



Marina Di Giolo Bernardes Guimarães

**Avaliação microestrutural e mecânica do Aço
Inoxidável Duplex UNS S31803 submetido a
diferentes taxas de resfriamento**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Prof^ª. Ivani de Souza Bott

Rio de Janeiro
Abril de 2016



Marina Di Giolo Bernardes Guimarães

**Avaliação microestrutural e mecânica do Aço
Inoxidável Duplex UNS S31803 submetido a
diferentes taxas de resfriamento**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia Química e de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Ivani de Souza Bott

Orientador

Departamento de Engenharia Química e de Materiais —
PUC-Rio

Prof. Luis Felipe Guimarães de Souza

Centro Federal de Educação Tecnológica-CEFET-RJ

Prof. Jorge Carlos Ferreira Jorge

Centro Federal de Educação Tecnológica-CEFET-RJ

Prof. Eduardo Valencia Morales

Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas – Cuba

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico — PUC-Rio

Rio de Janeiro, 14 de abril de 2016

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Marina Di Giolo Bernardes Guimarães

Graduou-se em Engenharia de Materiais na Universidade Federal do Rio de Janeiro em 2013. Atuou como estagiária na Central Nuclear Almirante Álvaro Alberto - Angra dos Reis, onde obteve experiências com análise de falhas e padrões de qualidade dos materiais. Durante três anos atuou como bolsista no CETEM (Centro de Tecnologia Mineral) participando de pesquisas em diferentes áreas, tais como microscopia e caracterização de materiais, que resultou em uma publicação internacional no Congresso Mundial Solar.

Ficha Catalográfica

Guimarães, Marina Di Giolo Bernardes

Avaliação microestrutural e mecânica do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803 submetido a diferentes taxas de resfriamento / Marina Di Giolo Bernardes Guimarães; orientador: Ivani de Souza Bott. — 2016.

122 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química e de Materiais, 2016.

Inclui bibliografia.

1. Engenharia Química e de Materiais – Teses. 2. Aço inoxidável duplex. 3. Tratamento térmico. 4. Taxa de resfriamento. 5. Caracterização. I. Bott, Ivani de Souza. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Química e de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

À minha orientadora Ivani de S. Bott por todo conhecimento compartilhado, dedicação, amizade, compreensão e disponibilidade durante toda a elaboração deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro e à PUC-Rio pelo suporte institucional.

Aos meus pais Lúcio H. G. Guimarães e Jussara B. C. Guimarães por todo o apoio na jornada educacional da minha vida.

Ao meu marido Yuri S. Ferreira por não me deixar desanimar, me incentivar sempre a me especializar e buscar conhecimento e principalmente pela ajuda com o uso do latex e aos meus irmãos Caio e Ciro pelo incentivo e amor.

Aos meus colegas de laboratório: Asafe Cavalcanti pelos auxílios iniciais e diários no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos e Laboratório de Microdureza-PUC-Rio e disposição em ajudar sempre;

Yuri Nascimento pelo auxílio com a Microscopia Eletrônica de Varredura;

Hiron Magalhães e Marcelo Teixeira do Laboratório de Ensaio Mecânicos do CEFET pelo auxílio com os Ensaio de Tração;

Júlio Spadotto pelo auxílio nos ataques químicos para a revelação microestrutural;

Juan Pozo por compartilhar conhecimento acrescentando conteúdo ao trabalho;

Em especial à Lilia Luengas por toda ajuda, apoio, dedicação e incentivo para que esse trabalho pudesse ser concluído com sucesso, meu muito obrigada.

Aos professores da PUC pelas aulas e sabedorias lecionadas. Ao professor Roberto Avillez pela paciência e tempo dedicado ao Thermocalc e ao professor Luis Felipe do CEFET por disponibilizar seu tempo e laboratório para realização dos ensaios mecânicos. Aos meus colegas de classe da PUC pelo companheirismo durante o curso. E à Carmem Façanha por todo auxílio prestado em nome da secretaria da PUC.

Ao Laboratório TORK Controle Tecnológico de Materiais Ltda. pela colaboração na produção dos corpos de prova.

Resumo

Guimarães, Marina Di Giolo Bernardes; Bott, Ivani de Souza. **Avaliação microestrutural e mecânica do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803 submetido a diferentes taxas de resfriamento.** Rio de Janeiro, 2016. 122p. Dissertação de Mestrado — Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Aços inoxidáveis duplex são constituídos de matriz austeno-ferrítica e denominados AID's. A presença simultânea das fases austenita e ferrita em proporções similares faz com que esse aço apresente excelente combinação de propriedades como, elevada resistência à corrosão e altos valores de resistência mecânica. As melhores propriedades são atingidas quando é obtido um balanço apropriado de austenita e ferrita, sem a presença de fases deletérias. No entanto, devido ao alto teor de elementos de liga presente na composição química, os aços duplex apresentam um comportamento complexo de transformação e precipitação de fases. Durante a soldagem destes aços estas transformações de fase são influenciadas pela taxa de resfriamento imposta pelos ciclos térmicos associados ao aporte de calor. O objetivo deste trabalho foi avaliar as transformações microestruturais e como estas influenciam as propriedades mecânicas, em função de diferentes taxas de resfriamento a partir de diferentes temperaturas de solubilização, para o aço inoxidável duplex da classe UNS S31803. Foi realizada solubilização em quatro diferentes temperaturas (1000, 1100, 1200 e 1300°C) seguido de resfriamento em diferentes meios tais como água gelada, água na temperatura ambiente e óleo, os quais forneceram taxas de resfriamento partindo de 228, 98 e 62°C/s, respectivamente. Foi observado que o aço UNS S31803 em estudo apresentou limite de escoamento, dureza e limite de resistência em acordo com na norma ASTM A240-2015 para todas as condições estudadas. Verificou-se ainda, que a variação da fração volumétrica de fases foi mais significativa para as temperaturas de solubilização a 1200 e 1300°C, independente da taxa de resfriamento aplicada, a qual se refletiu nas propriedades mecânicas do aço.

Palavras-chave

Aço inoxidável duplex; Tratamento térmico; Taxa de resfriamento; Caracterização.

Abstract

Guimarães, Marina Di Giolo Bernardes; Bott, Ivani de Souza (Advisor). **Microstructural and mechanic evaluation of Duplex Stainless Steel UNS S31803 under different cooling rates.** Rio de Janeiro, 2016. 122p. MSc. Dissertation — Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Stainless steels constituted of austenitic-ferritic matrix are called duplex stainless steels (DSS). The presence of ferrite and austenite phases simultaneously in similar proportion causes to DSS an excellent arrangement of properties such as high corrosion resistance and high mechanical strength values. The best properties are reached by obtaining an appropriate balance of austenite and ferrite without deleterious phases. However, due to the high presence of alloying elements in its chemical composition, the DSS has a complex behavior of transformation and precipitation phases. During the welding process the phase transformation are influenced by the cooling rate imposed by the thermal cycles associated with the heat input. The purpose of the present work is to evaluate the UNS S31803 (DSS) microstructural transformation behavior and its mechanical properties variations based on different cooling rates from different solubilization temperatures. Four different temperatures were used (1000, 1100, 1200 and 1300°C) followed by cooling in ice water, water at room temperature and oil, which provided cooling rates starting respectively from 228, 98 and 62°C/s. In the test results, the studied DSS proved to have satisfactory response regarding the mechanical limits specified in ASTM A240-2015 for all conditions applied. Furthermore, the variation in the fractions of phases were more significant for solubilization temperatures at 1200 and 1300°C, regardless of the cooling rate applied, which was reflected in the mechanical properties of the steel.

Keywords

Duplex Stainless Steel; Heat Treatment; Cooling Rates; Characterization.

Sumário

1	Introdução	14
2	Objetivos	17
3	Revisão Bibliográfica	18
3.1	Aços Inoxidáveis	18
3.2	Metalurgia dos Aços Inoxidáveis Duplex	38
4	Metodologia	57
4.1	Material	57
4.2	ThermoCalc(software)	60
4.3	Caracterização Microestrutural e Mecânica	60
5	Resultados	64
5.1	Tratamentos Térmicos	64
5.2	Caracterização Microestrutural	67
5.3	Caracterização Mecânica	82
6	Discussão	87
7	Conclusão	112
8	Sugestões para Trabalhos Futuros	114
9	Referências bibliográficas	115

Lista de figuras

3.1	Representação esquemática dos grupos de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler (Fedele et al., 1999).	20
3.2	Diagrama de fase do aço inoxidável ferrítico, classificado como liga de Fe-Cr (Lai et al., 2012).	21
3.3	Mapa dos grupos de aços inoxidáveis duplex e suas diferentes composições (Adaptado de (Lai et al., 2012)).	26
3.4	Valores mínimos de PRE para aços duplex e outros aços inoxidáveis (Souza, 2015).	26
3.5	Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a: (a) 1300°C e (b) 1000°C (Adaptado de (Souza, 2015)).	27
3.6	Relação entre a concentração de ferrita e temperatura encontrada; (b) Relação entre fração molar de ferrita e austenita e temperatura para um aço duplex (23%Cr-4%Ni) (Souza, 2015).	28
3.7	Adição de níquel a estrutura cristalográfica transformando-a de cúbica de corpo centrado-CCC (pouca presença de Ni) para cúbica de face centrada- CFC (pelo menos 8% de níquel) (Arthuso, 2013).	29
3.8	Microestrutura esquemática típica do aço inoxidável duplex. (a) fundido e (b) chapa laminada a quente (Vasconcellos, 2008).	30
3.9	Diagrama de fase pseudobinário 70% Fe-Cr-Ni (Vasconcellos, 2008).	31
3.10	Microestrutura das possíveis formas de precipitação da austenita: (a) alotrimórfica, (b) <i>widmānstätten</i> e (c) intragranular (Silva, 2013).	32
3.11	Comparação do limite de escoamento entre alguns aços duplex e o aço austenítico 316L (Arthuso, 2013).	34
3.12	Microdureza aproximada de aços duplex (Souza, 2015).	34
3.13	Relação entre microdureza e condição de solubilização do aço SAF 2205 (Vijayalakshmi et al., 2011).	35
3.14	Tipos de solução sólida: (a) intersticial e (b) substitucional (Callister, 2007).	39
3.15	Diagrama de fases pseudobinário para os aços duplex com presença de fases secundárias (Assis, 2011)	40
3.16	Precipitados que podem ser formados nos aços duplex, em função da temperatura e da composição química (Lippold e Koteck, 2005; Topolska e Łabanowski, 2009; Vasconcellos, 2008; Silva, 2013).	42
3.17	Curvas TTT para a precipitação de fases intermetálicas em um AID UNS S31803 solubilizado a 1050°C por 30min (Loureiro, 2010; Vasconcellos, 2008; Assis, 2011).	42
3.18	Desenho esquemático da nucleação e crescimento da fase sigma na interface ferrita/austenita (Loureiro, 2010).	43
3.19	A influência do teor de fase- na energia de impacto do aço inoxidável duplex 2205 (Topolska e Łabanowski, 2009).	44
3.20	(a) Mecanismo de precipitação e (b) morfologia das fases χ e σ (Assis, 2011).	45

3.21	Tipos de precipitação de Cr_2N : (a) e (b) intragranular e (c) intergranular na interface δ/γ (Assis, 2011; Londoño, 1997; Pereira, 2009).	47
3.22	Fases, microconstituintes e regiões onde podem ocorrer a precipitação de austenita secundária- γ_2 (Assis, 2011).	48
3.23	Curva de repartição térmica. Energia de soldagem 1 > energia de soldagem 2 (Modenesi et al., 2012).	51
3.24	Repartição térmica esquemática em uma junta soldada correlacionada com um diagrama pseudobinário 70Fe-Cr-Ni (Vasconcellos, 2008).	53
3.25	Etapas de um ciclo térmico na ZTA-AT (Vasconcellos, 2008).	53
3.26	Etapas de um ciclo térmico na ZTA-BT. Temperatura máxima: (a) acima de $T_{\delta/\gamma}$ e (b) no intervalo de precipitação de fases intermetálicas (Vasconcellos, 2008).	55
4.1	Imagens dos corpos de prova com dimensões segundo a Norma ASTM/E8M.	58
4.2	Equipamento INSTRON/CEFET-Rio.	62
4.3	Equipamentos para o ensaio de dureza: (a) HMV-Microhardness Tester Shimadzu/PUC, (b) Resultado Estatístico Calculado de uma amostra.	63
5.1	Diagrama de equilíbrio de frações de fases x temperatura calculado pelo <i>ThermoCalc</i> para o aço duplex UNS S31803.	65
5.2	Curvas de resfriamento dos tratamentos térmicos aplicados ao aço UNS S31803. (a)Água Gelada, (b)Água na Temperatura Ambiente e (c)Óleo.	66
5.3	Taxas de Resfriamento nos diferentes meios.	67
5.4	Microscopia Óptica do aço UNS S31803 na condição de como recebido. Aumento: 500x. (Behara)	68
5.5	Microscopia Óptica do aço UNS S31803 com tratamento térmico a (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d)1300°C e resfriamento em água gelada. Aumento: 500x. (Behara)	68
5.6	Microscopia Óptica do aço UNS S31803 com tratamento térmico a (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d)1300°C e resfriamento em água na temperatura ambiente. Aumento: 500x. (Behara)	69
5.7	Microscopia Óptica do aço UNS S31803 com tratamento térmico a (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d)1300°C e resfriamento em óleo. Aumento: 500x. (Behara)	70
5.8	Microscopia Óptica do aço UNS S31803 com tratamento térmico a 1100°C e resfriamento em: (a) Água Gelada e (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 500x. (KOH 10%)	71
5.9	Microscopia Óptica do aço UNS S31803 com tratamento térmico a 1200°C e resfriamento em: (a) Água Gelada e (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 500x. (Ácido Oxálico)	72
5.10	Microestruturas características das imagens utilizadas para contagem de fases das amostras (a) como recebido, (b) AG10, (c) ATA10 e (d) OL10. Aumento: 200x. (Behara modificado)	73

- 5.11 Microestruturas características das imagens utilizadas para contagem de fases das amostras (a) como recebido, (b) AG11, (c) ATA11 e (d) OL11. Aumento: 200x. (Behara modificado) 74
- 5.12 Microestruturas características das imagens utilizadas para contagem de fases das amostras (a) como recebido, (b) AG12, (c) ATA12 e (d) OL12. Aumento: 200x. (Behara modificado) 75
- 5.13 Microestruturas características das imagens utilizadas para contagem de fases das amostras (a) como recebido, (b) AG13, (c) ATA13 e (d) OL13. Aumento: 200x. (Behara modificado) 76
- 5.14 Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição de como recebido. Aumento: 2500x. (Ácido Oxálico) 76
- 5.15 Microestrutura em MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1200°C e resfriado em: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 10000x. (Ácido Oxálico) 77
- 5.16 Microestrutura em MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1100°C e resfriado em: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 10000x. (Ácido Oxálico) 77
- 5.17 Microestrutura em MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1000°C e resfriado em: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 10000x. (Ácido Oxálico) 77
- 5.18 Análise por EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição de como recebido (ST). (a) Imagem de MEV com os pontos onde ocorreram as análises por EDS; (b) percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos analisados. 78
- 5.19 Análise por EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1200°C e resfriado em Água Gelada (AG), Água na Temperatura Ambiente (ATA) e Óleo (OL): (a) Imagem de MEV com os pontos onde ocorreram as análises por EDS; (b) percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos analisados. 78
- 5.20 Análise por EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1100°C e resfriado em Água Gelada (AG), Água na Temperatura Ambiente (ATA) e Óleo (OL): (a) Imagem de MEV com os pontos onde ocorreram as análises por EDS; (b) percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos analisados. 79
- 5.21 Análise por EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1000°C e resfriado em Água Gelada (AG), Água na Temperatura Ambiente (ATA) e Óleo (OL): (a) Imagem de MEV com os pontos onde ocorreram as análises por EDS; (b) percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos analisados. 79
- 5.22 Microestrutura em MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1200°C e resfriado em: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 5000x. (KOH- 30%) 80

- 5.23 Microestrutura em MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1300°C e resfriado em: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 5000x. (KOH-30%) 81
- 5.24 Curvas do Ensaio de Tração, comparando os meios de resfriamento em cada temperatura de tratamento térmico: (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C e (d) 1300°C. 84
- 5.25 Curvas comparativas do Ensaio de Tração do aço UNS S31803 sob diferentes temperaturas de solubilização com resfriamento em meios iguais: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. 85
- 6.1 Etapas de um ciclo térmico de soldagem de passe único. (I-Temperatura de pico e II-Resfriamento) (Vasconcellos, 2008). 88
- 6.2 Análise da contagem de fase do aço UNS S31803 na condição de como recebido e sob diferentes taxas de resfriamento em função da temperatura de solubilização com resfriamento em água gelada (8.4°C). 90
- 6.3 Análise da contagem de fase do aço UNS S31803 na condição de como recebido e sob diferentes taxas de resfriamento em função da temperatura de solubilização com resfriamento em água na temperatura ambiente (26.8°C). 91
- 6.4 Análise da contagem de fase do aço UNS S31803 na condição de como recebido e sob diferentes taxas de resfriamento em função da temperatura de solubilização com resfriamento em óleo (25.4°C). 92
- 6.5 Relação entre taxa de resfriamento e $\Delta t_{12/8}$ para o aço UNS S31803 solubilizado a 1200 e 1300°C e resfriado em diferentes. 92
- 6.6 Análise da contagem de fase do aço UNS S31803: (a) na condição de como recebido e tratado termicamente a 1000°C com resfriamentos em (b) Água Gelada - 130°C/s, (c) Água na Temperatura Ambiente - 57°C/s e (d) Óleo - 37°C/s. 93
- 6.7 Análise da contagem de fase do aço UNS S31803: (a) na condição de como recebido e tratado termicamente a 1100°C com resfriamentos em (b) Água Gelada - 158°C/s, (c) Água na Temperatura Ambiente - 70°C/s e (d) Óleo - 44°C/s. 93
- 6.8 Análise da contagem de fase do aço UNS S31803: (a) na condição de como recebido e tratado termicamente a 1200°C com resfriamentos em (b) Água Gelada - 189°C/s, (c) Água na Temperatura Ambiente - 83°C/s e (d) Óleo - 53°C/s. 94
- 6.9 Análise da contagem de fase do aço UNS S31803: (a) na condição de como recebido e tratado termicamente a 1300°C com resfriamentos em (b) Água Gelada - 229°C/s, (c) Água na Temperatura Ambiente - 98°C/s e (d) Óleo - 63°C/s. 94
- 6.10 Microestruturas do aço UNS S31803 tratado termicamente a: (a) 1200°C-resfriado em óleo e (b) 1300°C-resfriado em água gelada. Em destaque: 1-austenita alotrimórfica, 2-austenita na forma *widmännstatten*, 3-austenita intragranular e 4- Cr_2N . 96

6.11	Correlação entre o limite de escoamento e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 resfriado em água gelada ($d\Delta T/dt \sim 130, 158, 189$ e 229°C/s).	98
6.12	Correlação entre o limite de escoamento e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 resfriado em água na temperatura ambiente ($d\Delta T/dt \sim 57, 70, 83$ e 98°C/s).	99
6.13	Correlação entre o limite de escoamento e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 resfriado em óleo ($d\Delta T/dt \sim 37, 44, 53$ e 63°C/s).	99
6.14	Correlação entre o limite de resistência e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 sob diferentes taxas de resfriamento.	100
6.15	Correlação entre o limite de resistência e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 solubilizado a diferentes temperaturas e resfriado em água gelada.	101
6.16	Correlação entre o limite de resistência e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 solubilizado a diferentes temperaturas e resfriado em água na temperatura ambiente.	102
6.17	Correlação entre o limite de resistência e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 solubilizado a diferentes temperaturas e resfriado em óleo.	103
6.18	Ilustração da curva de ensaio de tração especificando os limites de escoamento, resistência, fratura e o potencial de encruamento (Adaptado de (Callister, 2007))	104
6.19	Correlação entre LR/LE e taxas de resfriamento para o aço duplex UNS S31803 resfriado em diferentes meios.	104
6.20	Correlação entre LR/LE e a dureza para o aço duplex UNS S31803 solubilizado a 1000, 1100, 1200 e 1300°C e resfriado em diferentes meios.	105
6.21	Correlação entre LR/LE e o alongamento para o aço duplex UNS S31803 solubilizado a 1300, 1200, 1100 e 1000°C e resfriado em diferentes meios.	106
6.22	Dureza x Temperatura de Solubilização para o aço duplex UNS S31803 sob diferentes taxas de resfriamento.	107
6.23	Medidas de microdureza das fases ferrita e austenita e da interface δ/γ após diferentes tratamentos térmicos.	108
6.24	Dureza x $\Delta t_{12/8}$ para o aço duplex UNS S31803 sob diferentes meios de resfriamentos.	109
6.25	Alongamento x dureza para o aço duplex UNS S31803 sob diferentes condições de tratamento térmico.	109
6.26	Relação entre as propriedades mecânicas obtidas no aço duplex UNS S31803 após resfriamento em: (a) água gelada ($d\Delta T/dt \sim 229 - 130^\circ\text{C/s}$), (b) água na temperatura ambiente ($d\Delta T/dt \sim 98 - 57^\circ\text{C/s}$) e (c) óleo ($d\Delta T/dt \sim 63 - 37^\circ\text{C/s}$).	111

Lista de tabelas

3.1	Elementos estabilizadores ferritizantes e austenitizantes (Vasconcellos, 2008).	19
3.2	Composição Química Aços Inoxidáveis duplex (Adaptado de (Fedele et al., 1999)).	25
3.3	Propriedades mecânicas mínimas especificadas segundo a norma ASTM A 240-15.	34
3.4	Comparação da ductilidade de Aços Inoxidáveis Duplex e Austeníticos de acordo com os requisitos da ASTM A 240-15.	36
3.5	Composição química de equilíbrio do aço 2205 sob diferentes temperaturas de solubilização (Nowacki e Łukojc, 2006).	41
3.6	Composição química e fases presentes no aço 2205 solubilizado a 650°C (Sieurin, 2006).	41
4.1	Composição química do aço UNS S31803, porcentagem em massa (%).	57
4.2	Identificação dos corpos de prova com seus respectivos tratamentos térmicos.	58
4.3	Propriedades de tração e dureza requeridas para o grau UNS S31803 (adaptado de ASTM A240-15).	61
5.1	Tratamentos térmicos aplicados ao aço UNS S31803 e taxas de resfriamento resultante.	65
5.2	Contagem de fases do aço UNS S31803 após diferentes tratamentos térmicos.	70
5.3	Propriedades mecânicas do aço UNS S31803 em diferentes condições de tratamento.	82
5.4	Microdureza do aço UNS S31803 na condição de como recebido e em diferentes condições de tratamento térmico.	86

1

Introdução

Na década de 30 surgiu uma nova classe de aço inoxidável que somente adquiriu importância comercial em meados de 1940. Esse aço constituído de uma matriz austeno-ferrítica foi denominado aço inoxidável duplex (AID). Por volta da década de 70, chegou-se ao desenvolvimento de uma liga bifásica do sistema Fe-Cr-Ni-Mo-N cujo balanço entre as suas fases apresentou excelente resistência à corrosão quando localizada em meios contendo cloreto (Cl-) (Assis, 2011). De lá para cá, essa liga tem sofrido diversas modificações que variam desde sua composição química até mesmo tecnologias de produção.

As primeiras conferências internacionais de aços duplex, St Louis'82-EUA e Den Hague'86-NL, centraram-se principalmente nos aspectos “científicos”, incluindo precipitações de fases (estruturas e cinética) e propriedades resultantes. Beaune'91-FR foi a primeira conferência duplex com uma mistura entre o científico e o número de aplicações de mercado. Nesta conferência foram apresentadas novas classes com maiores adições de nitrogênio, também foram propostas novas normas e a classe duplex ganhou estrutura, soldabilidade e a propriedade de resistência à corrosão estabelecida (Charles, 2008). Finalmente, na conferência de Grado'07-IT, foram ressaltadas as vantagens positivas, no que diz respeito a resistência à corrosão e a estabilidade estrutural, da aplicação de nitrogênio em aços duplex. Outros destaques foram a exposição de experiências positivas em campo para ambientes corrosivos e a promessa futura à classe 2205 com aços concebidos com maior estabilidade microestrutural, tornando possível considerá-los em aplicações de baixas temperaturas para estruturas soldadas (Charles, 2008).

Em se tratando de aços inoxidáveis, a produção mundial de aço bruto está perto de 30 milhões de toneladas. O crescimento médio anual de 50 anos é de 6%, muito mais do que outros materiais, incluindo madeira, alumínio e cobre. Representando atualmente cerca de 1% da produção mundial de aços inoxidáveis, e com um crescimento de aproximadamente 100% nas últimas décadas, os aços inoxidáveis duplex tem hoje em sua maioria aplicações que atendem às indústrias que necessitam da utilização de materiais com alta resistência à corrosão, como indústrias química, petroquímicas, off-shore, óleo e gás, umbilicais, poços, sistemas de incêndio, plantas de dessalinização, equipamentos para controle de poluição, construção de pontes, e produção de papel e celulose (Charles, 2008; Practical Guidelines for the Fabrication of

Duplex Stainless Steels, 2009).

Os AID's podem ser divididos em 4 grupos: lean duplex, duplex, superduplex e hiperduplex, os quais são determinados pelos elementos de liga adicionados e respondem de forma diferente. Aços inoxidáveis duplex são assim conhecidos por possuírem duas fases presentes em sua microestrutura, a austenita e a ferrita. A presença simultânea dessas fases em proporções similares faz com que esse aço seja de grande interesse em variedades de aplicações devido a sua excelente combinação de propriedades como elevada resistência à corrosão e altos valores de resistência mecânica aliados a uma boa tenacidade. Suas melhores propriedades são obtidas quando se consegue atingir um balanço apropriado de percentagens de austenita e ferrita, juntamente com a abstenção de fases deletérias como a fase sigma, chi, carbonetos e nitretos.

O principal processamento deste aço, geralmente envolve processos de soldagem, que pode desfazer o balanço entre as fases de interesse gerando um efeito deletério nas propriedades do mesmo. Atualmente, um dos maiores desafios encontrados pelos processos de soldagem, visando o aumento de produtividade, está no fato desses processos precisarem ser controlados de maneira com que as propriedades de resistência à corrosão e mecânica sejam preservadas, posto que a zona termicamente afetada (ZTA) é extremamente acometida pelo ciclo térmico de soldagem.

Quando utilizados em processos que requerem altas temperaturas, como em ciclos térmicos de soldagem entre 300 e 1000°C, estes aços podem precipitar as fases intermetálicas supracitadas, dentre outras. É interessante salientar que, como acontece em diversos processos de soldagem, os mesmos podem sofrer o fenômeno de fragilização e perda de resistência à corrosão provocados pelo aquecimento localizado (Souza et al., 2011).

A soldabilidade dos AID's tem sido apreciavelmente melhorada, quando comparada às classes anteriores, devido a introdução do N aos elementos de liga. As propriedades mecânicas dos diferentes aços inoxidáveis duplex estão diretamente ligadas ao conteúdo de nitrogênio e carbono em sua microestrutura. Contudo, vale lembrar que a adição desses elementos de liga, como níquel, molibdênio, cromo e nitrogênio, visando garantir ao aço suas destacáveis propriedades, podem acarretar algumas desvantagens como a instabilidade microestrutural do mesmo.

Devido à alta presença de elementos de liga, os aços duplex apresentam um complexo comportamento de transformação e precipitação de fases, dependendo da velocidade do resfriamento. Por este motivo, durante o processo de soldagem é importante controlar a velocidade de resfriamento mediante o aporte de calor (energia de soldagem) e a temperatura de interpasse. Estes

parâmetros são determinantes para um correto balanço microestrutural dos aços inoxidáveis duplex. Neste sentido, o aporte térmico costuma ser controlado na faixa de 0,5 kJ/mm a 2,5 kJ/mm para o caso dos AID's 2205 (Alvarez et al., 2014; Assis, 2011).

Diante do satisfatório comportamento exibido pelos aços duplex nas suas diversas aplicações em equipamentos para indústria de base, cuja operação de soldagem é na maioria das vezes o processo de fabricação, os AID's modernos têm sido desenvolvidos pensando em sua soldabilidade. Ainda assim, algumas falhas foram observadas, muitas delas relacionadas com condições de serviços não especificadas, defeitos microestruturais inesperados, tensões locais altas em ambientes hostis e outros (Santos, 2013; Magalhães, 2005). Tais falhas são resultado das inúmeras transformações microestruturais sofridas pelo aço duplex quando submetidos a processos de soldagem.

Ante as inúmeras possíveis transformações microestruturais que os aços inoxidáveis duplex podem sofrer, estudos mais específicos devem ser feitos mapeando as microestruturas adquiridas bem como as propriedades ou adversidades a elas associadas, quando submetidos a diferentes ciclos térmicos.

2 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi avaliar as transformações microestruturais e como estas influenciam as propriedades mecânicas, em função de diferentes taxas de resfriamento a partir de diferentes temperaturas de solubilização, para o aço inoxidável duplex da classe UNS S31803.

Como objetivos específicos, pretende-se realizar a caracterização microestrutural e avaliação mecânica do aço UNS S31803 tratado termicamente por quatro diferentes temperaturas, visando simular regiões da zona termicamente afetada (ZTA) resultante do ciclo térmico de soldagem. Objetiva-se então replicar, com o uso de um forno controlado e diferentes meios de resfriamento, a temperatura de pico, bem como a taxa de resfriamento resultante devido ao aporte de calor em processos de soldagem. Em seguida, serão feitas comparações entre as diferentes taxas de resfriamento avaliando as microestruturas e propriedades resultantes. Preliminarmente aos tratamentos térmicos, o *ThermoCalc*, ferramenta muito utilizada para estudos termodinâmicos, será empregado com intuito de definir quais temperaturas serão aplicadas no tratamento térmico e prever fases que poderão estar presentes nas microestruturas obtidas.

3

Revisão Bibliográfica

3.1

Aços Inoxidáveis

O aço inoxidável, assim conhecido principalmente por sua propriedade de resistência à corrosão, foi desenvolvido inesperadamente por Harry Brearley por volta de 1912. O operário de uma produtora de aço investigava, a pedido de fabricantes de armas, uma nova liga com alto teor de cromo, com intuito de se obter maior resistência ao desgaste, ou seja, maior resistência à erosão. Porém ao realizar o habitual ataque químico utilizado para revelar as microestruturas dos aços, Brearley constatou que o aço nítrico não surtiu efeito algum para aquela liga. Foi então que ele se deu conta que havia desenvolvido, não um aço resistente ao desgaste, e sim um aço resistente à corrosão (Oliveira, 2009).

A perda de peças metálicas por ação da corrosão foi o principal impulsor dos engenheiros metalúrgicos e pesquisadores a estarem sempre em busca de aperfeiçoar e desenvolver novas ligas, tal como novos métodos de proteção à corrosão. Dentre estas novas ligas com propriedade de anticorrosão, descoberta por Brearley, uma das que se destacaram, foi a liga ferrosa com baixo carbono (entre 0,03 e 0,95%), contendo no mínimo 11% de cromo, hoje empregada para identificar a família de aços inoxidáveis (Inox) (Oliveira, 2009; Silva, 2013; Vasconcellos, 2008).

O aço inoxidável é, portanto, uma evolução do aço ao carbono porque acrescenta em sua composição um novo elemento químico (o cromo), que lhe garante maior resistência à corrosão e durabilidade. A presença de Cr é necessária para garantir ao aço a propriedade anticorrosiva, que se baseia na formação de um filme passivador, constituído de forma homogênea de uma fina camada de óxidos, formado pela reação do contato entre o cromo e o oxigênio do ar ou do meio no qual está exposto (Silva, 2013; Vasconcellos, 2008; Magalhães, 2005). Porém, a resistência à corrosão pode ser melhorada com a adição de outros elementos químicos como molibdênio, níquel, nitrogênio, tungstênio e vanádio (Vasconcellos, 2008; Magalhães, 2005). Os elementos de liga adicionados aos aços inoxidáveis podem ser subdivididos em duas categorias no que diz respeito a estabilização das fases ferrita ou austenita. Essas duas fases são responsáveis por conferir ao aço inox suas variadas propriedades.

Existem elementos ferritizantes ou alfégenos, assim denominados por aumentarem o campo de estabilidade da fase ferrita (CCC), δ ou α , e elementos austenitizantes ou gamágenos, responsáveis pelo aumento do campo de estabilidade da fase austenita (CFC), γ , nos aços inoxidáveis (Vasconcellos, 2008) (Tabela 3.1).

Tabela 3.1: Elementos estabilizadores ferritizantes e austenitizantes (Vasconcellos, 2008).

Alfégenos			Gamágenos	
Cr	Cr	Mo	Cr	Mo
V	V	W	V	W
B	B	Si	B	Si

Em geral, diversas propriedades e atributos estão associados aos aços inoxidáveis como alta resistência à corrosão e resistência mecânica elevada. Além disso, aços inox mantêm suas propriedades mesmo quando submetidos a elevadas temperaturas ou a baixas temperaturas (materiais criogênicos), possuem alta versatilidade (acabamentos superficiais de forma variada) e forte apelo visual (modernidade, leveza e prestígio). Sua relação custo/benefício é favorável (baixo custo de manutenção), possui facilidade de limpeza devido a sua baixa rugosidade superficial (aparência higiênica), é um material 100% reciclável, inerte e de alta durabilidade (Vasconcellos, 2008; Oliveira, 2009). Uma propriedade que deve ser enfatizada nos aços inoxidáveis é a soldabilidade. Quando nos referimos que um material possui baixa soldabilidade, significa dizer que sua soldagem envolve uma série de cuidados, em raríssimos casos pode significar que o material não é soldável. Os aços inoxidáveis, de um modo geral apresentam uma boa soldabilidade, apesar de exigirem alguns cuidados especiais durante a execução da soldagem (Oliveira, 2009).

Os aços inoxidáveis são normalmente designados pelos sistemas de numeração AISI (American Iron and Steel Institute), UNS (Unified Numbering System) ou por identificação própria do fabricante da liga. A classificação do sistema AISI consiste em três dígitos. Já a série UNS, sistema conjunto da ASTM (American Society for Testing and Materials) e SAE (Society of Automotive Engineers) (ASTM E527-83, 1997), possui um maior número de ligas classificadas que a AISI, pois incorpora todas as classificações da série AISI e os de desenvolvimento mais recente. Neste sistema, os aços inoxidáveis são representados pela letra S, seguida de cinco algarismos. Os três primeiros dígitos representam seu similar no sistema AISI, caso esteja classificado por esse sistema. Se for um aço comum da designação AISI, os dois últimos dígitos serão 00, se não, isso significa que o aço tem alguma característica especial reconhecida pela UNS (Vasconcellos, 2008).

Os aços inoxidáveis estão divididos em cinco grandes classes, com base na fase constituinte predominante em sua microestrutura, tratamento térmico e até mesmo estrutura cristalina da fase presente. Estes aços são conhecidos por: martensíticos, ferríticos, austeníticos, duplex (austeno-ferríticos) e ainda os endurecíveis por precipitação (Vasconcellos, 2008; Oliveira, 2009). A figura 3.1 apresenta a representação esquemática dos grupos de aços inoxidáveis.

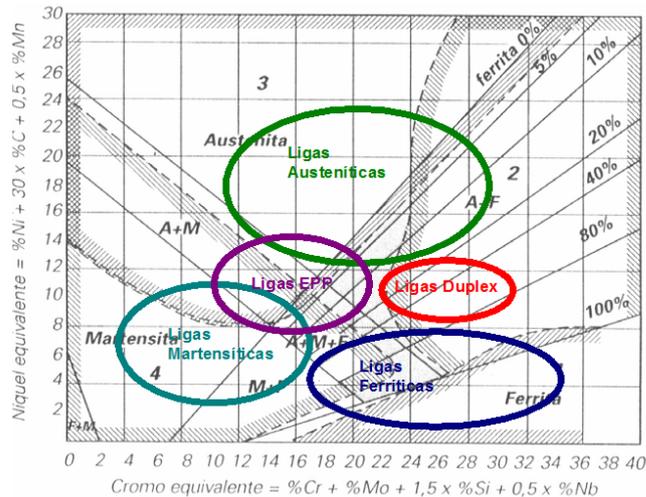


Figura 3.1: Representação esquemática dos grupos de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler (Fedele et al., 1999).

3.1.1 Aços Inoxidáveis Martensíticos

Apresentam teor de cromo que varia de 12% a 18% e sendo a classe com maior concentração de carbono, na faixa de 0,1% a 1,2%, é considerado como sendo uma liga de cromo e carbono. Os aços inox martensíticos foram os primeiros desenvolvidos comercialmente para uma variedade de aplicações, incluindo pás de turbinas, instrumentos cirúrgicos, talheres, mancais, compressores, máquinas de barbear, entre outras (Loureiro, 2010; Vasconcellos, 2008; Oliveira, 2009; Lai et al., 2012).

Estes aços podem ser endurecidos quando submetidos a tratamento térmico, de modo que a martensita seja o principal microconstituente. A martensita é uma fase metaestável supersaturada em carbono, com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (Vasconcellos, 2008). Apesar de ser considerada uma liga essencialmente de cromo e carbono, elementos como nióbio, silício, tungstênio e vanádio podem ser adicionados para modificar a resposta à têmpera após o endurecimento. Pequenas quantidades de níquel podem ser adicionadas para melhorar a resistência à corrosão e a tenacidade,

e enxofre ou selênio podem ser adicionados para melhorar a usinabilidade (Lai et al., 2012).

3.1.2

Aços Inoxidáveis Ferríticos

À temperatura ambiente, são constituídos por uma solução sólida de ferrita rica em cromo com muito pouco carbono dissolvido (máximo 0,3%). Os aços inoxidáveis ferríticos comerciais podem ser classificados como ligas de Fe-Cr, contendo cerca de 12 a 30% em teor de Cr, onde a maior parte do carbono presente na liga se encontra na forma de carbonetos de cromo.

Desde a temperatura de fusão até a temperatura ambiente, os aços inoxidáveis são ferríticos mantendo a estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) (Magalhães, 2005; Oliveira, 2009). Devido a solubilidade limitada do carbono, ocorre a formação de carbetos como $(Cr, Fe)_7C_3$ e $(Cr, Fe)_{23}C_6$. Alguns graus de aço inox ferrítico, podem conter elementos de liga alfégenos, como molibdênio, silício, alumínio, titânio e nióbio para lhes conferir características particulares. Na figura 3.2 o diagrama de fase da liga de Fe-Cr é apresentado (Vasconcellos, 2008; Lai et al., 2012).

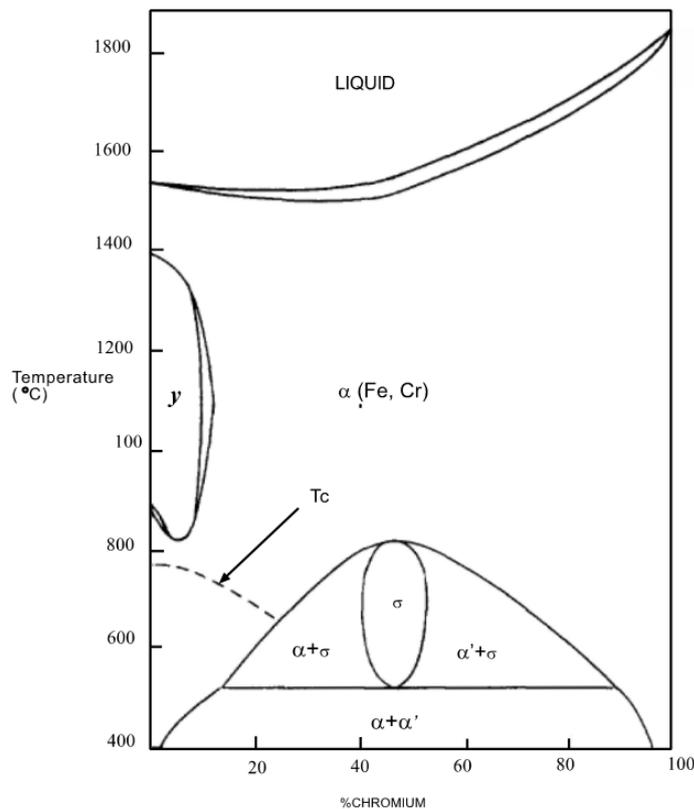


Figura 3.2: Diagrama de fase do aço inoxidável ferrítico, classificado como liga de Fe-Cr (Lai et al., 2012).

Os aços inoxidáveis ferríticos são utilizados em uma vasta gama de

aplicações a alta temperatura como os tubos de caldeira e pás de turbinas. No entanto, em termos de utilização, ficam atrás dos seus homólogos austeníticos por diversas razões, como por exemplo baixa soldabilidade, susceptibilidade à fragilização (devido à fragilização 475°C, por exemplo), e por ser suscetível a transição dúctil-frágil, além da baixa capacidade de sofrer passivação em um ambiente ácido redutor (Lai et al., 2012).

Em termos de soldabilidade, o fato de não haver nenhuma transformação de fase intermediária no estado sólido, a única consequência proporcionada pela energia de soldagem é o coalescimento e crescimento dos grãos da zona termicamente afetada (ZTA) e da zona fundida (ZF), gerando uma junta soldada com baixa tenacidade à fratura (Vasconcellos, 2008).

3.1.3

Aços Inoxidáveis Austeníticos

Esta classe inclui, principalmente, as ligas Fe-Cr-Ni (AISI série 300) e algumas outras ligas onde o níquel é parcial ou totalmente substituído pelo manganês e/ou nitrogênio (AISI série 200). A adição de elementos como o níquel, manganês ou nitrogênio ampliam a região de estabilidade da austenita, de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Para estes aços inoxidáveis o campo de fases da austenita (ou fase γ) se estende até a temperatura ambiente (Loureiro, 2010; Magalhães, 2005; Lai et al., 2012).

Os austeníticos apresentam uma série de propriedades que os distinguem das outras classes como alta tenacidade e ductilidade, mesmo a baixas temperaturas, devido a sua estrutura cristalina CFC. Além disso, devido a sua alta concentração de cromo (variando entre 16% e 26%) e adições de níquel (6% a 22%), os aços inoxidáveis austeníticos são os mais resistentes à corrosão quando comparados aos ferríticos e martensíticos, e por isso, são os mais habitualmente usados (Vasconcellos, 2008; Oliveira, 2009).

São aços que exibem boa soldabilidade em baixas temperaturas, resistência à corrosão e propriedades mecânicas (Loureiro, 2010; Vasconcellos, 2008).

Em termos de tonelagem produzida anualmente, os austeníticos são o maior grupo na família de aço inoxidável. Os mais utilizados são os da série AISI 300, que apresentam o sistema de ligas Fe-Cr-Ni. No entanto, apresentam alto custo principalmente devido ao níquel adicionado (Lai et al., 2012).

