na figura 5.15.a, pode-se analisar que a morfologia da fase sigma que prevalece é do tipo alotriomorfo, a qual nucleia-se nos contornos de grão e interfaces e crescem sobre os mesmos, como se fosse um filme recobrimdo, ou até mesmo “molhando”, os grãos. Contudo na figura 5.15.b, observa-se que as partículas de fase sigma possuem morfologia do tipo placas laterais, as quais se nucleiam nos contornos de grãos e interfaces, porém crescem para o interior dos grãos de ferrita. É importante informar que as placas laterais foram detectadas com maiores aumentos no FEG.

Prosseguindo na caracterização por imagens obtidas por meio do FEG, a temperatura de caracterização foi mantida em 850°C, contudo o tempo escolhido foi de 1 hora de envelhecimento. As imagens da figura 5.16 foram obtidas pela combinação de elétrons retroespalhados com elétrons secundários. Com o aumento do tempo do tratamento térmico, foram observadas diferentes morfologias da fase sigma precipitada.

Na figura 5.16.a, na região indicada pela linha verde, tem-se uma morfologia de alotriomorfo acompanhado de placas laterais secundárias. Enquanto que a linha azul indica uma nucleação e crescimento de fase sigma pelo contorno de grãos, a qual se assemelha a um filme recobrimdo a superfície dos grãos, característica típica de alotriomorfo. A região sinalizada pela elipse e linha vermelha indica a reação eutetóide, onde a ferrita se decompôs

em sigma e austenita secundária, como esta reação, possivelmente ocorreu onde anteriormente havia ferrita, pode-se considerar esta morfologia da fase sigma, como placas intragranulares, enquanto que as partículas de austenita secundária possuem tanto morfologia de placas intragranulares, quanto idiomorfos intragranulares, conforme apresentado na figura 5.16.b, que possui um aumento maior de uma região da figura 5.16.a.

Figura 5.16 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, em amostra tratada termicamente (850°C/1 hora) do aço inoxidável duplex ASTM 2507, ambas as imagens foram obtidas pela combinação de elétrons retroespalhados e elétrons secundários.



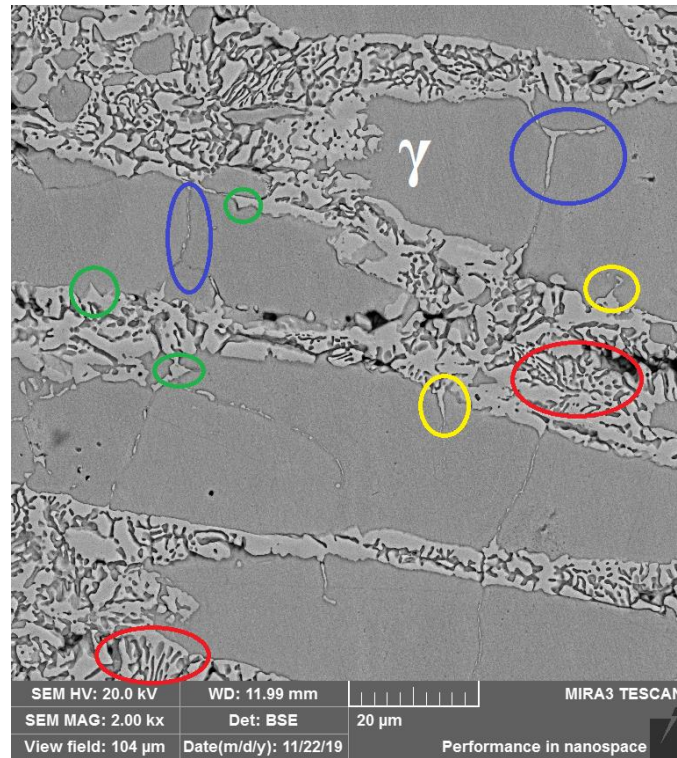
Fonte: o autor.

Ao aumentar o tempo do tratamento térmico, para 2 horas, mantendo na temperatura próximo ao cotovelo da curva TTT (850°C), observa-se que a fase sigma cresce, tornando-se mais massiva, ocorrendo crescimento tanto nos contornos de grãos (alotriomorfos), quanto para o interior dos grãos (placas laterais e partículas serrilhadas), a figura 5.17 apresenta os resultados obtidos para tal condição de tratamento térmico.

Na figura 5.17 foram encontradas diferentes morfologias para a fase sigma, as quais serão explanadas no decorrer do texto. Alotriomorfos de fase sigma nos contornos de grãos da austenita (elipses azuis), devido aos altos teores de cromo e molibdênio no aço inoxidável ASTM 2507, combinado a uma alta temperatura (850°C) de tratamento térmico, com um tempo razoável (2 horas), é propício a precipitação de fase sigma na fase austenita. Nas elipses amarelas, estão destacadas placas laterais que estão crescendo para o interior dos grãos de austenita. No interior das elipses verdes, encontram-se as partículas serrilhadas, também conhecidas como dentes de serra, as quais também estão crescendo para o interior dos grãos de austenita. Na imagem da figura 5.17, nas elipses vermelhas, também observa-se regiões resultantes da reação eutetóide com formação de sigma e

austenita secundária. Em outras regiões que não foram demarcadas, também pode ser observado que tanto os alotriomorfos, quanto as placas laterais cresceram e apresentaram um aspecto massivo.

Figura 5.17 – Imagem obtida por elétrons retroespalhados em microscopia eletrônica de varredura, amostra tratada termicamente (850°C/2 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.



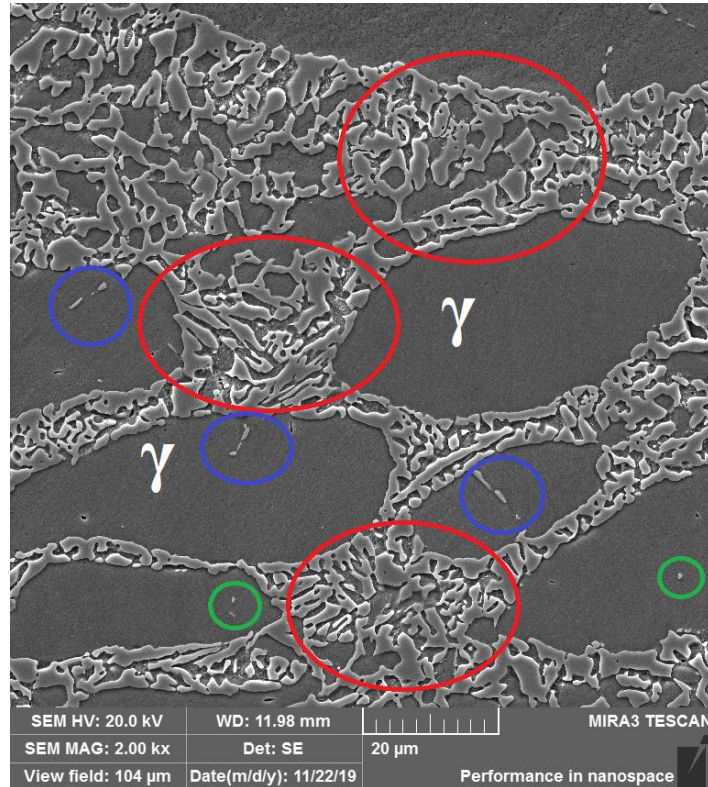
Fonte: o autor.

Na figura 5.18, a amostra de ASTM 2507 foi tratada a 850°C por 10 horas, de acordo com a literatura científica, nestas condições, praticamente toda a fase ferrita foi transformada em fase sigma e em austenita secundária. Deste modo, com o crescimento avançado da fase sigma, a identificação das morfologias desta fase se torna mais dificultosa, pois alotriomorfos e placas laterais podem crescer simultaneamente e acoplados (regiões no interior das elipses vermelhas). Pois quanto maior o tempo de exposição deste material nesta temperatura, a tendência é que esta fase se torne mais massiva.

Entretanto, uma morfologia diferente da fase sigma foi detectada sob estas condições de tratamento térmico (figura 5.18), com formatos próximos aos idiomorfos intragranulares, os quais estão destacados pelas elipses verdes, isto possivelmente indica que a fase sigma estaria se precipitando no interior da fase austenita. Outro destaque interessante observado na figura 5.18, são as morfologias destacadas pelas elipses azuis, que possivelmente sejam alotriomorfos nos contornos de grão austenita-austenita ou até mesmo placas intragranulares, pois não é possível determinar se estas regiões pertencem

ao interior dos grãos de austenita ou aos seus contornos, novamente indicando que a fase sigma estaria se precipitando a partir da fase austenítica.

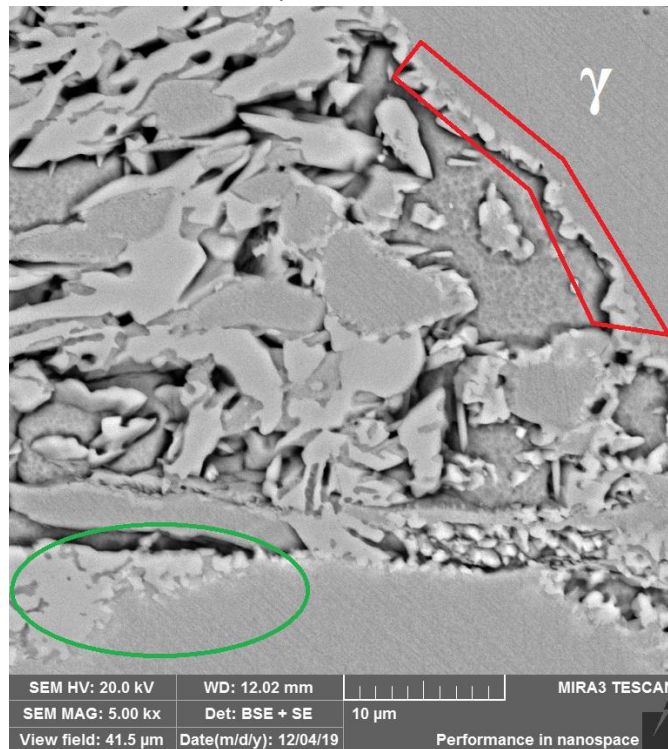
Figura 5.18 – Imagem obtida por elétrons secundários em microscopia eletrônica de varredura, amostra tratada termicamente (850°C/10 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.



Fonte: o autor.

A próxima etapa de caracterização por microscopia eletrônica de varredura, consistiu em analisar uma amostra tratada em uma temperatura inferior do cotovelo da curva TTT. Deste modo foi selecionada a amostra tratada a 800°C por 1 hora, pois o objetivo era diminuir a cinética de transformação de fases, combinando uma menor temperatura com um tempo intermediário; com o intuito de observar as características da fase sigma. A imagem da figura 5.19 também foi obtida por uma combinação dos detectores de elétrons retroespalhados com elétrons secundários.

Figura 5.19 – Imagem obtida pela combinação de elétrons retroespalhados e elétrons secundários em microscopia eletrônica de varredura, amostra tratada termicamente (800°C/1 hora) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.



