

EVELIN BARBOSA DE MÉLO

**INVESTIGAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE DO AÇO UNS S31803
ENTRE 300°C E 650°C**

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Centro Universitário da FEI para
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Mecânica, orientada pelo
Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2010



Centro Universitário da FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGE- 10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: Evelin Barbosa de Mélo

Matrícula: 208.101-6

Título do Trabalho: Investigação das transformações de fase do aço UNS S31803 entre 300°C e 650°C.

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Data da realização da defesa: 4 / maio / 2010

A Banca Julgadora abaixo-assinada atribuiu ao aluno o seguinte:

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 04/ maio 2010.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Ass.: _____

Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin

Ass.: _____

Profª. Drª. Neusa Alonso Falleiros

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

À minha família, em especial ao meu esposo
Drumond de Mélo...

AGRADECIMENTOS

Ao meu esposo Drumond, pelo apoio incondicional, carinho e compreensão.

Aos meus pais, Rui e Rosa, e ao meu irmão, Franklin, pelo incentivo em todos os momentos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelo estímulo e amizade.

Aos meus amigos, em especial à Daniella Caluscio dos Santos e Pablo Andrés Riveros Muñoz pela paciência e companheirismo.

Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM-FEI) e ao Centro de Laboratórios Químicos (CLQ-FEI) pelo auxílio nas atividades experimentais.

Aos técnicos do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM-FEI), em especial aos Srs. Antônio M. Mirom, Daniel Barduzzi, Fabrizio Piedade, Geleci Ribeiro, Gustavo Estrela e Vlamir Anaia pelo auxílio na parte experimental.

Ao Instituto de Pesquisas Industriais (IPEI), em especial ao Sr. Airton Morassi, pelo apoio na parte experimental.

Ao PMT da Escola Politécnica da USP (EPUSP), em especial ao Prof. Dr. André Paulo Tschiptschin e a Vinicius Freire Elias, por terem gentilmente nos proporcionado a realização de análises em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Ao Centro Universitário da FEI pelo incentivo à pesquisa e concessão de bolsa de estudo.

Ao Programa de Suporte à Pós-Graduação de Instituições de Ensino Particulares (PROSUP) da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa de estudo.

E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho procurou estudar as transformações de fase que podem ocorrer no aço UNS S31803 entre 300°C e 650°C, já que para este intervalo de temperaturas não há detalhes das possíveis transformações de fase. O trabalho realizado permite concluir que o envelhecimento do aço em estudo nas temperaturas de 350°C, 400°C, 450°C e 475°C leva a um aumento da microdureza global e da fase ferrita do material em função do tempo de envelhecimento, que está provavelmente relacionado à formação de fase α' . De maneira semelhante, devido à ausência de indícios da formação de fases intermetálicas como chi e sigma, o aumento da microdureza global e da fase ferrita, observado no início do envelhecimento a 500°C, 550°C e 600°C, também deve estar relacionado à formação de fase α' . Verificaram-se, também, indícios indiretos de nucleação heterogênea nas amostras envelhecidas entre 450°C e 600°C, relacionados à provável formação de fase α' , o que reforça a possibilidade do mecanismo de formação de fase α' ser o de nucleação e crescimento. Além disso, no início do envelhecimento entre 500°C e 650°C foi observado um aumento na fração de austenita em conjunto a uma redução da fração de ferrita, indicando a formação de austenita a partir da ferrita, que pode ser denominada austenita de reequilíbrio. Constatou-se, através de análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra envelhecida a 650°C por 360h, que além das fases ferrita e austenita também há a formação intergranular de nitretos de cromo e de fases intermetálicas, como sigma e chi. Assim, entre 500°C e 650°C, a formação de fases ricas em cromo e molibdênio, como as fases sigma e chi, foi tratada de forma simplificada como a formação de fase intermetálica. Já nas temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C e 650°C observou-se que o provável mecanismo de formação de fase intermetálica é o de nucleação e crescimento a partir da ferrita, que pode ocorrer homogênea ou heterogeneamente. Constatou-se, também, nas amostras envelhecidas entre 300°C e 650°C um aumento na microdureza da fase austenita, que pode ter sido causado tanto pela formação de fase G quanto pela formação de nitretos de cromo.

Palavras chave: aço inoxidável duplex, fase alfa linha, fase sigma.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the possible phase transformations that may occur in duplex stainless steel UNS S31803 during aging between 300°C and 650°C, as there are few details of the possible phase transformations in this temperature range. It was concluded that aging at 350°C, 400°C, 450°C and 475°C leads to a global microhardness and a ferrite phase microhardness increase, as a function of aging time, probably related to alpha prime phase formation. Similarly, considering the absence of intermetallic phases formation such as chi and sigma, the increase in global and ferrite phase microhardness, observed in the beginning of aging at 500°C, 550°C and 600°C, may also be related to alpha prime phase formation. It was observed, in the samples aged between 450°C and 600°C, indirect evidences of heterogeneous nucleation, possibly related to alpha prime formation, what reinforce the possibility of alpha prime formation be performed through a mechanism of nucleation and growth. Besides, in the beginning of aging between 500°C and 650°C, it was noticed an increase in austenite phase fraction meanwhile with a reduction in ferrite phase fraction, indicating the formation of austenite phase from ferrite phase, which can be called re-equilibrium austenite. Through scanning electron microscope (SEM), it was verified in the sample aged at 650°C for 360h that, besides ferrite and austenite phases, there is intergranular precipitation of chromium nitrides and intermetallic phases such as chi and sigma. So, between 500°C and 650°C, the formation of chromium and molybdenum rich phases, such as sigma and chi, was carried out in a simplified manner as intermetallic phase formation. Moreover, in the aging temperatures of 500°C, 550°C, 600°C and 650°C it was verified that probably the mechanism involved in the intermetallic phase formation is nucleation and growth from ferrite, which may be homogeneous or heterogeneous. In addition, in the samples aged between 300°C and 650°C it was observed an increase in austenite phase microhardness, which may be related to G phase formation or chromium nitride formation.

Key words: duplex stainless steel, alpha prime phase, sigma phase.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. Diagrama de Fases Binário Fe-Cr, obtido através da base de dados TCBIN do software Thermo-Calc®	21
FIGURA 2.2. Diagrama de fase esquemático, mostrando um domo de miscibilidade (a) e curvas de energia livre acima (b) e abaixo (c) da temperatura crítica. No domo de miscibilidade, a região do espinodal químico é responsável pela decomposição espinodal; fora desta região ocorre nucleação e crescimento.....	22
FIGURA 2.3. Curva de energia livre na temperatura T_1 de uma liga X_c localizada na região do espinodal químico.....	23
FIGURA 2.4. Perfil esquemático de composições ao longo do tempo numa liga resfriada dentro da região do espinodal químico.....	24
FIGURA 2.5. Diagrama de fase esquemático, mostrando num domo de miscibilidade uma liga fora da região do espinodal químico, onde ocorre nucleação e crescimento (a), além da curva de energia livre (b) abaixo da temperatura crítica (T_c).....	25
FIGURA 2.6. Perfil esquemático de composições ao longo do tempo para uma liga localizada fora da região do espinodal químico (composição X_n na Figura 2.5).	27
FIGURA 2.7. Gráfico de energia livre em função de fração mássica de ferro, na temperatura de 475°C, para um sistema binário Fe-Cr. Os dados foram obtidos através da base de dados TCBIN do software Thermo-Calc®	28
FIGURA 2.8. Detalhe do domo de miscibilidade do diagrama binário Fe-Cr, mostrando os limites do espinodal químico.....	29
FIGURA 2.9. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 475°C de um aço inoxidável dúplex UNS S31803.	31
FIGURA 2.10. Efeito do envelhecimento térmico na dureza Rockwell C do aço inoxidável dúplex SAF 2205, envelhecido entre 400°C e 500°C.	32
FIGURA 2.11. Efeito do envelhecimento térmico na microdureza Vickers (carga de 0,01kgf) da ferrita e da austenita, para temperaturas de envelhecimento de 475°C e 500°C (a) e impressão de microdureza Vickers (carga de 0,01kgf) das fases ferrita e austenita da amostra envelhecida a 475°C por 8h.....	32
FIGURA 2.12. Morfologia da microestrutura de um aço inoxidável dúplex 2205 envelhecido a 475°C por diferentes intervalos de tempo: (a) 2h; (b) 4h; (c) 8h; (d) 16h; (e) 32h; (f) 64h...	33

FIGURA 2.13. Diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) do aço inoxidável dúplex SAF 2205.....	36
FIGURA 2.14. Microscopia eletrônica de varredura das fases chi e sigma no aço UNS S31803 envelhecido a 700°C por 2h seguido de resfriamento em água.....	37
FIGURA 2.15. Diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) da fase sigma para o aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205).	38
FIGURA 2.16. Morfologia de precipitação da fase sigma em relação às diferentes temperaturas de tratamento térmico; (a) 950°C, (b) 850°C e (c) 750°C.	39
FIGURA 4.1. Microestrutura da amostra solubilizada. (a) Ataque de Behara modificado, mostrando a ferrita (escura) e austenita (cinza); (b) Ataque de ácido oxálico.	44
FIGURA 4.2. Microestrutura da amostra envelhecida a 350°C por 360h. Ferrita (escura) e austenita (cinza). Ataque: Behara modificado.....	46
FIGURA 4.3. Microestrutura da amostra envelhecida a 400°C por 360h. Ferrita (escura) e austenita (cinza). Ataque: Behara modificado.....	46
FIGURA 4.4. Microestrutura da amostra envelhecida a 475°C por 360h. Ferrita (escura) e austenita (cinza). Ataque: Behara modificado.....	47
FIGURA 4.5. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 300°C. Ataque: ácido oxálico.....	47
FIGURA 4.6. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 300°C. Ataque: ácido oxálico.	48
FIGURA 4.7. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 300°C. Ataque: ácido oxálico.	48
FIGURA 4.8. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 350°C. Ataque: ácido oxálico.....	49
FIGURA 4.9. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 350°C. Ataque: ácido oxálico.	49
FIGURA 4.10. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 350°C. Ataque: ácido oxálico.	50
FIGURA 4.11. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 350°C. Ataque: ácido oxálico.	50
FIGURA 4.12. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 400°C. Ataque: ácido oxálico.....	51
FIGURA 4.13. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 400°C. Ataque: ácido oxálico.	51

FIGURA 4.14. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 400°C. Ataque: ácido oxálico.	52
FIGURA 4.15. Microestrutura da amostra envelhecida durante 36h a 400°C. Ataque: ácido oxálico.	52
FIGURA 4.16. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 400°C. Ataque: ácido oxálico.	53
FIGURA 4.17. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 400°C. Ataque: ácido oxálico.	53
FIGURA 4.18. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 450°C. Ataque: ácido oxálico.....	54
FIGURA 4.19. Microestrutura da amostra envelhecida durante 1h a 450°C. Ataque: ácido oxálico.	54
FIGURA 4.20. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 450°C. Ataque: ácido oxálico.	55
FIGURA 4.21. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 450°C. Ataque: ácido oxálico.	55
FIGURA 4.22. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 450°C. Ataque: ácido oxálico.	56
FIGURA 4.23. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 475°C. Ataque: ácido oxálico.....	56
FIGURA 4.24. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 475°C. Ataque: ácido oxálico.	57
FIGURA 4.25. Microestrutura da amostra envelhecida durante 36h a 475°C. Ataque: ácido oxálico.	57
FIGURA 4.26. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 475°C. Ataque: ácido oxálico.	58
FIGURA 4.27. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 475°C. Ataque: ácido oxálico.	58
FIGURA 4.28. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 500°C. Ataque: ácido oxálico.....	60
FIGURA 4.29. Microestrutura da amostra envelhecida durante 1h a 500°C. Ataque: ácido oxálico	60
FIGURA 4.30. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 500°C. Ataque: ácido oxálico	61

FIGURA 4.31. Microestrutura da amostra envelhecida durante 13h a 500°C. Ataque: ácido oxálico	61
FIGURA 4.32. Microestrutura da amostra envelhecida durante 25h a 500°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de KOH.	62
FIGURA 4.33. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 500°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde as setas indicam a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.	63
FIGURA 4.34. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 500°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.	64
FIGURA 4.35. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 550°C. Ataque: ácido oxálico.....	66
FIGURA 4.36. Microestrutura da amostra envelhecida durante 1h a 550°C. Ataque: ácido oxálico.	66
FIGURA 4.37. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 550°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio.	67
FIGURA 4.38. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 550°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde as setas indicam a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.	68
FIGURA 4.39. Microestrutura da amostra envelhecida durante 36h a 550°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.	69
FIGURA 4.40. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 550°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.	69
FIGURA 4.41. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 550°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.	70
FIGURA 4.42. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 600°C. Ataque: ácido oxálico.....	70
FIGURA 4.43. Microestrutura da amostra envelhecida durante 1h a 600°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde a seta indica a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.	71
FIGURA 4.44. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 600°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde as setas indicam a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.	72
FIGURA 4.45. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 600°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.	73

FIGURA 4.46. Microestrutura da amostra envelhecida durante 36h a 600°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.	73
FIGURA 4.47. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 600°C. (a) ataque de hidróxido de potássio, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. (b) ataque de Behara modificado, mostrando as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca).....	74
FIGURA 4.48. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 600°C. (a) ataque de hidróxido de potássio, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. (b) ataque de Behara modificado, mostrando as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca).....	75
FIGURA 4.49. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 650°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde as setas indicam a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.	77
FIGURA 4.50. Microestrutura da amostra envelhecida durante 1h a 650°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde as setas indicam a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.	78
FIGURA 4.51. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 650°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.	79
FIGURA 4.52. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 650°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.	79
FIGURA 4.53. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 650°C. (a) ataque de hidróxido de potássio, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. (b) ataque de Behara modificado, mostrando as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca).....	80
FIGURA 4.54. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 650°C. (a) ataque de hidróxido de potássio, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. (b) ataque de Behara modificado, mostrando as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca).....	81
FIGURA 4.55. Microdureza <i>Vickers</i> (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 300°C.....	82
FIGURA 4.56. Microdureza <i>Vickers</i> das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 300°C.	83
FIGURA 4.57. Microdureza <i>Vickers</i> (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 350°C.....	84

FIGURA 4.58. Microdureza <i>Vickers</i> das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 350°C.....	84
FIGURA 4.59. Microdureza <i>Vickers</i> (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 400°C.....	85
FIGURA 4.60. Microdureza <i>Vickers</i> das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 400°C.....	86
FIGURA 4.61. Microdureza <i>Vickers</i> (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 450°C.....	87
FIGURA 4.62. Microdureza <i>Vickers</i> das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 450°C.....	87
FIGURA 4.63. Microdureza <i>Vickers</i> (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 475°C.....	88
FIGURA 4.64. Microdureza <i>Vickers</i> das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 475°C.....	88
FIGURA 4.65. Impressão de microdureza <i>Vickers</i> das fases ferrita (a) e austenita (b), realizada com carga de 0,01kgf, na amostra envelhecida durante 20 minutos a 300°C.....	89
FIGURA 4.66. Representação esquemática da impressão de microdureza <i>Vickers</i> (a) e da profundidade da impressão (b).	90
FIGURA 4.67. Microdureza <i>Vickers</i> (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 500°C.....	92
FIGURA 4.68. Microdureza <i>Vickers</i> das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 500°C.....	92
FIGURA 4.69. Microdureza <i>Vickers</i> (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 550°C.....	93
FIGURA 4.70. Microdureza <i>Vickers</i> das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 550°C.....	93
FIGURA 4.71. Microdureza <i>Vickers</i> (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 600°C.....	94
FIGURA 4.72. Microdureza <i>Vickers</i> das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 600°C.....	95
FIGURA 4.73. Microdureza <i>Vickers</i> (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 650°C.....	96
FIGURA 4.74. Microdureza <i>Vickers</i> das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 650°C.....	96

FIGURA 4.75. Fração volumétrica de ferrita (%) em função do tempo de envelhecimento a 300°C.....	97
FIGURA 4.76. Fração volumétrica de ferrita (%) em função do tempo de envelhecimento a 350°C.....	98
FIGURA 4.77. Fração volumétrica de ferrita (%) em função do tempo de envelhecimento a 400°C.....	98
FIGURA 4.78. Fração volumétrica de ferrita (%) em função do tempo de envelhecimento a 450°C.....	99
FIGURA 4.79. Fração volumétrica de ferrita (%) em função do tempo de envelhecimento a 475°C.....	99
FIGURA 4.80. Fração volumétrica de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 500°C.....	100
FIGURA 4.81. Fração volumétrica de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 550°C.....	101
FIGURA 4.82. Fração volumétrica de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 600°C.....	102
FIGURA 4.83. Fração volumétrica de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 650°C.....	102
FIGURA 5.1. Microestrutura das amostras: (a) solubilizada; (b) envelhecida a 350°C por 360h; (c) envelhecida a 400°C por 360h; (d) envelhecida a 475°C por 360h. Ferrita (escura) e austenita (cinza). Ataque: Behara modificado.....	103
FIGURA 5.2. Amostra solubilizada (a) e amostras envelhecidas a 300°C por 360h (b), 350°C por 12h (c), 400°C por 360h (d), 450°C por 360h e 475°C por 360h (f). Ataque: ácido oxálico.	104
FIGURA 5.3. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida a 475°C por 360h. Ferrita (clara) e austenita.....	105
FIGURA 5.4. Gráfico comparativo da microdureza global (carga de 0,5kgf) das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C em função do tempo de envelhecimento.....	107
FIGURA 5.5. Gráfico comparativo da microdureza da fase ferrita (carga de 0,01kgf) das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C em função do tempo de envelhecimento.....	107
FIGURA 5.6. Gráfico comparativo da microdureza global (carga de 0,5kgf) das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C em função do tempo de envelhecimento.....	109
FIGURA 5.7. Gráfico comparativo da microdureza da fase ferrita (carga de 0,01kgf) das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C em função do tempo de envelhecimento.....	109

FIGURA 5.8. Tendência média dos valores de microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 475°C em função do tempo de envelhecimento.....	111
FIGURA 5.9. Tendência média dos valores de microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas entre 300°C e 450°C em função do tempo de envelhecimento.	112
FIGURA 5.10. Tendência média dos valores de microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 500°C, 550°C e 600°C em função do tempo de envelhecimento.	112
FIGURA 5.11. Fração volumétrica de ferrita, sigma e austenita em função do tempo de envelhecimento a 500°C. O trecho 1 mostra a formação de austenita de reequilíbrio, enquanto o trecho 2 indica a formação de fase sigma.....	114
FIGURA 5.12. Fração volumétrica de ferrita, sigma e austenita em função do tempo de envelhecimento a 550°C. O Trecho 1 mostra a formação de austenita de reequilíbrio, enquanto os Trechos 2 e 3 evidenciam a formação de fase sigma.	114
FIGURA 5.13. Fração volumétrica de ferrita, sigma e austenita em função do tempo de envelhecimento a 600°C. O Trecho 1 mostra a formação de austenita de reequilíbrio, enquanto os Trechos 2, 3 e 4 evidenciam a formação de fase sigma.	115
FIGURA 5.14. Fração volumétrica de ferrita, sigma e austenita em função do tempo de envelhecimento a 650°C. O Trecho 1 mostra a formação de austenita de reequilíbrio, enquanto o Trecho 2 evidencia a formação de fase sigma.	115
FIGURA 5.15. Amostra envelhecida a 650°C por 4h. (a) ataque de KOH, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque; (b) imagem de elétrons retroespalhados, mostrando as fases ferrita (cinza escuro), austenita (cinza mais claro) além da presença de fase rica em cromo e molibdênio (branca).....	117
FIGURA 5.16. Amostra envelhecida a 650°C por 12h. (a) ataque de KOH, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque; (b) imagem de elétrons retroespalhados, mostrando as fases ferrita (cinza escuro), austenita (cinza mais claro) além da presença de fase rica em cromo e molibdênio (branca).....	118
FIGURA 5.17. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida a 650°C por 360h. Verifica-se a presença das fases ferrita (cinza escuro), austenita (cinza intermediário), sigma (cinza claro) e chi (branca), além da presença de nitretos de cromo (pontos mais escuros).	119
FIGURA 5.18. Fração volumétrica de ferrita, austenita e fase intermetálica em função do tempo de envelhecimento a 500°C. Os dados apresentados correspondem ao Trecho 2 da Figura 5.8.....	121

FIGURA 5.19. Fração volumétrica de ferrita, austenita e fase intermetálica em função do tempo de envelhecimento a 550°C. Os dados apresentados correspondem aos Trechos 2 e 3 da Figura 5.9.....	123
FIGURA 5.20. Fração volumétrica de ferrita, austenita e fase intermetálica em função do tempo de envelhecimento a 600°C. Os dados apresentados correspondem aos Trechos 2, 3 e 4 da Figura 5.10.....	125
FIGURA 5.21. Fração volumétrica de ferrita, austenita e fase intermetálica em função do tempo de envelhecimento a 650°C. Os dados apresentados correspondem aos Trechos 2, 3 e 4 da Figura 5.11.....	126
FIGURA 5.22. Diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) calculado para o início da formação das fases chi e sigma no aço inoxidável dúplex SAF 2205. Os símbolos vazados representam os dados experimentais obtidos por Thorvaldsson et al (1985), enquanto os símbolos preenchidos e indicados como fase intermetálica representam os dados obtidos nesta dissertação.	127
FIGURA 5.23. Gráfico comparativo da microdureza da fase austenita das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C em função do tempo de envelhecimento.	129
FIGURA 5.24. Gráfico comparativo da microdureza da fase austenita das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C em função do tempo de envelhecimento.	129

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Fase alfa linha	20
2.1.1 Mecanismos de formação.....	20
2.1.2 Fase alfa linha em aços dúplex.....	30
2.2 Fase sigma	35
2.3 Desafios desta dissertação de mestrado.....	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Material em estudo	40
3.2 Tratamentos térmicos	40
3.3 Preparação dos corpos-de-prova.....	41
3.4 Caracterização microestrutural	41
4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	43
4.1 Amostra solubilizada.....	43
4.2 Microscopia óptica das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C	45
4.3 Microscopia óptica das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C	59
4.4 Variação de microdureza das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C	82
4.5 Variação de microdureza das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C	90
4.6 Variação da fração volumétrica de ferrita das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C.....	97
4.7 Variação das frações volumétricas de ferrita e sigma das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C.....	100
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	103
5.1 Transformações de fase envolvendo a formação de fase α'	103
5.2 Transformações de fase do tipo $\alpha \rightarrow \gamma$.....	113
5.3 Transformações de fase envolvendo a formação de fase σ	116
5.4 Transformações de fase na austenita.....	127
6 CONCLUSÕES	130
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	132
8 CONGRESSOS E SEMINÁRIOS.....	133
REFERÊNCIAS.....	134

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Aços inoxidáveis são ligas de ferro que contém um mínimo de 11% de cromo em sua composição (SEDRIS, 1996). Geralmente são classificados em cinco categorias de acordo com sua microestrutura: auteníticos, ferríticos, martensíticos, endurecidos por precipitação e dúplex (austenítico-ferrítico) (TOTTEN, 2006).

São amplamente conhecidos por sua resistência à corrosão, que é decorrente da formação de uma fina película superficial, conhecida como película passiva, que é auto-regenerativa em uma grande variedade de meios (SEDRIS, 1996).

As fases mais comuns presentes nos aços inoxidáveis são: a austenita, de estrutura cristalina cúbica de face centrada e denominada γ ; a ferrita, cúbica de corpo centrado, denominada α ; e a martensita quando é formada via transformação não difusiva (SOLOMON; DEVINE, 1982). A ferrita também pode ser denominada como δ , que é a ferrita formada na solidificação e que se diferencia da ferrita α que é produto de transformação da austenita ou martensita (SEDRIS, 1996).

Os aços inoxidáveis dúplex são aqueles que possuem estrutura constituída por duas fases, ferrita e austenita, presentes em frações volumétricas aproximadamente iguais (NILSSON, 1992). Apresentam elevados níveis de elementos de liga como cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, que devem ser corretamente balanceados de modo a serem obtidas frações volumétricas similares das duas fases, além de proporcionar a ambas as fases, ferrita e austenita, adequadas resistências mecânica e à corrosão (TOTTEN, 2006).

A família dos aços inoxidáveis dúplex pode ser considerada um sucesso industrial (ALVAREZ-ARMAS, 2008), sendo que atualmente sua produção ao redor do mundo é de cerca de 200 kt, o que representa cerca de 1% da produção total dos aços inoxidáveis, muito embora a produção tenha aumentado mais de 100% na última década (CHARLES, 2008).

Quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos, os aços inoxidáveis dúplex apresentam muitas vantagens como sua maior resistência mecânica e superior resistência à corrosão (NILSSON, 1992). Esta favorável combinação de propriedades faz com esta classe de aços inoxidáveis seja amplamente empregada em indústrias de óleo e gás, petroquímicas e de papel e celulose. São também frequentemente utilizados em soluções aquosas contendo cloretos, onde têm substituído com certa vantagem os aços inoxidáveis austeníticos, que são mais susceptíveis à corrosão sob tensão e por pite (TOTTEN, 2006).

Uma atrativa combinação de resistência à corrosão e propriedades mecânicas numa faixa de temperaturas que vai de -50°C até 250°C é oferecida pelos aços inoxidáveis dúplex. No entanto, uma grande variedade de fases secundárias indesejáveis podem ser formadas numa faixa de temperaturas que vai de 300°C a 1000°C , devido a envelhecimento isotérmico ou em decorrência de tratamento térmico realizado de forma inadequada (NILSSON, 1992).

A precipitação de fases está claramente relacionada às adições de cromo, molibdênio e tungstênio; assim, ligas que contenham estes elementos tornam-se mais susceptíveis às transformações da ferrita em fases secundárias indesejáveis (CHARLES, 2008).

Além disso, com relação à resistência à corrosão, as numerosas transformações de fase possíveis nos aços inoxidáveis dúplex promovem a formação de locais preferenciais para a ocorrência de corrosão por pite (NILSSON, 1992). Isso ocorre principalmente pelo fato da maioria das transformações de fase envolver a formação de fases ricas em cromo, causando uma redução uniforme na quantidade de cromo da matriz, e, em alguns casos, causando a formação de regiões severamente empobrecidas em cromo (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Assim, pode-se considerar que as fases secundárias indesejáveis mais importantes que podem precipitar em uma faixa de temperaturas que varia de 300°C a 1000°C são as fases alfa linha (α') e sigma (σ). A formação da fase α' é esperada em temperaturas inferiores a 500°C (NILSSON, 1992), sendo particularmente estudada a 475°C , enquanto a presença de fase σ é esperada em uma faixa de temperaturas de 600°C a 950°C , sendo entre 700°C e 900°C a maior cinética de precipitação (KOBAYASHI, WOLYNEC, 1999).

Com relação à influência da fase α' na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex, num trabalho desenvolvido por Ura, Padilha e Alonso (1994), observou-se que após a realização de envelhecimento a 475°C por 100h em diversos aços inoxidáveis (UR35N, UR45N, UR50, AV2205 e 3RE60), todos os aços em estudo apresentaram uma redução na resistência à corrosão por pite, o que foi atribuído à formação de fase α' . Uma possível explicação para este fenômeno é o fato de esta fase ser rica em cromo, o que causa o empobrecimento da matriz ferrítica neste elemento, podendo promover o aparecimento de sítios favoráveis à nucleação e crescimento de pites.

A fase σ possui elevados teores de cromo e molibdênio se comparada com a matriz adjacente. Assim, a precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex os torna altamente susceptíveis à corrosão localizada (KOBAYASHI, WOLYNEC, 1999), sendo que o ataque ocorre na matriz da liga, imediatamente nas proximidades da fase sigma formada, ou seja, nas zonas empobrecidas em cromo (SEDRIKS, 1996).

Assim, considerando-se a grande importância do estudo da precipitação de fases secundárias em aços inoxidáveis dúplex, principalmente no que se refere à influência dessas fases na resistência à corrosão desses aços, o presente trabalho tem por objetivo estudar as transformações de fase que podem ocorrer no aço UNS S31803 entre 300°C e 650°C, já que para este intervalo de temperaturas não há detalhes das possíveis transformações de fase.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fase alfa linha

2.1.1 Mecanismos de formação

Uma das consequências da decomposição da ferrita de um aço inoxidável dúplex é a formação de fase alfa linha (α'). Os precipitados de α' são ricos em cromo e possuem estrutura cúbica de corpo centrado. A formação da fase α' resulta da separação da ferrita das ligas Fe-Cr em uma fase alfa rica em ferro (α_{Fe}) e uma fase alfa linha rica em cromo (α'). Isto pode resultar de uma transformação eutetóide de $\sigma \rightarrow \alpha_{Fe} + \alpha'$ ou pela decomposição direta de α . A decomposição eutetóide teoricamente pode ocorrer, mas é limitada cineticamente e na prática não é observada. Se for realizado um resfriamento suficientemente rápido de modo a evitar σ , tem-se proposto que ocorre um domo de miscibilidade no sistema Fe-Cr. Dentro desse domo há a separação de α nas fases ricas em ferro e cromo, como mostrado no diagrama de fases binário Fe-Cr da Figura 2.1 (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Observando-se a Figura 2.1 verifica-se que a formação da fase α' deve ocorrer a temperaturas abaixo de 516°C numa grande extensão de variação da quantidade de cromo. A temperatura mais baixa geralmente é considerada em torno de 340°C que é determinada pela cinética de formação da fase α' (SEDRIKS, 1996).

Dependendo da composição da ferrita, a formação de α' pode ser tanto via nucleação e crescimento de precipitados como pelo desenvolvimento de decomposição espinodal (SOLOMON; DEVINE, 1982).

De modo a explicar a possível ocorrência tanto de decomposição espinodal como de nucleação e crescimento, primeiramente deve-se recorrer às teorias de soluções regulares para explicar a existência do domo de miscibilidade. Desta forma, considerando-se a propriedade termodinâmica básica de soluções regulares, ou seja, entalpia positiva de mistura, conclui-se que num sistema deste tipo deve existir uma temperatura crítica acima da qual os componentes são completamente miscíveis, e abaixo da qual o sistema consiste de uma

mistura física de duas soluções, uma rica num componente A e outra num componente B (GROBNER, 1973).

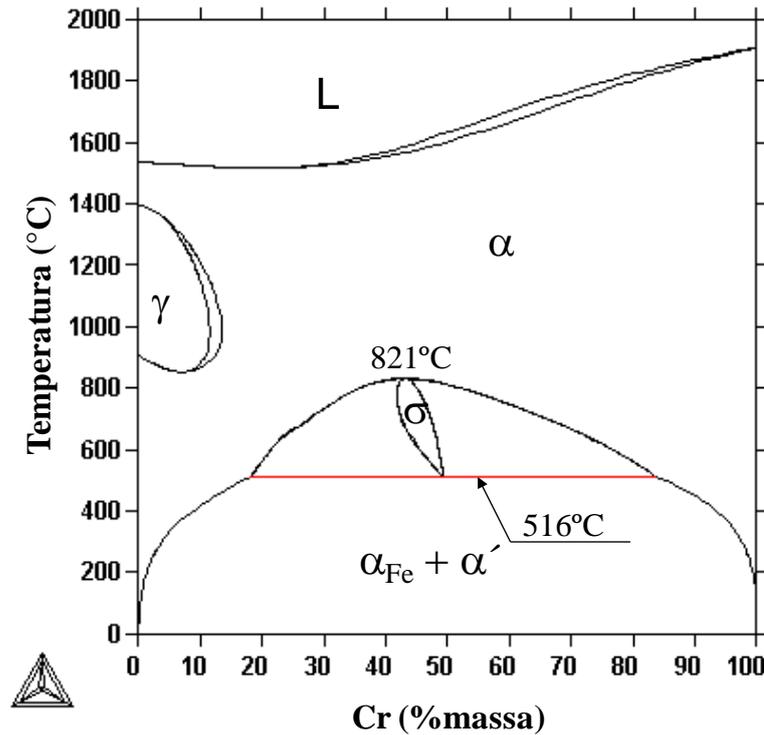


Figura 2.1. Diagrama de Fases Binário Fe-Cr, obtido através da base de dados TCBIN do software Thermo-Calc®.

Fonte: Autor.

Assim, se um diagrama de fases binário clássico como o da Figura 2.2 (a) for tomado como exemplo, observa-se que na temperatura T_0 (acima da temperatura crítica T_c), o sistema apresenta uma faixa contínua de solubilidade, com uma única curva de energia livre de curvatura positiva em todos os pontos, como na Figura 2.2(b). Abaixo de T_c , por exemplo numa temperatura denominada T_1 , observa-se que a curva de energia livre (Figura 2.2(c)) apresenta uma região com a curvatura negativa, sendo a solução sólida menos estável do que a mistura de duas fases α_1 e α_2 (Figura 2.2 (a)). A região $\alpha_1 + \alpha_2$ da Figura 2.2 (a) é denominada domo de miscibilidade.

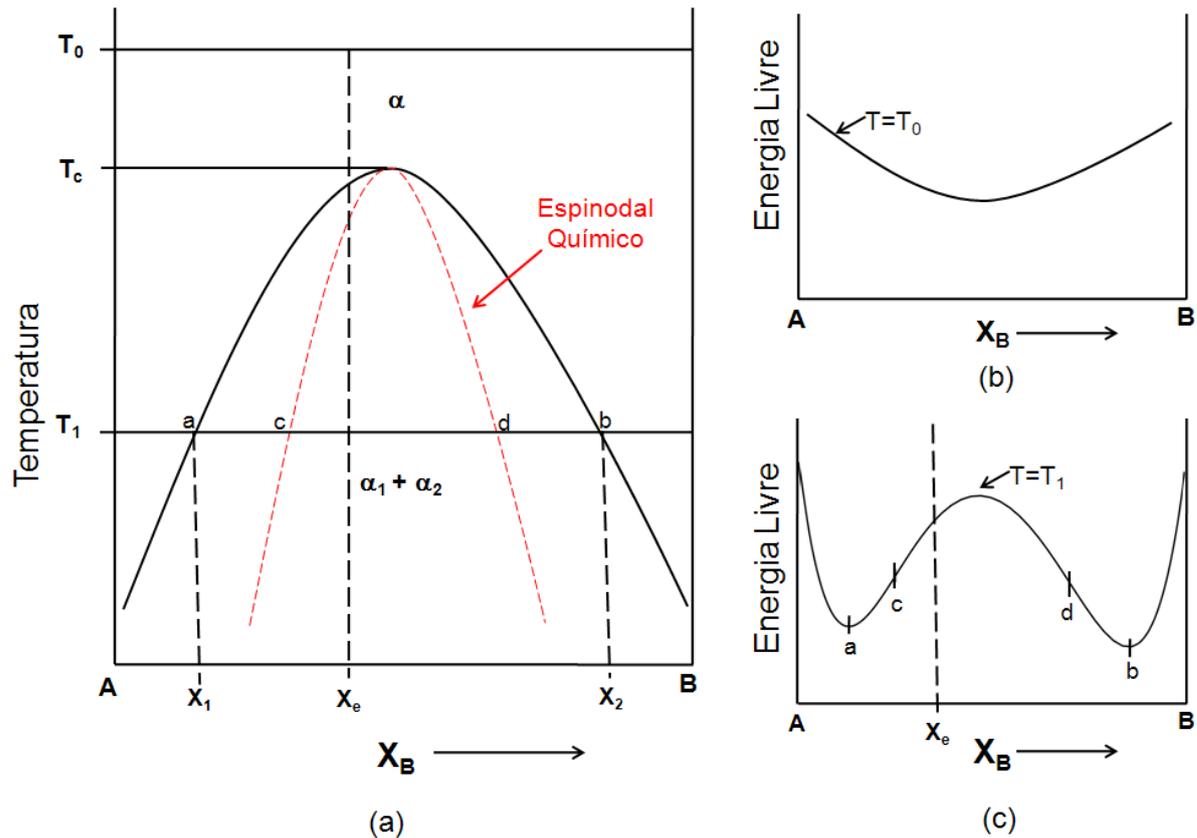


Figura 2.2. Diagrama de fase esquemático, mostrando um domo de miscibilidade (a) e curvas de energia livre acima (b) e abaixo (c) da temperatura crítica. No domo de miscibilidade, a região do espinodal químico é responsável pela decomposição espinodal; fora desta região ocorre nucleação e crescimento.
 Fonte: Autor, adaptado de Cahn, 1968, p. 169.

Esses dois fenômenos podem ser explicados pela Equação (2.1) (variação da energia livre de mistura de soluções regulares), onde ΔG_{mis} é a variação da energia livre causada pela mistura, ΔH_{mis} é o calor absorvido ou liberado durante a mistura e ΔS_{mis} é a diferença de entropia entre o estado anterior e posterior à mistura. Assumindo $\Delta H_{mis} > 0$, em temperaturas mais elevadas a parcela $T \cdot \Delta S_{mis}$ superaria os valores de ΔH_{mis} em toda a faixa de composições e a curva de energia livre apresentaria uma curvatura positiva em todos os pontos (Figura 2.2 (b)). Quando se trata de temperaturas mais baixas, a parcela $T \cdot \Delta S_{mis}$ é menor que a parcela ΔH_{mis} e ΔG_{mis} desenvolve uma curvatura negativa na região central do intervalo de composições (Figura 2.2 (c)) (PORTER; EASTERLING, 1992).

$$\Delta G_{mis} = \Delta H_{mis} - T \cdot \Delta S_{mis} \quad (2.1)$$

Na região delimitada pelo domo de miscibilidade, dois fenômenos distintos podem ocorrer: decomposição espinodal e nucleação e crescimento. A região do domo de miscibilidade que delimita a ocorrência de decomposição espinodal é denominada espinodal

químico como mostra a Figura 2.2 (a). Em um diagrama de fases binário, o limite da região instável (espinodal químico) é definido pelos dois pontos de inflexão da curva de energia livre, que na Figura 2.2 (c) estão indicados pelos pontos c e d , onde $\frac{d^2G}{dX^2} = 0$ (CAHN, 1961).

O mecanismo de decomposição espinodal parte do princípio de que num sistema binário (como o da Figura 2.2 (a)), devido à existência do domo de miscibilidade, são formadas regiões ricas no constituinte A e regiões ricas no constituinte B, começando com pequenas flutuações de composição e prosseguindo com a redução da energia livre de Gibbs, sem a existência de uma barreira de nucleação. Isso ocorre devido a uma tendência de minimização da energia livre do sistema, já que ligas monofásicas com composições compreendidas pelo espinodal químico, como a liga de composição X_e na temperatura T_1 (Figura 2.2 (a)), possuem valores mais elevados de energia livre (G_e) do que qualquer combinação de duas fases de composição química X'_1 e X'_2 (onde a energia livre assume o valor G') ou X_1 e X_2 (onde a energia livre assume o valor G), como mostra a Figura 2.3.

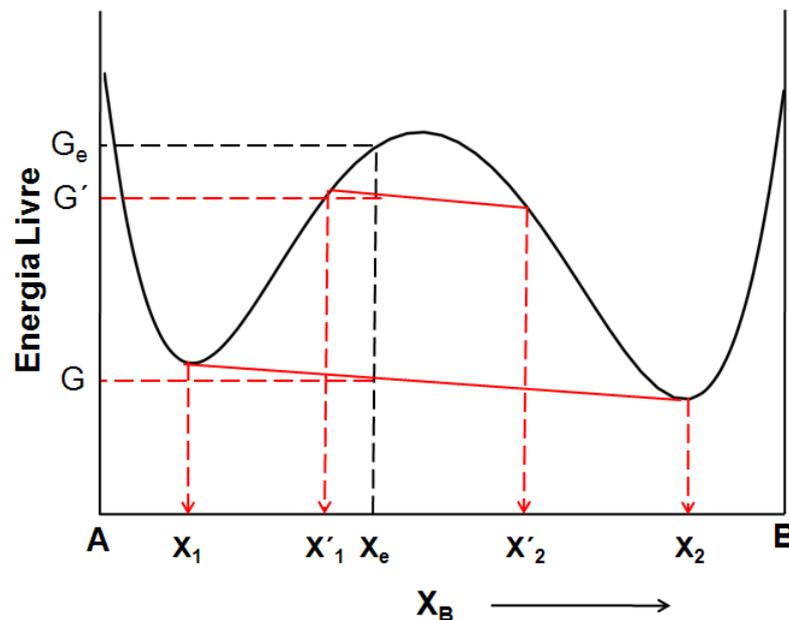


Figura 2.3. Curva de energia livre na temperatura T_1 de uma liga X_e localizada na região do espinodal químico.

Fonte: Autor.

Assim, na decomposição espinodal elementos de mesma espécie se movimentam na direção da formação de grupos destes elementos, fazendo com que sua concentração aumente localmente, além de promover o empobrecimento neste elemento das regiões adjacentes. Devido às interações de curto alcance, os elementos presentes na periferia da região

empobrecida percebem somente esta região e se movem para longe dela, formando um novo grupo a uma pequena distância do grupo original. Assim, espera-se que grupos extremamente pequenos sejam formados, dispostos aproximadamente de forma periódica no espaço (CAHN, 1968). Esse processo pode ser observado na Figura 2.4. Desta forma, no caso da fase α' formada na ferrita dos aços inoxidáveis dúplex, quando esta fase é formada pelo mecanismo de decomposição espinodal, há o desenvolvimento gradual de regiões ricas e regiões pobres em cromo até que α' e α_{Fe} , nas composições químicas de equilíbrio, sejam formadas como produtos finais (SOLOMON; DEVINE, 1982).

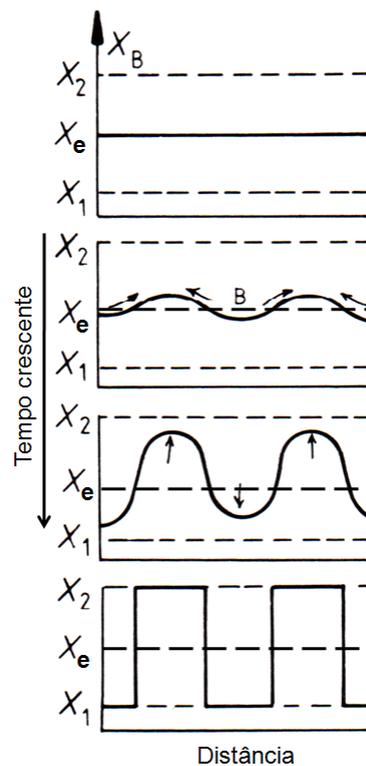


Figura 2.4. Perfil esquemático de composições ao longo do tempo numa liga resfriada dentro da região do espinodal químico.

Fonte: Autor, adaptado de Porter; Easterling, 1992, p. 310.

Além do mecanismo de decomposição espinodal, a existência de um domo de miscibilidade pode implicar também na ocorrência de um processo de nucleação e crescimento de precipitados em determinadas composições da liga. Por exemplo, se for considerada a liga de composição X_n na Figura 2.5 (que se encontra fora da região do espinodal químico delimitada por $\frac{d^2G}{dX^2} = 0$), verifica-se que se tal liga tiver sua temperatura elevada a T_0 e posteriormente for resfriada até atingir a temperatura T_1 , o mecanismo responsável pela reação $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ é o de nucleação e crescimento. Isso ocorre pois dentro

do domo de miscibilidade, mas fora da região do espinodal químico, são necessárias grandes flutuações na composição para que haja redução da energia livre, ou seja, a energia livre do sistema somente será reduzida se for formado um núcleo de composição bastante diferente da matriz, implicando a existência de uma barreira à nucleação.

Assim, verifica-se na Figura 2.5 (b) que ao ser nucleada a fase α_2 de composição química X_2 a matriz imediatamente ao redor possui composição X_1 (α_1) enquanto o restante da liga permanece com a composição X_n , sendo que a região onde estão presentes as duas fases possui G_L (energia livre de Gibbs do equilíbrio local entre α_1 e α_2 , onde as composições químicas destas fases são X_1 e X_2 respectivamente) que é menor do que G_S (energia livre de Gibbs da solução sólida supersaturada de composição X_n).

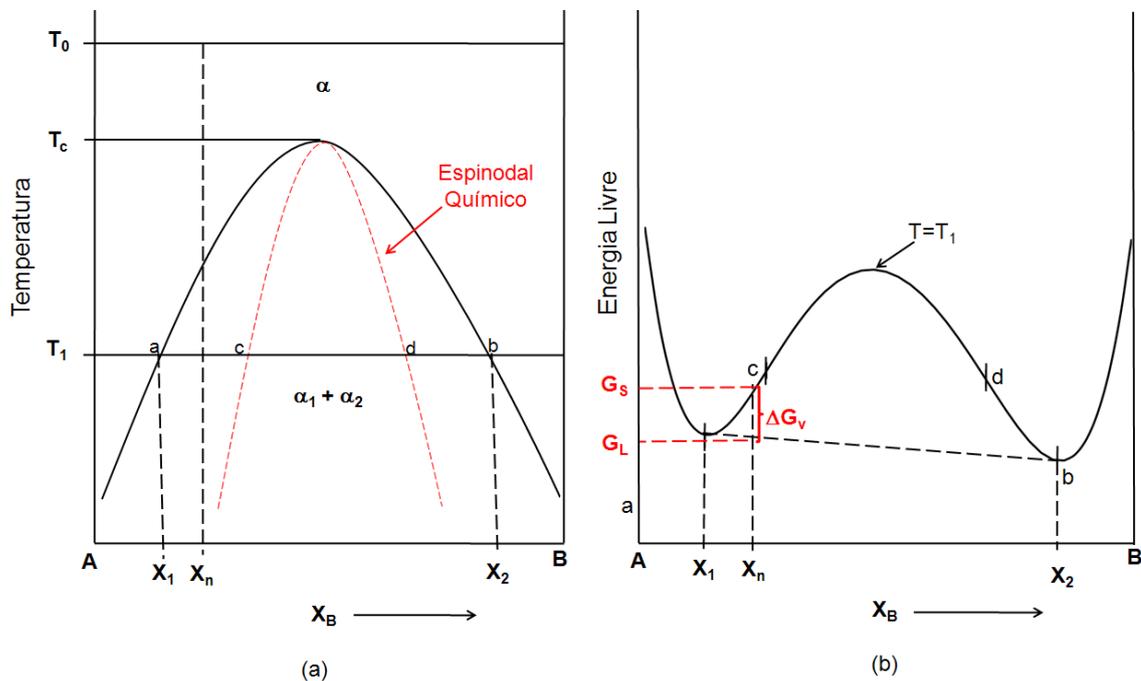


Figura 2.5. Diagrama de fase esquemático, mostrando num domo de miscibilidade uma liga fora da região do espinodal químico, onde ocorre nucleação e crescimento (a), além da curva de energia livre (b) abaixo da temperatura crítica (T_c).

Fonte: Autor.