3.1.4

Aços Inoxidáveis Duplex

Histórico

Aços inoxidáveis duplex, ligas conhecidas por apresentarem uma microestrutura mista em proporções quase iguais de austenita e ferrita, existem a pouco mais de 80 anos. A existência do sistema Fe-Cr-Ni, com um campo compreendendo duas fases distintas, foi primeiramente reportada por Bain Griffith, em 1927, datando a primeira referência sobre o aço inoxidável duplex. No ano de 1930, foram produzidos, na Suécia, os primeiros aços inoxidáveis duplex forjados. Estes foram inicialmente desenvolvidos para resolver o problema de corrosão intergranular dos inoxidáveis austeníticos de alto carbono. Nesse mesmo ano, foram também produzidos, porém estes na Finlândia, aços inoxidáveis duplex fundidos (Lai et al., 2012).

Uma patente foi concedida na França em 1936 para o precursor do Urano 50, o UR50 (contendo 21% Cr, 7% Ni, 2,5% Mo, 1,5% Cu e 0,07% N). Esta liga duplex se tornou padrão nos navios franceses em 1947. Como naquele tempo o controle de oxigênio, enxofre e carbono não era satisfatório, frequentemente os produtos produzidos com a liga UR50 apresentavam trincas e eram frágeis (Loureiro, 2010; Lai et al., 2012). Nos anos seguintes, os aços duplex, tanto os forjados como os fundidos, foram usados para uma variedade de aplicações na indústria de processo químicos, incluindo vasos e trocadores de calor (Lai et al., 2012).

Após a Segunda Guerra Mundial, na década de 60, o AISI 329 entre os duplex foi o mais utilizado para tubos de trocador de calor em serviços com ácido nítrico. Nesta época, este tipo de aço era composto por uma maior fração de ferrita pois adições de nitrogênio ainda não eram intencionalmente acrescentadas com intuito de estabilizar a fase austenita (Loureiro, 2010; Lai et al., 2012).

Essa primeira geração de aços inoxidáveis duplex fornecia boas características de desempenho, mas apresentava limitações quanto a soldabilidade. Devido a presença excessiva da fase ferrítica, a zona termicamente afetada (ZTA) apresentava menor resistência à corrosão que o metal de base, limitando seu uso para aplicações específicas de soldagem.

Em 1968, a invenção do processo de refino do aço inoxidável, conhecido por descarbonização por Argônio e Oxigênio (AOD), abriu um leque de possibilidades para novos tipos de aços. Dentre os avanços alcançados com o processo AOD, um considerado crucial foi o de adicionar o nitrogênio como elemento de liga. A presença do nitrogênio na liga do aço duplex torna possível aumentar a resistência da ZTA e a resistência à corrosão aproximando-a da resistência apresentada pelo metal de base. Mais que aumentar a estabilidade da austenita, o nitrogênio também reduz a taxa de formação das fases intermetálicas

(Lai et al., 2012).

Sendo assim, as ligas com adição de nitrogênio (N) ficaram conhecidas como a segunda geração dos aços inoxidáveis duplex. Esta nova geração começou a ser comercializada no final da década de 70, coincidindo com o desenvolvimento dos campos offshore de gás e petróleo no Mar do Norte e aumento da demanda por aços inoxidáveis com excelente resistência à corrosão em meios contendo cloreto, alta resistência mecânica e boa reprodutibilidade industrial.

A liga 2205 da segunda geração do aço duplex tem sido usada extensivamente para tubos de recolhimento de gás e aplicações em plataformas offshore. A alta resistência destes aços permitiu a redução na espessura da parede, reduzindo assim o peso sobre as plataformas, proporcionando considerável incentivo a sua utilização (Lai et al., 2012).

Composições e Características

As fases constituintes, ferrita e austenita, contêm pelo menos cerca de 11% em peso de Cr, e para ser considerado duplex ambas as fases devem possuir fração volumétrica próximo a 50% (Lai et al., 2012).

É geralmente aceito que as propriedades dos aços inoxidáveis duplex podem ser atingidas para frações volumétricas na faixa de 30 a 70% de ferrita e austenita. Todavia, os aços considerados duplex na produção comercial atual apresentam quantidades aproximadamente iguais de ferrita e austenita, com porcentagem um pouco maior para a austenita a qual confere melhores características de tenacidade e de processamento (Lai et al., 2012). Tipicamente a porcentagem de fases de um aço inox duplex é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita (Magalhães, 2005).

Os aços duplex apresentam alto percentual de elementos de liga, como cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, que balanceados de forma apropriada permitem atingir elevada resistência à corrosão e mecânica (Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels, 2009). A tabela 3.2 apresenta a composição química de alguns tipos de aços inoxidáveis duplex.

Os aços inoxidáveis duplex são subdivididos comercialmente em quatro grupos, com relação a composição química, figura 3.3, e classificados de acordo com o desempenho à corrosão:

- Lean Duplex/2304 (Fe-23Cr-4Ni-0,1N) - Os aços *Lean Duplex* são quase livres de Mo (0,3% em peso), menos propensos à formação de fase sigma que os seus homólogos convencionais duplex, uma vez que contêm menos Ni e Mo e níveis elevados de N, Mn e Cr. Esse aço foi concebido com

Tabela 3.2: Composição Química Aços Inoxidáveis duplex (Adaptado de (Fedele et al., 1999)).

Classe	UNS No.	EN No.	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	W
Aço inoxidável duplex forjado										
329	S32900	1.4460	0.08	23.0-28.0	2.5-5.0	1.0-2.0	-	1.00	-	-
Segunda geração de classes duplex										
<i>Lean duplex</i>										
2304	S32304	1.4362	0.03	21.5-24.5	3.0-5.5	0.05-0.6	0.05-0.20	2.50	0.05-0.60	-
Padrão										
2205	S31803	1.4462	0.03	21.0-23.0	4.5-6.5	2.5-3.5	0.08-0.20	2.00	-	-
2205	S32205	1.4462	0.03	22.0-23.0	4.5-6.5	3.0-3.5	0.14-0.20	2.00	-	-
25 Cr										
255	S32550	1.4507	0.04	24.0-27.0	4.5-6.5	2.9-3.9	0.10-0.25	1.50	1.5-2.5	-
<i>Super duplex</i>										
2507	S32750	1.4410	0.03	24.0-26.0	6.0-8.0	3.0-5.0	0.24-0.32	1.20	0.5	-

o objetivo de competir com aços inoxidáveis austeníticos tradicionais 304/304L e 316. (Lai et al., 2012; Pérez, 2013) Exemplo: *UNS S32304*.

- Standard Duplex/2205 (Fe-22Cr-5,5Ni-3Mo-0,15N) - Cobre aproximadamente a 80% do uso dos duplex. Com maior proporção de Ni e Mo, e conteúdo de Cr de 22% em peso, apresentam resistência à corrosão intermediária e são usados principalmente devido ao seu baixo custo, boa soldabilidade e disponibilidade (Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels, 2009; Lai et al., 2012; Pérez, 2013).
- Superduplex/25Cr (Fe-25Cr-5Ni-2,5Mo-0,17N-Cu) - Com aumento de Cr e Cu os 44LN, Carpenter 7Mo, Ferralium 255, Urano 47N e Sumitomo DP3 são alguns exemplos desta subdivisão. Adições de cobre foram feitas para melhorar a resistência à corrosão (Pérez, 2013).
- Hyperduplex (Fe-25Cr-7Ni-3,5Mo-0,25N-W-Cu) - Contém alto teor de Ni e adição de W, os aços hyperduplex prometem alternativas rentáveis em relação aos aços superausteníticos aplicados em trocadores de calor refrigerados por água do mar. Os altos teores dos elementos de liga principais faz com que esse aço apresente elevada resistência à corrosão, mostrando-se ideal para utilização em ambientes altamente corrosivos (Loureiro, 2010; Lai et al., 2012). Exemplo: *UNS S32707*.

A classificação, descrita anteriormente, em relação ao desempenho à corrosão é expressa por um conceito proposto na década de 70 e muito utilizado ainda hoje, denominado PRE (Pitting Resistance Equivalent). Das diversas expressões aplicadas, a mais comum é: (Vasconcellos, 2008; Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels, 2009; Pérez, 2013).

$$PRE = \%Cr + 3,3(\%Mo + 0,5\%W) + 16\%N \quad (3-1)$$

Assim, aços com $PRE > 40$ são considerados super ou hyperduplex, bem como os com $PRE \leq 40$ são denominados duplex ou lean duplex. A figura 3.4

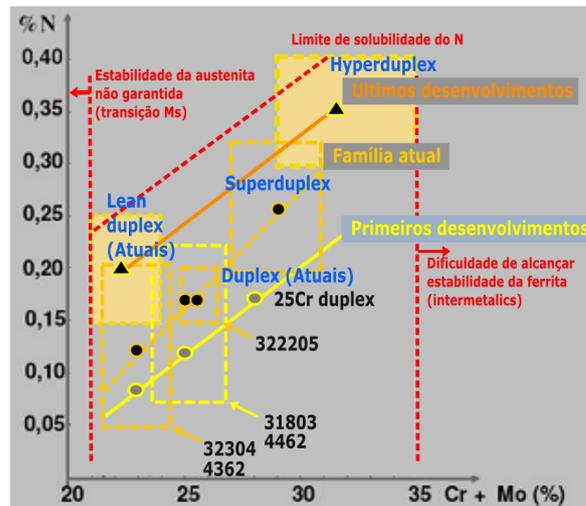


Figura 3.3: Mapa dos grupos de aços inoxidáveis duplex e suas diferentes composições (Adaptado de (Lai et al., 2012)).

apresenta os valores de PRE para alguns aços inoxidáveis duplex incluindo outros aços inoxidáveis (Souza, 2015).

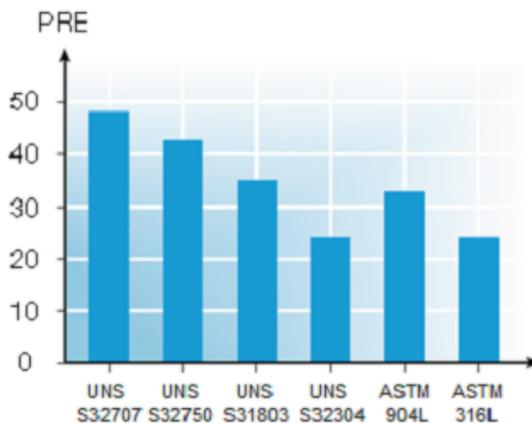


Figura 3.4: Valores mínimos de PRE para aços duplex e outros aços inoxidáveis (Souza, 2015).

As propriedades logradas pelos aços duplex estão intimamente ligadas ao correto balanço de suas fases constituintes (ferrita- δ e austenita- γ). Tal balanço pode ser atingido através de um específico tratamento térmico de solubilização, por um tempo suficiente para que a ferrita primária de solidificação se transforme em austenita, com subsequente resfriamento rápido para se evitar a precipitação das fases indesejáveis (Vasconcellos, 2008; Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels, 2009; Lai et al., 2012).

Nas seções isotérmicas a 1000 e 1300°C, da figura 3.5, do diagrama ternário de uma liga Fe-Cr-Ni com composição química próxima a de um aço inox Duplex 2205 (UNS S31803), aço a ser estudado nesta dissertação, é possível observar a presença simultânea de ferrita e austenita. À tempera-

turas elevadas, como a 1300°C, essa região bifásica é menor. Considerando a composição química do aço em estudo nesta dissertação, a qual é representada pela intersecção das linhas vermelhas na região bifásica, é possível identificar que quando solubilizado a 1300°C o aço deverá ter maior fração de ferrita que a 1000°C, pois a intersecção se encontra mais próxima da linha solvus δ . A intersecção das linhas de demarcação na seção isotérmica a 1000°C está mais próxima do lado austenítico, ou seja, é possível que tenha uma maior presença de austenita a esta temperatura.

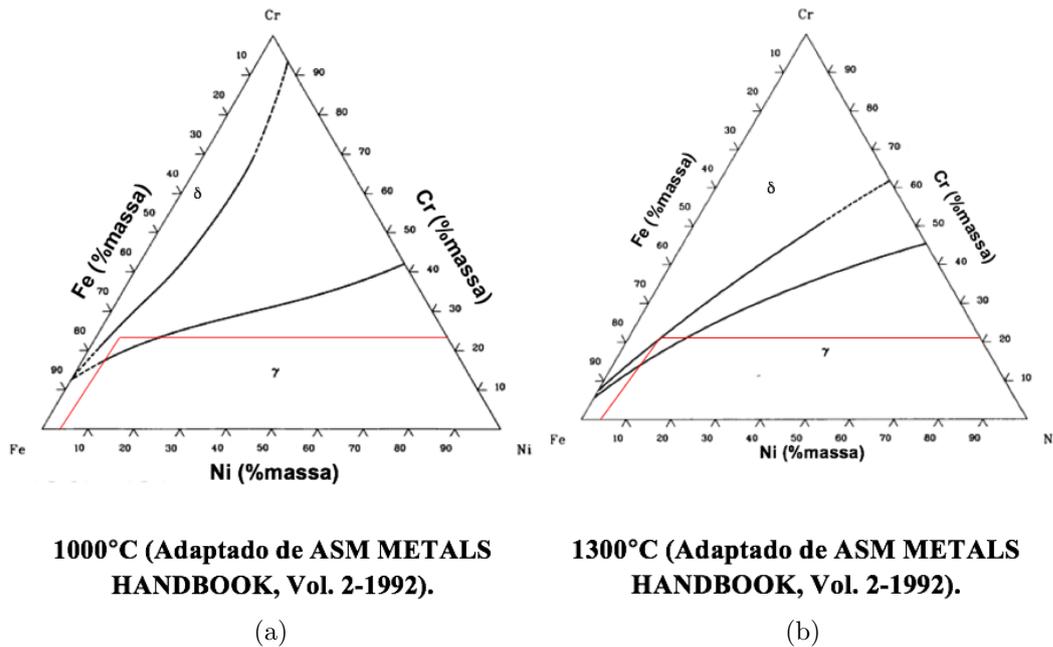


Figura 3.5: Seção isotérmica do ternário Fe-Cr-Ni a: (a) 1300°C e (b) 1000°C (Adaptado de (Souza, 2015)).

Estes diagramas são geralmente utilizados para definir a faixa de temperatura a ser empregada no tratamento térmico de solubilização, bem como a escolha da composição responsável pelo desenvolvimento da microestrutura duplex ferrítica-austenítica.

Os gráficos da figura 3.6 mostram a influência da temperatura de solubilização e corroboram os diagramas de equilíbrio apresentados anteriormente. Ou seja, quanto maior a temperatura, maior será a fração volumétrica de ferrita e menor a de austenita.

Portanto a mudança microestrutural e conseqüentemente da fração volumétrica de cada fase ocorre em função do tratamento térmico e da composição da liga.

A partição preferencial dos elementos de liga presente em altos teores resulta na existência de uma microestrutura bifásica, promovendo as proprie-

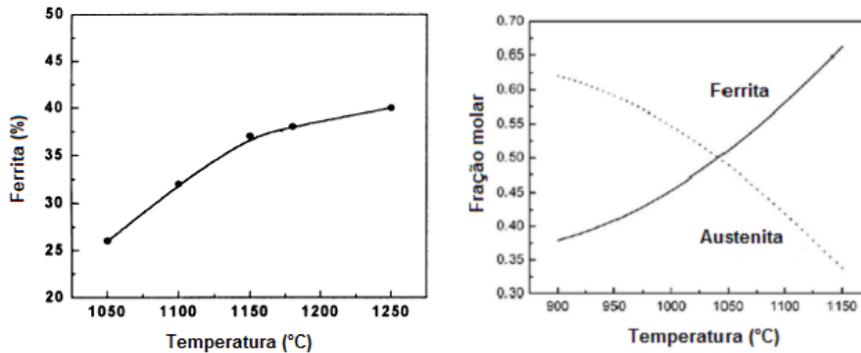


Figura 3.6: Relação entre a concentração de ferrita e temperatura encontrada; (b) Relação entre fração molar de ferrita e austenita e temperatura para um aço duplex (23%Cr-4%Ni) (Souza, 2015).

dades mecânicas, físicas e de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex (Arthuso, 2013).

Os efeitos dos elementos de liga de maior influência estão descritos a seguir:

- Cromo (Cr): O cromo é um elemento ferritizante, o que significa que a adição de cromo estabiliza a estrutura cúbica de corpo centrado do ferro, fase ferrita. Um mínimo de cerca de 10,5% de cromo é necessário para a formação de um filme passivo estável que é suficiente para proteger de forma moderada contra a corrosão atmosférica leve. A resistência à corrosão possui uma dependência direta com o teor de Cr, quanto maior o teor de cromo contido na liga, maior é a resistência à corrosão. Porém um teor de cromo muito elevado pode afetar as propriedades mecânicas, soldabilidade, ou aplicações envolvendo exposições a certas temperaturas, pois o Cr em excesso pode promover a formação de fases intermetálicas. Conseqüentemente, melhorar a resistência à corrosão pela alteração de outros elementos, além do aumento controlado no teor de cromo, deve ser considerado (Pereira, 2009; Magalhães, 2005; Arthuso, 2013).
- Níquel (Ni): O níquel é um estabilizador da austenita, o que significa que a sua adição na liga promove uma mudança da estrutura cristalina de cúbica de corpo centrado (ferrita) para cúbica de face centrada (austenita) como mostra a figura 3.7. Ao alterar a estrutura cristalográfica da liga, esse elemento confere ao aço duplex maior ductilidade, resistência mecânica e soldabilidade, conferindo um aumento substancial na tenacidade, quanto maior for a fração volumétrica de austenita precipitada (Souza, 2015). Além disso, a adição de níquel auxilia o nitrogênio a retardar a formação de fases intermetálicas prejudiciais (Pereira, 2009; Magalhães, 2005; Souza, 2015; Arthuso, 2013).

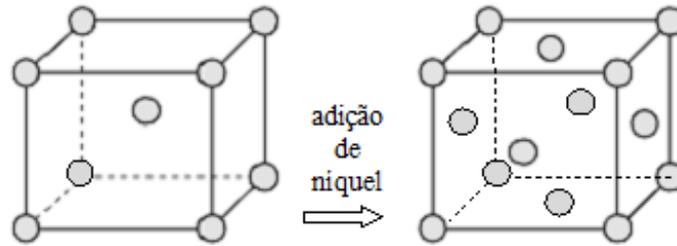


Figura 3.7: Adição de níquel a estrutura cristalográfica transformando-a de cúbica de corpo centrado-CCC (pouca presença de Ni) para cúbica de face centrada- CFC (pelo menos 8% de níquel) (Arthuso, 2013).

- Molibdênio (Mo): O molibdênio atua juntamente com o cromo promovendo o aumento da passividade e a resistência química dos aços inoxidáveis. Sua ação é especialmente importante no aumento da resistência à corrosão por pites e em frestas. Tem ainda função na distorção elástica, diminuindo a autodifusão dos elementos gamágenos e contribuindo para o aumento de resistência mecânica. Quando o aço inoxidável possui pelo menos 18%Cr, as adições de molibdênio tornam-se cerca de três vezes mais eficaz que adições de cromo contra corrosão por pites e em frestas em ambientes contendo cloretos. Além de ser um elemento ferritizante, o Mo também aumenta a tendência de um aço inoxidável formar fases intermetálicas prejudiciais. Portanto, é geralmente restrito a menos que cerca de 5% em aços inoxidáveis duplex (Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels, 2009; Pereira, 2009; Magalhães, 2005; Arthuso, 2013).
- Nitrogênio (N): O nitrogênio é o responsável por retardar a formação de fases intermetálicas o suficiente para permitir o processamento e fabricação dos aços inoxidáveis duplex. Além de aumentar a resistência à corrosão por pites e em frestas, este elemento é responsável por aumentar a resistência mecânica substancialmente e, de fato promove a solução sólida mais eficaz no endurecimento do aço duplex. Sua adição ajuda a compensar tendências dos elementos cromo e molibdênio a formarem fase sigma. Em aços inoxidáveis duplex, o nitrogênio é adicionado normalmente quase ao seu limite de solubilidade, e a quantidade de níquel é ajustada para atingir o desejado equilíbrio de fases (Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels, 2009; Arthuso, 2013).
- Carbono (C): O carbono permite o endurecimento por tratamento térmico e melhora a resistência dos aços em aplicações a elevadas temperaturas. Porém, associado ao cromo prejudica a resistência à corrosão, pois têm tendência a precipitar carbonetos de cromo, causando a sensi-

tização (Vasconcellos, 2008; Magalhães, 2005). Sendo assim, para evitar a precipitação de carbonetos, os quais podem atuar como sítios para o surgimento de pites e ataque intergranular, a fração em peso de carbono em aços duplex costuma não ultrapassar 0,03% (Pereira, 2009; Souza, 2015).

A combinação de propriedades obtidas no aço duplex é consequência da fração volumétrica das microestruturas, resultantes em função do balanceamento dos elementos de liga e das variações nas taxas de resfriamento. A figura 3.8 apresenta microestruturas típicas do aço duplex na condição fundida e laminada:

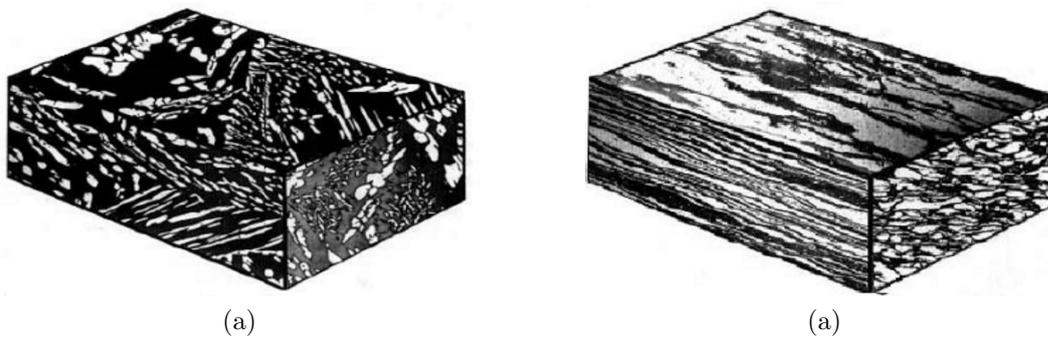


Figura 3.8: Microestrutura esquemática típica do aço inoxidável duplex. (a) fundido e (b) chapa laminada a quente (Vasconcellos, 2008).

Apesar da existência de outros elementos de liga na composição, como descrito anteriormente, a compreensão sobre a formação da microestrutura básica de um aço duplex pode ser realizada pelo estudo do diagrama de fases pseudobinário 70%Fe-Cr-Ni (figura 3.9). Este diagrama representa as classes de aços inoxidáveis duplex, cuja maioria contém cerca de 70% de ferro, no qual a solidificação é completamente ferrítica se não houver balanceamento de elementos de liga. Convém ressaltar que a utilização deste diagrama deve ser feita com cuidado, principalmente no caso da análise de transformações de fase próximas ao equilíbrio, pois o mesmo não considera a presença de outros elementos, como o caso do nitrogênio que possui caráter fortemente gamagênico mesmo que em pequenos teores (Vasconcellos, 2008; Pereira, 2009).

Observamos neste diagrama que uma liga com composição química de aproximadamente 2%Ni- 28%Cr, indicada pela linha A, irá se solidificar completamente ferrítica, mantendo-se desta maneira até a temperatura ambiente, não constituindo, dessa forma, um aço duplex. Com o aumento no teor de níquel e redução no teor de cromo, uma liga com composição aproximada 4%Ni-26%Cr, indicada pela linha B, se solidificará ferrítica, mantendo-se desta maneira até aproximadamente 1000–1300°C, faixa em que entrará no campo

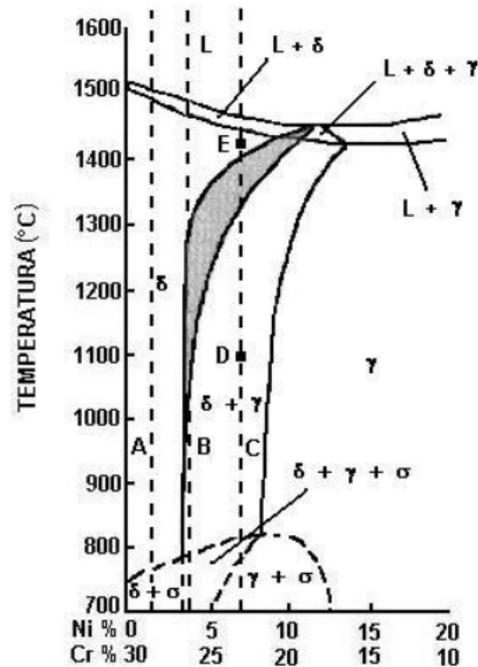


Figura 3.9: Diagrama de fase pseudobinário 70% Fe-Cr-Ni (Vasconcellos, 2008).

bifásico ($\delta + \gamma$) durante o resfriamento. Assim, uma microestrutura bifásica será desenvolvida e mantida até a temperatura ambiente, apesar da composição microestrutural dessa liga não ser considerada duplex devido ao seu balanço de fases. Como a linha B está bem próxima da linha solvus da ferrita δ , esta liga é muito rica em ferrita (Vasconcellos, 2008; Pereira, 2009; Lippold e Koteck, 2005).

Uma liga com composição aproximada 7%Ni-23%Cr, típica dos aços inoxidáveis duplex comerciais e indicada pela linha C, durante o resfriamento se encontra dentro do campo bifásico, permitindo assim maior facilidade na transformação ferrita $\delta \rightarrow \gamma$, mantendo-se bifásica até a temperatura ambiente (Souza et al., 2011; Pereira, 2009).

Observa-se que ligas com as composições A B e C se solidificarão primariamente ferríticas. A decomposição da ferrita poderá ocorrer de diferentes formas: através de uma reação eutetóide formando austenita e ferrita, austenita e carbonetos, ou ainda através da decomposição em austenita e outras possíveis fases secundárias, tema no qual será tratado mais adiante em precipitação de fases (Lippold e Koteck, 2005; Silva, 2013).

As ligas em que na solidificação ocorre essa transição da fase ferrita para a austenita é necessária uma atenção especial em função da complexidade da transformação devido a possibilidade de precipitação de outras fases durante o resfriamento. Como a primeira fase a se formar durante a solidificação da liga é fase ferrítica, esta é então denominada matriz, a austenita é formada

posteriormente no resfriamento, estando distribuída na matriz ferrítica, como visto na figura 3.8 (Lippold e Koteck, 2005; Silva, 2013).

A austenita precipita-se nos contornos de grão da ferrita ou no interior dos mesmos e possui três modos de crescimento a partir da ferrita (Londoño, 1997), a alotrimórfica, a *widmånstatten* e a intragranular (Pereira, 2009; Lippold e Koteck, 2005; Silva, 2013; Gunn, 2003).

A primeira austenita a se precipitar na solidificação durante o processamento ou durante o resfriamento em processos de soldagem é a austenita alotrimórfica de contorno de grão (figura 3.10(a)), a qual pode ser descontínua para altas velocidades de resfriamento. Ela vai se tornando cada vez mais contínua a medida que a velocidade de resfriamento diminui (Pereira, 2009; Lippold e Koteck, 2005).

A austenita de *widmånstatten* (figura 3.10(b)) nucleia-se na austenita de contorno de grão e vai crescendo para o interior do grão ferrítico uma vez que os sítios de nucleação nos contornos de grão da ferrita se esgotam (Pereira, 2009; Lippold e Koteck, 2005; Silva, 2013).

Já a austenita intragranular (figura 3.10(c)) pode, para altas taxas de resfriamento, ser nucleada nas discordâncias e contornos de subgrão da ferrita (Silva, 2013). Além disso, durante o resfriamento em processos de soldagem a formação da austenita pode ocorrer a partir de finos precipitados de Cr_2N e/ou CrN no interior da ferrita devido a condição de instabilidade da matriz ferrítica (Pereira, 2009).

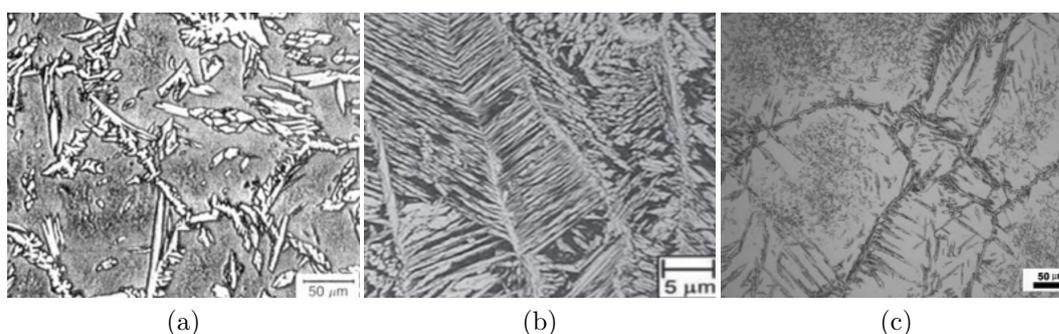


Figura 3.10: Microestrutura das possíveis formas de precipitação da austenita: (a) alotrimórfica, (b) *widmånstatten* e (c) intragranular (Silva, 2013).

A microestrutura duplex encontra-se geralmente no estado metaestável, que corresponde a qualquer estado do sistema diferente do estado de equilíbrio. O estado metaestável, neste caso, é preservado pelo rápido resfriamento após tratamentos térmicos de solubilização sob temperaturas superiores a 1030°C (Chan e Tjong, 1997). Deste modo, os ciclos térmicos de aquecimento e resfriamentos, durante tratamentos de solubilização ou soldagem, devem ser executados de modo a evitar a decomposição da microestrutura original e a

precipitação de fases secundárias, que geralmente deterioram as propriedades de resistência mecânica e à corrosão dos AID's (Souza, 2015; Sieurin, 2006).

Usualmente os tratamentos termomecânicos dos aços duplex são realizados em temperaturas entre 1000 e 1250°C. Nesta faixa de temperatura, estes apresentam um comportamento muito próximo do equilíbrio metaestável, produzindo uma estrutura lamelar com grãos alongados na direção de laminação e composta por uma matriz ferrítica com ilhas de austenita, de aproximadamente 40-55% de ferrita e 45-60% de austenita (Senatore et al., 2007).

Propriedades dos aços inoxidáveis duplex

A elevada resistência à corrosão obtida nos AID's é determinada pela capacidade que esses materiais têm de se passivar e permanecer nesse estado no ambiente a que estiver exposto. Essa propriedade está relacionada, principalmente, aos elementos de liga presentes na composição química do aço, embora outros fatores como tamanho de grão, distribuição e morfologia de inclusões, fases precipitadas e qualidade da superfície também exerçam influência (Senatore et al., 2007; Pardal et al., 2011; Souza, 2015).

Aços inoxidáveis duplex apresentam, além da propriedade de resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas. A combinação entre as propriedades da austenita e da ferrita no duplex como elevados valores de alongamento da austenita com o elevado limite de escoamento da ferrita, forma o conjunto das propriedades mecânicas nesta classe de inoxidáveis (Senatore et al., 2007; Giraldo, 2001; Nunes et al., 2011).

Segundo (Arthuso, 2013), o limite de escoamento dos AID's em temperatura ambiente na condição de recozido/solubilizado é mais do que o dobro quando comparados aos aços inoxidáveis padrão não ligados com nitrogênio, permitindo assim, a redução da espessura da parede em algumas aplicações (Santos, 2013; Giraldo, 2001; Arthuso, 2013). A figura 3.11 apresenta a comparação entre os limites de escoamento de alguns aços duplex e do aço austenítico 316L.

(Arthuso, 2013) afirma que o limite de escoamento elevado do aço duplex pode ser usado como vantagem em projetos com espessuras menores. No entanto, durante a fabricação deste aço, por exemplo no processo de laminação a quente, por possuir maior resistência mecânica, a deformação plástica exige forças superiores de laminação constituindo um desafio aos fabricantes. A tabela 3.3 apresenta as propriedades mecânicas exigidas pela norma ASTM A240 (2015) para chapas de aço inoxidável duplex.

Em termos de valores de dureza, a figura 3.12 apresenta alguns aços comerciais duplex e superduplex, onde é possível observar que a dureza média

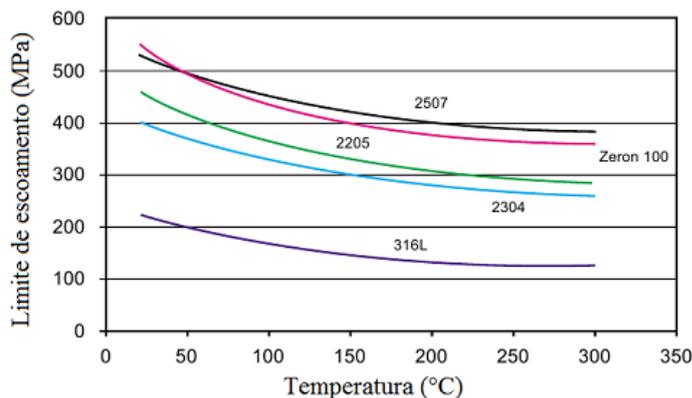


Figura 3.11: Comparação do limite de escoamento entre alguns aços duplex e o aço austenítico 316L (Arthuso, 2013).

Tabela 3.3: Propriedades mecânicas mínimas especificadas segundo a norma ASTM A 240-15.

UNS	Tipo	Resistência a tração mín.		Limite de escoamento mín.		Alogamento em 50 mm (2 in) mín, %	Dureza, máx	
		ksi	MPa	ksi	MPa		Brinell	Rockwell B
Duplex (austeno-ferrítico)								
S31200	...	100	690	65	450	25	293	31 ^J
S31260	...	100	690	70	485	20	290	...
S31803	...	90	620	65	450	25	293	31 ^J
S32001	...	90	620	65	450	25	...	25 ^J
S32003	...	90	620	65	450	25	293	31 ^J
S32101	...							

de aços duplex está na faixa de 230 a 300Hv. No aço UNS S31803, aço em estudo neste trabalho, a dureza média de aproximadamente 260Hv.

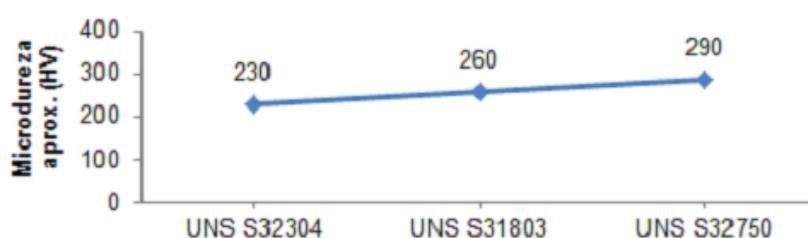


Figura 3.12: Microdureza aproximada de aços duplex (Souza, 2015).

O gráfico da figura 3.13 (Vijayalakshmi et al., 2011) apresenta microdureza Vickers versus condição de solubilização versus tamanho de grão, para uma chapa de aço SAF 2205, nomenclatura SANDVIK para o aço UNS S31803, solubilizada a diferentes temperaturas.

O aço UNS S31803 solubilizado entre 1050-1400°C apresenta durezas variando na faixa de 231-257Hv. Essas variações ocorrem devido a variação nas frações de fase, precipitação de fases secundárias e ainda mecanismos de

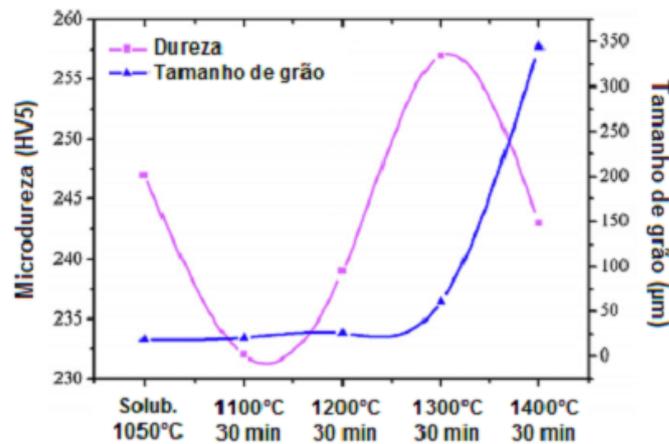


Figura 3.13: Relação entre microdureza e condição de solubilização do aço SAF 2205 (Vijayalakshmi et al., 2011).

endurecimento (Souza, 2015). Segundo (Vijayalakshmi et al., 2011) podem ser explicações para o aumento da resistência mecânica e dureza de aços duplex o endurecimento por solução sólida da ferrita e/ou o endurecimento por tensão interna entre a ferrita e austenita devido aos seus diferentes coeficientes de expansão térmica.

Outra propriedade de elevado interesse nas inúmeras aplicações do aço duplex é a tenacidade. A alta tenacidade deste aço é resultado não somente do pequeno tamanho de grão, mas também da forte presença de austenita em sua estrutura. Estudos revelaram que amostras contendo 57% de ferrita apresentaram temperatura de transição dúctil- frágil 149°C menor que amostras com mesma composição química e tamanho de grão, porém contendo 80% de ferrita (Magalhães, 2005; Arthuso, 2013). Tal fato é resultado do impedimento, por parte da austenita, da propagação das trincas de clivagem originadas na ferrita (Magalhães, 2005). Por este motivo, (Oliveira, 2009) afirma ainda que os aços duplex apresentam tenacidade superior à dos aços inoxidáveis ferríticos, porém inferior à dos austeníticos.

A redução na ductilidade e tenacidade dos AID's em relação aços inoxidáveis austeníticos se dá devido a presença da fase ferrita, que apresenta propagação de trincas por clivagem (Callister, 2007). Uma comparação entre o alongamento mínimo no ensaio de tração para os aços inoxidáveis duplex e o aço austeníticos 316L é dada na tabela 3.4.

É importante destacar que as propriedades logradas pelos aços duplex descritas anteriormente são intimamente dependentes do balanceamento das frações das fases ferrita e austenita e abstenção de fases deletérias. Contudo, a obtenção da microestrutura bifásica sem a presença de fases secundárias é dependente de fatores como temperatura e velocidade de resfriamento. Por-

Tabela 3.4: Comparação da ductilidade de Aços Inoxidáveis Duplex e Austeníticos de acordo com os requisitos da ASTM A 240-15.

Aço	Alongamento mínimo (%)
2304	25
2205	25
25 Cr Duplex	15
Superduplex	15
304	40
316	40

tanto, conhecer o comportamento microestrutural do aço em faixas atingidas durante processos de soldagem é crucial para garantir as excelentes propriedades oferecidas pelos aços inoxidáveis duplex.

Mecanismos de endurecimento

Os mecanismos de endurecimento são processos utilizados com objetivo de aumentar a resistência mecânica dos aços. Estes processos têm como base restringir a movimentação das discordâncias. Por outro lado, uma redução na ductilidade ocorre com o aumento da resistência através desses mecanismos. Os mecanismos de endurecimento são divididos em: endurecimento por precipitação, endurecimento por deformação (encruamento), endurecimento por solução sólida e endurecimento por tamanho de grão.

(Arthuso, 2013) descreve o endurecimento por precipitação, como o endurecimento que ocorre quando partículas finamente dispersas de uma segunda fase se precipitam no interior da matriz de fase principal, através de tratamentos térmicos adequados. Os contornos entre diferentes fases (precipitado e matriz) em uma liga são defeitos planares e interferem na movimentação de discordâncias provocando, conseqüentemente, aumento de resistência e dureza. Quanto menor o precipitado maior a dispersão destes, assim, para a mesma fração de fase, maior o efeito de restrição de movimentação de discordâncias. A precipitação envolve nucleação e crescimento e depende também da taxa de difusão, portanto a velocidade de precipitação e o crescimento do precipitado estão diretamente relacionados com a temperatura, sendo esta uma variável de suma importância para o processo de endurecimento.

(Silva, 2013) acrescenta ainda que além da resistência mecânica, o endurecimento por precipitação produz efeitos em outras propriedades como na elevação da taxa de encruamento da curva tensão – deformação, devido ao anel (looping) de discordâncias que se forma ao redor dos precipitados indeformáveis, na redução da tenacidade devido a elevação da temperatura de

transição dúctil-frágil e também na redução da ductilidade dos aços devido ao aumento da fração volumétrica de precipitados.

O endurecimento por deformação ou encruamento, segundo (Arthuso, 2013), ocorre em materiais cristalinos e compreende no aumento da resistência mecânica do material por aplicação de deformação plástica. Ao aplicar uma determinada deformação, estes materiais se deformam plasticamente pelo movimento das discordâncias e estas interagem diretamente entre si e com outras imperfeições, ou, indiretamente, com campos de tensões internos de várias imperfeições e obstáculos. Assim há um aumento na densidade de discordâncias e uma diminuição da distância média entre elas. Com a redução da distância média, as interações entre as discordâncias e seus os campos de deformação tornam-se mais pronunciadas e conseqüentemente há um aumento na restrição do movimento das mesmas provocando assim um aumento na tensão de escoamento do metal. Quanto maior o grau de dificuldade de movimentação das discordâncias, maior será também o grau de encruamento do material, ou seja, maior será a resistência à deformação, ou limite de escoamento. De acordo com (Silva, 2013), nos aços, os fatores que afetam a distribuição e a interação das discordâncias são: o tamanho de grão, pois o refino aumenta a taxa de encruamento, o deslizamento cruzado e escalagem realizados pelas discordâncias, a interação das discordâncias com os precipitados ou átomos de soluto, que por fixarem as discordâncias evitam os seus movimentos e as temperaturas de recuperação e recristalização durante a deformação. A recristalização proporciona a formação de novos grãos isentos de deformação.

O endurecimento por solução sólida ocorre pela constituição de uma solução sólida, ou seja, quando misturas homogêneas de duas ou mais espécies atômicas ocorrem no estado sólido. Adicionando-se átomos de soluto no solvente e conforme o tipo do soluto, a solução é classificada como solução sólida substitucional ou solução sólida intersticial. Na solução sólida substitucional os átomos de soluto substituem os átomos de solvente na rede, enquanto na solução sólida intersticial os átomos de soluto ocupam posições intersticiais. Os átomos de soluto impõem deformações na rede, que pode ser de tração ou compressão, dependendo do tamanho do raio atômico. As discordâncias passando em tais regiões requerem trabalho adicional para continuar se movimentando, assim, a tensão de escoamento do metal aumenta. O aumento de resistência mecânica ocorre devido à restrição do movimento das discordâncias devido as interações geradas pelo campo de deformação ao redor do soluto. Quanto maior a concentração de soluto e/ou a diferença de tamanho entre o átomo substitucional/intersticial e os átomos da rede, maior é a distorção da rede e, portanto, maior a dificuldade de deslizamento. Os átomos intersticiais possuem

um efeito endurecedor muito maior do que os substitucionais (Arthuso, 2013).

Por fim, o endurecimento por tamanho de grão é citado por (Silva, 2013) como sendo o único mecanismo de endurecimento que eleva simultaneamente a resistência mecânica e a tenacidade. De acordo com (Arthuso, 2013), a deformação de um material depende da habilidade das discordâncias em se moverem. Para os materiais policristalinos os contornos de grãos atuam com uma barreira ao movimento das discordâncias. Como cada grão possui uma orientação cristalográfica específica, diferentes orientações cristalográficas dificultam a passagem da discordância de um grão para o outro adjacente. Assim, materiais com fina granulação possuem a resistência mecânica maior do que os de granulação grosseira, visto que nos de granulação mais fina há mais contornos de grãos para dificultar o movimento das discordâncias.

3.2

Metalurgia dos Aços Inoxidáveis Duplex

3.2.1

Metalurgia Física

A metalurgia física estuda o arranjo e interação dos átomos (estrutura cristalina) que compõem as diversas fases de uma liga e pelo arranjo, interações e dimensões de diversas partes (grãos) destas fases (microestrutura) (Modenesi et al., 2012).