Fonte: o autor.

Na figura 5.19, destacam-se a morfologia alotriomorfo demarcado pelo polígono vermelho, no início do seu crescimento, contudo como tempo escolhido foi intermediário (1 hora), é possível observar placas laterais secundárias que iniciam sua formação nesta região do alotriomorfo. Este fenômeno está mais evidente na região demarcada com a elipse verde, onde também observa-se, que há a presença de morfologias alotriomorfas com placas laterais crescendo a partir dos alotriomorfos dos contornos de grão, rumo ao interior do grão.

Morfologias semelhantes de fases secundárias, em aços inoxidáveis duplex tratados termicamente, foram detectadas e explanadas nos trabalhos de CALLIARI et al [3], GENNARI et al [5], POHL et al [17], HOSSEINI et al [20], SANTOS e MAGNABOSCO [23], ZHANG et al [29], LLORCA-ISERN et al [32], CHAN e TJONG [58] e KASHIWAR et al [59].

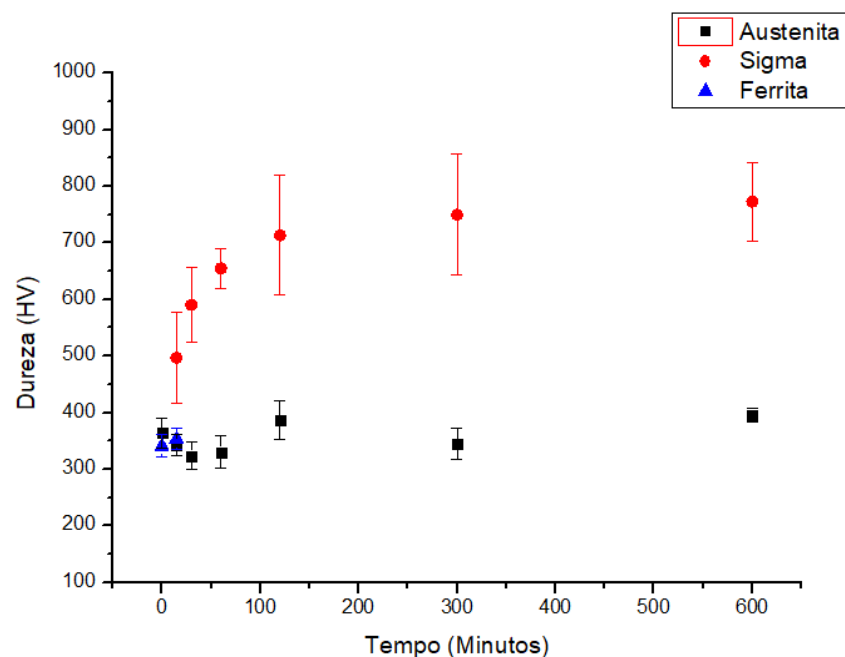
Outra observação feita nas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, é que a fase sigma possui diferentes contrastes nas imagens obtidas por elétrons retroespalhados, conforme apresentado nas figuras 5.15 (a e b), 5.16 (a e b), 5.17 e 5.19. Isto é um indicativo que há gradientes de composição química em diferentes regiões da fase sigma formada, contudo para melhor compreensão deste fenômeno, será explanado posteriormente, por meio da técnica de microanálise química por EDS.

### 5.2.3 Microdureza Vickers

Foram realizadas medidas de microdureza Vickers, na amostra do estado recebido e nas amostras tratadas termicamente à 850°C, nos tempos de envelhecimento de 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 5 horas e 10 horas. O objetivo foi a verificação de possíveis diferenças na dureza, proporcionadas pela transformação de fases no estado sólido, devido aos tratamentos térmicos. Foi selecionada somente a temperatura de 850°C, para caracterização, devido à maior quantidade de amostras nesta temperatura, bem como presença de sigma em tempos mais curtos de envelhecimento, de acordo com o que foi verificado nas caracterizações de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, bem como na revisão bibliográfica.

A figura 5.20 apresenta os resultados de microdureza Vickers obtidos para as fases austenita, ferrita e sigma, referente às amostras citadas anteriormente. Com relação à fase ferrita, só foi possível medir sua microdureza em duas amostras: do estado recebido e tratada termicamente por 15 minutos. A partir de 30 minutos de envelhecimento à 850°C, a análise da microdureza pode se tornar imprecisa, pois as regiões de ferrita não decomposta são menores do que a área de deformação marcada pelo penetrador, este fato pode ser observado na figura 5.11.b. A fase ferrítica não apresentou diferença significativa nos resultados, mantendo um valor de aproximadamente 350HV, quando se compara a amostra do estado recebido com a amostra tratada à 850°C por 15 minutos.

Figura 5.20 – Resultados de microdureza para amostras no estado recebido e tratadas termicamente à 850°C.



Fonte: o autor.

De acordo com os resultados apresentados no gráfico da figura 5.20, a fase austenítica não apresentou uma grande variação de dureza, no decorrer dos tratamentos térmicos, mantendo uma dureza média de 355HV, este resultado de microdureza ficou próximo ao valor obtido para a fase ferrita (350HV). Contudo, observou-se durante a realização das medidas, que os grãos de austenita de maior tamanho possuíam uma dureza menor do que grãos austeníticos menores; isto possivelmente ocorre, devido ao fato de que, a deformação plástica de grãos pequenos de austenita são restringidos pela grande quantidade de fase sigma presente ao redor da fase austenítica, conforme pode ser observado nas figuras 5.11.c a 5.11.f.

No caso específico das regiões, onde precipitou a fase sigma, observa-se que a microdureza Vickers aumenta com o tempo do tratamento térmico de envelhecimento à 850°C. Com uma dureza média inicial de 500HV (15 minutos), aumentando para 590HV em 30 minutos de envelhecimento, 655HV após 1 hora de tratamento, 715HV após 2 horas de tratamento térmico. Até atingir um patamar de 770HV (10 horas). Nota-se que diferença de microdureza entre o tratamento de 5 horas (750HV) e 10 horas (770HV) não é significativa. Nos trabalhos de pesquisa de HOSSEINI et al [20], FONSECA et al [21], ROMANA [24], FILHO et al [34], LIMA [53] e MAETZ et al [60], foram constatados aumentos de microdureza Vickers para amostras envelhecidas de aços inoxidáveis duplex, devido à presença de fase sigma.

Na figura 5.21 está apresentada a marca do penetrador de diamante, após o ensaio de microdureza Vickers, a amostra selecionada para esta imagem foi envelhecida à 850°C por 10 horas.

Figura 5.21 – Marca do penetrador do ensaio de microdureza Vickers, de uma amostra tratada termicamente à 850°C por 10 horas, reagente utilizado de Beraha II modificado.



Fonte: o autor.

Todavia, faz-se necessário a seguinte constatação, como a fase sigma possui uma microestrutura refinada, com regiões de austenita secundária ao seu redor, tornou-se dificultosa a medida da microdureza somente na fase sigma. Deste modo as regiões onde foram medidas a dureza são áreas que contém sigma, com austenita secundária, e eventualmente uma pequena parcela de ferrita não decomposta. Sendo assim, os resultados de microdureza Vickers, obtidos no gráfico da figura 5.20, referem-se às regiões onde a sigma estava presente, seja em morfologia massiva ou regiões com decomposição eutetóide, contendo sigma e austenita secundária. Contudo, quanto maior o tempo do tratamento térmico, maior era a quantidade de sigma, onde estava sendo aplicado a carga, conseqüentemente, maior a dureza mensurada nestes locais.

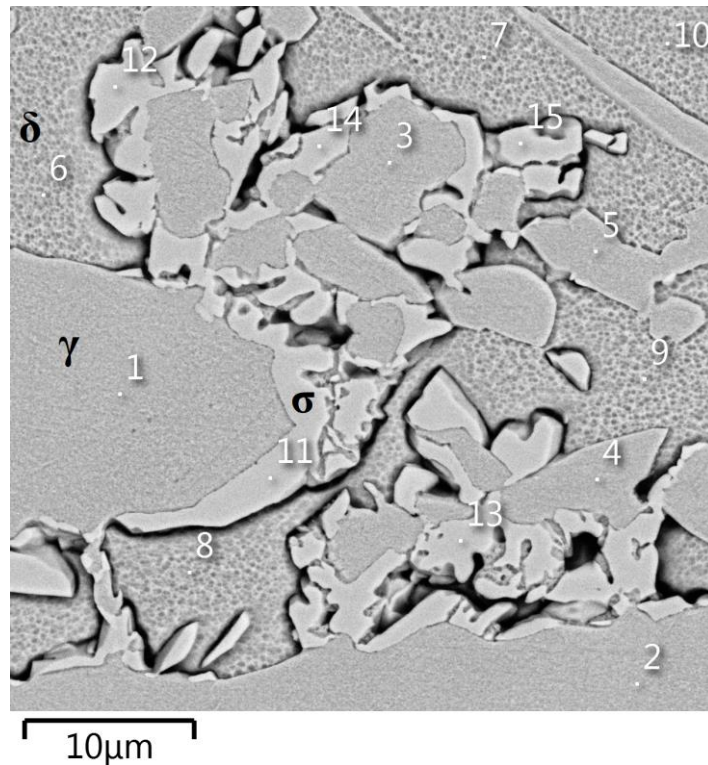
#### 5.2.4 Microanálise química semiquantitativa por dispersão de energia de raios X (EDS)

As amostras caracterizadas por EDS foram as mesmas das condições apresentadas na seção 5.2.2 (Microscopia Eletrônica de Varredura). Foram realizadas diversas varreduras de microanálise química semiquantitativa por dispersão de energia de raios X (EDS), incluindo mapas de análise por área, por linhas e por pontos, contudo foram selecionados os resultados mais importantes e mais esclarecedores em cada uma das condições avaliadas.

A primeira amostra analisada, refere-se ao tratamento térmico de envelhecimento na condição de 850°C/15 minutos. Lembrando que nestas condições, somente uma parcela da ferrita ( $\delta$ ) foi transformada em sigma ( $\sigma$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ). Deste modo é possível averiguar a composição química da austenita primária ( $\gamma$ ), ferrita ( $\delta$ ) e sigma ( $\sigma$ ). Foram realizadas análises pontuais de EDS, seguindo esta lógica: pontos de 1 a 5 na fase austenita primária, pontos de 6 a 10 na fase ferrita e pontos de 11 a 15 na fase sigma. Estas marcações podem ser observadas na figura 5.22, bem como a identificação das respectivas fases. A imagem da figura 5.22 foi obtida por elétrons retroespalhados no microscópio eletrônico de varredura.



Figura 5.22 – Microanálise química por EDS, varredura realizada por pontos, de amostra tratada termicamente (850°C/15 minutos) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.



Fonte: o autor

Conforme, observado na figura 5.22, obtida por elétrons retroespalhados, há uma diferença de contraste entre a fase sigma ( $\sigma$ ), a qual está mais clara, se comparada com as fases ferrita ( $\delta$ ) e austenita primária ( $\gamma$ ), isto é um indicativo de que a fase sigma possui uma quantidade maior de elementos químicos de maior peso atômico, como o molibdênio. Os resultados de composição química pontual, referentes à figura 5.22, estão apresentados na tabela 5.3.