Na Equação (2.2) está descrita ΔG^* , que é a barreira de energia livre a ser transposta de modo a haver nucleação e crescimento, sendo γ a energia de superfície associada às interfaces, ΔG_v o potencial termodinâmico para a nucleação (que pode ser observado na Figura 2.5) e ΔG_{def} é a energia livre de excesso devido a desajuste entre reticulado da matriz e do precipitado formado.

$$\Delta G^* = \frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma^3}{3 \cdot (\Delta G_v - \Delta G_{\text{def}})^2} \quad (2.2)$$

Sabendo-se que uma das características dos precipitados de α' é o fato de estes possuírem a mesma estrutura cristalina da matriz, pode-se considerar que entre α' e a matriz α serão formadas interfaces coerentes, já que a distorção entre as duas estruturas será muito pequena (considerando que os parâmetros de reticulado para Cr e Fe puros são, respectivamente, $a_{\text{Cr}}=0,28846$ nm e $a_{\text{Fe}}=0,28664$ nm (RAYNOR; RIVLIN, 1988)) o que possibilita a ocorrência de nucleação homogênea. Assim, a análise da Equação (2.2) pode ser considerada como uma justificativa adequada para a ocorrência de nucleação homogênea quando da formação da fase α' pelo mecanismo de nucleação e crescimento. Em primeiro lugar, a formação de interfaces coerentes implica em menores valores para a energia de interfaces (γ) e, como consequência, há uma redução no valor de ΔG^* . Além disso, observa-se que uma redução de ΔG_{def} (devido a um menor desajuste entre a matriz e o precipitado) aumenta o valor do denominador da Equação (2.2) reduzindo também o valor de ΔG^* e facilitando a nucleação da nova fase.

Fazendo a mesma análise para o raio crítico do núcleo de fase α' , descrito pela Equação (2.3), observa-se que como γ e ΔG_{def} possuem valores pequenos decorrentes da formação de interfaces coerentes e de pequenos desajustes entre a matriz e o precipitado, ter-se-á um raio crítico formado pequeno. Isto também facilitaria o fenômeno de nucleação homogênea.

$$r^* = \frac{2 \cdot \gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_{\text{def}})} \quad (2.3)$$

Quando o núcleo crítico (de raio crítico r^* descrito pela Equação (2.3)) é formado, este já apresenta a composição final da fase X_2 , como mostra a Figura 2.6. Desta forma, são formadas pequenas regiões de composição X_1 (empobrecidas no componente B) imediatamente nas adjacências do precipitado logo nos primeiros instantes do processo de nucleação e crescimento. Assim, ao longo do tempo, os átomos difundem de regiões de maior concentração (X_n) para regiões de menor concentração (X_1), fazendo com que os precipitados cresçam, até que finalmente a matriz atinja a composição X_1 em todos os pontos e o precipitado pare de crescer (PORTER; EASTERLING, 1992).

É importante ressaltar que a formação de núcleos de pequeno raio crítico implicam na ocorrência de uma precipitação fina que apresenta morfologia muito semelhante àquela desenvolvida pelo mecanismo de decomposição espinodal, dificultando assim a distinção entre os dois mecanismos.

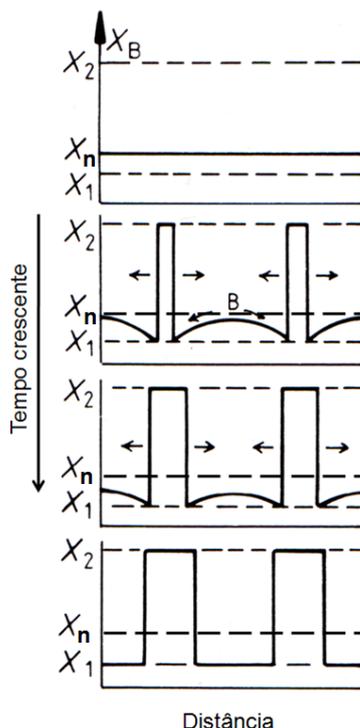


Figura 2.6. Perfil esquemático de composições ao longo do tempo para uma liga localizada fora da região do espinodal químico (composição X_n na Figura 2.5).

Fonte: Autor, adaptado de Porter; Easterling, 1992, p. 311.

Segundo Sahu et al. (2009), em estudos realizados com diferentes ligas binárias Fe-Cr estimou-se que a solubilidade do cromo no ferro é de cerca de 12% at. (11,3% massa) a 475°C. Além disso, previu-se que somente ligas contendo excesso de cromo (com relação aos 12% at. mencionados) apresentam a fragilização por α' . Outra importante observação foi a de que ligas que contendo teores de cromo variando entre 12% at. (11,3% massa) e 30% at. (28,5% massa) se decompõem através do mecanismo de nucleação e crescimento, o que reforça a afirmação de Grobner (1973), em seus estudos com aços inoxidáveis ferríticos, de que em ligas com composição de cromo entre 14% e 18% não é esperada a decomposição espinodal.

De modo a verificar estas afirmações, foi realizada uma análise da curva de energia livre de uma liga binária Fe-Cr a 475°C (utilizando-se a base de dados TCBIN do software Thermo-Calc[®]), como mostra a Figura 2.7. A partir da curva da Figura 2.7, foi obtida a Equação (2.4), podendo-se calcular $\frac{\partial G}{\partial W_{Fe}}$, como mostra a Equação (2.5).

$$G = 1091,9 \cdot W_{Fe}^6 - 3443,8 \cdot W_{Fe}^5 + 4773,3 \cdot W_{Fe}^4 - 3592,2 \cdot W_{Fe}^3 + 1385,1 \cdot W_{Fe}^2 - 214,97 \cdot W_{Fe} + 0,7964 \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial G}{\partial W_{Fe}} = 6551,4 \cdot W_{Fe}^5 - 17219 \cdot W_{Fe}^4 + 19093,2 \cdot W_{Fe}^3 - 10776,6 \cdot W_{Fe}^2 + 2770,2 \cdot W_{Fe} - 214,97 \quad (2.5)$$

Assim, a partir da Equação (2.5), foi calculado $\frac{\partial^2 G}{\partial W_{Fe}^2}$, obtendo-se a Equação (2.6).

Calculando-se $\frac{\partial^2 G}{\partial W_{Fe}^2} = 0$ obtém-se os limites do espinodal químico a 475°C, dados por $W_{Fe_1} = 0,254$ e $W_{Fe_2} = 0,704$, o que significa, em termos de fração mássica de cromo, $W_{Cr_1} = 0,296$ e $W_{Cr_2} = 0,746$, que confirma o que foi proposto por Sahu et al. (2009).

$$\frac{\partial^2 G}{\partial W_{Fe}^2} = 32757 \cdot W_{Fe}^4 - 68876 \cdot W_{Fe}^3 + 57279,6 \cdot W_{Fe}^2 - 21553,2 \cdot W_{Fe} + 2770,2 \quad (2.6)$$

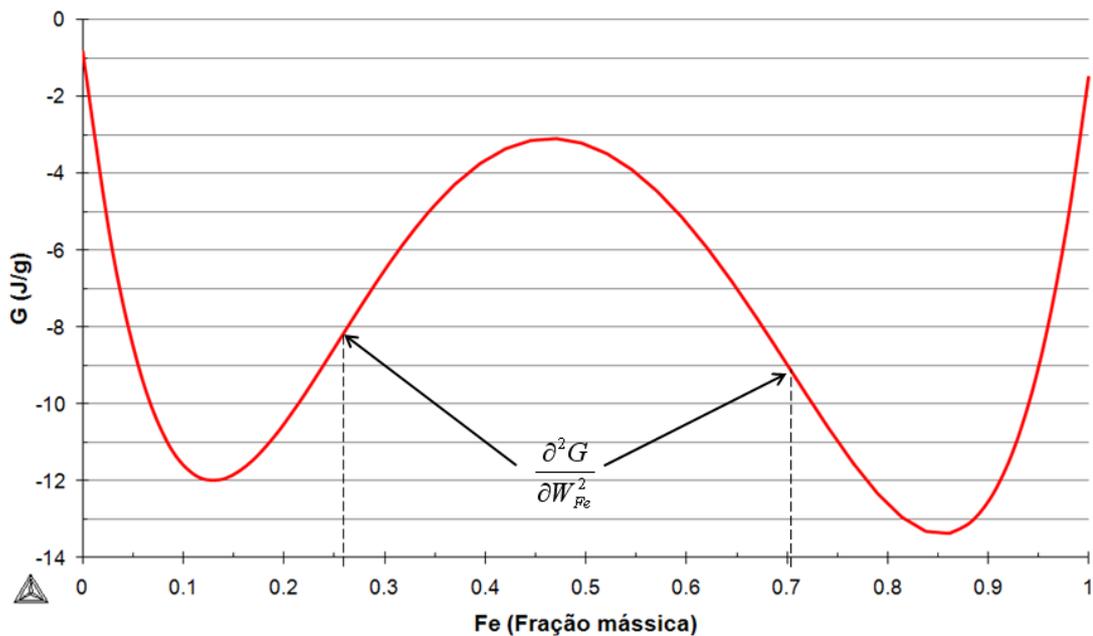


Figura 2.7. Gráfico de energia livre em função de fração mássica de ferro, na temperatura de 475°C, para um sistema binário Fe-Cr. Os dados foram obtidos através da base de dados TCBIN do software ThermoCalc®.

Fonte: Autor.

Utilizando-se o procedimento descrito anteriormente para o cálculo de $\frac{\partial^2 G}{\partial W_{Fe}^2} = 0$, pode-se fazer uma previsão dos limites do espinodal químico do sistema binário Fe-Cr em diferentes temperaturas. Assim, a Figura 2.8 mostra os limites do espinodal químico deste

sistema e uma possível tendência ao longo das temperaturas que compõem o domo de miscibilidade. Na região hachurada, será esperada a ocorrência de decomposição espinodal.

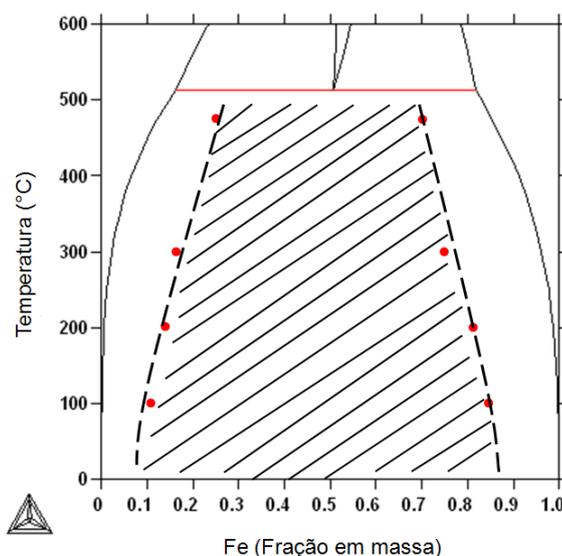


Figura 2.8. Detalhe do domo de miscibilidade do diagrama binário Fe-Cr, mostrando os limites do espinodal químico.

Fonte: Autor.

Ainda em seu trabalho com aços inoxidáveis ferríticos contendo 14% e 18%, Grobner (1973) observou que a adição de elementos intersticiais produz efeitos mais pronunciados na formação da fase α' comparativamente à adição de elementos metálicos como o molibdênio. Entretanto, no desenvolvimento do mesmo trabalho, Grobner (1973) verificou que a adição de 2% de molibdênio tanto nas ligas com 14% de cromo quanto nas ligas com 18% de cromo reduziu o tempo de envelhecimento necessário para a formação de fase α' .

Já Solomon e Levinson (1978) desenvolveram um trabalho com ligas binárias (Fe-Cr) e multicomponentes (contendo Ni, Mo e Cu, além de Fe e Cr), de modo a avaliar a influência da composição na formação da fase α' utilizando espectroscopia de Mössbauer. Entretanto, como as ligas estudadas continham pequenas quantidades de Mn, Si e Mo, nenhuma influência destes elementos pode ser observada através do espectro de Mössbauer. Por outro lado, os precipitados da fase α' , observados através de microscopia eletrônica de transmissão, apresentaram-se muito mais aparentes nas ligas contendo Ni do que naquelas com ausência deste elemento, sendo que a presença de Ni parece alterar as flutuações de composição formadas pelo mecanismo de decomposição espinodal além de promover a formação da fase α' como produto final.

Além disso, Grobner (1973) afirma que há uma grande dificuldade em se identificar a natureza exata dos estágios iniciais de precipitação que causam uma redução abrupta na

tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos por ele estudados, mas o resultado imediato é o travamento de discordâncias. Cortie e Pollak (1995) também afirmam que as regiões onde a fase α' está presente exercem um efeito de restrição na mobilidade das discordâncias, atribuindo este efeito a diferenças no parâmetro de reticulado, composição química e até mesmo propriedades magnéticas.

2.1.2 Fase alfa linha em aços dúplex

Solomon e Koch (1979), em um trabalho com o aço inoxidável dúplex U50, verificaram a formação de fase α' após curtos tempos de envelhecimento a 600°C, indicando que o extremo superior de temperaturas onde é esperada a presença de fase α' nos diagramas binários Fe-Cr pode ser superior em ligas contendo elementos como Ni, Mo e/ou Cu. Além disso, Solomon e Koch (1979) afirmam que os precipitados de α' formados em tempos de envelhecimento de até 2h a 600°C são metaestáveis e podem ser substituídos por outros precipitados como carbonetos de cromo, nitretos de cromo, fase chi e fase sigma quando os tempos de envelhecimento a 600°C chegarem a 30h. Borba e Magnabosco (2008) também verificaram a formação de fase α' em temperaturas de 550°C e 600°C, além de indicarem uma provável presença simultânea das fases α' e sigma em envelhecimentos realizados a 600°C.

Sabe-se, ainda, que independentemente do mecanismo a formação de α' resulta na fragilização da ferrita, associada a um aumento da dureza (NILSSON, 1992). Assim, a dureza aumenta durante o processo de envelhecimento e a magnitude deste aumento depende da quantidade de cromo e de elementos intersticiais presentes (CORTIE; POLLAK, 1995).

Segundo Tavares et al. (2001) e Magnabosco e Bruno (2007), a precipitação de α' em aço inoxidável dúplex UNS S31803 promove severo endurecimento nas primeiras 100h de envelhecimento a 475°C, como pode ser observado na Figura 2.9.

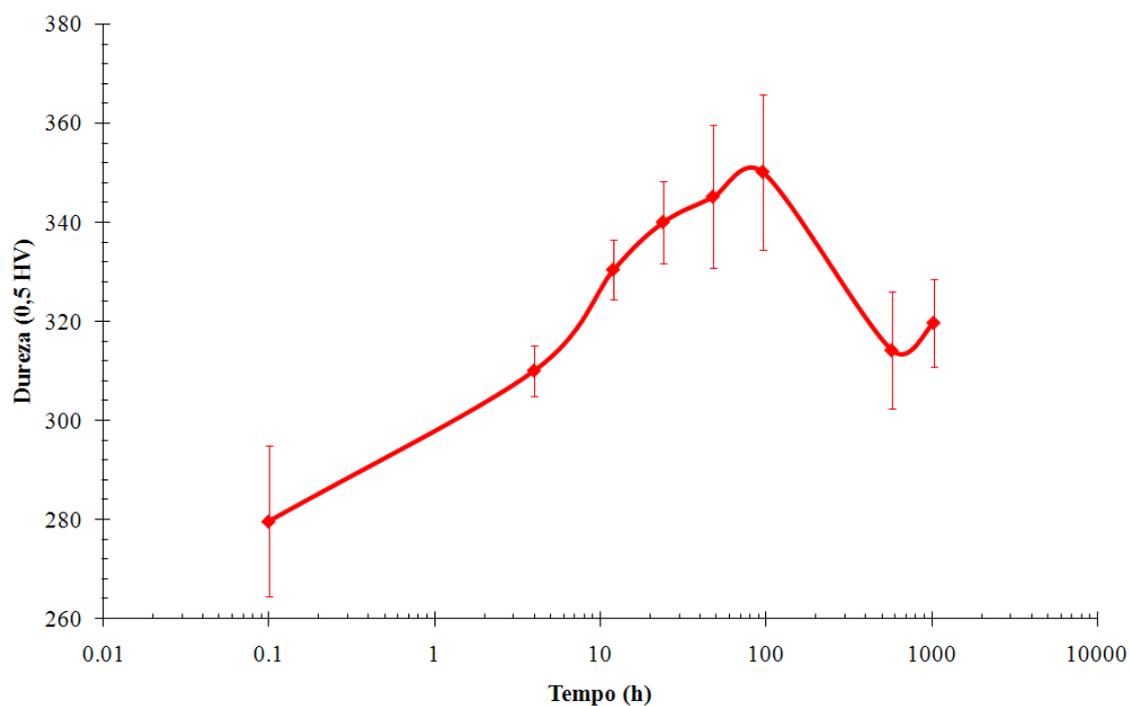


Figura 2.9. Dureza em função do tempo de envelhecimento a 475°C de um aço inoxidável dúplex UNS S31803.

Fonte: Autor, adaptado de Magnabosco e Bruno, 2007.

No trabalho desenvolvido por Weng, Chen e Yang (2004), pode-se verificar a influência de diversos tempos de envelhecimento em temperaturas variando entre 400°C e 500°C na dureza do material (Figura 2.10). Analisando-se a Figura 2.10 percebe-se que de todas as temperaturas estudadas, é na temperatura de 475°C que se observa uma elevação maior da dureza em função do tempo de envelhecimento.

A Figura 2.11 apresenta uma comparação entre o comportamento da ferrita e da austenita, separadamente, com relação à variação da microdureza, além de mostrar como foram realizadas as impressões de microdureza. Observa-se que enquanto a ferrita sofre um aumento significativo na microdureza, o mesmo parâmetro para a austenita permanece inalterado. Essa constatação sugere que a fragilização do aço está intimamente relacionada ao endurecimento da ferrita devido ao envelhecimento, e que esta não ocorre apenas a 475°C.

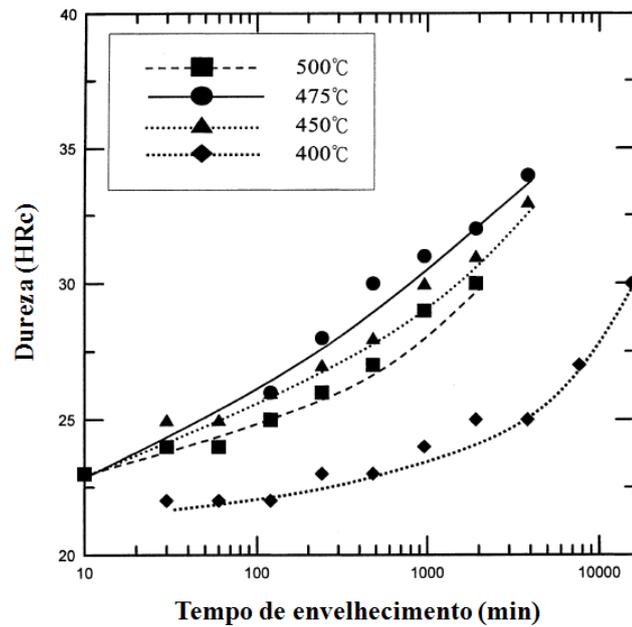


Figura 2.10. Efeito do envelhecimento térmico na dureza Rockwell C do aço inoxidável duplex SAF 2205, envelhecido entre 400°C e 500°C.

Fonte: Autor, adaptado de Weng; Chen; Yang, 2004, p. 121.

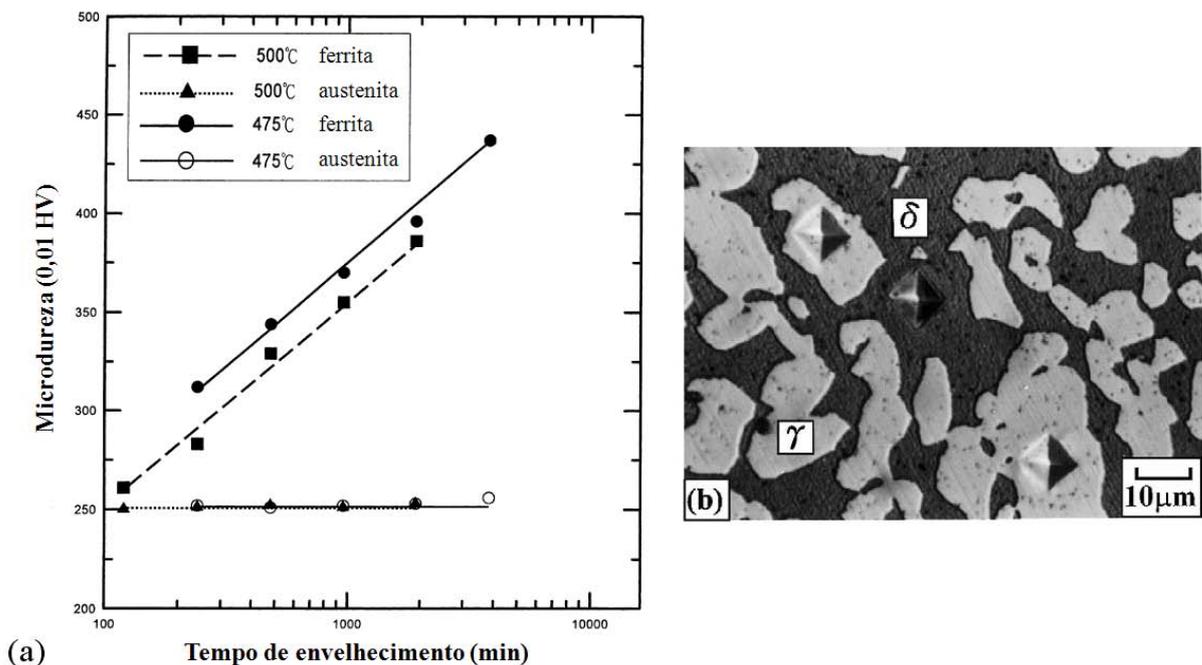


Figura 2.11. Efeito do envelhecimento térmico na microdureza Vickers (carga de 0,01kgf) da ferrita e da austenita, para temperaturas de envelhecimento de 475°C e 500°C (a) e impressão de microdureza Vickers (carga de 0,01kgf) das fases ferrita e austenita da amostra envelhecida a 475°C por 8h (b).

Fonte: Autor, adaptado de Weng; Chen; Yang, 2004, p. 122.

Contudo, algumas ressalvas podem ser feitas sobre o trabalho desenvolvido por WENG; CHEN; YANG (2004) no qual a partir de análises das características dos precipitados de α' observados através de microscopia eletrônica de transmissão (devido à dimensão desses

precipitados) determinou-se que o mecanismo de formação de α' é o de decomposição espinodal. Observando-se a Figura 2.12 percebe-se que há a formação de regiões finamente dispersas, que poderiam resultar tanto das flutuações de composição características da decomposição espinodal quanto da formação de núcleos distribuídos homogênea na matriz, que seriam característicos de nucleação homogênea, não sendo possível a distinção entre os dois mecanismos. Além disso, a evolução em função do tempo de envelhecimento a 475°C, e em particular a amostra de 64h (Figura 2.12(f)) indica o coalescimento de partículas, que também pode ocorrer após os dois mecanismos.

Com relação às propriedades magnéticas, a fase alfa linha é descrita por diversos autores como uma fase paramagnética à temperatura ambiente (TAVARES; SILVA; NETO, 2000; LO; SHEK; LAI, 2009; SAHU et al., 2009), principalmente devido ao fato de esta fase ser rica em Cr e Mo (LO; SHEK; LAI, 2009).

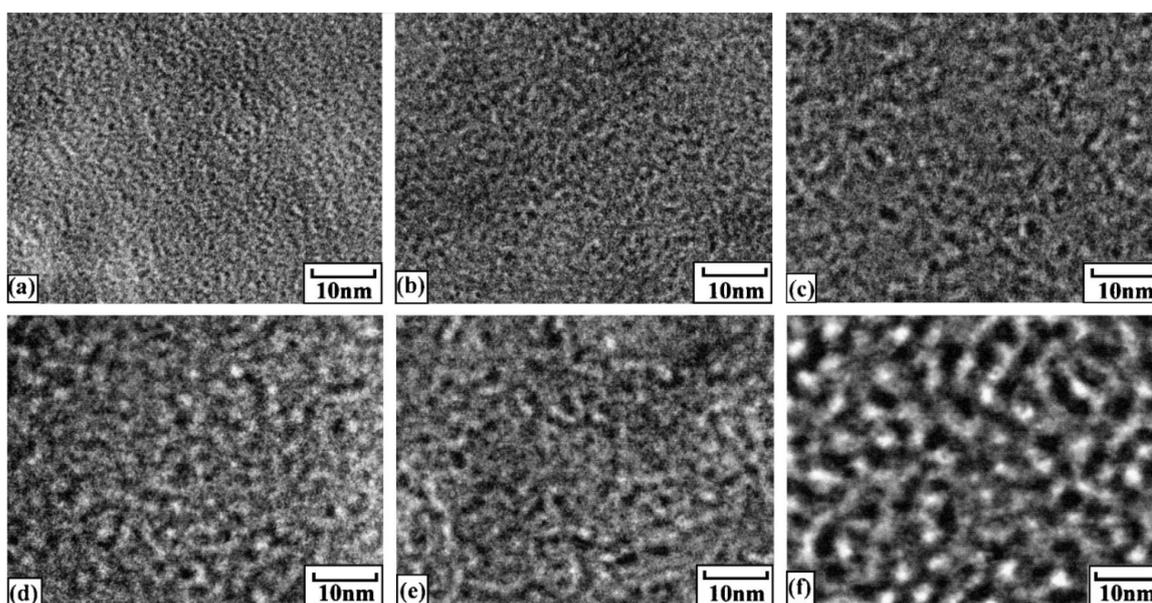


Figura 2.12. Morfologia da microestrutura de um aço inoxidável dúplex 2205 envelhecido a 475°C por diferentes intervalos de tempo: (a) 2h; (b) 4h; (c) 8h; (d) 16h; (e) 32h; (f) 64h.

Fonte: Autor, adaptado de Weng; Chen; Yang, 2004, p. 128.

Além da decomposição da ferrita em α' rica em cromo e α rica em ferro outras transformações microestruturais podem ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex num intervalo de temperaturas de 250°C a 500°C, sendo uma delas a precipitação da fase G (MATEO et al., 1997).

A fase G é definida como um siliceto (LO; SHEK; LAI, 2009) de estrutura cúbica de face centrada (LO; SHEK; LAI, 2009; MATEO et al., 1997), que pode ser formada tanto em aços ferríticos como em aços austeníticos (LO; SHEK; LAI, 2009). As partículas de fase G

precipitam quase uniformemente nos grãos de ferrita, dependendo da composição química do aço (por exemplo, aços que contém Mo mostram uma precipitação mais uniforme do que aços que não contém Mo). No entanto, estas partículas se formam preferencialmente em discordâncias e nas interfaces α/γ (ferrita/austenita). A composição da fase G não depende somente da composição do aço, mas também das condições de envelhecimento (IACOVIELLO; CASARI; GIALANELLA, 2005).

Tratamentos térmicos a 475°C por longos tempos de envelhecimento mostram que a distribuição das partículas é quase homogênea e a densidade de partículas aumenta com o tempo de envelhecimento; já a temperaturas inferiores a 475°C ou em tempos muito curtos de tratamento nesta temperatura a precipitação é menos densa formando partículas que parecem nuclear e crescer nas discordâncias (MATEO et al., 1997).

Uma característica da fase G é que esta adota uma relação de orientação com a matriz ferrítica do tipo “cube-on-cube”, ou seja, existe um paralelismo entre os planos e as direções com mesmos índices cristalográficos. Além disso, as partículas de fase G formadas possuem um tamanho típico entre 20nm e 50nm, dependendo das condições de envelhecimento (MATEO et al., 1997).

Comparando-se a fase G com a matriz ferrítica adjacente, esta fase é rica em Ni, Mo, Mn e Si. Assim, Mateo et al. (1997), em seu trabalho desenvolvido com um aço inoxidável dúplex AISI329, sugere que a formação de fase G deve ocorrer em quatro etapas:

- a) decomposição espinodal da ferrita, com a formação de fase α' , e, conseqüentemente, de interfaces α/α' ;
- b) enriquecimento das interfaces α/α' em Si e Mo, rejeitados pela fase α e em Ni e Mn, rejeitados pela fase α' ;
- c) a interface α/α' deve então atingir uma composição crítica, próxima à composição da fase G;
- d) sob condições favoráveis, há a precipitação do composto intermetálico (fase G).

Segundo Mateo et al. (1997), a formação da fase G depende de um tempo de incubação, que deve corresponder ao tempo necessário para que seja atingida a composição crítica, atribuída à necessidade da presença de átomos de silício para a formação da referida fase e à baixa taxa de difusão deste elemento na matriz ferrítica.

Considerando as etapas sugeridas para a formação da fase G descritas por Mateo et al. (1997), o fato deste autor ter realizado tratamentos térmicos de até 20000h e ter mostrado

evidências da presença de fase G numa liga contendo 0,77% em massa de Si com 4000h de tratamento a 475°C, pode-se concluir que numa liga contendo 0,35% em massa de Si (material em estudo nesta dissertação) em tratamentos de até 360h a 475°C a chance de ocorrer a precipitação desta fase é bastante remota. Assim, em envelhecimentos realizados até 360h (como os máximos do presente trabalho) pode-se supor que a principal transformação de fase na ferrita do material em estudo nesta dissertação é a formação de α' .

2.2 Fase sigma

A fase sigma (σ) é uma fase intermetálica, paramagnética à temperatura ambiente (LO; SHEK; LAI, 2009) e de estrutura tetragonal, contendo 32 átomos por célula unitária (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Sua precipitação pode ocorrer em aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e ferrítico-austeníticos com estrutura do tipo dúplex (TOTTEN, 2006). Com a formação de fase σ , que ocorre geralmente nas proximidades dos contornos de grão, há uma deterioração das propriedades mecânicas, particularmente da resistência ao impacto, devido à fragilidade da fase σ (HALL; ALGIE, 1966).

A formação de fase σ ocorre em aços suscetíveis a tal formação em temperaturas de aproximadamente 650 a 900°C, como pode ser observado no diagrama TTP da Figura 2.13 (HALL; ALGIE, 1966). Observando-se a Figura 2.13, espera-se, porém, que em amostras envelhecidas por longos tempos (acima de 30h) ocorra a precipitação de fase σ em temperaturas inferiores a 650°C.

Segundo Brandi e Padilha (1990), a fase sigma pode ocorrer através de quatro mecanismos distintos:

- a) precipitação comum (contínua), onde $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_{empobrecida \text{ em Cr e Mo}}$;
- b) precipitação descontínua, onde $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_{empobrecida \text{ em Cr e Mo}}$;
- c) eutetóide lamelar, onde $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$;
- d) eutetóide divorciado, onde $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$;

As reações descritas nas alíneas *a* e *d* levam à formação de microestruturas de morfologia maciça, enquanto as descritas em *b* e *c* têm como produto microestruturas do tipo lamelar (BRANDI; PADILHA, 1990).

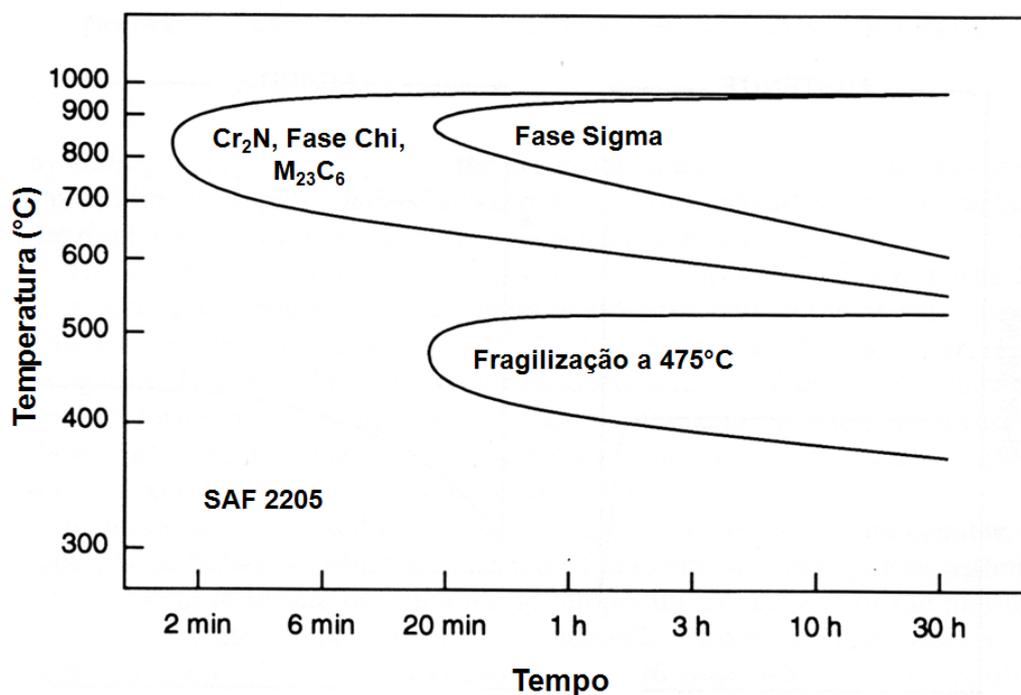


Figura 2.13. Diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) do aço inoxidável duplex SAF 2205. Fonte: Autor, adaptado de Sedriks, 1996, p. 52.

Segundo trabalho desenvolvido por Magnabosco (2005), o envelhecimento do aço UNS S31803 entre as temperaturas de 700°C e 900°C por até 0,1h leva à formação de fase sigma nas interfaces ferrita/ferrita ou ferrita/austenita pelo mecanismo de decomposição eutetóide, levando ao consumo da ferrita presente e a geração de austenita secundária. Já tratamentos realizados nessas temperaturas por tempos superiores a 0,1h levam à formação de fase sigma pelo consumo tanto da ferrita quanto da austenita presentes aliados ainda à decomposição eutetóide da ferrita (MAGNABOSCO, 2005).

Assim, em aços de estrutura do tipo duplex, a fase σ geralmente é formada nas interfaces entre ferrita e austenita, com crescimento na direção dos grãos de ferrita, já que a ferrita apresenta composição mais próxima da composição da fase σ , além de a difusão na ferrita ser muito mais rápida do que na austenita (BRANDI; PADILHA, 1990).

Em geral, os elementos estabilizantes da ferrita como molibdênio favorecem a formação da fase σ . Além disso, estruturas contendo grãos refinados também acentuam a formação de fase sigma, já que esta fase se forma mais facilmente em regiões de elevada energia como contornos de grão e interfaces (BADJI et al., 2008).

Além da fase sigma, em temperaturas de 700°C a 900°C pode ocorrer a formação de fase chi em aços inoxidáveis dúplex (NILSSON, 1992). A fase chi é uma fase intermetálica, que quando comparada à fase sigma é mais rica em molibdênio e pobre em cromo (TOTTEN, 2006).

Estudos recentes indicam que a fase chi (χ), apesar de ser formada anteriormente à fase sigma, se transforma em fase sigma com o avanço do tempo de envelhecimento (LO; SHEK; LAI, 2009). Segundo Calliari, Zanesco e Ramous (2006), em envelhecimentos realizados num aço inoxidável dúplex SAF 2205 entre 780°C e 900°C a fase chi é o primeiro intermetálico a precipitar, sendo que esta precipitação ocorre sempre nos contornos de grão ferrita/ austenita. Posteriormente à fase chi surge a fase sigma que gradualmente substitui a fase chi.

Escriba et al. (2009) em um trabalho com o aço inoxidável dúplex UNS S31803 observaram a formação de fase chi juntamente com a fase sigma em envelhecimentos realizados a 700°C por 2h e 750°C por 1h, sendo que após 2h de envelhecimento a 750°C e 4h de envelhecimento a 700°C foi somente observada a formação de fase sigma. Entretanto, diferentemente de Calliari, Zanesco e Ramous (2006), a fase chi foi formada nos contornos de grão ferrita/ ferrita, como mostra a Figura 2.14(a), enquanto a fase sigma foi nucleada nas interfaces ferrita/ ferrita e ferrita/austenita, crescendo na direção dos grãos de ferrita, além de consumir a fase chi ao longo do envelhecimento (Figura 2.14(b)).

Entretanto, levando-se em consideração as pequenas frações volumétricas de fase chi formadas, esta se torna menos importante que a fase sigma, embora nem sempre seus efeitos possam ser ignorados (NILSSON, 1992).

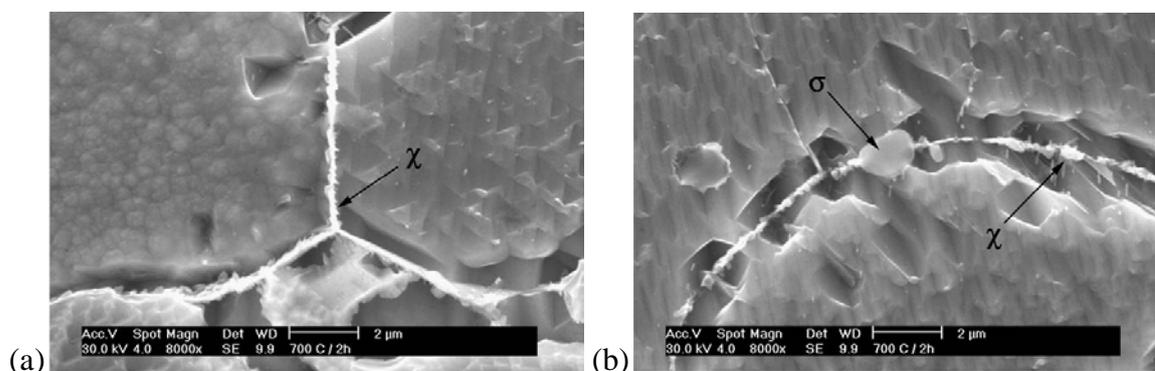


Figura 2.14. Microscopia eletrônica de varredura das fases chi e sigma no aço UNS S31803 envelhecido a 700°C por 2h seguido de resfriamento em água.

Fonte: Autor, adaptado de Escriba et al. (2009), p. 1217.

Além disso, o diagrama TTP da fase sigma para o aço inoxidável dúplex UNS S31803 (Figura 2.15) obtido por Magnabosco (2005), indica que a maior cinética de precipitação da fase sigma ocorre a 850°C. Observando-se atentamente a Figura 2.15 verifica-se ainda que a configuração do tipo “curva em C” pode ser um indicativo de que em temperaturas inferiores a 700°C deve haver a precipitação de fase sigma em tempos de envelhecimento mais longos.

Este indicativo de formação de fase sigma em temperaturas inferiores a 700°C pode ser comprovado através dos resultados obtidos por Borba e Magnabosco (2008), onde nos envelhecimentos realizados em amostras de aço UNS S31803 em temperaturas de 600°C e 650°C houve a formação de fase sigma, principalmente nas interfaces α/α e α/γ , fortemente evidenciada após 96h de envelhecimento. Já Arikian e Doruk (2008) em um trabalho sobre a influência da microestrutura na corrosão localizada do aço UNS S31803 após o envelhecimento a 650°C, observaram a presença de fase sigma em amostras envelhecidas por aproximadamente 16h, principalmente nas interfaces α/α , α/γ e no interior dos grãos de ferrita.

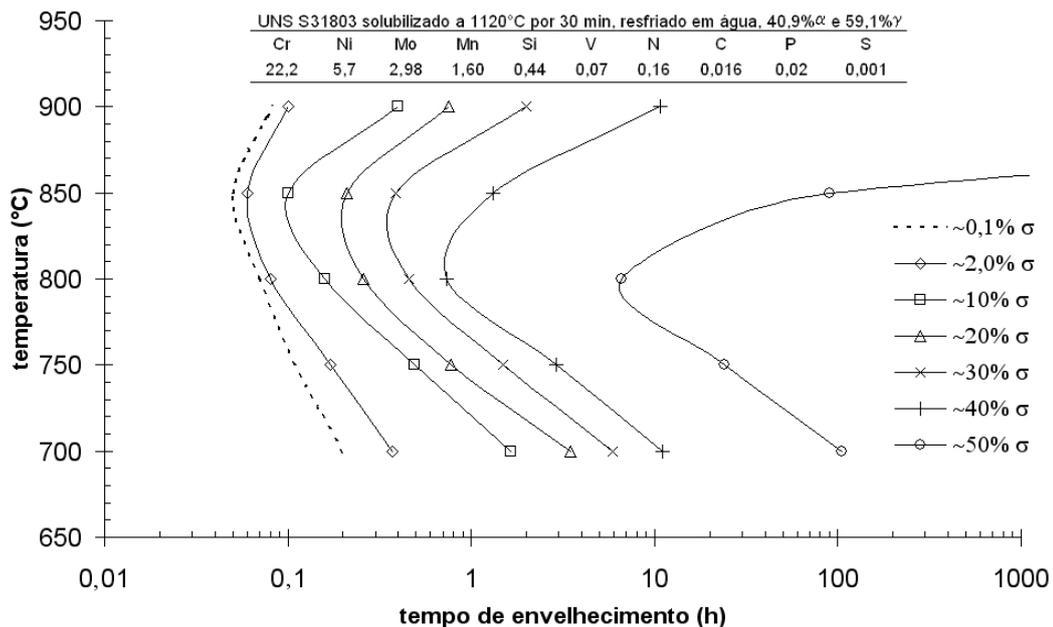


Figura 2.15. Diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) da fase sigma para o aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205).

Fonte: Autor, adaptado de Magnabosco, 2005.

Dependendo da temperatura de precipitação diferentes morfologias podem ser formadas durante a precipitação de fase sigma, como mostra a Figura 2.16 (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Em temperaturas mais baixas de tratamento térmico (750°C) a morfologia de precipitação da fase sigma forma estruturas do tipo coral, como mostra a Figura

2.16(c), o que está relacionado com a formação de um elevado número de núcleos no início da precipitação dependentes de difusão em curtas distâncias (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). A morfologia da fase sigma precipitada em elevadas temperaturas, como a 950°C, é do tipo maciça (Figura 2.16 (a)), com partículas maiores, que resulta de uma menor quantidade de núcleos formados e da elevada taxa de difusão (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Já em temperaturas intermediárias como a de 850°C, a estrutura formada apresenta características transitórias entre as morfologias do tipo coral e maciça, como pode ser observado na Figura 2.16(b) (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

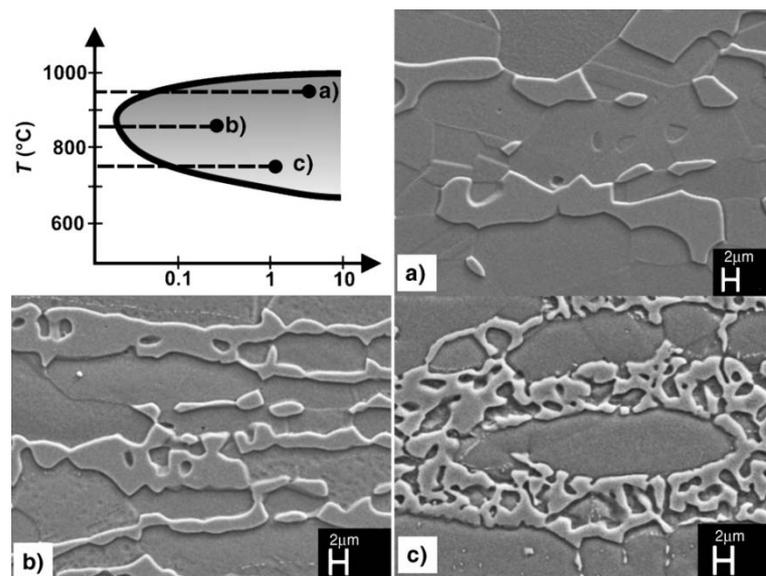


Figura 2.16. Morfologia de precipitação da fase sigma em relação às diferentes temperaturas de tratamento térmico; (a) 950°C, (b) 850°C e (c) 750°C.

Fonte: Autor, adaptado de Pohl, Storz, Glogowski, 2007, p. 68.

2.3 Desafios desta dissertação de mestrado

Através da revisão da literatura, observa-se que apesar da grande importância do conhecimento das transformações de fase ao longo da faixa de temperaturas de 300°C a 650°C, verifica-se que a maior parte dos trabalhos trata do envelhecimento a 475°C, com apenas alguns trabalhos recentes estudando temperaturas de 600°C e 650°C. Assim, o presente trabalho tem como objetivo principal o desafio de identificar e quantificar as transformações de fase que podem ocorrer na faixa de temperaturas de 300°C a 650°C.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Material em estudo

O aço UNS S31803 em estudo foi adquirido da empresa Outokumpu sob a forma de chapa de 3mm de espessura, laminada a 1100°C e resfriada por jato de ar e água forçado. A composição química do material fornecida pelo fabricante segue apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Composição química (% massa) do aço UNS S31803 em estudo.

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	P	S	Fe
22,48	5,74	3,20	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	0,019	0,001	Balanço

3.2 Tratamentos térmicos

O material como recebido passou inicialmente por tratamento térmico de solubilização a 1175°C por 30 minutos, seguido de resfriamento em água, de modo a garantir homogeneidade entre as fases ferrita e austenita presentes. Em seguida, foram preparadas sete séries de amostras através de tratamento térmico de envelhecimento isotérmico em temperaturas de 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 475°C, 500°C, 550°C, 600°C e 650°C, por tempos variando de 20 minutos a 360h, seguido de resfriamento em água. Os tratamentos foram realizados em forno tubular (com variação máxima de temperatura de 2°C), sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N₂) de modo a evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos mais longos.

3.3 Preparação dos corpos-de-prova

As amostras de material solubilizado e as sete séries de amostras envelhecidas tiveram acabamento conferido com lixa de granulometria 80 *mesh* para remoção total do óxido formado, evitando a interferência de possíveis resíduos de óxido ferromagnético nas medidas magnéticas. Em seguida as amostras foram embutidas em resina fenólica de cura a quente, gerando corpos-de-prova metalográficos para a realização da caracterização microestrutural e dos ensaios eletroquímicos. A superfície de observação corresponde à direção longitudinal com relação ao sentido de laminação, sendo que a área exposta varia entre 0,4 cm² e 0,6 cm².

Para posterior realização da caracterização microestrutural e dos ensaios eletroquímicos, inicialmente os corpos-de-prova metalográficos sofreram lixamento até 600 *mesh* seguido de polimento utilizando-se pasta de diamante com granulometrias de 6µm, 3µm e 1µm, além de álcool etílico como lubrificante em todas as etapas de polimento. Esta etapa foi realizada em equipamento de polimento semi-automático do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM-FEI).