O tipo de estrutura cristalina confere diversas características particulares ao metal. Por exemplo, a presença da austenita, sistema CFC, nos aços duplex faz com que este apresente elevada ductilidade, tenacidade e condutividades térmica e elétrica. Atrelado a essa característica, a presença da ferrita, sistema CCC, eleva simultaneamente sua resistência mecânica (Modenesi et al., 2012; Callister, 2007).

Além disso, um outro fator de substancial importância nas características do aço duplex é a presença de variados elementos de liga. Em uma solução sólida, átomos do elemento de liga de dimensões semelhantes aos átomos do elemento principal podem substituir estes em posições da rede cristalina (solução sólida substitucional, figura 3.14(b)). Este é o caso de ligas de Fe-Cr-Ni, em que átomos de Cr, Mo podem substituir o Fe nas estruturas cristalinas CCC e átomos de Ni assumem posições dos átomos de Fe nas estruturas cristalinas CFC. Caso as dimensões atômicas do elemento de liga sejam suficientemente pequenas, eles podem ocupar os interstícios (vazios) da estrutura, formando uma solução sólida intersticial figura 3.14(a)). É o caso do carbono ou nitrogênio no Fe (Modenesi et al., 2012; Callister, 2007).

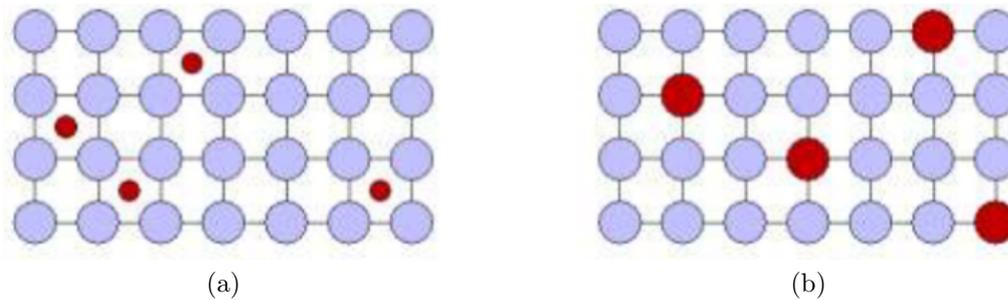


Figura 3.14: Tipos de solução sólida: (a) intersticial e (b) substitucional (Callister, 2007).

Quando a quantidade de um elemento de liga excede um determinado valor (limite de solubilidade) para uma dada temperatura, uma nova fase tende a se formar. A quantidade relativa das diferentes fases, a morfologia e o arranjos destas são aspectos fundamentais da microestrutura do material (Modenesi et al., 2012; Callister, 2007). Segundo (Modenesi et al., 2012) a possibilidade de se alterar ou controlar estas características é de grande importância tecnológica na relação microestrutura-propriedades.

Normalmente o estudo da metalurgia física dos aços inoxidáveis duplex tem início com a análise do sistema ternário Fe-Cr-Ni, figura 3.9, uma vez que estes aços são compostos basicamente por ferro, cromo e níquel, além de elementos com comportamento semelhante a estes dois últimos, gerando o conceito de cromo e níquel equivalente (Magalhães, 2005).

No entanto, embora o estado de equilíbrio seja inerente aos processos naturais, este não é frequentemente atingido pelos aços comumente utilizados em engenharia. De acordo com (Modenesi et al., 2012), uma transformação de fase envolve frequentemente o transporte de matéria no sistema (mudanças de composição), o rearranjo da organização atômica (mudança de estrutura cristalina, por exemplo), variações de volume, criação ou destruição de interfaces, etc. A ocorrência de alguns destes eventos pode dificultar (isto é, agir como uma barreira) à transformação, sendo dependente do tempo, ou da influência da temperatura para esta se completar. Assim, a cinética de evolução de uma estrutura é um aspecto complementar do estudo de suas transformações.

Resumindo, a taxa de ocorrência de uma transformação dependerá das taxas de nucleação e de crescimento de fases. As taxas de nucleação e de crescimento tendem, em geral, a aumentar com o afastamento da temperatura de equilíbrio, devido a elevação da força motriz. Contudo, para as transformações que ocorrem no resfriamento, quando o super-resfriamento for muito grande, a mobilidade dos átomos dentro de um material (difusão) pode se tornar extremamente pequena e dificultar tanto a nucleação quanto o crescimento, reduzindo, portanto, a velocidade de transformação. Sendo, portanto, dependente

de tempo e temperatura para que os elementos de liga se distribuam em uma ou mais fases. No entanto, essa distribuição é dependente também da presença e da concentração de outros elementos de liga (Modenesi et al., 2012).

Normalmente, os aços duplex na condição de como recebido são solubilizados a temperaturas em torno de 1150°C, seguido de resfriamento rápido suficiente para manter a microestrutura bifásica 1:1, próxima ao equilíbrio (Lippold e Koteck, 2005; Silva, 2013). Entretanto, devido à cinética de precipitação destes aços, há a possibilidade de precipitação de outras fases sólidas além da ferrita e austenita, citadas anteriormente, durante a exposição prolongada a determinadas temperaturas. Estas precipitações e transformações de fase podem ocorrer no resfriamento a partir da temperatura em que a microestrutura é “homogeneizada” (solubilização), ou durante o aquecimento a partir da temperatura ambiente, como acontece em processos de soldagem.

3.2.2 Precipitação de Fases Intermetálicas

O diagrama ternário Fe-Cr-Ni, 3.15, prevê a presença de outras fases, além da ferrita e austenita, durante a exposição do aço duplex a certas faixas de temperaturas.

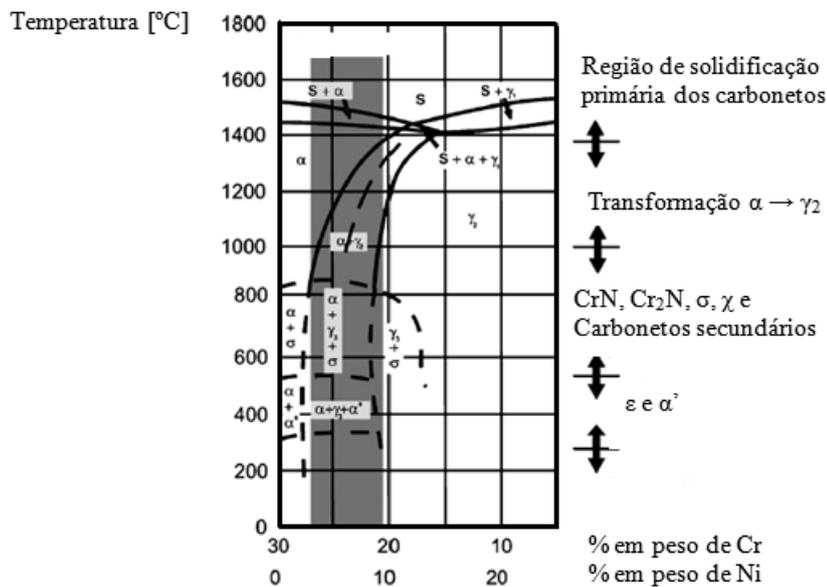


Figura 3.15: Diagrama de fases pseudobinário para os aços duplex com presença de fases secundárias (Assis, 2011)

Sendo assim, o processo de fabricação desses aços torna-se complexo, pois fases secundárias podem ser precipitadas durante a solidificação. Além do processo de fabricação, esses aços são susceptíveis a outros fatores que

possibilitam a precipitação dessas fases indesejáveis, tais como tratamento térmico, soldagem e temperatura de trabalho.

Em certas faixas de temperatura, a estrutura do aço duplex se torna instável e se transforma em outras fases. Estes compostos são prejudiciais as propriedades do aço, já que interferem na distribuição de fases, modificando suas características (Loureiro, 2010; Koike et al., 2006).

A formação de fases secundárias em um aço duplex é o resultado de uma perturbação no equilíbrio termodinâmico das fases primárias da liga durante sua exposição a certas faixas temperatura. A presença dessas fases provoca a perda da estabilidade química entre a ferrita e austenita.

Na tabela 3.5 é apresentada a composição química das fases austenítica e ferrítica do aço UNS S31803, quando solubilizado em faixas de temperatura próximas ao equilíbrio metaestável (1000-1250°C) (Nowacki e Łukojc, 2006; Michalska e Chmiela, 2014).

Tabela 3.5: Composição química de equilíbrio do aço 2205 sob diferentes temperaturas de solubilização (Nowacki e Łukojc, 2006).

Fase	Temperatura de solubilização [°C]	Cr	Ni	Mo	Mn
δ	1000	23.69	4.76	5.89	1.79
	1100	23.91	4.87	3.04	1.70
	1200	24.46	4.56	3.13	1.83
γ	1000	22.24	6.03	2.27	1.96
	1100	22.10	6.34	2.06	1.88
	1200	22.09	6.83	2.27	1.86

A tabela 3.6 mostra a variação na composição química de equilíbrio das fases ferrita e austenita do aço 2205 quando solubilizado a temperatura de 650°C onde a precipitação de fases intermetálicas pode ocorrer (Sieurin, 2006).

Tabela 3.6: Composição química e fases presentes no aço 2205 solubilizado a 650°C (Sieurin, 2006).

2205	21.46	5.50	2.98	1.46
Fase	Cr	Ni	Mo	Mn
δ	17.26	2.82	0.91	0.50
γ	14.17	8.36	0.76	2.08
σ	38.76	2.57	5.50	1.57
χ	24.37	2.58	13.13	-

De um modo geral os aços mais ligados são mais propensos a precipitações e, conseqüentemente, a deterioração das propriedades mecânicas, em especial a tenacidade e a resistência a corrosão (Vasconcellos, 2008). Devido a pequenas

variações na composição do aço duplex, diferentes transformações de fases são possíveis de ocorrer. As fases intermetálicas reportadas como sendo prejudiciais às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão nos aços inoxidáveis duplex, são apresentadas de forma ilustrativa na figura 3.16, a qual mostra a faixa de temperatura aproximada de ocorrência das fases e os elementos que influenciam a cinética de transformação das mesmas.

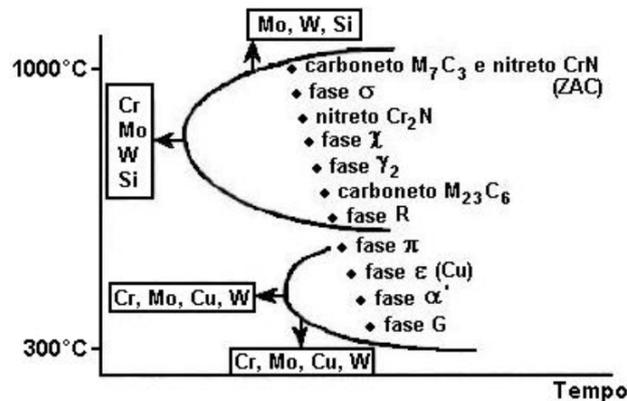


Figura 3.16: Precipitados que podem ser formados nos aços duplex, em função da temperatura e da composição química (Lippold e Koteck, 2005; Topolska e Labanowski, 2009; Vasconcellos, 2008; Silva, 2013).

Dentre as fases apresentadas na figura 3.16, apenas algumas delas são mais comumente encontradas nos AID. A figura 3.17 mostra o diagrama temperatura-tempo-precipitação (Diagrama TTP) com as fases intermetálicas que podem precipitar especificamente no aço duplex UNS S31803 (Loureiro, 2010; Vasconcellos, 2008; Assis, 2011).

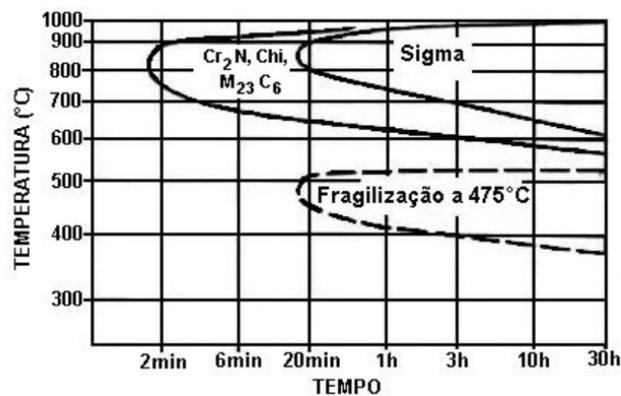


Figura 3.17: Curvas TTT para a precipitação de fases intermetálicas em um AID UNS S31803 solubilizado a 1050°C por 30min (Loureiro, 2010; Vasconcellos, 2008; Assis, 2011).

Como mostra a 3.17, a precipitação dos AID's pode ser dividida em dois grupos (Londoño, 1997; Lippold e Koteck, 2005):

- Fragilização de baixa temperatura ou fragilização a 475°C: ocorre numa faixa de temperatura de 400 a 500°C. Este tipo de fragilização limita a temperatura máxima de aplicação em serviço dos AID's;
- Fragilização de alta temperatura: ocorre na faixa de temperatura de 600 a 1000°C, onde precipitam diversas fases intermetálicas. Geralmente nos processos de soldagem os aços duplex ficam expostos a ciclos térmicos nesta faixa, o que justifica maior atenção a este grupo de fragilização nos AID's.

As fases secundárias de maior importância formada durante a fabricação e soldagem dos duplex são sigma- σ , chi- χ , austenita secundária- γ_2 , carbonetos e nitretos, todos formados acima de 500°C. As reações de precipitação abaixo da temperatura limite de serviço (400-500°C) são relativamente lentas e de menor preocupação com a fragilização (Topolska e Łabanowski, 2009).

Fases secundárias com maiores influências deletérias em aços inoxidáveis duplex, serão descritas a seguir.

Sigma- σ

A fase sigma é a mais conhecida entre as possíveis precipitações fragilizantes que podem ser encontradas nos aços duplex. Esta fase possui precipitação preferencial nas fronteiras ou contornos das fases ferrita/austenita, ou no interior do grão de ferrita e contém Mo e Cr (figura (3.18)) (Chiu et al., 2003; Cheong, 2009; Magalhães, 2005).

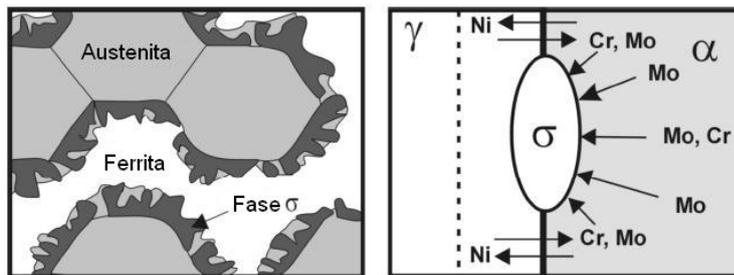


Figura 3.18: Desenho esquemático da nucleação e crescimento da fase sigma na interface ferrita/austenita (Loureiro, 2010).

Segundo (Vasconcellos, 2008) a cinética para a precipitação da fase σ é influenciada por fatores como composição química da liga, frações volumétricas de ferrita e austenita, deformação plástica prévia e tamanho de grão da ferrita.

O tamanho de grão da ferrita influencia fortemente sua cinética. Quanto maior o tamanho de grão da ferrita, maior será o tempo necessário, a uma dada temperatura, para o início de precipitação dessa fase, já que sua nucleação é preferencialmente heterogênea. Assim, quanto maior o tamanho de grão,

menor será a densidade volumétrica de contornos de grão para a nucleação. O mecanismo de precipitação se dá pela transformação eutetóide de ferrita em fase sigma e austenita secundária (Vasconcellos, 2008).

A presença desta fase é indesejável nos aços duplex por comprometer seriamente suas propriedades mecânicas e a resistência à corrosão. A precipitação de 25-30%vol de fase sigma eleva a dureza de 250 para 450Hv, e apesar dos limites de escoamento e resistência aumentarem ligeiramente, o alongamento pode cair em 7% (Londoño, 1997). Já o comprometimento na resistência à corrosão se deve ao esgotamento do cromo e molibdênio no limite da fase sigma (Chiu et al., 2003; Magalhães, 2005). Além do endurecimento que causa no material, a precipitação da fase sigma compromete também a ductilidade, como foi revelado por estudos que mostraram fratura frágil em aços inoxidáveis duplex ocorrendo para frações volumétricas de fase sigma superiores a 5% (Magalhães, 2005). Testes realizados por (Topolska e Labanowski, 2009) mostraram ainda o efeito negativo desta fase na tenacidade do aço duplex UNS S31803 que diminuiu consideravelmente com o aumento da fração de fase.

A fase sigma possui estrutura cristalina tetragonal e é de natureza muito frágil. Por isso, é evidente que o aumento na presença dessa fase irá proporcionar uma diminuição acentuada da tenacidade como mostrado na figura 3.19 (Topolska e Labanowski, 2009).

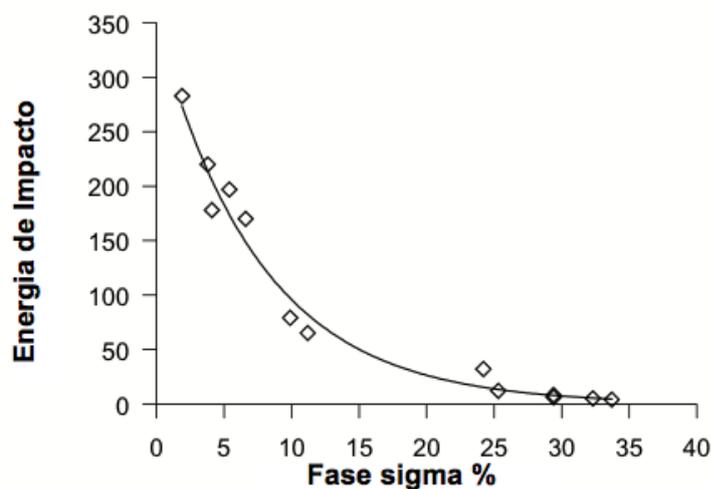


Figura 3.19: A influência do teor de fase- na energia de impacto do aço inoxidável duplex 2205 (Topolska e Labanowski, 2009).

A formação da fase σ ocorre na faixa de temperatura entre 600 e 1000°C, sua ocorrência é mais rápida entre 800 e 900°C, podendo precipitar em pouco menos de 20 minutos de exposição (Loureiro, 2010). A gama de temperaturas de formação da fase sigma coincide com as temperaturas utilizadas para o recozimento de alguns aços inoxidáveis. Conseqüentemente, os mesmos devem

ser rapidamente resfriados a partir de altas temperaturas de solubilização, retendo os elementos de formação de sigma em solução impedindo-os que se difundam e precipitem, para evitar fragilização por precipitação dessa fase (Sieurin, 2006).

Chi- χ

Com composição 25% Cr – 2%Ni – 15- 20%Mo – 1%Mn, a fase χ é estudada por comprometer tanto a tenacidade quanto a resistência a corrosão nos aços duplex, assim como a fase sigma. Sua precipitação corre particularmente no envelhecimento entre 600-700°C por um longo período de 6-10 horas, ou podendo coexistir com a fase sigma na faixa entre 700-900°C (Magalhães, 2005; Cheong, 2009). Contudo, a fase χ precisa de um alto teor de Mo para se formar, o que explica porque a fração de chi precipitada em aços duplex comerciais é significativamente menor que a fração de sigma (Sieurin, 2006). Como a formação da fase chi ocorre tanto na interface ferrita/austenita quanto na própria ferrita, sua presença está normalmente associada a fase sigma, pois devido a sua instabilidade termodinâmica, esta fase eventualmente se transforma em σ durante o envelhecimento (Magalhães, 2005; Sieurin, 2006).

Um exemplo do mecanismo envolvendo a precipitação das fases χ e σ e a morfologia destas pode ser visto na figura 3.20.

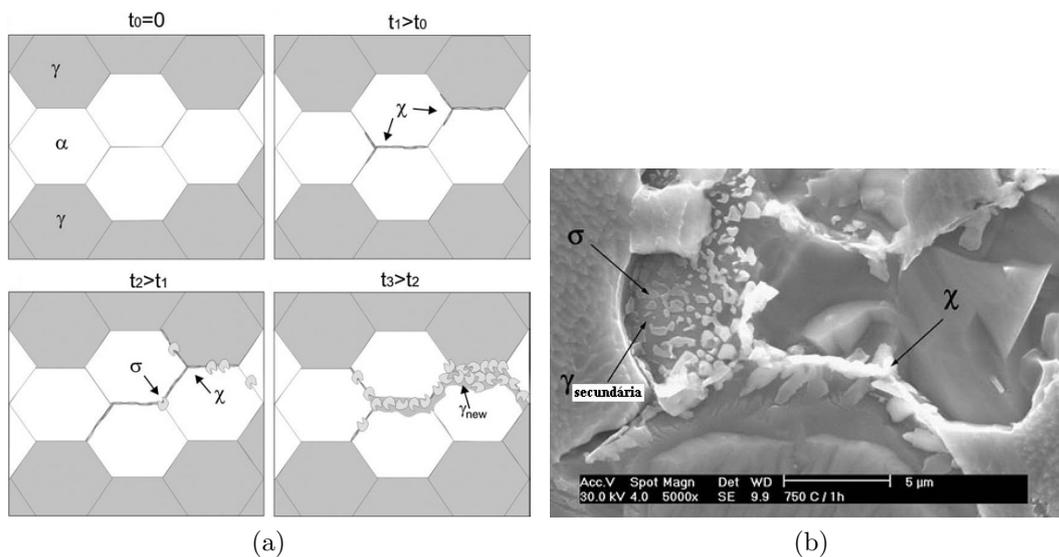


Figura 3.20: (a) Mecanismo de precipitação e (b) morfologia das fases χ e σ (Assis, 2011).

Pouco estudada em relação à fase sigma e registrada em frações muito inferiores aos teores da mesma, a fase chi- χ é diferenciada da fase sigma e visualizada normalmente em imagens de elétrons retroespalhados por meio de microscopia eletrônica de varredura. Por ser mais rica em elementos pesados, particularmente o molibdênio, a identificação de chi se torna mais eficiente

devido ao maior contraste entre as duas fases quando utilizada esta técnica (Loureiro, 2010; Santos, 2013).

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

No processo de envelhecimento dos aços duplex, as fronteiras γ/δ tem elevada energia livre e alta taxa de difusão, favorecendo, principalmente, a formação dos carbonetos. Por este motivo, estas precipitações também podem ocorrer nos contornos $\delta-\delta$ e $\gamma-\gamma$ (Cheong, 2009).

A presença de carbetos dependerá, basicamente, da combinação entre composição química (especificamente do percentual em peso do %C) e tempo de exposição dentro de determinadas faixas de temperatura (Assis, 2011). Os carbetos do tipo M_7C_3 precipitam preferencialmente nas interfaces δ/γ quando em temperaturas elevadas (950-1050°C). Contudo, tal precipitação pode ser evitada se o resfriamento for conduzido nesta região a alta velocidade de resfriamento. Quando abaixo de 950°C, o carbeto mais propício a sofrer precipitação é o $M_{23}C_6$. A precipitação de carbetos no aço duplex pode provocar perda da resistência à corrosão e fragilização do material (Loureiro, 2010).

No entanto, com as novas técnicas de descarburização empregadas no mercado, o percentual em peso do carbono reduziu a valores iguais ou inferiores à 0,03%C diminuindo a possibilidade da ocorrência deste tipo de precipitado (Assis, 2011; Magalhães, 2005; Sieurin, 2006). Segundo (Londoño, 1997) para a nova geração dos AID's, o elevado percentual em peso de nitrogênio (0,1-0,3%), traz preocupações inerentes à precipitação de nitretos de cromo. Os tipos de nitretos encontrados nos AID e AISD são: Cr_2N e CrN (Londoño, 1997).

Nitretos (Cr_2N e CrN)

O tipo mais comum de nitretos encontrados nos aços inoxidáveis duplex é o Cr_2N , a presença de CrN é raramente mencionada (Loureiro, 2010). Os nitretos apresentam estrutura cristalográfica trigonal e precipitação na faixa de temperatura de 700-900°C (Assis, 2011; Silva, 2013). O aumento na precipitação dessa fase tem sido observado devido ao aumento do teor de nitrogênio como elemento de liga nos aços inoxidáveis duplex. A adição de nitrogênio tem sido amplamente utilizada como forma de aumentar a resistência à corrosão em meios ricos em cloretos, pois aumenta a estabilidade da austenita, diminuindo a presença excessiva da fase ferrítica (Loureiro, 2010).

A precipitação dos nitretos de cromo pode ocorrer tanto nos contornos de grão entre as fases δ e γ (intergranular) quanto no interior dos grãos de ferrita δ (intragranular). De acordo com (Londoño, 1997) o local de precipitação

dependerá da taxa de resfriamento. Se a quantidade de austenita formada for próxima do valor de equilíbrio, praticamente todo o nitrogênio estará dissolvido nela. Como consequência, a quantidade de nitreto de cromo precipitado na ferrita é praticamente nula. Porém, se a precipitação de austenita for suprimida, a ferrita torna-se supersaturada em N, favorecendo a precipitação do Cr_2N .

Portanto, a precipitação intragranular na ferrita ocorre em razão da supersaturação de nitrogênio na mesma quando o aço é exposto a uma alta taxa de resfriamento (Vasconcellos, 2008; Sieurin, 2006; Silva, 2013). A redução na taxa de resfriamento reduz a quantidade de nitreto na ferrita devido ao aumento na fração de austenita, fase esta em que o nitrogênio pode ser dissolvido (Sieurin, 2006; Souza et al., 2011).

No caso da precipitação durante tratamentos isotérmicos, as partículas de nitreto se formam preferencialmente nas interfaces δ/δ ou particularmente podem ocorrer nas interfaces δ/γ , usufruindo da maior mobilidade do cromo na ferrita, e do fornecimento de nitrogênio propiciado pela austenita (Magalhães, 2005).

Como no caso da fase χ , um dos produtos da formação de nitretos de cromo é a austenita secundária- γ_2 , que se torna empobrecida de cromo (Vasconcellos, 2008). Assim, a formação desses nitretos pode reduzir a resistência à corrosão por pite como resultado do empobrecimento de cromo localizado, bem como provocar redução na resistência mecânica devido à retirada do N da solução sólida intersticial (Santos, 2013; Loureiro, 2010; Sieurin, 2006; Silva, 2013).

A figura 3.21 apresenta um exemplo dos tipos de precipitação do Cr_2N , em função dos locais onde esta pode acontecer:

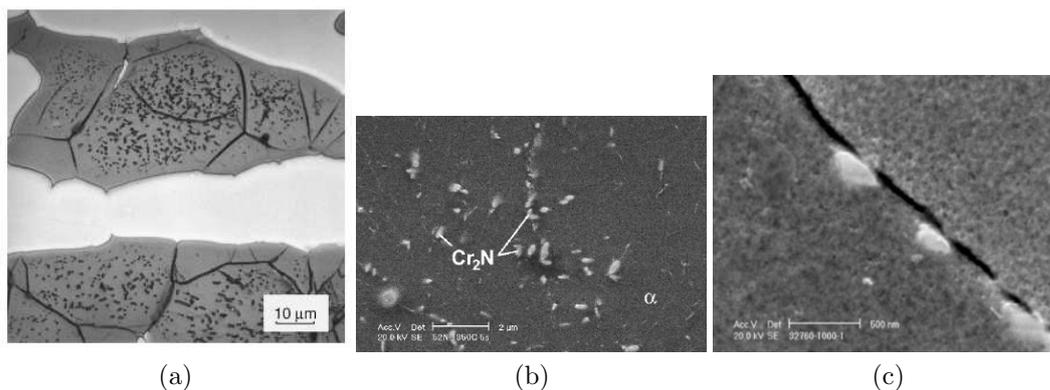


Figura 3.21: Tipos de precipitação de Cr_2N : (a) e (b) intragranular e (c) intergranular na interface δ/γ (Assis, 2011; Londoño, 1997; Pereira, 2009).

Contudo, (Londoño, 1997) relata que de uma maneira geral, devido a frações volumétricas menores, a presença de nitretos de cromo nos AID's é

menos prejudicial que a de outras fases intermetálicas como a fase sigma.

Austenita secundária (γ_2)

De acordo com a figura 3.15 a formação de γ_2 pode ocorrer durante a exposição do aço a faixas de temperaturas entre 600-1000°C, devido a decomposição eutetóide $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ e a precipitação de carbonetos e nitretos de cromo ($M_{23}C_6$, Cr_2N e CrN) (Assis, 2011). A composição química é a principal diferença com relação a austenita primária devido ao baixo teor de Cr e Mo e elevado conteúdo de Ni e Fe (Pereira, 2009).

Segundo (Pereira, 2009) a precipitação de γ_2 é explicada pelo fato do contorno de ferrita, próximo aos precipitados de fase chi, ser instável devido ao empobrecimento de Cr e Mo na região. Desta forma, haverá crescimento de austenita secundária em direção à região da ferrita. Durante a sua formação poderá haver também precipitação da fase sigma e chi, em torno de 850°C e, em seguida, um consumo de chi, existindo apenas sigma e austenita secundária. Geralmente, a precipitação de γ_2 com teores menores de Cr, Mo e N podem influenciar na redução da resistência à corrosão localizada (Silva, 2013).

Exemplos dos tipos de fases e/ou microconstituintes, provenientes de reações no estado sólido e as regiões susceptíveis a precipitação de γ_2 podem ser vistos na figura 3.22.

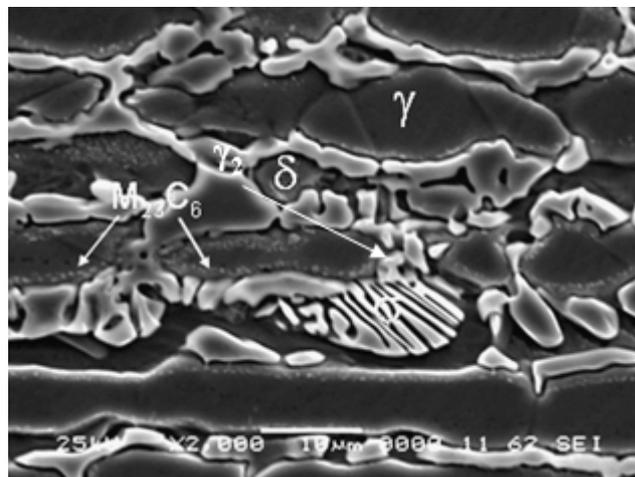


Figura 3.22: Fases, microconstituintes e regiões onde podem ocorrer a precipitação de austenita secundária- γ_2 (Assis, 2011).

3.2.3

Metalurgia da Soldagem

Considerando que a soldagem é um dos principais processamentos de fabricação do aço inox duplex, se faz necessário avaliar as consequências desta operação e os efeitos sobre as propriedades dos mesmos.

Em meados de 1980, os aços inoxidáveis da segunda geração, diferenciados pela adição do nitrogênio como elemento de liga, ganharam um desenvolvimento comercial significativo. Porém, com a limitada compreensão da influência do nitrogênio sob o controle de fases, surgiram as limitações com relação aos processos de soldagem (Holloway, 2003).

A limitação quanto ao aporte de calor levou a restrição de muitos dos processos de soldagem considerados mais econômicos em função das altas taxas de deposição e consequente alto aporte de calor, tais como arco submerso que foram considerados inapropriados para os aços inoxidáveis duplex.

No entanto, as propriedades destes aços eram tão desejáveis que muito esforço foi dirigido para compreender como utilizar os processos de soldagem mais econômicos. O resultado foi que praticamente todos os processos de soldagem, com exceção do oxiacetileno, por causa da contaminação de carbono, agora são aplicáveis aos aços inoxidáveis duplex (Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels, 2009). Em vista disso, atualmente os duplex podem ser soldados pela maior parte dos processos de soldagem conhecidos comercialmente, como TIG, MIG, eletrodo revestido, arco submerso, plasma, feixe de elétrons e outros (Holloway, 2003; Fedele et al., 1999).

A escolha do método de soldagem é geralmente definida por vários fatores, contudo, normalmente o objetivo é atingir a mais alta produtividade possível sem que ocorra a perda das propriedades do aço. De um modo geral alta produtividade em soldagem implica em alto aporte de energia, alta velocidade de soldagem e configuração estreita de junta. No entanto, como citado anteriormente, a execução da soldagem pode ter efeitos significativos sobre as propriedades do aço. Nos AID's por exemplo, a energia de soldagem está diretamente associada às transformações microestruturais e consequentemente ao desempenho da junta soldada. Sendo assim, a soldagem de aços duplex precisa ser realizada de forma a assegurar o balanço adequado das fases constituintes, assim como, a garantir a não precipitação de fases deletérias (Karlsson, 2012; Fedele et al., 1999).

Devido à importância de se manter o balanço microestrutural e evitar a formação de fases indesejáveis, os parâmetros de soldagem e os metais de adição empregados devem ser cuidadosamente especificados (Grubert, 2010). Sendo assim, é importante conjugar o conhecimento da metalurgia física dos aços inoxidáveis duplex com a influência dos parâmetros de soldagem.

(Pettersson e Fager, 1994; Silva, 2010; Silva, 2013) afirmam que uma energia de soldagem elevada provoca uma baixa taxa de resfriamento, favorecendo a precipitação da austenita e o balanço desejado das fases, mas, pode provocar também a precipitação de fases indesejáveis e o crescimento dos grãos. Em

contrapartida, uma baixa energia de soldagem, acarreta em uma elevada taxa de resfriamento, tendendo a estabilizar a ferrita, retardando a precipitação da austenita e o equilíbrio das fases, podendo levar a precipitação intragranular de nitretos de cromo, pois o nitrogênio não consegue se difundir para austenita e nem permanecer em solução sólida na ferrita.

Influência da temperatura de pico no ciclo térmico de soldagem

A temperatura de pico (T_p) é a temperatura máxima (T_m) obtida para uma determinada localização na junta soldada. Os valores desta temperatura dependem das condições de soldagem, geometria da peça, temperatura inicial do material, propriedades térmicas da peça e distância do ponto até a fonte de calor. Durante o processo de soldagem valores altíssimos de T_m podem ser atingidos ($\sim 450^\circ\text{C}$), e este parâmetro indica a possibilidade de transformações microestruturais neste ponto (Araújo, 2008; Modenesi et al., 2012).

A equação 3-2 revela que, sabendo as especificações do material e os parâmetros de soldagem, é possível prever qual será a máxima temperatura alcançada durante o processo de soldagem para um determinado aporte de calor aplicado (H_L) (Modenesi et al., 2012).

$$\frac{1}{T_p - T_0} = \frac{A\rho ch \gamma_f}{H_L} + \frac{1}{T_f - T_0} \quad (3-2)$$

onde: A é igual a $(2\pi e)^{1/2} = 4,133$; ρ é a massa específica do material; c é o calor específico do material; h é a espessura da peça; y_f é a distância do ponto considerado a linha de fusão, T_f é a temperatura de fusão do material e T_0 é a temperatura inicial ou de preaquecimento.

A figura 3.23 mostra esquematicamente a relação entre a partição térmica e a energia de soldagem aplicada. Segundo (Londoño, 1997) por partição térmica entende-se variação da temperatura de pico com a distância em relação ao centro da solda (eixo y). Ela determina a extensão da zona termicamente afetada (ZTA). Portanto, a temperatura de pico (T_p ou T_m) é um parâmetro importante para se estimar a largura da zona termicamente afetada no processo de soldagem.

Influência do tempo de permanência acima da temperatura crítica

Este parâmetro é relacionado a materiais em que a dissolução de precipitados e/ou crescimento de grãos podem ocorrer. Neste caso, é o tempo em que a região do ponto de temperatura máxima estabelecida durante o aquecimento, devido ao aporte de calor, permanece acima da temperatura crítica (T_c), temperatura em que ocorre as transformações de fases (Modenesi et al., 2012).

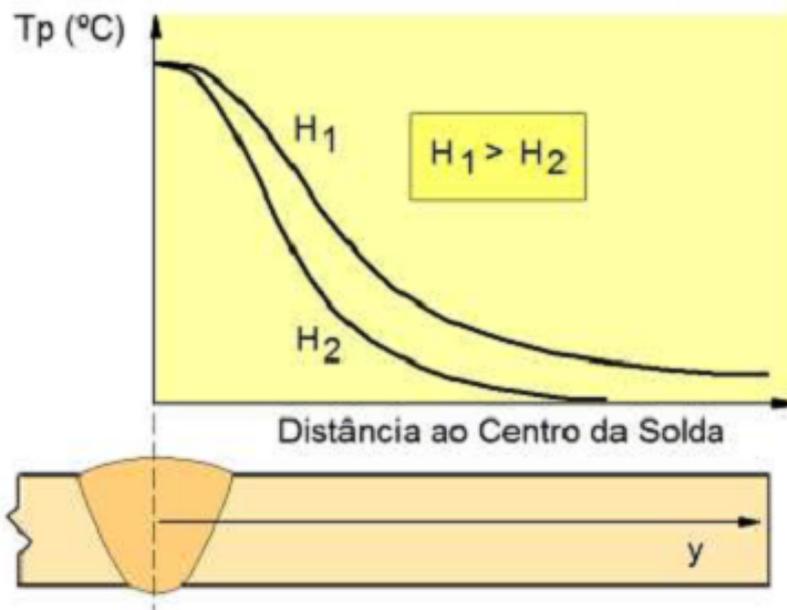


Figura 3.23: Curva de repartição térmica. Energia de soldagem 1 > energia de soldagem 2 (Modenesi et al., 2012).

Influência da taxa de resfriamento no ciclo térmico de soldagem

A taxa de resfriamento é um dos principais parâmetros relacionados a determinação da microestrutura dos materiais, da dureza e resistência da junta soldada. Esta depende do calor imposto, geometria (espessura) da chapa e temperatura inicial do material. Normalmente, durante estudos de ciclos térmicos de soldagem, dá-se atenção na taxa de resfriamento entre 500-800°C, pois geralmente é faixa de temperatura onde o calor latente é liberado (Modenesi et al., 2012). Contudo, diversos autores, entre eles (Sieurin e Sandström, 2006; Souza et al., 2011), afirmam que a austenita somente surge por difusão no resfriamento entre 800 - 1200°C, sendo esta a faixa de maior interesse a ser avaliada nos ciclos térmicos aplicados aos duplex. Assim, baixas taxas de resfriamento, resultarão em um elevado tempo de resfriamento (t_r), favorecendo altas frações de austenita, mas pode por outro lado, proporcionar o coalescimento e precipitação de fases intermetálicas frágeis, como as fases σ e χ , a partir da fase ferrítica. Se uma alta taxa de resfriamento for aplicada, consequentemente um baixo tempo de resfriamento (t_r), nitretos como Cr_2N ou CrN poderão estar presentes devido a supersaturação de nitrogênio na ferrita.

Portanto, para se evitar a precipitação de intermetálicos, a principal medida no processo de soldagem é o controle do aporte de calor, pois as energias de soldagem utilizadas devem ser altas o suficiente para promover taxas de resfriamento menores, garantindo a formação de austenita, e baixas o suficiente

para promover taxas de resfriamento que previnam a precipitação de fases deletérias (Muthupandi et al., 2003; Vasconcellos et al., 2010). Recomenda-se para a soldagem dos aços inoxidáveis duplex aporte de calor entre 0,5 kJ/mm e 2,5 kJ/mm. Este aporte é recomendado por atingir na prática tempos de resfriamento entre 4 e 15s na faixa 800 - 1200°C. Conhecido como t_{12-8} (tempo de exposição a faixa de formação da austenita), este é normalmente obtido em função da energia de soldagem aplicada sendo dependente da espessura do metal de base e geometria da junta (Karlsson, 2012; Lippold e Koteck, 2005; Holloway, 2003).

Em uma liga transformável, como no aço duplex, a microestrutura final de uma solda e das regiões vizinhas depende da velocidade de resfriamento na soldagem. A variação na taxa de resfriamento poderá influenciar no tempo de exposição em faixas de transformação de fase e formação de diferentes microestruturas, na alteração das morfologias, tamanho de grão e da composição química do metal de solda, na possível formação de precipitados e principalmente no controle de propriedades como tenacidade, resistência mecânica e à corrosão, devido a modificação na microestrutura do material na região próxima ao cordão de solda (Vasconcellos, 2008; Modenesi et al., 2012).

A figura 3.24 apresenta a correlação entre o diagrama pseudobinário 70Fe-Cr-Ni e a partição térmica genérica de uma junta soldada, excluindo-se as precipitações de intermetálicos, nitretos e carbonetos. A partir desta figura é possível considerar a existência de quatro regiões distintas no ciclo térmico. Zona fundida (ZF) – região onde o material foi fundido durante a soldagem e é caracterizado por temperaturas de pico superiores à sua temperatura de fusão, zona termicamente afetada submetida a altas temperaturas (ZTA-AT) e a baixas temperaturas (ZTA-BT) - região não fundida do metal de base, mas cuja microestrutura e/ou propriedades são alteradas pelo ciclo térmico, pois a temperatura em que foi submetida é superior a uma temperatura crítica (T_c) característica do metal de base e o metal de base (MB) - região mais afastada da solda que não sofreu alteração pelo ciclo térmico pois foi submetida a temperaturas inferiores a T_c (Vasconcellos, 2008; Modenesi et al., 2012).

Segundo (Vasconcellos, 2008) as microestruturas obtidas na ZTA (1000-1400°C) dos AID's são determinadas pelas temperaturas de pico a que são submetidas cada região. A região submetida a altas temperaturas (ZTA-AT) é delimitada pelas temperaturas solvus da δ e solidus, onde o aço está completamente ferritizado e a região submetida a baixas temperaturas (ZTA-BT) apresenta como limite superior a temperatura solvus da δ , estando o aço no campo bifásico, com diferenças na fração volumétrica de austenita ao longo da mesma.

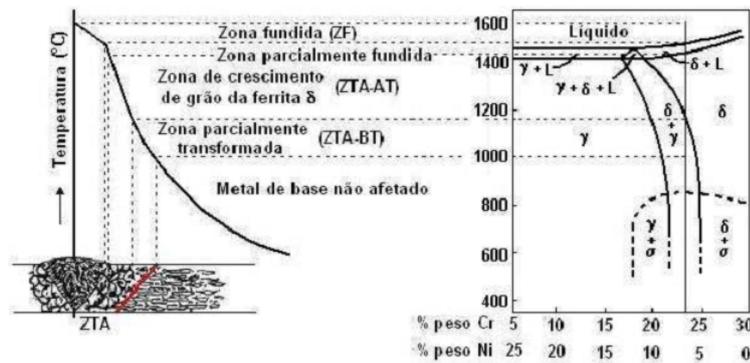


Figura 3.24: Repartição térmica esquemática em uma junta soldada correlacionada com um diagrama pseudobinário 70Fe-Cr-Ni (Vasconcellos, 2008).

(Assis, 2011) afirma que na região da ZTA é onde poderá ocorrer o crescimento excessivo dos grãos e o desbalanço entre as fases δ e γ , tornando-se factível a precipitação de fases secundárias. Todas estas alterações microestruturais são responsáveis pela redução da resistência mecânica, da tenacidade e da resistência à corrosão. Essas alterações metalúrgicas ocorrem devido à exposição da região dentro de uma faixa de temperaturas no campo de ferrita δ , onde o processo de difusão de elementos de liga está extremamente ativado. Por conseguinte, a capacidade da ferrita em solubilizar elementos de liga aumenta à custa do crescimento excessivo dos grãos, alterando assim o balanço entre as fases δ/γ .