TABELA 5.3 – Resultados de análise química por EDS pontual, em porcentagem de massa, amostra tratada termicamente (850°C/15 minutos) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.

<b>Austenita Primária (<math>\gamma</math>)</b>						
	1	2	3	4	5	Média - Desvio Padrão
Cr	25,0	25,3	26,7	23,8	26,0	25,3 $\pm$ 1,1
Fe	63,1	62,7	60,5	62,9	61,8	62,2 $\pm$ 1,1
Ni	8,3	8,7	6,6	8,4	6,3	7,7 $\pm$ 1,1
Mo	3,6	3,4	6,2	5,0	5,9	4,8 $\pm$ 1,3
<b>Ferrita (<math>\delta</math>)</b>						
	6	7	8	9	10	Média - Desvio Padrão
Cr	27,3	26,8	28,4	24,4	27,2	26,8 $\pm$ 1,5
Fe	60,0	60,9	57,9	61,8	60,7	60,3 $\pm$ 1,5
Ni	5,8	5,2	4,5	7,6	5,1	5,7 $\pm$ 1,2
Mo	6,9	7,2	9,2	6,2	7,0	7,3 $\pm$ 1,1
<b>Sigma (<math>\sigma</math>)</b>						
	11	12	13	14	15	Média - Desvio Padrão
Cr	30,2	27,2	23,8	23,8	23,8	25,7 $\pm$ 2,9
Fe	57,3	58,6	63,2	63,6	63,9	61,3 $\pm$ 3,1
Ni	4,7	4,9	8,2	8,8	8,7	7,1 $\pm$ 2,1
Mo	7,8	9,4	4,8	3,8	3,7	5,9 $\pm$ 2,6

Fonte: o autor.

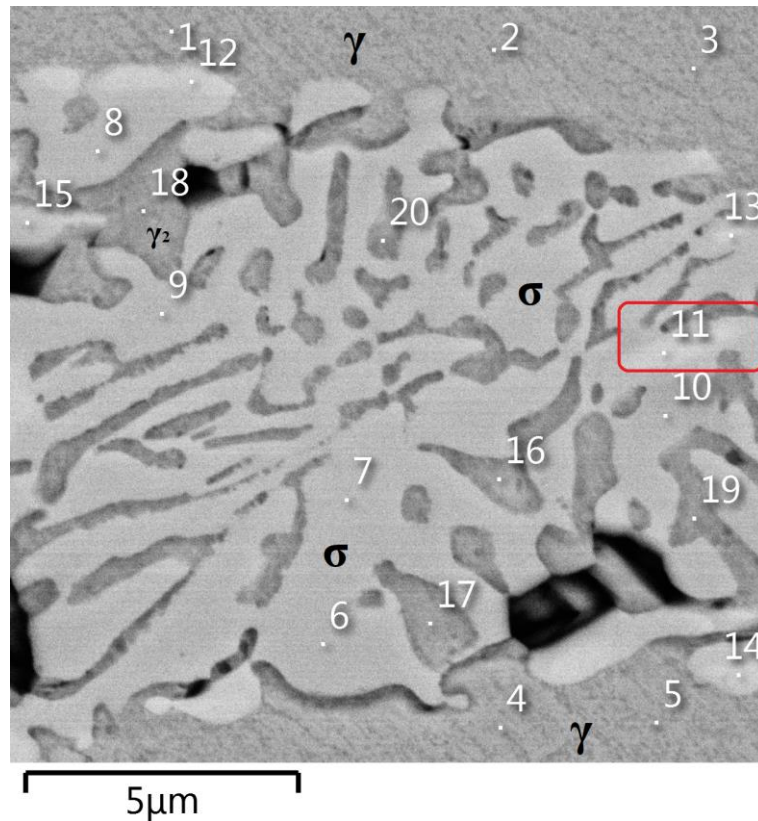
Primeiramente, comparando a composição química da austenita primária contida na tabela 5.3, com os resultados obtidos para o estado inicial (tabela 5.2), percebe-se que há pouca diferença nas composições químicas, inclusive os valores estão na faixa que contempla o desvio padrão. Isto reforça a teoria de que a austenita possui uma maior resistência a transformação de fases nestas condições de tratamento térmico. Com relação à ferrita também não há uma diferença significativa entre os teores dos principais elementos de liga, contudo percebe-se que o molibdênio de modo discreto apresentou um valor médio menor nos resultados da tabela 5.3 (7,3%), se comparado com a tabela 5.2 (8,1%).

A fase sigma por sua vez, contém seus principais elementos formadores: ferro, cromo (25,7%) e molibdênio (5,9%), conforme tabela 5.3, são valores próximos aos encontrados na literatura para outros aços inoxidáveis duplex, conforme verificado por ESCRIBA [34] e apresentado na tabela 3.4 (cromo-29,5% e molibdênio-6,8%). Como este material possui uma quantidade significativa de níquel, inclusive na ferrita, era esperado que este elemento estivesse presente na sigma formada (níquel-7,1%), em solução sólida. Como o tempo deste tratamento térmico, foi relativamente curto (15 minutos), algumas constatações podem ser feitas: apesar da difusividade na ferrita ser relativamente alta, o elemento químico molibdênio possui um raio atômico maior que do ferro, do cromo e do níquel, sendo assim a sua difusão será muito mais lenta, deste modo verifica-se que o teor de molibdênio é relativamente baixo para os pontos 13, 14 e 15. De modo contrário, para os pontos 11 e 12, o teor de molibdênio apresentou-se maior, ambos os pontos são

provenientes de regiões de alotriomorfos que cresceram significativamente, mesmo em um curto período de tratamento térmico.

De forma sistemática, a próxima amostra analisada foi tratada com a mesma temperatura (850°C), contudo o tempo de exposição do envelhecimento foi aumentado para 1 hora, com o intuito de ser observado a evolução microestrutural do presente material. Nestas condições de tratamento térmico, a quantidade de fase sigma formada é muito alta, conforme apresentado nas figuras 5.11.c (microscopia óptica), 5.16 (microscopia eletrônica de varredura) e 5.20 (resultados de microdureza), bem como será discutida nas seções de quantificação de fases. A figura 5.23 apresenta a imagem obtida por MEV, referente à região onde foram realizadas as análises pontuais de EDS.

Figura 5.23 – Microanálise química por EDS, varredura realizada por pontos, de amostra tratada termicamente (850°C/1 hora) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.



Fonte: o autor.

Com relação às escolhas das marcações dos pontos na figura 5.23, objetivou-se a seguinte lógica: pontos de 1 a 5 na fase austenita primária; pontos 6 a 10 nos centros das regiões massivas de sigma; nas regiões onde foram marcados os pontos 11 a 15, foi identificada um contraste discreto de cor, são regiões mais claras que os centros massivos da fase sigma, conforme está exemplificado na região sinalizada em vermelho; e os pontos 16 a 20 se referem à fase austenita secundária. Os resultados de EDS, obtidos nos pontos marcados na figura 5.23, estão demonstrados tabela 5.4.

TABELA 5.4 – Resultados de análise química por EDS pontual, em porcentagem de massa, amostra tratada termicamente (850°C/1 hora) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.

<b>Austenita Primária (<math>\gamma</math>)</b>						
	1	2	3	4	5	Média - Desvio Padrão
Cr	24,1	24,6	24,5	24,2	24,3	24,3 $\pm$ 0,2
Fe	63,3	63,5	63,6	63,0	63,6	63,4 $\pm$ 0,3
Ni	8,9	8,4	8,4	9,4	8,6	8,7 $\pm$ 0,4
Mo	3,7	3,5	3,5	3,4	3,5	3,5 $\pm$ 0,1
<b>Região Central da Sigma (<math>\sigma</math>)</b>						
	6	7	8	9	10	Média - Desvio Padrão
Cr	33,0	30,4	28,7	29,8	29,2	30,2 $\pm$ 1,7
Fe	57,1	57,1	61,8	58,6	61,2	59,2 $\pm$ 2,2
Ni	4,0	4,6	4,9	4,9	4,4	4,6 $\pm$ 0,4
Mo	5,9	7,9	4,6	6,7	5,2	6,1 $\pm$ 1,3
<b>Regiões Mais Claras da Sigma (<math>\sigma</math>)</b>						
	11	12	13	14	15	Média - Desvio Padrão
Cr	28,1	28,8	30,6	25,3	31,6	28,9 $\pm$ 2,4
Fe	55,5	55,2	55,7	58,3	58,8	56,7 $\pm$ 1,7
Ni	3,7	3,7	4,2	5,5	3,7	4,2 $\pm$ 0,8
Mo	12,7	12,2	9,5	10,9	5,9	10,2 $\pm$ 2,7
<b>Austenita Secundária (<math>\gamma_2</math>)</b>						
	16	17	18	19	20	Média - Desvio Padrão
Cr	31,0	25,7	22,6	23,7	26,4	25,9 $\pm$ 3,2
Fe	59,5	64,9	67,7	66,7	62,9	64,3 $\pm$ 3,3
Ni	4,1	5,9	7,2	7,1	6,1	6,1 $\pm$ 1,2
Mo	5,4	3,6	2,4	2,5	4,6	3,7 $\pm$ 1,3

Fonte: o autor.

De acordo com os resultados apresentados na tabela 5.4, a primeira fase analisada, austenita primária, não teve alterações significativas no teor de cromo, se comparado com as tabelas 5.2 e 5.3. O teor de níquel (8,7%) está discretamente superior aos teores destas mesmas tabelas. Assim como o molibdênio apresenta um valor abaixo, 3,5% na tabela 5.4, quando comparado com as tabelas 5.2 (4,4%) e 5.3 (4,8%). Como os pontos selecionados na fase austenita estão muito próximas às interfaces com a fase sigma, possivelmente o elemento níquel está sendo segregado para a austenita, enquanto que o molibdênio está sendo difundido para a fase sigma.

Conforme explanado na Revisão Bibliográfica, seções 3.2 e 3.2.1, a fase sigma ( $\sigma$ ) é rica nos elementos cromo, molibdênio e obviamente ferro. É notável o aumento da quantidade de cromo (30,2%) na tabela 5.4, na região central da fase sigma, quando comparado com os resultados obtidos na tabela 5.3 (cromo-25,7%). Enquanto que o molibdênio praticamente não apresenta uma mudança em seu teor (6,1%) na tabela 5.4, na região central da fase sigma, quando compara-se com os resultados obtidos na tabela 5.3 (molibdênio-5,9%). Contudo, o elemento níquel apresenta uma redução em seu teor para

4,6% na tabela 5.4, enquanto que na tabela 5.3, o teor de níquel era 7,1%; pois este elemento possui a tendência de se difundir para a austenita primária e austenita secundária.