3.4 Caracterização microestrutural

Para a revelação da microestrutura foi utilizado o reativo de Behara modificado, cuja composição é 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfito de potássio; a esta solução de estoque, foram adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque foi então conduzido durante até dois minutos de imersão. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico, auxiliada por jato de ar frio e comprimido. De forma a verificar a presença de fases ricas em cromo foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de ácido oxálico, a 6 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Além disso, com o intuito de identificar a possível presença de fase sigma no extremo superior de temperaturas estudado, utilizou-se ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas no microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI.

Como não há a possibilidade de identificação direta da formação de fase α' por microscopia óptica, foi empregado como método de avaliação indireta das transformações de fase nas amostras a microdureza *Vickers*, sendo realizadas 20 medições por amostra utilizando-se carga de 0,5kgf, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI. Além disso, para avaliar o comportamento das fases ferrita e austenita frente às transformações de fase, em todas as amostras onde a presença de fase sigma não era evidente foram realizadas 5 medições de microdureza *Vickers* em cada fase utilizando-se carga de 0,01kgf, também no microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI. As medições de microdureza com carga de 0,5kgf foram realizadas nas amostras polidas enquanto as medições com carga de 0,01kgf foram realizadas nas amostras polidas e após ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% a 6Vcc de diferença de potencial durante dez segundos.

Já a avaliação da porcentagem de ferrita presente nas amostras foi realizada com auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com auxílio de padrões, com limite de detecção 0,1% de ferrita. Em cada amostra foram realizadas 20 medições.

A fração volumétrica de fase sigma ($\% \sigma$) foi determinada por estereologia quantitativa nas amostras polidas e após o ataque eletrolítico seletivo em solução 10% de hidróxido de potássio descrito anteriormente. A análise de imagens foi realizada através do software *QMetals*, parte integrante do sistema acoplado ao microscópio LEICA DMLM. Foram analisados 30 campos por amostra, colhidos sequencialmente por toda a espessura da chapa.

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

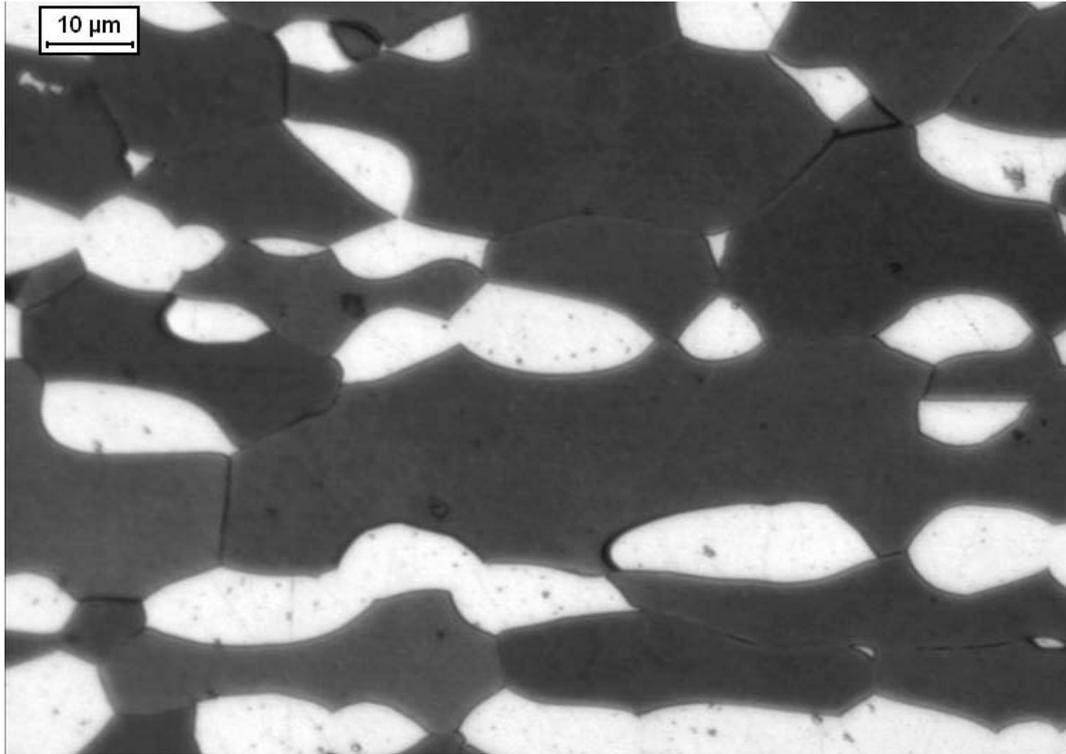
4.1 Amostra solubilizada

A Tabela 4.1 mostra as características microestruturais da amostra solubilizada. Com relação aos valores de microdureza apresentados na Tabela 4.1 se observa que não é válida a lei das misturas para a microdureza das fases ferrita e austenita em comparação à microdureza global. Isso pode estar relacionado a uma influência das cargas utilizadas, já que cargas menores (como as utilizadas na medida de microdureza das fases ferrita e austenita) sofrem um efeito maior do atrito entre o indentador e a amostra e, por isso, a média dos valores da microdureza das fases ferrita e austenita medidas com carga de 0,01kgf possui um valor superior ao da microdureza global da amostra medida com carga de 0,5kgf. Outros aspectos relativos à medição de microdureza das fases serão discutidos no item 4.4 desta dissertação.

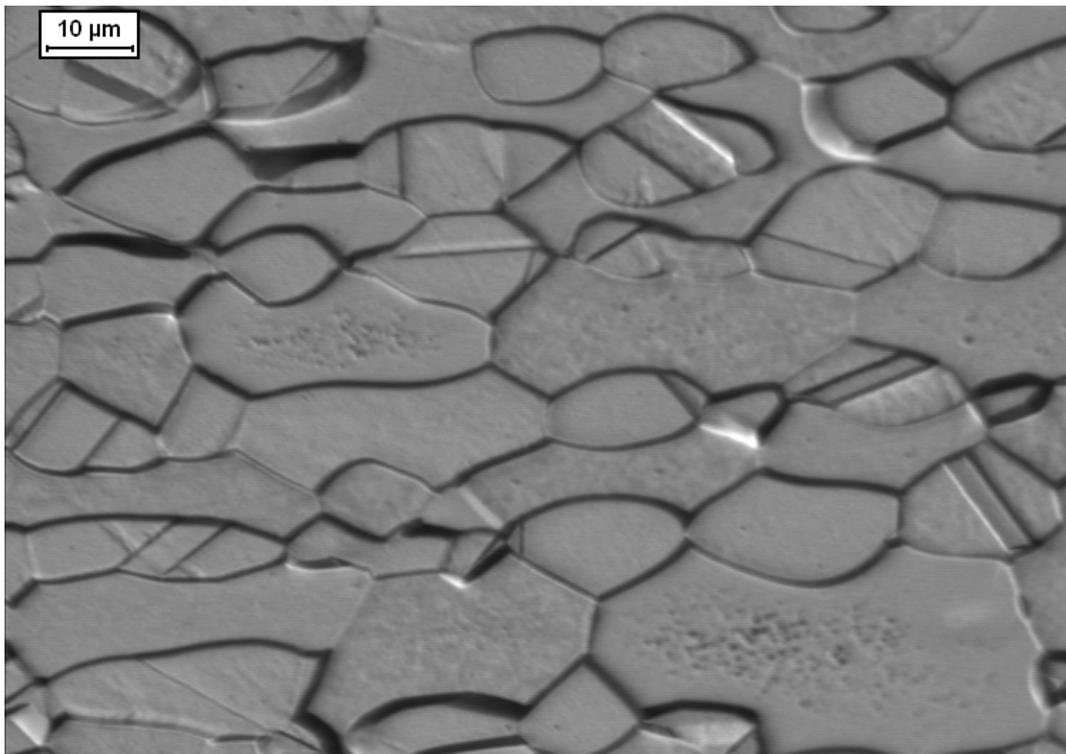
A Figura 4.1 representa a microestrutura da amostra solubilizada após a preparação dos corpos-de-prova metalográficos e ataque com reagentes de Behara modificado (Figura 4.1(a)) e de ácido oxálico 10% (Figura 4.1(b)). Na Figura 4.1(a), que representa a amostra solubilizada após o ataque de Behara modificado, verifica-se que estão presentes somente as fases ferrita (escura) e austenita (cinza). Já na Figura 4.1(b), que representa a amostra solubilizada após ataque ácido oxálico, é possível a visualização de maclas na fase austenita, além dos contornos de grão de ferrita, de austenita e interfaces ferrita/austenita.

Tabela 4.1. Características microestruturais da amostra solubilizada.

% Volumétrica de fase ferrita	57,3±2,3 %
% Volumétrica de fase austenita	42,7±2,3 %
Microdureza global da amostra (0,5kgf)	263±5,2HV
Microdureza da fase ferrita (0,01kgf)	333±18,1 HV
Microdureza da fase austenita (0,01kgf)	277±9,7 HV



(a)



(b)

Figura 4.1. Microestrutura da amostra solubilizada. (a) Ataque de Behara modificado, mostrando a ferrita (escura) e austenita (cinza); (b) Ataque de ácido oxálico.

4.2 Microscopia óptica das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C

Após a preparação dos corpos-de-prova metalográficos e ataque com reagente de Behara modificado foram observadas as microestruturas que estão representadas pelas Figuras 4.2 a 4.4. Assim como na amostra solubilizada (Figura 4.1(a)), nas amostras envelhecidas por 360h a 350°C (Figura 4.2) e 400°C (Figura 4.3) pode ser observada somente a distinção entre duas fases principais (ferrita e austenita) apesar da provável presença da fase α' . Entretanto, a amostra envelhecida por 360h a 475°C (Figura 4.4) apresentou características distintas das amostras envelhecidas em temperaturas inferiores quando atacadas com reagente de Behara modificado. Assim, pode ser verificado na Figura 4.4 que há a distinção entre a ferrita (escura) e a austenita (cinza), além de dentro do grão de ferrita e nos contornos de grão de ferrita haver regiões mais escuras que podem ser regiões com modificação microestrutural, podendo indicar a presença de fase α' que é rica em cromo.

De modo a comparar as características das amostras envelhecidas a 300°C, 350°C, 400°C, 450°C e 475°C com a amostra solubilizada foi realizado ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% a 6 Vcc de diferença de potencial durante um minuto, como mostram as Figuras 4.5 a 4.27. Comparando-se a Figura 4.1(b) (amostra solubilizada) com as Figuras 4.5 a 4.27, percebe-se que há uma diferença nítida de comportamento das amostras envelhecidas para a amostra solubilizada frente ao ataque de ácido oxálico, já que para um mesmo tempo de ataque as amostras envelhecidas apresentaram regiões onde houve significativa remoção de material durante o ataque. Essas regiões, inicialmente dispersas internamente no grão de ferrita, que podem ser observadas das Figuras 4.5 a 4.27, e, posteriormente, representadas também pelos contornos de grão ferrita-ferrita (a partir da Figura 4.21) devem ser regiões mais ricas em cromo, já que o ataque eletrolítico de ácido oxálico ataca preferencialmente regiões com maiores teores de cromo. Pode-se destacar ainda que as amostras envelhecidas entre 4h e 360h a 400°C (Figuras 4.13 a 4.17) e entre 20 minutos e 4h a 450°C (Figuras 4.18 a 4.20) quando comparadas às demais amostras envelhecidas em todas as temperaturas estudadas parecem ter sofrido maior remoção de material na ferrita já que se observa um desnível mais acentuado entre as fases ferrita e austenita nessas amostras.

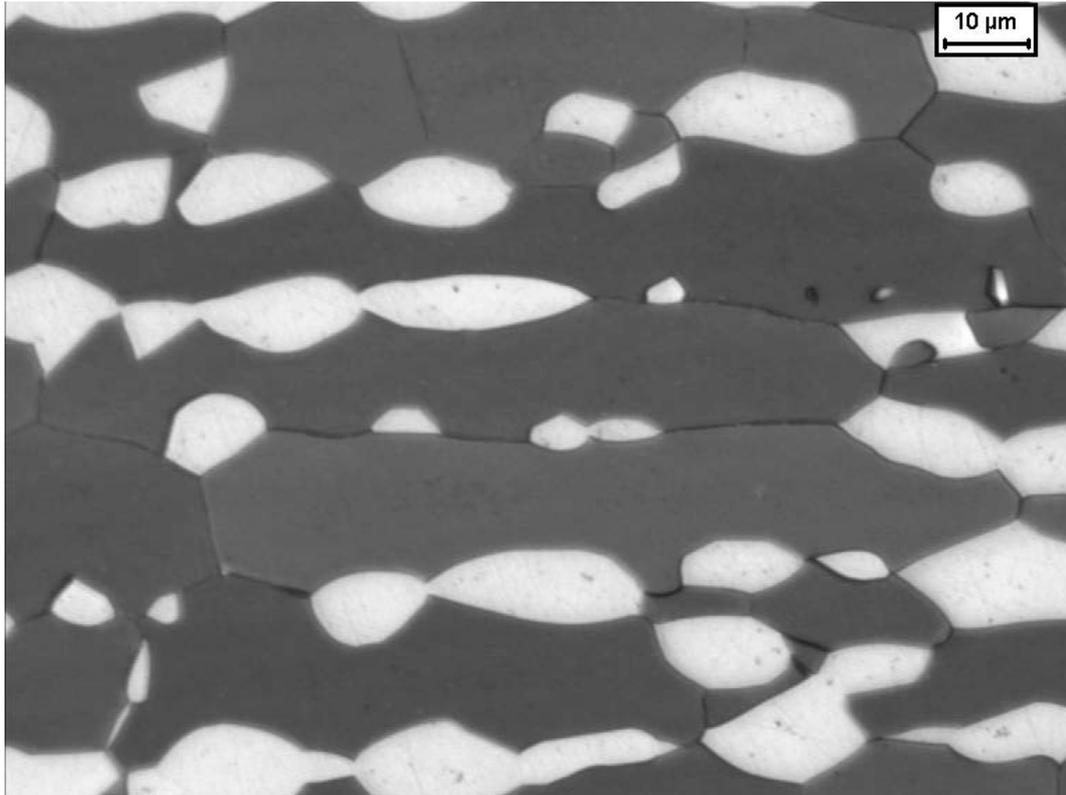


Figura 4.2. Microestrutura da amostra envelhecida a 350°C por 360h. Ferrita (escura) e austenita (cinza). Ataque: Behara modificado.

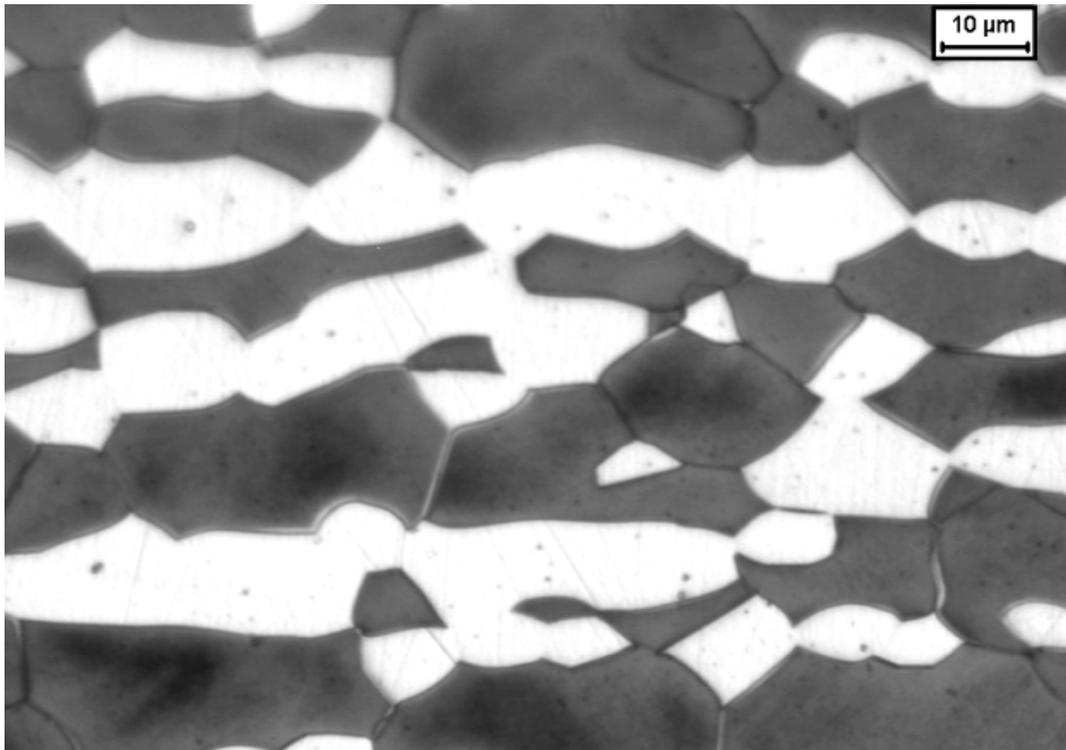


Figura 4.3. Microestrutura da amostra envelhecida a 400°C por 360h. Ferrita (escura) e austenita (cinza). Ataque: Behara modificado.

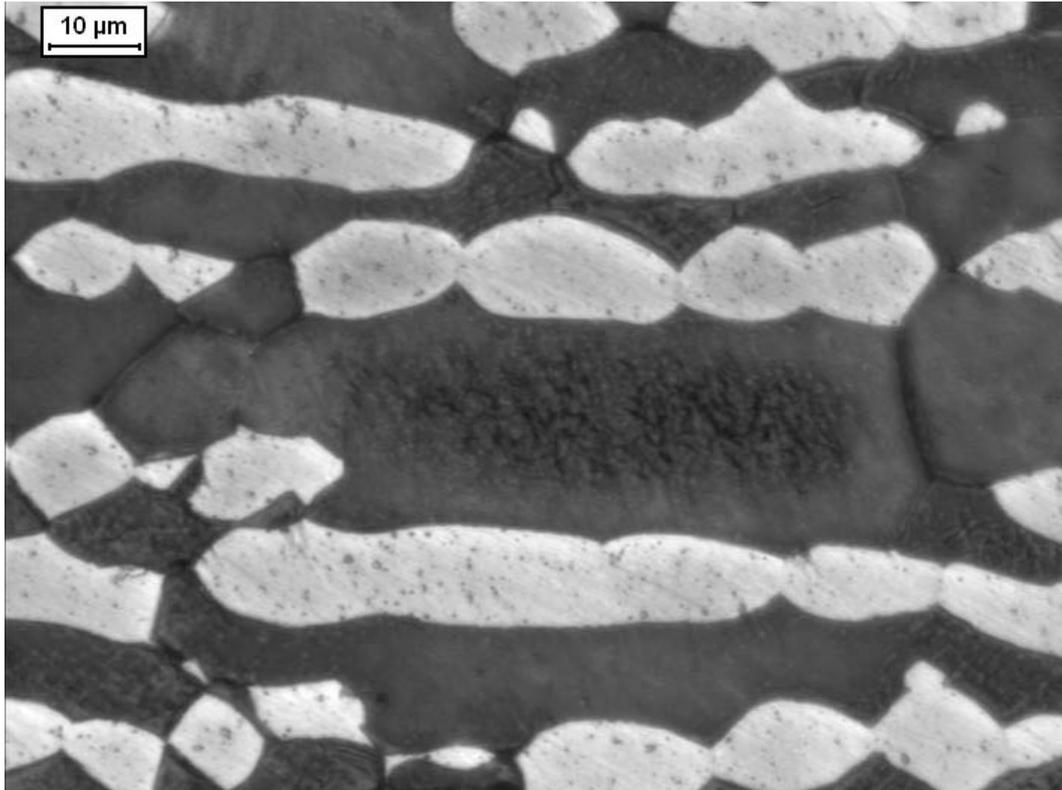


Figura 4.4. Microestrutura da amostra envelhecida a 475°C por 360h. Ferrita (escura) e austenita (cinza). Ataque: Behara modificado.

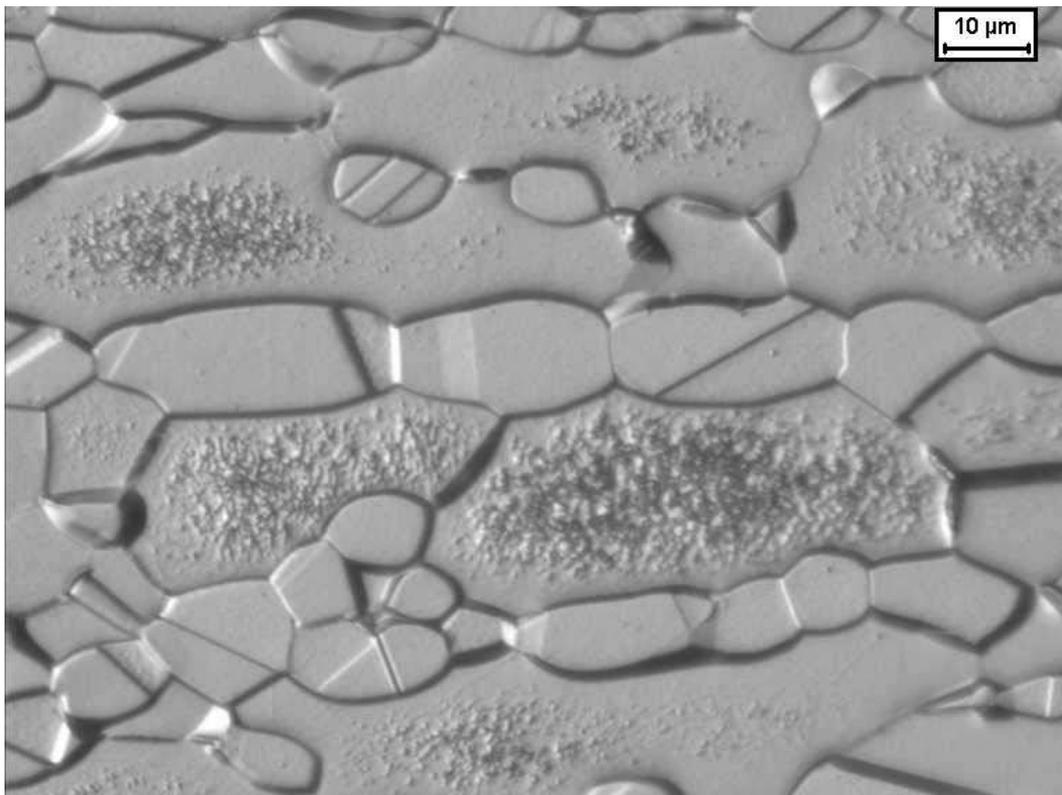


Figura 4.5. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 300°C. Ataque: ácido oxálico.

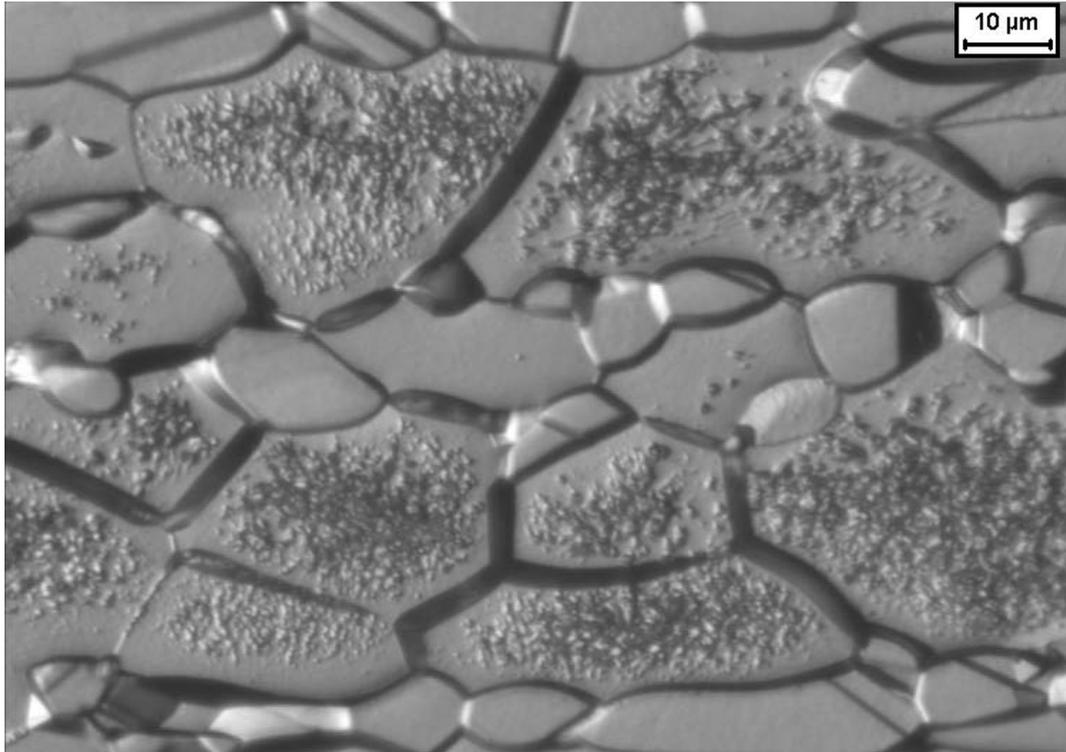


Figura 4.6. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 300°C. Ataque: ácido oxálico.

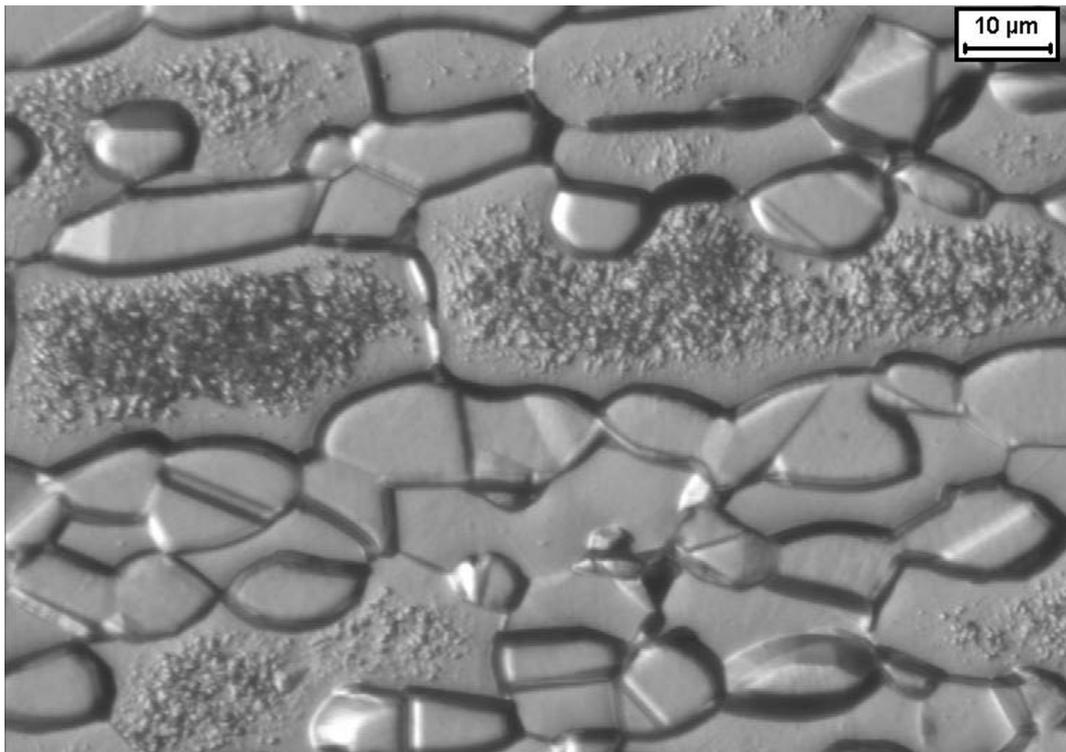


Figura 4.7. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 300°C. Ataque: ácido oxálico.

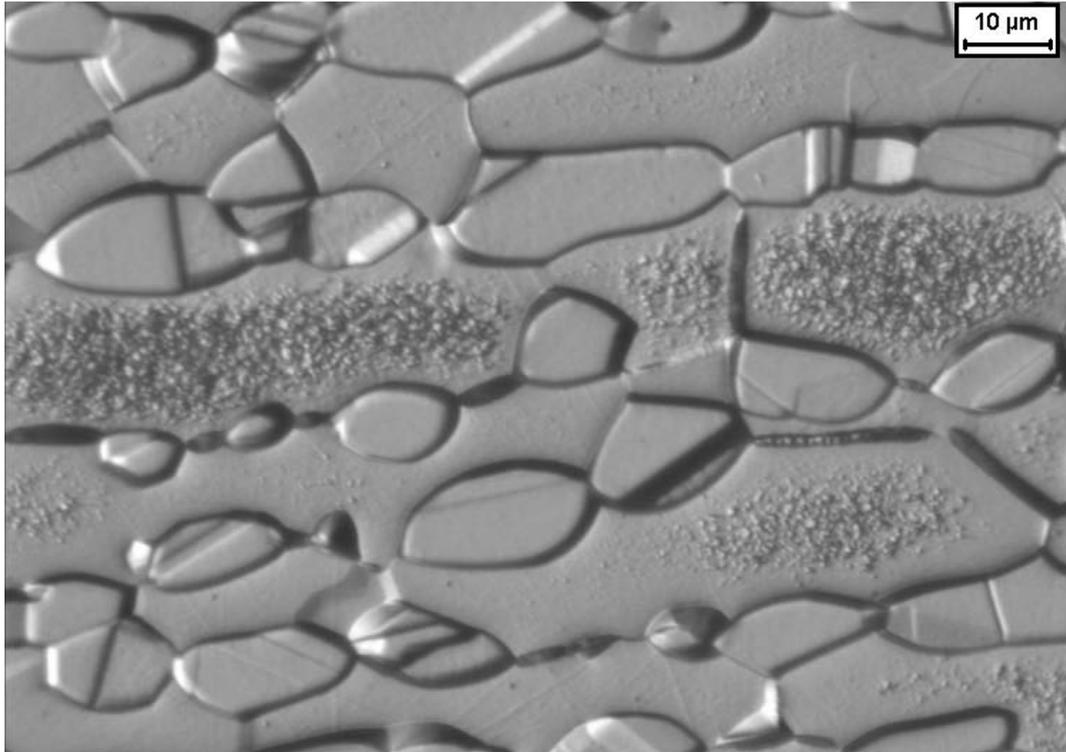


Figura 4.8. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 350°C. Ataque: ácido oxálico.

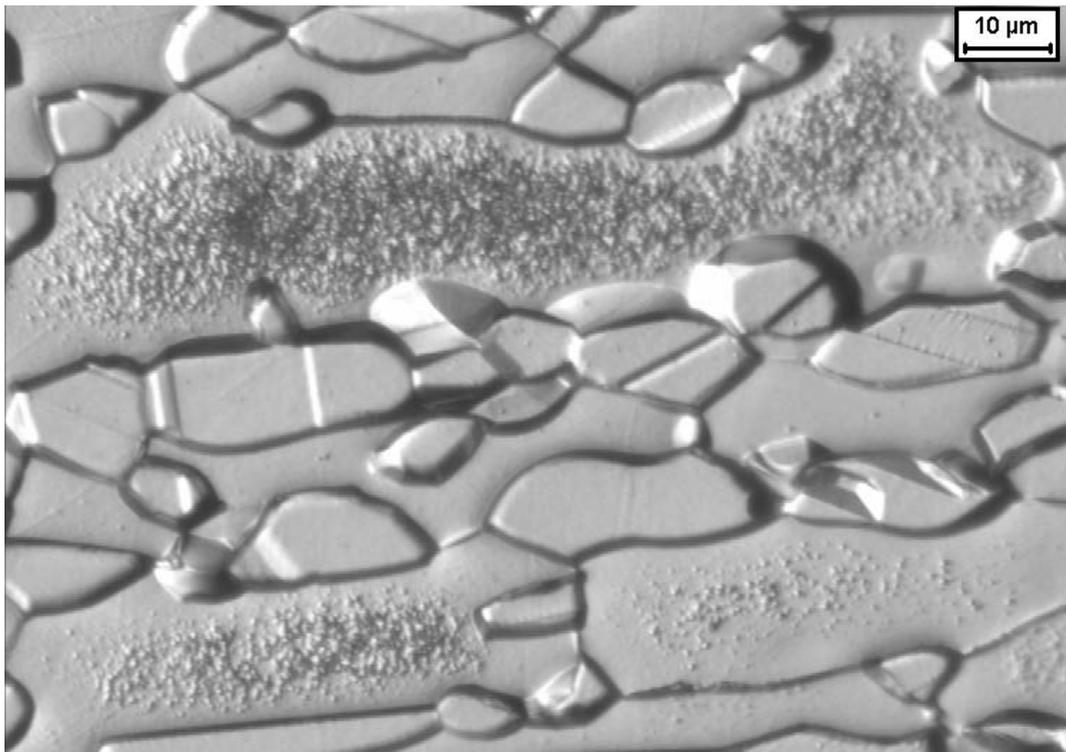


Figura 4.9. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 350°C. Ataque: ácido oxálico.

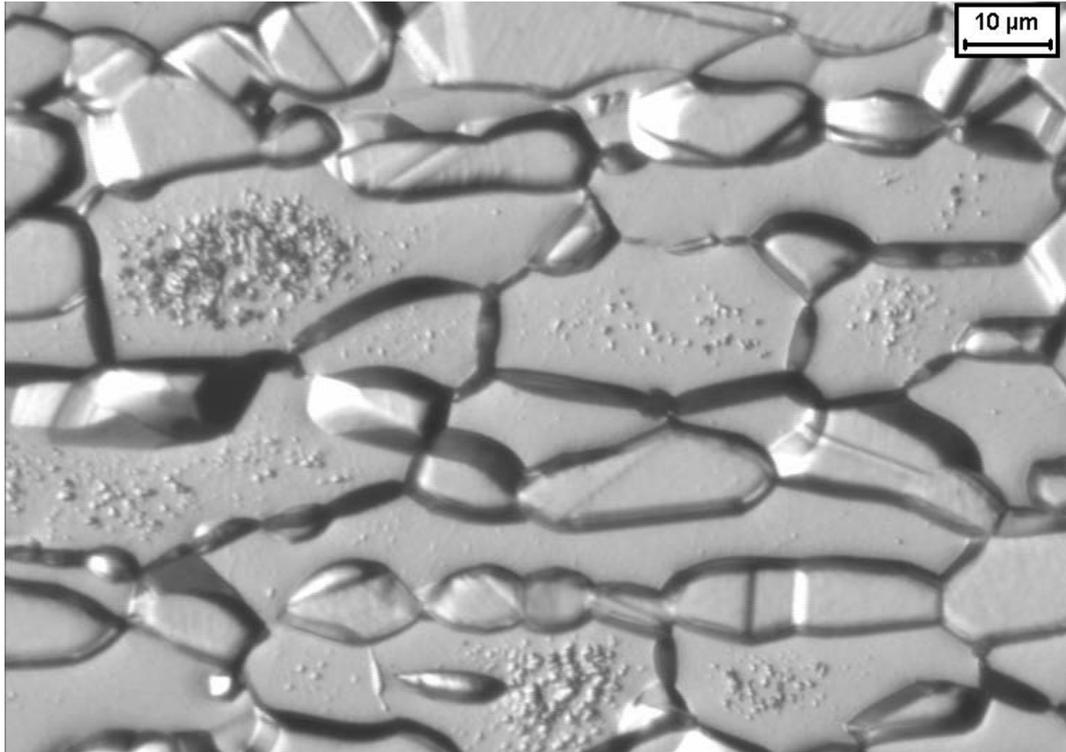


Figura 4.10. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 350°C. Ataque: ácido oxálico.

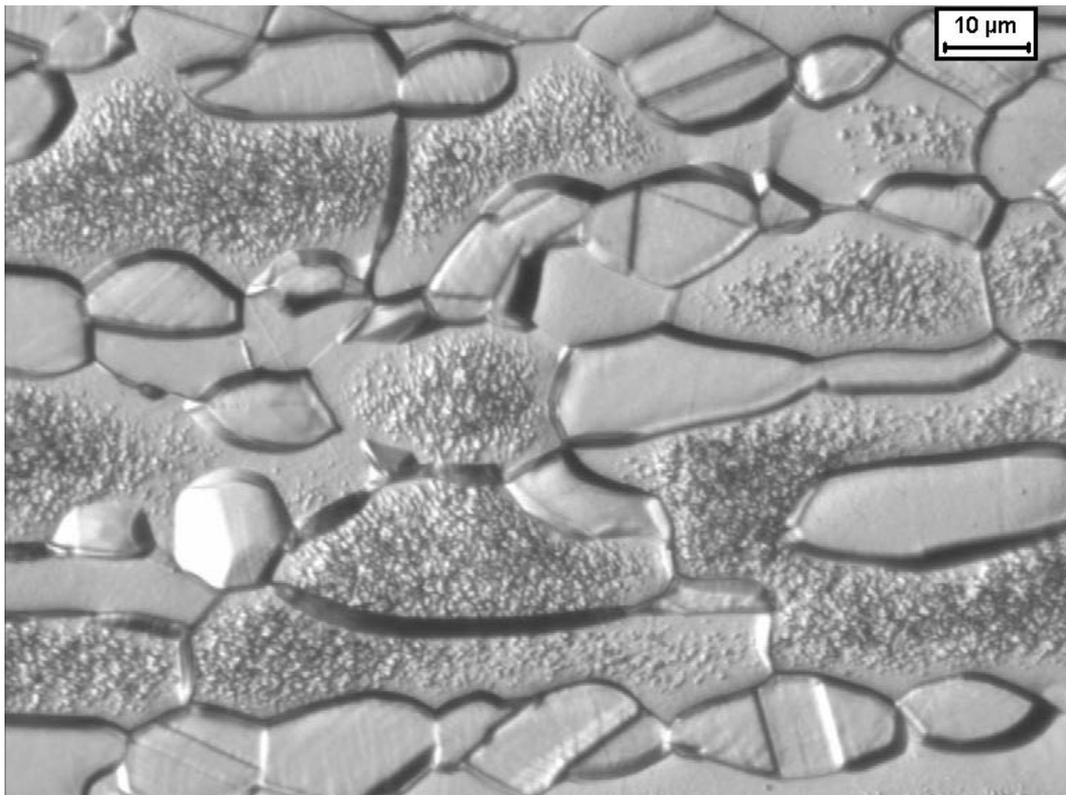


Figura 4.11. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 350°C. Ataque: ácido oxálico.

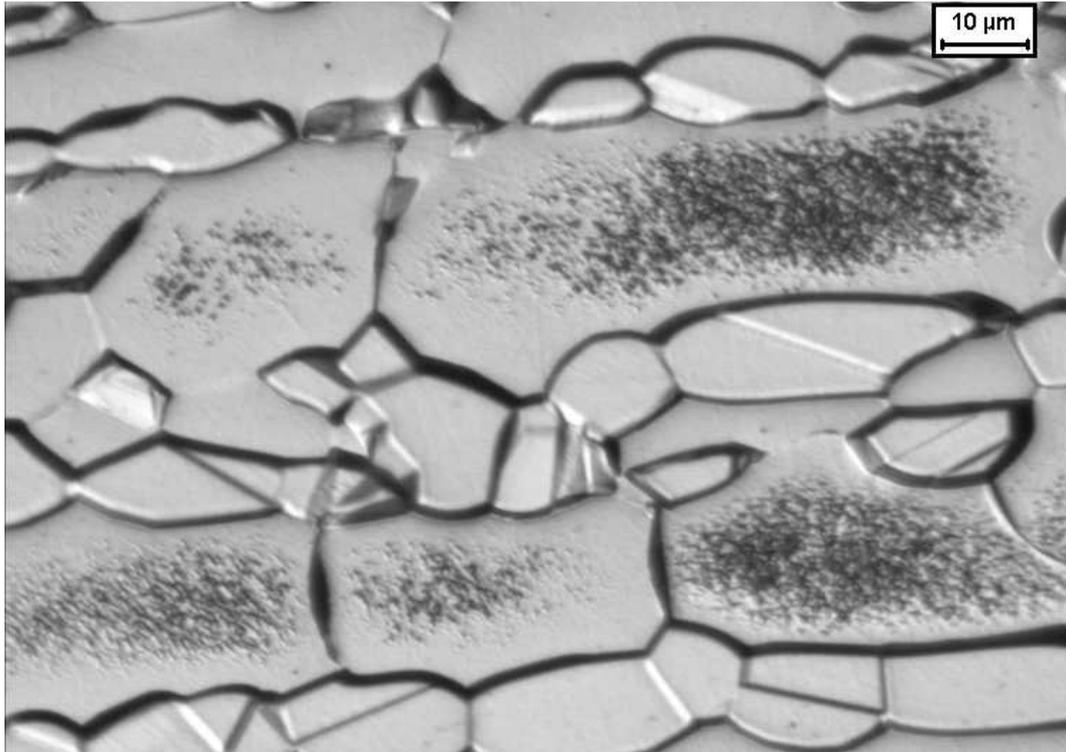


Figura 4.12. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 400°C. Ataque: ácido oxálico.

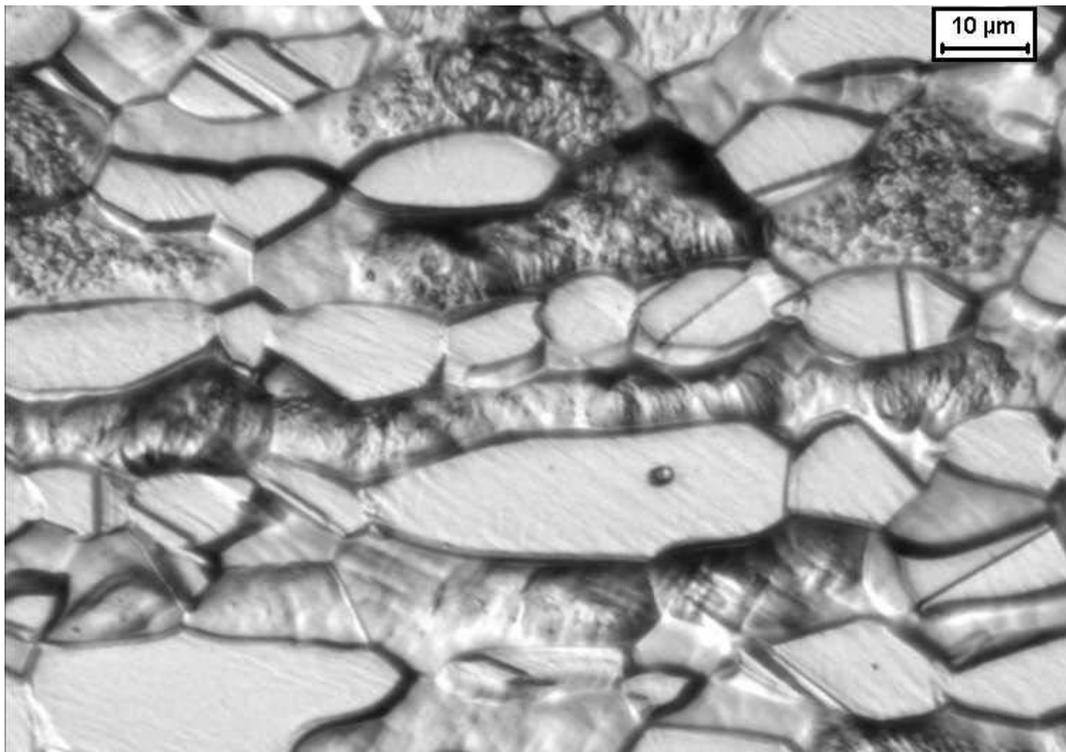


Figura 4.13. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 400°C. Ataque: ácido oxálico.

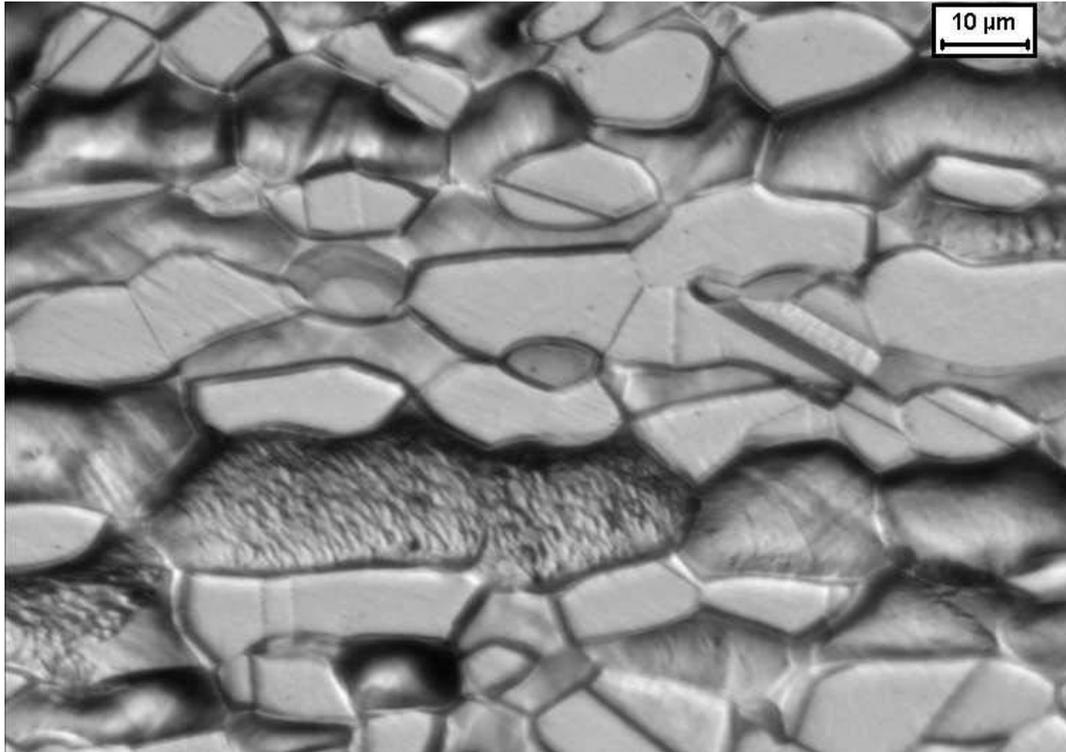


Figura 4.14. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 400°C. Ataque: ácido oxálico.