(Vasconcellos, 2008; Londoño, 1997) destacam em seus estudos que todos os pontos da ZTA-AT são submetidos ao ciclo térmico genérico apresentado na figura 3.25 obviamente sendo o seu perfil alterado ao longo da seção transversal da ZTA. Este ciclo térmico pode ser dividido em etapas, aqui representado pelas etapas I, II e III, cujas transformações microestruturais se diferenciam.

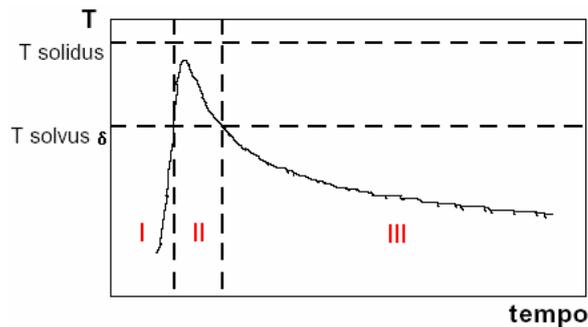


Figura 3.25: Etapas de um ciclo térmico na ZTA-AT (Vasconcellos, 2008).

(Vasconcellos, 2008) descreve em seu trabalho que a etapa I representa o aquecimento do material até a temperatura solvus da ferrita δ , geralmente, de acordo com (Lippold e Koteck, 2005), entre 1200 -1350°C. Nesta etapa, alguns intermetálicos, nitretos e carbonetos podem se dissolver. Próximo da

temperatura solvus, alguma pequena fração de austenita também pode sofrer dissolução transformando-se em ferrita δ , principalmente se sua composição química não for a de equilíbrio para a temperatura em questão. Para (Londoño, 1997) a transformação da austenita em ferrita é assistida pela difusão de elementos intersticiais e substitucionais. Porém, a cinética da dissolução da austenita e/ou alguns precipitados depende da taxa de aquecimento.

A etapa do ciclo térmico completamente dentro do campo ferrítico é representada pela etapa II. Nesta etapa, os precipitados e a austenita continuam a sofrer dissolução, mas a cinética é acelerada pela temperatura mais elevada. A principal característica desta etapa é o crescimento e coalescimento dos grãos de ferrita já transformados. O tamanho de grão da ferrita será proporcional ao tempo e a temperatura que o material permanece acima da temperatura solvus. Este crescimento de grão pode levar a uma severa queda na tenacidade do material (Vasconcellos, 2008; Londoño, 1997; Lippold e Koteck, 2005).

Durante o resfriamento na etapa III, similarmente ao que acontece na ZF, tem-se a precipitação da austenita a partir da ferrita (Vasconcellos, 2008). Segundo (Londoño, 1997) a precipitação de austenita é controlada principalmente pela difusão do N devido as velocidades de resfriamento. Com altas velocidades de resfriamento a austenita precipitada nos contornos da ferrita pode ser descontínua. À medida que a velocidade diminui, a austenita nos contornos torna-se cada vez mais contínua. A partir da saturação dos sítios para nucleação nos contornos de grão, a austenita cresce em direção ao centro do grão da ferrita, como austenita de *widmanstätten*. A última austenita a se formar é a intragranular para menores velocidades de resfriamento, com morfologia de placas. Estas podem ser nucleadas nas discordâncias ou contornos dos subgrãos da ferrita.

Assim como descrito na metalurgia física dos AID's, a fração de fase e a morfologia da austenita precipitada depende não só da velocidade de resfriamento durante o processo de soldagem, como também da composição química da liga. Além disso, outras fases podem se precipitar durante o resfriamento, como fases intermetálicas, nitretos e carbonetos e a cinética de precipitação dessas fases depende tanto da composição química da liga quanto do ciclo térmico experimentado, e ainda da fração volumétrica de austenita formada (Londoño, 1997; Lippold e Koteck, 2005).

Já a região afetada termicamente por baixas temperaturas ZTA-BT é caracterizada como sendo a região da ZTA submetida a uma temperatura máxima menor que a temperatura solvus da δ (1000 - 1200°C). Suas principais transformações são melhor compreendidas quando se introduz entre a

temperatura solvus da ferrita e a temperatura ambiente, a temperatura onde as frações volumétricas de ferrita e austenita são as de equilíbrio ($T_{\delta/\gamma}$) e a faixa de temperatura de precipitação de algumas fases de interesse (intermetálicos, carbonetos ou nitretos) (Londoño, 1997; Vasconcellos, 2008; Lippold e Koteck, 2005).

A figura 3.26 apresenta um exemplo dos ciclos térmicos nas duas faixas de temperatura de interesse, quando a temperatura máxima está acima da ($T_{\delta/\gamma}$) e quando a temperatura máxima se encontra dentro do intervalo de precipitação das fases intermetálicas.

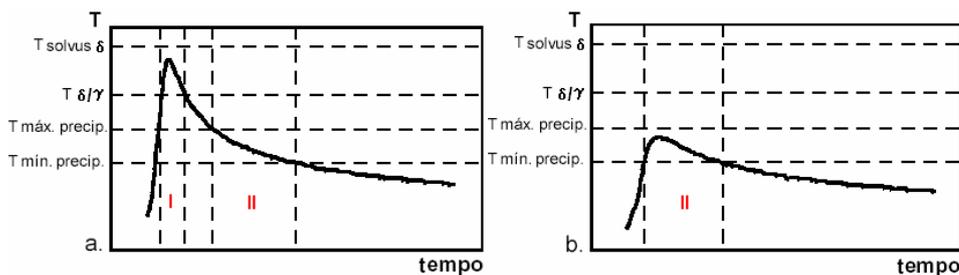


Figura 3.26: Etapas de um ciclo térmico na ZTA-BT. Temperatura máxima: (a) acima de $T_{\delta/\gamma}$ e (b) no intervalo de precipitação de fases intermetálicas (Vasconcellos, 2008).

(Vasconcellos, 2008) explica que uma região da ZTA-BT mais próxima da fonte térmica será submetida ao ciclo da figura 3.26(a), onde a temperatura máxima atingida é superior a $T_{\delta/\gamma}$, e uma região da ZTA-BT mais afastada será submetida ao ciclo térmico da figura 3.26(b), onde a temperatura máxima está compreendida na faixa de temperatura de precipitação de algumas fases de interesse.

De acordo com (Vasconcellos, 2008; Londoño, 1997; Lippold e Koteck, 2005), na etapa I tem-se a dissolução parcial da austenita e, dependendo da taxa de resfriamento, a sua posterior precipitação. Neste caso, a fração final de austenita na ZTA-BT é maior que na ZTA-AT, dificultando a precipitação de intermetálicos. Além disso, o crescimento contínuo das ilhas intergranulares de austenita não dissolvidas durante o resfriamento é usualmente observado nesta etapa. A presença dessa austenita não dissolvida inibe ainda o crescimento de grão da ferrita.

A etapa II dos ciclos térmicos na ZTA-BT é delimitada pelas temperaturas máxima e mínima de precipitação de algumas fases de interesse. Esta é caracterizada pelo resfriamento para o ciclo térmico (a), e pelo aquecimento e resfriamento para o ciclo térmico (b) da figura 3.26. A precipitação destas fases depende da cinética da transformação e do tempo de permanência nesta faixa. Esta etapa dos ciclos térmicos é também caracterizada pela não alteração significativa na fração volumétrica de austenita, pois está abaixo da temperatura

em que a austenita possa sofrer transformações no equilíbrio termodinâmico (Vasconcellos, 2008; Londoño, 1997).

Foi observado por (Londoño, 1997) que a zona afetada pelo calor durante processos de soldagem pode ser dividida em regiões onde variações nas frações volumétricas da ferrita e austenita podem ser notadas e regiões em que estas frações podem permanecer constantes. Além disso, foi observado certas condições de ciclos térmicos em que são apresentadas regiões com possíveis precipitações de fases intermetálicas. Todas essas possibilidades estão intimamente ligadas a variações na taxa de resfriamento do aço após o processo de soldagem (Londoño, 1997). Portanto, nesta dissertação será feito o mapeamento das possíveis transformações microestruturais durante o resfriamento e suas influências nas propriedades do aço em função de variações na taxa de resfriamento sofridas pelo aço durante a soldagem.

4 Metodologia

O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades associadas ao aço UNS S31803 quando submetido a tratamentos térmicos e resfriados a diferentes taxas de resfriamento, visando comparar com os ciclos térmicos que ocorrem durante processos de soldagem. Este capítulo apresenta a metodologia empregada para preparação dos corpos de prova, aplicação da ferramenta *ThermoCalc* e procedimentos adotados nos processos de caracterização microestrutural e mecânica das amostras.

4.1 Material

O material estudado foi o aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) laminado, fornecido na forma de chapa com 9 mm de espessura, cuja composição química é descrita na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição química do aço UNS S31803, porcentagem em massa (%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	N	V	Co	Nb	Fe
<0.029	0.367	1.79	0.037	0.0028	22.76	5.38	2.96	0.0052	0.022	0.13	0.061	0.032	0.02	Bal.

4.1.1 Tratamentos térmicos

Com o objetivo de se obter experimentalmente diferentes ciclos térmicos, 12 tratamentos térmicos foram realizados, mantendo-se constante o tempo de solubilização. Foram utilizadas quatro temperaturas de solubilização e três meios de resfriamento, impondo, deste modo, diferentes taxas de resfriamento.

As amostras do aço UNS S31803, submetido aos tratamentos térmicos, foram identificadas de acordo com a temperatura de solubilização e o meio de resfriamento (tabela 4.2).

O monitoramento da temperatura e das taxas de resfriamento foi efetuado por um termopar em contato com a parte útil do corpo de prova, com leituras instantâneas realizadas por interface digital, ligada a um microcomputador.

Tabela 4.2: Identificação dos corpos de prova com seus respectivos tratamentos térmicos.

Corpos de prova	Tratamentos Térmicos	
	Tempo de solubilização por 15 min (°C)	Tipo de resfriamento
AG10	1000	Resfriamento em água gelada. (8°C)
AG11	1100	
AG12	1200	
AG13	1300	
ATA10	1000	Resfriamento em água à temperatura ambiente. (27°C)
ATA11	1100	
ATA12	1200	
ATA13	1300	
OL10	1000	Resfriamento em óleo. (25°C)
OL11	1100	
OL12	1200	
OL13	1300	

O material na condição de como recebido foi identificado como ST

4.1.2

Amostragem dos corpos de prova

Amostras para ensaio de tração

Após os tratamentos térmicos, foram retirados, para cada condição, 3 corpos de prova para a realização dos ensaios de tração. Estes corpos de prova foram retirados no sentido longitudinal de laminação da chapa e confeccionados no tamanho *subsize* seguindo as especificações da norma ASTM E8/EM8, como destacado na figura 4.1.

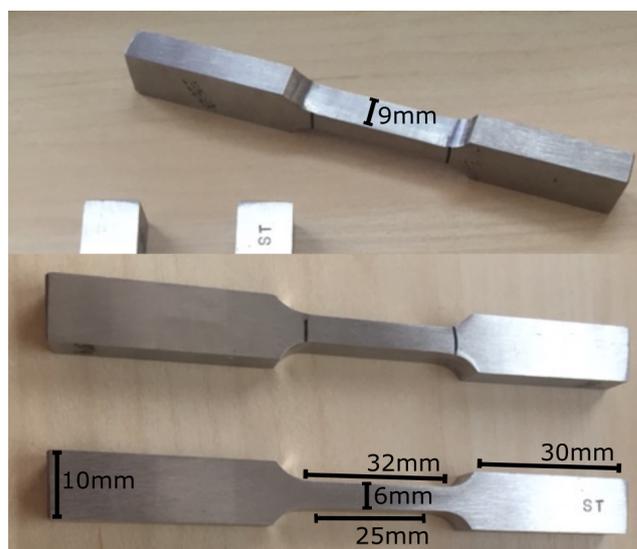


Figura 4.1: Imagens dos corpos de prova com dimensões segundo a Norma ASTM/E8M.

Amostras para a caracterização metalográfica

Para as análises metalográficas, as amostras extraídas foram divididas em dois grupos: amostras para análise em microscopia ótica, as quais foram embutidas em resina epóxi e amostras para análise em MEV que não receberam o processo de embutimento. Em seguida, os dois grupos de amostras receberam lixamento a úmido com uma série granulométrica de 400 a 1200 e polimento manual em pasta de diamante na sequência 6, 3 e $1\mu\text{m}$, tendo como lubrificante álcool 98%. Desta forma, de modo a avaliar todas as condições de tratamento foram preparadas 26 amostras, 13 para microscopia ótica e 13 para microscopia eletrônica de varredura.

Ataques distintos foram realizados visando encontrar o ataque mais adequado para cada técnica. Os ataques utilizados foram:

- Ataque químico - Behara - composto por uma solução de 100mL de água destilada, 20mL de ácido clorídrico e 450 mg de $K_2S_2O_3$ (metabissulfito de potássio) por 3 minutos. Utilizado para identificar as fases presentes, atacando mais a fase ferrita que irá se destacar como a fase escura da imagem, ficando a austenita (fase clara) menos atacada.
- Ataque químico - Behara modificado - composto por uma solução de 100mL de água destilada, 12mL de ácido clorídrico e 300 mg de $K_2S_2O_3$ (metabissulfito de potássio). Colore a ferrita do marrom ao azul dependendo do tempo de ataque. Utilizado para identificar as fases presentes em alto contraste. Produz imagens de microestruturas com austenita secundária em alto contraste.
- Ataque eletrolítico - Oxálico - 100mL de água destilada dissolvendo 10g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$); o ataque foi realizado com uma tensão de 6V com tempo de imersão entre 60-90seg. Este ataque teve por objetivo delinear os contornos de grão, de interface e revelar precipitados.
- Ataque eletrolítico - KOH 10% - voltagem de 3V e tempo de imersão de 30-90s. Este ataque foi utilizado por se tratar de um ataque seletivo da fase sigma, revelando-a numa coloração marrom avermelhado e de precipitados, revelando-os na cor preta. Além disso, revela no MO a fase ferrita de cor amarelada, permanecendo a austenita sem ser atacada.
- Ataque eletrolítico - KOH 30% - voltagem de 2,6V e tempo de imersão de 20s. Este ataque foi utilizado por se tratar de um ataque seletivo à fase sigma e precipitados, além de revelar maior contraste entre as fases ferrita e austenita, evidenciando o contraste entre as fases.

4.2

ThermoCalc(software)

Diagramas de fase de equilíbrio podem ser usados para descrever transformações (evolução da microestrutura) e estabilidade de fase em aços inoxidáveis. A termodinâmica computacional é utilizada para prever equilíbrio de fases e propriedades termodinâmicas em complexos sistemas multicomponentes. O *ThermoCalc* é um software de cálculo termodinâmico utilizado para abordar problemas de equilíbrio dos sistemas. Ele tem dois componentes principais: o próprio aplicativo de cálculo e um consistente conjunto interno de dados termodinâmicos (Lippold e Koteck, 2005; Yang et al., 2012)

Neste trabalho o software *ThermoCalc* foi utilizado para obter o diagrama de fases referente ao aço UNS S31803. O objetivo foi prever a presença de possíveis precipitados e transformações de fases prováveis de ocorrer nas temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos desta dissertação.

4.3

Caracterização Microestrutural e Mecânica

A caracterização do aço UNS S31803 nos estados de como recebido e tratado termicamente utilizou as técnicas descritas a seguir.

4.3.1

Caracterização Microestrutural

Microscopia Ótica

A microscopia ótica foi utilizada com objetivo de avaliar as amostras qualitativamente, quanto ao tamanho e morfologia dos grãos, e quantitativamente, quanto a contagem da fração volumétrica das principais fases presentes, δ e γ . O microscópio utilizado para a caracterização microestrutural óptica foi da marca Zeiss, modelo AxioCam ERc5s, e as imagens foram processadas pelo software Axio Vision.

De modo a correlacionar a influência da taxa de resfriamento com a fração volumétrica de fases foram avaliadas imagens das 12 amostras tratadas termicamente, comparando-as com a condição de como recebido.

A quantificação de cada uma das fases, δ e γ , foi realizada utilizando o programa de processamento de imagens, *FIJI*. Em cada fotomicrografia com aumento de 200X, extraída ao longo de toda a região atacada da amostra, o programa realiza a separação dos níveis de cinza e quantifica-os.

O ataque utilizado que revelou melhor contraste de fases foi o Behara. As imagens das microestruturas obtidas com o ataque Behara mostram que este

ataque revela a ferrita- δ na cor preta e a austenita- γ na cor branca. Carbonetos quando revelados, se tornam pretos, sendo sua diferenciação realizada a partir de sua morfologia puntiforme. Foram realizados estudos estatísticos em 5 micrografias por condição. Os resultados são apresentados com a média aritmética e desvio padrão das percentagens relativas de ferrita e austenita presente nas amostras.

Microscopia Eletrônica de Varredura/EDS

Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura, JSM-6510LV Scanning Electron Microscope com capacidade de baixo vácuo e sistemas de detecção de interesse BSE e EDS. A técnica de Imagem por Elétrons Retroespalhado (BSE), foi utilizada neste trabalho uma vez que o contraste resultante deste mecanismo permite que se diferencie numa imagem regiões com distintas composições químicas. No caso do aço UNS S31803 o contraste em tons de cinza, permite a distinção das fases e precipitados presentes (Pereira, 2009).

Foi também utilizada a análise por espectrometria de energia dispersiva (EDS) que é uma microanálise química de difração de raio-X e tem por objetivo verificar a distribuição de elementos químicos presentes em cada região, auxiliando na identificação das fases presentes.

4.3.2

Ensaio Mecânicos

Ensaio de Tração

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina INSTRON do CEFET-Rio, modelo 5985 com capacidade de 250kN (Figura 4.2).

Este ensaio foi realizado com o objetivo de se determinar as seguintes propriedades mecânicas: i) limite de escoamento; ii) limite de resistência e iii) alongamento percentual. Utilizou-se corpos de prova tamanho *subsize*, cujas dimensões foram descritas no tópico 4.1 desta dissertação. Foram ensaiados três corpos de prova para cada condição de tratamento térmico, seguindo especificações mínimas da Norma ASTM A370.

A tabela 4.3 apresenta as propriedades mecânicas mínimas especificadas segundo a norma ASTM A 240-15 para o aço inoxidável duplex UNS S31803.

Tabela 4.3: Propriedades de tração e dureza requeridas para o grau UNS S31803 (adaptado de ASTM A240-15).

Designação UNS	Limite de resistência mín, ksi [MPa]	Limite de escoamento mín, ksi [MPa]	Alongamento em 2 in ou 50 mm, mín %	Dureza, máx	
				Brinell	HRC
S31803	90 [620]	65 [450]	25	293	31



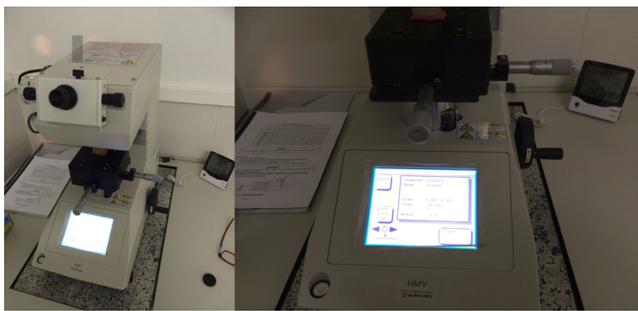
Figura 4.2: Equipamento INSTRON/CEFET-Rio.

Microdureza

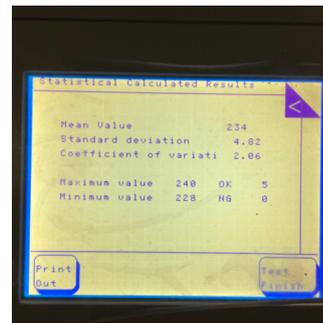
Os ensaios de microdureza HV0.01 (*Hardness Vickers* com carga 10g), indicados para aplicações em fases microscópicas, foram realizados no microdurímetro HMV-Microhardness Tester Shimadzu-PUC (Figura 4.3). Este equipamento é um dispositivo digital que fornece automaticamente o valor da microdureza em H_V .

Ensaaios de microdureza são utilizados para verificar a aceitação do aço segundo o critério da norma ASTM A 240-15, cujos valores de dureza devem ser no máximo igual a 293 Brinell ou 310HV. As medidas de microdureza serão correlacionadas com as diferentes condições simuladas de ciclos térmicos através dos diferentes tratamentos térmicos aplicados. O ensaio de microdureza é um importante método de caracterização mecânica que pode ser correlacionado com a tensão de escoamento.

Foram realizadas impressões pontuais nas fases ferrita e austenita, assim como na interface ferrita/austenita. Essas impressões foram realizadas ao longo de toda a amostra, com uma média de 5 indentações para cada uma das regiões de interesse. As cinco medidas foram realizadas para que se obtivesse uma abordagem estatística da microdureza da amostra, calculando para cada uma delas: o valor médio, o desvio padrão, o coeficiente de variação, o valor mínimo e o valor máximo medido da dureza.



(a)



(b)

Figura 4.3: Equipamentos para o ensaio de dureza: (a) HMV-Microhardness Tester Shimadzu/PUC, (b) Resultado Estatístico Calculado de uma amostra.

5 Resultados

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização microestrutural e mecânica do aço UNS S31803 avaliando as propriedades associadas ao mesmo após ser submetido a diferentes taxas de resfriamento.

5.1 Tratamentos Térmicos

A partir da composição química do material estudado foram realizados cálculos termodinâmicos de equilíbrio de fases utilizando o software *ThermoCalc* 4.1 com base de dados TC Fe3. Este software realiza os cálculos termodinâmicos considerando o efeito dos principais elementos C, Fe, Cr, Ni, Mo e N na presença das fases ferrita, austenita, sigma, carbeto, nitreto e líquida (Elmer et al., 2007). O objetivo dos cálculos foi prever a presença de precipitados nas microestruturas, determinar os tratamentos térmicos a serem realizados e identificar a temperatura em que ocorre a ferritização do aço UNS S31803.

Além da informação sobre as fases de equilíbrio presentes nas condições fixadas no sistema, estes cálculos ajudam na compreensão dos processos que ocorrem em aço inox duplex durante tratamentos térmicos (Smuk, 2004).

A Figura 5.1 mostra o diagrama de fase pseudobinário do aço UNS S31803 deste estudo, revelando a transformação da ferrita em possíveis combinações da presença de austenita, sigma e outros precipitados durante o resfriamento.

Este diagrama revela a presença de fases deletérias como sigma (σ), *chi* (χ), *carbeto* (M_7C_3) e nitreto (Cr_2N) em faixas de temperatura abaixo de 950°C. De acordo com (Pérez, 2013), outras fases secundárias, além daquelas previstas pelo *ThermoCalc*, podem ser observadas em diversos estudos sobre AIDs. Isto ocorre porque as previsões determinadas pelo *ThermoCalc* e outros programas similares não consideram a formação de fases de não-equilíbrio.

A partir do diagrama de equilíbrio determinado pelo *ThermoCalc* e visando evitar faixas de temperatura em que fases deletérias estão em equilíbrio termodinâmico durante a solubilização, tratamentos térmicos com temperaturas na faixa de 1000-1300°C foram realizados com o intuito de se observar a relação nas propriedades mecânicas do aço UNS S31803 em função do seu comportamento microestrutural para diferentes taxas de resfriamento. As taxas de

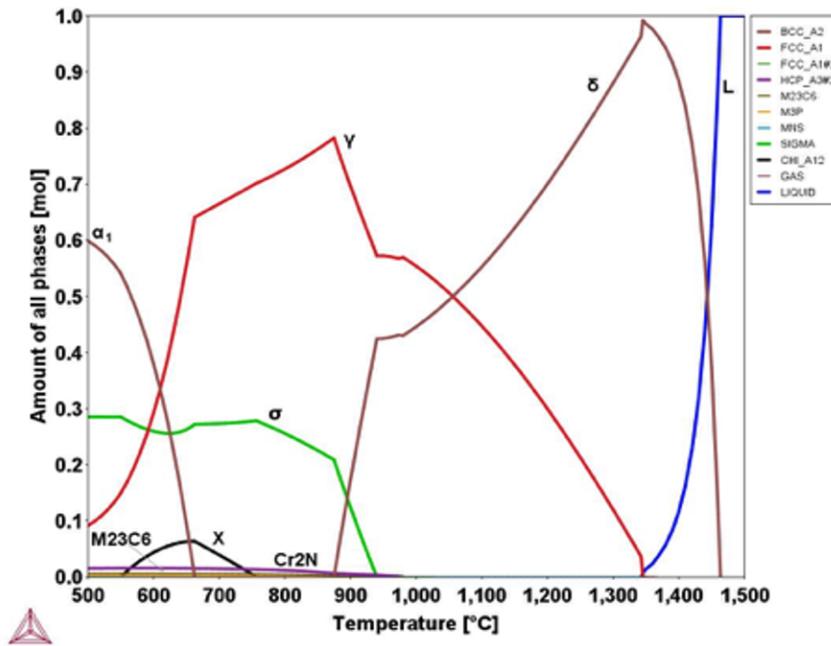


Figura 5.1: Diagrama de equilíbrio de frações de fases x temperatura calculado pelo *ThermoCalc* para o aço duplex UNS S31803.

resfriamento e o tempo de resfriamento na faixa de formação da austenita (1200-800°C) estão apresentadas na tabela 5.1.

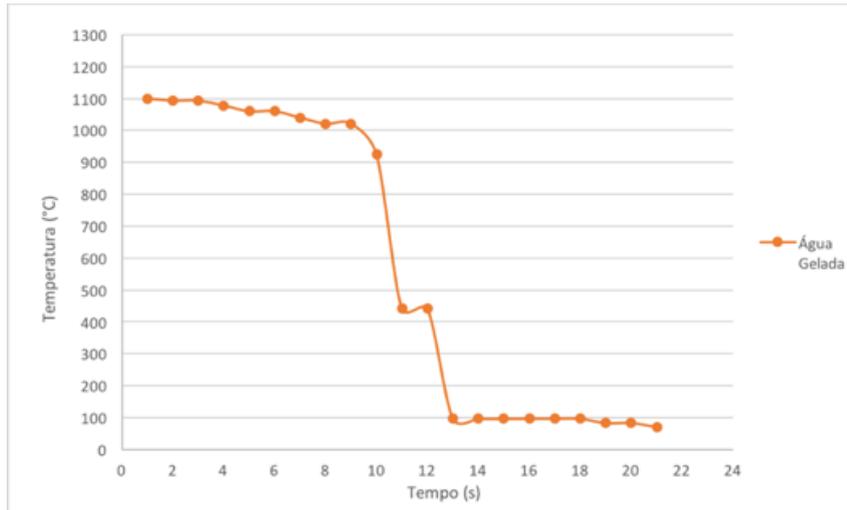
Tabela 5.1: Tratamentos térmicos aplicados ao aço UNS S31803 e taxas de resfriamento resultante.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Meio de resfriamento	Taxa de resfriamento (°C/s)	Tempo na faixa de formação da Austenita (s)
1300	15	Água Gelada	228.6*	$\Delta t_{12/8} = 1.7$
1200	15		189.1**	$\Delta t_{12/8} = 2.1$
1100	15		158.2**	$\Delta t_{11/8} = 1.9$
1000	15		130.2**	$\Delta t_{10/8} = 1.5$
1300	15	Água Tamb	98.0*	$\Delta t_{12/8} = 4.1$
1200	15		83.4**	$\Delta t_{12/8} = 4.8$
1100	15		69.8**	$\Delta t_{11/8} = 4.3$
1000	15		57.4**	$\Delta t_{10/8} = 3.5$
1300	15	Óleo	62.5*	$\Delta t_{12/8} = 6.4$
1200	15		53.0**	$\Delta t_{12/8} = 7.5$
1100	15		44.4**	$\Delta t_{11/8} = 6.8$
1000	15		36.5**	$\Delta t_{10/8} = 5.5$

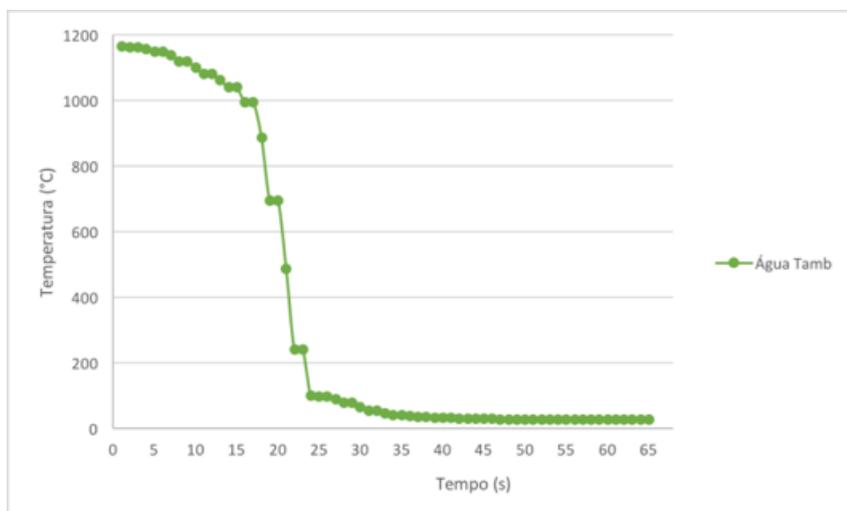
* Taxas de resfriamento obtida experimentalmente,
 ** Taxas de resfriamento calculadas;

A figura 5.2 apresenta gráficos experimentais correspondentes ao resfriamento do aço UNS S31803 tratado termicamente a 1300°C por 15 minutos seguido de resfriamento em água gelada, água na temperatura ambiente e óleo.

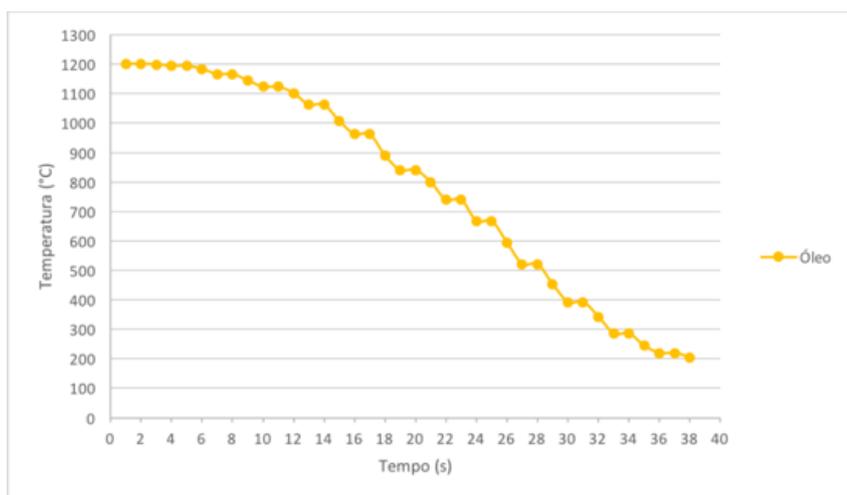
A figura 5.3 apresenta comparativamente as velocidades de resfriamento referentes aos três meios aplicados ao aço no tratamento térmico realizado a



(a)



(b)



(c)

Figura 5.2: Curvas de resfriamento dos tratamentos térmicos aplicados ao aço UNS S31803. (a)Água Gelada, (b)Água na Temperatura Ambiente e (c)Óleo.

1300°C.

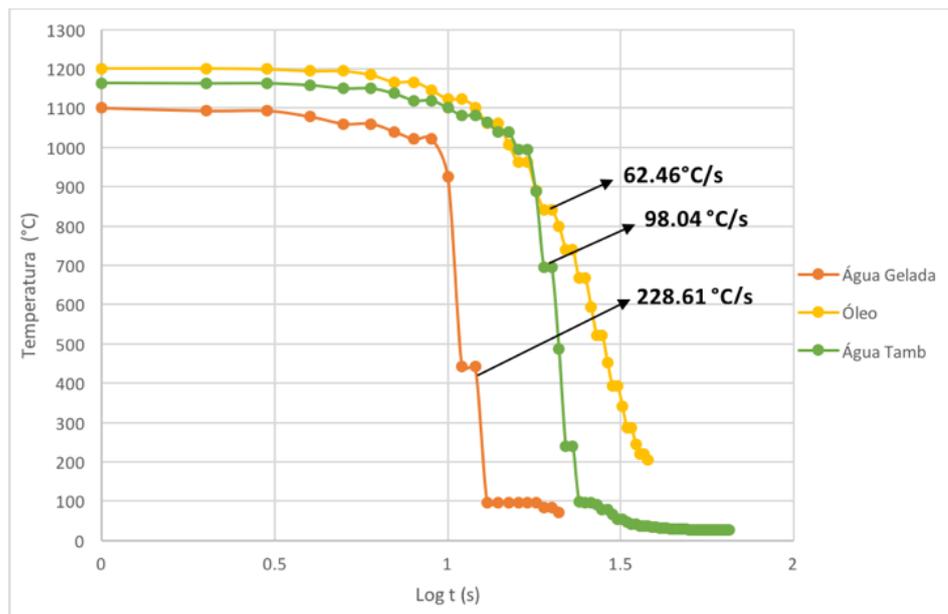


Figura 5.3: Taxas de Resfriamento nos diferentes meios.

5.2 Caracterização Microestrutural

A figura 5.4 exibe o aço na condição de como recebido. A caracterização microestrutural por microscopia ótica do aço inoxidável duplex em estudo, tratado termicamente a 1300, 1200, 1100 e 1000°C e resfriado em água gelada, água na temperatura ambiente e óleo, encontra-se respectivamente nas figuras 5.5, 5.6 e 5.7. Os reagentes utilizados na caracterização deste trabalho foram o Behara (melhor contraste entre as fases), KOH (ataque seletivo à fase sigma) e Ácido Oxálico (revela precipitados).

A microestrutura observada na figura 5.4 revela morfologia e distribuição de fases correspondentes às microestruturas descritas pela bibliografia (Souza et al., 2011; Lai et al., 2012; Palmer et al., 2003; Topolska e Łabanowski, 2009; Chan e Tjong, 2014) para aços inoxidáveis duplex laminados, apresentando uma matriz ferrítica com distribuição de placas de austenita (γ) imersas homogeneamente na matriz.

Como previsto pelo *ThermoCalc*, o ataque eletrolítico KOH 10% não revelou a presença de fases indesejáveis em nenhum dos tratamentos realizados. A figura 5.8 apresenta exemplos de imagens do aço sob ataque eletrolítico KOH 10%.

No entanto, a presença de possíveis precipitados como Cr_2N na matriz ferrita pôde ser notada tanto no tratamento térmico a 1300°C, revelado nas imagens (d) das figuras 5.5, 5.6 e 5.7, quanto no tratamento térmico a 1200°C.

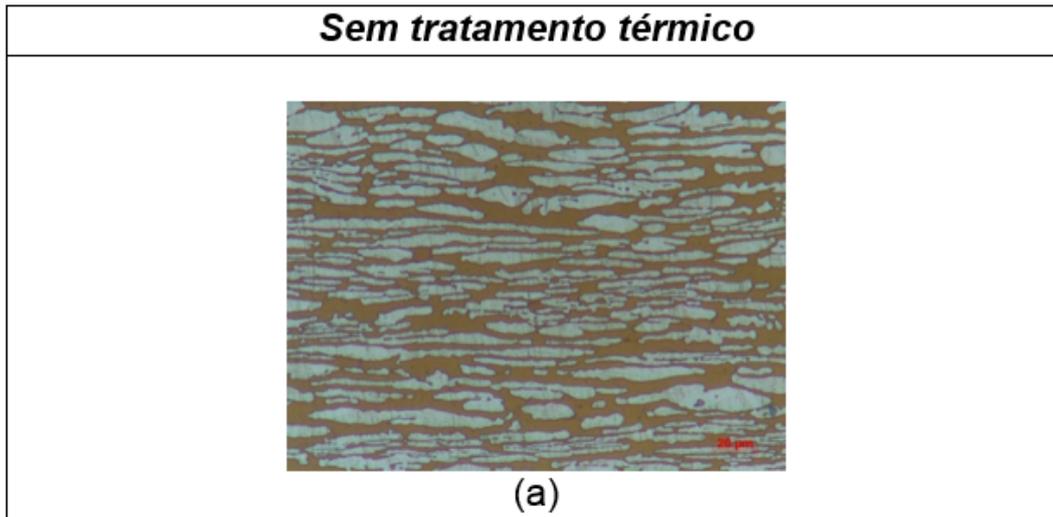


Figura 5.4: Microscopia Óptica do aço UNS S31803 na condição de como recebido. Aumento: 500x. (Behara)

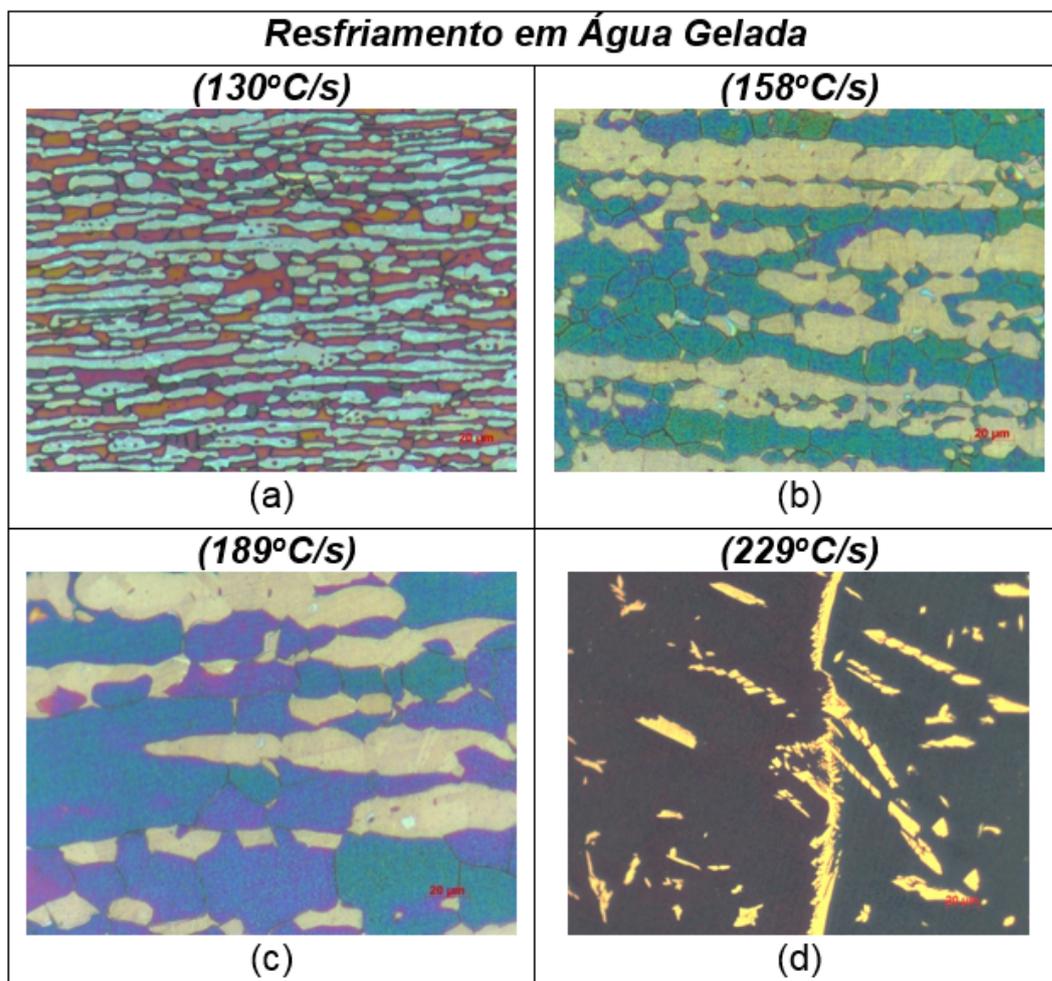


Figura 5.5: Microscopia Óptica do aço UNS S31803 com tratamento térmico a (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1300°C e resfriamento em água gelada. Aumento: 500x. (Behara)

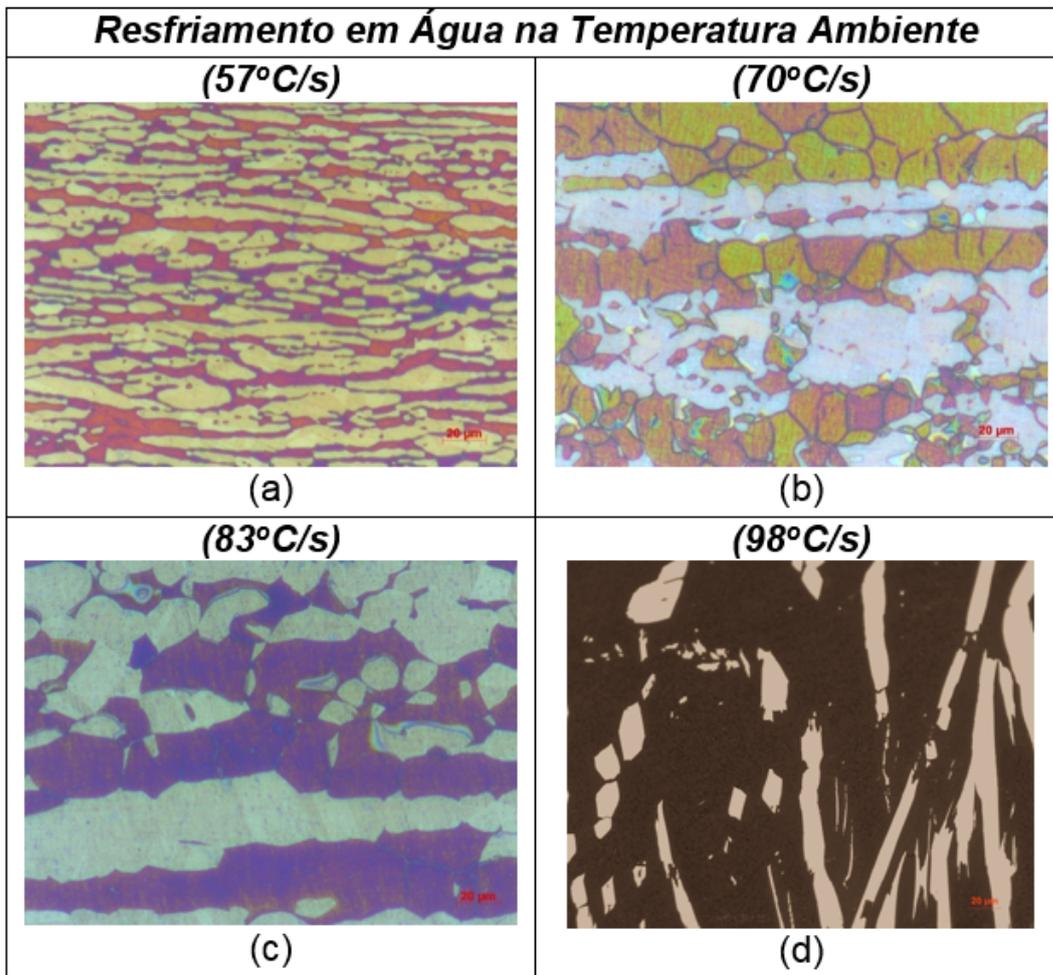


Figura 5.6: Microscopia Óptica do aço UNS S31803 com tratamento térmico a (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d) 1300°C e resfriamento em água na temperatura ambiente. Aumento: 500x. (Behara)

No tratamento a 1200°C a presença desses possíveis precipitados foi também revelada no ataque eletrolítico de ácido oxálico. As regiões com a presença de possíveis precipitados encontram-se indicadas nas imagens da figura 5.9. Os tratamentos térmicos a 1000 e 1100°C não revelaram presença de precipitados.