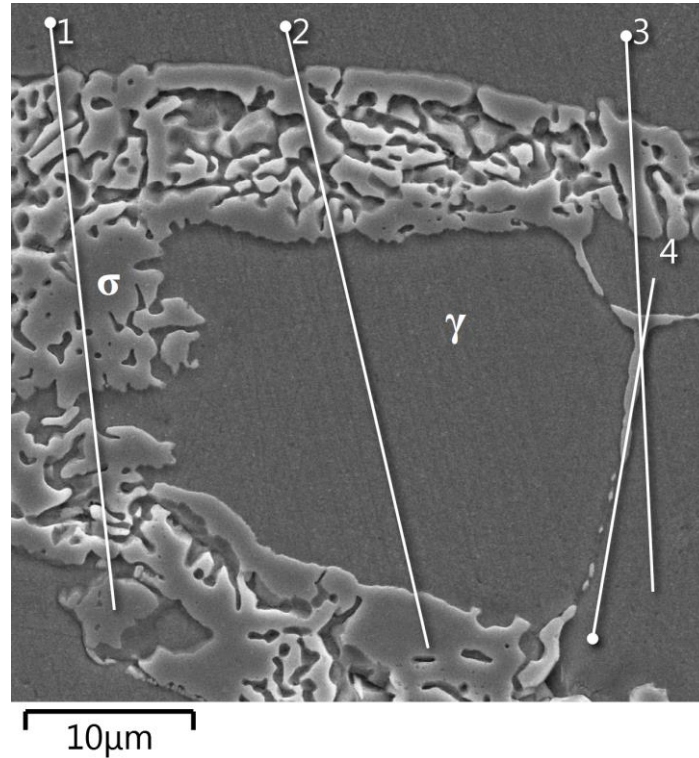
Termodinamicamente é favorável que o elemento químico molibdênio esteja presente na fase sigma, contudo para que cineticamente também seja favorável, é necessário que se tenha tempo e que energia (térmica) esteja envolvida. Deste modo, quando a fase sigma está crescendo, é possível verificar que há gradientes de composição química em regiões diferentes desta fase. De acordo com os resultados obtidos na tabela 5.4, referente aos pontos 11 a 15 da figura 5.23, observa-se que o teor de molibdênio (10,2%) é maior nestas regiões mais claras, que de forma geral estão nas bordas das regiões massivas da fase sigma, ou seja, em regiões mais próximas às interfaces da fase sigma com a austenita. Estes resultados sugerem que o molibdênio proveniente do restante da fase ferrita, da austenita primária e da austenita secundária, possui dificuldade para difundir até o interior da fase sigma, se concentrando nestas regiões próximas às bordas. Esta constatação foi possível devido ao tempo intermediário do envelhecimento (1 hora) na temperatura de 850°C. Os teores de cromo e de níquel possuem valores muito próximos aos das regiões centrais da fase sigma.

Com relação aos resultados de composição química para a austenita secundária, apresentados na tabela 5.4, observa-se que o teor de cromo (25,9%) está próximo ao teor da austenita primária (24,3%). Porém o teor de níquel está inferior na austenita secundária (6,1%), enquanto que na austenita primária este valor é de 8,7%. O teor de molibdênio é semelhante na austenita secundária (3,7%), quando comparado ao resultado da austenita primária (3,5%). Esta composição química para a austenita secundária, ainda proporciona uma certa resistência a corrosão, pois os elementos formadores das camadas protetoras de óxidos estão presentes (cromo e molibdênio). Lembrando que a fase sigma possui uma resistência a corrosão superior às outras fases, e desta forma está em um relevo mais alto do que as mesmas, conforme pode ser observado na figura 5.23.

A próxima amostra analisada foi envelhecida a 850°C em um tempo de 2 horas, a análise de EDS realizada para estas condições, foi linear. O objetivo desta análise foi avaliar o particionamento dos principais elementos químicos nas fases presentes, bem como nas regiões próximas das interfaces e contornos de grão. A figura 5.24 apresenta a região selecionada para realização desta análise, foram inseridas 4 linhas para realizar a caracterização por EDS. A linha 1 foi inserida com o intuito de avaliar principalmente a sigma e a austenita secundária. A linha 2 inicia em austenita primária, passando por uma região com sigma e austenita secundária, seguida de uma grande seção de austenita primária, terminando esta linha em uma região massiva da fase sigma. A linha 3 inicia em um grão de austenita, cruza a fase sigma, adentra em um novo grão de austenita, em seguida passa em um alotriomorfo que precipitou em um contorno de grão austenita-austenita, esta linha

termina no interior de um grão de austenita. A linha 4 tinha por objetivo detectar alguma variação de composição química neste alotriomorfo que precipitou em contorno de grão austenita-austenita, comparando com a composição química da austenita primária.

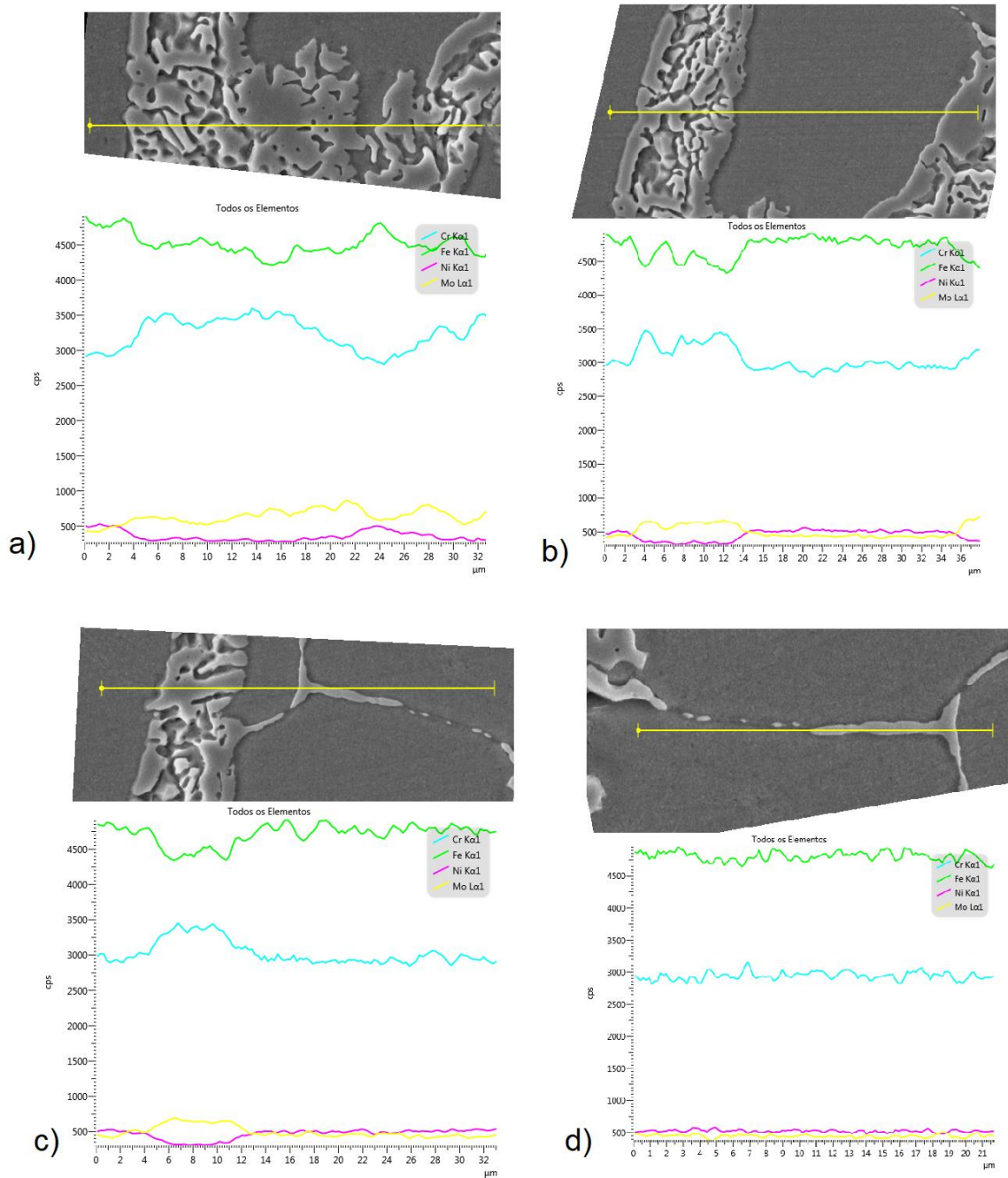
Figura 5.24 – Microanálise química por EDS, varredura realizada por linhas, de amostra tratada termicamente (850°C/2 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.



Fonte: o autor.

A seguir serão discutidas cada uma das linhas inseridas na figura 5.24, a figura 5.25 apresenta individualmente cada linha, em sua respectiva região analisada, bem como um gráfico correspondente a cada linha. Nos gráficos, o eixo das abscissas corresponde ao percurso da linha em micrômetros, e o eixo das ordenadas corresponde à intensidade de sinal do respectivo elemento químico, quanto maior for sinal/contagem (cps), maior a quantidade do elemento de liga.

Figura 5.25 – Microanálise química feita por EDS, varredura realizada em cada uma das linhas da figura 5.24, amostra envelhecida (850°C/2 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507. a) refere-se a linha 1. b) refere-se a linha 2. c) refere-se a linha 3. d) refere-se a linha 4.



Fonte: o autor.

Com relação a linha 1 (figura 5.25.a), esta inicia-se na austenita, onde é nítida que as quantidades de cromo (curvas em azul) e molibdênio (curvas em amarelo) são menores quando comparadas com as regiões de sigma, e novamente quando a linha passa por regiões de austenita, os teores de cromo e molibdênio diminuem. De modo contrário, o elemento níquel (curvas em lilás) possui um sinal maior nas regiões de austenita, quando comparado com a fase sigma. Também é possível verificar que realmente há gradientes de

composição química dos elementos cromo e molibdênio, quando a linha passa por diferentes regiões da fase sigma. De modo geral, para esta condição de tratamento térmico, a austenita secundária não apresenta uma variação significativa dos teores de elementos de liga. O elemento ferro está apresentado nas curvas em verde.

Na análise da linha 2 (figura 5.25.b), o comportamento de segregação dos elementos cromo e molibdênio para a sigma, bem como a preferência do níquel para a fase austenita, se manteve. Contudo, na região onde há a presença de austenita secundária, o teor de cromo apresenta uma queda no sinal, indicando um menor teor do mesmo na austenita secundária.

A linha 3 (figura 5.25.c) apresenta na região de sigma massiva, um alto teor de cromo e de molibdênio, bem como uma baixa quantidade de níquel, comparando-se com as regiões de austenita. Contudo, quando a análise linear varre a seção do alotriomorfo, de contorno de grão austenita-austenita, não há uma variação significativa dos teores dos elementos de liga, comparando com os resultados da região de austenita.