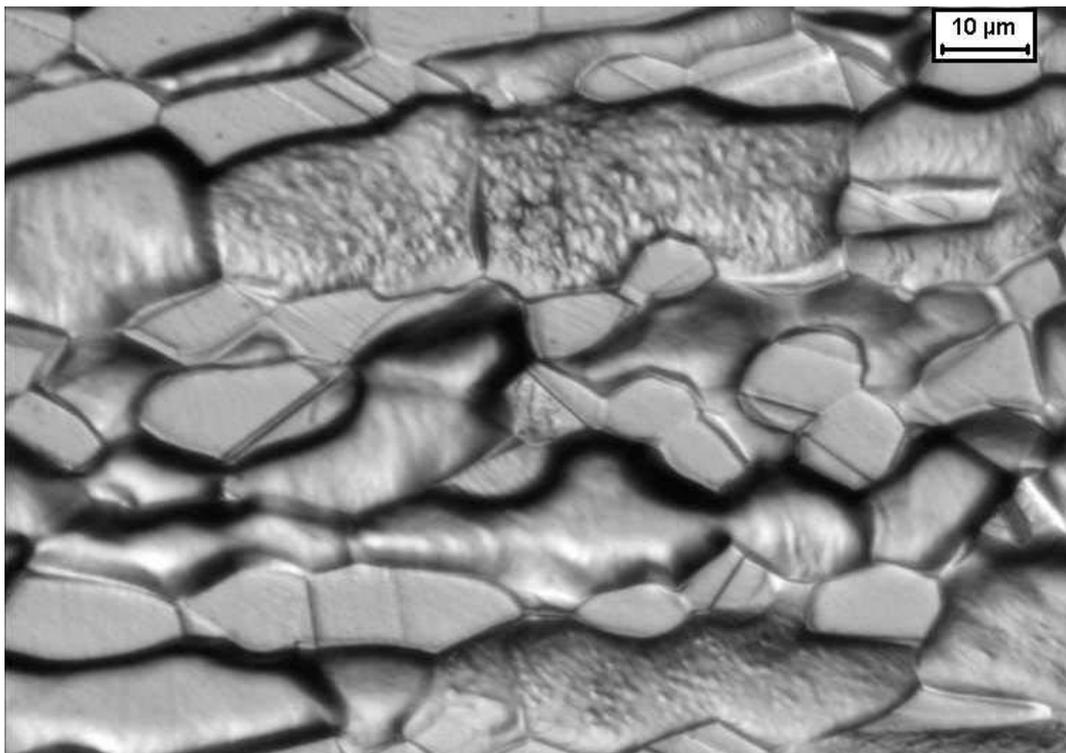


Figura 4.15. Microestrutura da amostra envelhecida durante 36h a 400°C. Ataque: ácido oxálico.

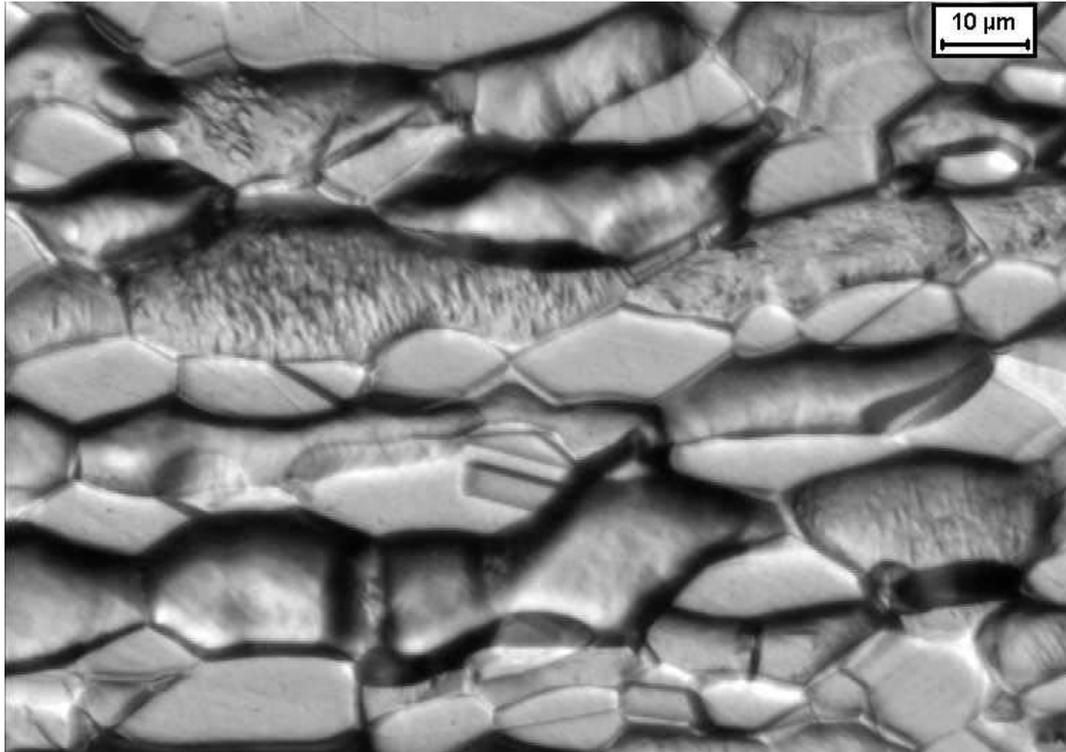


Figura 4.16. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 400°C. Ataque: ácido oxálico.

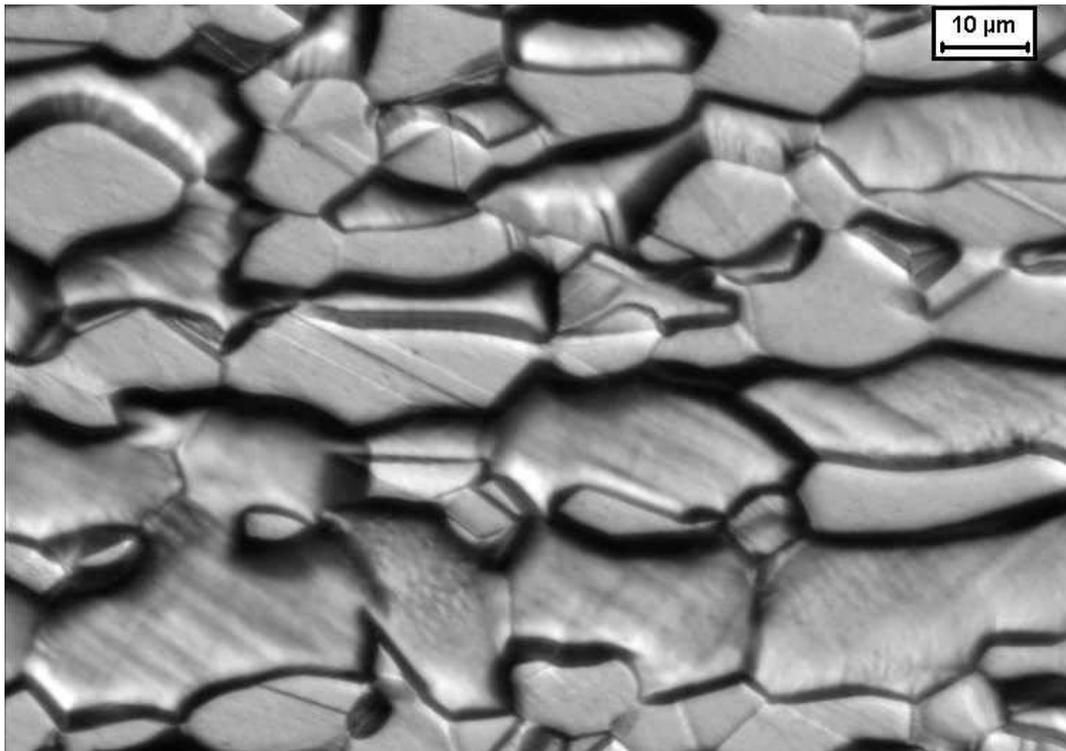


Figura 4.17. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 400°C. Ataque: ácido oxálico.

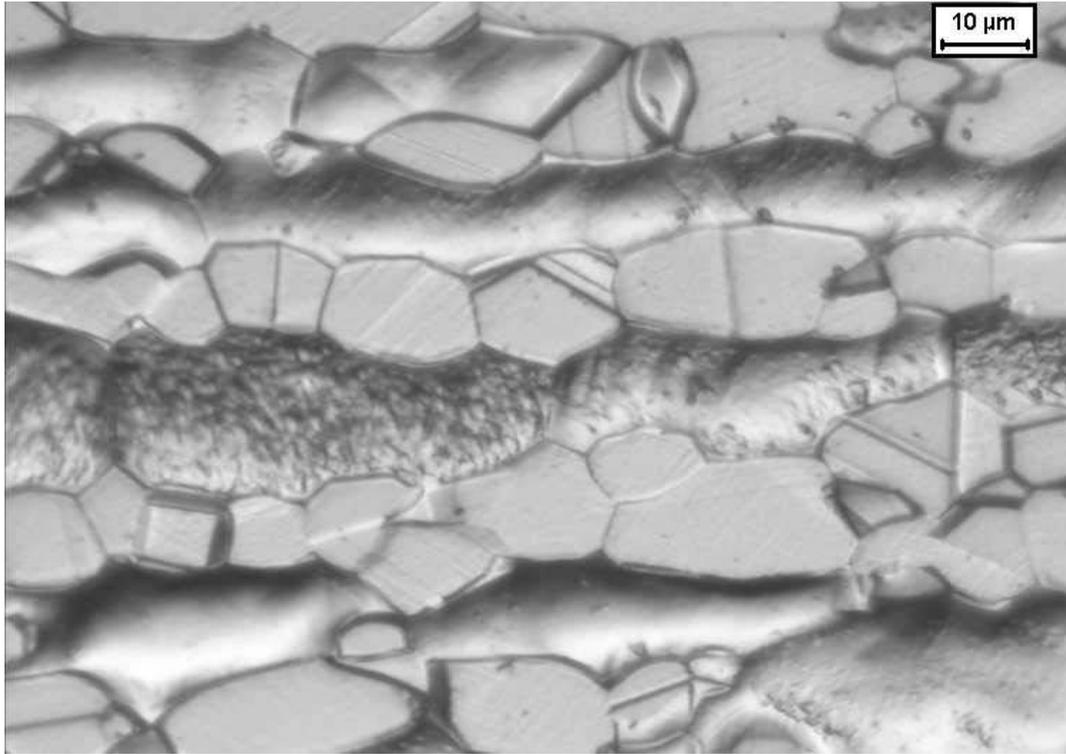


Figura 4.18. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 450°C. Ataque: ácido oxálico.

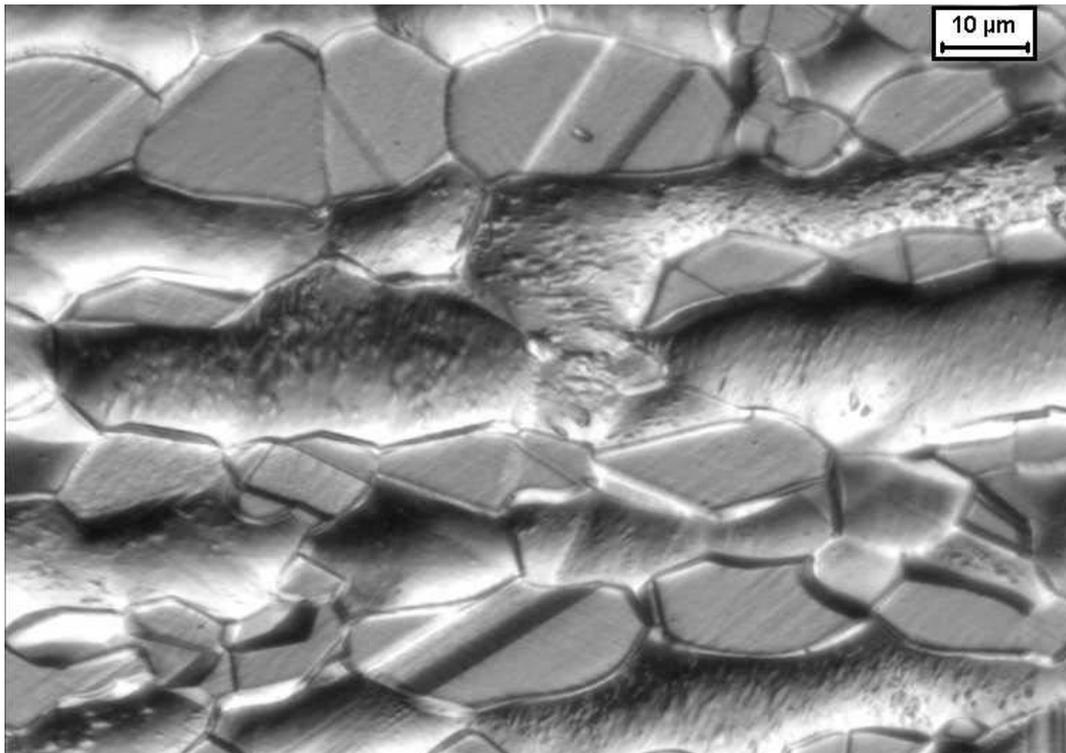


Figura 4.19. Microestrutura da amostra envelhecida durante 1h a 450°C. Ataque: ácido oxálico.

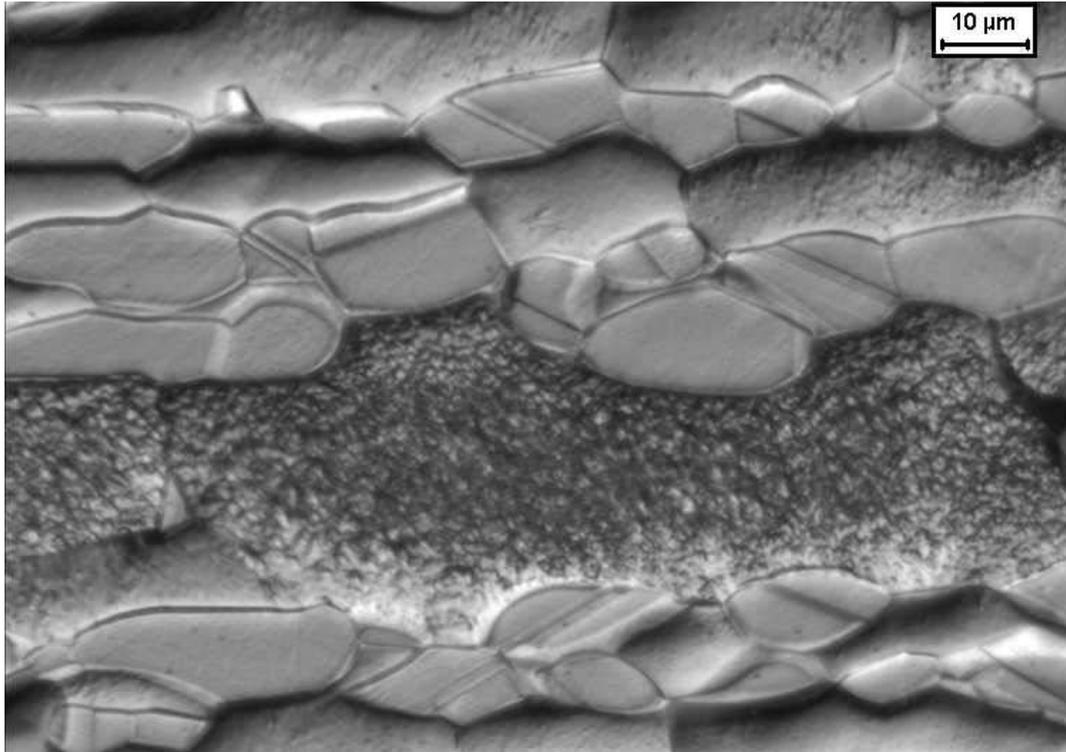


Figura 4.20. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 450°C. Ataque: ácido oxálico.

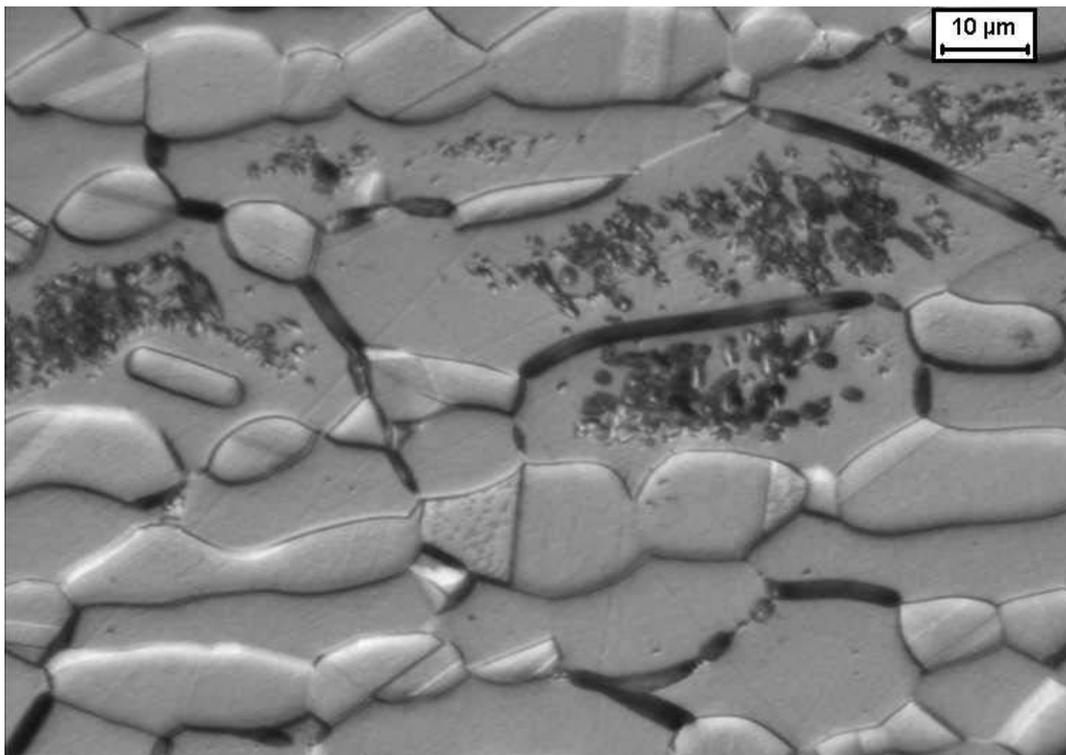


Figura 4.21. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 450°C. Ataque: ácido oxálico.

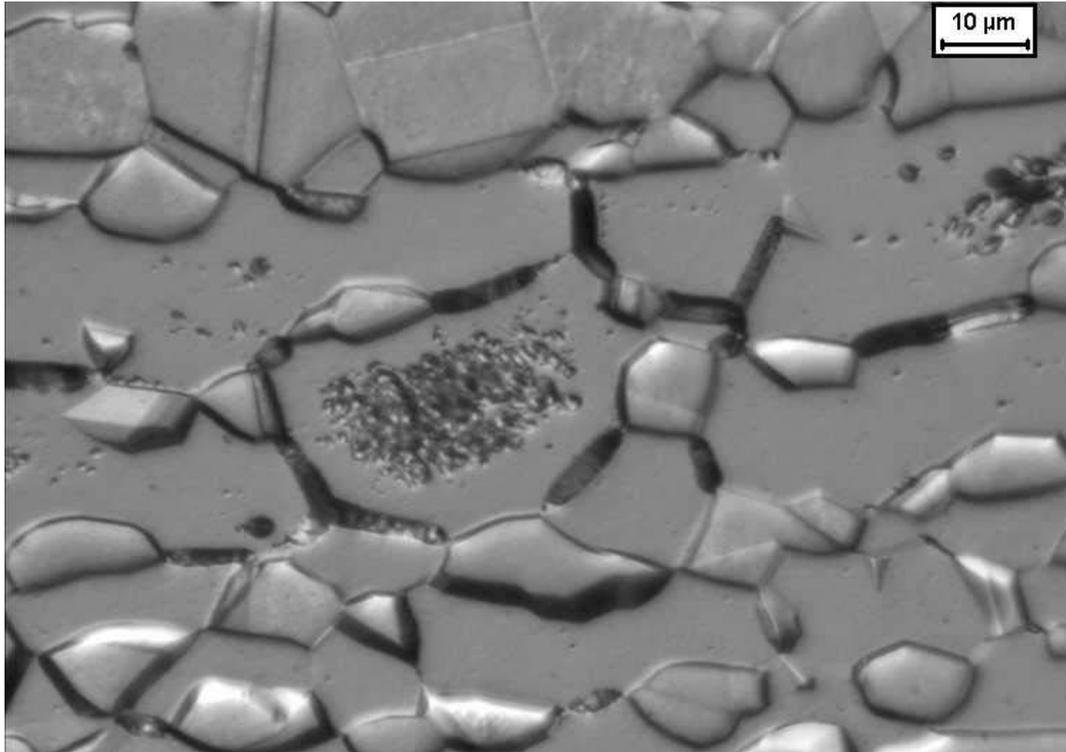


Figura 4.22. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 450°C. Ataque: ácido oxálico.

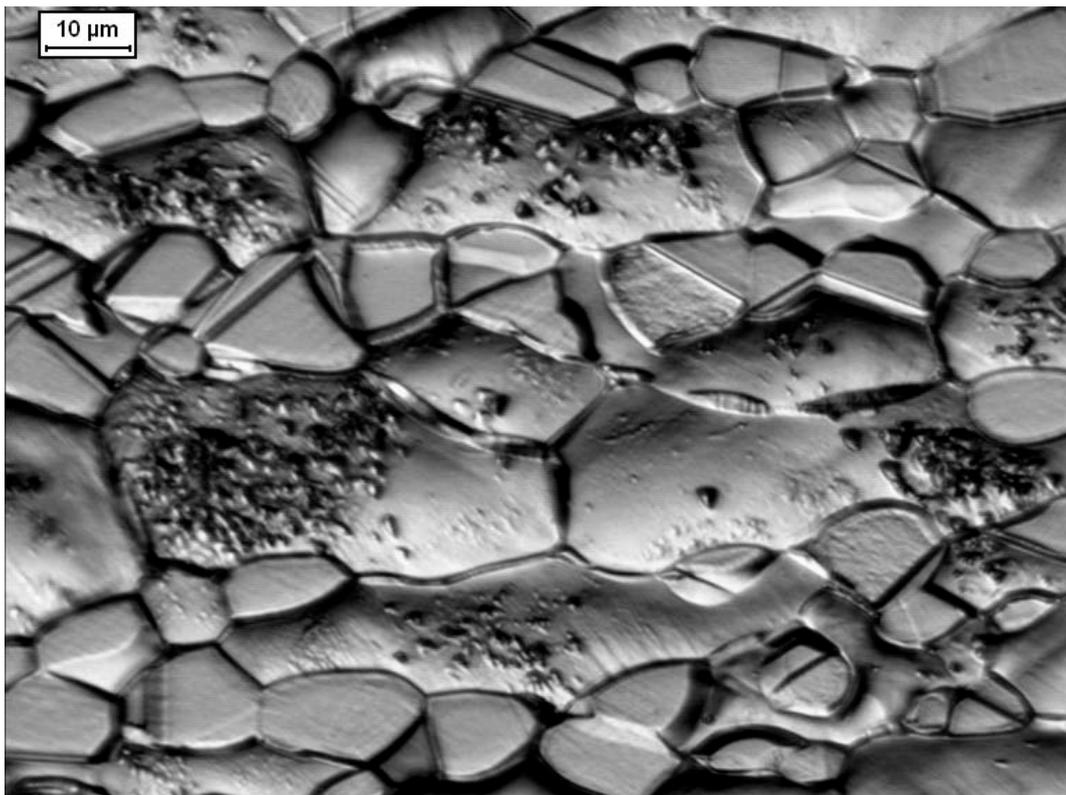


Figura 4.23. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 475°C. Ataque: ácido oxálico.

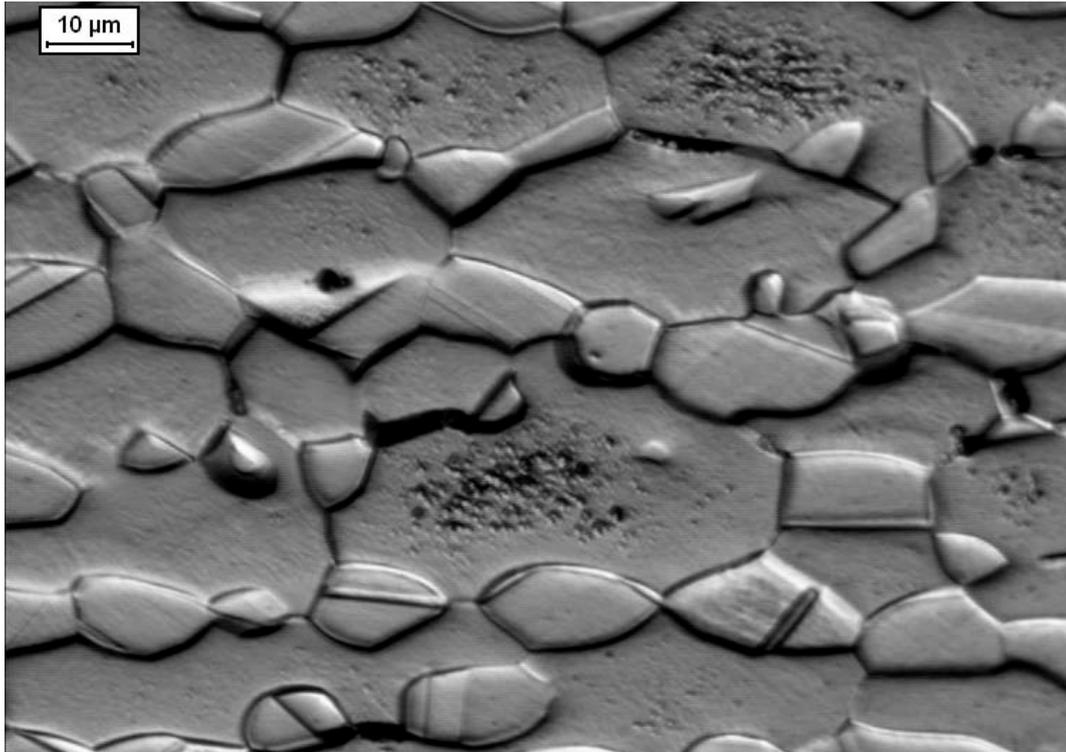


Figura 4.24. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 475°C. Ataque: ácido oxálico.

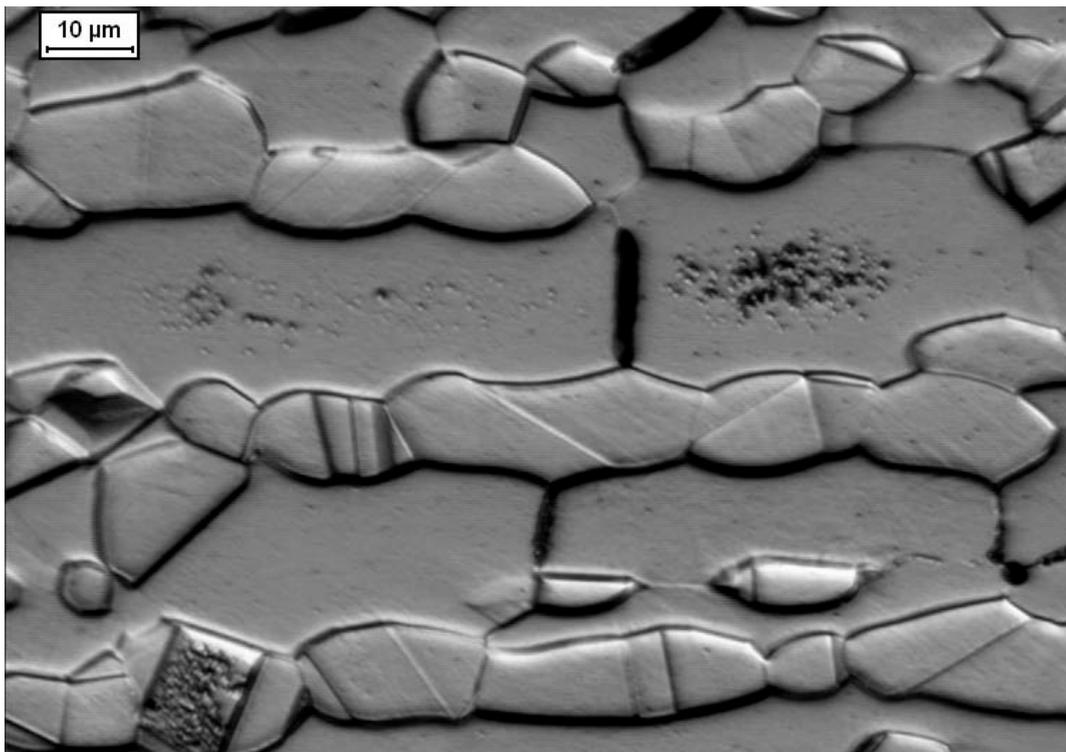


Figura 4.25. Microestrutura da amostra envelhecida durante 36h a 475°C. Ataque: ácido oxálico.

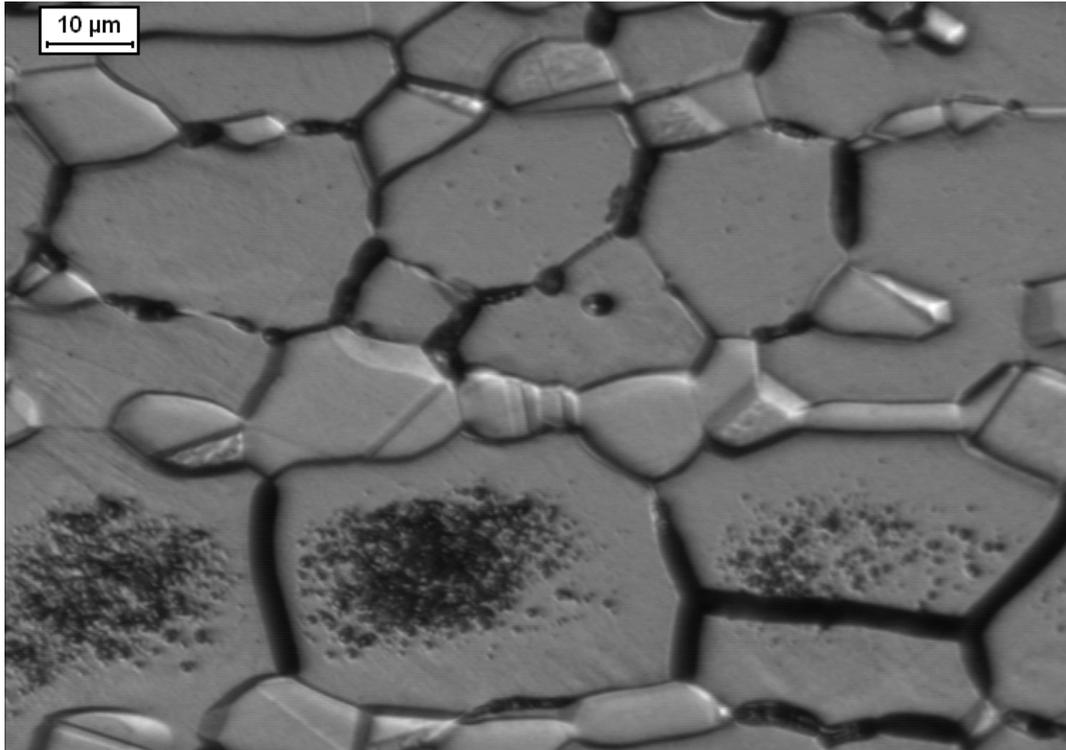


Figura 4.26. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 475°C. Ataque: ácido oxálico.

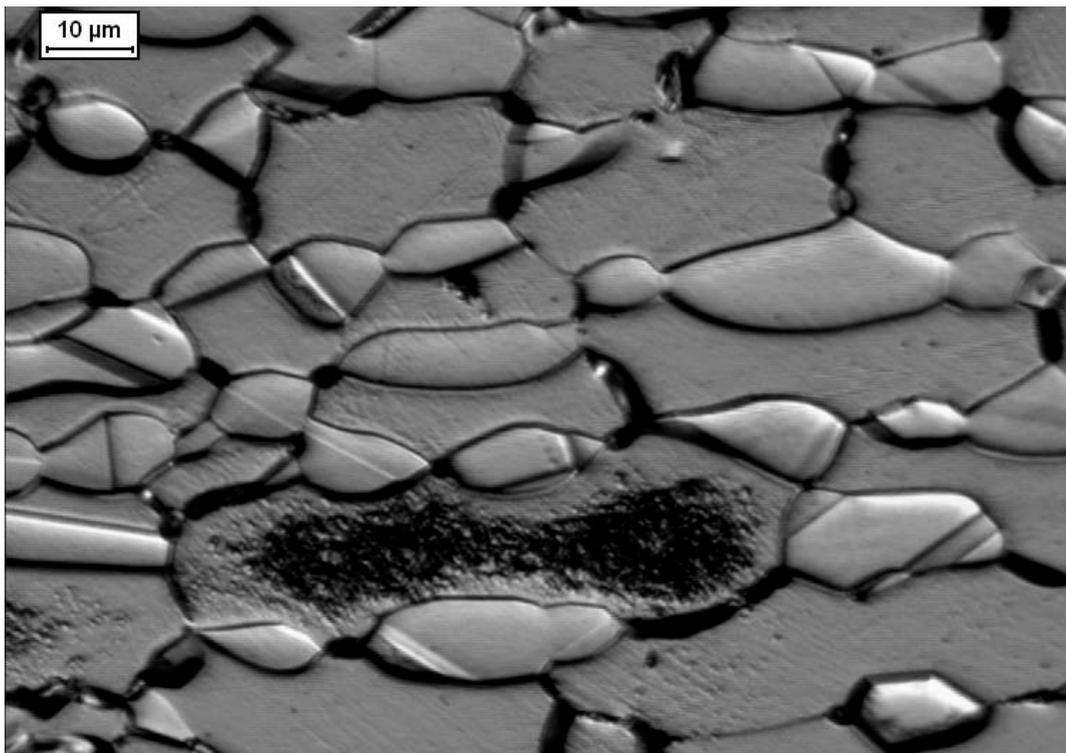


Figura 4.27. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 475°C. Ataque: ácido oxálico.

4.3 Microscopia óptica das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C

Após a preparação dos corpos-de-prova metalográficos e ataque com reagentes de ácido oxálico, hidróxido de potássio (KOH) e Behara modificado foram observadas as microestruturas que estão representadas pelas Figuras 4.28 a 4.54.

Nas Figuras 4.28 a 4.34 pode ser observada a microestrutura das amostras envelhecidas na temperatura de 500°C. Nas Figuras 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32(a) e 4.33(a) pode ser observada a microestrutura das amostras envelhecidas entre 20 minutos e 96h a 500°C, após ataque de ácido oxálico. Comparando-se as Figuras 4.28, 4.29, 4.30, 4.31, 4.32(a) e 4.33(a) com a amostra solubilizada, representada na Figura 4.1(b), verifica-se que as amostras envelhecidas a 500°C apresentam regiões onde houve significativa remoção de material, que devem ser regiões mais ricas em cromo. Após ataque de KOH nas amostras envelhecidas a 500°C, verificou-se que até 25h de envelhecimento não foi detectada a presença de fase sigma, sendo os primeiros traços da presença desta fase observados nos contornos de grão ferrita/ferrita da amostra envelhecida por 96h (Figura 4.33(b)). Já a amostra envelhecida por 360h a 500°C (Figura 4.34), após o ataque de KOH, mostra a formação de fase sigma tanto nos contornos de grão ferrita/ferrita e nas interfaces ferrita/austenita quanto de forma finamente dispersa no interior dos grãos de ferrita.

É importante ressaltar que apesar de até 25h de envelhecimento a 500°C (Figura 4.32) não ter sido observada a presença de fase sigma através do ataque de KOH, o ataque de ácido oxálico revela que há regiões mais ricas em cromo já a partir de 20 minutos de envelhecimento (Figura 4.28). Além disso, o ataque de ácido oxálico na amostra envelhecida por 96h a 500°C (Figura 4.33(a)) foi mais intenso do que nas amostras envelhecidas por menos tempo, principalmente nos contornos de grão, onde através do ataque de KOH verificou-se a presença de fase sigma (Figura 4.33(b)), o que reforça o fato do ataque de ácido oxálico atacar fases ricas em cromo.

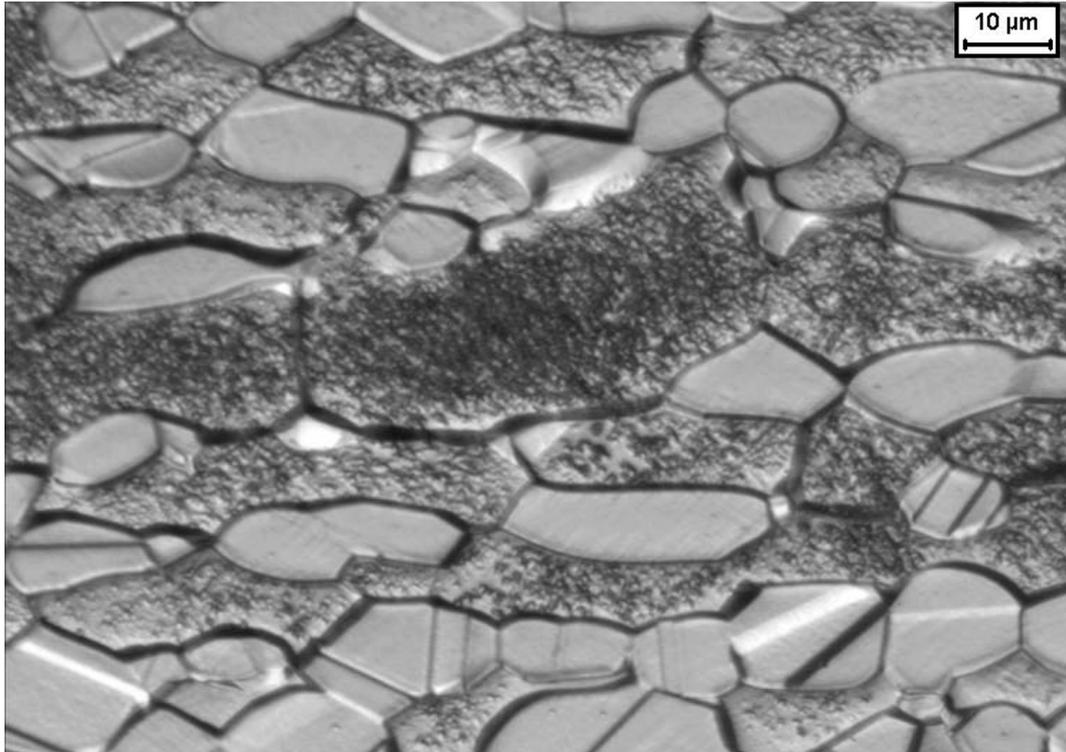


Figura 4.28. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 500°C. Ataque: ácido oxálico

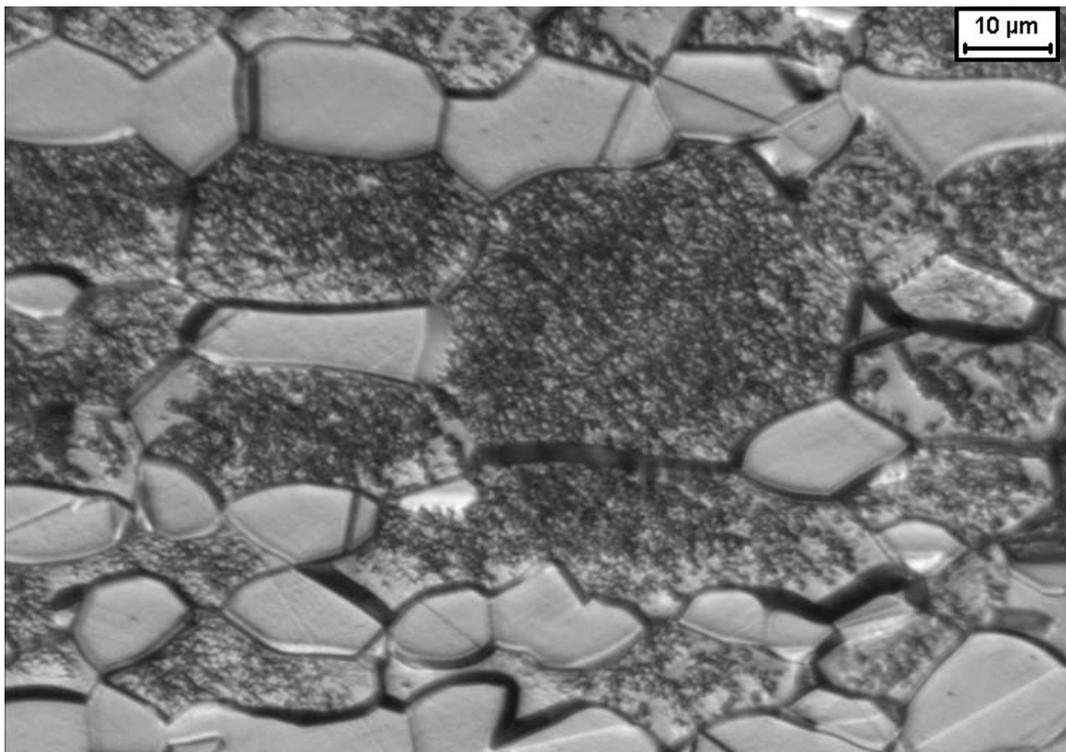


Figura 4.29. Microestrutura da amostra envelhecida durante 1h a 500°C. Ataque: ácido oxálico

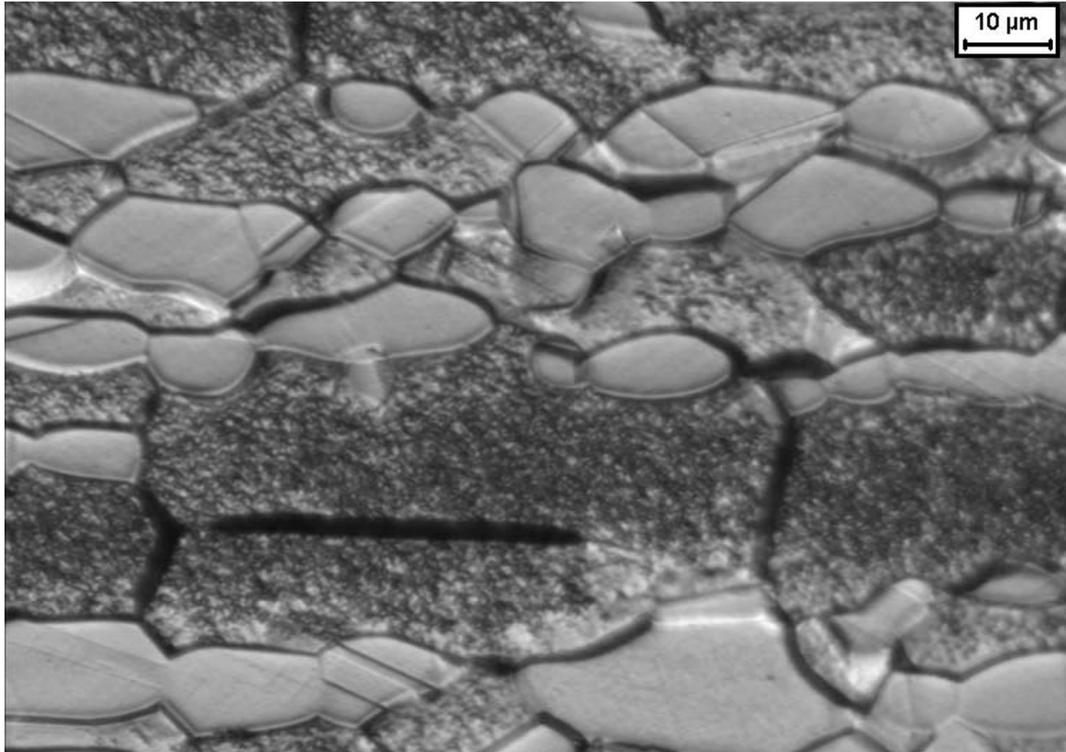


Figura 4.30. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 500°C. Ataque: ácido oxálico

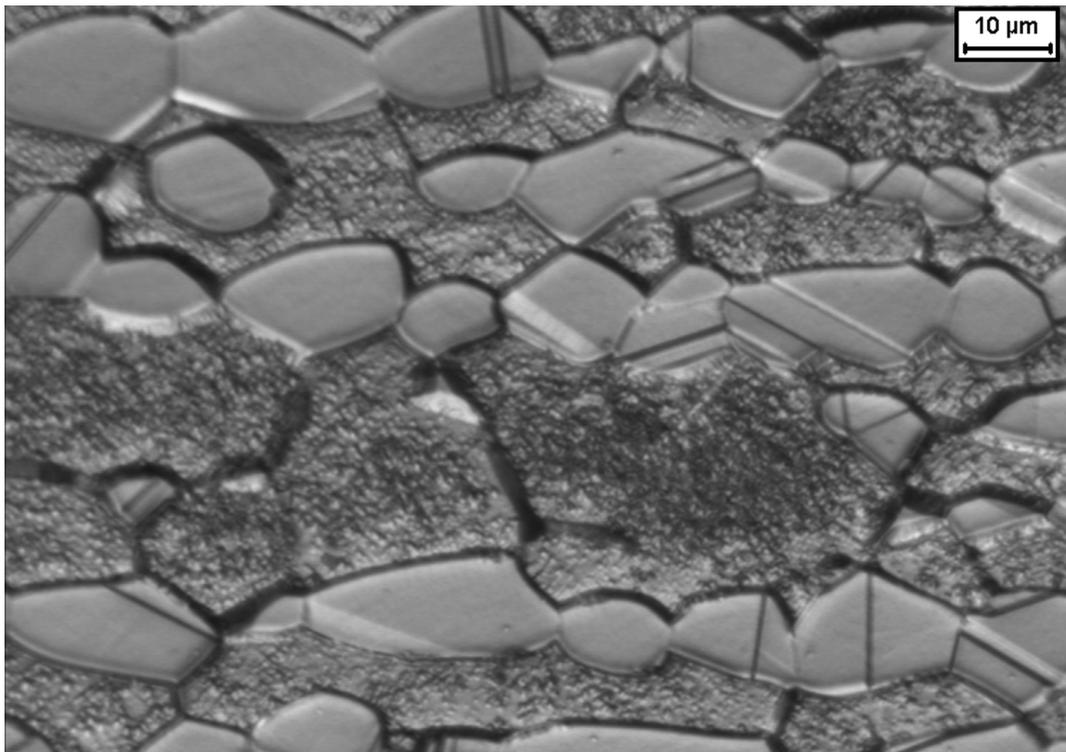
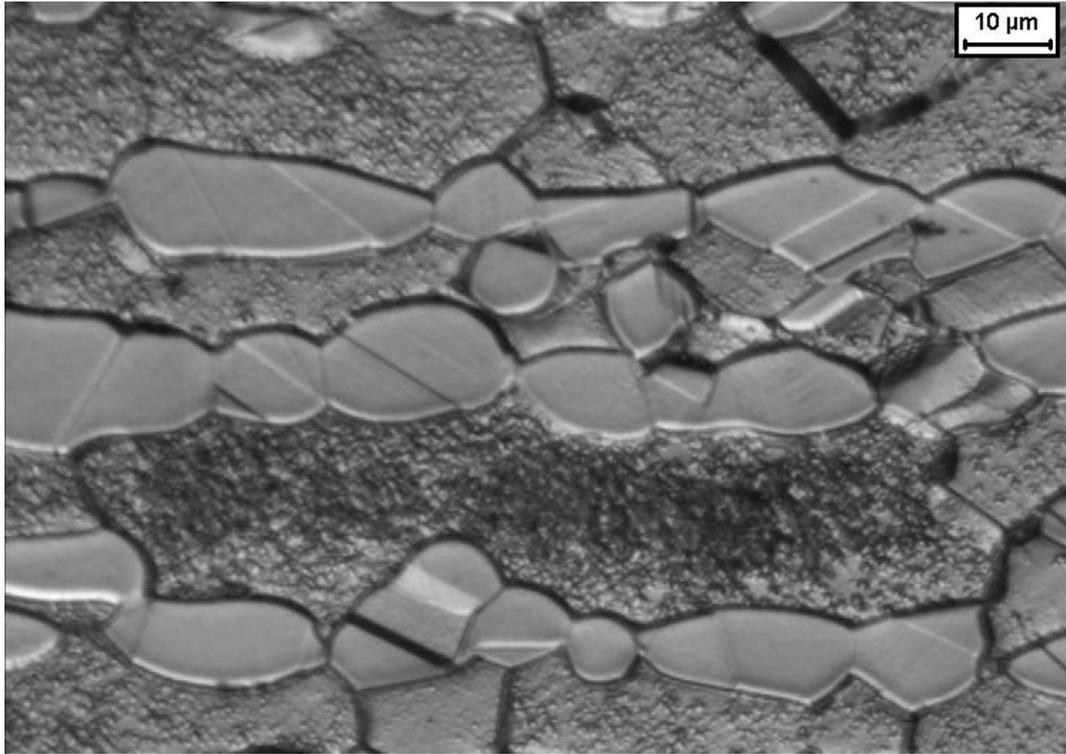