A tabela 5.2 apresenta os resultados da contagem de fração volumétrica de δ em todas as amostras analisadas. O estudo estatístico de contagem de fase foi realizado em no mínimo 5 imagens para cada condição de tratamento térmico e na condição como recebido.

A variação na fração volumétrica de ferrita e austenita pode também ser visualizada de forma qualitativa nas figuras 5.5 a 5.7 e 5.10 a 5.13. Observa-se ainda que tanto o tamanho de grão quanto a heterogeneidade da distribuição das fases ferrita e austenita tendem a aumentar como o aumento da temperatura do tratamento térmico para um resfriamento no mesmo meio e a fração volumétrica de austenita a reduzir com o aumento da taxa de resfriamento.

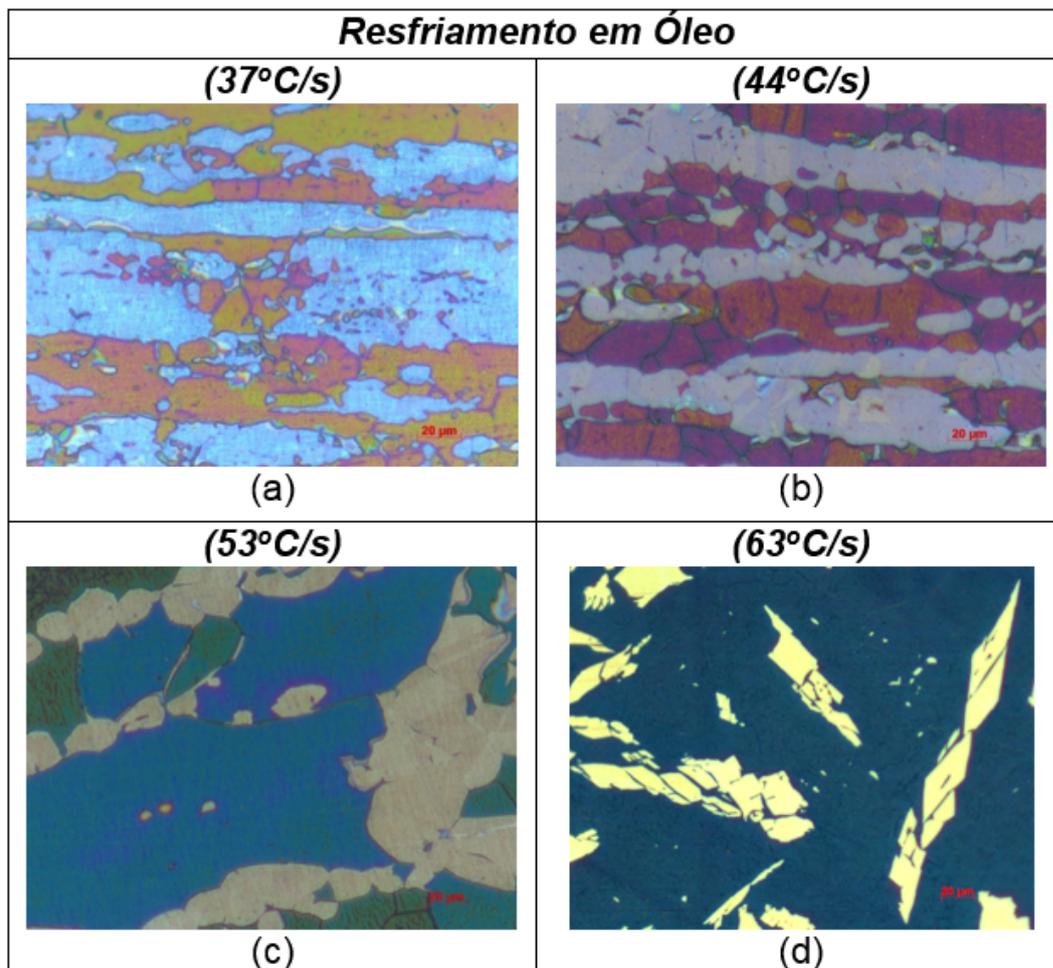


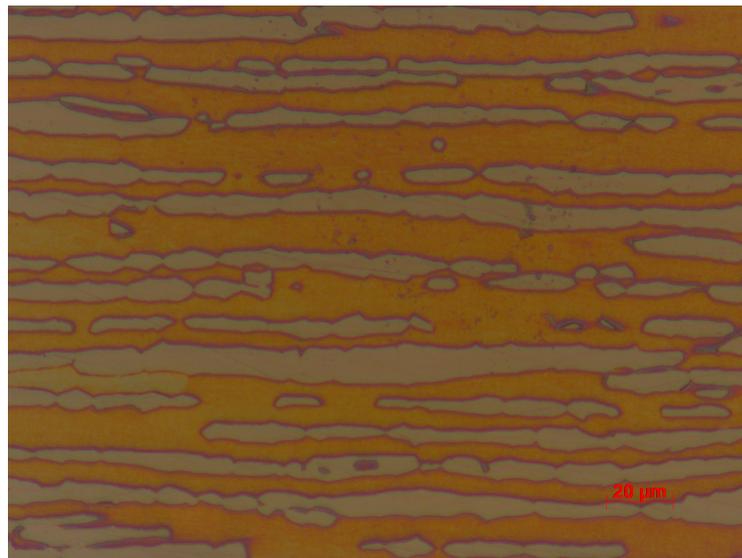
Figura 5.7: Microscopia Óptica do aço UNS S31803 com tratamento térmico a (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, (d)1300°C e resfriamento em óleo. Aumento: 500x. (Behara)

Tabela 5.2: Contagem de fases do aço UNS S31803 após diferentes tratamentos térmicos.

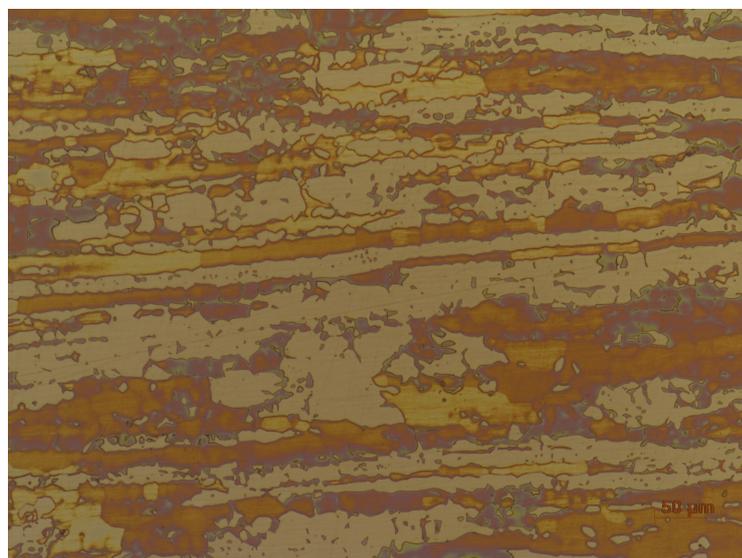
Identificação das Amostras	Fração volumétrica de ferrita (%)								Fração volumétrica de austenita (%)
	Imagem 1	Imagem 2	Imagem 3	Imagem 4	Imagem 5	Média	Desvio padrão	Erro padrão	
AG10	56.8	55.8	53.2	55.8	52.5	54.8	1.9	0.8	45.2 ± 1.9
AG11	55.4	59.8	55.7	52.7	57.4	56.2	2.6	1.2	43.8 ± 2.6
AG12	74.2	68.9	66.9	74.7	73.9	71.7	3.6	1.6	28.3 ± 3.6
AG13	93.7	95.2	94.6	93.7	88.0	93.0	2.9	0.3	7.0 ± 2.9
ATA10	46.4	47.4	46.5	50.7	50.0	48.2	2.0	0.9	51.8 ± 2.0
ATA11	61.8	57.7	60.1	52.2	59.8	58.3	3.7	1.7	41.7 ± 3.7
ATA12	70.3	64.4	64.9	64.7	60.4	64.9	3.5	1.6	35.1 ± 3.5
ATA13	86.6	87.3	86.3	86.0	82.5	85.7	1.9	0.2	14.3 ± 1.9
OL10	47.1	51.1	52.7	59.4	58.4	53.7	5.1	2.3	46.3 ± 5.1
OL11	64.1	62.4	65.2	62.6	55.2	61.9	3.9	1.8	38.1 ± 3.9
OL12	70.4	65.7	65.3	59.2	68.1	65.8	4.2	1.9	34.2 ± 4.2
OL13	78.6	81.8	80.4	77.8	81.6	80.0	1.8	0.2	20.0 ± 1.8
ST*	55.6	53.6	49.9	54.1	53.2	53.3	2.1	0.9	46.7 ± 2.1

*Amostras na condição de como recebido.

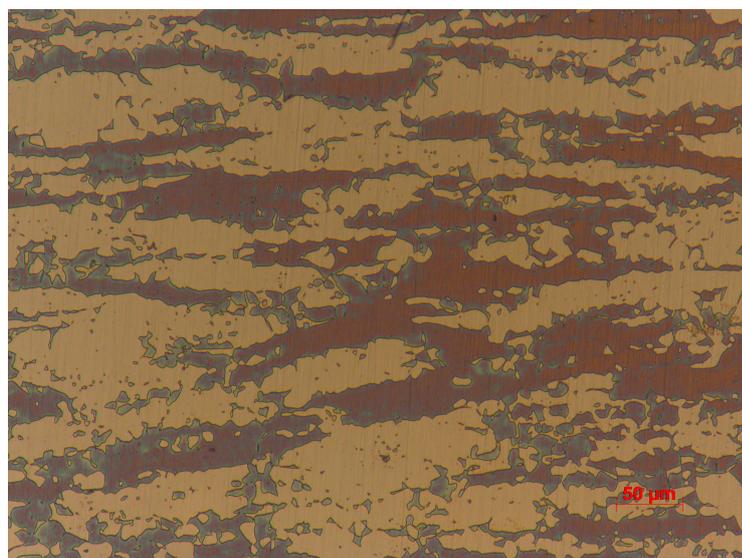
Nota: As imagens foram obtidas com alto contraste de preto e branco, a 200x.



(a)

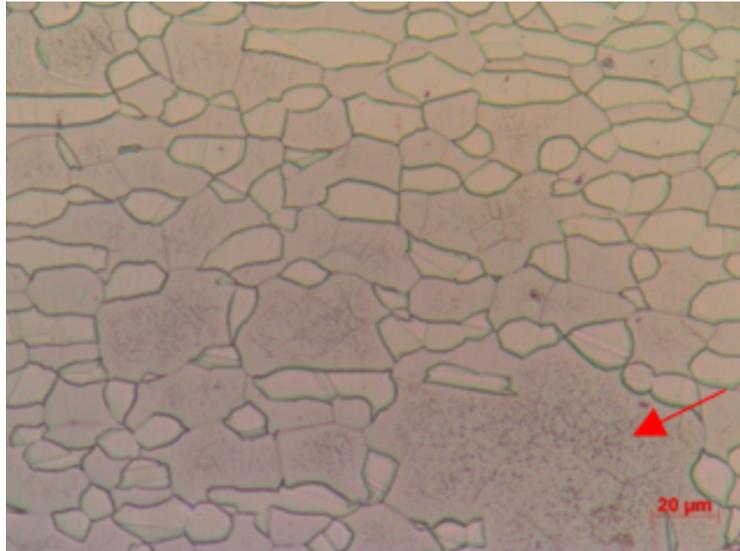


(b)

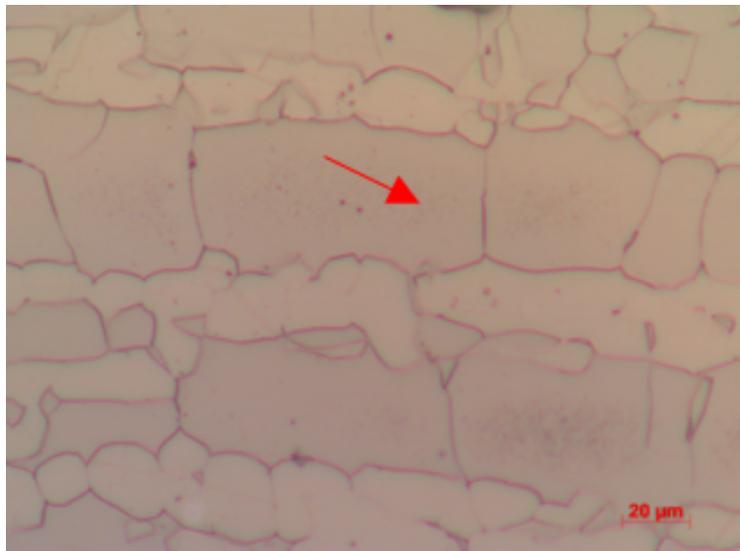


(c)

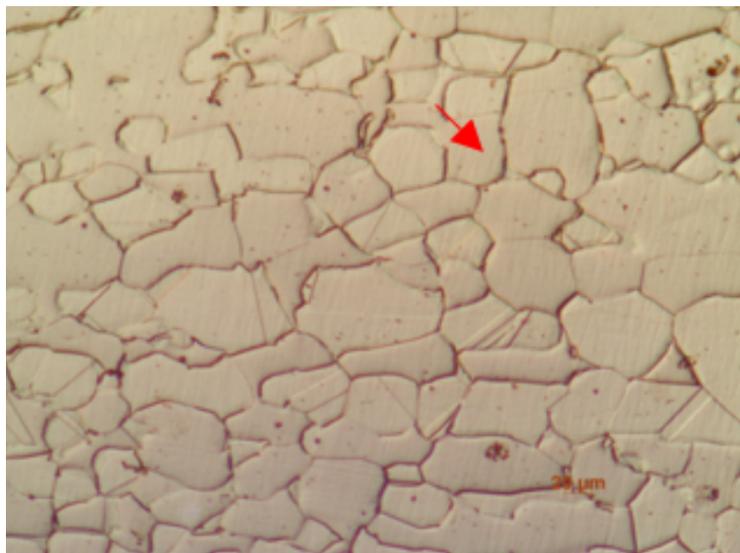
Figura 5.8: Microscopia Óptica do aço UNS S31803 com tratamento térmico a 1100°C e resfriamento em: (a) Água Gelada e (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 500x. (KOH 10%)



(a)



(b)



(c)

Figura 5.9: Microscopia Óptica do aço UNS S31803 com tratamento térmico a 1200°C e resfriamento em: (a) Água Gelada e (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 500x. (Ácido Oxálico)

As figuras 5.10 a 5.13 apresentam uma comparação entre as microestruturas características do aço UNS S31803 na condição de como recebido e após ser submetido aos diferentes tratamentos térmicos, com solubilização a 1000, 1100, 1200 e 1300°C e resfriamento em água gelada (AG), água na temperatura ambiente (ATA) e óleo (OL), respectivamente. As imagens extraídas com aumento de 200x foram processadas e utilizadas no processo de contagem de fase.

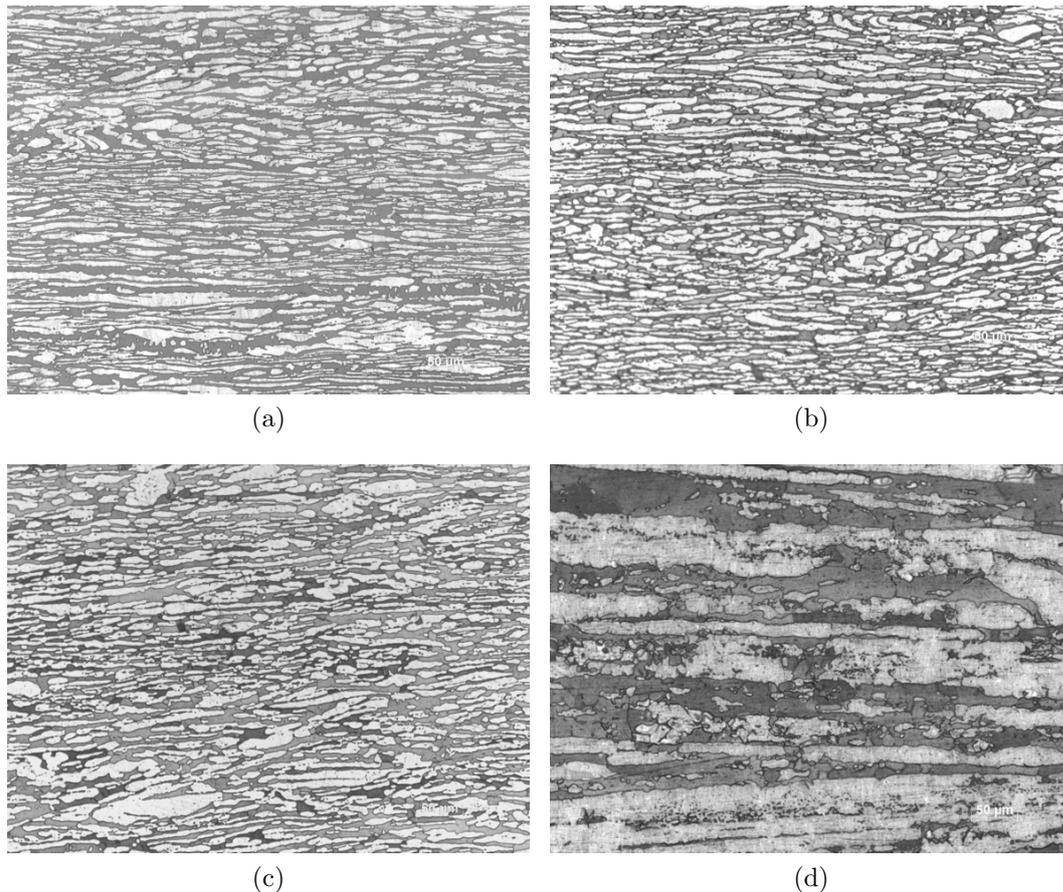


Figura 5.10: Microestruturas características das imagens utilizadas para contagem de fases das amostras (a) como recebido, (b) AG10, (c) ATA10 e (d) OL10. Aumento: 200x. (Behara modificado)

Em seguida, imagens obtidas por MEV (figuras 5.14 a 5.17, 5.22 e 5.23) também não revelaram a formação de fases indesejáveis, por exemplo fase sigma e chi, ou a formação de precipitados (carbetos e nitretos) nos contornos e interfaces (δ/γ) do aço UNS31803, para nenhum dos tratamentos térmicos aplicados.

A figura 5.14 apresenta a microestrutura característica do AID UNS S31803 na condição de como recebido. A microestrutura revelada mostra que o aço duplex em estudo não apresentou presença de fases secundárias antes da aplicação dos tratamentos térmicos.

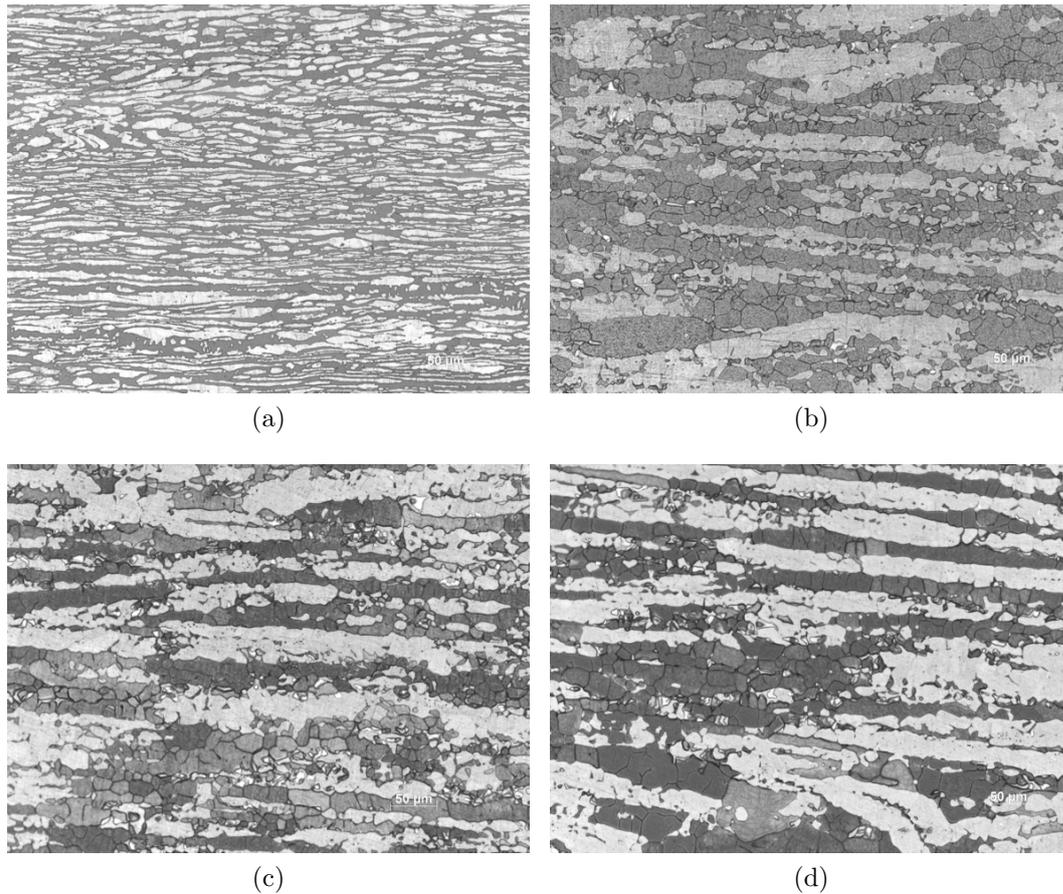


Figura 5.11: Microestruturas características das imagens utilizadas para contagem de fases das amostras (a) como recebido, (b) AG11, (c) ATA11 e (d) OL11. Aumento: 200x. (Behara modificado)

As figuras 5.15 a 5.17 mostram imagens, obtidas por MEV, do aço tratado termicamente a 1200°C, 1100°C e 1000°C sob diferentes resfriamentos. Observa-se nas imagens dos contornos de grãos, região preferencial de formação de fases deletérias, que a presença de fases indesejáveis não foi detectada nas amostras avaliadas.

Nas figuras 5.18 a 5.21 encontram-se as análises por EDS (Espectros de Energia Dispersiva de raios X) realizadas para definir a composição das fases nas regiões de interesse.

Analisando os resultados obtidos pelo EDS, observa-se que, em todas as condições avaliadas, a fase austenita apresenta percentual de níquel mais elevado, enquanto a fase ferrita apresenta percentual de cromo e molibdênio mais elevado.

O percentual em peso de nitrogênio não foi possível ser determinado nesta análise devido a limitações da técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios X para identificação de elementos químicos com peso atômico inferior a 12 (Assis, 2011).

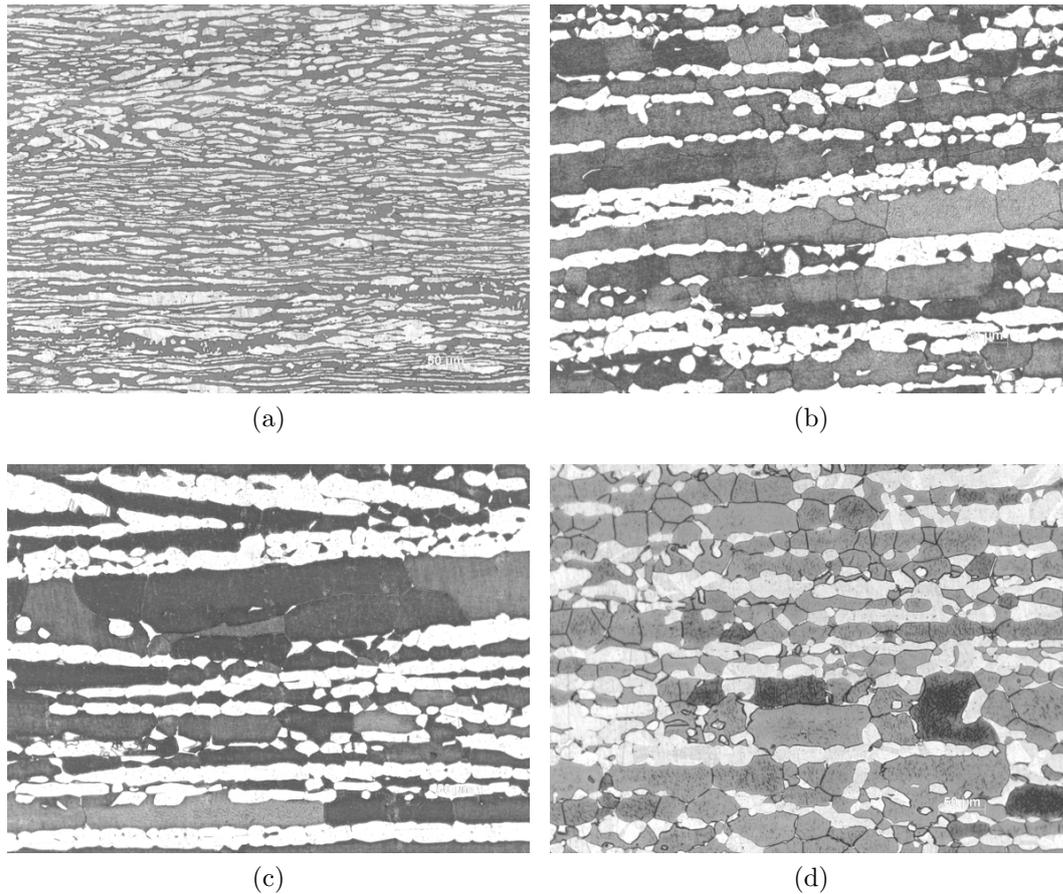


Figura 5.12: Microestruturas características das imagens utilizadas para contagem de fases das amostras (a) como recebido, (b) AG12, (c) ATA12 e (d) OL12. Aumento: 200x. (Behara modificado)

Os demais espectros, realizados em pontos específicos indicados nas imagens, não apresentaram percentuais considerados elevados o suficiente de cromo e molibdênio, para garantir a possível formação da fase sigma ou chi, isto é, não houve variação detectável no contorno de grão que pudesse ser correlacionada à presença de fases além de austenita e ferrita (Sieurin, 2006).

Sendo assim, é possível afirmar que as análises de EDS confirmam a detecção das principais fases de equilíbrio: austenita e ferrita.

Analisando ainda imagens obtidas por MEV utilizando o reagente KOH 30% o qual revela seletivamente a fase sigma- σ , destacamos que é possível observar somente a presença das fases austenita- γ e ferrita- δ . Essas imagens estão apresentadas nas figuras 5.22 e 5.23.

Nestas imagens observa-se ainda a influência da taxa de resfriamento do meio na quantidade e morfologia da austenita formada em relação as diferentes temperaturas de solubilização. Nota-se que a quantidade de austenita formada é maior quanto menor a taxa de resfriamento, conforme mostrado na tabela 5.2.

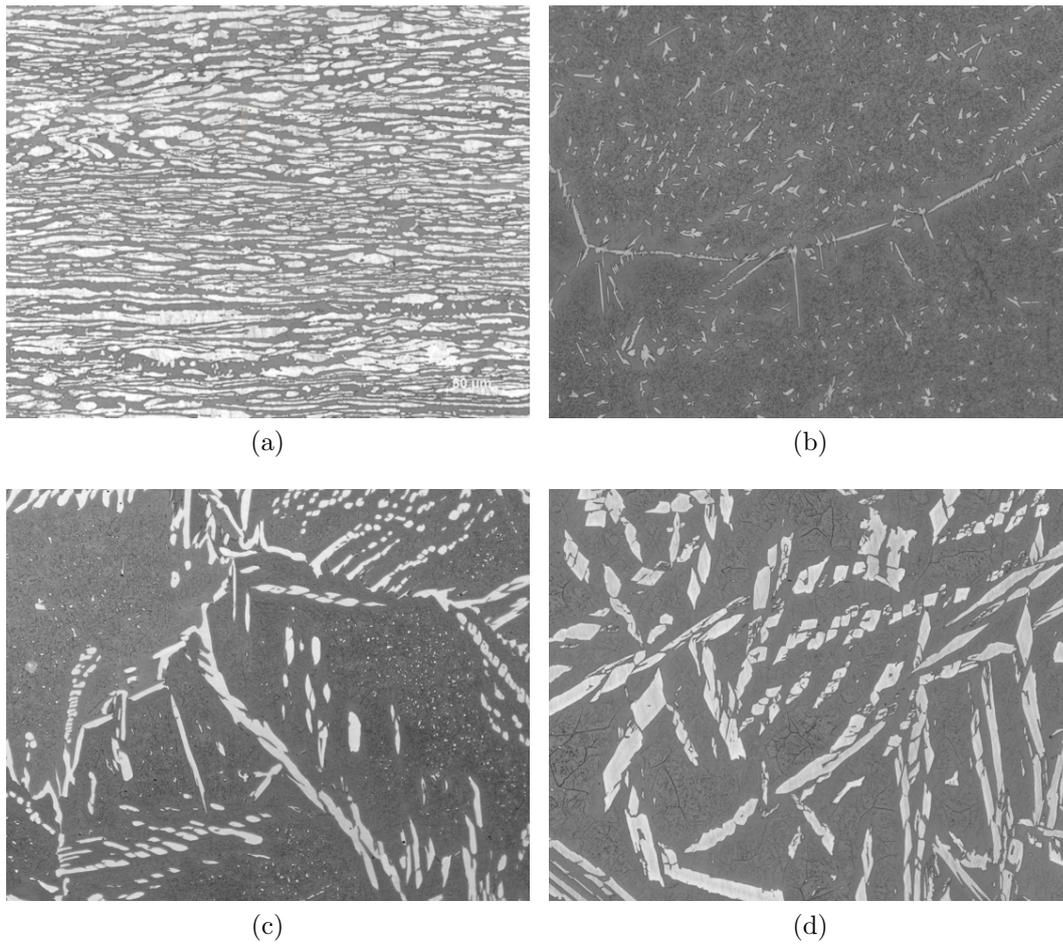


Figura 5.13: Microestruturas características das imagens utilizadas para contagem de fases das amostras (a) como recebido, (b) AG13, (c) ATA13 e (d) OL13. Aumento: 200x. (Behara modificado)

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412657/CA

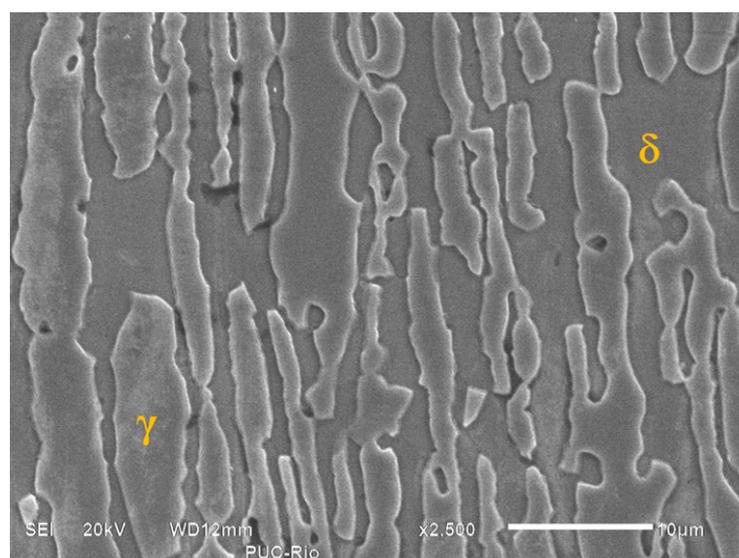


Figura 5.14: Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição de como recebido. Aumento: 2500x. (Ácido Oxálico)

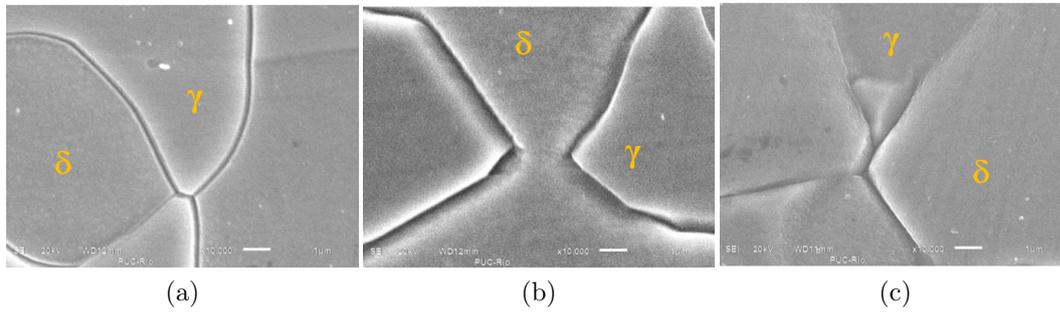


Figura 5.15: Microestrutura em MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1200°C e resfriado em: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 10000x. (Ácido Oxálico)

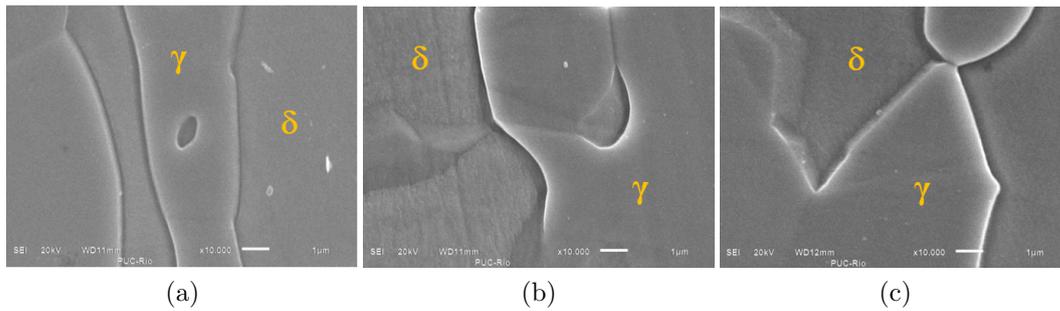


Figura 5.16: Microestrutura em MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1100°C e resfriado em: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 10000x. (Ácido Oxálico)

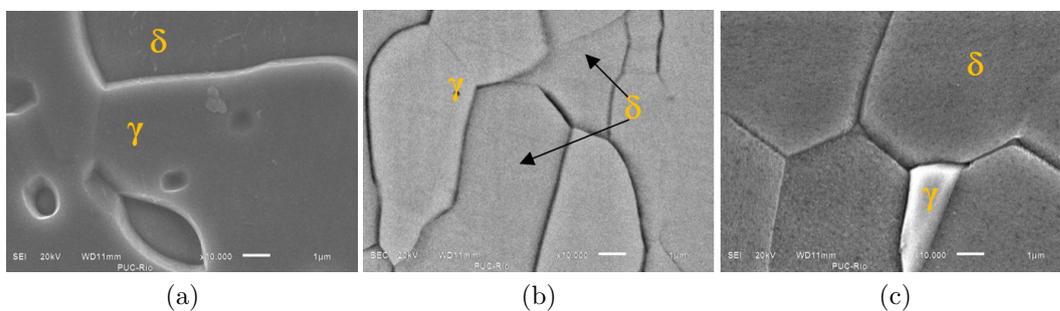
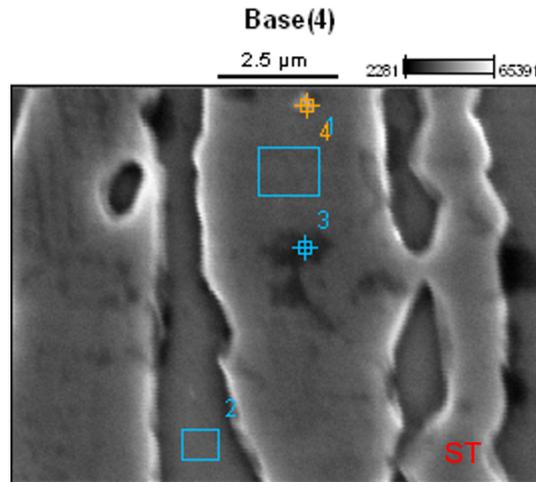


Figura 5.17: Microestrutura em MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1000°C e resfriado em: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 10000x. (Ácido Oxálico)

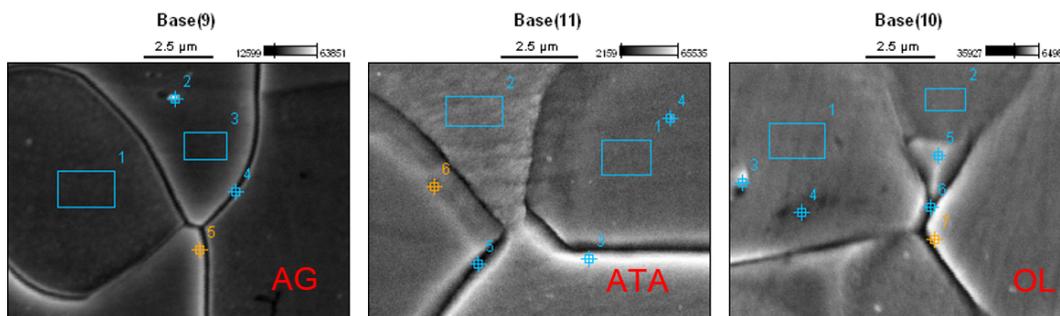


(a)

Weight %						
Pontos	Fases	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
ST-2	Ferrita	23.58±0.28	4.81±0.030	3.16±0.20	2.18±0.25	62.43±0.81
ST-1	Austenita	21.90±0.28	6.51±0.34	2.43±0.29	1.79±0.25	64.68±0.84

(b)

Figura 5.18: Análise por EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 na condição de como recebido (ST). (a) Imagem de MEV com os pontos onde ocorreram as análises por EDS; (b) percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos analisados.

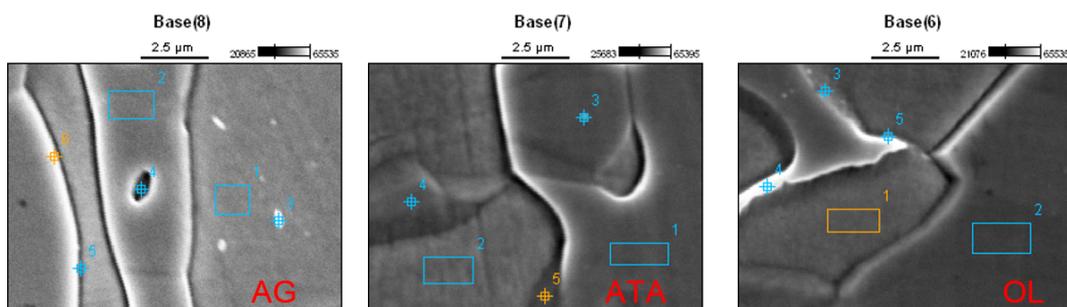


(a)

Weight %						
Pontos	Fases	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
AG12-1	Ferrita	23.20±0.41	4.03±0.56	3.57±0.21	2.45±0.27	66.20±0.90
AG12-3	Austenita	21.61±0.41	5.53±0.64	2.28±0.22	1.63±0.25	59.31±0.85
ATA12-2	Ferrita	22.86±0.42	5.24±0.33	3.26±0.33	2.21±0.26	63.98±0.88
ATA12-1	Austenita	21.62±0.29	6.34±0.63	2.40±0.22	2.49±0.27	64.55±0.89
OL12-1	Ferrita	22.91±0.53	5.03±0.41	3.42±0.30	1.14±0.33	66.44±1.12
OL12-2	Austenita	22.07±0.50	6.06±0.81	1.97±0.82	2.08±0.33	67.57±1.13

(b)

Figura 5.19: Análise por EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1200°C e resfriado em Água Gelada (AG), Água na Temperatura Ambiente (ATA) e Óleo (OL): (a) Imagem de MEV com os pontos onde ocorreram as análises por EDS; (b) percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos analisados.