Para elucidar melhor esta questão do alotriomorfo deste contorno de grão, foi traçada mais uma linha, de número 4, a qual a região analisada está exposta na figura 5.25.d. Novamente, nota-se que não há uma variação significativa de composição química, entre o alotriomorfo e a fase sigma. Possivelmente esta fase que precipitou nos contornos de grão austenita-austenita seja realmente sigma, contudo é um sistema de fase sigma diferente do encontrado nas regiões precipitadas em contornos de grão ferrita-austenita, bem como no interior dos grãos de ferrita.

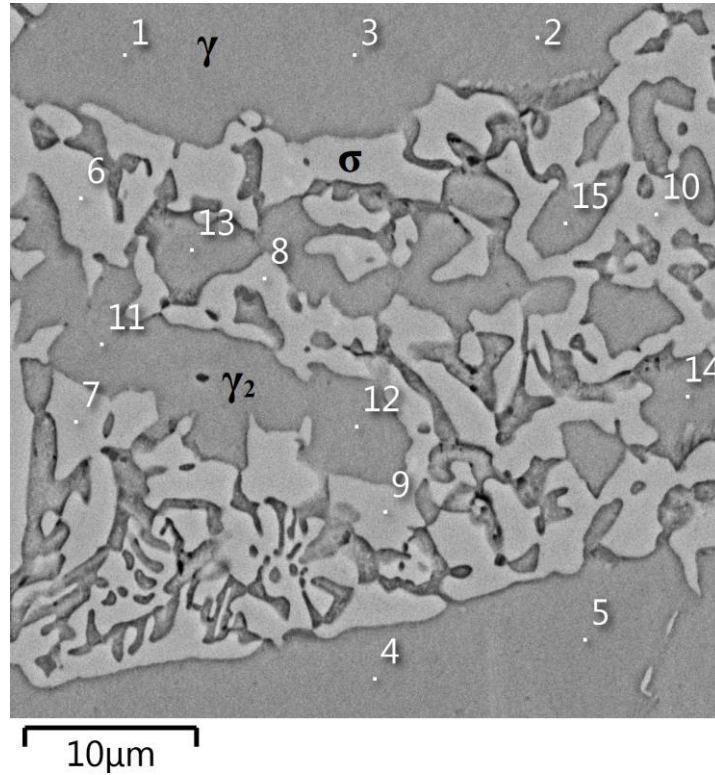
Quando a fase sigma precipita em contornos de grãos ferrita-austenita, há um potencial químico favorável para este fenômeno, pois as composições químicas das fases ferrita e austenita são diferentes, conforme resultados obtidos nas tabelas 5.2 e 5.3. Deste modo a fase sigma possui uma grande disponibilidade dos elementos ferritizantes (cromo e molibdênio), que coincidentemente são formadores da fase sigma. Contudo, conforme verificado, o aço inoxidável ASTM 2507 possui um alto teor dos elementos cromo e molibdênio, inclusive a austenita possui uma quantidade significativa destes elementos. Então, a partir de um determinado tempo (cinética), é propícia a formação de fase sigma nos contornos austenita-austenita, com uma composição química semelhante aos grãos de austenita ao redor, como a difusão de átomos na austenita é mais lenta, somente em tempos demasiadamente longos, seria possível detectar diferença no particionamento de elementos entre a austenita e fase sigma precipitada em contornos austenita-austenita.

A próxima amostra a ser caracterizada por EDS, foi tratada termicamente a 850°C por 10 horas, este foi o maior tempo de envelhecimento da presente liga. Foi selecionada a análise de EDS por pontos da seguinte forma: pontos 1 a 5 marcados na austenita primária ( $\gamma$ ), pontos 6 a 10 na fase sigma ( $\sigma$ ), pontos 11 a 15 na fase austenita secundária ( $\gamma_2$ ). A



figura 5.26 apresenta a região selecionada para a varredura de EDS, a qual foi obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Figura 5.26 – Microanálise química por EDS, varredura realizada por pontos, de amostra tratada termicamente (850°C/10 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.



Fonte: o autor.

Na figura 5.26 foi apresentada uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura, onde foram identificadas as seguintes fases: austenita primária ( $\gamma$ ), sigma ( $\sigma$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ). Em seguida foi realizada a microanálise química pontual por EDS, a tabela 5.5 apresenta os resultados obtidos para estas três fases.

TABELA 5.5 – Resultados de análise química por EDS pontual, em porcentagem de massa, amostra tratada termicamente (850°C/10 horas) do aço inoxidável duplex ASTM 2507.

<b>Austenita Primária (<math>\gamma</math>)</b>						
	1	2	3	4	5	Média - Desvio Padrão
Cr	24,9	25,4	25,1	24,4	24,9	24,9 $\pm$ 0,3
Fe	63,6	63,1	62,9	63,9	63,7	63,4 $\pm$ 0,4
Ni	8,3	8,1	8,5	8,5	8,2	8,3 $\pm$ 0,2
Mo	3,2	3,4	3,5	3,2	3,2	3,3 $\pm$ 0,1
<b>Sigma (<math>\sigma</math>)</b>						
	6	7	8	9	10	Média - Desvio Padrão
Cr	31,3	27,9	25,4	27,9	28,9	28,3 $\pm$ 2,1
Fe	57,1	61,7	63,3	60,8	60,2	60,6 $\pm$ 2,3
Ni	3,9	5,3	7,3	5,5	4,6	5,3 $\pm$ 1,3
Mo	7,7	5,1	4,0	5,8	6,4	5,8 $\pm$ 1,4
<b>Austenita Secundária (<math>\gamma_2</math>)</b>						
	11	12	13	14	15	Média - Desvio Padrão
Cr	23,9	23,8	26,9	24,3	28,0	25,4 $\pm$ 1,9
Fe	64,4	64,4	62,7	65,2	61,5	63,7 $\pm$ 1,5
Ni	8,5	8,4	6,2	7,3	5,3	7,2 $\pm$ 1,4
Mo	3,2	3,4	4,1	3,3	5,2	3,8 $\pm$ 0,8

Fonte: o autor.

Com relação aos resultados obtidos na tabela 5.5, primeiramente observa-se que a austenita primária manteve os teores de cromo e níquel próximos aos valores das tabelas 5.2, 5.3, 5.4. Enquanto que o elemento molibdênio diminui seu teor na austenita, quando compara-se o estado recebido (4,4% - tabela 5.2) e um tratamento térmico com curta duração, 850°C/15 minutos (4,8% - tabela 5.3); com tempos mais longos de tratamento térmico: 850°C/1 hora (3,5% - tabela 5.4) e 850°C/10 horas (3,3% - tabela 5.5).

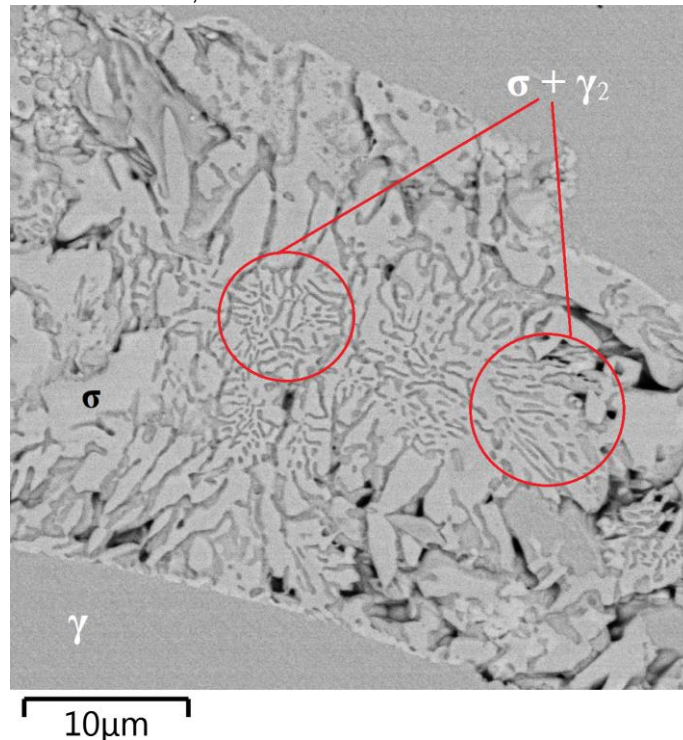
Os resultados de composição química para a fase sigma, na tabela 5.5 mostram que o teor de cromo permanece alto (28,3%), enquanto que o elemento níquel diminui para 5,3%, comparando com a tabela 5.3 (7,1%). O elemento de liga molibdênio, aparentemente estabilizou seu teor em aproximadamente 6%, como este tratamento térmico durou 10 horas, foi possível que a sigma crescesse e se densificasse pela microestrutura, conforme pode ser observado na figura 5.11.f. Durante as análises no FEG, não foram detectados grandes variações no contraste das regiões de fase sigma, conforme observados e discutidos para a amostra tratada a 850°C/1 hora (figura 5.23 e tabela 5.4), este fato sugere que os gradientes de composição química diminuíram no decorrer do tratamento térmico 850°C/10 horas, pois o molibdênio teve tempo suficiente (10 horas) para difundir e se distribuir pela fase sigma.

A composição química da austenita secundária apresentada na tabela 5.5 é muito semelhante à composição química da austenita primária. Pois o teor de níquel aumentou de 6,1% (tabela 5.4) para 7,2% (tabela 5.5), se aproximando do teor de níquel da austenita primária: 8,3% (tabela 5.5), este fato possivelmente ocorreu pela saída do níquel da fase

sigma e se concentrando na austenita secundária. O teor de molibdênio se manteve baixo (3,8%) na austenita secundária, conforme demonstrado na tabela 5.5.

A última caracterização de microanálise química por EDS, foi feita na amostra tratada termicamente a 800°C por 1 hora. Foi realizada uma análise de distribuição de elementos de liga através de mapas, a área selecionada para esta análise está apresentada na figura 5.27.