Figura 4.31. Microestrutura da amostra envelhecida durante 13h a 500°C. Ataque: ácido oxálico

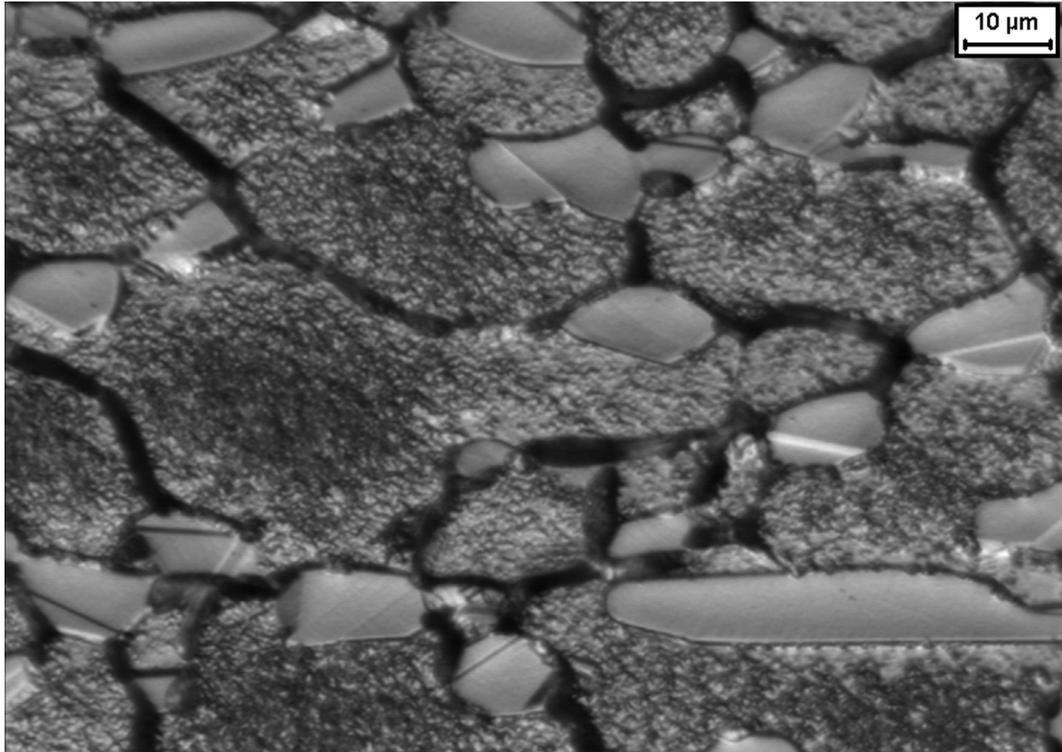


(a)

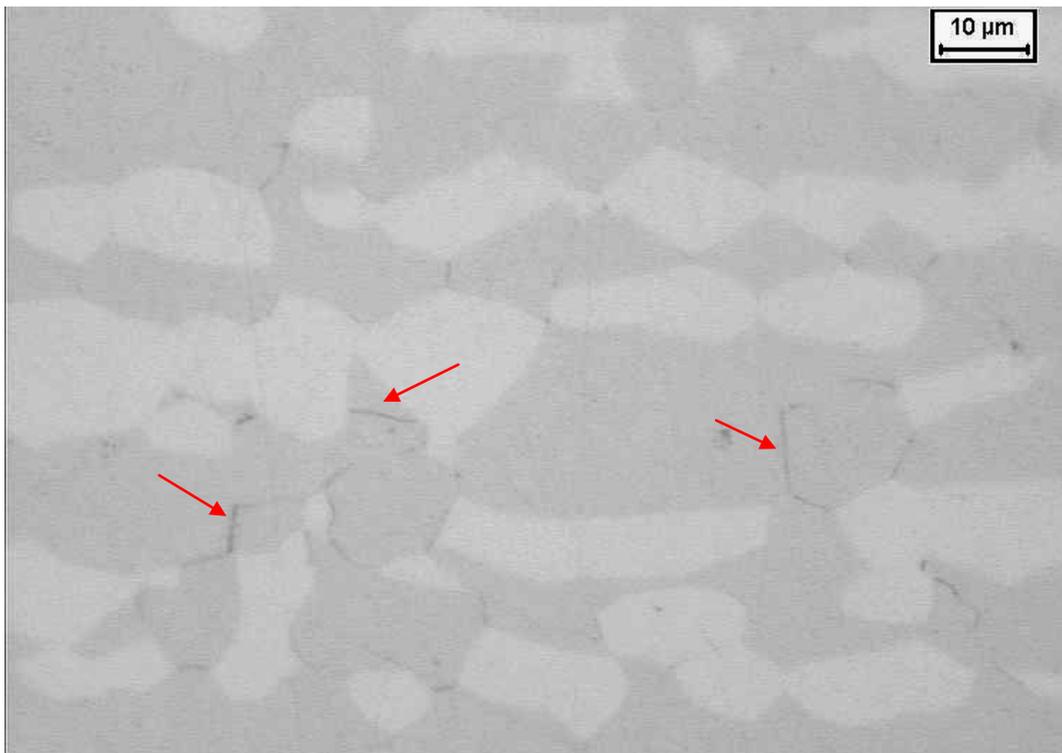


(b)

Figura 4.32. Microestrutura da amostra envelhecida durante 25h a 500°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de KOH.



(a)



(b)

Figura 4.33. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 500°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde as setas indicam a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.

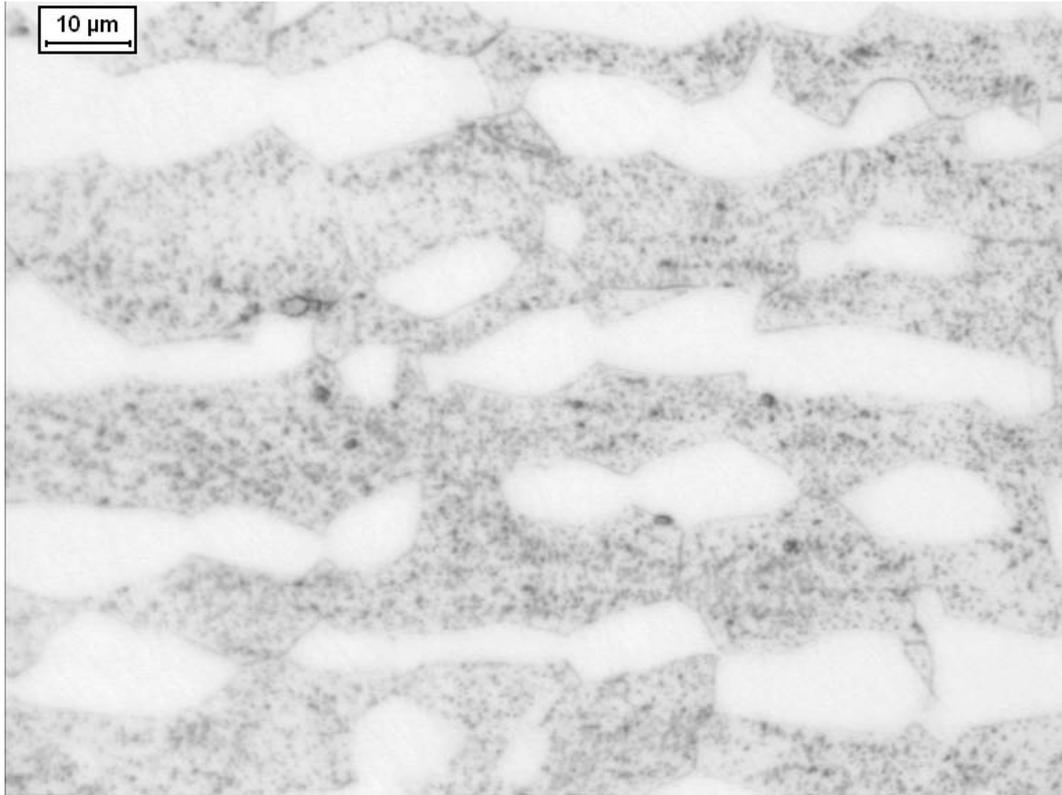


Figura 4.34. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 500°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.

A microestrutura das amostras envelhecidas a 550°C está representada pelas Figuras 4.35 a 4.41. Nas Figuras 4.35, 4.36, 4.37(a), 4.38(a) pode ser observada a microestrutura das amostras envelhecidas entre 20 minutos e 12h a 550°C, após ataque de ácido oxálico. Comparando-se as Figuras 4.35, 4.36, 4.37(a), 4.38(a) com a amostra solubilizada, representada na Figura 4.1(b), verifica-se que as amostras envelhecidas apresentam regiões onde houve significativa remoção de material, que devem ser regiões mais ricas em cromo. Apesar disso, após ataque de KOH nas amostras envelhecidas a 550°C, verificou-se que até 4h de envelhecimento não foi detectada a presença de fase sigma (Figura 4.37(b)), sendo os primeiros traços da presença desta fase observados nos contornos de grão ferrita/ferrita da amostra envelhecida por 12h (Figura 4.38(b)). Já as amostras envelhecidas por 36h, 96h e 360h a 550°C (Figuras 4.39, 4.40 e 4.41), após o ataque de KOH, apresentam a formação de fase sigma tanto nos contornos de grão ferrita/ferrita e nas interfaces ferrita/austenita quanto de forma finamente dispersa no interior dos grãos de ferrita.

Novamente é importante ressaltar que apesar de até 4h de envelhecimento a 550°C (Figura 4.32) não ter sido observada a presença de fase sigma através do ataque de KOH, o ataque de ácido oxálico revela que há regiões mais ricas em cromo já a partir de 20 minutos

de envelhecimento (Figura 4.35). Além disso, o ataque de ácido oxálico na amostra envelhecida por 12h a 550°C (Figura 4.38(a)) foi mais intenso do que nas amostras envelhecidas por menos tempo, principalmente nos contornos de grão, onde através do ataque de KOH verificou-se a presença de fase sigma (Figura 4.38(b)), o que reforça mais uma vez o fato do ataque de ácido oxálico atacar fases ricas em cromo.

As Figuras 4.42 a 4.48 mostram a microestrutura das amostras envelhecidas a 600°C. Nas Figuras 4.42, 4.43(a) e 4.44(a) pode ser observada a microestrutura das amostras envelhecidas entre 20 minutos e 4h a 600°C após ataque de ácido oxálico. Comparando-se as Figuras 4.42, 4.43(a) e 4.44(a) com a amostra solubilizada, representada na Figura 4.1(b), verifica-se que as amostras envelhecidas apresentam regiões onde houve significativa remoção de material, que devem ser regiões mais ricas em cromo, sendo que na amostra envelhecida durante 4h (Figura 4.44(a)) a remoção de material foi muito mais intensa. Contudo, os primeiros traços da formação de fase sigma podem ser observados na amostra envelhecida durante 1h a 600°C (Figura 4.43(b)) após o ataque de KOH, sendo que entre 1h e 4h (Figura 4.44(b)) de envelhecimento a 600°C a fase sigma se forma apenas nos contornos de grão ferrita/ferrita. Já a partir de 12h de envelhecimento a 600°C (Figura 4.45), observa-se, após ataque de KOH, que há o início da formação de fase sigma também no interior dos grãos de ferrita. Com o aumento do tempo de envelhecimento pode ser observado um aumento da formação de fase sigma no interior dos grãos de ferrita (Figuras 4.46, 4.47 e 4.48). Com relação ao ataque de Behara modificado, observou-se que nas amostras envelhecidas a 600°C por 96h (Figura 4.47(b)) e 360h (Figura 4.48(b)) há a distinção entre as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca), além da fase sigma estar presente tanto nos contornos de grão ferrita/ferrita, quanto nas interfaces ferrita/austenita e no interior dos grãos de ferrita.

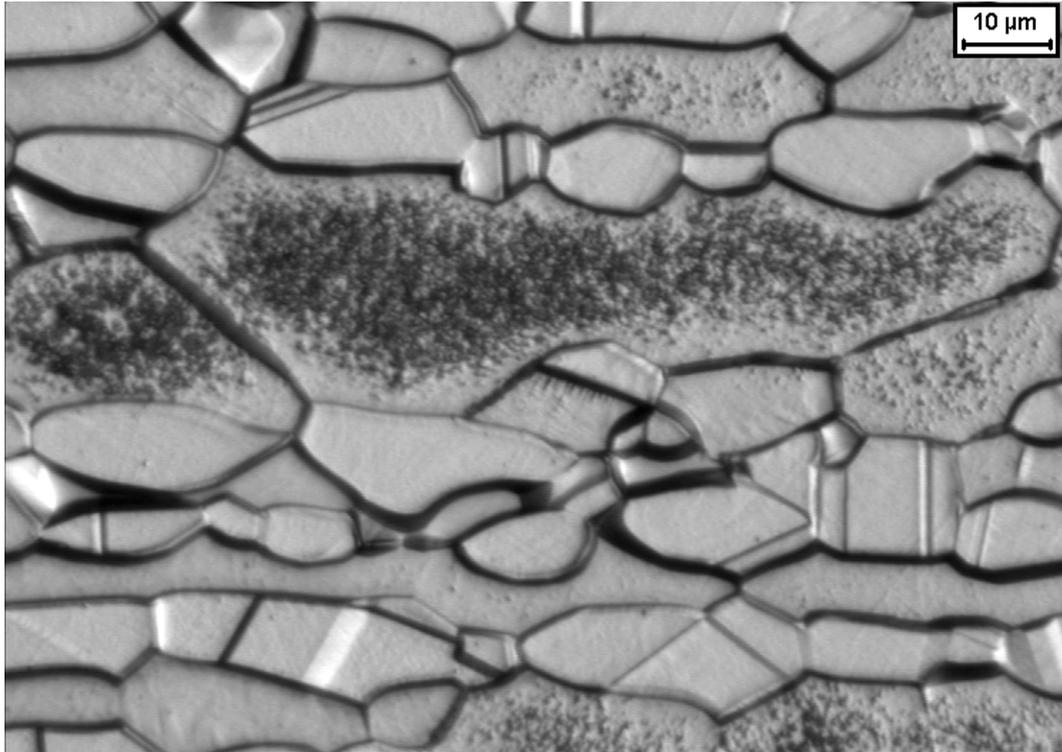


Figura 4.35. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 550°C. Ataque: ácido oxálico.

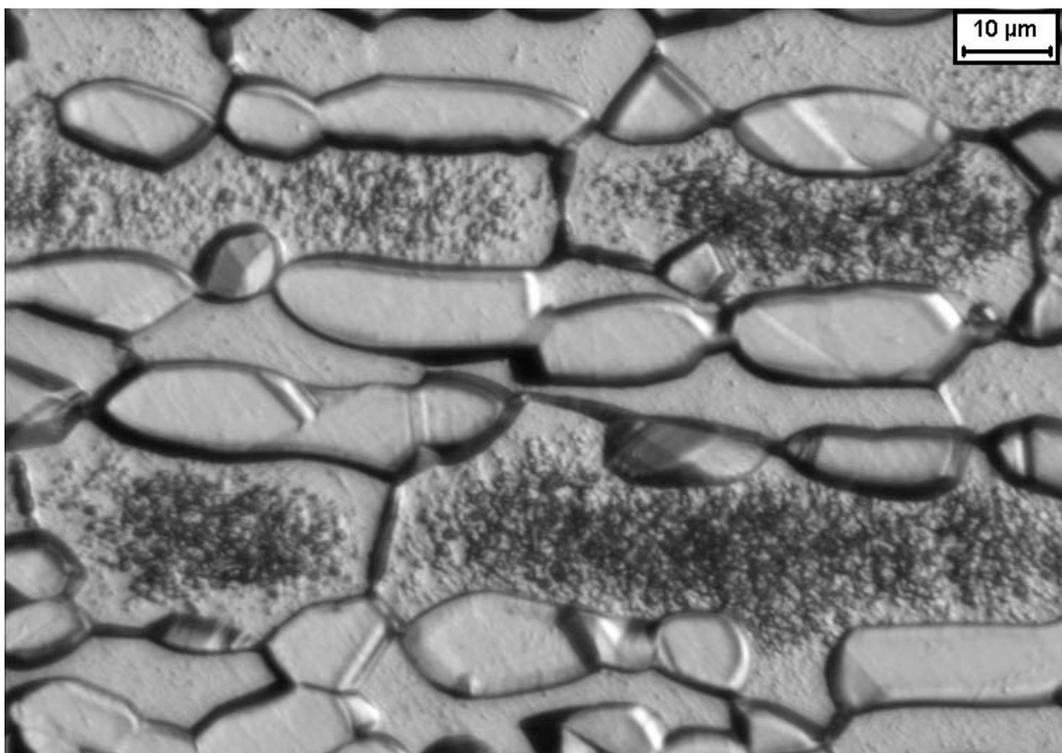
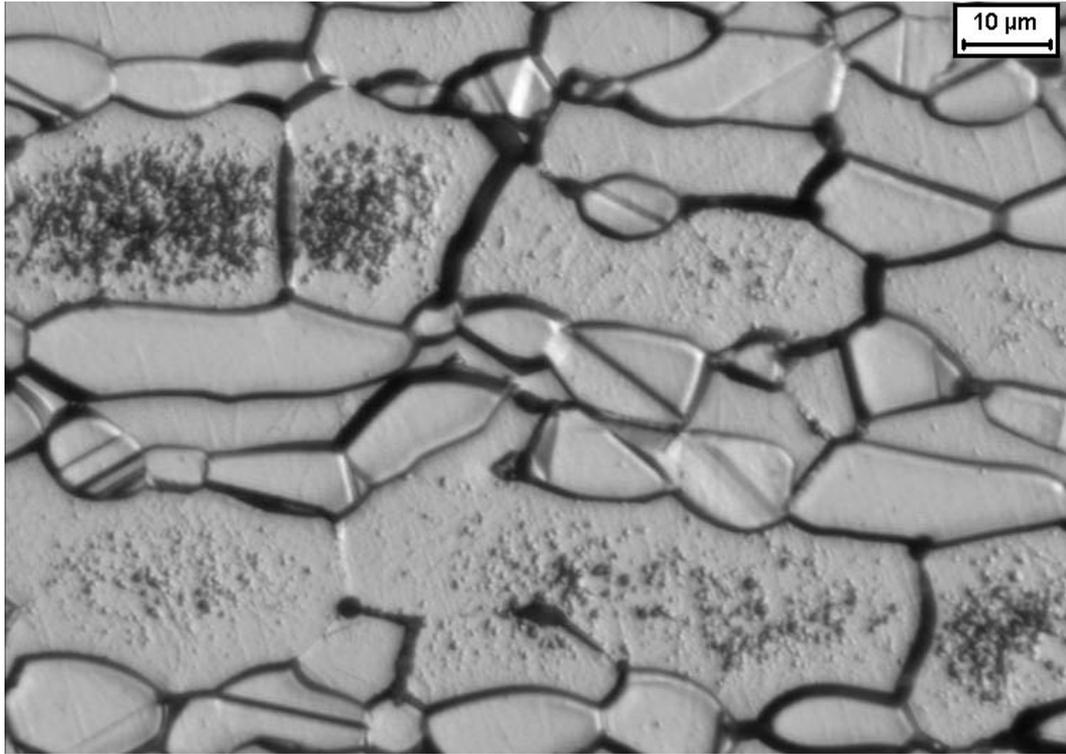
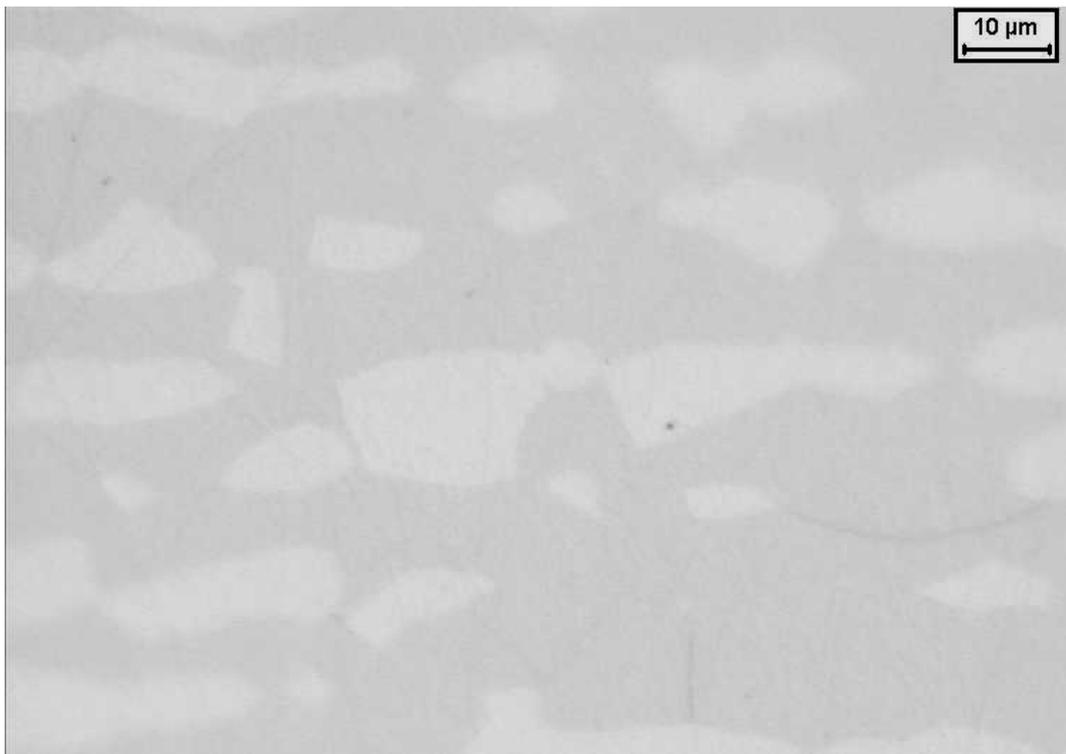


Figura 4.36. Microestrutura da amostra envelhecida durante 1h a 550°C. Ataque: ácido oxálico.

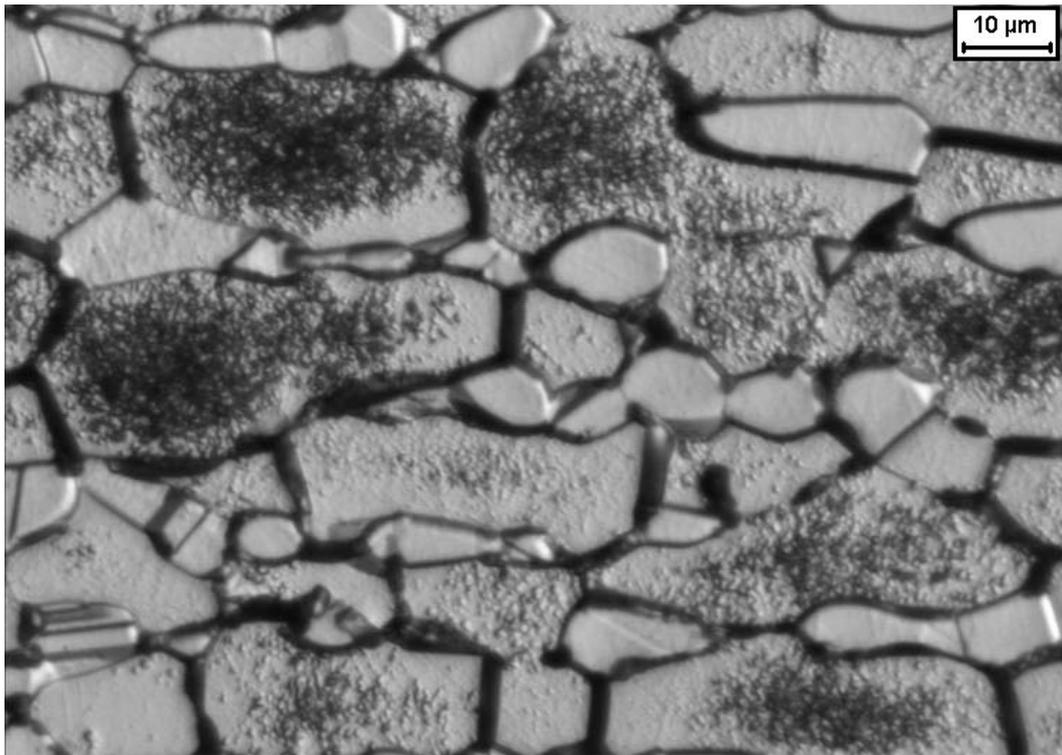


(a)

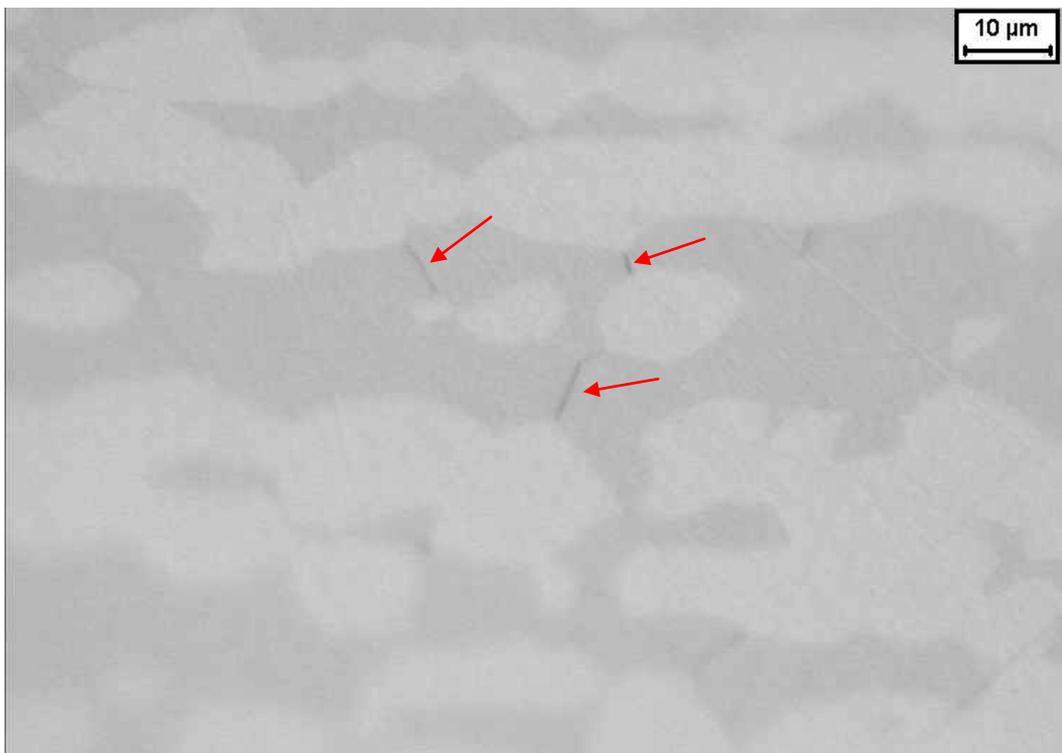


(b)

Figura 4.37. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 550°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio.



(a)



(b)

Figura 4.38. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 550°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde as setas indicam a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.

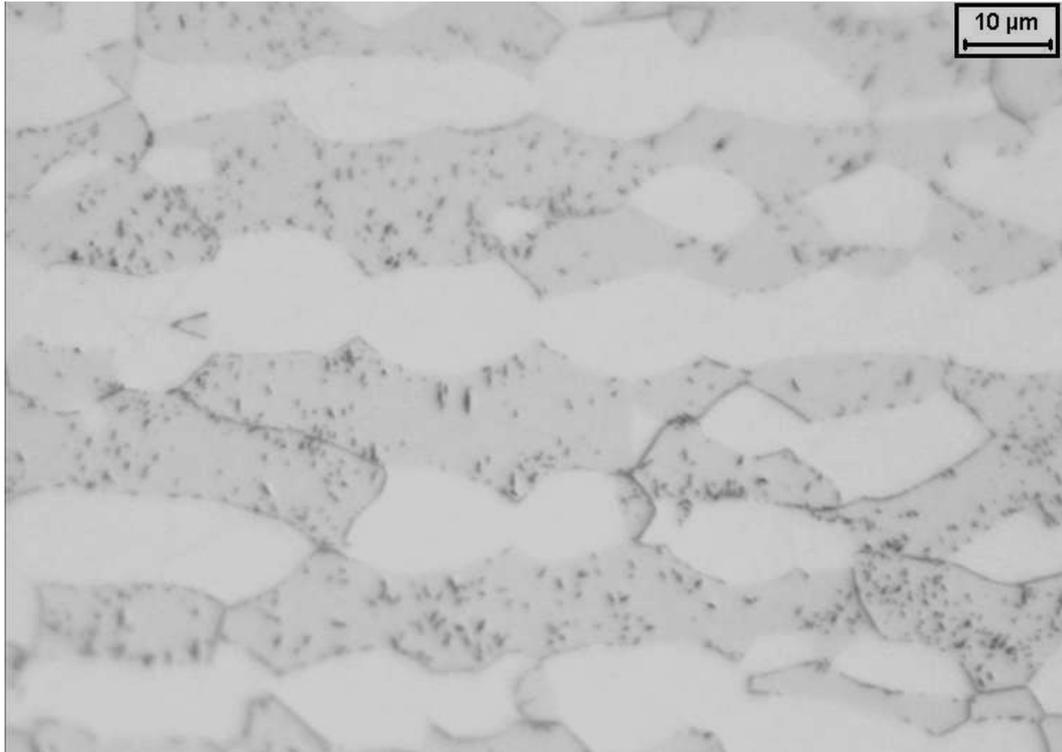


Figura 4.39. Microestrutura da amostra envelhecida durante 36h a 550°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.

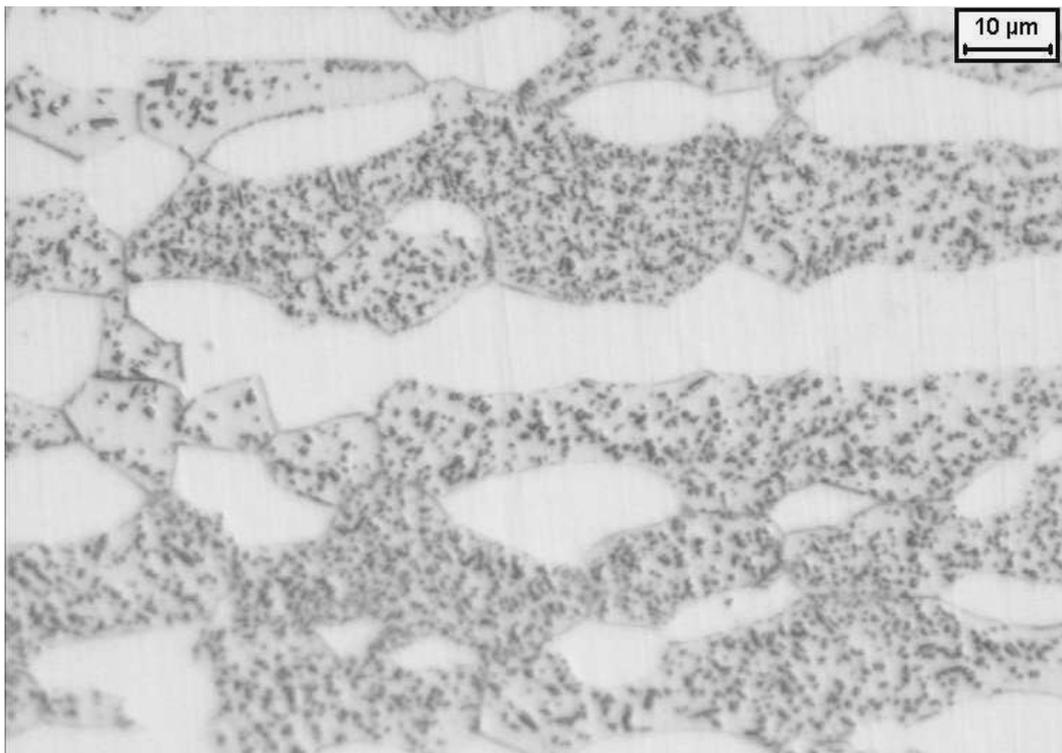


Figura 4.40. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 550°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.

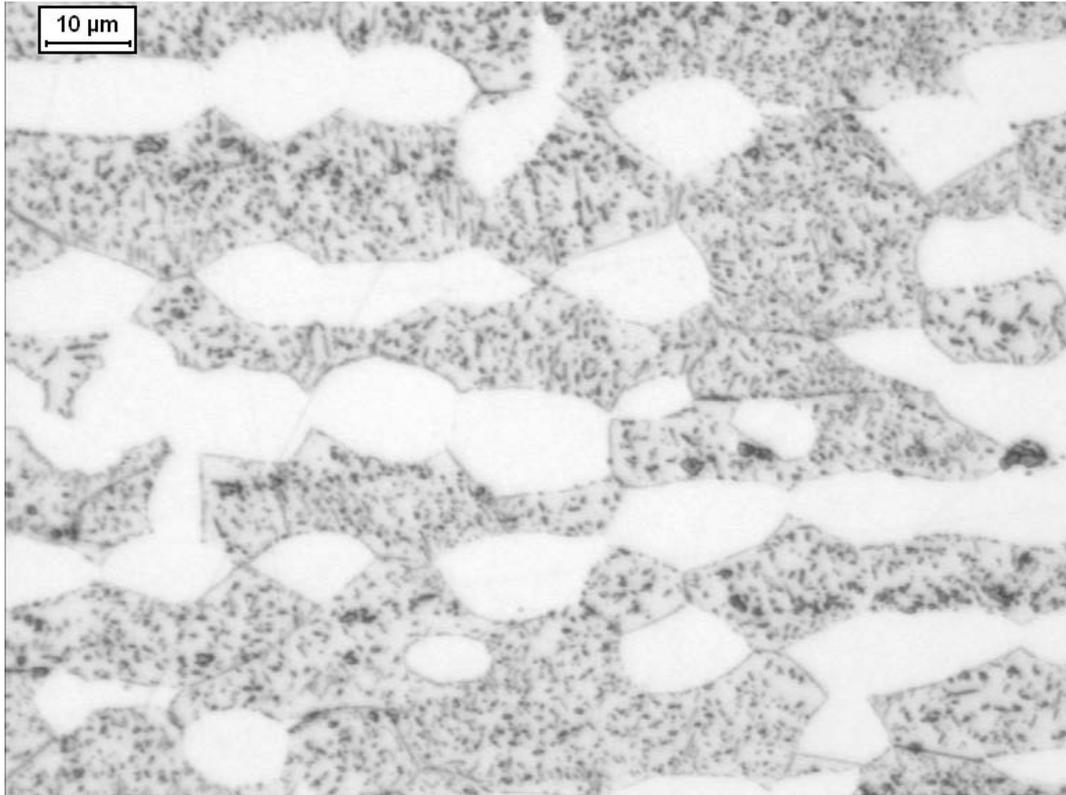


Figura 4.41. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 550°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.

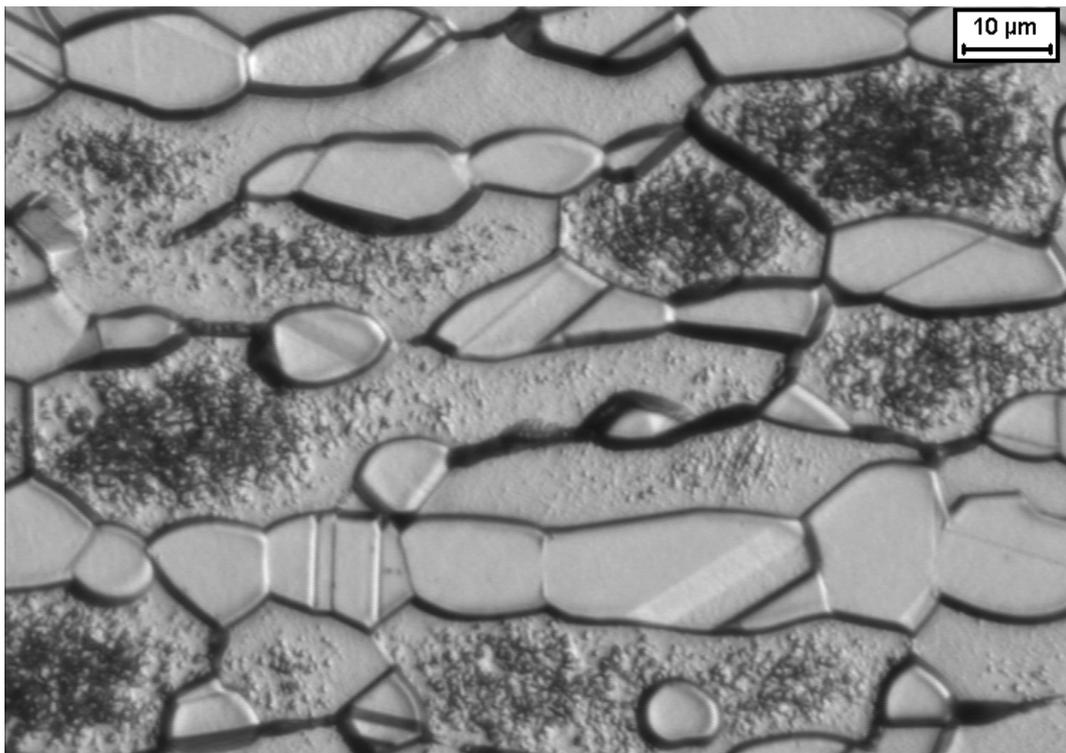
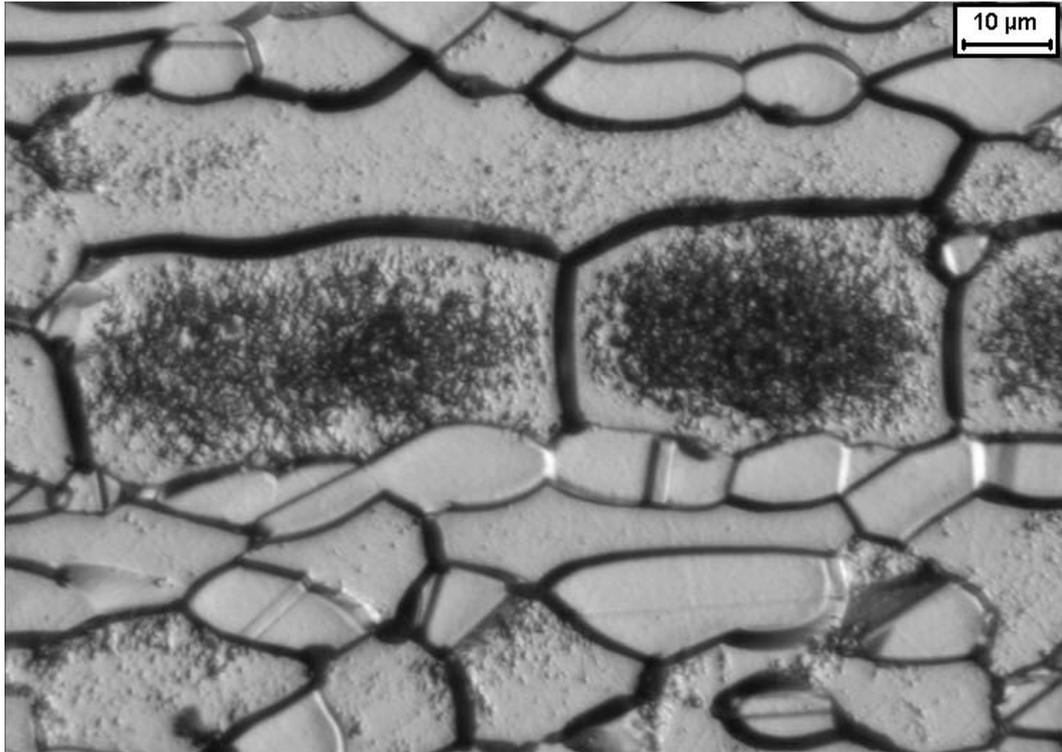
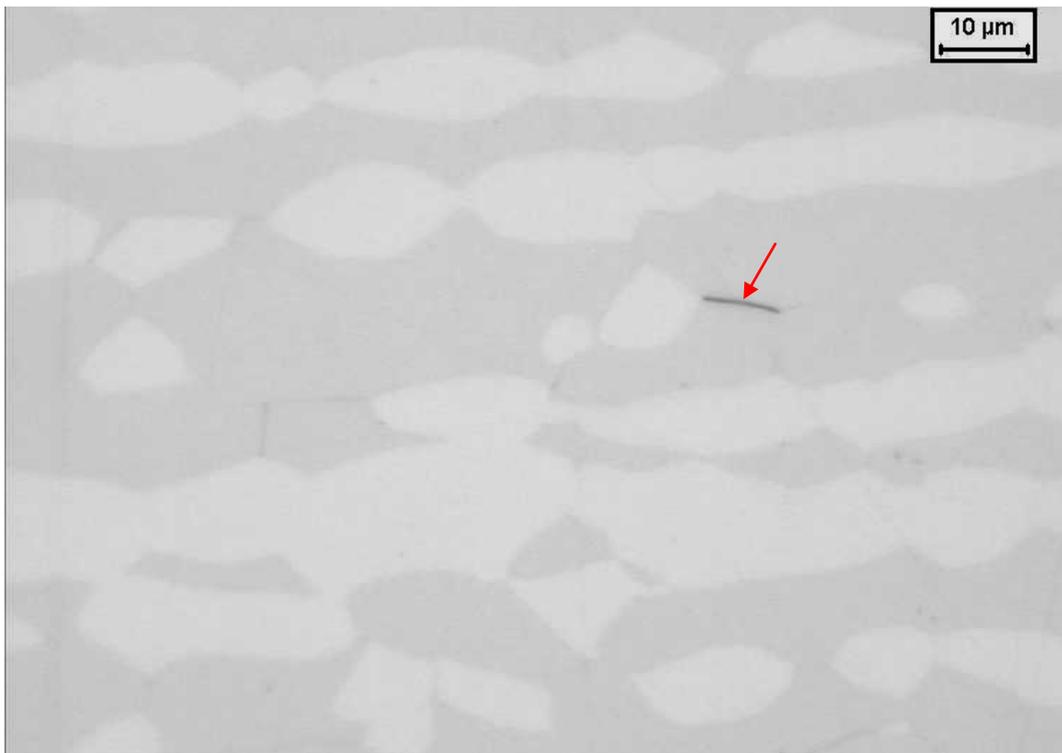


Figura 4.42. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 600°C. Ataque: ácido oxálico.

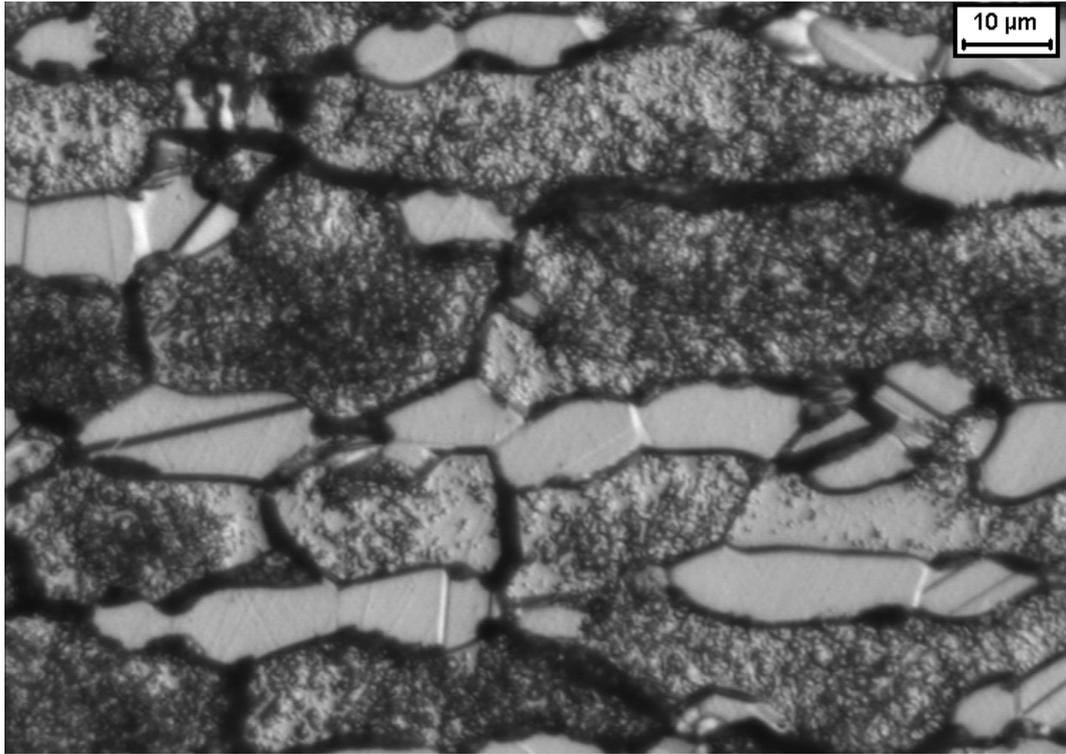


(a)



(b)

Figura 4.43. Microestrutura da amostra envelhecida durante 1h a 600°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde a seta indica a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.