(a)

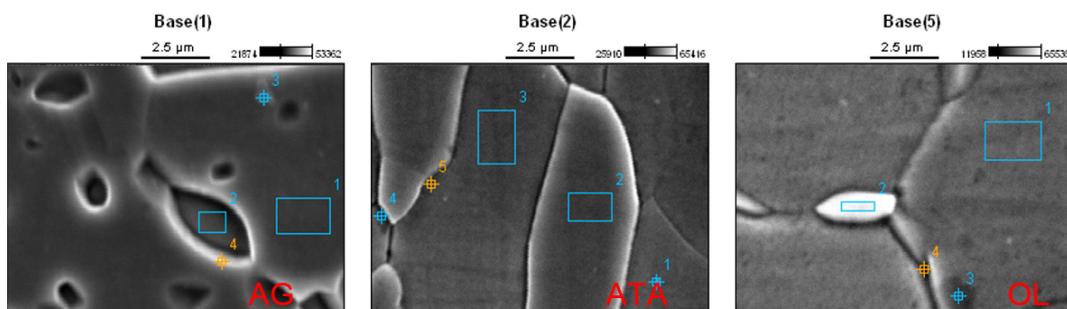
Weight %

Pontos	Fases	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
AG11-1	Ferrita	23.86±0.46	4.40±0.35	3.56±0.25	2.45±0.29	62.21±0.94
AG11-2	Austenita	22.06±0.32	7.33±0.70	2.45±.024	2.42±0.29	65.74±0.98
ATA11-2	Ferrita	24.12±0.41	3.29±0.56	3.36±0.22	1.99±0.26	62.62±0.83
ATA11-1	Austenita	23.30±0.40	4.72±0.31	3.24±0.31	2.50±0.25	63.07±0.83
OL11-1	Ferrita	23.67±0.39	3.10±0.55	3.40±0.30	2.05±0.25	64.29±0.81
OL11-2	Austenita	21.73±0.27	6.73±0.33	1.91±.019	2.24±0.24	64.38±0.80

(b)

Figura 5.20: Análise por EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1100°C e resfriado em Água Gelada (AG), Água na Temperatura Ambiente (ATA) e Óleo (OL): (a) Imagem de MEV com os pontos onde ocorreram as análises por EDS; (b) percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos analisados.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1412657/CA



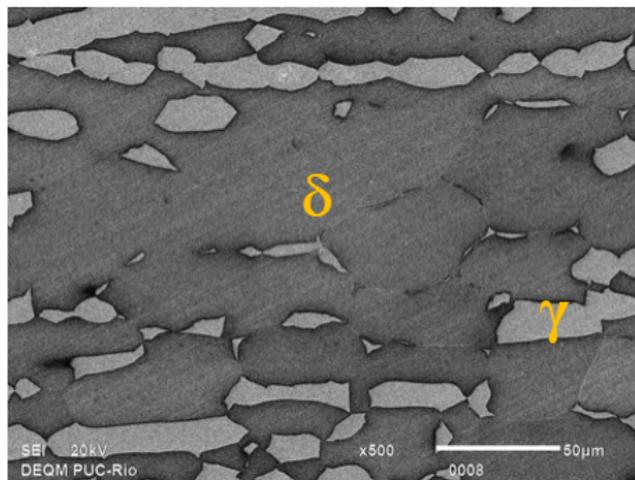
(a)

Weight %

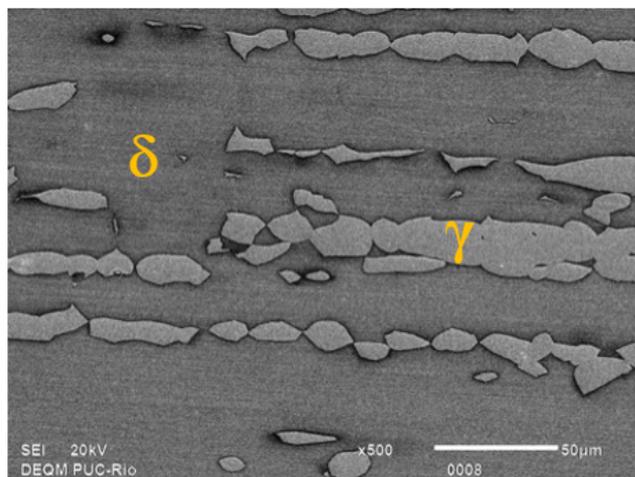
Pontos	Fases	Cr	Ni	Mo	Mn	Fe
AG10-2	Ferrita	22.04±0.29	5.77±0.34	2.57±0.31	2.58±0.26	61.51±0.86
AG10-1	Austenita	21.99±0.30	6.88±0.65	2.27±0.22	2.78±0.50	64.18±0.93
ATA10-3	Ferrita	24.85±0.43	4.10±0.32	3.28±0.23	1.73±0.27	62.94±0.88
ATA10-2	Austenita	21.67±0.42	6.98±0.66	2.14±0.22	2.22±0.27	66.57±0.91
OL10-1	Ferrita	25.72±0.54	4.27±0.39	4.08±0.42	1.82±0.33	64.11±1.09
OL10-2	Austenita	20.41±0.36	7.40±0.46	2.77±0.28	2.42±0.33	63.13±1.09

(b)

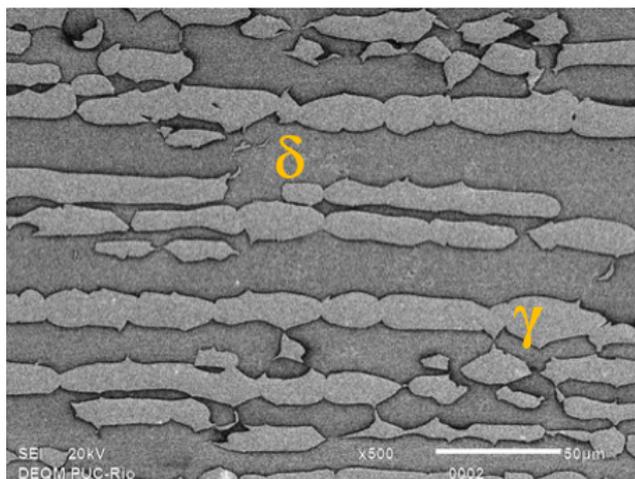
Figura 5.21: Análise por EDS do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1000°C e resfriado em Água Gelada (AG), Água na Temperatura Ambiente (ATA) e Óleo (OL): (a) Imagem de MEV com os pontos onde ocorreram as análises por EDS; (b) percentual em peso dos elementos encontrados nos pontos analisados.



(a)

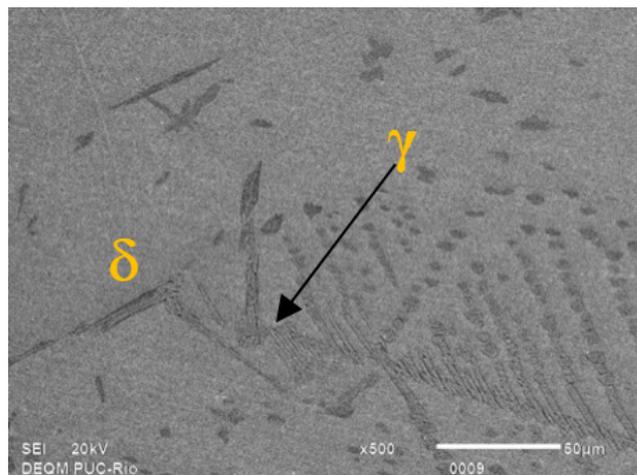


(b)

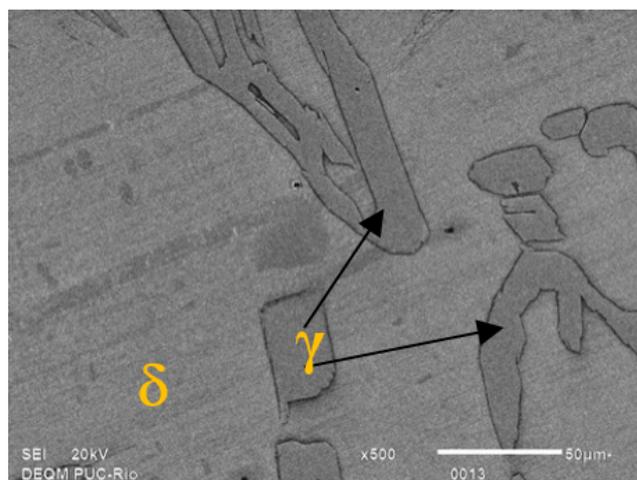


(c)

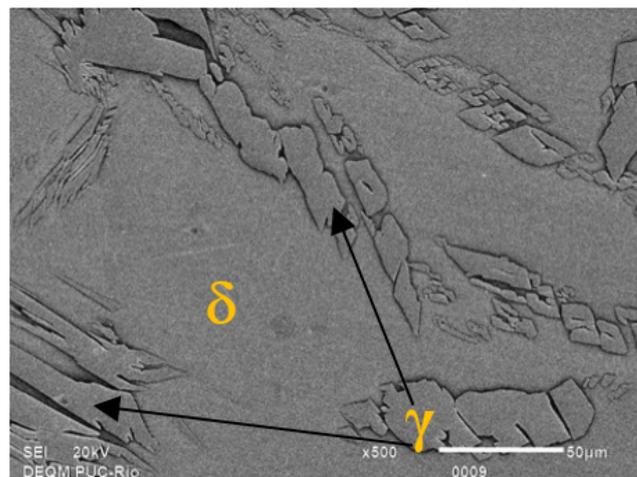
Figura 5.22: Microestrutura em MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1200°C e resfriado em: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 5000x. (KOH- 30%)



(a)



(b)



(c)

Figura 5.23: Microestrutura em MEV do aço inoxidável duplex UNS S31803 tratado termicamente a 1300°C e resfriado em: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo. Aumento: 5000x. (KOH-30%)

5.3 Caracterização Mecânica

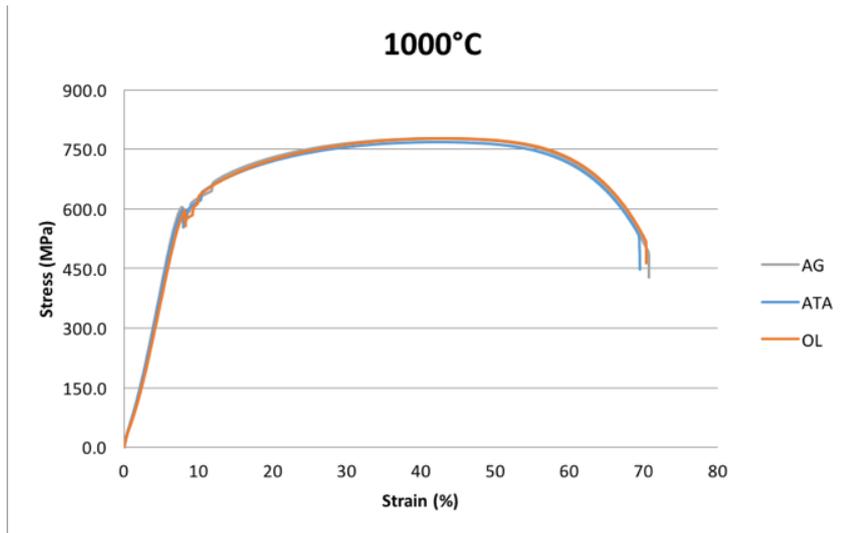
As propriedades mecânicas de resistência à tração, limite de escoamento e alongamento do aço em estudo sob diferentes condições podem ser visualizadas na tabela 5.3.

Tabela 5.3: Propriedades mecânicas do aço UNS S31803 em diferentes condições de tratamento.

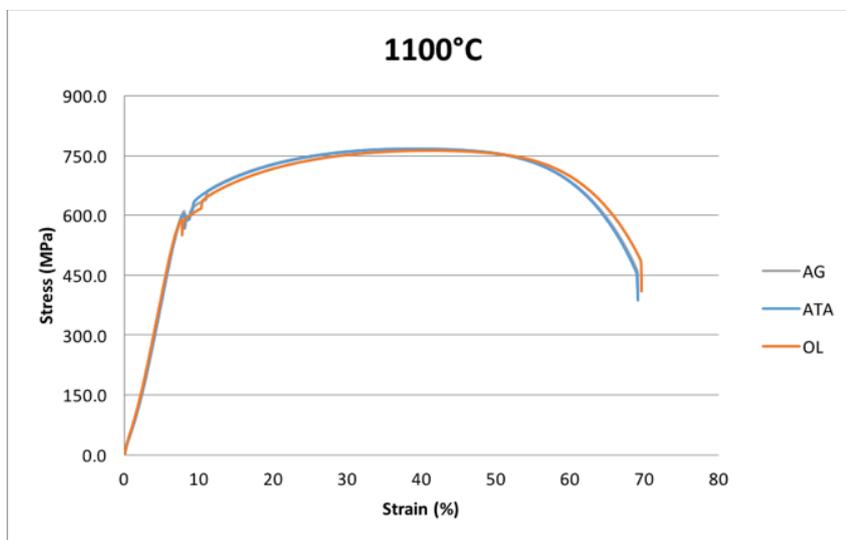
Tratamento Térmico	Meio de resfriamento	Limite de Resistência LR [MPa]	Limite de Escoamento LE [MPa]	LR/LE	Alongamento A1 [%]
1000°C	AG	779 ± 7.4	553 ± 9.0	1.41	56 ± 1.2
	ATA	769 ± 5.9	540 ± 2.8	1.42	56 ± 1.3
	OL	778 ± 8.7	528 ± 19.2	1.47	55 ± 1.2
1100°C	AG	767 ± 3.5	549 ± 1.5	1.40	57 ± 2.6
	ATA	767 ± 2.5	547 ± 19.0	1.40	52 ± 0.9
	OL	763 ± 9.3	527 ± 12.0	1.45	56 ± 0.9
1200°C	AG	798 ± 20.2	560 ± 60.0	1.43	46 ± 5.1
	ATA	781 ± 9.1	565 ± 14.6	1.38	47 ± 1.7
	OL	760 ± 14.7	580 ± 20.7	1.31	48 ± 5.5
1300°C	AG	804 ± 14.7	612 ± 9.9	1.31	29 ± 5.9
	ATA	761 ± 22.0	601 ± 24.2	1.27	29 ± 4.7
	OL	738 ± 3.9	586 ± 3.02	1.26	38 ± 0.9
UNS S31803 Como recebido	ST	790 ± 1.5	558 ± 9.2	1.42	52 ± 2.8

Observa-se a partir da tabela apresentada que os valores de resistência à tração, limite de escoamento e alongamento, obtidos para todas as amostras sob diferentes condições, foram superiores aos valores mínimos especificados pela bibliografia (Senatore et al., 2007; Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels, 2009; Lippold e Koteck, 2005; Lai et al., 2012; Stainless, 2013). Assim, todas as condições avaliadas neste trabalho podem ser consideradas como aprovadas, segundo o critério de aceitação da Norma ASTM A240-15 para limite de resistência, limite de escoamento e alongamento igual ou superior ao mínimo especificado para aços inoxidáveis duplex, tabela 4.3.

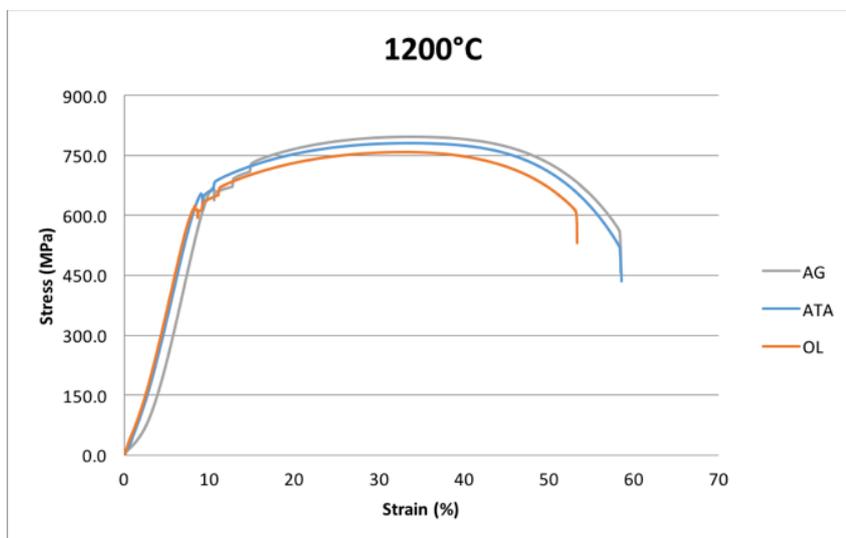
Na figura 5.24 são apresentadas as curvas do ensaio de tração para cada temperatura aplicada nos tratamentos térmicos. Em cada condição foram traçadas curvas comparativas em relação ao meio de resfriamento com objetivo de avaliar a influência da taxa de resfriamento nas propriedades mecânicas do material.



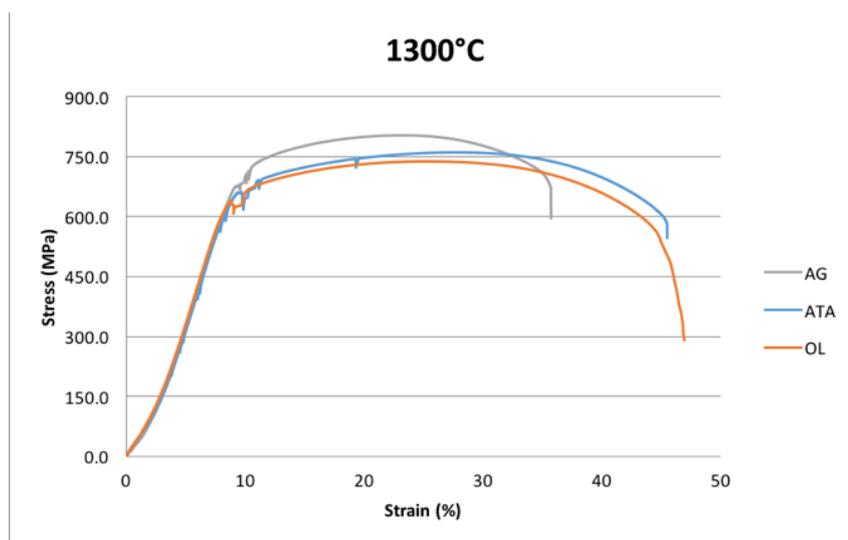
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5.24: Curvas do Ensaio de Tração, comparando os meios de resfriamento em cada temperatura de tratamento térmico: (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C e (d) 1300°C.

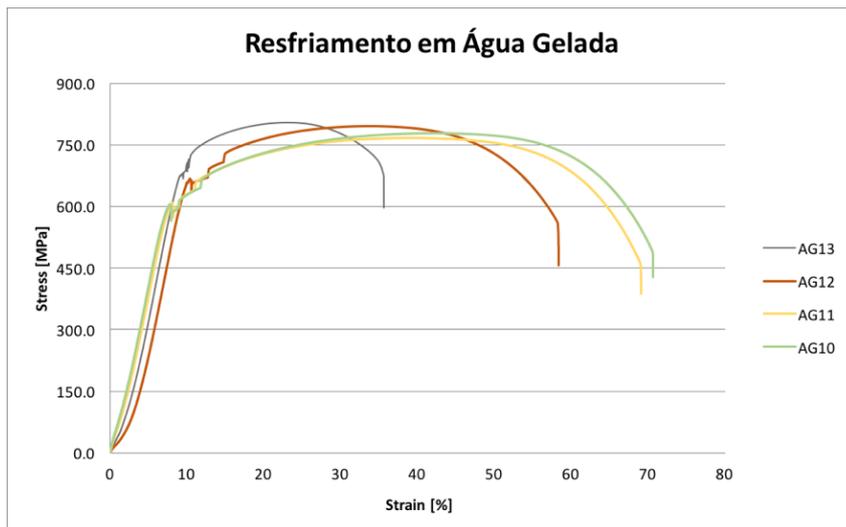
Em primeira análise podemos ressaltar que para tratamentos térmicos a 1000 e 1100°C não foram observadas variações significativas no comportamento mecânico do material em função da velocidade de resfriamento dos diferentes meios. Já nos tratamentos a 1200 e 1300°C observamos uma tendência de aumento do limite de resistência (LR) e no limite de escoamento (LE) com o aumento da velocidade de resfriamento.

Na figura 5.25 são apresentadas as curvas comparativas do aço tratado sob diferentes temperaturas de solubilização e resfriado em meios iguais. Neste caso, o objetivo é avaliar a relação dos diferentes tempos de exposição à faixa de formação da ferrita ($\Delta t_{12/8}$) com as propriedades mecânicas atingidas pelo aço.

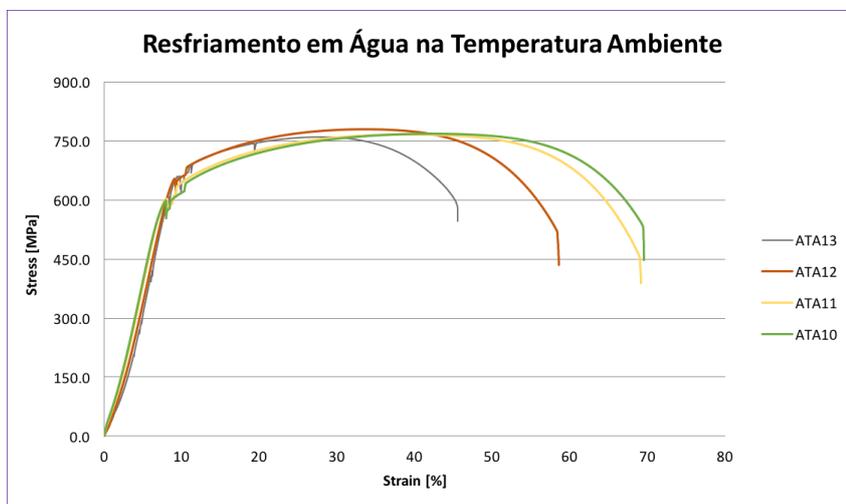
Observando a análise em relação a influência da temperatura de solubilização, podemos ressaltar que apesar de ocorrer variações nos valores do limite de resistência atingido, o que chama mais atenção são as variações na deformação do material antes da fratura, destacando a influência do aumento da taxa de resfriamento na ductilidade do material.

Essa variação pode ser observada também na tabela 5.4 onde são apresentados os valores obtidos da dureza do aço UNS S31803 em cada condição aplicada.

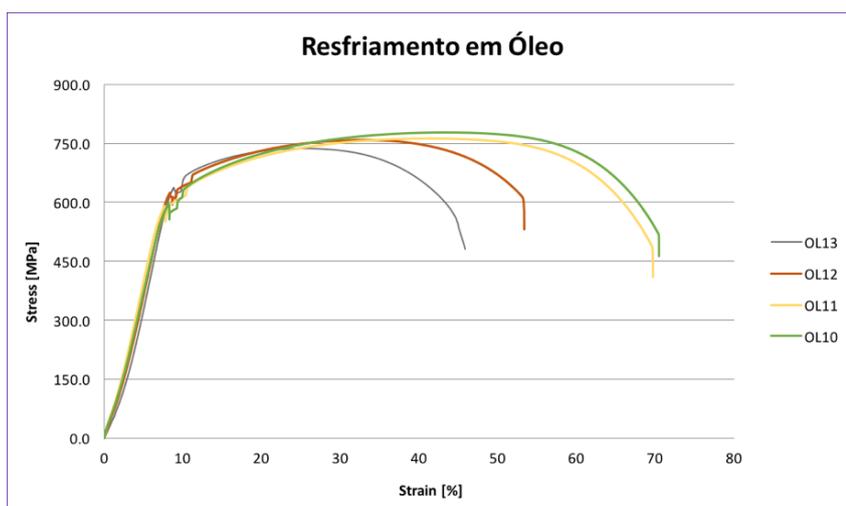
Analisando os resultados do ensaio de microdureza podemos concluir que o aumento da dureza é coerente com a redução na ductilidade e aumento no limite de escoamento observados após os tratamentos térmicos. Há, portanto, uma relação entre o aumento da taxa de resfriamento (aumento na temperatura de solubilização) do material com o aumento da dureza.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.25: Curvas comparativas do Ensaio de Tração do aço UNS S31803 sob diferentes temperaturas de solubilização com resfriamento em meios iguais: (a) Água Gelada, (b) Água na Temperatura Ambiente e (c) Óleo.

Tabela 5.4: Microdureza do aço UNS S31803 na condição de como recebido e em diferentes condições de tratamento térmico.

Como recebido	Dureza Vickers (HV)		
	234 ± 3.6		
Tratamento Térmico	AG	ATA	OL
1000°C	239 ± 6.6	248 ± 23.4	230 ± 4.7
1100°C	250 ± 3.7	244 ± 7.7	230 ± 8.7
1200°C	278 ± 14.3	255 ± 10.7	240 ± 7.9
1300°C	273 ± 2.2	266 ± 3.5	253 ± 6.4

No entanto, observa-se na tabela 5.4 que em nenhuma das condições avaliadas os valores de dureza foram superiores a 310HV10. Segundo (Nunes et al., 2011), valor máximo aceito para o aço UNS S31803 após o processo de soldagem.

6

Discussão

O diagrama pseudobinário de equilíbrio de fases do aço duplex UNS S31803 (figura 5.1) mostra que para a faixa de temperatura de solubilização utilizada nos tratamentos térmicos deste estudo (1000-1300°C), a austenita e a ferrita devem ser as únicas fases encontradas em equilíbrio termodinâmico. Neste caso, portanto, espera-se que o material analisado esteja livre da precipitação de fases indesejáveis.

De acordo com o diagrama, observa-se que o ponto de equilíbrio das fases ferrita e austenita encontra-se em torno de 1060°C. Sendo assim, devido a proximidade com este ponto, é de se esperar que nos tratamentos térmicos a 1000 e 1100°C a fração volumétrica de cada fase se aproxime da fração 1:1. Porém, no tratamento térmico a 1200°C estima-se que seja observada uma variação da ferrita em relação a austenita, quantitativamente dependente da velocidade de resfriamento em cada meio. A partir de 1300°C ocorrerá a ferritização do aço UNS S31803, no qual espera-se observar variações significativas da ferrita em relação a austenita, podendo assim, fazer uma análise da influência da taxa de resfriamento do meio na microestrutura e conseqüentemente nas propriedades do material em estudo.

Um parâmetro utilizado em soldagem para avaliar as transformações microestruturais que ocorrem é o tempo de resfriamento na faixa entre 1200-800°C ($t_{12/8}$), o qual corresponde ao intervalo de temperatura de maior relevância para os AIDs, por ser esta, a faixa de temperatura em que ocorre a precipitação da austenita (Vasconcellos, 2008; Sieurin e Sandström, 2006; Londoño, 1997). Segundo (Muthupandi et al., 2003; Londoño, 1997), um tempo de resfriamento $t_{12/8}$ entre 4 e 15s é recomendado para se obter uma microestrutura balanceada na junta soldada de um AID. De acordo com (Noble, 1993), este tempo de resfriamento é normalmente obtido, dependendo da espessura do metal de base e geometria da junta, com energia de soldagem na faixa de 0.5 a 2.0KJ/mm.

Durante um processo real de soldagem, diversos fatores influenciam na relação energia de soldagem e temperatura de pico. Na realização deste trabalho, as temperaturas de tratamento térmico 1000, 1100, 1200 e 1300°C foram selecionadas com o objetivo de simular temperaturas de pico que podem ser atingidas quando da realização de soldagem dentro da faixa de energia recomendada para os aços inoxidáveis duplex. As temperaturas 1000, 1100 e

1200°C foram selecionadas por se encontrarem dentro da faixa de precipitação da austenita e fora da faixa de possível precipitação de fases deletérias. Já a temperatura de 1300°C foi selecionada após a avaliação do *ThermoCalc*, por ser a temperatura a partir da qual ocorre a ferritização do material, dissolvendo-se toda a austenita na matriz ferrítica para precipitá-la novamente durante o resfriamento. Em todas as condições estudadas se objetivou avaliar a influência das diferentes velocidades de resfriamento sobre as propriedades mecânica e microestrutura obtida.

As taxas de resfriamento foram calculadas a partir das curvas obtidas experimentalmente nos três meios de resfriamento aplicados neste trabalho.

A figura 6.1, descreve um ciclo térmico de soldagem de passe único, o qual apresenta duas regiões. A região II descreve a etapa de resfriamento no ciclo térmico. As curvas experimentais obtidas (figura 5.2) descrevem o comportamento do aço em estudo nesta região. É possível observar nas curvas experimentais da figura 5.2 uma redução no tempo de resfriamento com o aumento da taxa de resfriamento dos diferentes meios.

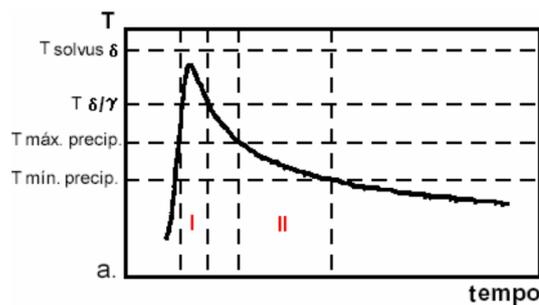


Figura 6.1: Etapas de um ciclo térmico de soldagem de passe único. (I-Temperatura de pico e II-Resfriamento) (Vasconcellos, 2008).

Segundo (Vasconcellos, 2008), quanto maior o tempo e a temperatura acima da temperatura de equilíbrio ($T_{\delta/\gamma}$), maior será a fração volumétrica de austenita dissolvida na ferrita, portanto maior será o tamanho de grão da ferrita.

Neste estudo a variação na dissolução da austenita depende somente da temperatura de solubilização, já que o tempo foi mantido constante (15min) em todos os tratamentos térmicos realizados. Deste modo, espera-se que durante o resfriamento nos diferentes meios (água gelada, água na temperatura ambiente e óleo) a partir de 1000, 1100 e 1200°C sejam observadas variações no tamanho e morfologia dos grãos, devido ao crescimento contínuo das ilhas intergranulares da austenita não dissolvida durante a solubilização (Vasconcellos, 2008).

Como no tratamento térmico realizado a 1300°C todas as amostras foram submetidas a uma temperatura acima da temperatura de ferritização (T_{δ}), espera-se que ocorra dissolução completa da austenita na matriz ferrita.

Portanto, se espera que as microestruturas apresentem variações, tanto na quantidade como no tamanho de grão da austenita precipitada, em função das taxas de resfriamento em cada meio.

Sendo assim, ao observar-se as microestruturas do aço solubilizado nas quatro temperaturas em estudo e resfriado em água gelada ($dT/dt \sim 229, 189, 158$ e 130°C/s), nota-se na figura 5.5 que houve aparentemente tendência ao crescimento de grão durante a solubilização a 1100 e 1200°C em relação à 1000°C . Além disso, observa-se variações na morfologia em todos os tratamentos térmicos. No entanto, observa-se na figura 5.5(a) que o aço UNS S31803 não apresenta mudanças significativas na microestrutura quando solubilizado a 1000°C , se comparado a microestrutura revelada do aço na condição de como recebido, figura 5.4. Isso pode ser explicado pelo fato de não ter ocorrido dissolução parcial significativa da austenita durante a solubilização e nem precipitação de nova austenita, pois a mesma encontra-se em equilíbrio termodinâmico nesta temperatura e próxima ao ponto de equilíbrio mostrado na figura 5.1. Portanto, a microestrutura revelada nesta condição de tratamento térmico manteve-se similar a microestrutura na condição de como recebido. Na tabela 5.2 verifica-se que, dentro do desvio padrão, não houve variação na contagem de fração volumétrica de fases, confirmando a análise qualitativa realizada por microscopia óptica.

Considerando o aço solubilizado em 1100 e 1200°C nota-se um aumento no tamanho de grão da ferrita, figura 5.5 (b) e (c). Nestes casos, evidencia-se que o aumento na temperatura de solubilização, permite que ocorra uma maior dissolução da austenita, proporcionando o aumento no tamanho de grão e na fração volumétrica da ferrita. Além disso, a fração de austenita formada durante o resfriamento (tabela 5.2) foi menor quanto maior a temperatura de solubilização, ou seja, quanto maior a taxa de resfriamento.

Para a temperatura de 1300°C , ocorre a ferritização do aço, ou seja, praticamente toda a austenita existente originalmente foi dissolvida transformando-se em ferrita, esta dissolução é a responsável pela formação dos grandes grãos de ferrita. O aumento da temperatura de solubilização acarreta uma redução gradual da fração volumétrica de austenita. O tempo de permanência na faixa de formação da austenita durante o resfriamento para esta condição foi $t_{12/8}=1,7\text{s}$. Observa-se que o resfriamento em água gelada, AG13 (228°C/s) a partir da temperatura T_δ , ou seja, a partir de uma matriz totalmente ferrítica, fornece baixa fração volumétrica ($\sim 7\%$) de austenita (tabela 5.2). As morfologias observadas na imagem (d) da figura 5.5 correspondem aos três diferentes modos de formação da austenita a partir da ferrita (Silva, 2013; Souza et al., 2011).

A figura 6.2 apresenta uma comparação entre o aço na condição de como

recebido (ST) e o mesmo quando submetido a diferentes temperaturas de solubilização com resfriamento em água gelada, demonstrando a redução da fração volumétrica de austenita com o aumento da taxa de resfriamento.

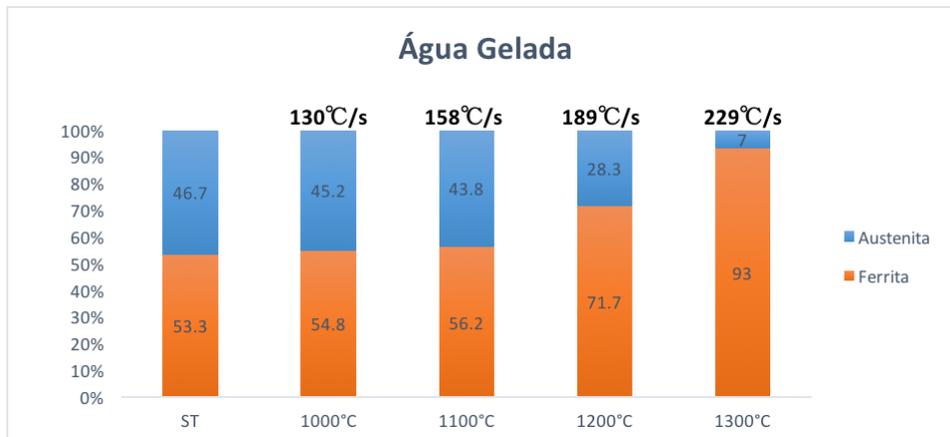


Figura 6.2: Análise da contagem de fase do aço UNS S31803 na condição de como recebido e sob diferentes taxas de resfriamento em função da temperatura de solubilização com resfriamento em água gelada (8.4°C).

Para os resfriamentos em água na temperatura ambiente ($dT/dt \sim 98, 83, 70$ e 57°C/s), observa-se que as microestruturas obtidas são similares aquelas obtidas no resfriamento em água gelada ($130\text{-}228^\circ\text{C/s}$), conforme pode ser observado na figura 5.6 para os tratamentos a 1000, 1100, 1200 e 1300°C . A figura 5.6 revela a tendência ao crescimento de grão da austenita nas microestruturas obtidas nos tratamentos térmicos a 1200 e 1300°C . Essa tendência ao crescimento de grão da austenita pode ser explicada pelo fato do tempo de exposição do aço dentro da faixa de temperatura de precipitação da mesma ($t_{12/8}$) ser maior quando submetido a uma menor taxa de resfriamento, possibilitando assim, maior difusão dos elementos estabilizadores de austenita.

A variação da fração volumétrica de austenita em relação a temperatura de solubilização para resfriamento em água na temperatura ambiente está apresentada na figura 6.3.

No resfriamento em óleo ($dT/dt \sim 63, 53, 44$ e 37°C/s), figura 5.7, percebe-se mudanças significativas na morfologia das fases. Destaca-se neste caso a diferença na morfologia da austenita observada na microestrutura obtida pelo tratamento a 1000°C , pois esta revela ilhas contínuas de austenita separadas por grãos de ferrita. Essa mudança na morfologia do grão, neste caso, pode ser explicada pela combinação do equilíbrio termodinâmico da austenita nesta temperatura com o aumento do tempo de difusão dos elementos estabilizadores da mesma, devido a redução na taxa de resfriamento. A combinação de tempo e temperatura faz com que ocorra a migração desses elementos estabilizadores através dos limites dos contornos de grão. Segundo (Callister, 2007) a energia

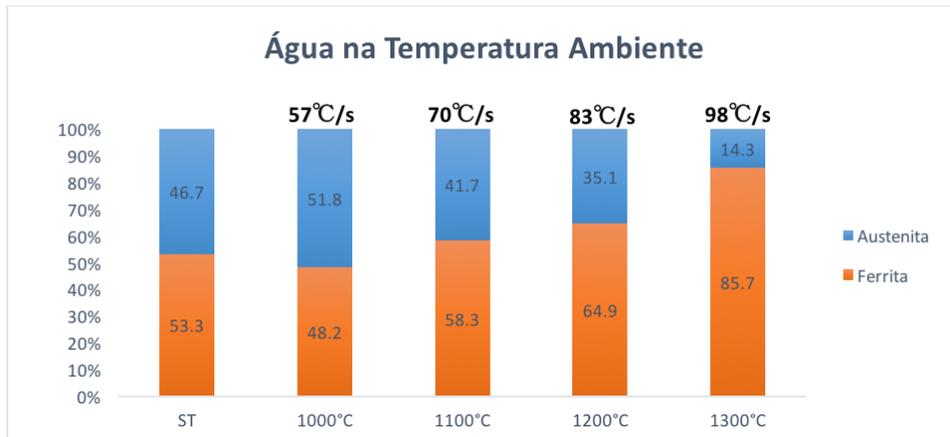


Figura 6.3: Análise da contagem de fase do aço UNS S31803 na condição de como recebido e sob diferentes taxas de resfriamento em função da temperatura de solubilização com resfriamento em água na temperatura ambiente (26.8°C).

superficial associada aos contornos de grãos, chamada energia superficial de limite de grão, tende a ser reduzida com o aumento dos grãos pois a área total de fronteira (superfície) diminui, dando origem a uma concomitante redução na energia total do sistema.

Com isso, é possível concluir que o tamanho médio dos grãos da austenita aumenta, pela agregação dos menores, para reduzir a energia do sistema, formando assim ilhas cada vez mais contínuas desta fase com o tempo. Verifica-se ainda que quanto menor a taxa de resfriamento, mais contínuas são as ilhas formadas.

Tanto o crescimento de grão quanto o aumento da fração volumétrica da ferrita com o aumento na temperatura do tratamento térmico, observado também nos demais tratamentos, é justificado pela maior dissolução da austenita com o aumento da temperatura de solubilização.

A variação da fração volumétrica de austenita em relação a temperatura de solubilização para resfriamento em óleo está apresentada na figura 6.4.

A figura 6.5, mostra a relação entre a taxa de resfriamento do meio e o tempo $t_{12/8}$ para solubilização a 1300 e 1200°C, comprovando o aumento do tempo na faixa de formação da austenita com a redução da taxa de resfriamento.

As figuras 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9, apresentam a relação entre a taxa de resfriamento do meio e o equilíbrio de fases para cada temperatura de tratamento térmico aplicada neste trabalho.

Nas temperaturas de 1000 e 1100°C, figuras 6.6 e 6.7, considerando o desvio padrão da contagem de fração volumétrica apresentado na tabela 5.2, observamos que não há variação significativa da fração de austenita em nenhum dos meios de resfriamento aplicados neste estudo. Este resultado se deve

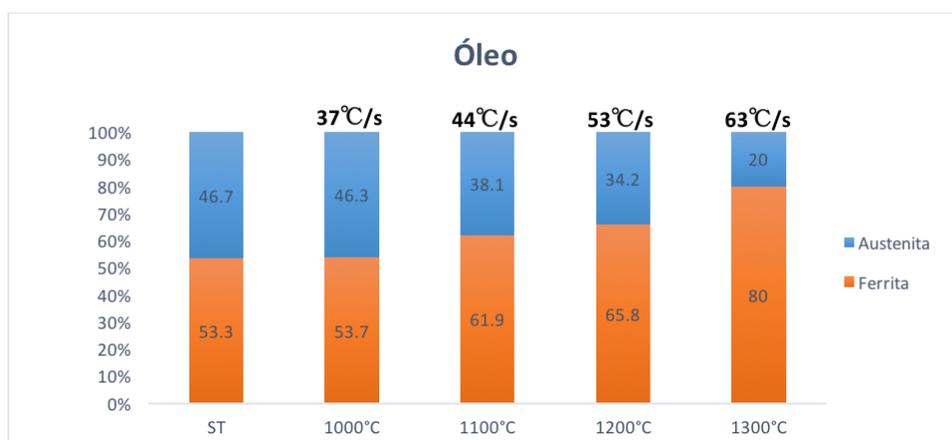


Figura 6.4: Análise da contagem de fase do aço UNS S31803 na condição de como recebido e sob diferentes taxas de resfriamento em função da temperatura de solubilização com resfriamento em óleo (25.4°C).

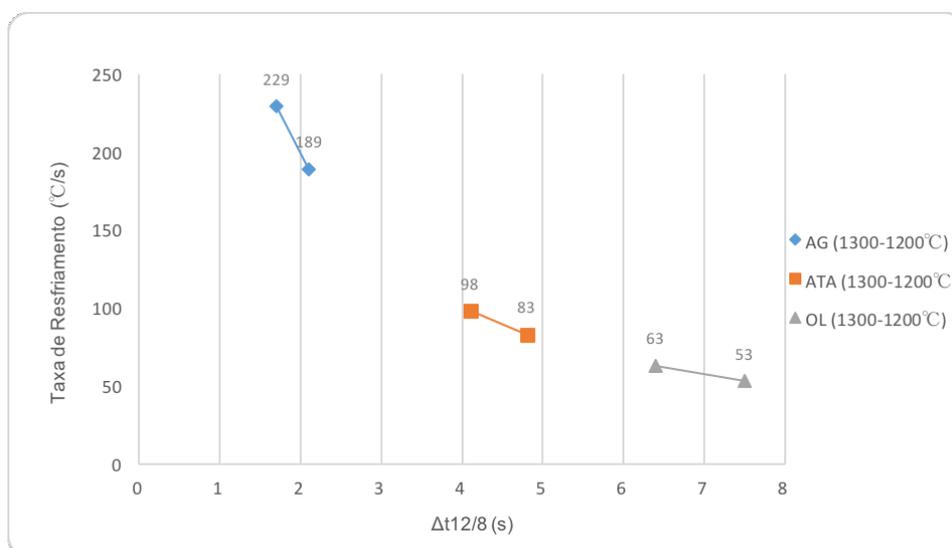


Figura 6.5: Relação entre taxa de resfriamento e $\Delta t_{12/8}$ para o aço UNS S31803 solubilizado a 1200 e 1300°C e resfriado em diferentes.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 1412657/CA

principalmente a proximidade dessas temperaturas, 40-60°C de diferença, com a temperatura equilíbrio das fases ferrita e austenita, conforme apresentado na figura 5.1.

Estes resultados indicam que para um tempo de solubilização de 15 minutos entre 1000 e 1100°C, não há influência da taxa de resfriamento dos meios (AG (entre 130 e 158°C/s), ATA (entre 57 e 70°C/s) e OL (entre 37 e 44°C/s)) na variação da fração volumétrica das fases presentes.

No entanto, para solubilização a 1200 e 1300°C por 15 min, figuras 6.8 e 6.9, temperaturas mais próximas a ferritização, as taxas de resfriamento passam a ter influência mais marcante.

Para a temperatura de 1300°C, onde a ferritização foi provavelmente completa, é possível identificar a presença dos três diferentes modos de formação



Figura 6.6: Análise da contagem de fase do aço UNS S31803: (a) na condição de como recebido e tratado termicamente a 1000°C com resfriamentos em (b) Água Gelada - 130°C/s, (c) Água na Temperatura Ambiente - 57°C/s e (d) Óleo - 37°C/s.

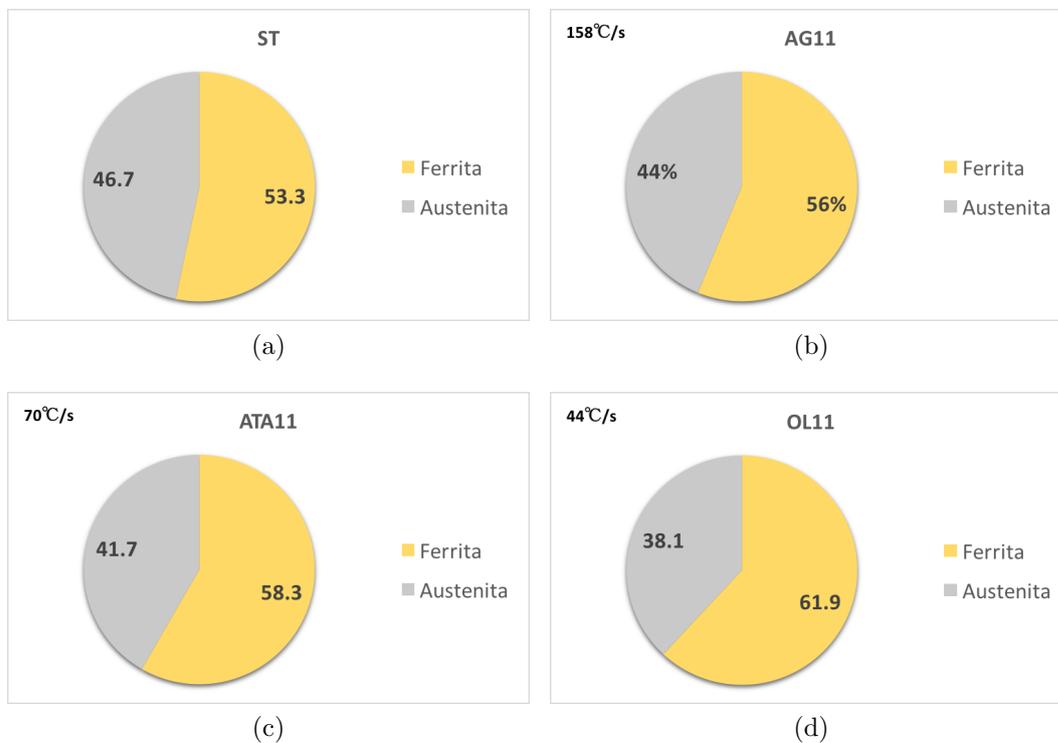


Figura 6.7: Análise da contagem de fase do aço UNS S31803: (a) na condição de como recebido e tratado termicamente a 1100°C com resfriamentos em (b) Água Gelada - 158°C/s, (c) Água na Temperatura Ambiente - 70°C/s e (d) Óleo - 44°C/s.