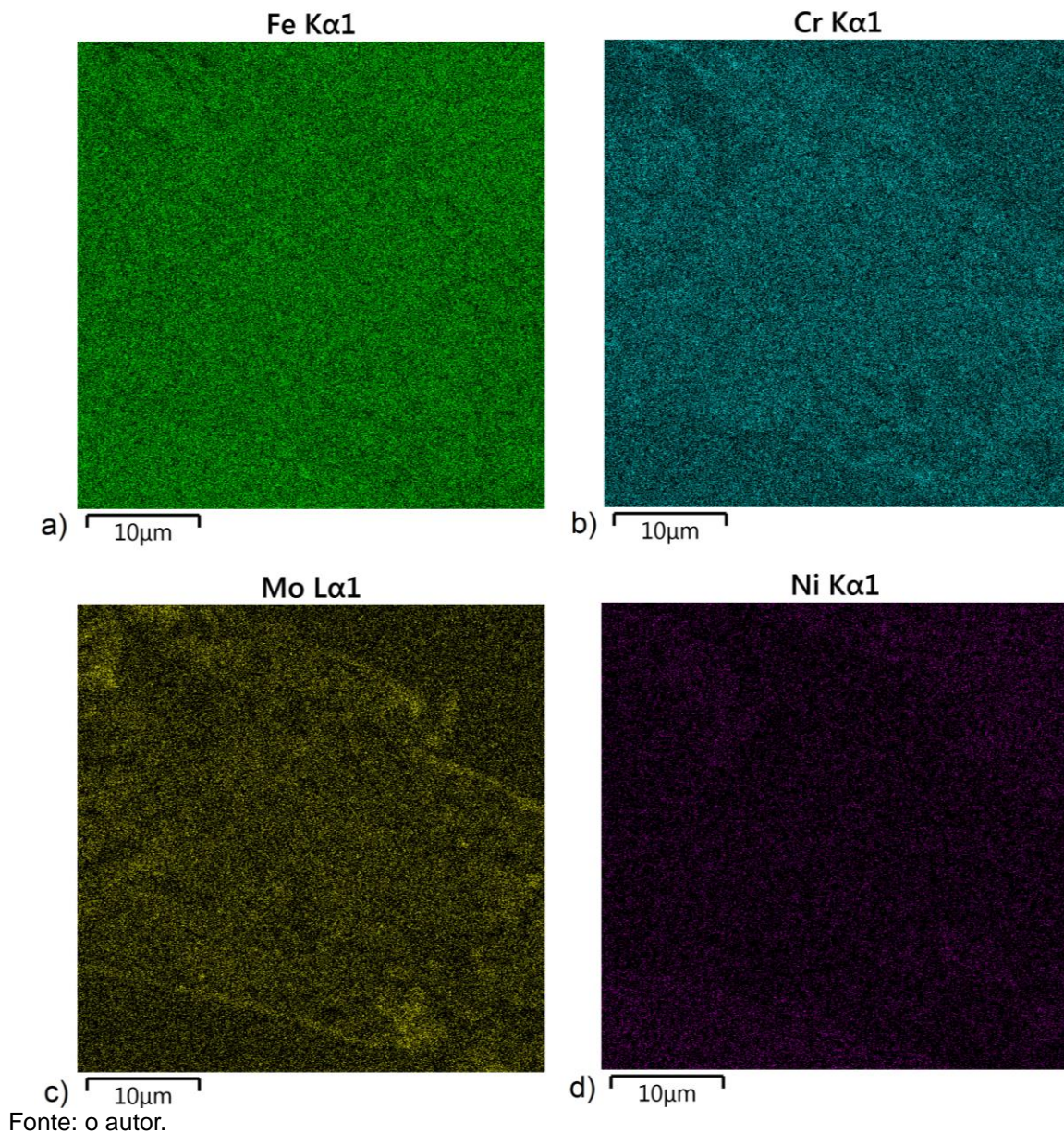
Figura 5.27 – Área selecionada no FEG, para mapeamento de EDS, de amostra de aço inoxidável ASTM 2507, tratada termicamente a 800°C/1 hora.



Fonte: o autor

Na figura 5.27 foram marcadas as fases, austenita primária ( $\gamma$ ), sigma ( $\sigma$ ) com aspecto massivo e as regiões no interior dos círculos vermelhos são produto da decomposição da ferrita ( $\delta$ ): sigma e austenita secundária ( $\sigma + \gamma_2$ ). Somente os principais elementos de liga foram selecionados para esta microanálise química: ferro, cromo, molibdênio e níquel. O objetivo desta análise foi avaliar o particionamento destes elementos nas fases identificadas. A figura 5.28 apresenta o mapeamento individual de cada elemento químico, da área selecionada na figura 5.27.

Figura 5.28 – Mapeamento realizado por EDS dos principais elementos químicos, de amostra de aço inoxidável ASTM 2507, tratada termicamente a 800°C/1 hora. a) distribuição de ferro (Fe K $\alpha$ 1). b) de cromo (Cr K $\alpha$ 1). c) de molibdênio (Mo L $\alpha$ 1). d) de níquel (Ni K $\alpha$ 1).



Fonte: o autor.

Conforme apresentado na figura 5.28 (amostra envelhecida a 800°C/1 hora), o elemento ferro (figura 5.28.a) apresenta uma partição que tende a ser homogênea entre as fases presentes (austenita primária, sigma e austenita secundária), enquanto que o elemento de liga cromo (figura 5.28.b) apresenta uma leve tendência a estar presente na fase sigma (faixa central da figura). O elemento de liga molibdênio (figura 5.28.c) apresenta grande tendência de estar presente na fase sigma; principalmente nas regiões de sigma próximas à interface com a austenita primária, condizente com os resultados apresentados na tabela 5.4 (amostra envelhecida a 850°C/1 hora). Com relação ao níquel (figura 5.28.d), é nítida sua escassez nas regiões onde há uma acentuada concentração do elemento molibdênio, ou seja, regiões da fase sigma próximas à interface com a austenita primária.

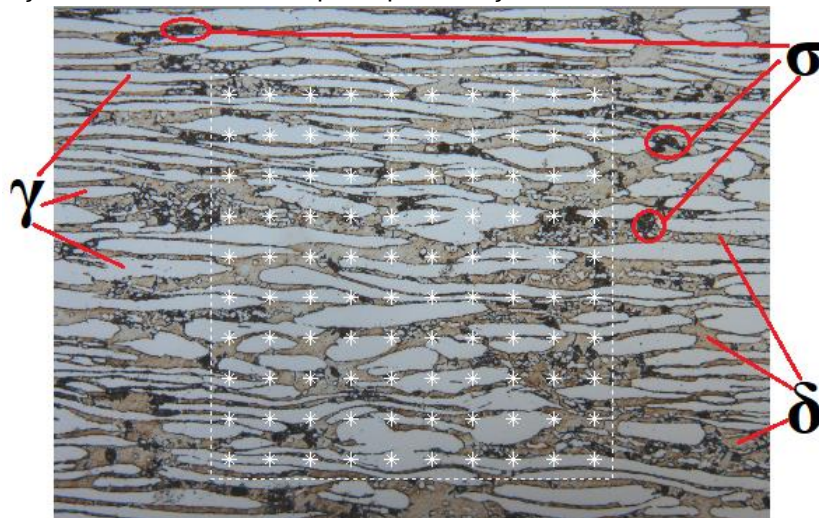
Nos trabalhos publicados por GENNARI et al [5], HOSSEINI et al [20], MELO e MAGNABOSCO [25], SUN et al [30], LLORCA-ISERN et al [32], ZHANG et al [41], MISHRA et al [57], KASHIWAR et al [59] e YANG et al [61]; também foi verificado o particionamento de elementos de liga em fases de aços inoxidáveis duplex; foi constatado a segregação do molibdênio e do cromo para a fase sigma, enquanto que o níquel difunde-se preferencialmente para a austenita primária e para a austenita secundária.

### 5.2.5 Quantificação de fases secundárias por contagem sistemática manual de pontos

As fases iniciais ou primárias deste material (estado recebido) foram quantificadas pela contagem sistemática manual de pontos, os resultados obtidos foram: 50,6% de ferrita e 49,4% de austenita.

O ataque eletrolítico de KOH (10%) revela a fase sigma ( $\sigma$ ), escurecendo-a. Enquanto que as fases austenita primária ( $\gamma$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ) apresentam uma coloração branca ou em tons claros. A fase ferrita ( $\delta$ ), quando não consumida, apresenta uma coloração marrom. Para ilustrar como os resultados foram obtidos, a figura 5.29 apresenta uma imagem obtida por microscopia óptica, para amostra de aço inoxidável duplex ASTM 2507, tratada termicamente a 800°C por 30 minutos; nesta imagem foi inserida a malha, bem como estão destacadas as fases presentes.

Figura 5.29 – Imagem obtida por microscopia óptica, para amostra envelhecida a 800°C/30 minutos, do aço ASTM 2507, utilizada para quantificação de fases secundárias.



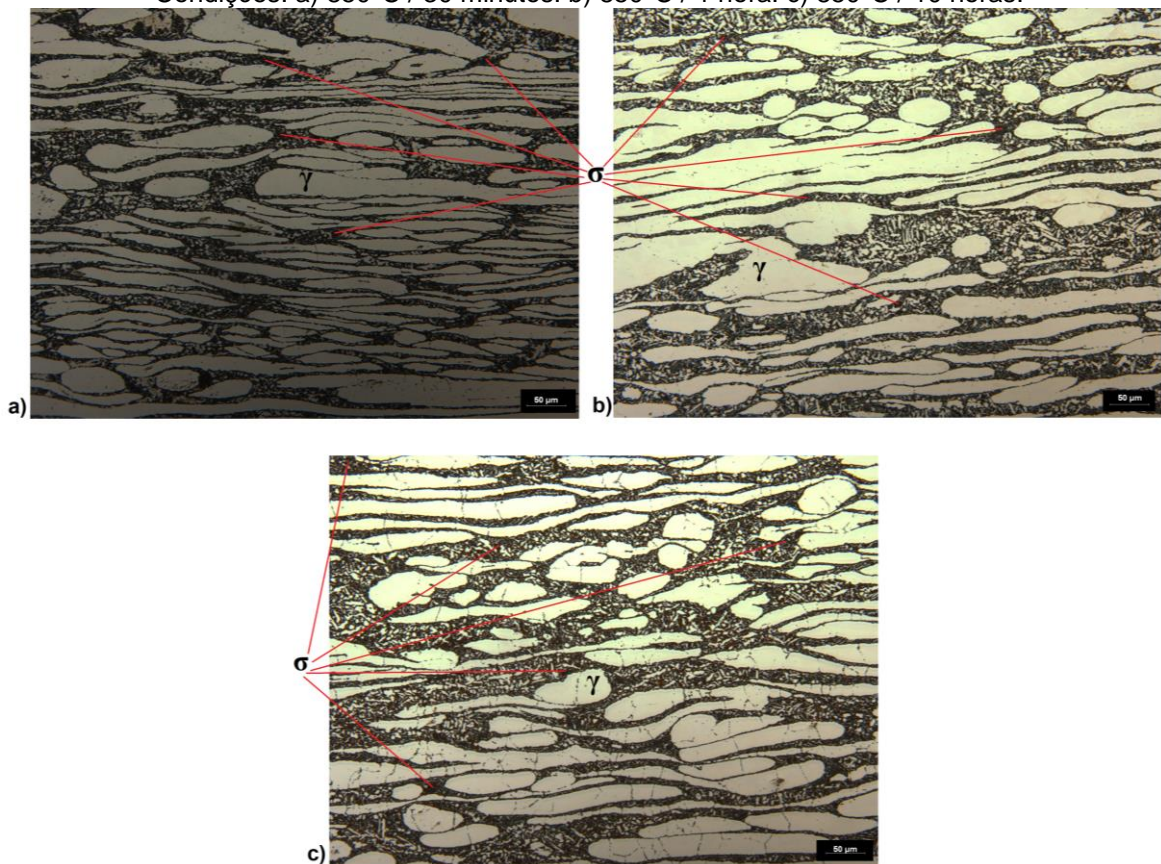
Fonte: o autor.