(a)

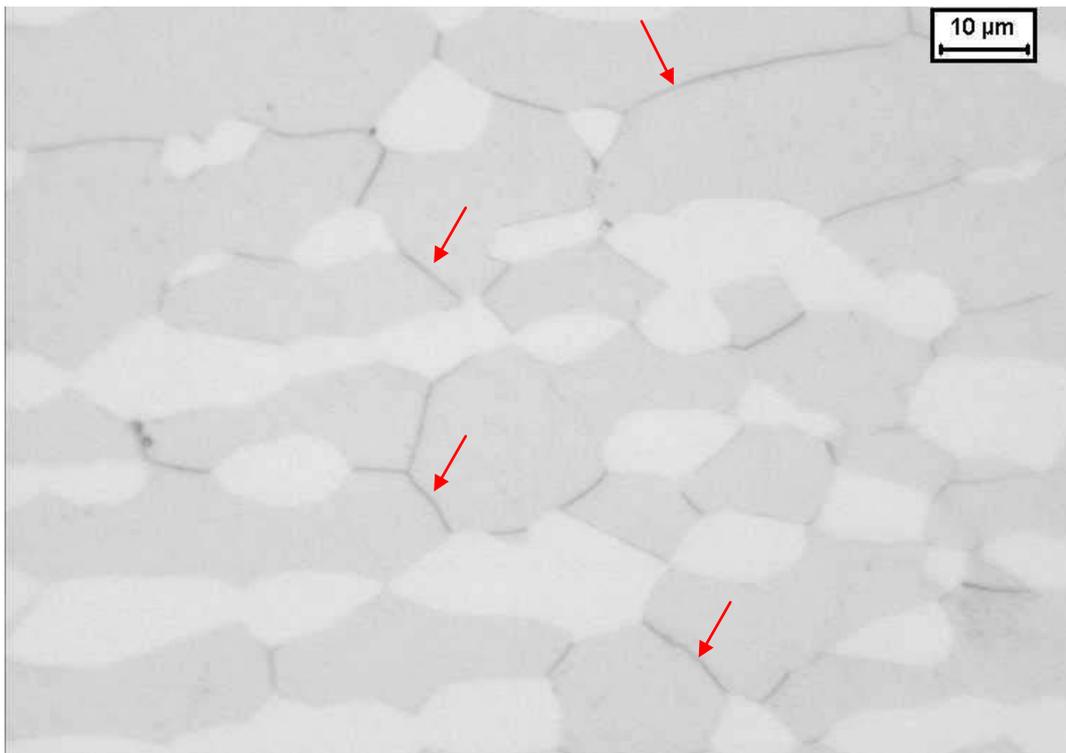


Figura 4.44. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 600°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde as setas indicam a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.

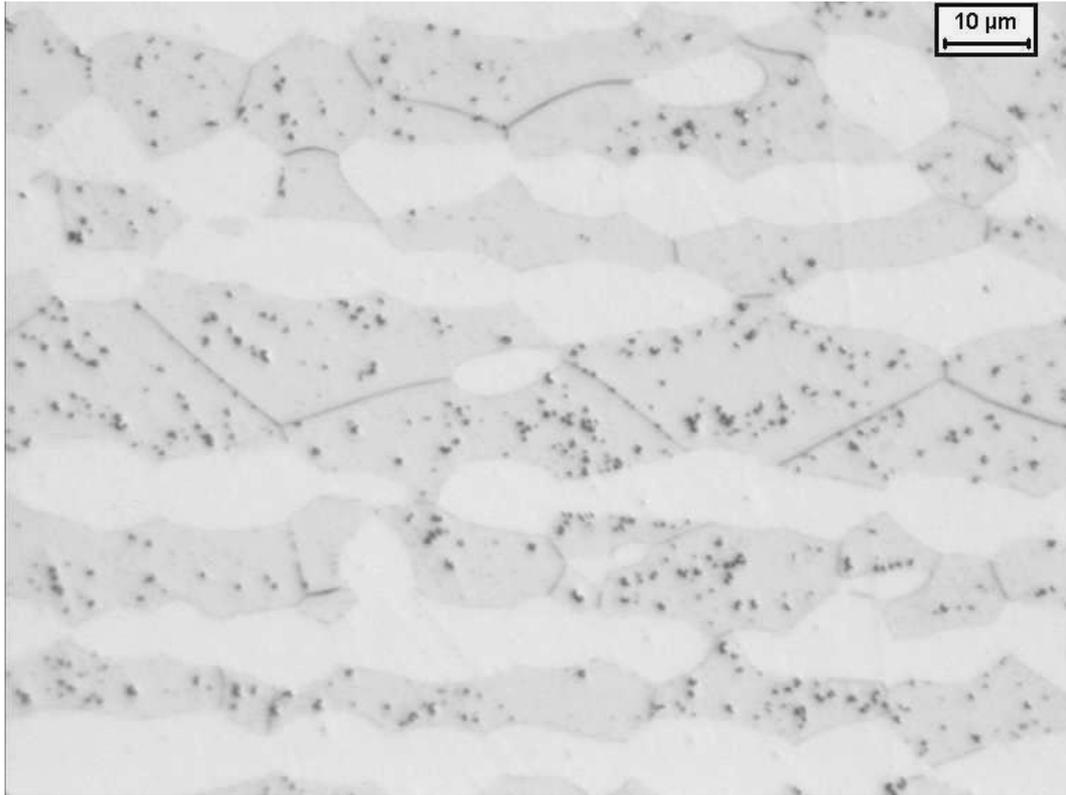


Figura 4.45. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 600°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.

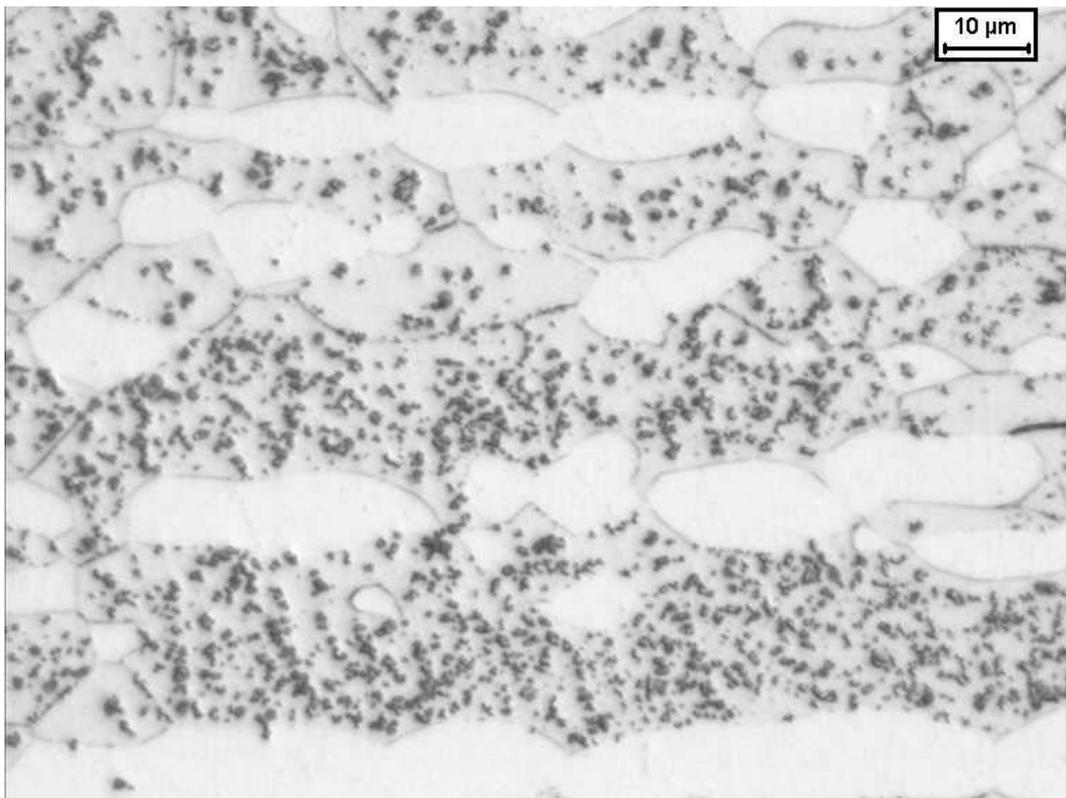
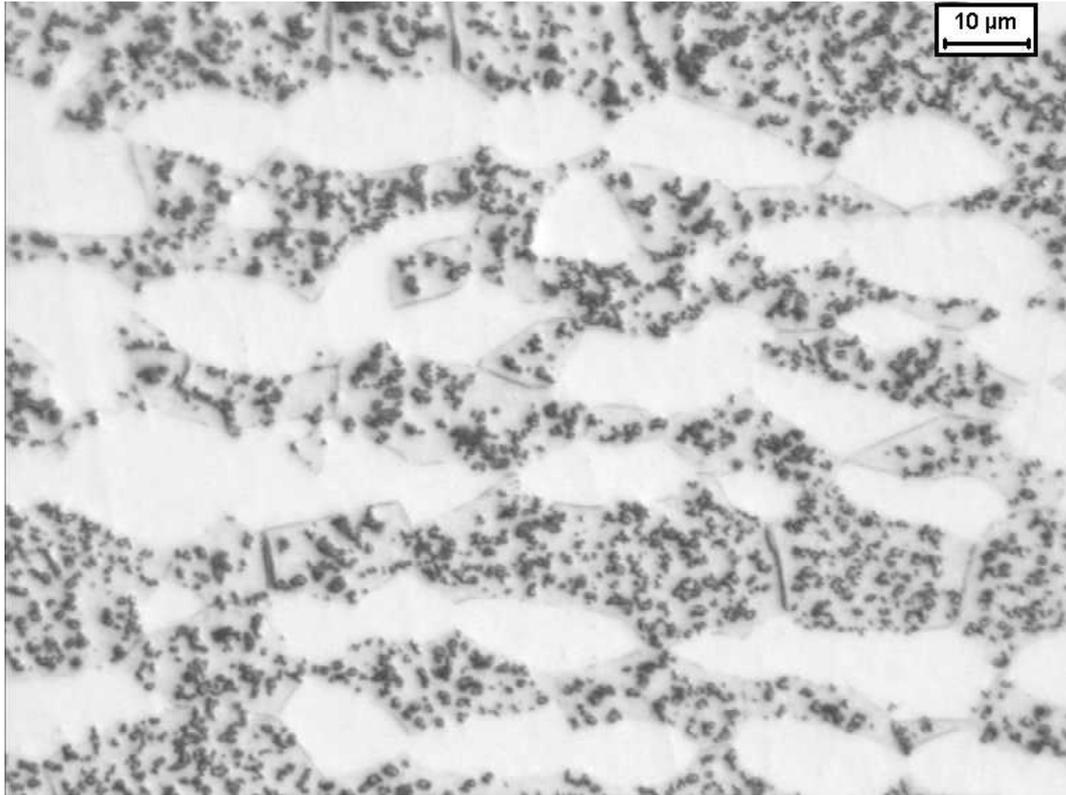
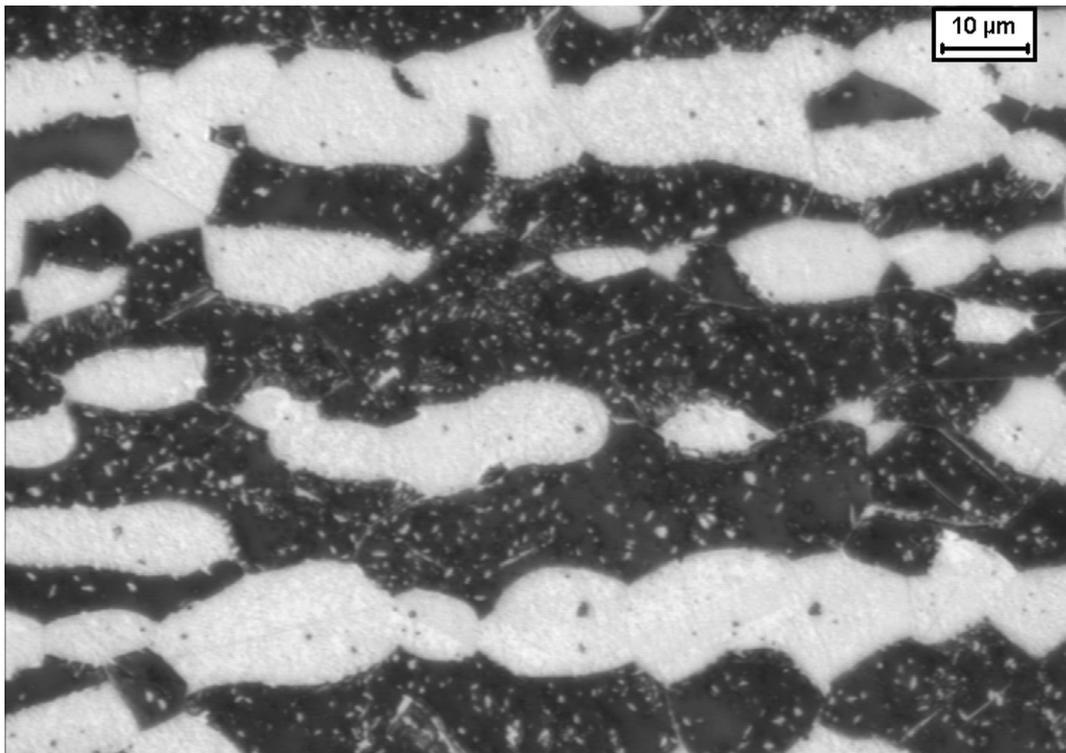


Figura 4.46. Microestrutura da amostra envelhecida durante 36h a 600°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.

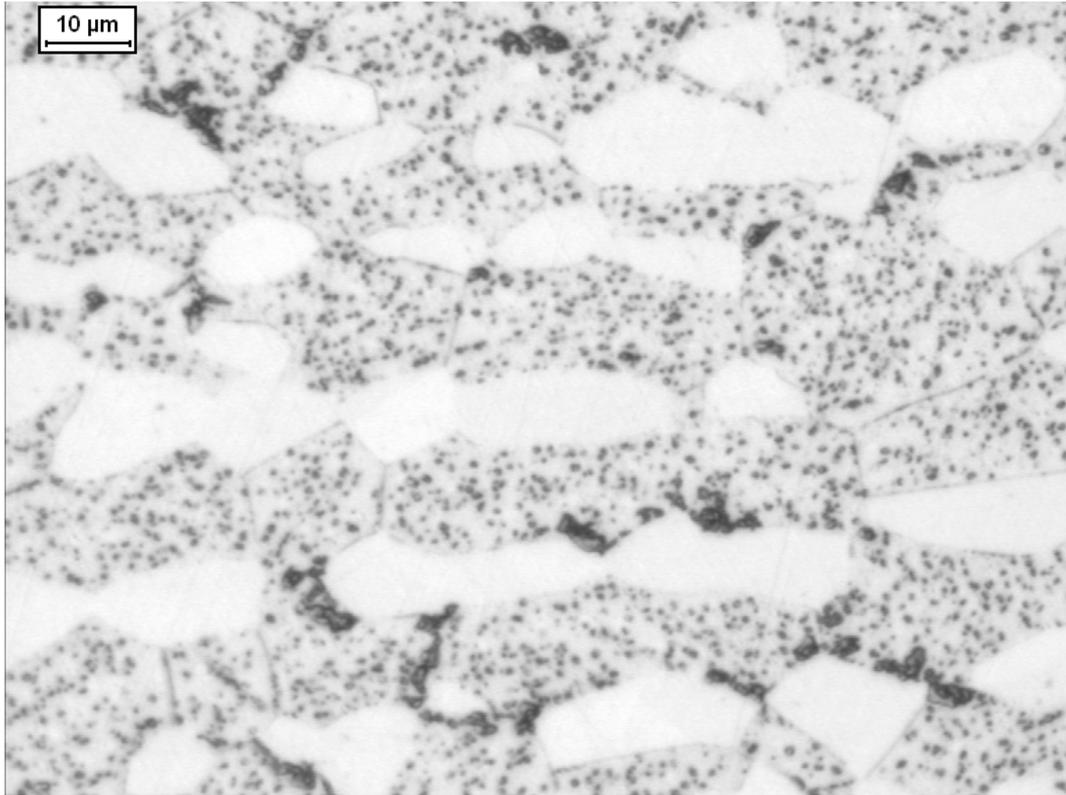


(a)

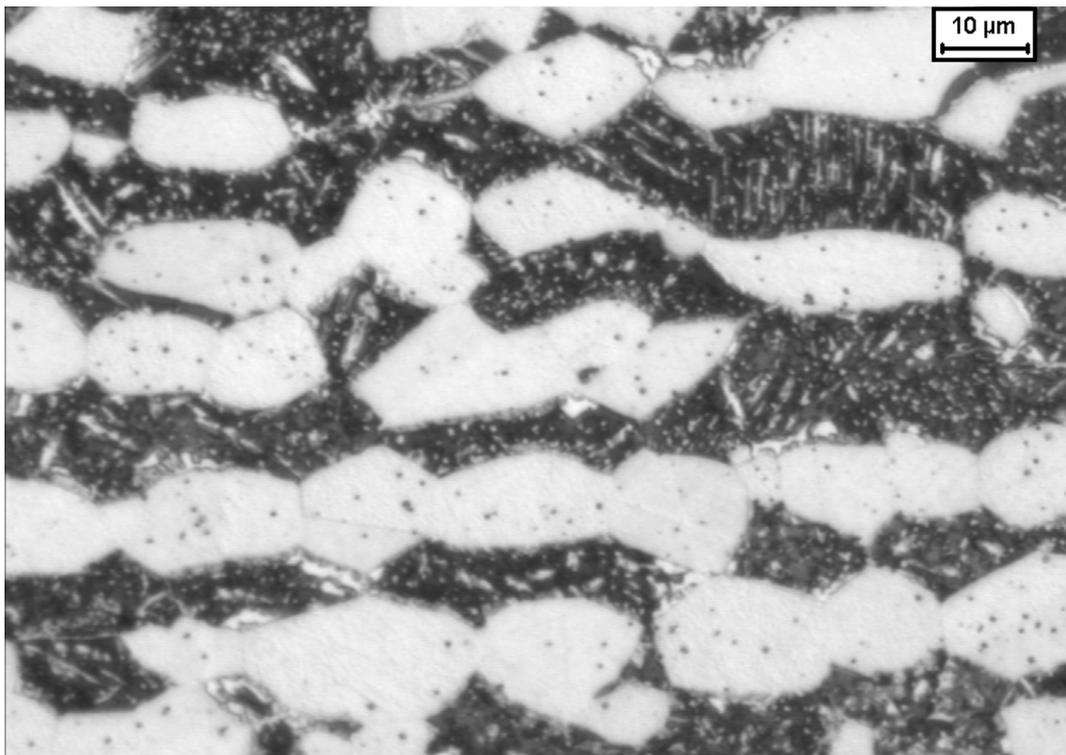


(b)

Figura 4.47. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 600°C. (a) ataque de hidróxido de potássio, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. (b) ataque de Behara modificado, mostrando as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca).



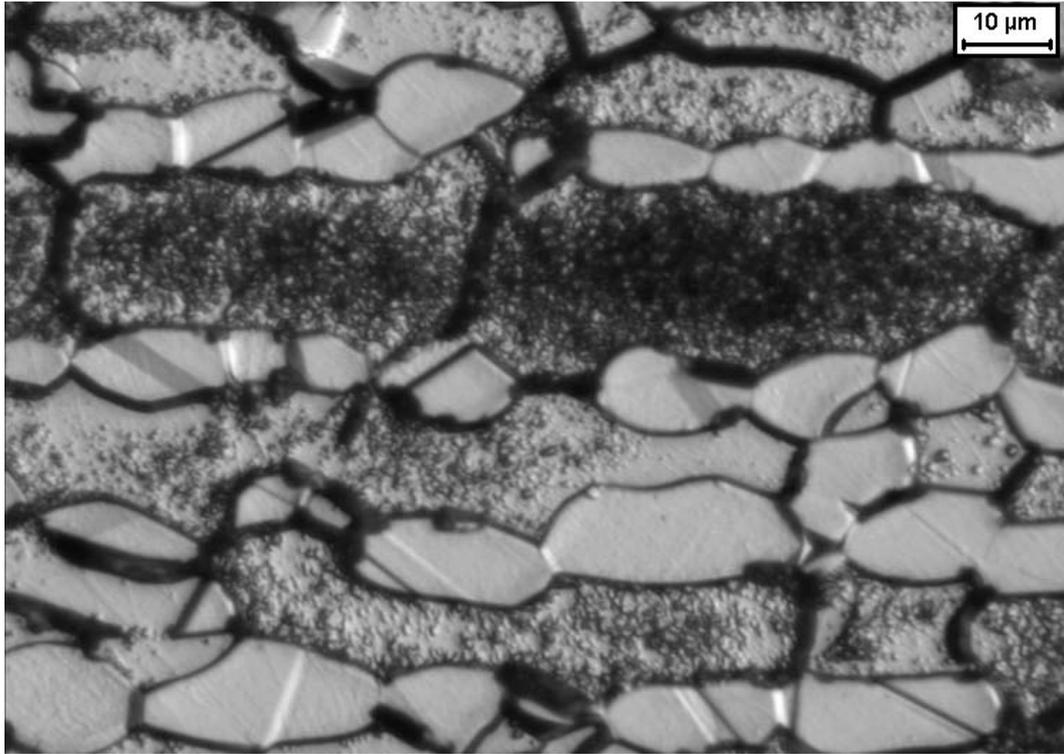
(a)



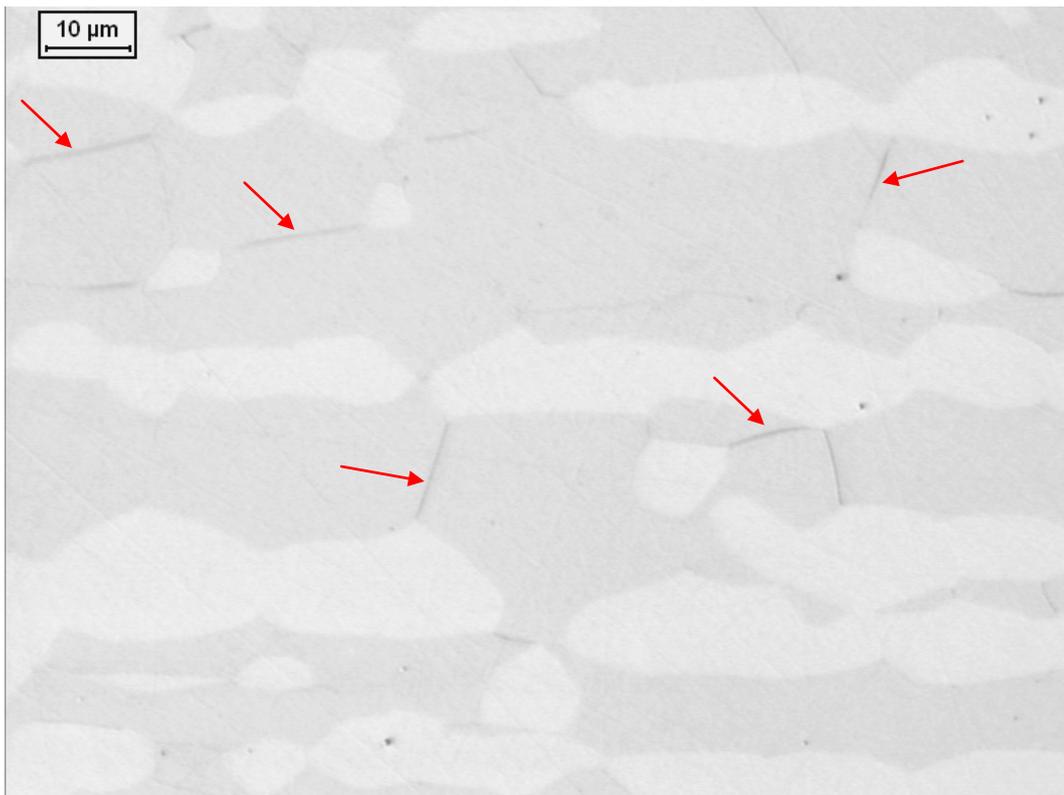
(b)

Figura 4.48. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 600°C. (a) ataque de hidróxido de potássio, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. (b) ataque de Behara modificado, mostrando as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca).

A microestrutura das amostras envelhecidas a 650°C pode ser observada nas Figuras 4.49 a 4.54. Nas Figuras 4.49(a) e 4.50(a) pode ser observada a microestrutura das amostras envelhecidas por 20 minutos e 1h a 650°C, respectivamente, após ataque de ácido oxálico. Comparando-se as Figuras 4.49(a) e 4.50(a) com a amostra solubilizada, representada na Figura 4.1(b), verifica-se que as amostras envelhecidas apresentam regiões onde houve significativa remoção de material, que devem ser regiões mais ricas em cromo, sendo que na amostra envelhecida durante 1h (Figura 4.50(a)) a remoção de material foi muito mais intensa. Já o ataque de KOH na amostra envelhecida a durante 20 minutos a 650°C (Figura 4.49(b)) revela os primeiros traços da presença de fase sigma, sendo que esta se forma apenas nos contornos de grão ferrita/ferrita. No entanto apenas a partir de 4h de envelhecimento a 650°C (Figura 4.51(b)) a formação de fase sigma fica fortemente evidenciada nos contornos de grão ferrita/ferrita, havendo também o início da formação de fase sigma no interior dos grãos de ferrita, que pode ser melhor observada na amostra envelhecida durante 12h (Figura 4.52). Nas Figuras 4.53(a) e 4.54(a), que representam as amostras envelhecidas a 650°C por 96h e 360h respectivamente, observa-se que o crescimento da fase sigma ocorre com o consumo da fase ferrita. Com relação ao ataque de Behara modificado, na amostra envelhecida por 96h a 650°C (Figura 4.53(b)) observa-se a distinção entre as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca), além de a fase sigma estar presente tanto nos contornos de grão ferrita/ferrita, como nas interfaces ferrita/austenita e no interior dos grãos de ferrita. Já na amostra envelhecida por 360h a 650°C (Figura 4.54(b)), pode-se observar o crescimento da fase sigma a partir dos contornos de grão e na direção do interior dos grãos de ferrita.

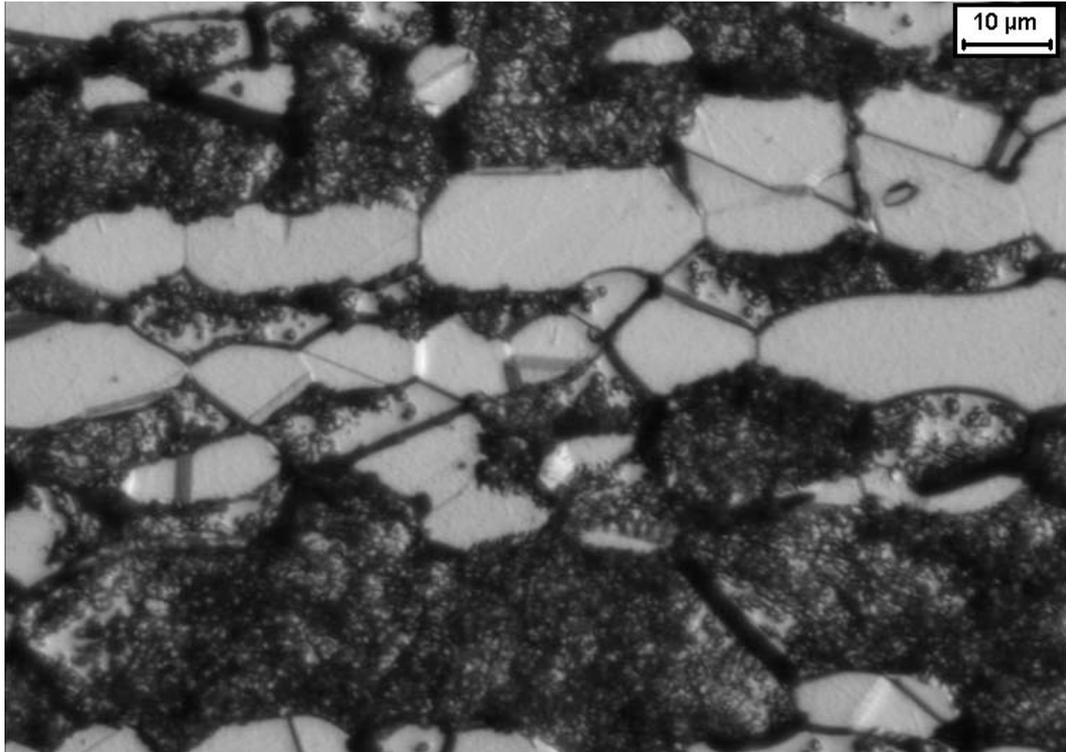


(a)

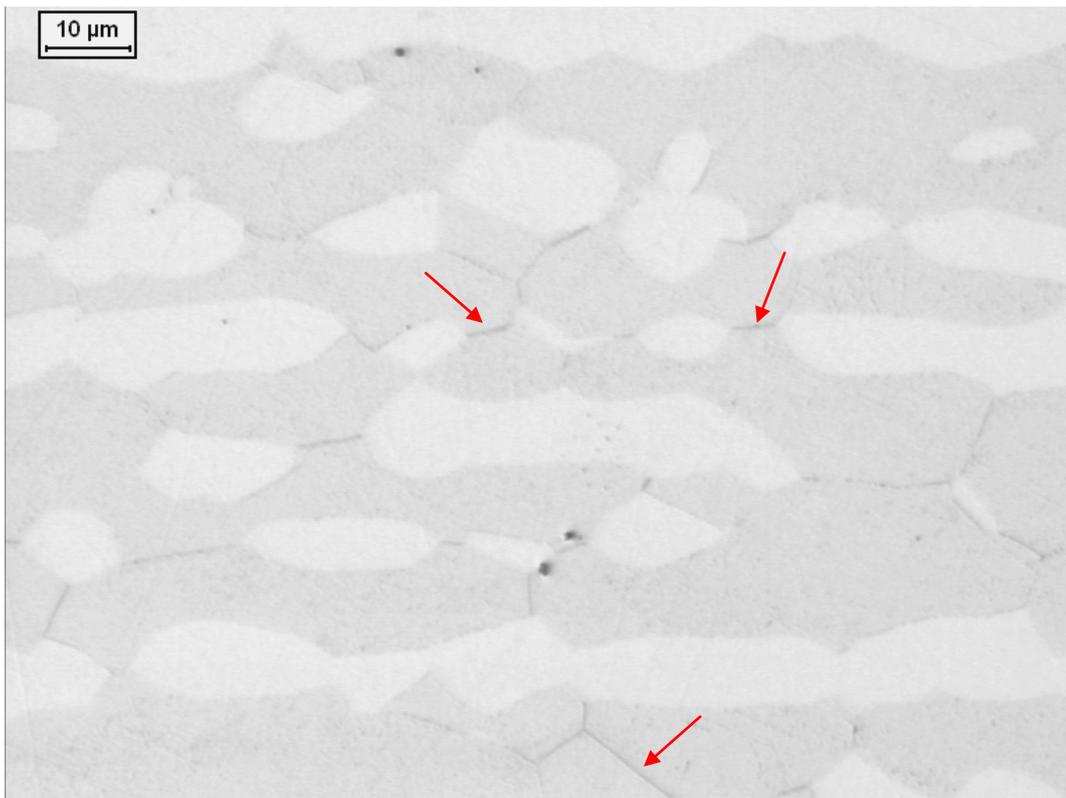


(b)

Figura 4.49. Microestrutura da amostra envelhecida durante 20 minutos a 650°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde as setas indicam a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.



(a)



(b)

Figura 4.50. Microestrutura da amostra envelhecida durante 1h a 650°C. (a) ataque de ácido oxálico; (b) ataque de hidróxido de potássio, onde as setas indicam a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque.

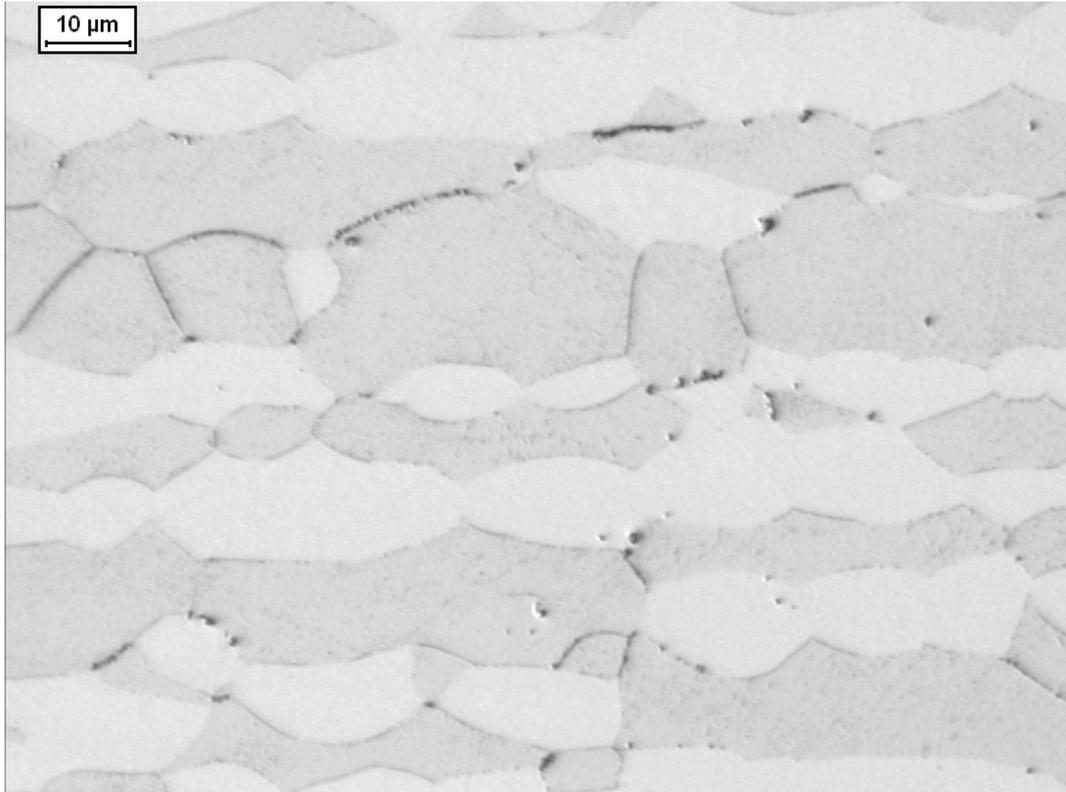


Figura 4.51. Microestrutura da amostra envelhecida durante 4h a 650°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.

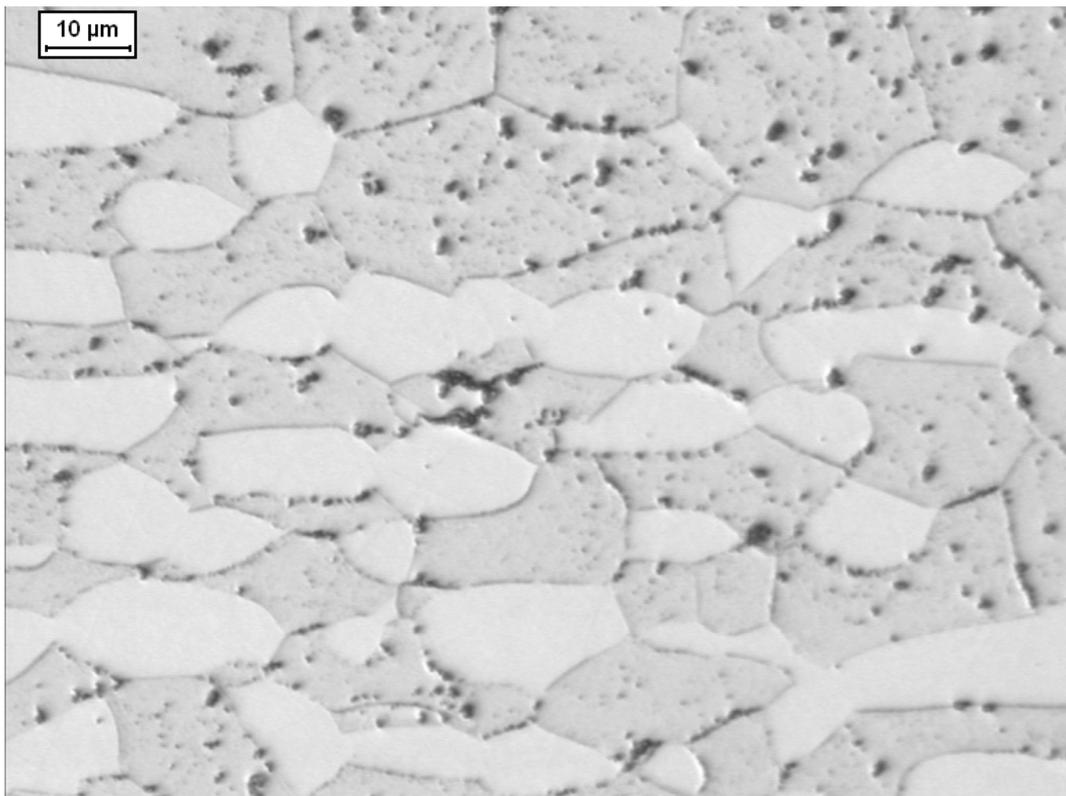
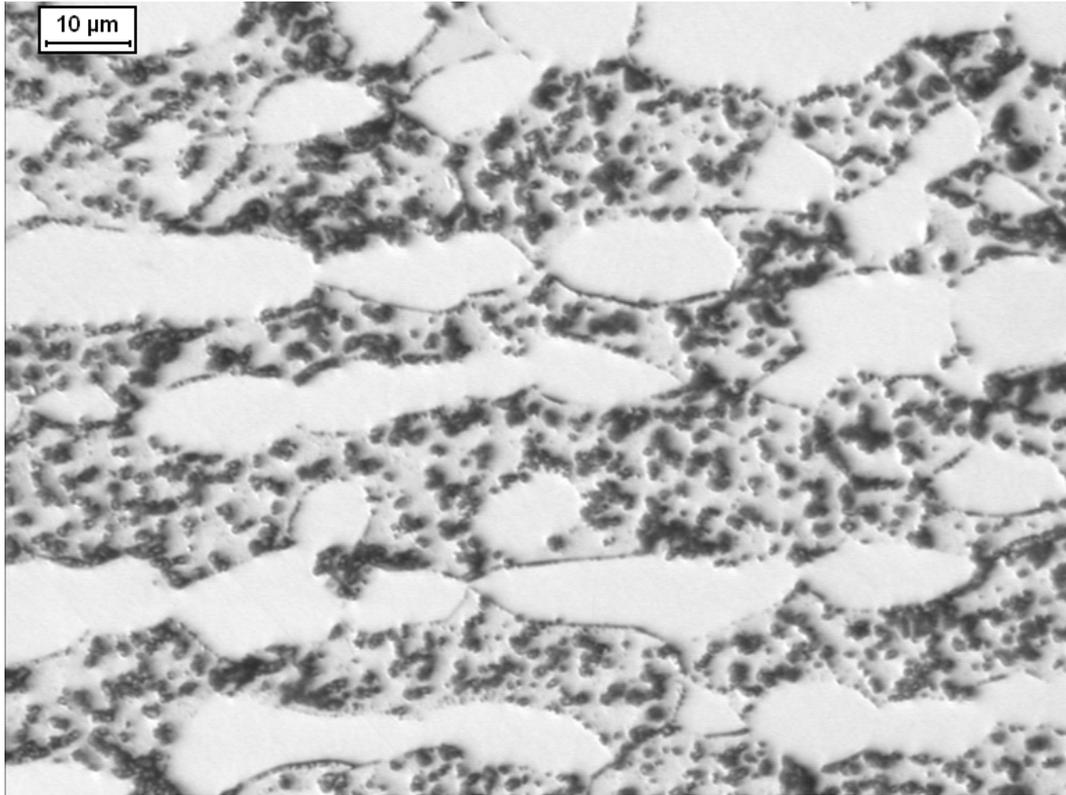
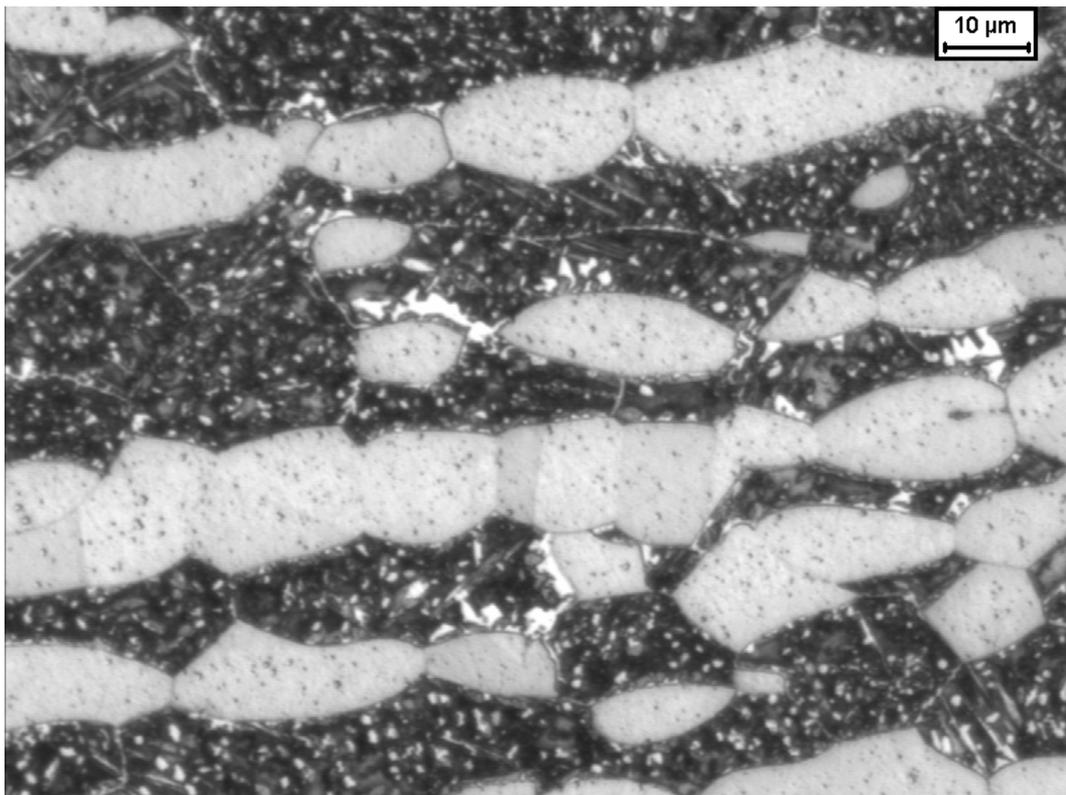


Figura 4.52. Microestrutura da amostra envelhecida durante 12h a 650°C. Sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. Ataque: hidróxido de potássio.

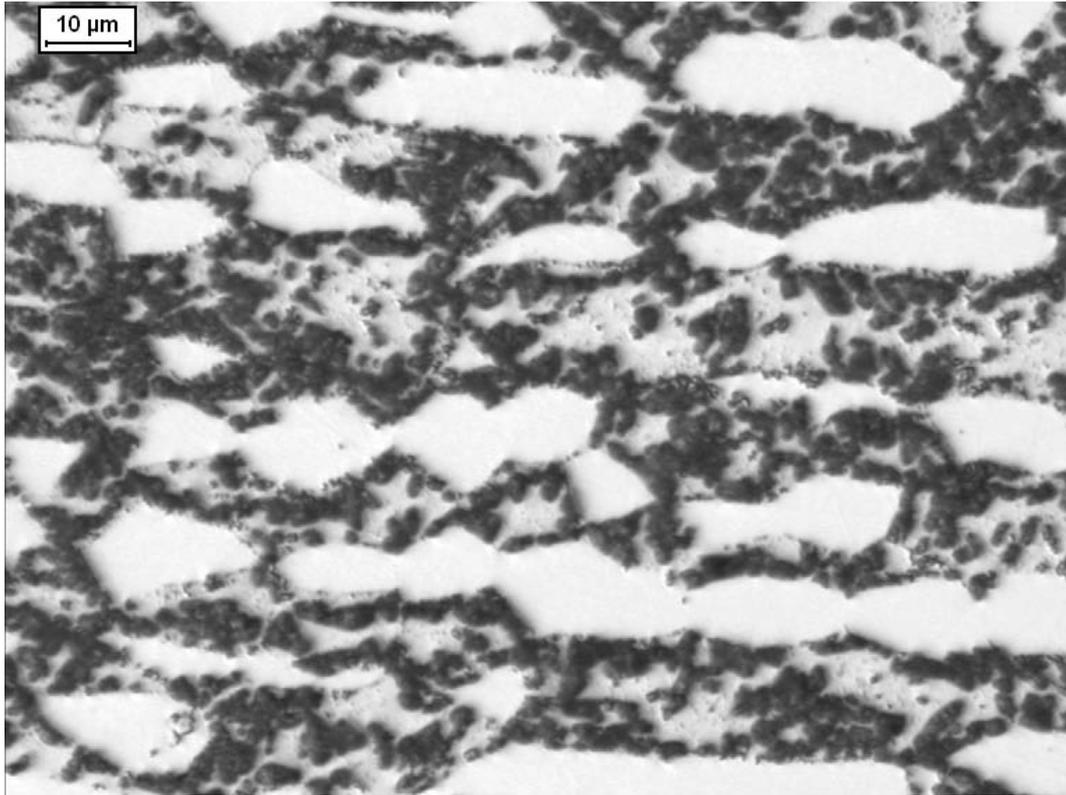


(a)

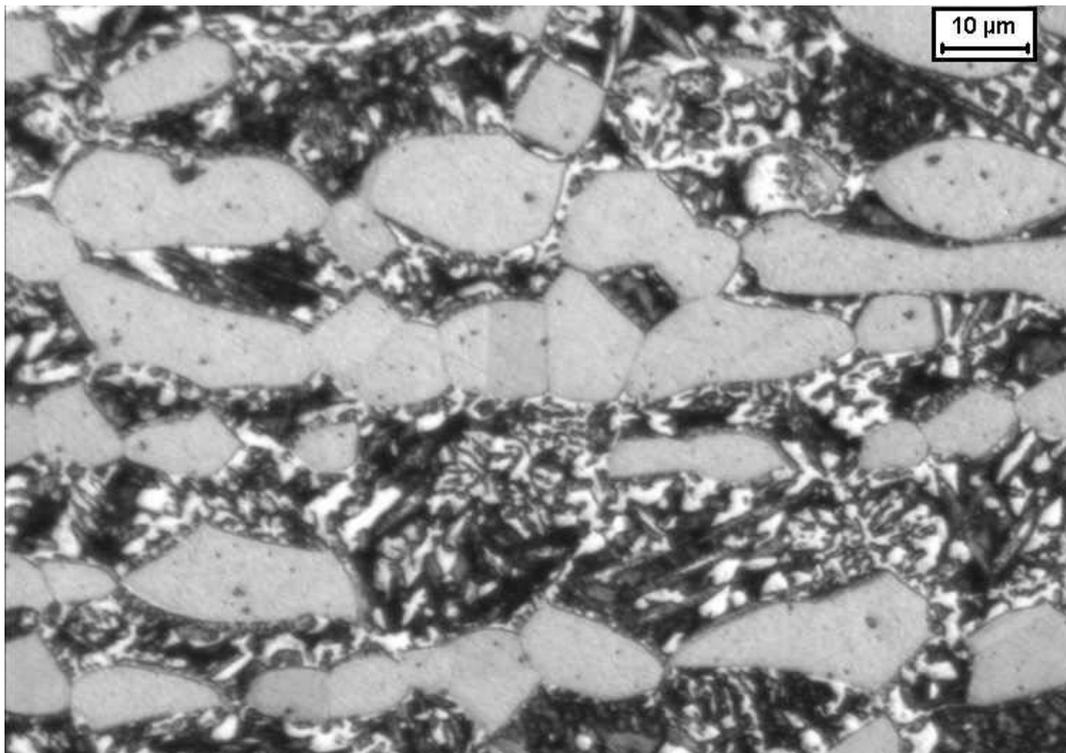


(b)

Figura 4.53. Microestrutura da amostra envelhecida durante 96h a 650°C. (a) ataque de hidróxido de potássio, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. (b) ataque de Behara modificado, mostrando as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca).