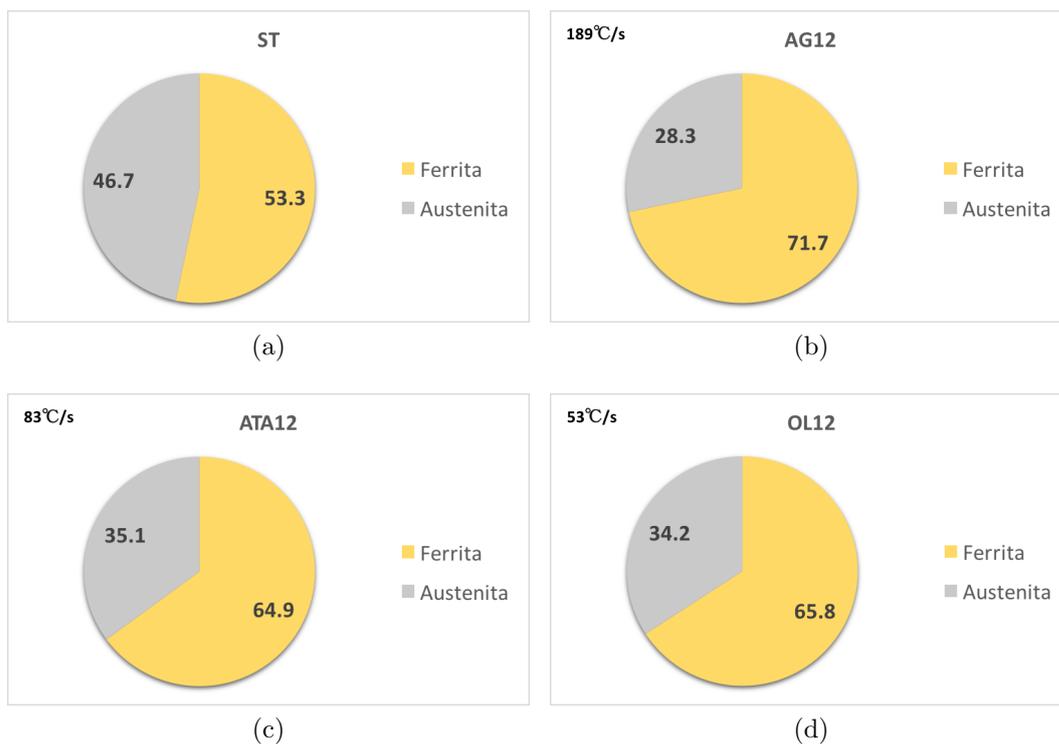


Figura 6.8: Análise da contagem de fase do aço UNS S31803: (a) na condição de como recebido e tratado termicamente a 1200°C com resfriamentos em (b) Água Gelada - 189°C/s, (c) Água na Temperatura Ambiente - 83°C/s e (d) Óleo - 53°C/s.

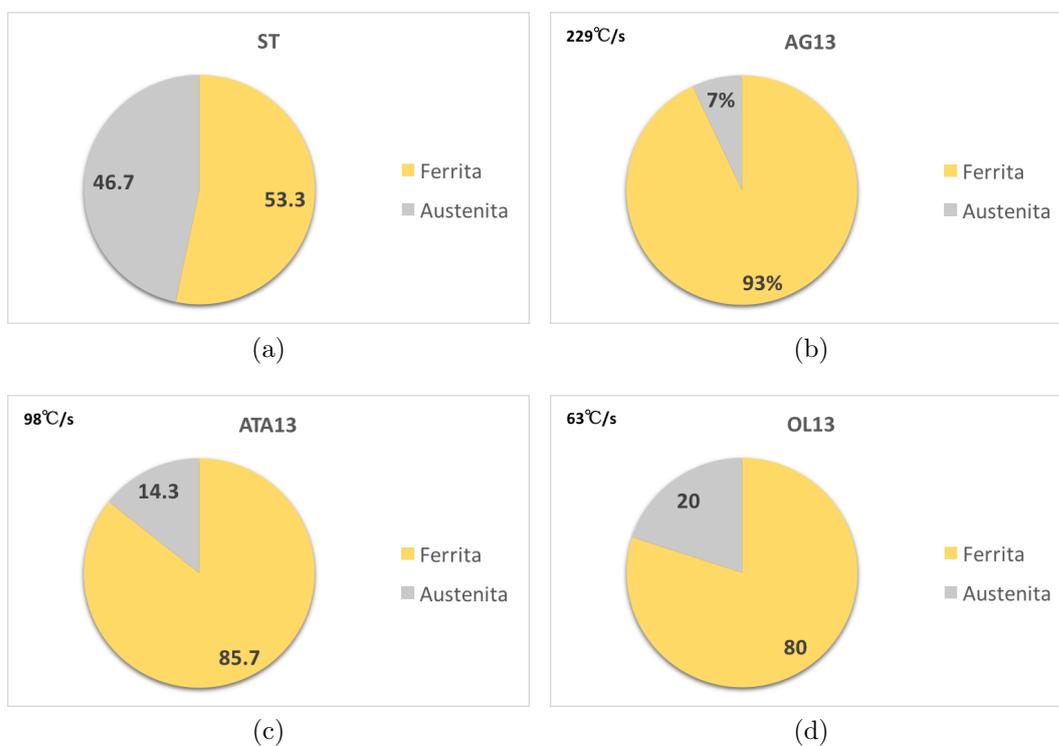


Figura 6.9: Análise da contagem de fase do aço UNS S31803: (a) na condição de como recebido e tratado termicamente a 1300°C com resfriamentos em (b) Água Gelada - 229°C/s, (c) Água na Temperatura Ambiente - 98°C/s e (d) Óleo - 63°C/s.

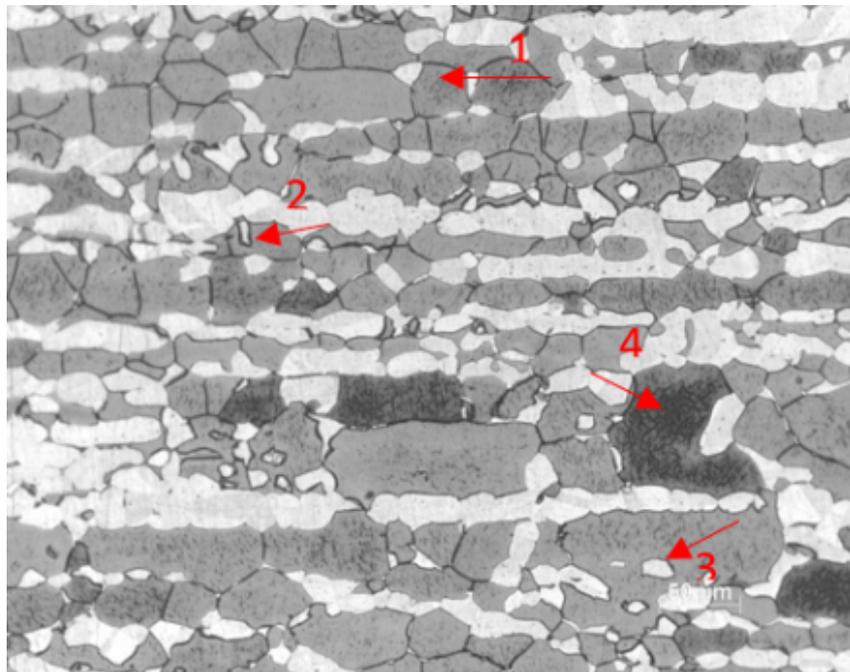
da austenita a partir da ferrita, a austenita alotrimórfica de contorno de grão, a intergranular *widmännstatten* e a austenita intragranular, conforme a figura 3.10. De acordo com (Nunes et al., 2011), durante resfriamento a austenita pode nuclear nos contornos de grão da ferrita de forma alotrimórfica ou como precipitações de austenita intragranular nas regiões de baixo cromo, onde a austenita existia originalmente, confirmando as formas de austenita encontradas na solubilização a 1300°C.

Além dessas variações morfológicas da austenita, observa-se também, tanto na figura 5.9 quanto na figura 5.12, a presença de finos precipitados nos grãos da matriz ferrítica. Possivelmente, devido ao alto teor de N e Cr nesse aço, precipitados de nitretos de cromo (Cr_2N), já que de acordo com (Loureiro, 2010), a presença de CrN é raramente mencionada nos aços UNS S31803. A precipitação de carbonetos como $M_{23}C_6$ é improvável pois esta é fundamentalmente determinada pelo teor de carbono no aço, geralmente entre 0,038-0,05% (Silva, 2013; Vasconcellos, 2008). Nos aços duplex atuais o teor de carbono é baixo, em torno de 0,03%, dificultando assim a sua formação (Pereira, 2009). Além, disso o tempo de permanência na temperatura de solubilização de 15 min é muito curto e as taxas de resfriamento utilizadas não favorecem a precipitação de carbonetos (Assis, 2011; Londoño, 1997).

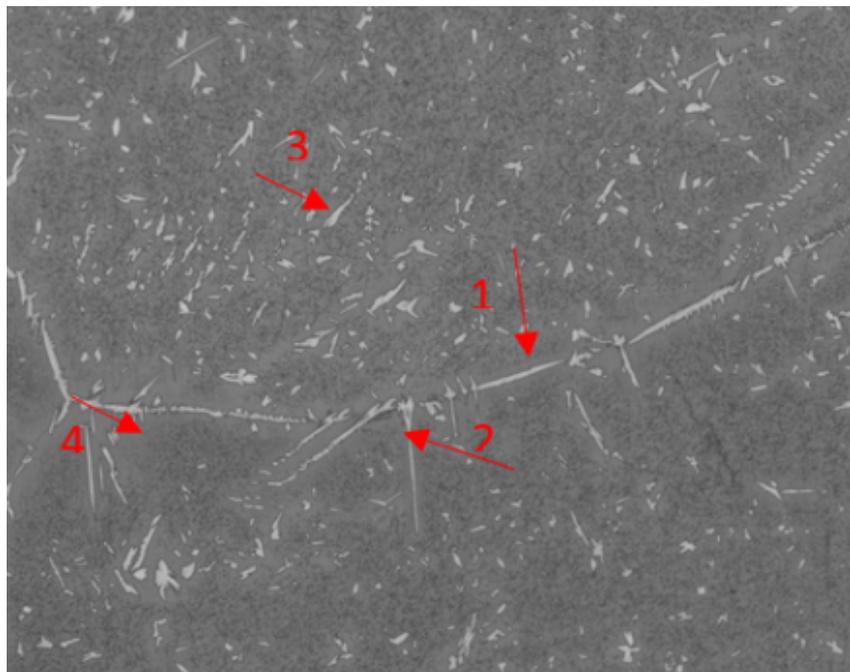
As três formas de precipitação da austenita e a presença de Cr_2N na ferrita estão destacadas na figura 6.10, em imagens retiradas das figuras 5.12 e 5.13.

Nota-se ainda que a presença de possíveis precipitados de Cr_2N está proporcionalmente relacionada com a temperatura de solubilização e a taxa de resfriamento correspondente, essa relação pode ser identificada na figura 5.9. Em outras palavras, quanto maior a temperatura de solubilização e taxa de resfriamento, maior a concentração de nitretos de cromo na ferrita (Londoño, 1997). Esse comportamento pode ser explicado devido ao aumento na dissolução da austenita, acarretando em um aumento na concentração de nitrogênio na ferrita.

(Londoño, 1997) destaca que durante o resfriamento, dependendo da taxa de resfriamento, pode ocorrer uma competição entre a precipitação da austenita e de Cr_2N na matriz ferrítica. Assim, se a quantidade de austenita formada for próxima do valor de equilíbrio, praticamente todo o nitrogênio estará dissolvido nela. Neste caso, a concentração de nitreto de cromo na ferrita é praticamente inexistente. Situação esta, observada nas microestruturas dos tratamentos térmicos a 1000 e 1100°C. Porém, se houver impedimento ou redução na precipitação da austenita, a ferrita tornar-se-á supersaturada em nitrogênio. Assim, devido a baixa solubilidade de N nesta fase, abaixo de



(a)



(b)

Figura 6.10: Microestruturas do aço UNS S31803 tratado termicamente a: (a) 1200°C-resfriado em óleo e (b) 1300°C-resfriado em água gelada. Em destaque: 1-austenita alotrimórfica, 2-austenita na forma *widmännstatten*, 3-austenita intragranular e 4- Cr_2N .

0.01%w para temperaturas abaixo de 900°C segundo (Liao, 2001), e a alta taxa de resfriamento, não há tempo suficiente para precipitar austenita. Essa alta concentração de N e Cr favorece a precipitação dos Cr_2N na ferrita.

Outro ponto a ser destacado diz respeito a localização desses precipitados de cromo. Como citado no capítulo 3 desta dissertação, essa precipitação pode ocorrer no interior dos grãos da ferrita- δ (intragranular), segundo (Londoño, 1997), localização preferencial para que ocorra a precipitação pois a nucleação se inicia a partir das discordâncias, nos contornos de grão δ/δ (intergranular) e nas interfaces δ/γ , a qual é a situação menos provável devido ao equilíbrio termodinâmico. De acordo com (Assis, 2011), o local dessa precipitação dependerá ainda da taxa de resfriamento.

Porém, apesar da menor probabilidade, a precipitação nas interfaces δ/γ também podem ocorrer. Considerando a elevada solubilidade de nitrogênio na austenita, poderia se pensar que a precipitação de Cr_2N neste sítio é improvável. Contudo, estas interfaces são ricas deste elemento, pois os átomos que estão na ferrita podem estar difundindo para austenita devido a sua maior solubilidade. No entanto, os átomos de nitrogênio precisam vencer a barreira energética da interface δ/γ . Assim, se a difusão não for facilitada, ou seja, se não houve tempo e temperatura suficiente para que ocorra essa quebra de barreira energética, há a possibilidade de que ocorra precipitação de nitretos de cromo nessa região (Londoño, 1997). A precipitação na interface δ/γ pode ser observada na imagem (c) da figura 5.9.

As fases secundárias como sigma- σ e chi- χ não foram identificadas, como mostrado no ataque seletivo nas figuras 5.22 e 5.23. De um modo geral, as fases secundárias, nas micrografias obtidas por elétrons retroespalhados, se destacam como fases mais claras por serem ricas em elementos como o molibdênio com elevado peso atômico. As análises por EDS (Espectros de Energia Dispersiva de raios X), apresentadas nas figuras 5.18 a 5.21, mostram que não houve variação na composição química das fases ferrita e austenita para as condições estudadas, confirmando a ausência de fases secundárias.

Segundo (Michalska e Chmiela, 2014), em caso de precipitados de fases intermetálicas, esta análise não reflete qualquer relação constante na composição química das fases principais. Alguns dos precipitados são caracterizadas pelo teor mais elevado de Cr e Mo, variando significativamente o teor destes elementos na ferrita. De acordo com (Loureiro, 2010), a composição química dessas fases secundárias apresentam valores como 29%Cr-7.5%Mo na fase sigma- σ e 26%Cr-14%Mo na fase chi- χ .

No entanto, devido à baixas frações em volume e a limitação da técnica do EDS para a identificação do nitrogênio, a identificação de Cr_2N não

é precisa nesta análise, confundindo-se neste caso com a matriz ferrita na quantificação. O teor de cromo encontrado na análise por EDS da ferrita para o tratamento térmico a 1200°C, figura 5.19, muito provavelmente inclui os possíveis precipitados de cromo.

A tabela 5.3 apresenta as propriedades mecânicas obtidas em cada condição aplicada.

Assim como observado na avaliação microestrutural, os tratamentos a 1000 e 1100°C não apresentaram variações significativas no comportamento mecânico, independente da taxa de resfriamento. O mesmo ocorre com os tratamentos a 1200 e 1300°C, onde as curvas de resistência a tração refletem as variações microestruturais encontradas com o aumento da taxa de resfriamento. A figura 5.24 mostra aumento nos limites de resistência (LR) e limite de escoamento (LE) com o aumento da taxa de resfriamento.

O aumento no limite de escoamento pode ser explicado devido ao aumento da fração de ferrita. De acordo com (Lai et al., 2012) a propriedade mecânica do aço duplex é um reflexo das propriedades da ferrita e austenita combinadas, com um forte efeito da austenita. Aços ferríticos possuem resistência ao escoamento maior que aços austeníticos. Então, a ferrita aumenta a resistência ao escoamento quando adicionada a austenita.

As correlações entre o limite de escoamento (LE) e a fração de ferrita nos diferentes meios, podem ser observadas nas figuras 6.11 a 6.13. Os gráficos mostram que o limite de escoamento aumenta com o aumento na fração de ferrita, independente da taxa de resfriamento aplicada.

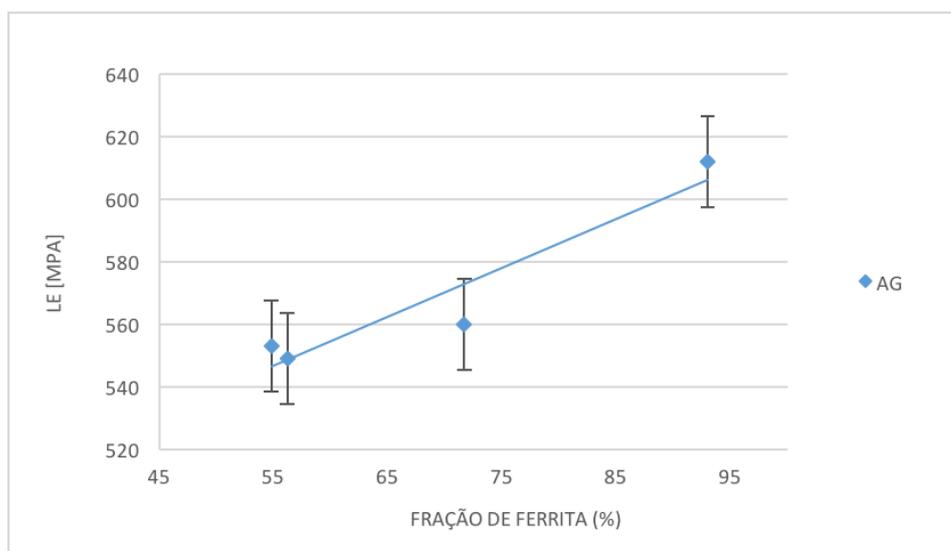


Figura 6.11: Correlação entre o limite de escoamento e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 resfriado em água gelada ($d\Delta T/dt \sim 130, 158, 189$ e 229°C/s).

Contudo, ainda segundo (Lai et al., 2012), o limite de resistência tende a cair com o aumento da fração da fase ferrita. Isso se deve ao menor LR da

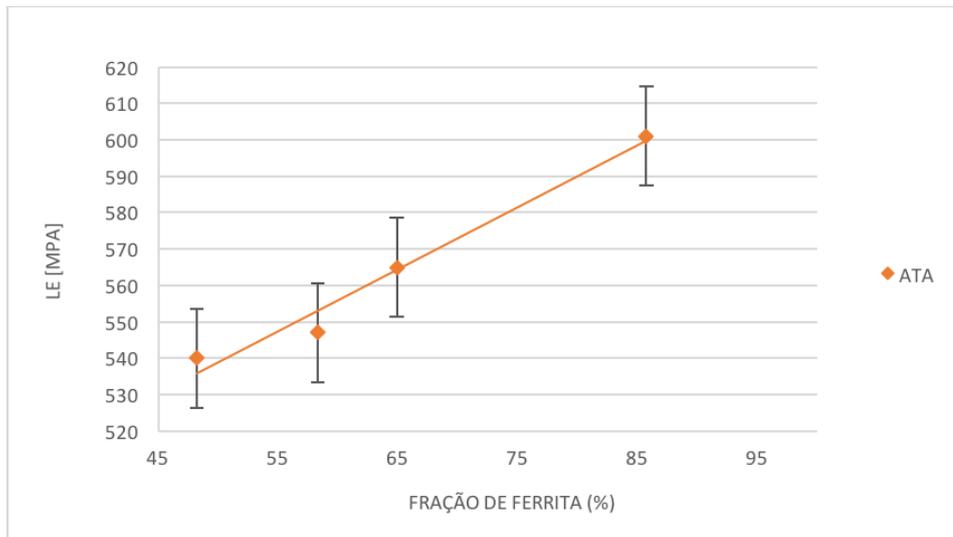


Figura 6.12: Correlação entre o limite de escoamento e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 resfriado em água na temperatura ambiente ($d\Delta T/dt \sim 57, 70, 83$ e 98°C/s).

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1412657/CA

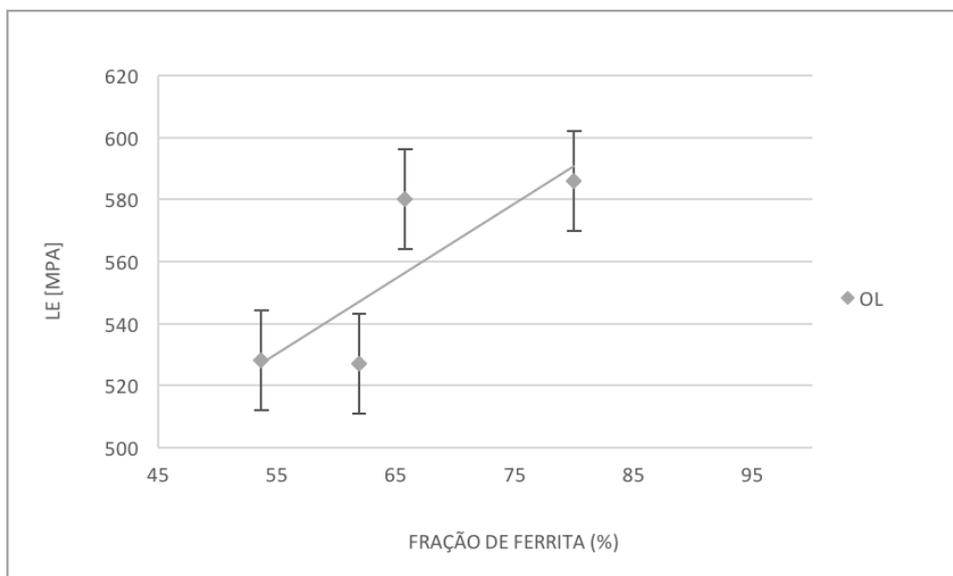


Figura 6.13: Correlação entre o limite de escoamento e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 resfriado em óleo ($d\Delta T/dt \sim 37, 44, 53$ e 63°C/s).

ferrita em relação a austenita. No entanto ao analisarmos os dados na tabela 5.3, verifica-se nos tratamentos térmicos a 1200 e 1300°C que o aumento na taxa de resfriamento resultou também em um aumento discreto no limite de resistência (LR). Essa correlação pode ser visualizada na figura 6.14.

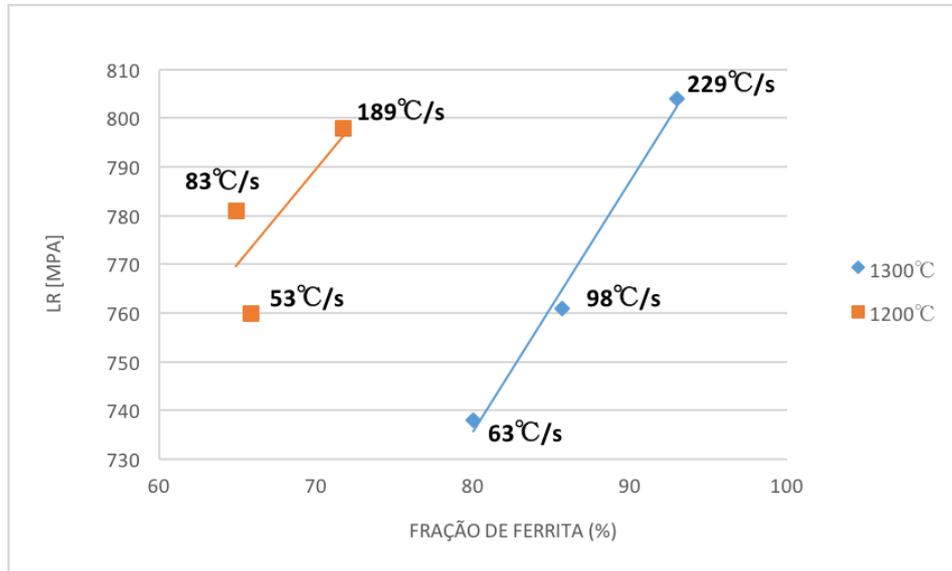


Figura 6.14: Correlação entre o limite de resistência e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 sob diferentes taxas de resfriamento.

O aumento observado no LE em função do aumento na fração de ferrita pode estar relacionado com a redução na restrição do movimento das discordâncias, pois esta fase possui menor distorção na rede cristalina. Deste modo, quanto maior a fração volumétrica da ferrita, maior o movimento das discordâncias antes do encruamento, portanto, maior o limite de escoamento. No entanto, a estrutura cristalina CCC da ferrita possui menos planos compactos de deslizamentos, reduzindo sua capacidade de sofrer deformação plástica, o que provocaria redução no limite de resistência (Modenesi, 2004).

Contudo, observa-se um aumento no LR. O fato é que este aumento pode ter ligação com mecanismos de endurecimento, tais como endurecimento por precipitação. O aumento observado no LR pode ser explicado pela presença de finos precipitados revelados na microscopia óptica nas duas temperaturas de solubilização citadas. A presença dessas finas partículas na matriz pode ter causado endurecimento por dispersão de partículas. Neste caso, as partículas são consideradas defeitos planares e interferem na movimentação das discordâncias, resultando em aumento no limite de resistência e na dureza do aço.

Vale lembrar que se a precipitação ocorrer nas interfaces δ/γ , como observado no resfriamento em óleo, figura 5.9(c), a formação de nitretos de

romo poderá levar a diminuição na resistência mecânica devido, segundo (Santos, 2013), à retirada deste elemento da solução intersticial.

As figuras 6.15, 6.16 e 6.17 apresentam a correlação entre limite de resistência (LR) e fração de ferrita nos diferentes meios estudados.

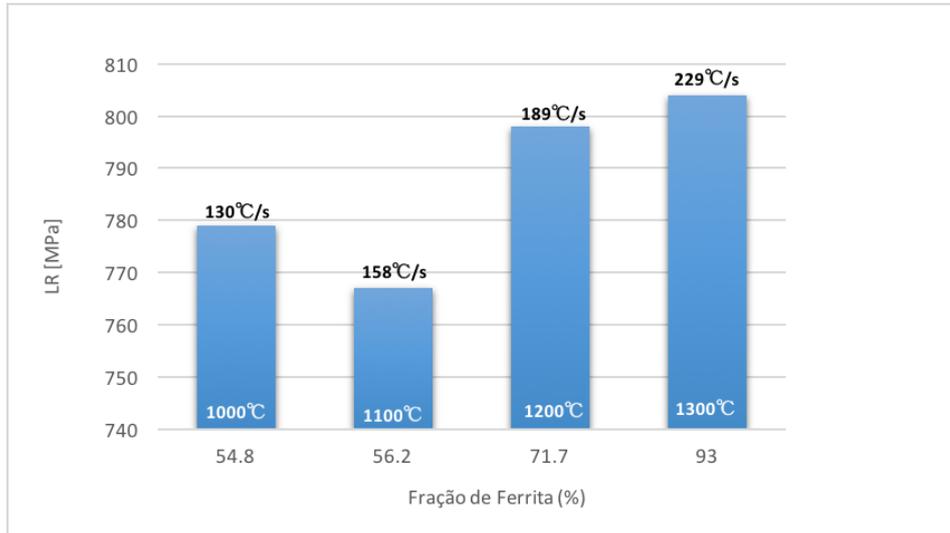


Figura 6.15: Correlação entre o limite de resistência e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 solubilizado a diferentes temperaturas e resfriado em água gelada.

Ao se avaliar o comportamento do aço UNS S31803 com resfriamento em água gelada, $dT/dt \sim 229-130^{\circ}\text{C/s}$ (figura 6.15) observamos que houve queda no limite de resistência com o aumento da fração de ferrita para as temperaturas 1000 e 1100°C, comportamento descrito pela bibliografia (Lai et al., 2012). Esse comportamento é explicado pela ausência de precipitados nessa faixa de temperatura. Assim, a propriedade mecânica observada, diz respeito somente a combinação das propriedades da ferrita e austenita. Com o aumento na fração da ferrita, fase esta com menor resistência mecânica, a redução no LR é confirmada. O aumento observado no LR para maiores taxas de resfriamento (aquecimento a 1200 e 1300°C) pode ter ocorrido devido ao endurecimento por dispersão de partículas causado pela presença de precipitados.

O aço UNS S31803 com resfriamento em água na temperatura ambiente, permitiu taxas de resfriamento na faixa de $dT/dt \sim 98-57^{\circ}\text{C/s}$ (figura 6.16). O comportamento mecânico foi similar aquele observado anteriormente para os tratamentos de solubilização a 1000, 1100 e 1200°C, no entanto para 1300°C ocorre uma queda no limite de resistência com a redução da taxa de resfriamento, se compararmos o resfriamento em água na temperatura ambiente ao resfriamento em água gelada.

Neste caso, durante a solubilização a 1300°C houve maior dissolução da fase austenita, provocando crescimento de grão e aumento na fração volumétrica da ferrita. Em seguida, ao ser submetido a uma menor taxa

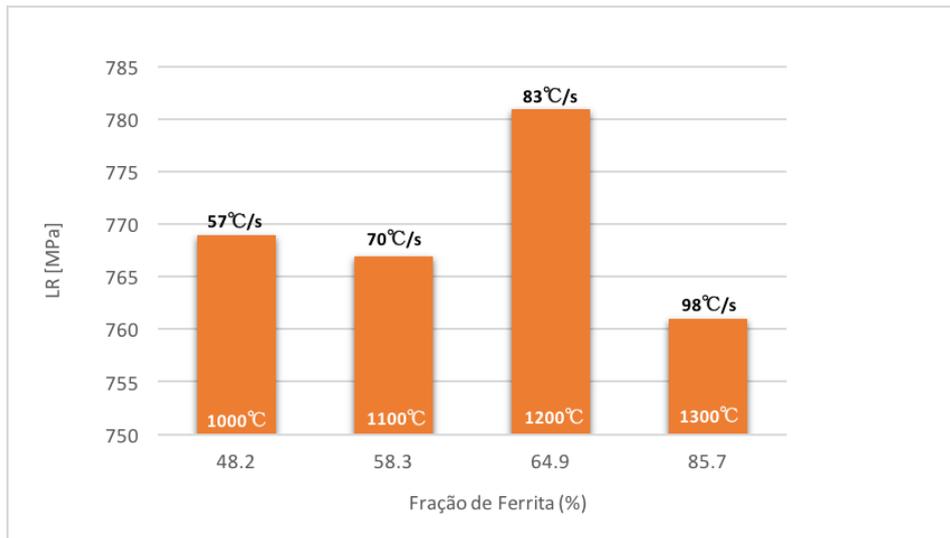


Figura 6.16: Correlação entre o limite de resistência e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 solubilizado a diferentes temperaturas e resfriado em água na temperatura ambiente.

de resfriamento (98°C/s) o aço ficou exposto por mais tempo dentro da faixa de formação da austenita quando comparado ao resfriamento em água gelada ($AGt_{12/8}=1.7\text{s}$ e $ATA_{12/8}=4.1\text{s}$). Segundo (Muthupandi et al., 2003; Londoño, 1997) um tempo de 4 a 15 segundos é recomendado para que ocorra a precipitação de austenita durante o resfriamento, assim ao observarmos a maior precipitação de austenita (figura 6.9(c) – 14.3% austenita comparada a figura 6.9(b) – 7% austenita), pode-se concluir que esse aumento na fração volumétrica de austenita tenha levado a redução na saturação de nitrogênio na matriz ferrítica, provocando assim a redução na precipitação de Cr_2N .

De um modo geral a redução da fração volumétrica dos precipitados, influencia o endurecimento causado por dispersão de partículas (Callister, 2007; Modenesi et al., 2012). Assim, o LR vai sofrer maior influência da combinação das propriedades das fases ferrita e austenita. Portanto, provavelmente a alta fração de ferrita, fase com menor LR, pode ter influenciado na queda do LR.

Para o resfriamento em óleo, as taxas de resfriamento variaram entre $dT/dt \sim 63\text{-}37^{\circ}\text{C/s}$ (figura 6.17). Neste caso, o comportamento na variação do limite de resistência (LR) segue o esperado (Lai et al., 2012), ou seja houve redução do LR com o aumento da fração volumétrica de ferrita.

Vale destacar que a redução da presença de precipitados na matriz ferrítica fez com que o aumento na fração da mesma reduzisse o limite de resistência a 1200°C ($dT/dt \sim 53^{\circ}\text{C/s}$). Já a queda mais significativa do LR no aço tratado a 1300°C ($dT/dt \sim 63^{\circ}\text{C/s}$), atingindo o menor valor obtido em todas condições analisadas, se deve a possível presença de precipitados na interface δ/γ como foi discutido anteriormente neste estudo.

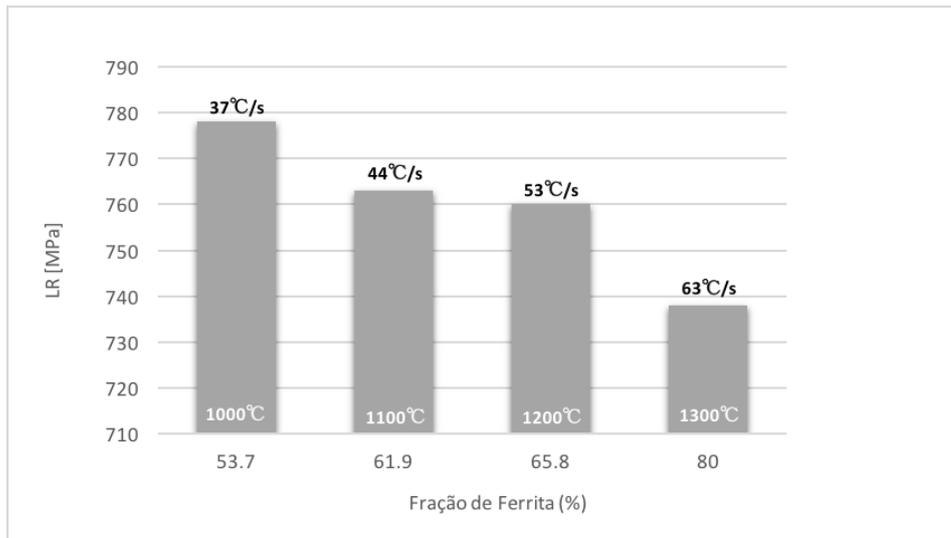


Figura 6.17: Correlação entre o limite de resistência e a fração de ferrita para o aço duplex UNS S31803 solubilizado a diferentes temperaturas e resfriado em óleo.

Contudo, segundo (Morales; Pavlina e Tyne, 2008), observa-se na bibliografia dos aços duplex um estreito foco dado nos resultados dos testes de LR e LE nas análises das propriedades do material. Porém, a relação crítica entre essas duas propriedades, expressa pela razão LR/LE , não é usualmente discutida, excluindo assim, uma importante análise do reforço de materiais.

De acordo com (Pavlina e Tyne, 2008), potencial de endurecimento é uma medida da quantidade máxima de endurecimento que um aço pode atingir durante a deformação plástica. A instabilidade plástica é o limite do endurecimento por deformação.

Num ensaio de tração, o limite de escoamento (LE) corresponde ao ponto a partir do qual se iniciará o escoamento, ou seja, início da deformação plástica uniforme do material. Já o limite de resistência (LR) corresponde ao ponto de instabilidade à tração para o aço, ou seja, o ponto a partir do qual o aço sofre deformação plástica não uniforme, para posteriormente atingir a fratura (Callister, 2007).

Uma medida de potencial de encruamento é a razão entre a resistência à tração e a resistência ao escoamento do aço ($LR:LE$). Com a utilização desta medida, materiais que apresentam um grande potencial de encruamento terão um alto grau de endurecimento. Os graus de endurecimento do aço, ou seja, o potencial de encruamento, pode ser dividido em três grupos: (1) baixo $LR:LE$ ($LR:LE \leq 1.23$), (2) médio $LR:LE$ ($1.23 < LR:LE < 1.56$), e (3) alto $LR:LE$ ($LR:LE \geq 1.56$) (Pavlina e Tyne, 2008).

A figura 6.18, ilustra a curva do ensaio de tração com os pontos relativos as propriedades obtidas através desta análise.

O potencial de encruamento (LR/LE) do aço UNS S31803 para cada

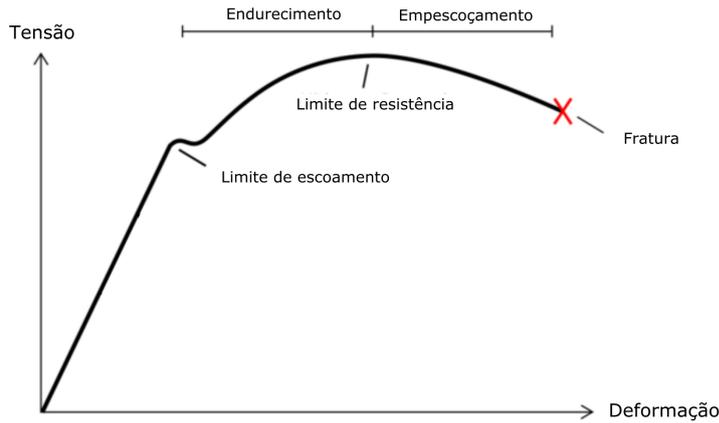


Figura 6.18: Ilustração da curva de ensaio de tração especificando os limites de escoamento, resistência, fratura e o potencial de encruamento (Adaptado de (Callister, 2007))

condição de tratamento térmico pode ser observada na tabela 5.3.

A figura 6.19 apresenta a correlação entre LR/LE e as taxas de resfriamento aplicadas ao aço.

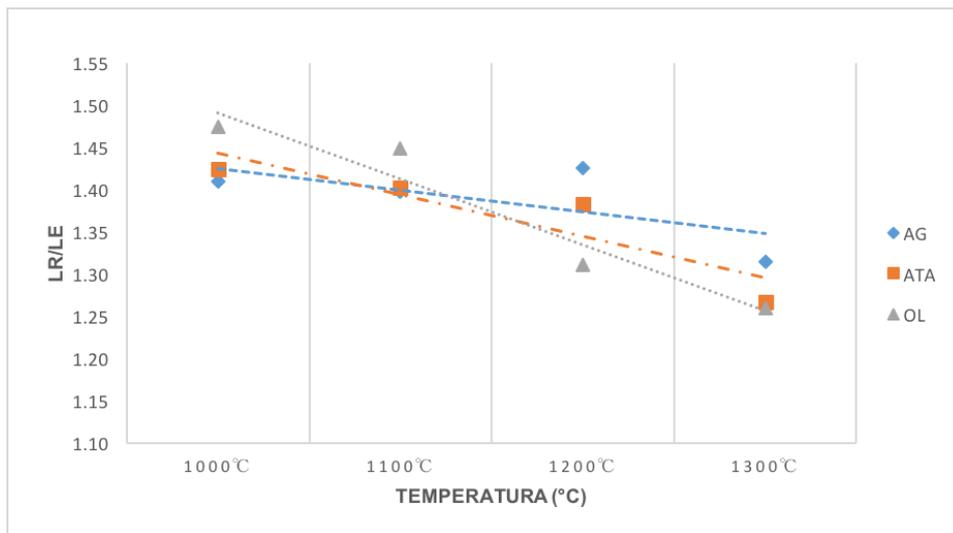


Figura 6.19: Correlação entre LR/LE e taxas de resfriamento para o aço duplex UNS S31803 resfriado em diferentes meios.

Observa-se uma redução no potencial de encruamento do aço, com o aumento na taxa de resfriamento. Além disso, é possível concluir, através dos potenciais de encruamento atingidos pelo aço, que em todos os tratamentos térmicos aplicados o aço apresentou grau de endurecimento médio ($1.26 \leq LR:LE \leq 1.47$).

De acordo com (Morales), maior resistência à tração invariavelmente significa maior fragilidade, ou seja, maior a dureza do aço. Isto significa que o LE e a sua capacidade para absorver energia através de deformação elástica é severamente limitada. A razão LR/LE indica a capacidade de ductilidade

do material. Desta forma, quanto maior o grau de endurecimento atingido, melhor sua capacidade em absorver energia antes de fraturar, ou seja, melhor a tenacidade do aço após o tratamento térmico. Neste caso, podemos notar na figura 6.19 que a condição de tratamento com resfriamento em óleo foi o meio que apresentou maior variação na razão LR/LE com o aumento da taxa de resfriamento, ou seja, maior influência da taxa de resfriamento na redução do potencial de encruamento.

A figura 6.20 apresenta a correlação entre a redução da razão LR/LE e o aumento da dureza no aço. Em outras palavras, revela que quanto menor o potencial de encruamento, maior a dureza atingida no aço após os tratamentos térmicos aplicados.

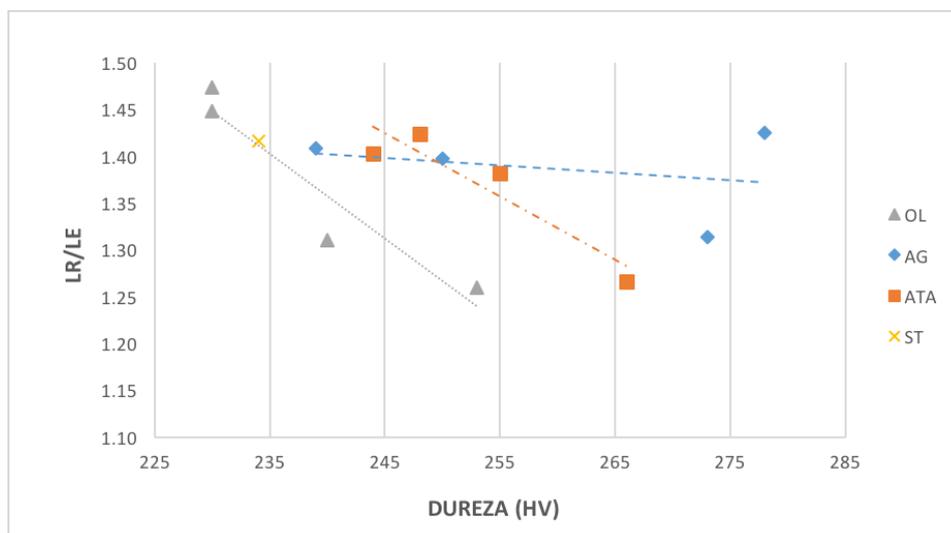


Figura 6.20: Correlação entre LR/LE e a dureza para o aço duplex UNS S31803 solubilizado a 1000, 1100, 1200 e 1300°C e resfriado em diferentes meios.