Os pontos que marcam as regiões contendo sigma ( $\sigma$ ) e/ou sigma + austenita secundária ( $\sigma + \gamma_2$ ), são contados como 1 ponto, pois são consideradas as fases secundárias ou indesejáveis. Quando este intercepto marca um contorno de grão entre sigma ( $\sigma$ ) e

austenita primária ( $\gamma$ ) ou ferrita ( $\delta$ ), é contado como 0,5 ponto (1/2 ponto). Quando o ponto marca regiões contendo austenita primária, ferrita e contornos de grão entre ferrita e austenita, não marca-se este ponto.

Com o objetivo de complementar a identificação de fases presentes no aço inoxidável ASTM 2507, após os tratamentos térmicos de envelhecimento, foram selecionadas imagens obtidas por microscopia óptica, utilizando ataque eletrolítico com reagente de solução de KOH (10%). Na figura 5.30 estão apresentadas as amostras tratadas termicamente nas seguintes condições: 850°C / 30 minutos, 850°C / 1 hora, 850°C / 10 horas.

Figura 5.30 – Imagens obtidas por microscopia óptica de amostras tratadas termicamente do aço inoxidável duplex ASTM 2507, as quais foram atacadas eletroliticamente com o reagente KOH (10%). Condições: a) 850°C / 30 minutos. b) 850°C / 1 hora. c) 850°C / 10 horas.



Fonte: o autor.

Os resultados obtidos (em porcentagem volumétrica) para a quantificação de fases secundárias por contagem sistemática manual de pontos estão apresentados na tabela 5.6.

TABELA 5.6 – Resultados para valores (em porcentagem volumétrica) de ferrita decomposta em fases secundárias, pelo método de contagem sistemática manual de pontos.

Temperatura (°C)	Tempo					
	15 min.	30 min.	1 hora	2 horas	5 horas	10 horas
750	-	8,8 ± 1,7	13,7 ± 1,5	-	49,3 ± 3,3	53,3 ± 4,3
800	-	13,5 ± 1,2	36,0 ± 2,5	-	50,2 ± 3,9	51,6 ± 3,2
850	21,3 ± 1,9	37,2 ± 2,7	41,9 ± 2,3	44,6 ± 2,4	55,3 ± 3,3	53,2 ± 3,4
900	-	47,1 ± 2,9	44,3 ± 2,5	-	54,1 ± 4,4	52,8 ± 4,0
950	-	22,9 ± 1,8	29,5 ± 2,1	-	32,1 ± 2,9	35,1 ± 1,8

Fonte: o autor.

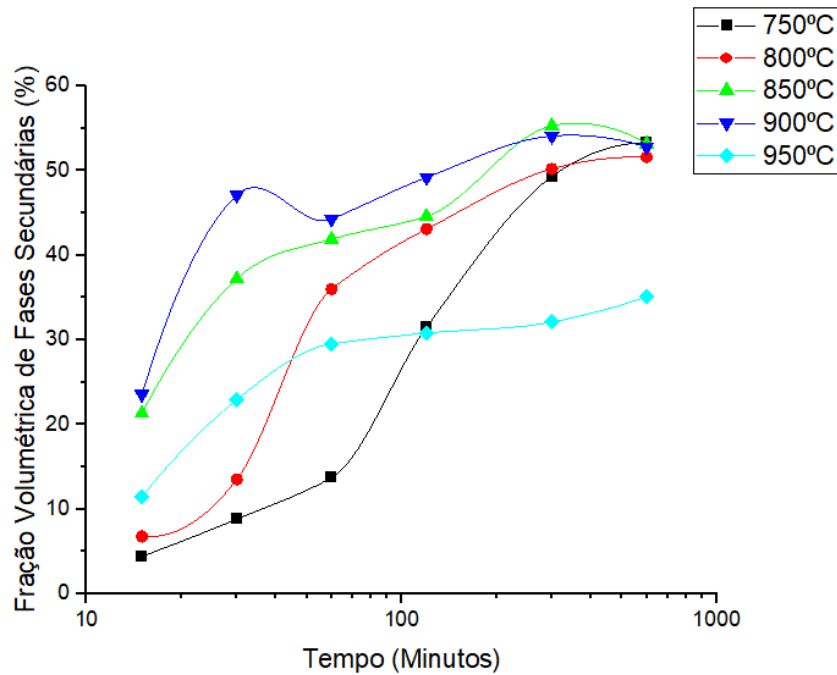
De acordo com os resultados apresentados na tabela 5.6, de forma geral, existe uma tendência de aumentar a quantidade de fases secundárias conforme aumenta-se o tempo do tratamento térmico. A quantidade de fases secundárias também aumenta conforme aumenta-se a temperatura do tratamento térmico, contudo isto pode ser observado apenas para o intervalo de 750°C a 900°C, para tratamentos térmicos de até 1 hora de duração. Entretanto, quando a temperatura aumenta para 950°C, a quantidade de fase sigma precipitada decresce, comparando com temperaturas de 850°C e 900°C, pois sua estabilidade química diminui, bem como ocorre a solubilização da fase sigma, enquanto que a fração de ferrita aumenta. Este fenômeno pode ser constatado na figura 5.3 (gráfico de fração de fases obtidos por Thermocalc®), bem como foram detectadas regiões de ferrita nas imagens da figura 5.14.a, 5.14.b e 5.14.c.

Com relação aos dados obtidos na tabela 5.6, observa-se que para tempos superiores a 5 horas de tratamento térmico, para o intervalo de 750-900°C, a quantidade de fases indesejáveis é de aproximadamente 50%, isto indica que possivelmente toda a fase ferrítica foi decomposta em sigma e austenita secundária. Estes resultados estão coerentes com os resultados apresentados na microscopia óptica: figuras 5.9.c (750°C/5 horas), 5.9.d, (750°C/10 horas), 5.10.c (800°C/5 horas), 5.10.d (800°C/10 horas), 5.11.d (850°C/2 horas), 5.11.e (850°C/5 horas), 5.11.f (850°C/10 horas), 5.13.c (900°C/5 horas) e 5.13.d (900°C/10 horas); onde não foi detectada fase ferrita após estas condições de tratamentos térmicos.

Nas análises de microscopia eletrônica de varredura (seção 5.2.2) e EDS (seção 5.2.4), das amostras tratadas a 850°C/2 horas e 850°C/10 horas não foi detectada a presença da fase ferrita também, mas somente as seguintes fases foram observadas: austenita primária, sigma e austenita secundária. Os resultados da tabela 5.6 também apresentam correlação com os dados de microdureza (figura 5.20), onde não há uma diferença significativa entre a microdureza Vickers de uma amostra tratada 850°C a 5 horas (750HV) com uma amostra tratada a 850°C/10 horas (770HV).

Para elucidar melhor as discussões apresentadas sobre a transformação de fases, foi plotado um gráfico comparando a cinética de evolução microestrutural, para cada temperatura de tratamento térmico a partir dos resultados apresentados na tabela 5.6, este gráfico está apresentado na figura 5.31.

Figura 5.31 – Cinética de evolução microestrutural, para o aço inoxidável ASTM 2507, submetido a diferentes tratamentos térmicos.



Fonte: o autor.

De acordo com a figura 5.31, observa-se que as temperaturas de tratamentos de 850°C e 900°C apresentam as maiores cinética de precipitação de fases secundárias, isto é, uma maior fração volumétrica foi encontrada, mesmo para tempos mais curtos (30 minutos e 1 hora). A menor cinética de precipitação de fases secundárias foi observada na temperatura de 750°C, isto é, devido a uma menor difusividade dos elementos de liga nesta temperatura. A faixa de temperaturas que se estende de 750°C a 900°C, apresenta um patamar de transformação de fases, pois aproximadamente 50% de fração volumétrica do material foi transformada em fases secundárias (sigma e austenita secundária), a partir de 5 horas de envelhecimento. O tratamento térmico a 950°C proporciona uma cinética de transformação, com valor intermediário; quando comparado com as temperaturas mais baixas (750°C e 800°C), onde as cinéticas de transformação são mais baixas também; e com as temperaturas de 850°C e 900°C que são temperaturas próximas ao cotovelo das curvas TTT para aços inoxidáveis duplex.

O aumento da fração de fases secundárias, devido a condições semelhantes de tratamentos térmicos de envelhecimento, também foi constatado por HOSSEINI et al [20], FONSECA et al [21], SANTOS e MAGANABOSCO [23], ROMANA [24], WAN et al [26], MAGANABOSCO [28], ZHANG et al [29], ESCRIBA et al [33], PARDAL et al [51], BERECZ et al [52], YANG et al [61], CAVALCANTI [62], MAGNABOSCO e SANTOS [63].



## 6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, as conclusões do presente trabalho são:

1. O aço inoxidável duplex ASTM 2507 apresenta no estado inicial, uma morfologia lamelar de regiões alternadas de ferrita e austenita;
2. Os resultados de composição química condizem com a literatura científica e normas. O molibdênio está particionado na ferrita, com coeficiente de partição ( $\delta/\gamma$ ) de 1,84; o níquel ( $\delta/\gamma = 0,67$ ) está particionado na austenita;
3. A quantificação de fases no estado recebido resultou em: 47,2% de ferrita e 52,8% de austenita, na difração de raios X; e 50,6% de ferrita e 49,4% de austenita, pelo método de contagem sistemática manual de pontos;
4. A ferrita se transforma em sigma e austenita secundária, para tempos mais longos (acima de 5 horas), praticamente toda a ferrita tende a ser decomposta. A sigma precipita preferencialmente em contornos ferrita-austenita, com morfologias do tipo alotriomorfos, placas laterais, placas laterais secundárias e partículas serrilhadas, com aspecto massivo. No interior da ferrita, ocorre a reação eutetóide: sigma + austenita secundária; sigma com morfologia de placas intragranulares, a austenita secundária com morfologia de placas intragranulares e idiomorfos intragranulares;
5. Para tempos prolongados de envelhecimento, a fase sigma começa a nuclear nos contornos de grão austenita-austenita, devido ao alto teor de cromo e molibdênio, estas partículas possuem formatos de alotriomorfos;
6. A microdureza Vickers aponta que as fases primárias possuem valores próximos: 350HV para a ferrita e 355HV para a austenita. Nas regiões onde a fase sigma precipitou, a microdureza aumentou com maior tempo de envelhecimento, com 500HV para 15 minutos, e 750-770HV para tempos superiores a 5 horas;
7. O molibdênio apresentou um grande teor na fase sigma, variando de 6-10% em massa, enquanto o elemento cromo possui um teor de 25-30% em massa. Ambos tendem a difundir pra formar a fase sigma, contudo a difusão do molibdênio é mais lenta, proporcionando gradientes de composição. O níquel possui tendência de se difundir para a austenita primária e para a austenita secundária;
8. A quantidade de fases secundárias aumenta com aumento do tempo do envelhecimento, para o intervalo 750-900°C; após 5 horas, 50% de fração volumétrica do material é de fases secundárias. Em 950°C, a quantidade de fase sigma decresce. As maiores cinéticas de precipitação são no intervalo 850-900°C; e em 750°C, a menor cinética de precipitação.