(a)



(b)

Figura 4.54. Microestrutura da amostra envelhecida durante 360h a 650°C. (a) ataque de hidróxido de potássio, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque. (b) ataque de Behara modificado, mostrando as fases ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca).

4.4 Variação de microdureza das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C

Nas amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C foram realizadas medições de microdureza Vickers (caracterização quantitativa indireta) com cargas de 0,5kgf (para determinar a dureza global da amostra) e 0,01kgf (para determinar a dureza das fases ferrita e austenita separadamente), cujos resultados podem ser observados nas Figuras 4.55 a 4.64.

Para as amostras envelhecidas a 300°C (Figura 4.55) verifica-se que os valores de microdureza, utilizando-se carga de 0,5kgf, permanecem praticamente inalterados quando comparados à amostra solubilizada. Já com relação à microdureza das fases ferrita e austenita das amostras envelhecida a 300°C (Figura 4.56), observa-se que a microdureza da ferrita praticamente não se altera com relação à microdureza da ferrita na amostra solubilizada, enquanto a microdureza da austenita envelhecida aumenta com relação à microdureza da austenita da amostra solubilizada a partir de 4h de envelhecimento, atingindo valores equivalentes aos da microdureza da fase ferrita na condição solubilizada.

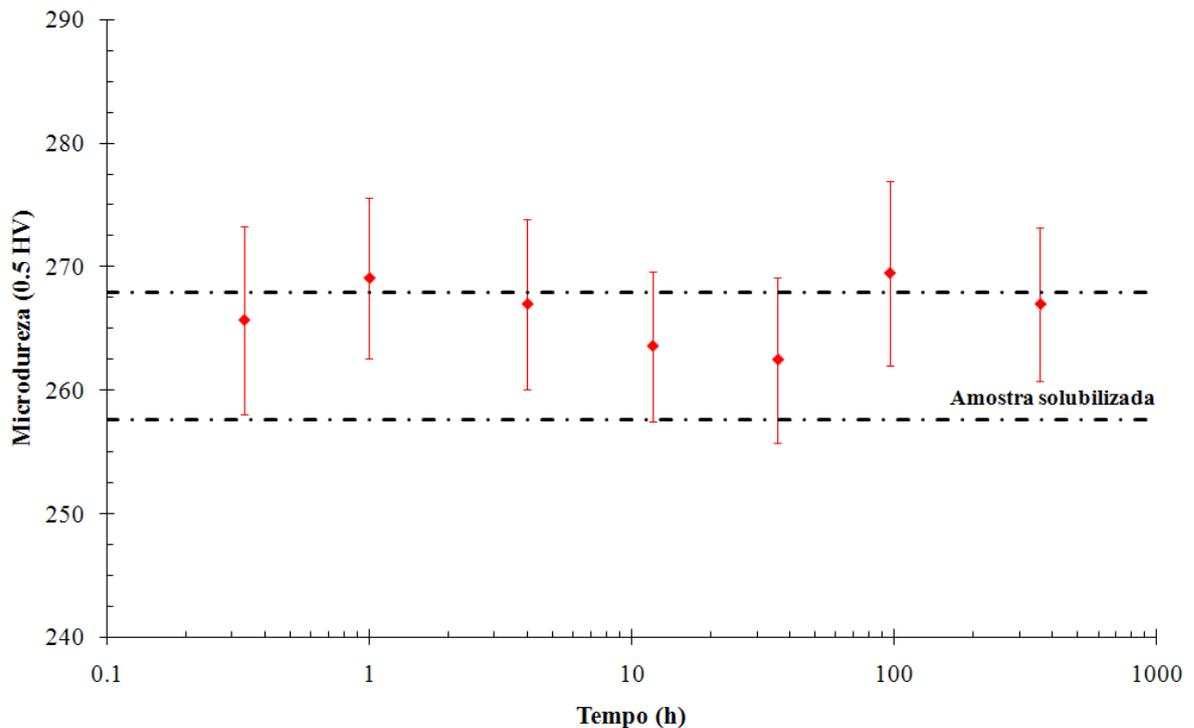


Figura 4.55. Microdureza *Vickers* (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 300°C.

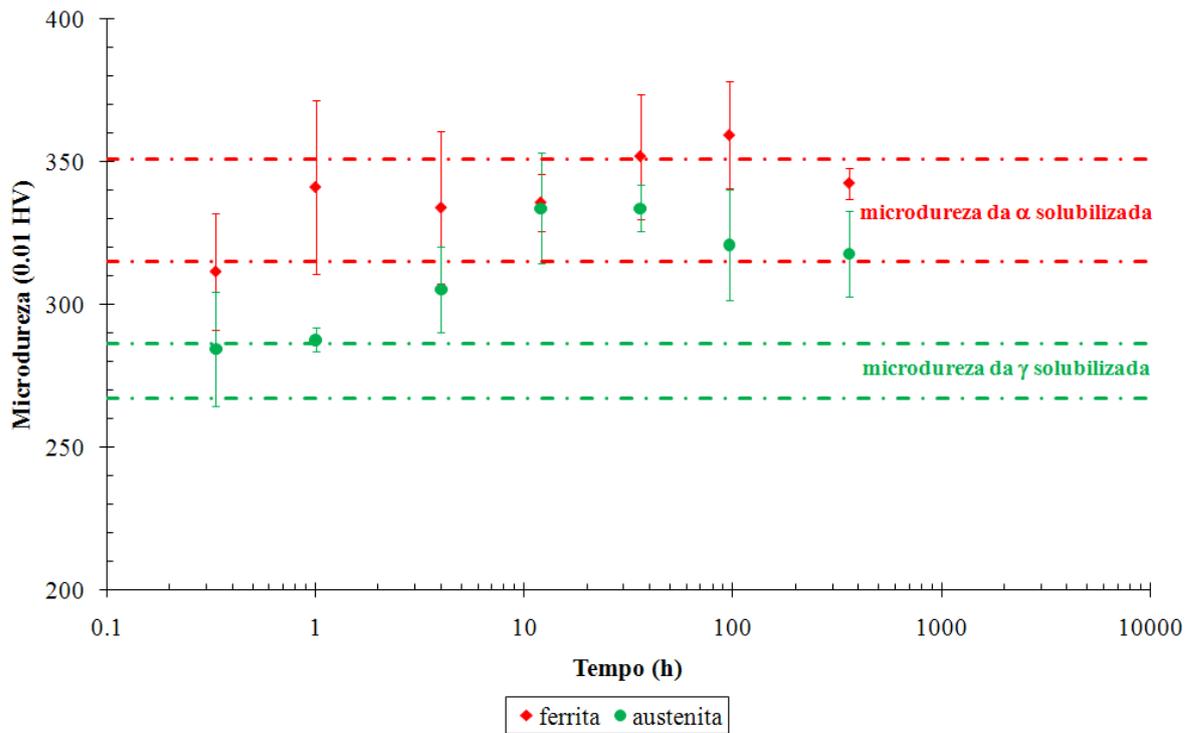


Figura 4.56. Microdureza *Vickers* das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 300°C.

Na Figura 4.57 verifica-se que os valores de microdureza (utilizando-se carga de 0,5kgf) das amostras envelhecidas a 350°C permaneceram praticamente inalterados até 4h de envelhecimento quando comparados aos valores da amostra solubilizada, sendo que a partir de 12h de envelhecimento os valores de microdureza começam a aumentar. Já a microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 350°C (Figura 4.58), apresenta uma tendência de aumento com relação à microdureza da ferrita na amostra solubilizada a partir de 12h de envelhecimento. Ainda na Figura 4.58, observa-se que a microdureza da austenita envelhecida aumenta com relação à microdureza da austenita na condição solubilizada até atingir valores equivalentes aos valores de microdureza da ferrita solubilizada.

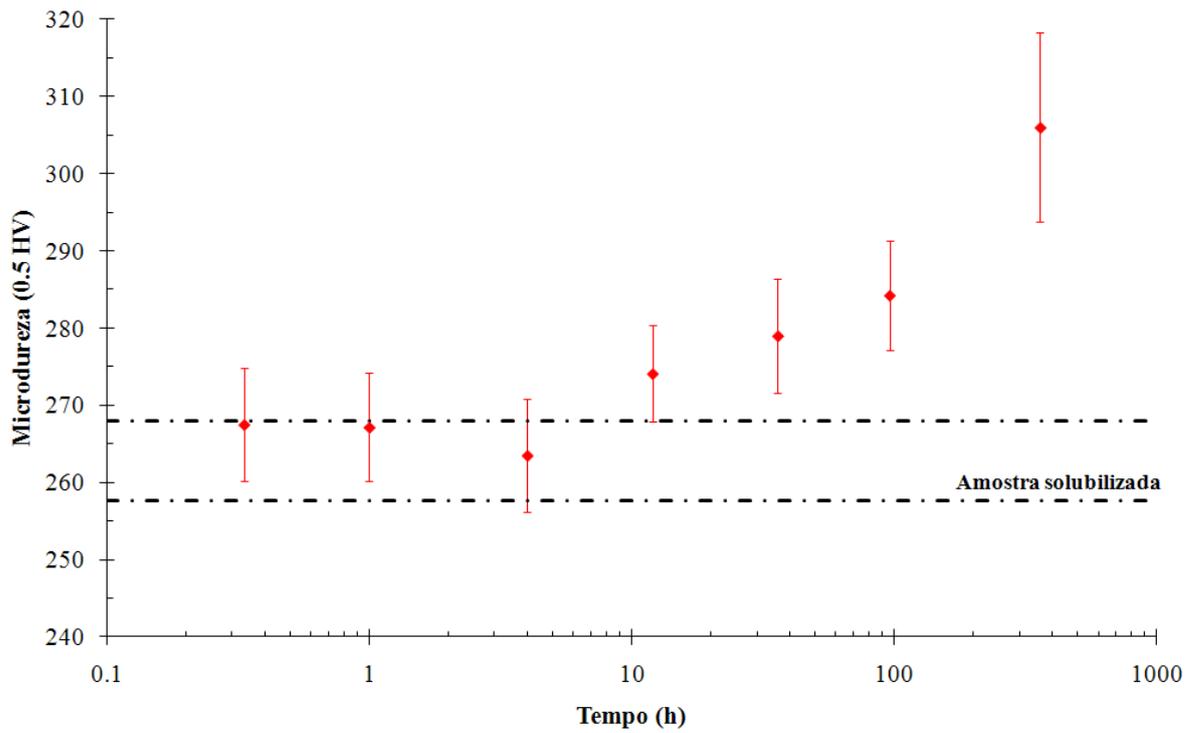


Figura 4.57. Microdureza *Vickers* (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 350°C.

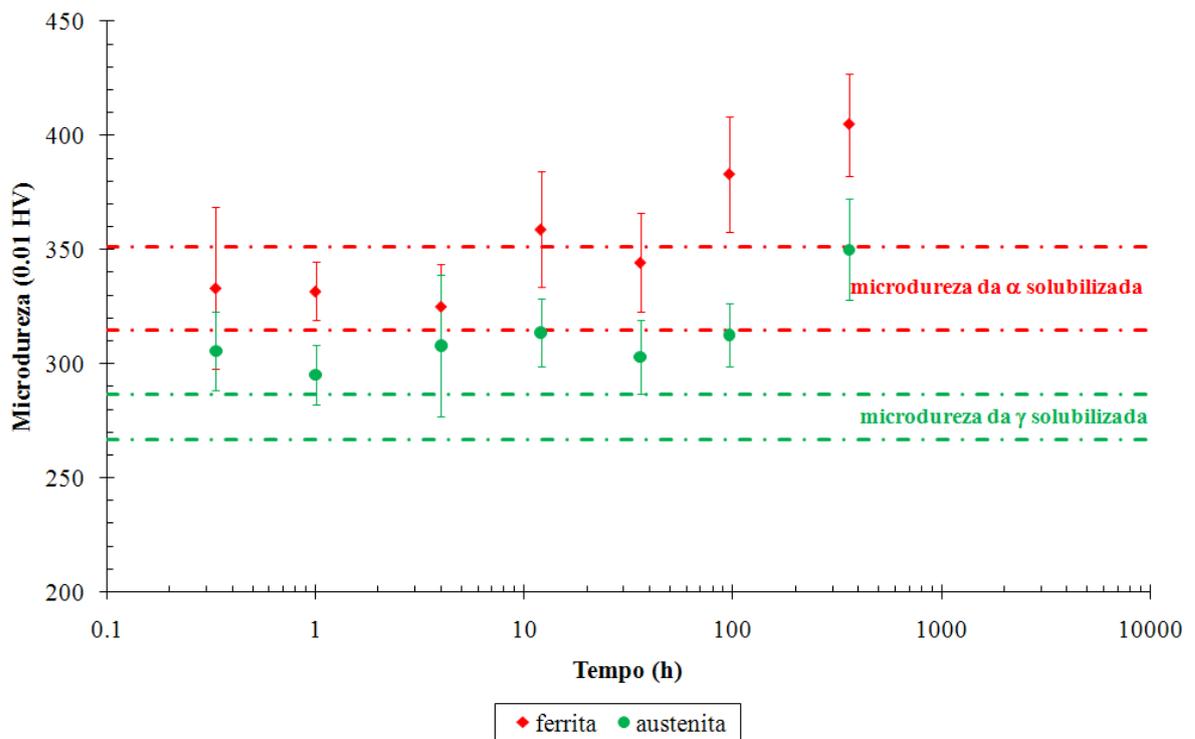


Figura 4.58. Microdureza *Vickers* das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 350°C.

Observando-se a Figura 4.59, verifica-se que os valores de microdureza (utilizando-se carga de 0,5kgf) das amostras envelhecidas a 400°C começam a aumentar com relação à microdureza da amostra solubilizada a partir de 1h de envelhecimento. O mesmo comportamento pode ser observado com relação à microdureza da fase ferrita (Figura 4.60), já que esta também apresenta uma tendência de aumento com relação à microdureza da ferrita na amostra solubilizada a partir de 1h de envelhecimento. Ainda na Figura 4.60, observa-se que a microdureza da austenita envelhecida apresenta uma tendência de aumento com relação à microdureza da austenita na condição solubilizada, atingindo valores de microdureza equivalentes aos da ferrita solubilizada.

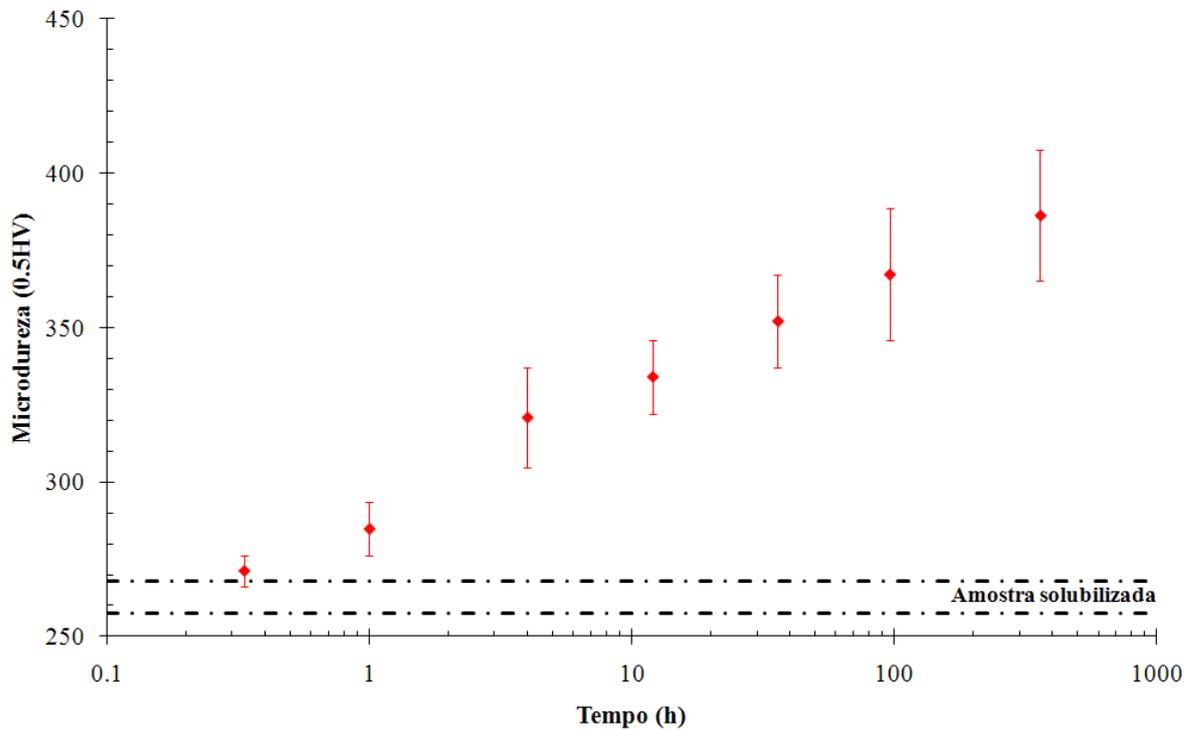


Figura 4.59. Microdureza *Vickers* (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 400°C.

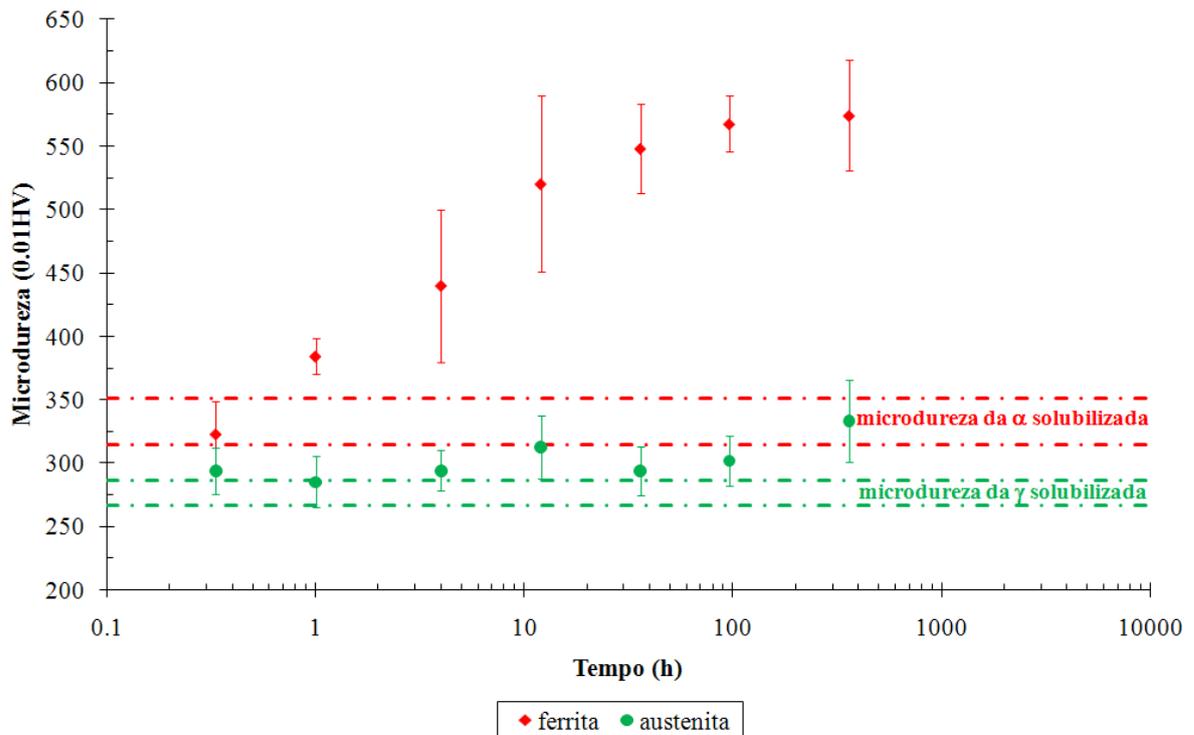


Figura 4.60. Microdureza *Vickers* das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 400°C.

Já o comportamento com relação à microdureza (carga de 0,5kgf) das amostras envelhecidas a 450°C (Figura 4.61) e 475°C (Figura 4.63) é bastante semelhante, já que desde o início do envelhecimento a microdureza das amostras de ambas as temperaturas é superior à da amostra na condição solubilizada. Entretanto, enquanto nas amostras envelhecidas a 450°C (Figura 4.62) observa-se que o aumento na microdureza da fase ferrita com relação à amostra solubilizada ocorre maneira tênue, porém contínua, no caso das amostras envelhecidas a 475°C (Figura 4.64) nota-se uma oscilação nos valores de microdureza da fase ferrita, principalmente nos tempos iniciais de envelhecimento. Observa-se, ainda, que a microdureza da austenita das amostras envelhecidas a 450°C (Figura 4.62) aumenta com relação à microdureza da austenita na condição solubilizada, atingindo valores superiores aos da fase ferrita na condição solubilizada, enquanto a microdureza da austenita das amostras envelhecidas a 475°C (Figura 4.64) apesar de apresentar uma tendência de aumento de seus valores com relação à austenita da amostra solubilizada, entre 1h e 4h de envelhecimento apresenta uma queda em seus valores.

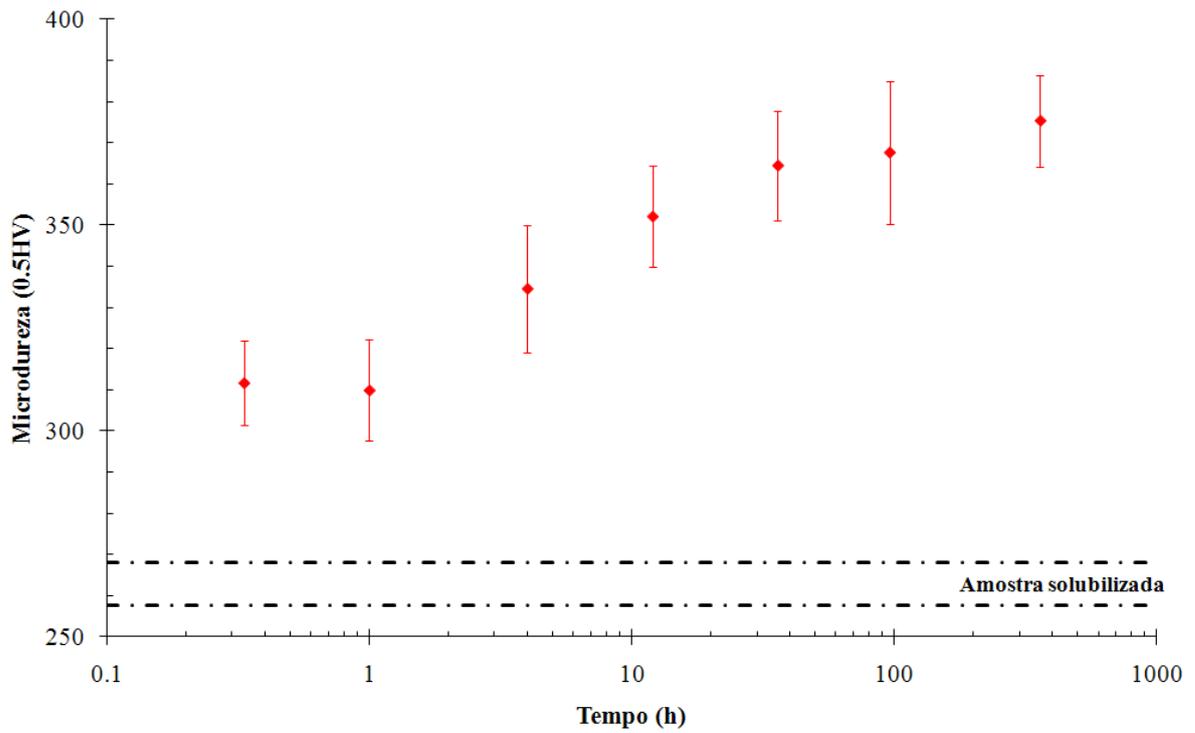


Figura 4.61. Microdureza *Vickers* (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 450°C.

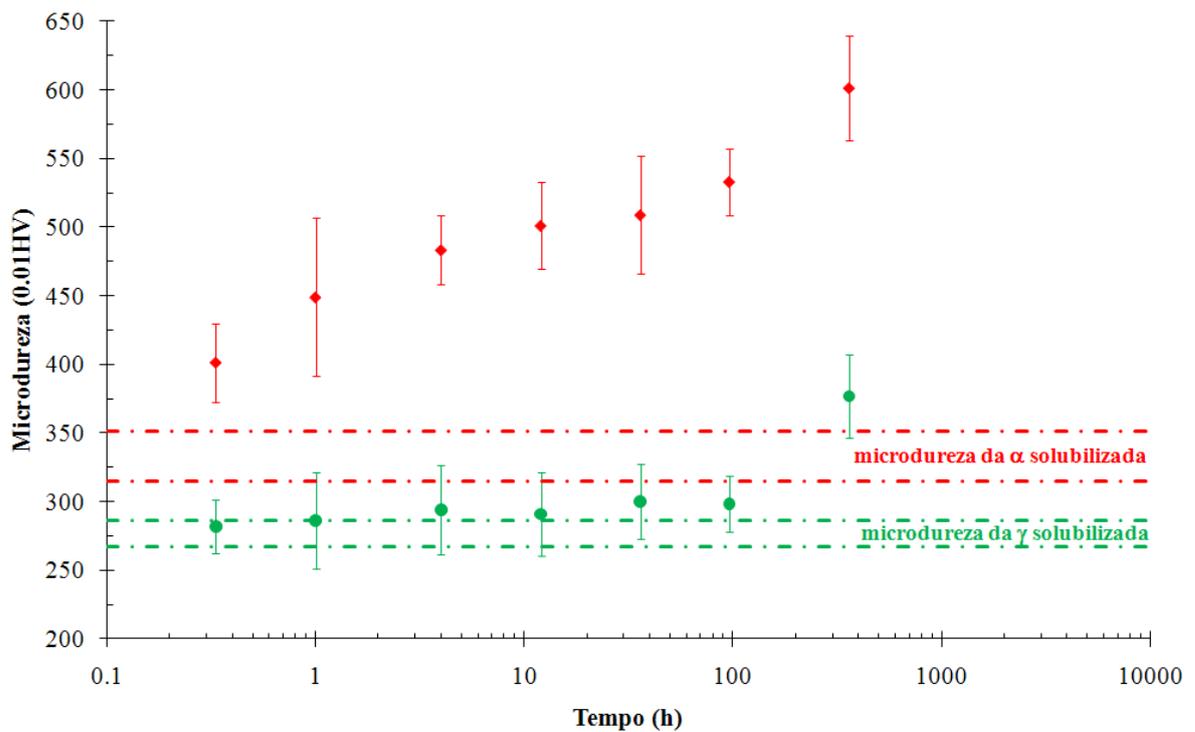


Figura 4.62. Microdureza *Vickers* das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 450°C.

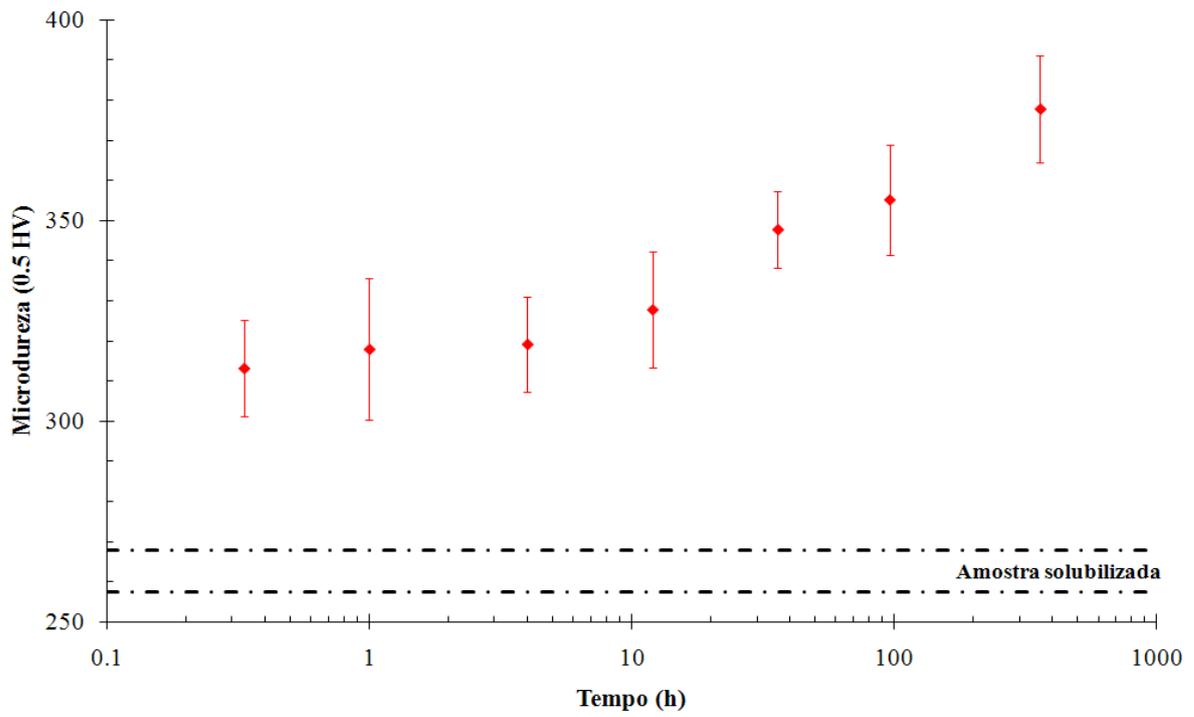


Figura 4.63. Microdureza *Vickers* (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 475°C.

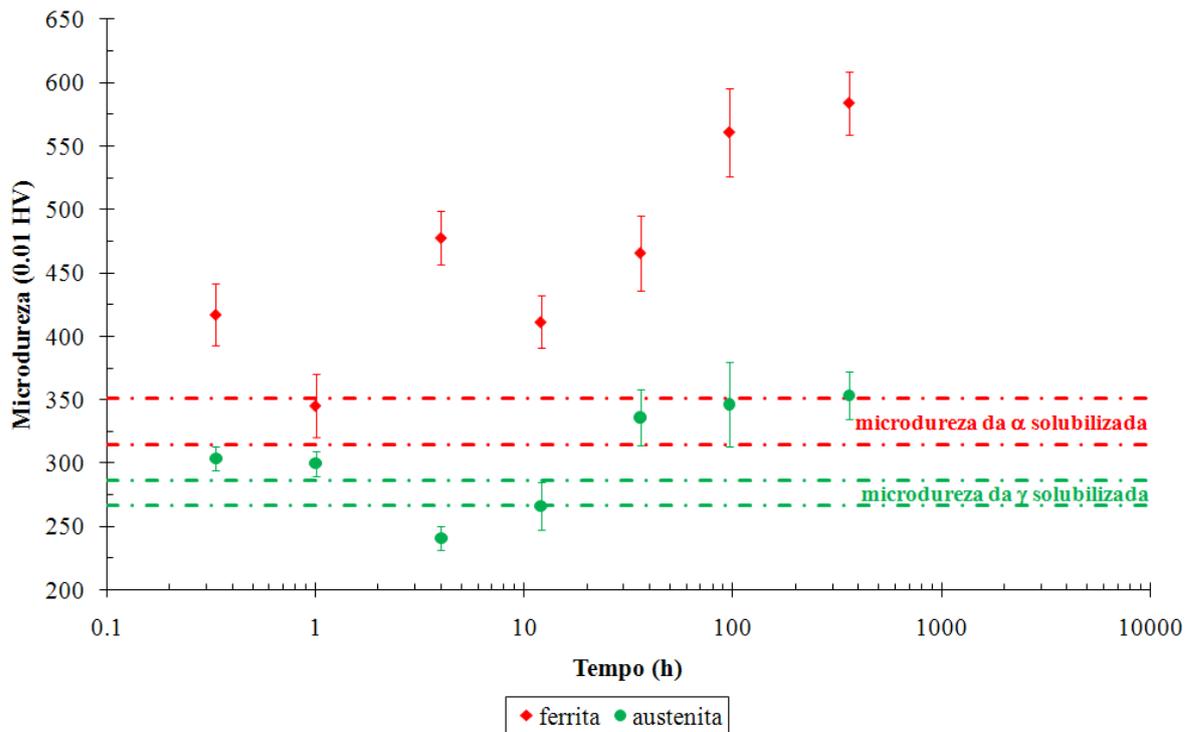


Figura 4.64. Microdureza *Vickers* das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 475°C.

A Figura 4.65 mostra como foram realizadas as impressões de microdureza nas fases ferrita (Figura 4.65(a)) e austenita (Figura 4.65(b)) com carga de 0.01kgf, onde pode ser verificado que não há interferências com relação à proximidade dos contornos de grão.

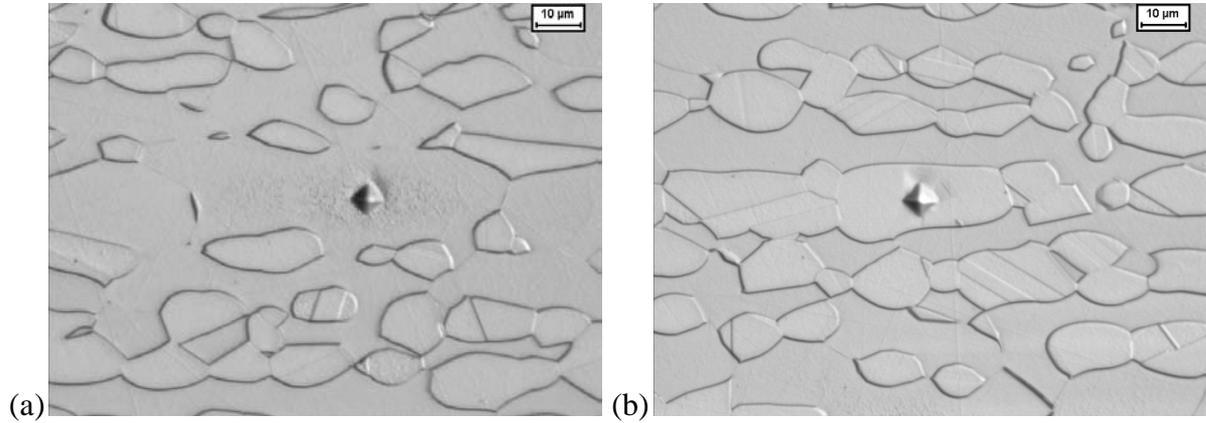


Figura 4.65. Impressão de microdureza Vickers das fases ferrita (a) e austenita (b), realizada com carga de 0,01kgf, na amostra envelhecida durante 20 minutos a 300°C.

Entretanto, como nas Figuras 4.56, 4.58, 4.60, 4.62 e 4.64 observou-se um aumento na microdureza da austenita das amostras envelhecidas quando comparada à microdureza da austenita da amostra solubilizada, foi realizado o cálculo da profundidade das marcas de microdureza da austenita realizadas com carga de 0,01kgf, de modo a verificar se a microdureza da austenita não apresenta interferências, por exemplo, da fase ferrita.

Assim, considerando-se que na média a microdureza da austenita varia entre 192HV e 377HV, o valor da diagonal d_1 , obtida pela Equação (4.1), varia entre 7,0µm e 9,8µm.

$$HV = \frac{1,854 \cdot P}{d_1^2} \quad (4.1)$$

Sabendo-se que o ângulo entre as faces do penetrador é de 136° (Figura 4.66) e que o lado da base da pirâmide do penetrador é igual a $\frac{d_1}{\sqrt{2}}$, a profundidade das marcas de microdureza, representada por h na Figura 4.66, varia entre 1,0 µm e 1,4 µm.

Considerando-se que a profundidade da impressão é muito menor do que a diagonal e, como na Figura 4.65(b) observa-se que a impressão no grão de austenita é menor que o grão de austenita, pode-se sugerir que durante a medição da microdureza dos grãos de austenita a impressão não ultrapassa o grão em profundidade e, portanto, não sofre interferências da fase ferrita. Entretanto como não se pode garantir uma profundidade mínima para os grãos no momento da medição da microdureza, nem sempre essa sugestão é verdadeira, podendo haver

em alguns casos a influência de um grão imediatamente inferior àquele onde está sendo realizada a medida de microdureza.

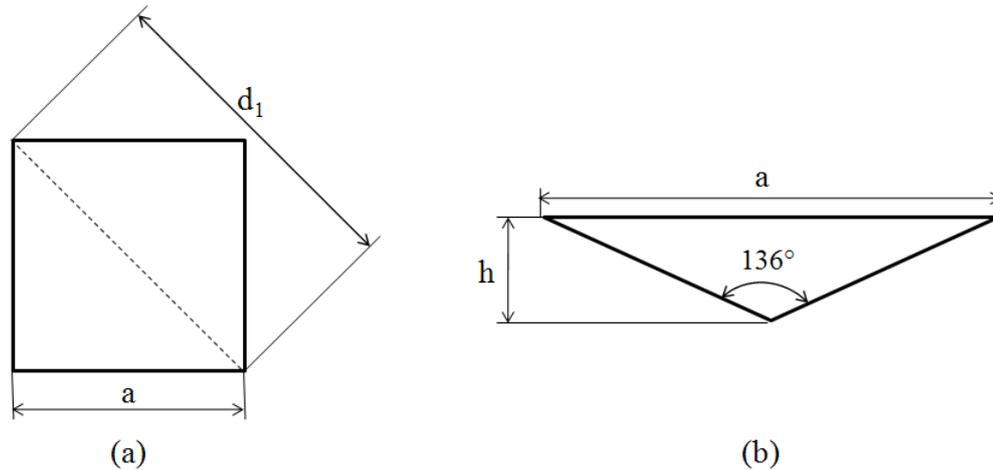


Figura 4.66. Representação esquemática da impressão de microdureza Vickers (a) e da profundidade da impressão (b).

Assim, é importante ressaltar que as variações de microdureza registradas nas amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C podem indicar tanto a presença de fase α' , resultando no aumento na microdureza global e na microdureza da ferrita, quanto a ocorrência de alterações microestruturais na austenita, que geraria aumento na microdureza global e na microdureza da austenita.

4.5 Variação de microdureza das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C

Nas amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C foram realizadas medições de microdureza Vickers (caracterização quantitativa indireta) com cargas de 0,5kgf (para determinar a dureza global da amostra) e 0,01kgf (para determinar a dureza das fases ferrita e austenita separadamente), cujos resultados podem ser observados nas Figuras 4.67 a 4.74. As medições de microdureza Vickers com carga de 0,5kgf foram realizadas em todas as amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C, enquanto as medições com carga de 0,01kgf foram realizadas nas amostras envelhecidas entre 20 minutos e 96h a 500°C, entre 20 minutos e 12h a 550°C, entre 20 minutos e 4h a 600°C e entre 20 minutos e 1h a 650°C, já que nessas amostras a presença de fase sigma não era evidente.

Para as amostras envelhecidas a 500°C (Figura 4.67) verifica-se que os valores de microdureza global (carga de 0,5kgf) são superiores aos da amostra solubilizada desde o início do envelhecimento, apresentando uma leve tendência de queda até 96h de envelhecimento, sendo que em 360h de envelhecimento há novamente um aumento da microdureza. Na Figura 4.68 verifica-se o comportamento da microdureza das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf), separadamente, que foram medidos até 96h de envelhecimento, já que na Figura 4.33(b) verifica-se que há somente traços de fase sigma nesta condição de envelhecimento. Assim, a microdureza da fase ferrita apresenta oscilações ao longo do envelhecimento a 500°C, além de apresentar valores superiores aos da amostra solubilizada desde o início do envelhecimento. Já a microdureza da fase austenita apresenta valores superiores aos da austenita na amostra solubilizada desde o início do envelhecimento a 500°C, permanecendo praticamente constante ao longo de todo envelhecimento.

O comportamento das amostras envelhecidas a 550°C (Figura 4.69) mostra que há uma oscilação dos valores de microdureza global (carga de 0,05kgf). Assim, na Figura 4.69 observa-se que a microdureza da amostra envelhecida durante 20 minutos é superior à microdureza da amostra solubilizada. Entretanto, ainda na Figura 4.69, verifica-se que entre 1h e 96h há uma queda na microdureza, que volta a aumentar após 360h de envelhecimento. Na Figura 4.70 verifica-se o comportamento da microdureza das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf), separadamente, que foram medidos até 12h de envelhecimento, já que na Figura 4.38(b) verifica-se que há somente traços de fase sigma nesta condição de envelhecimento. Assim, a microdureza da fase ferrita apresenta valores superiores aos da amostra solubilizada até 4h de envelhecimento a 550°C, sendo que entre 4h e 12h de envelhecimento há uma tendência de queda dos valores. Já a microdureza da fase austenita apresenta valores superiores aos da austenita na amostra solubilizada desde o início do envelhecimento a 550°C, permanecendo praticamente constante ao longo de todo envelhecimento.

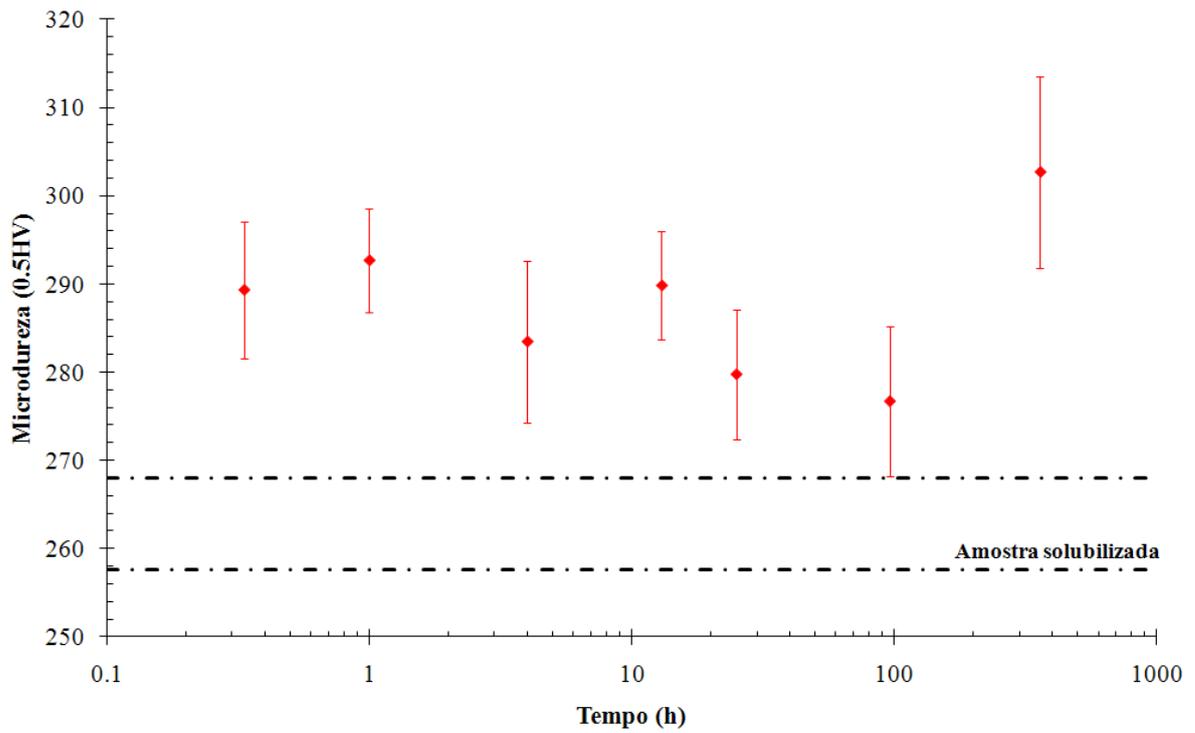


Figura 4.67. Microdureza *Vickers* (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 500°C.