A figura 6.21 mostra a correlação entre LR/LE e a capacidade de ductilidade do aço estudado.

Observa-se que os maiores alongamentos obtidos no ensaio de tração estão relacionados com os maiores valores de potencial de encruamento.

(Morales) destaca que materiais com a razão $LR:LE$ de 1.4, apresentaram propagação de deformação plástica ao longo de um comprimento considerável da amostra.

Este resultado também foi observado neste estudo, cujas amostras com razão $LR:LE$ igual ou superior a 1.4 atingiram alongamentos acima de 52% do comprimento da amostra.

Nas demais condições avaliadas observou-se que o potencial de encruamento do aço duplex UNS S31803 atingiu o valor mínimo ($LR:LE \geq 1.25$) sugerido pela bibliografia. (Gunn, 2003) afirma que a razão mínima de 1.25 assegura a ductilidade mínima necessária ao aço, garantindo que ocorra a ab-

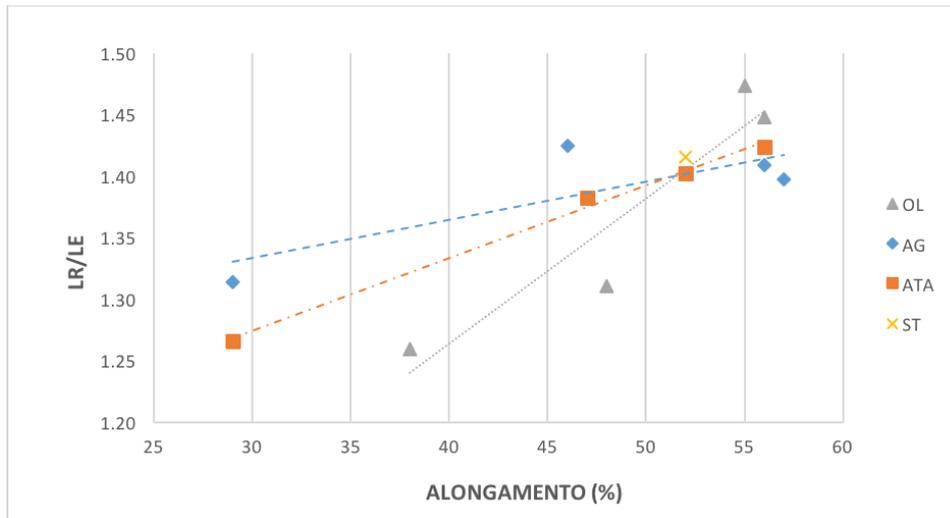


Figura 6.21: Correlação entre LR/LE e o alongamento para o aço duplex UNS S31803 solubilizado a 1300, 1200, 1100 e 1000°C e resfriado em diferentes meios.

sorção e dissipação de energia significativa durante a deformação inelástica. Desta forma garante o impedimento a falhas prematuras devido ao comportamento frágil e evita falhas devido à concentração de tensão.

A relação entre a taxa de resfriamento e a dureza atingida pelo material após os tratamentos térmicos aplicados, pode ser observada nas curvas de ensaio mecânico (figura 5.25) e na tabela 5.3. Onde é possível observar a redução na ductilidade (alongamento (%)) com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

A figura 6.22 apresenta a comparação dos valores de dureza obtidos com as diferentes taxas de resfriamento a partir de diferentes temperaturas de solubilização onde é claro o aumento da dureza com o aumento da temperatura de solubilização.

O aumento na dureza pode ser explicado por dois mecanismos diferentes. O aumento observado nas temperaturas de 1000 e 1100°C pode ser explicado devido ao alto potencial de encruamento atingido pelo aço nessas condições de tratamento. Já o aumento maior de dureza observado nas temperaturas de solubilização a 1200 e 1300°C, pode ter ocorrido devido a soma da influência do potencial de encruamento mais a presença de precipitados de nitretos de cromo. A presença desses precipitados na matriz ferrita dificulta o movimento das discordâncias, resultando em aumento na resistência mecânica e dureza do material.

A figura 6.23 apresenta as medidas de microdureza para cada uma das fases ferrita e austenita e da interface δ/γ para cada condição de resfriamento em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

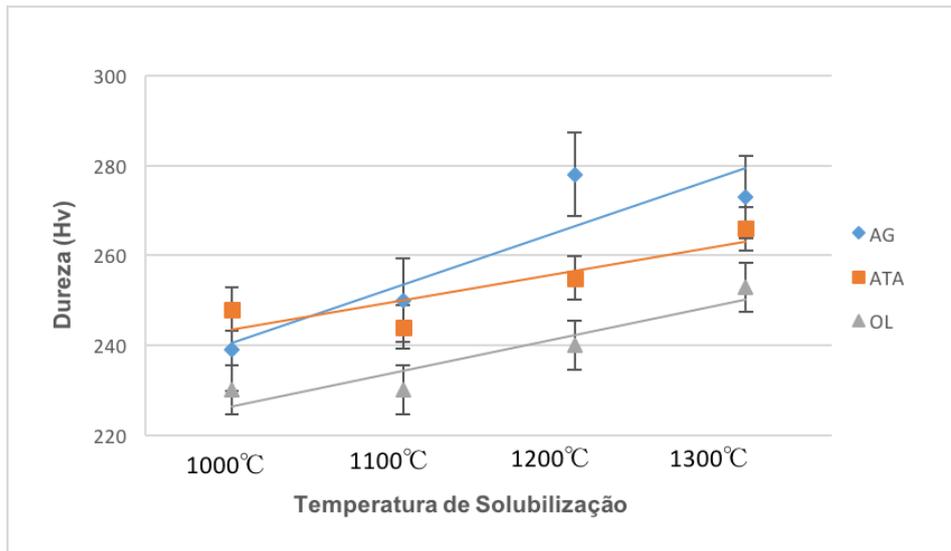
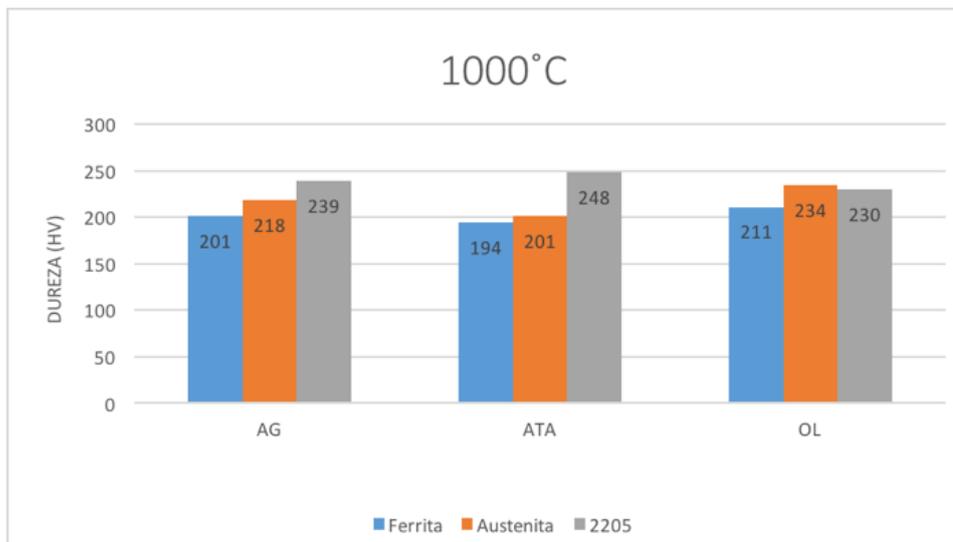
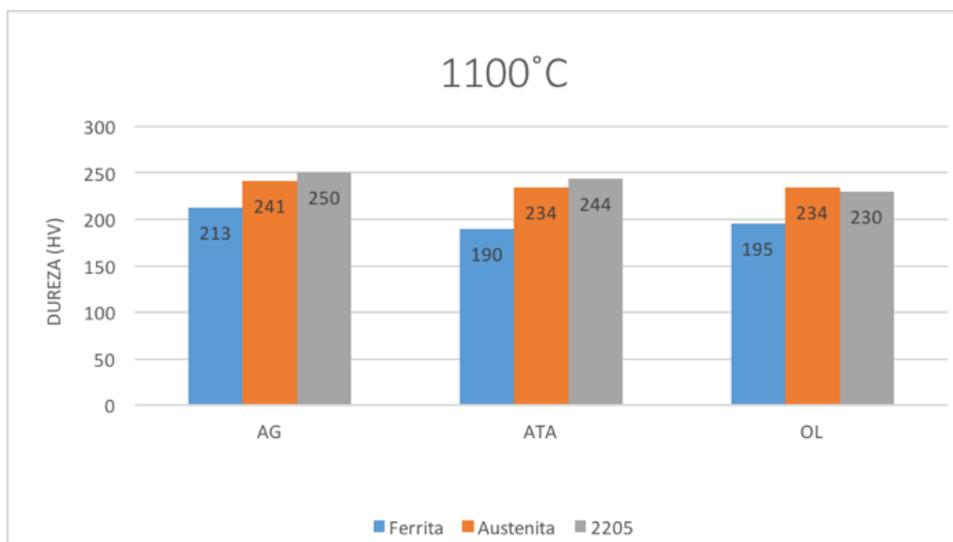


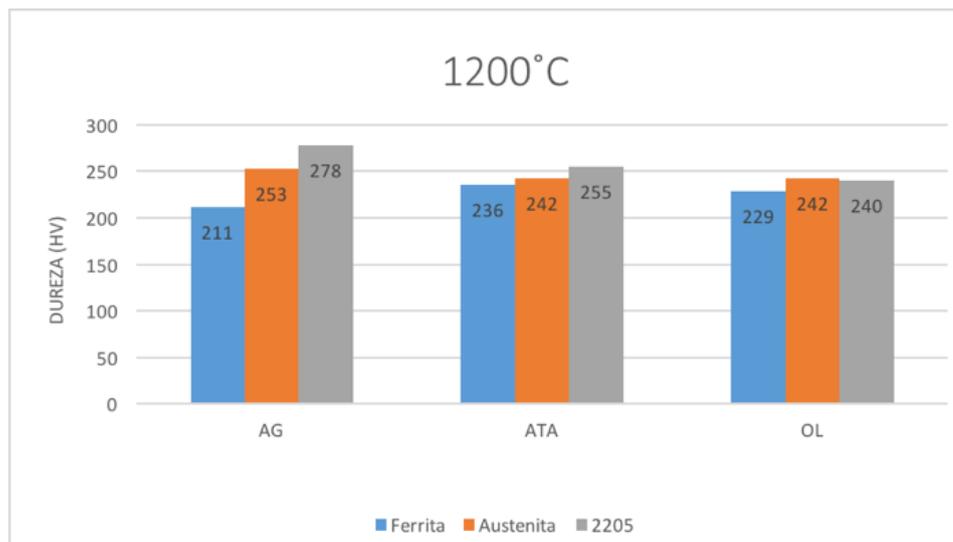
Figura 6.22: Dureza x Temperatura de Solubilização para o aço duplex UNS S31803 sob diferentes taxas de resfriamento.



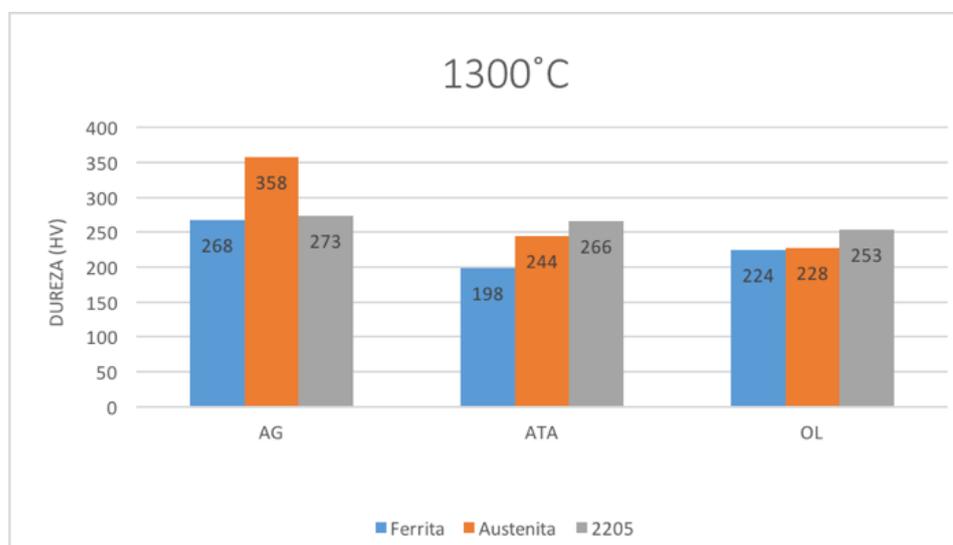
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.23: Medidas de microdureza das fases ferrita e austenita e da interface δ/γ após diferentes tratamentos térmicos.

As medidas de microdureza da ferrita e da austenita revelam que a austenita apresenta uma maior dureza em relação a ferrita. Ao se fazer uma análise da microdureza juntamente com a análise microestrutural reforça-se a suposição do aumento na dureza observados nos tratamentos a 1200 e 1300°C estar relacionado com a presença de possíveis precipitados de nitretos de cromo, pois percebe-se um aumento da dureza nessas faixas principalmente na fase ferrita.

Ao se avaliar ainda a influência da taxa de resfriamento observa-se que a cada temperatura de solubilização aplicada, a redução na velocidade de resfriamento associada ao meio provoca um aumento no tempo de exposição do aço na faixa de formação da austenita ($t_{12/8}$), induzindo a uma redução da

dureza. Esta relação pode ser vista na figura 6.24.

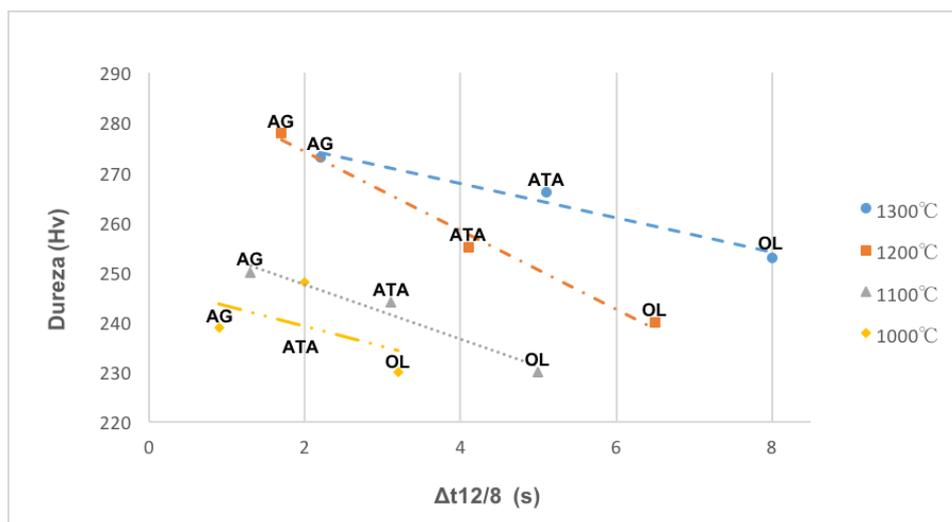


Figura 6.24: Dureza x $\Delta t_{12/8}$ para o aço duplex UNS S31803 sob diferentes meios de resfriamentos.

Fazendo uma correlação desta análise com as figuras 5.5, 5.6 e 5.7, pode-se concluir que a queda na dureza, com o aumento no tempo de exposição a faixa de interesse, pode ser explicada pelo crescimento de grão das fases presentes, pois este crescimento de grão reduz a área de contornos de grão, reduzindo a restrição ao movimento das discordâncias.

A relação entre o aumento da dureza e a redução no alongamento (Al), observado no aço em estudo sob diferentes condições de tratamento, é apresentada na figura 6.25.

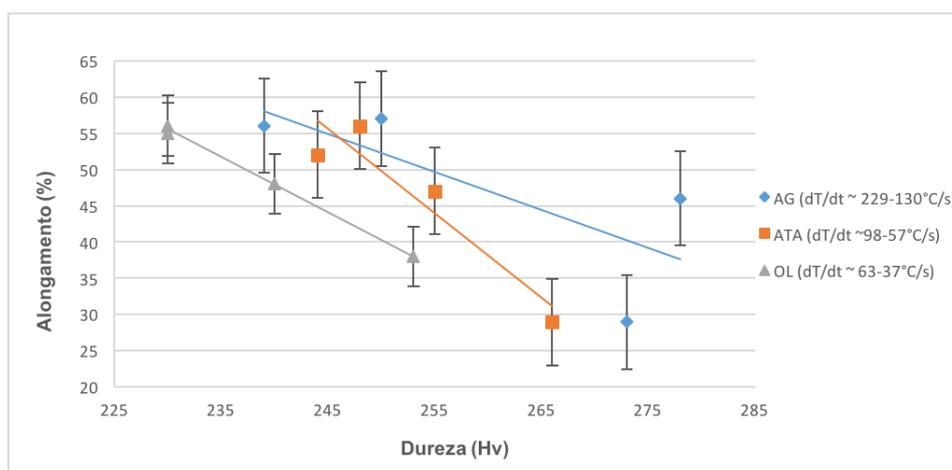


Figura 6.25: Alongamento x dureza para o aço duplex UNS S31803 sob diferentes condições de tratamento térmico.

A correlação entre as propriedades mecânicas alongamento x dureza do aço UNS S31803 confirmam a relação inversa da dureza com a ductilidade no aço, ou seja, observamos redução na propriedade de ductilidade (alongamento

(%) do aço com o aumento das durezas médias, indicando que o aumento na dureza aumenta a restrição ao movimento das discordâncias causando encruamento do material. Essa relação também foi encontrada por (Silva, 2013) em um estudo sobre os mecanismos de endurecimento de um aço de baixa liga.

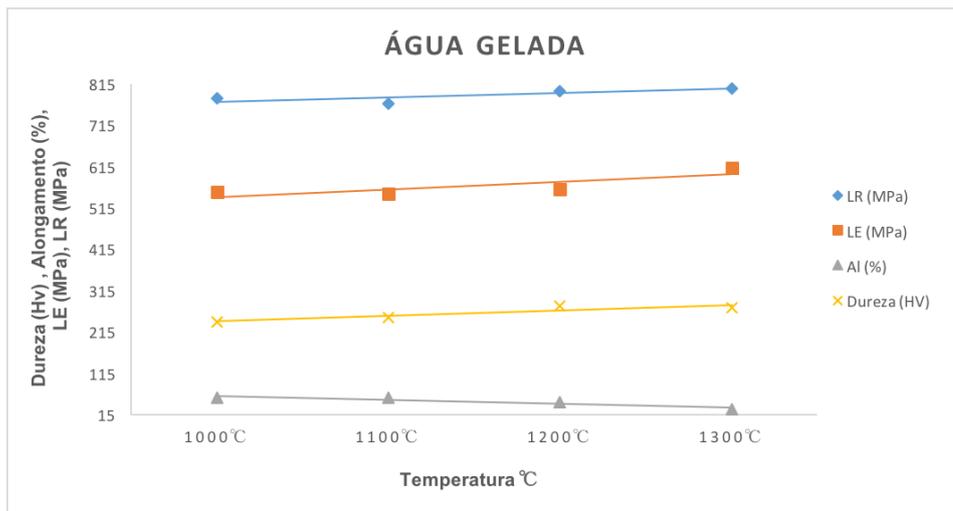
A figura 6.26 apresenta a relação entre todas as propriedades mecânicas avaliadas neste estudo para cada meio de resfriamento.

Observa-se nas relações entre as propriedades mecânicas apresentadas que os limites de resistência e escoamento (LR e LE), assim como a dureza, aumentaram com o aumento da taxa de resfriamento. Enquanto foi observado redução na ductilidade do material, pois houve queda no percentual de alongamento.

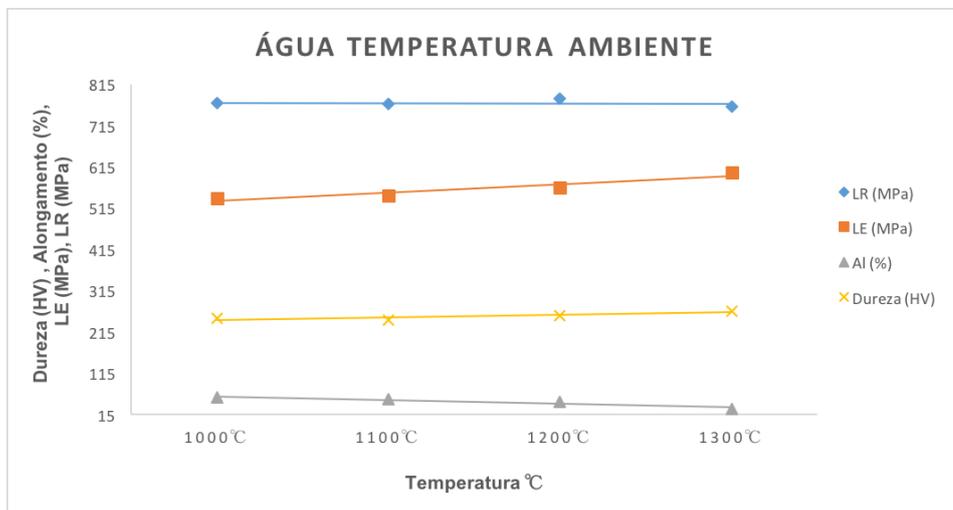
Assim, é possível supor que houve redução na tenacidade do aço com o aumento da taxa de resfriamento. Apesar de não ter sido feito ensaios mecânicos que avaliem essa propriedade neste estudo, segundo (Koike et al., 2006), a tenacidade está diretamente relacionada com a ductilidade, ou seja, quanto maior a ductilidade do material, maior a energia absorvida ao impacto. Portanto, pode-se sugerir que a redução na ductilidade observada neste estudo pode significar que ocorreria redução na tenacidade do aço UNS S31803 com o aumento da taxa de resfriamento.

As propriedades do aço UNS S31803 obtidas com as diferentes taxas de resfriamento aplicadas neste estudo estão dentro do critério de aceitação especificados na norma ASTM A240-2015.

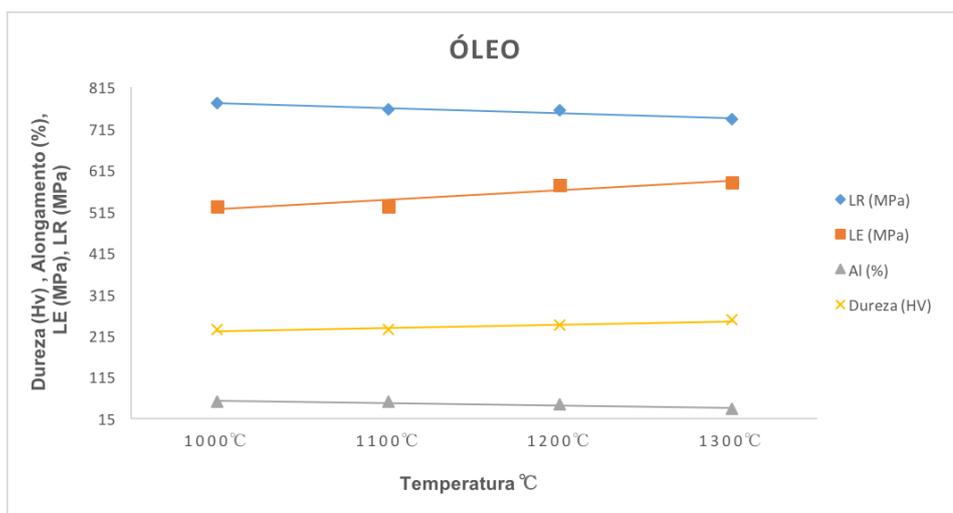
Os tratamentos térmicos a 1200 e 1300°C resultaram em uma variação mais significativa da fração volumétrica de fases, independente da taxa de resfriamento aplicada, a qual se refletiu nas propriedades mecânicas do aço em estudo. Nestas condições o aço UNS S31803 apresentou queda no potencial de encruamento, resultando em aumento de dureza e redução da ductilidade.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.26: Relação entre as propriedades mecânicas obtidas no aço duplex UNS S31803 após resfriamento em: (a) água gelada ($d\Delta T/dt \sim 229 - 130^\circ C/s$), (b) água na temperatura ambiente ($d\Delta T/dt \sim 98 - 57^\circ C/s$) e (c) óleo ($d\Delta T/dt \sim 63 - 37^\circ C/s$).

7

Conclusão

Os resultados obtidos em função da aplicação dos diferentes ciclos térmicos ao aço UNS S31803 a partir das temperaturas de 1000, 1100, 1200 e 1300°C permitem as seguintes conclusões.

1. Para todas as condições estudadas o aço UNS S31803 apresentou propriedades como limite de resistência (LR), limite de escoamento (LE), dureza (Hv) e alongamento (Al%) dentro dos critérios de aceitação especificados na norma ASTM A240-2015.
2. Foi observado, em todas as condições avaliadas, tendência ao crescimento de grão com o aumento da temperatura de solubilização.
3. O aço UNS S31803 não apresentou, considerando o desvio padrão da contagem de fases, variações significativas na fração volumétrica quando solubilizado a 1000 e 1100°C sob diferentes taxas de resfriamento. Estes resultados indicam que para um tempo de solubilização de 15 minutos entre 1000 e 1100°C, não há influência da taxa de resfriamento dos meios (AG (entre 130 e 158°C/s), ATA (entre 57 e 70°C/s) e OL (entre 37 e 44°C/s)) na variação da fração volumétrica das fases presentes.
4. As temperaturas de solubilização a 1200 e 1300°C, resultaram em uma variação significativa da fração volumétrica de fases, favorecendo a maior fração de ferrita, independente da taxa de resfriamento aplicada, o qual se refletiu nas propriedades mecânicas resultando em aumento do LR, LE e dureza e redução na ductilidade e potencial de encruamento do aço UNS S31803 em estudo.
5. Nas condições de solubilização a 1200 e 1300°C foi observado a presença de finos precipitados de nitretos de cromo (Cr_2N) nos grãos da matriz ferrítica. A presença desses precipitados é proporcional ao aumento da temperatura de solubilização e da taxa de resfriamento.
6. As fases intermetálicas secundárias sigma- σ e chi- χ não foram identificadas em nenhuma das condições estudadas nessa dissertação.
7. O aço UNS S31803 não apresentou, assim como observado na avaliação microestrutural, variações significativas no comportamento mecânico

quando solubilizado a 1000 e 1100°C sob as diferentes condições de resfriamento.

8. Nas condições de solubilização a 1200 e 1300°C verificou-se queda na relação LR/LE do aço UNS S31803, resultando em aumento de dureza e redução na ductilidade e tenacidade do material com o aumento da taxa de resfriamento.
9. A partir das condições avaliadas nesta dissertação, indica-se como melhor condição para soldagem, aportes térmicos cuja temperatura de pico durante a soldagem permaneça entre 1000 e 1100°C.

8

Sugestões para Trabalhos Futuros

- Fazer um estudo de identificação dos precipitados Cr_2N por caracterização no MET.
- Estudar a relação entre a precipitação na matriz δ e nas interfaces δ/γ em função de variações nas taxas de resfriamento.
- Analisar a relação da taxa de resfriamento com a tenacidade e resistência à corrosão do aço UNS S31803.
- Avaliar a influência da precipitação de Cr_2N na tenacidade e resistência à corrosão deste material.
- Realizar uma simulação térmica, com as mesmas taxas de resfriamento utilizadas nos tratamentos térmicos, comparando os resultados obtidos experimentalmente com os resultados obtidos por simulação da ZTA na Gleeble.
- Determinar a susceptibilidade a corrosão por cloreto em função da diferença de fração volumétrica de fases.

9

Referências bibliográficas

ALVAREZ, T. R. et al. Influência da temperatura interpasse nas propriedades do aço inoxidável duplex durante a soldagem pelo processo a arco submerso. **Soldagem Inspeção**, scielo, v. 19, p. 114 – 124, 06 2014. ISSN 0104-9224.

ANDIA, J. L. M. **Caracterização Microestrutural, Mecânica e Simulação Física da ZTA em Aço API X80**. Dissertação (Mestrado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2012.

ARAÚJO, D. B. de. **Metodologia para Uso de Simulação Física no Estudo da ZAC e na Obtenção de Diagramas CCT para Soldagem**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Uberlândia, 2008.

ARTHUSO, E. C. M. **Influencia da taxa de deformacao e da temperatura na ductilidade a quente do aço inoxidavel duplex UNS S32304**. Dissertação (Dissetação de Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, Maio 2013.

ASSIS, K. S. de. **Aspectos metalurgicos e susceptibilidade a corrosao localizada do aço inoxidavel superduplex UNS S32760**. Dissertação (Dissetação de Mestrado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Setembro 2011.

BETTINI, E. et al. Study of corrosion behavior of a 2507 super duplex stainless steel: Influence of quenched-in and isothermal nitrides. **International Journal of Electrochemecial Science**, v. 9, n. Issue 1, p. 61–80, January 2014.

BRADSHAW, R.; COTTIS, R. Development and control of welding procedures for duplex stainless steels. **Welding and Metal Fabrication**, p. 5, April 1993.

CALLISTER, J. W. D. (Ed.). **Materials science and engineering : an introduction**. [S.l.]: John Wiley Sons, 2007.

CERVO, R. **Experimental and Numerical Analyses of Welding and Heat Treatment of Duplex Stainless Steels**. Tese (PhD work) — Università degli Studi di Padova, February 2010.

CHAN, K. W.; TJONG, S. C. Simulation of the precipitation of sigma phase in duplex stainless. **Metallurgical and Materials Transactions**, p. 2477–2484, 1997.

CHAN, K. W.; TJONG, S. C. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels. **Materials**, p. 5268–5304, 2014.

CHARLES, J. Duplex stainless steels, a review after dss'07 in grado. **Revue de Métallurgie**, v. 105, n. 17, p. 155–171, 03 2008.

CHEN, T.; WENG, K.; YANG, J. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**, n. A338, p. 259–270, 2002.

CHEN, T.; YANG, J. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 311, n. 1–2, p. 28 – 41, 2001. ISSN 0921-5093.

CHEONG, L. P. **Phase Transformation in 25% Cr 6% Ni Duplex Stainless Steel**. Dissertação (Graduação) — City University of Hong Kong, 2009.

CHIU, L.; HSIEH, W.; WU, C. Cooling rate effect on vacuum brazed joint properties for 2205 duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**, v. 354, n. 1–2, p. 82 – 91, 2003. ISSN 0921-5093.

CRONEMBERGER, M. E. R. et al. Investigation of microstructural changes after solution annealing treatment in a duplex stainless steel. **Materials Science Forum**, v. 775-776, p. 124–129, January 2014.

EBRAHIMI, N. et al. Correlation between critical pitting temperature and degree of sensitisation on alloy 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 53, n. 2, p. 637–644, 2011.

ELMER, J.; PALMER, T.; SPECHT, E. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron x-ray diffraction. **Materials Science and Engineering A**, January 2007.

FEDELE, R.; BRANDI, S. D.; LEBRÃO, S. G. Soldagem multipasse do aço inoxidável duplex uns s31803 por eletrodo revestido. **XXV CONSOLDA Congresso Nacional de Soldagem**, p. 11, 1999.

FERRO, P.; TIZIANI, A.; BONOLLO, F. Influence of induction and furnace postweld heat treatment on corrosion properties of SAF 2205 (UNS S31803). **Welding Research Journal**, v. 87, p. 9, December 2008.

FUJII, H. et al. Effect of heat-treatment on localized corrosion behavior of duplex stainless steels in 3.5 **Journal of Materials Science and Engineering**, p. 8, December 2011.

GHOSH, S.; MONDAL, S. High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel. **MATERIALS CHARACTERIZATION**, n. 59, p. 1776–1783, April 2008.

GIRALDO, C. P. S. **Precipitação de Fases Intermetálicas na Zona Afetada pelo Calor de Temperatura Baixa (ZACTB) na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex**. Dissertação (Mestrado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2001.

GRUBERT, R. D. B. **Análise de Falha de Proposta para Procedimento de Fabricação e Reparo de Defletor de Vaso de Pressão Confeccionado em Aço Inoxidável Duplex**. Dissertação (Graduação) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Junho 2010.

GUNNN, R. N. (Ed.). **Duplex Stainless Steels: microstructure, properties and applications**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2003.

HERTZMAN, S.; BROLUND, B.; FERREIRA, P. J. An experimental and theoretical study of heat-affected zone austenite reformation in three duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28, n. 2, p. 277–285, 1997.

HOLLOWAY, G. Effective welding of duplex superduplex stainless steels. **Metrode Welding Consumables**, p. 7, October 2003.

KARLSSON, L. Welding duplex stainless steels — a review of current recommendations. **Welding in the World**, v. 56, n. 5-6, p. 65–76, 2012.

KING, F. Technical Report - N. QRS-1384C-R1, **Corrosion Resistance of Austenitic and Duplex Stainless Steels in Environments Related to UK Geological Disposal**. April 2009.

KOIKE, T. A. et al. A influência da microestrutura da tenacidade à fratura dinâmica aparente do aço ABNT 4340. **17°CBEICIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciencia dos Materiais**, 2006.

KOTECKI, D. J. Some pitfalls in welding of duplex stainless steels. **Soldagem Inspeção**, scielo, v. 15, p. 336 – 343, 12 2010. ISSN 0104-9224.

LAI, J. K. L.; LO, K. H.; SHEK, C. H. (Ed.). **Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments**. [S.l.]: Bentham Science, 2012.

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

LILJAS, M. 80 years with duplex steels, a historic review and prospects for the future. **6th European Stainless Steel Conference**, p. 535–540, 2008. Reviews - Outokumpu Stainless AB, Sweden.

LIU, H.-Y.; HSIEH, R.-I.; TSAI, W.-T. Microstructure and stress corrosion cracking in simulated heat-affected zones of duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 44, n. 12, p. 2841 – 2856, 2002. ISSN 0010-938X.

LIPPOLD, J. C.; KOTECK, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. [S.I.]: Wiley-Interscience, 2005. ISBN 9780471473794.

LO, K.; SHEK, C.; LAI, J. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 65, n. 4–6, p. 39 – 104, 2009. ISSN 0927-796X.

LONDOÑO, A. J. R. **Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e Fase Sigma por Simulação Térmica da Zona Afetada pelo Calor na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex**. Dissertação (Mestrado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1997.

LOUREIRO, J. P. **Caracterização do Aço Inoxidável Duplex UNS S31803 pela Técnica Não Destrutiva de Correntes Parasitas Pulsadas**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

MAGALHÃES, M. **Efeito de pequena fração volumétrica de fase sigma na corrosão por pite do aço inoxidável UNS S31803**. 2005. Trabalho de iniciação científica - UniFEI.

MESSER, B.; WRIGHT, A. Duplex stainless steel welding best practices. **Stainless Steel World**, November 2007.

MICHALSKA, J.; CHMIELA, B. Phase analysis in duplex stainless steel: comparison of EBSD and quantitative metallography methods. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 55, n. 1, 2014.

MODENESI, P. J. **Soldabilidade dos Aços Transformáveis**. Março 2004. Universidade Federal de Minas Gerais.

MODENESI, P. J.; MARQUES, P. V.; SANTOS, D. B. **Introdução à Metalurgia da Soldagem**. Janeiro 2012. Universidade Federal de Minas Gerais.

MORALES, E. M. **Significance of the ratio of tensile strength to yield stress (TS/YS) of reinforced bars**. EM2A Partners Co.

MUTHUPANDI, V. et al. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering: A**, v. 358, n. 1–2, p. 9 – 16, 2003. ISSN 0921-5093.

NELSON, D. E.; III, V. A. B.; LIPPOLD, J. C. An investigation of weld hot cracking in duplex stainless steels. **WELDING RESEARCH SUPPLEMENT**, August 1987.

NOBLE, D. Selection of wrought duplex stainless steels. welding, brazing and soldering. **USA: ASM International**, v. 6, p. 471–481, 1993.

NOWACKI, J.; ŁUKOJC, A. Microstructural transformations of heat affected zones in duplex steel welded joints. **Materials Characterization**, v. 56, n. 4–5, p. 436 – 441, 2006. ISSN 1044-5803.

NUNES, E. B. et al. Efeito da energia de soldagem sobre a microestrutura e propriedades mecânicas da zona afetada pelo calor de juntas de aço inoxidável duplex. **Soldagem Inspeção**, scielo, v. 16, p. 223 – 231, 09 2011. ISSN 0104-9224.

OLIVEIRA, R. G. **Produção e Reciclagem de Aços Inoxidáveis**. Dissertação (Graduação) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

PALMER, T. et al. Characterization of low temperature ferrite/austenite transformations in the heat affected zone of 2205 duplex stainless steel arc welds. **The Minerals, Metals Materials Society**, p. 16, 2003.

PALMER, T. et al. Investigation of the kinetics of the ferrite-austenite phase transformation in the haz of a 2205 duplex stainless steel weldment. **6th International Conference on Trends in Welding Research**, p. 8, April 2002.

PARDAL, J. M. et al. Caracterização e avaliação da resistência à corrosão na soldagem de tubulação de aço inoxidável duplex uns s31803 pelo processo a arco submerso caracterização e avaliação da resistência à corrosão na soldagem de tubulação de aço inoxidável duplex uns s31803 pelo processo a arco submerso. **Soldagem Inspeção**, scielo, v. 16, p. 310 – 321, 12 2011. ISSN 0104-9224.

PAVLINA, E.; TYNE, C. V. Correlation of yield strength and tensile strength with hardness for steels. **Journal of Materials Engineering and Performance**, November 2008.

PEREIRA, P. A. de S. **Efeito da Energia de Soldagem na Microestrutura de um Aço Inoxidável Duplex e Superduplex**. Dissertação (Dissertação de

Mestrado) — Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Julho 2009.

PÉREZ, A. F. M. **Solid State Phase Transformations in Advanced Steels**. Tese (Doctoral Thesis) — Università Degli Studi Di Padova, Janeiro 2013.

PETTERSSON, C.-O.; FAGER, S.-Å. Welding practice for the sandvik duplex stainless steels saf 2304, saf 2205 and saf 2507. **AB Sandvik Steel**, n. S-91-57-ENG,, p. 15, April 1994.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, n. 58, p. 65–71, 2007.

POORHAYDARI, K.; PATCHETT, B. M.; IVEY, D. G. Estimation of cooling rate in the welding of plates with intermediate thickness. **SUPPLEMENT TO THE WELDING JOURNAL**, p. 7, October 2005.

PRACTICAL Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels. 2. ed. [S.l.]: BPR Publishers, 2009. ISBN 9781907470004.

PRAJAPATI, V. K.; PRAJAPATI, S. A review on pre and post heating analysis and optimization with mig welding parameters on hot rolled structure steel. **International Journal of Software and Hardware Research in Engineering**, v. 2, n. Issue 8, p. 4, August 2014.

RENTON, N. C.; DEANS, W. F.; BAKER, M. J. Super-duplex stainless steel: A case study of incorporating anisotropic material properties into reliability assessments. **3rd International ASRANet Colloquium**, p. 16, July 2006.

ROSSO, M.; PETER, I.; SUANI, D. About heat treatment and properties of duplex stainless steels. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 59, n. 1, p. 26–36, 2013.

RUSSELL, S. W.; LUNDIN, C. D. **The Development of Qualification Standards for Cast Duplex Stainless Steel**. September 2005. U. S. DEPARTMENT OF ENERGY. Final report - Vol.2.

SANTOS, D. C. dos. **Estudo das Transformações de Fase Isotérmicas do Aço UNS S31803 Envelhecido entre 700 °C e 950 °C**. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2013.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Revista Escola de Minas**, scielo, v. 60, p. 175 – 181, 03 2007. ISSN 0370-4467.

SIEURIN, H. **Fracture toughness properties of duplex stainless steels Fracture toughness properties of duplex stainless steels**. Tese (Doctoral Thesis) — Royal Institute of Technology, May 2006.

SIEURIN, H.; SANDSTRO, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering**, n. A444, p. 271–276, 2007.

SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering: A**, v. 418, n. 1–2, p. 250 – 256, 2006. ISSN 0921-5093.

SILVA, R. de A. **Influência dos parâmetros de curvamento a quente por indução de alta frequência e revenimento posterior sobre os mecanismos de endurecimento de tubo de aço API 5L X80**. Tese (Tese de Doutorado) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Dezembro 2013.

SILVA, R. F. da. **Caracterização da zona termicamente afetada de aço produzido via resfriamento acelerado**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Minas Gerais, 2010.

SILVA, T. I. **Avaliação Microestrutural de Juntas Soldadas de Aço Inoxidável Superduplex**. Dissertação (Graduação) — Instituto Militar de Engenharia, November 2013.

SMUK, O. **Microstructure and Properties of Modern P/M Super Duplex Stainless Steels**. Tese (Doctoral Thesis) — Royal Institute of Technology, May 2004.

SOUZA, J. P. B. de et al. Análise da Resistência à Corrosão por Pite em Soldas de Reparo pelo Processo TIG em Aço Inoxidável Superduplex UNS S32750. **Soldagem Inspeção**, p. 104–113, 2011.

SOUZA, L. R. de. **Efeitos do curvamento por indução eletromagnética nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de tubos de aço inoxidável duplex UNS S31803**. Dissertação (Mestrado) — Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, 2015.

STAINLESS, O. H. P. **Duplex Stainless Steel**. September 2004. Datasheet.

STAINLESS, O. H. P. **2205 Code Plus Two® UNS S32205, S31803**. October 2013. Datasheet-2205.

TERASAKI, T.; GOOCH, T. G. Prediction of cooling time for ferrite-austenite transformation in duplex stainless steel. **ISIJ International**, v. 35, n. 10, p. 1272–1276, 1995.

TOPOLSKA, S.; ŁABANOWSKI, J. Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 36, n. 2, p. 142–149, October 2009.

VASCONCELLOS, P. I. G. de. **Soldagem em Campo de Tubos de Aço Inox Duplex e Superduplex**. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Novembro 2008.

VASCONCELLOS, P. I. G. de; ROSENTHAL, R.; PARANHOS, R. P. da R. Estudo da soldagem de tubos de aço inoxidável duplex e superduplex na posição 5g. **Soldagem Inspeção**, sciELO, v. 15, p. 191 – 199, 09 2010. ISSN 0104-9224.

VIJAYALAKSHMI, K.; MUTHUPANDO, V.; JAYACHITIRAYACHITRA, R. Influence of heat treatment on the microstructure, ultrasonic attenuation and hardness of saf 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**, p. 447–451, 2011.

YANG, Y. et al. Effect of a brief post-weld heat treatment on the microstructure evolution and pitting corrosion of laser beam welded UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 65, p. 472 – 480, 2012. ISSN 0010-938X.

YANG, Y. et al. The effect of large heat input on the microstructure and corrosion behaviour of simulated heat affected zone in 2205 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 53, n. 11, p. 3756 – 3763, 2011. ISSN 0010-938X.