## REFERÊNCIAS

1. GUNN, R. N. **Duplex Stainless Steel - Microstructure, properties and applications**. Cambridge: Abington Publishing, 2003.
2. ROSSO, M. PETER, I. SUANI, D. About heat treatment and properties of Duplex Stainless Steels. **Journal AMME**, v. 59, p. 29-36, 2013.
3. CALLIARI, I. et al. The phase stability in Cr-Ni and Cr-Mn duplex stainless steels. **J Mater Sci**, v. 46, p. 6916-6924, 2011.
4. PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia – Microestrutura e Propriedades**. Curitiba: Hemus Livraria S.A., 2000.
5. GENNARI, C. et al. Influence of small amount and different morphology of secondary phases on impact toughness of UNS S32205 Duplex Stainless Steel. **Materials Science & Engineering**, v. A 729, p. 149-156, 2018.
6. CHENG, X. WANG, Y. LI, X. DONG, C. Interaction between austenite-ferrite phases on passive performance of 2205 duplex stainless steel. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 34, p. 2140-2148, 2018.
7. AGUIAR, D. J. M. **Estudo da Formação e Reversão da Martensita Induzida por Deformação na Austenita de Dois Aços Inoxidáveis Duplex**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
8. Disponível em: <<https://www.outokumpu.com/>>. Acessos em junho/julho de 2018 e janeiro/fevereiro de 2019.
9. MEYERS, M. A. CHAWLA, K. K. **Mechanical Behaviour of Materials**. 2a ed., New York: Cambridge University Press, 2009.
10. LIOU, H. Y. et al. Effects of Alloying Elements on the Mechanical Properties and Corrosion Behaviors of 2205 Duplex Stainless Steels. **JMEPEG**, v. 10, p. 231-241, 2001.
11. WESTIN, E. **Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101**. 2010. Thesis (Doctoral in Materials Science and Engineering) – Royal Institute of Technology, School of Industrial Engineering and Management, Stockholm, 2010.
12. NETO, R. G. F. **Estudo da Recristalização do Aço Inoxidável Lean Duplex 2101® Submetido a Diferentes Graus de Encruamento**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
13. WASHKO, S.D. AGGEN, G. Wrought Stainless Steels. In: **ASM Metals Handbook Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys**. ASM International, 1993. p. 2006-2194, v. 1.
14. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Guide for Specifying Harmonized Standard Grade Compositions for Wrought Stainless Steels**. ASTM A959 – 16. West Conshohocken, Pensilvânia, 2016.

15. GUIRALDENQ, P. DUPARC, O. H. The genesis of the Schaeffler diagram in the history of stainless steel. **Metallurgical Research & Technology**, v. 114, 613, 2017.
16. LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**. v. 65, n. 4-6, p. 39-104, 2009.
17. POHL, M. STORZ, O. GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, p. 65-71, 2007.
18. KANEKO, K. et al. Formation of  $M_{23}C_6$ -type precipitates and chromium-depleted zones in austenite stainless steel. **Scripta Materialia**, v. 65 p. 509-512, 2011.
19. PADILHA, A. F. RIOS, P. R. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels. **ISIJ International**, v. 42, p. 325-337, 2002.
20. HOSSEINI, V. A. KARLSSON, L. WESSMAN, S. FUERTES, N. Effect of Sigma Phase Morphology on the Degradation of Properties in a Super Duplex Stainless Steel. **Materials**, v. 11, 933, 2018.
21. FONSECA, G. S. et al. Sigma Phase in Superduplex Stainless Steel: Formation, Kinetics and Microstructural Path. **Materials Research**, v. 20 (1), p. 249-255, 2017.
22. FELLICIA, D. M. et al. Study of Sigma Phase in Duplex ASTM 2507. **Materials Science and Engineering**, no 8, v. 202, 012039, 2017.
23. SANTOS, D. C. MAGNABOSCO, R. Kinetic Study to Predict Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 47A, p. 1554-1565, 2016.
24. ROMANA, R. **Cinética De Formação De Fase Sigma Entre 700°C E 900°C No Aço Inoxidável Superdúplex UNS S32750 (ASTM 2507)**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2009.
25. MELO, E. A. MAGNABOSCO, R. Influence of the Heterogeneous Nucleation Sites on the Kinetics of Intermetallic Phase Formation in Aged Duplex Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions**, v. 48A, p. 5273-5284, 2017.
26. WAN, J. et al. The Kinetic diagram of sigma phase and its precipitation hardening effect on 15Cr-2Ni duplex stainless steel. **Materials Science & Engineering**, v. A 711, p. 571-578, 2018.
27. ELMER, J. W. PALMER, T. A. SPECHT, E. D. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A**, v. 38A, 464, 2007.
28. MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation In a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v. 12, no 3, p. 321-327, 2009.
29. ZHANG, B. et al. Precipitation behavior and phase transformation of hyper duplex stainless steel UNS S32707 at nose temperature. **Materials Characterization**, v. 129, p. 31-39, 2017.

30. SUN, Q. et al. Chi Phase after Short-term Aging and Corrosion Behavior in 2205 Duplex Stainless Steel. **Journal of Iron and Steel Research, International**, v. 23 (1), p. 1071-1079, 2016.
31. PEZZATO, et al. Effect of the Heat Treatment on the Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels. **JMEPEG**, v. 27, 3859-3868, 2018.
32. LLORCA-ISERN, et al. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v. 112, p. 20-29, 2016.
33. ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, 1214-1219, 2009.
34. FILHO, A. I. et al. Effect of Niobium in the Phase Transformation and Corrosion Resistance of One Austenitic-ferritic Stainless Steel. **Materials Research**, v. 17(4), p. 801-806, 2014.
35. ANDRADE, T. F. et al. Precipitation of Laves phase in a 28%Cr–4%Ni–2%Mo–Nb superferritic stainless steel. **Materials Characterization**, v. 59, p. 503-507, 2008.
36. MAETZ, J. Y. et al.  $M_{23}C_6$  carbides and  $Cr_2N$  nitrides in aged duplex stainless steel: A SEM, TEM and FIB tomography investigation. **Micron**, v. 84, p. 43-53, 2016.
37. IACOVIELLO, F. COCCO, V. D'AGOSTINO, L. Intergranular corrosion susceptibility analysis in austeno-ferritic (duplex) stainless steels. **Procedia Structural Integrity**, v. 3, p. 276-282, 2017.
38. DU, J. K. et al. TEM analysis of 2205 duplex stainless steel to determine orientation relationship between  $M_{23}C_6$  carbide and austenite matrix at 950°C. **Intermetallics**, v. 45, p. 80-83, 2014.
39. JINLONGA, L. et al. Influence of sensitization on microstructure and passive property of AISI 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 104, p. 144-151, 2016.
40. ZHAO, H. Effect of aging time on intergranular corrosion behavior of a newly developed LDX 2404 lean duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 672, p. 147-154, 2016.
41. ZHANG, Z. et al. Microstructure Evolution in Aged UNS S82441 Duplex Stainless Steel. **Steel Research Int.**, v. 85, n. 4, 2014.
42. MONLEVADE, E. F. **Relações de Orientação Resultantes da Precipitação de Austenita em Ferrita em Aço Inoxidável Duplex**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
43. DUBÉ, C. A., AARONSON, H. I., MEHL, R.F. La Formation de Ferrite Proeutectoïde dans les Aciers au Carbone. *Revue de Metalurgie*, Paris, v. 55, n. 3, p. 201-210, 1958.
44. AARONSON, H. I. The Proeutectoid Ferrite and the Proeutectoid Cementite Reactions. In: ZACHAY, V. F., AARONSON, H. I. **Decomposition of Austenite by Diffusional Process**, Interscience Publishers, p. 387-546, 1962.
45. REYNOLDS, W. T. ENOMOTO, M. AARONSON, H. I. **Phase Transformatio in Ferrous Alloys**. The Metallurgical Society os AIME, 1983.

46. Disponível em:  
<<http://www3.uepg.br/propesp-clabmu/c-labmu-laboratorio/equipamentos-c-labmu/>>  
Acessos em fevereiro de 2019 e novembro de 2019.
47. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count**. ASTM E562 – 19. West Conshohocken, Pensilvânia, 2019.
48. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials**. E92 – 17. West Conshohocken, Pensilvânia, 2017.
49. OLIVEIRA, P. M. **Estudo da Formação da Fase Sigma em Aço Inoxidável Superduplex Uns S32750**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) – Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2016.
50. ZHOU et al. Concurrent phase separation and clustering in the ferrite phase during low temperature stress aging of duplex stainless steel weldments. **Acta Materialia**. n°. 60, p. 5818-5827, 2012.
51. PARDAL, J. M. Caracterização por difração de Raios-X (DRX) de Fases Deletérias Precipitadas em Aço Inoxidável Superduplex. In: 19° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – **CBECiMat**, 2010, Campos do Jordão, p. 4951-4958.
52. BEREZ, T. et al. Decomposition Kinetics of Ferrite in Isothermally Aged ASTM 2507-Type Duplex Stainless Steel. **JMEPEG**, v. 24, p. 4777-4788, 2015.
53. LIMA, A. C. **Efeito do Envelhecimento a Diversas Temperaturas na Microestrutura de um Aço Inoxidável Superduplex**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2005.
54. NOMANI, J. et al. Chip Formation Mechanism and Machinability of Wrought Duplex Stainless Steel Alloys. **Int J Adv Manuf Technol**, v. 80, p. 1127-1135, 2015.
55. FARGAS, G. et al. Effect of Sigma Phase on the Wear Behavior of a Superduplex Stainless Steel. **WEAR**, v. 303, p. 584-590, 2013.
56. SILVA, E. M. et al. Sigma Phase Detection in Duplex Stainless Steel by Induced Magnetic Field. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 733, n. 012070, 2016.
57. MISHRA, M. K. et al. Effect of Preaging Deformation on Aging Characteristics of 2507 Super Duplex Stainless Steel. **JMEPEG**, v. 25, p.374-381, 2016.
58. CHAN, K. W. TJONG, S. C. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. **Materials**, v. 7, p. 5268-5304, 2014.
59. KASHIWAR, A. et al. Effect of Solution Annealing Temperature on Precipitation in 2205 Duplex Stainless Steel. **MATERIALS CHARACTERIZATION**, v. 74, p. 55-63, 2012.

60. MAETZ, J. Y. et al. Precipitation and Phase Transformations in 2101 Lean Duplex Stainless Steel During Isothermal Aging. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A**, v. 47A, p.239-253, 2016.
61. YANG, Y. H. et al. The influence of solution treatment temperature on microstructure and corrosion behavior of high temperature ageing in 25% Cr duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509 p. 8870-8879, 2011.
62. CAVALCANTI, D. A. **Efeito da Fase Sigma na Resistência à Corrosão do Aço UNS S82441 para Aplicação Offshore**. 2017. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) – Faculdade Gama / Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.
63. MAGNABOSCO, R. SANTOS, D. C. Intermetallic Phases Formation During Short Aging between 850°C and 950°C of a Superduplex Stainless Steel. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 1 (2), p. 71-74, 2012.