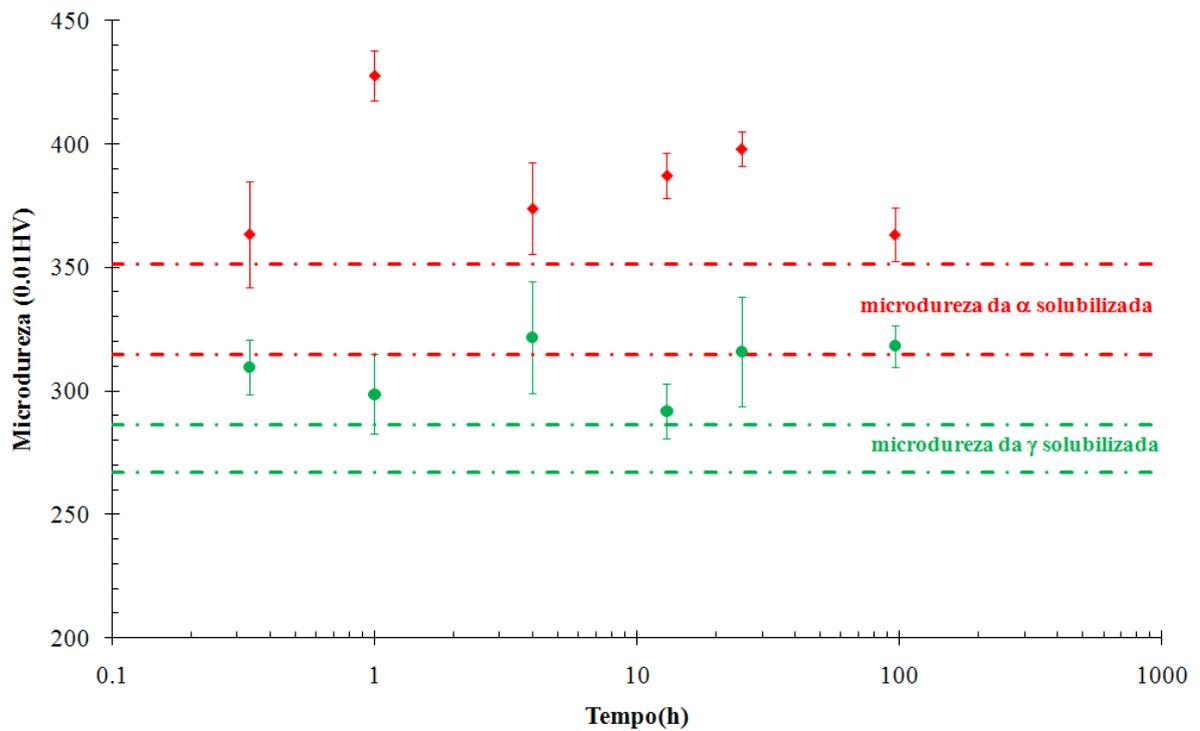


Figura 4.68. Microdureza *Vickers* das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 500°C.

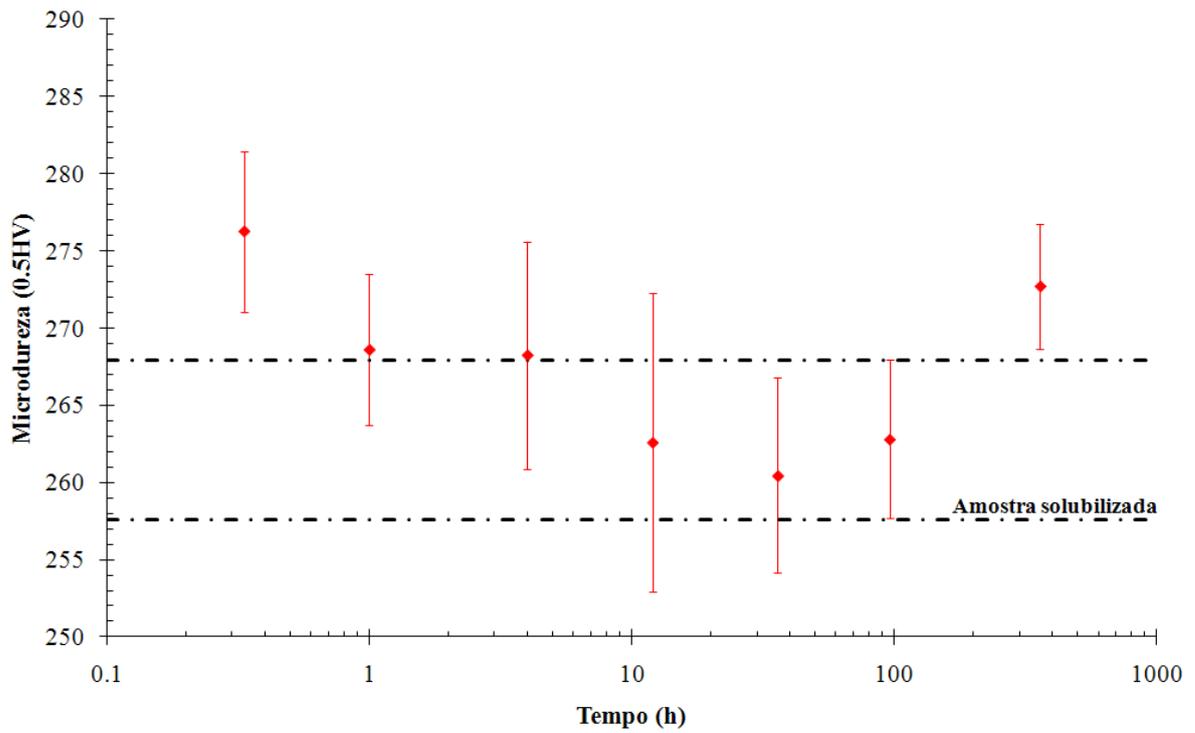


Figura 4.69. Microdureza *Vickers* (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 550°C.

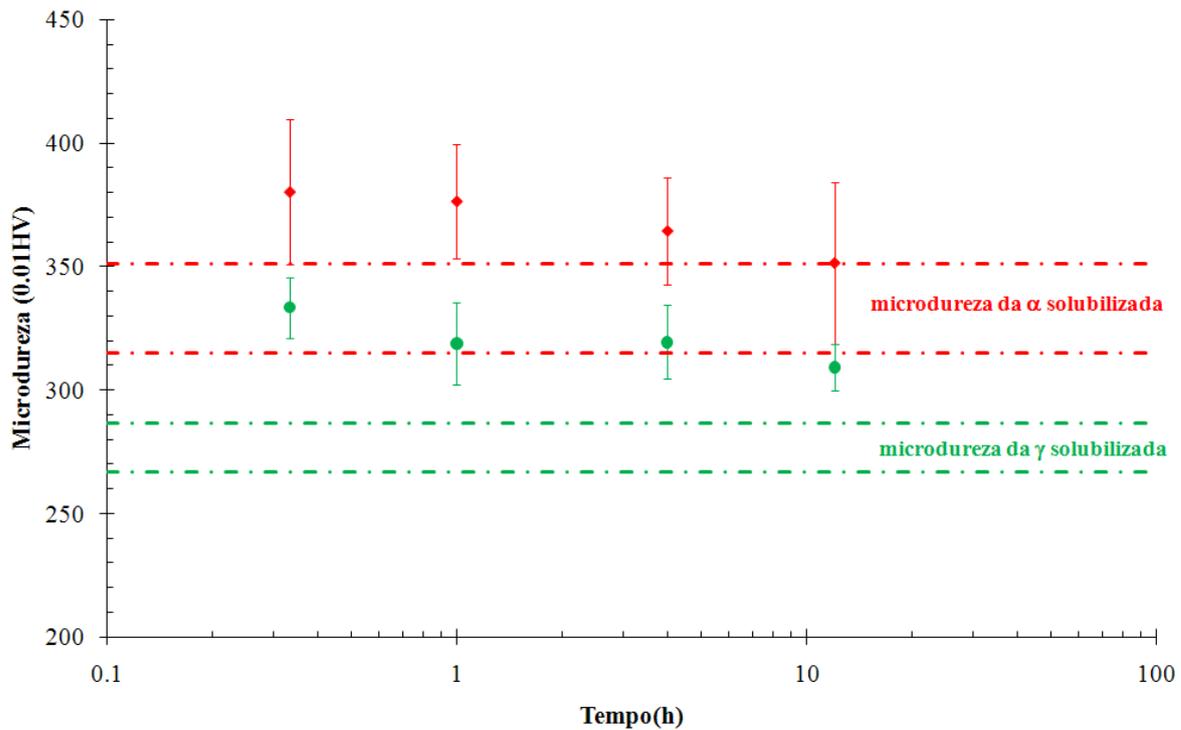


Figura 4.70. Microdureza *Vickers* das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 550°C.

A Figura 4.71 mostra que após o envelhecimento a 600°C, somente a amostra envelhecida durante 20 minutos apresentou valores de microdureza superiores aos da amostra solubilizada, sendo que entre 1h e 360h de envelhecimento os valores de microdureza ficaram iguais ou inferiores àqueles referentes à amostra solubilizada. Já na Figura 4.72 verifica-se o comportamento da microdureza das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf), separadamente, que foram medidos até 4h de envelhecimento, já que nesta condição de envelhecimento verifica-se somente traços de fase sigma (Figura 4.44(b)). Assim, a microdureza da fase ferrita apresenta valores superiores aos da amostra solubilizada somente na amostra envelhecida durante 20 minutos a 600°C, sendo que entre 20 minutos e 4h de envelhecimento há uma queda nos valores, permanecendo estes iguais ou inferiores aos da amostra solubilizada. Já a microdureza da fase austenita apresenta valores superiores aos da austenita na amostra solubilizada desde o início do envelhecimento a 600°C, permanecendo praticamente constante entre 20 minutos e 1h de envelhecimento e apresentando uma queda nos valores após 4h de envelhecimento.

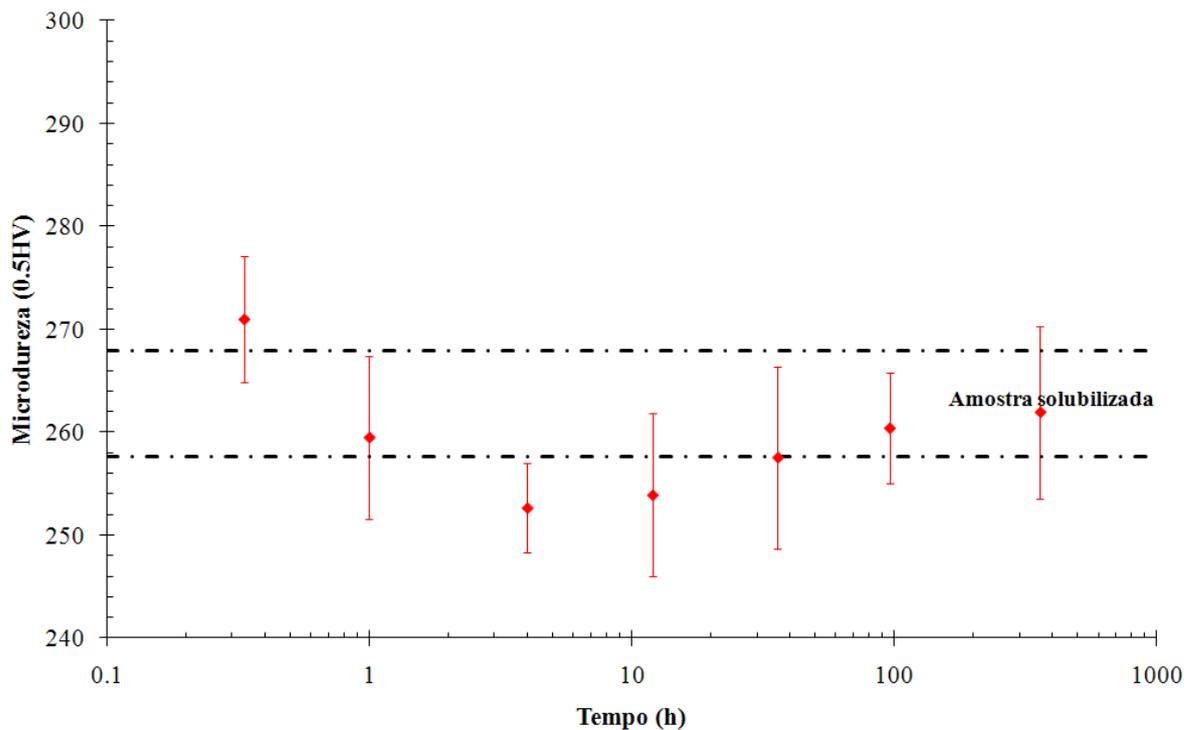


Figura 4.71. Microdureza *Vickers* (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 600°C.

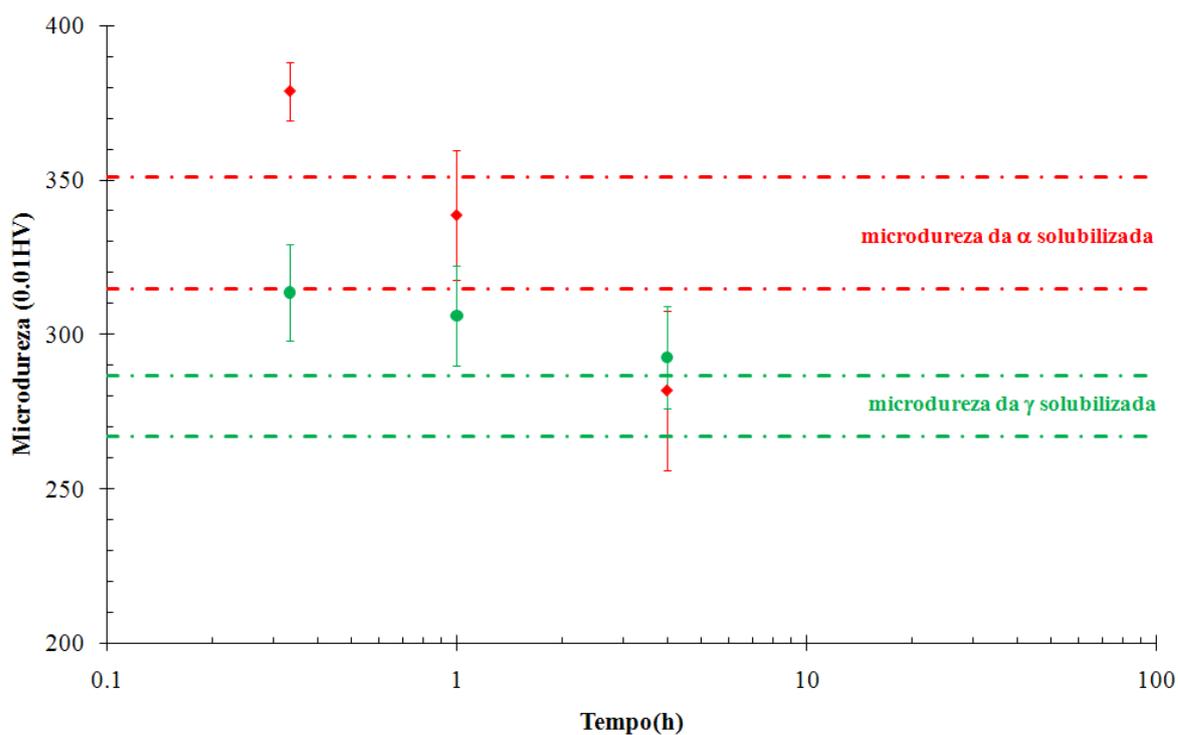


Figura 4.72. Microdureza *Vickers* das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 600°C.

Já na Figura 4.73 observa-se que até 12h de envelhecimento a 650°C a microdureza é inferior à da amostra solubilizada, sendo que somente a partir de 96h de envelhecimento a microdureza começa a aumentar com relação à amostra solubilizada. Na Figura 4.74 verifica-se o comportamento da microdureza das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf), separadamente, que foram medidos até 1h de envelhecimento, onde somente observa-se a presença de traços de fase sigma (Figura 4.50(b)). Assim, a microdureza da fase ferrita apresenta valores inferiores aos da amostra solubilizada tanto na amostra envelhecida durante 20 minutos quanto na envelhecida durante 1h a 650°C. Já a microdureza da fase austenita apresenta valores superiores aos da austenita na amostra solubilizada desde o início do envelhecimento a 650°C.

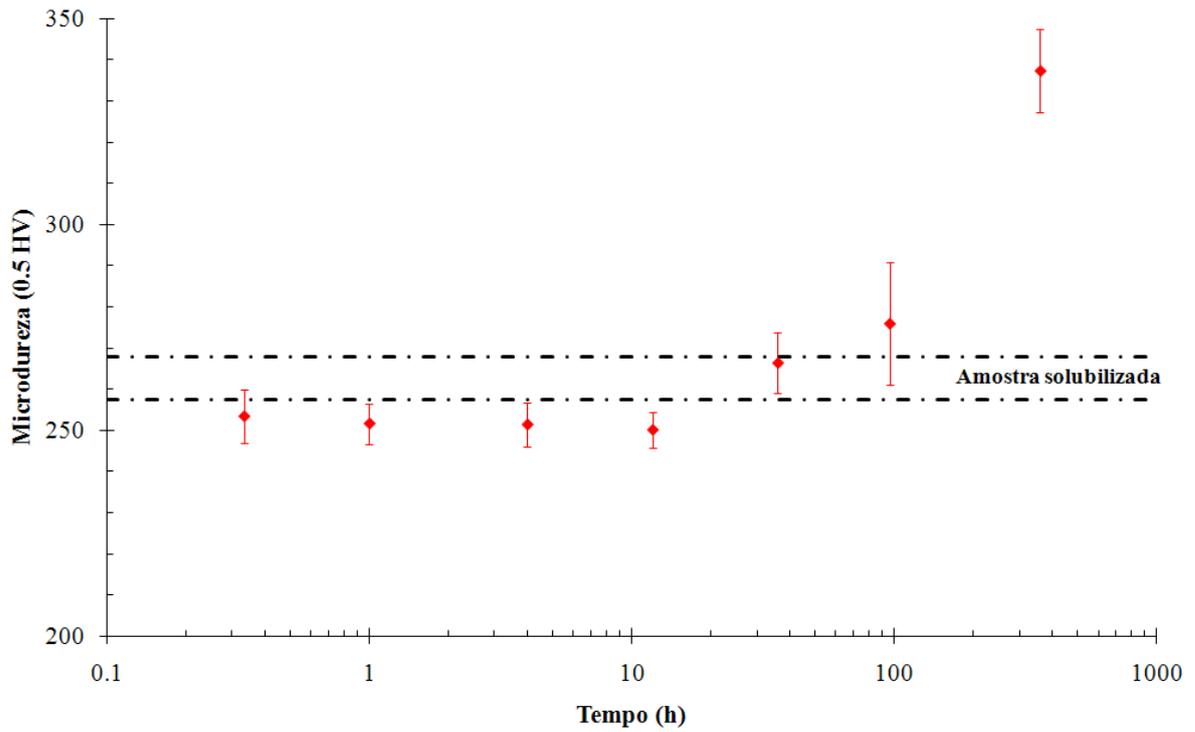


Figura 4.73. Microdureza *Vickers* (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 650°C.

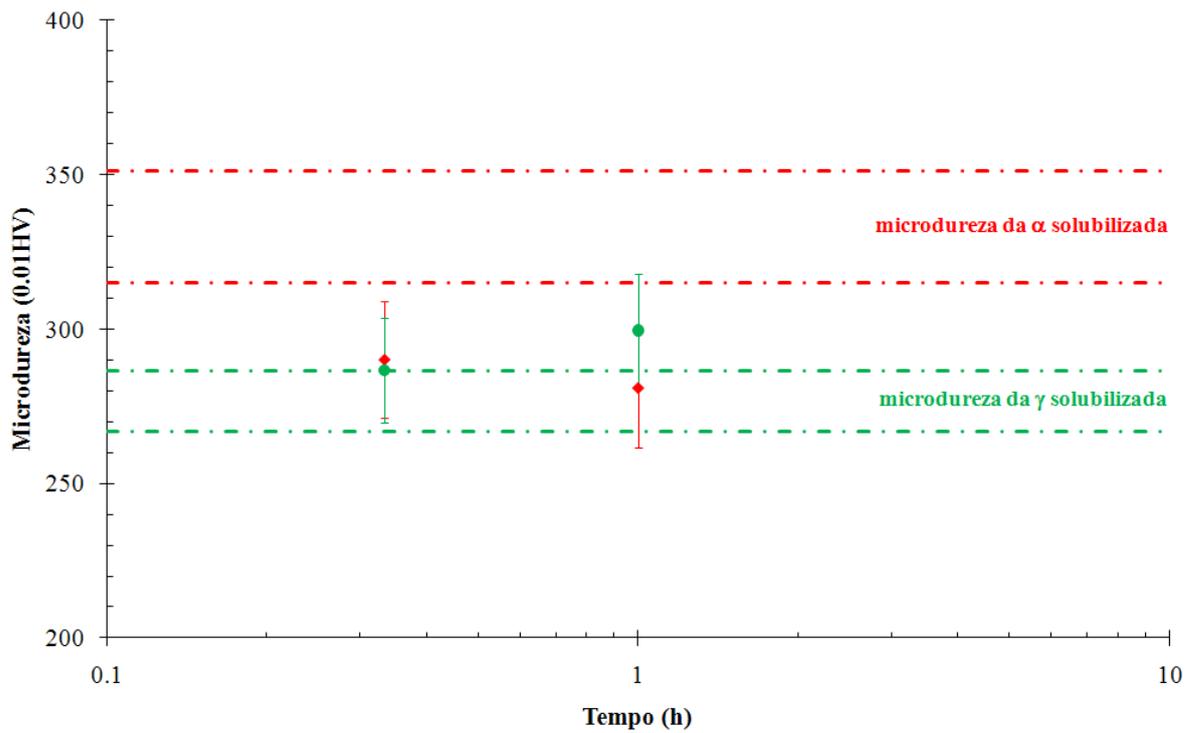


Figura 4.74. Microdureza *Vickers* das fases ferrita e austenita (carga de 0,01kgf) em função do tempo de envelhecimento a 650°C.

4.6 Variação da fração volumétrica de ferrita das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C

Para as amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C foi determinada a fração volumétrica de ferrita (caracterização quantitativa direta) através de medidas magnéticas, cujos resultados podem ser observados nas Figuras 4.75 a 4.79. Observa-se, porém, que os valores de fração volumétrica de ferrita das amostras envelhecidas a 300°C (Figura 4.75), 350°C (Figura 4.76) e 400°C (Figura 4.77) permaneceram praticamente constantes, se comparados aos valores da amostra solubilizada, mesmo nos envelhecimentos mais longos; somente nas amostras envelhecidas durante 360h a 450°C (Figura 4.78) e 475°C (Figura 4.79) parece haver uma tendência de queda dos valores de fração volumétrica de ferrita com relação à amostra solubilizada.

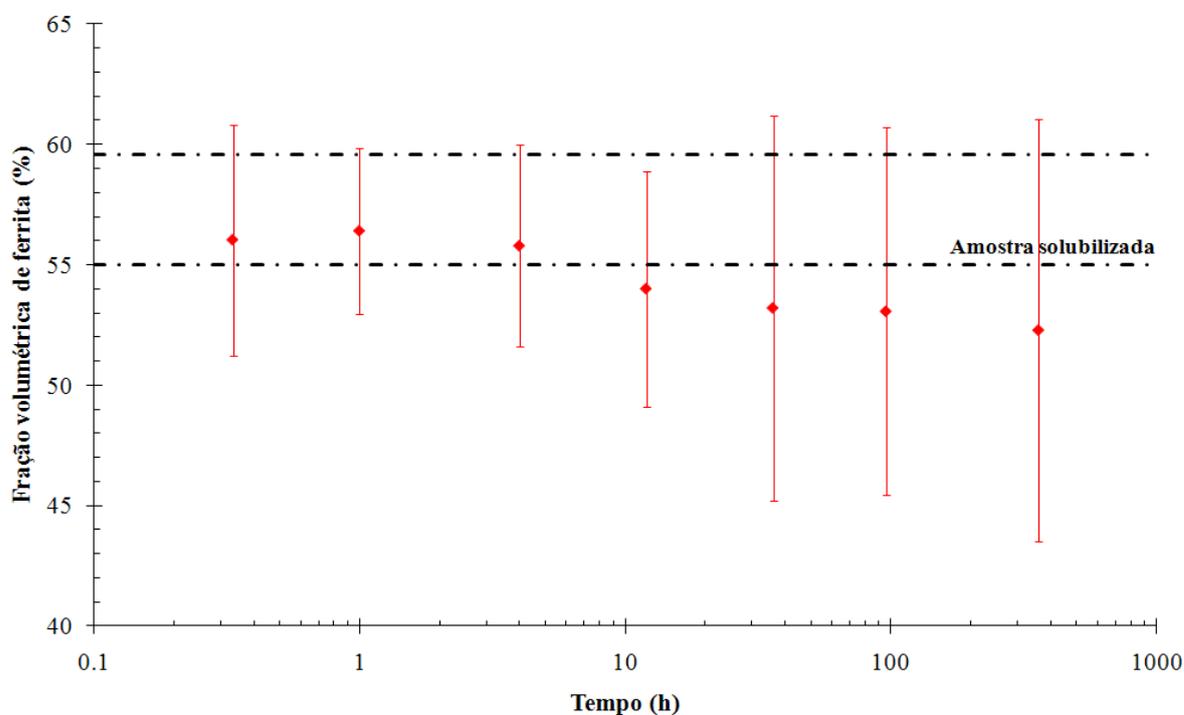


Figura 4.75. Fração volumétrica de ferrita (%) em função do tempo de envelhecimento a 300°C.

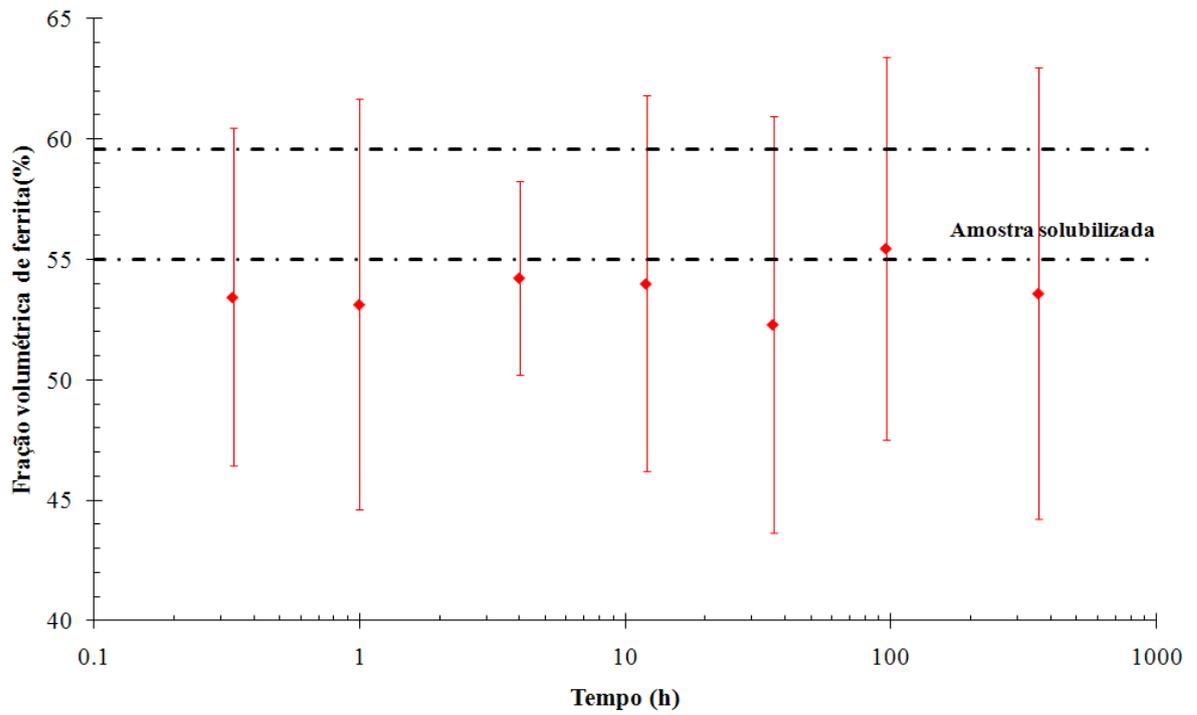


Figura 4.76. Fração volumétrica de ferrita (%) em função do tempo de envelhecimento a 350°C.

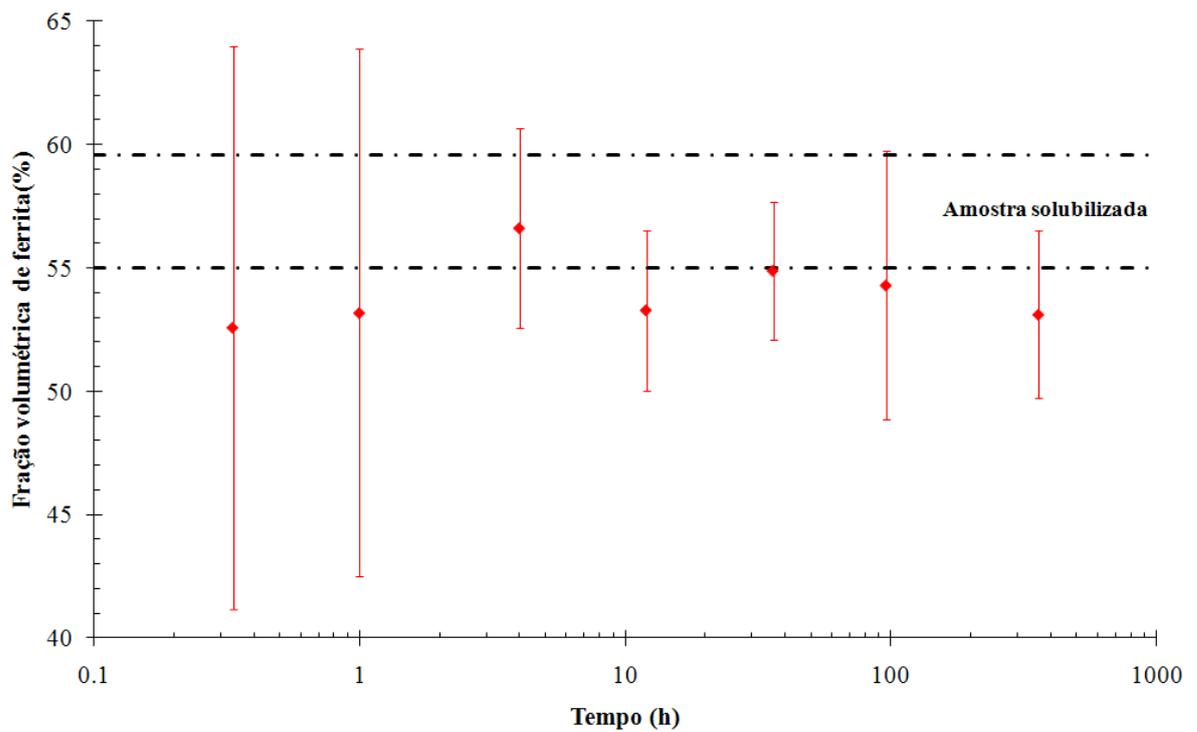


Figura 4.77. Fração volumétrica de ferrita (%) em função do tempo de envelhecimento a 400°C.

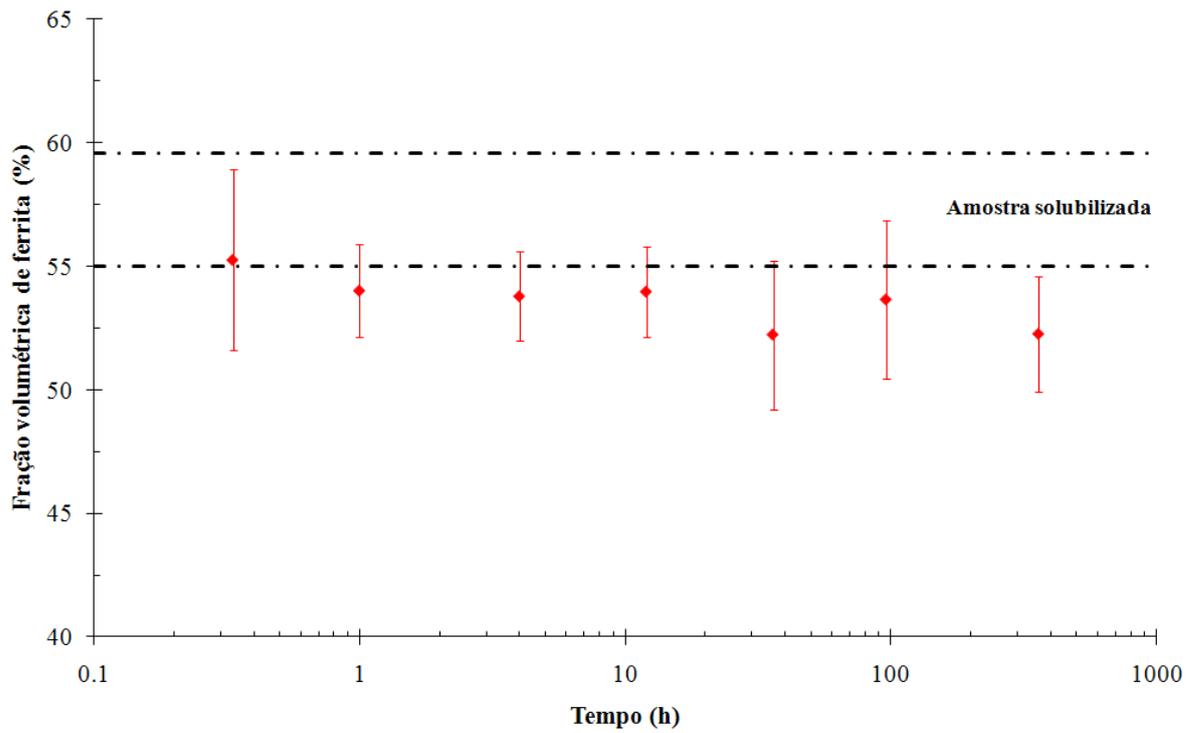


Figura 4.78. Fração volumétrica de ferrita (%) em função do tempo de envelhecimento a 450°C.

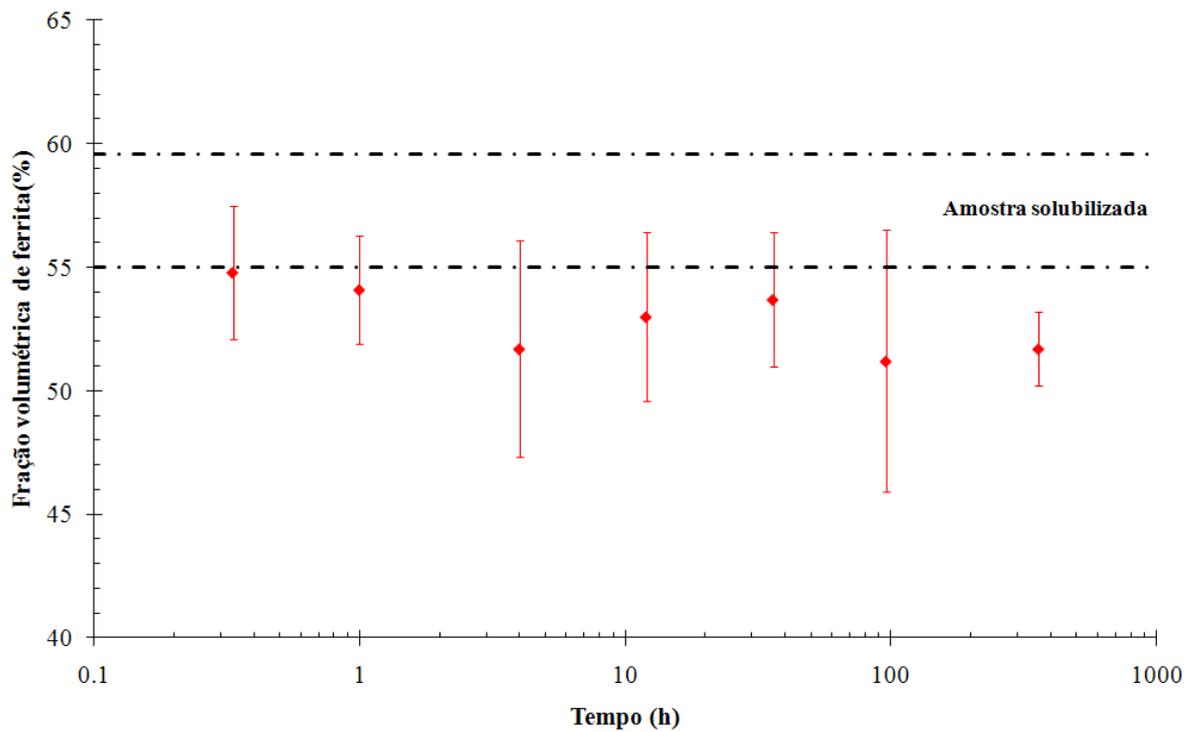


Figura 4.79. Fração volumétrica de ferrita (%) em função do tempo de envelhecimento a 475°C.

4.7 Variação das frações volumétricas de ferrita e sigma das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C.

Para as amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C foram determinadas as frações volumétricas das fases ferrita e sigma, cujos resultados podem ser observados nas Figuras 4.80 a 4.83.

Na Figura 4.80 pode-se verificar a variação das frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 500°C. Observa-se que até 96h de envelhecimento há pequena redução na fração de ferrita com relação à amostra solubilizada, enquanto a fração de sigma aumenta significativamente apenas após 360h de envelhecimento.

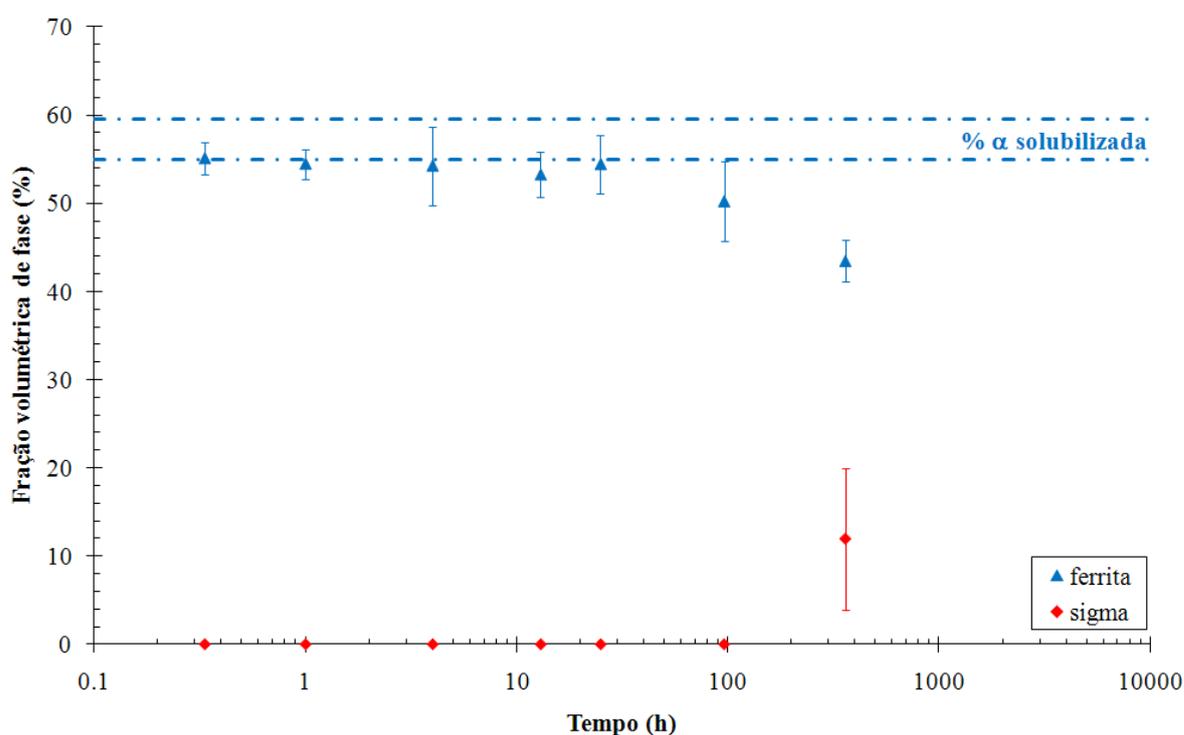


Figura 4.80. Fração volumétrica de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 500°C.

A Figura 4.81 mostra a variação das frações volumétricas das fases ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 550°C. Observa-se que entre 12h e 96h de envelhecimento há uma redução na fração de ferrita e um aumento na fração de sigma. Entretanto, entre 96h e 360h de envelhecimento a 550°C verifica-se que as frações de ferrita e sigma permanecem praticamente constantes.

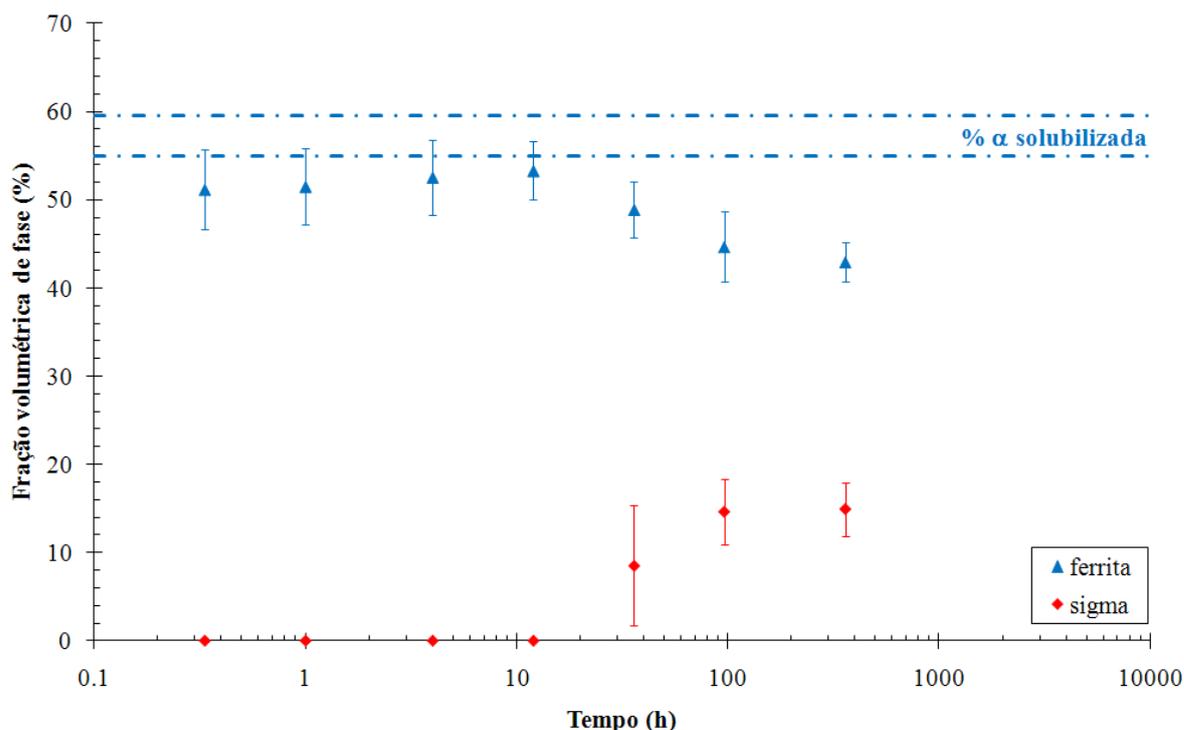


Figura 4.81. Fração volumétrica de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 550°C.

A variação das frações volumétricas de ferrita e sigma para as amostras envelhecidas a 600°C pode ser observada na Figura 4.82. Desde o início do envelhecimento a 600°C verifica-se uma redução na fração de ferrita que continua até 360h de envelhecimento. Já com relação à fase sigma, observa-se que a partir de 4h de envelhecimento a 600°C há um aumento na fração desta fase, que continua até 360h de envelhecimento.

Já na Figura 4.83 pode-se verificar a variação das frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 650°C, onde se observa que há uma redução da fração volumétrica de ferrita e um aumento da fração volumétrica de fase sigma em função do tempo de envelhecimento.

Assim, nota-se que entre 500°C e 650°C, nos tempos de envelhecimento estudados, a formação de sigma provavelmente se dá pelo consumo da ferrita presente (Figuras 4.80 a 4.83), o que pode ser reforçado com os dados obtidos no item 4.3 desta dissertação, onde através do ataque de KOH observou-se que a fase sigma se forma principalmente nos contornos de grão ferrita/ferrita e no interior dos grãos de ferrita, como pode ser observado nas Figuras 4.33(b) e 4.34 para as amostras envelhecidas a 500°C, nas Figuras 4.38(b) e 4.41 para as amostras envelhecidas a 550°C, nas Figuras 4.43(b) e 4.48(a) para as amostras envelhecidas a 600°C e nas Figuras 4.49(b) e 4.54(a) para as amostras envelhecidas a 650°C.

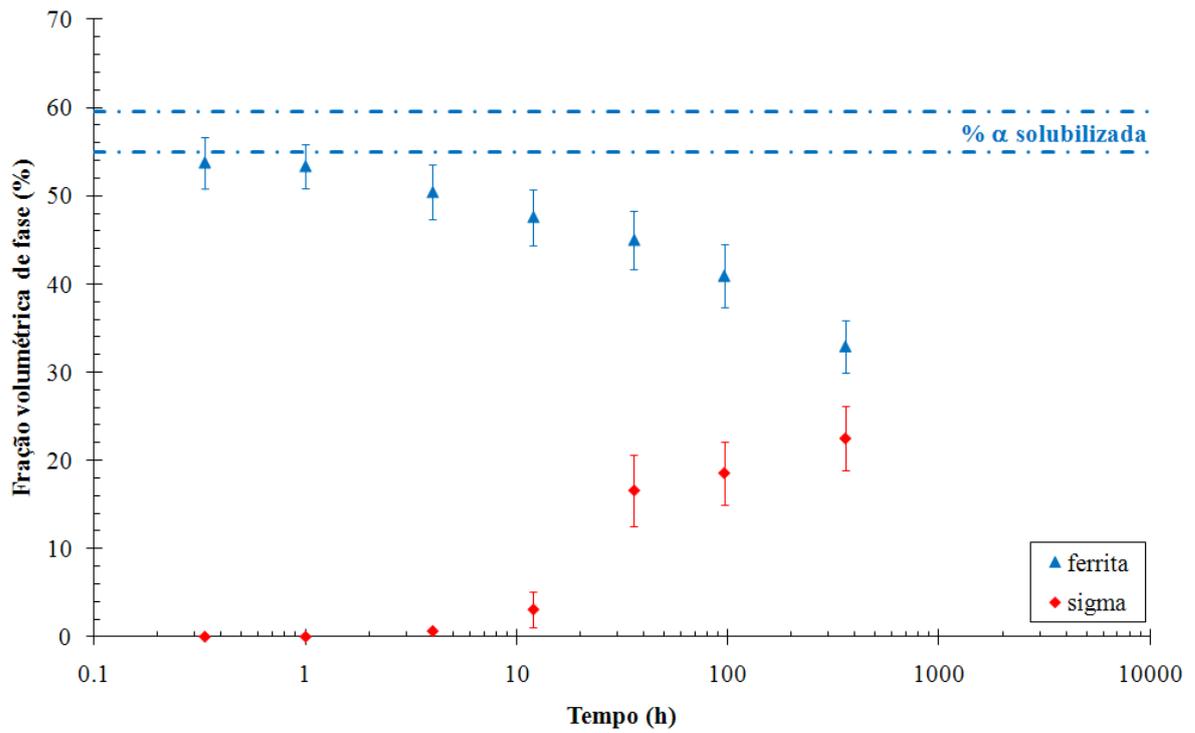


Figura 4.82. Fração volumétrica de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 600°C.

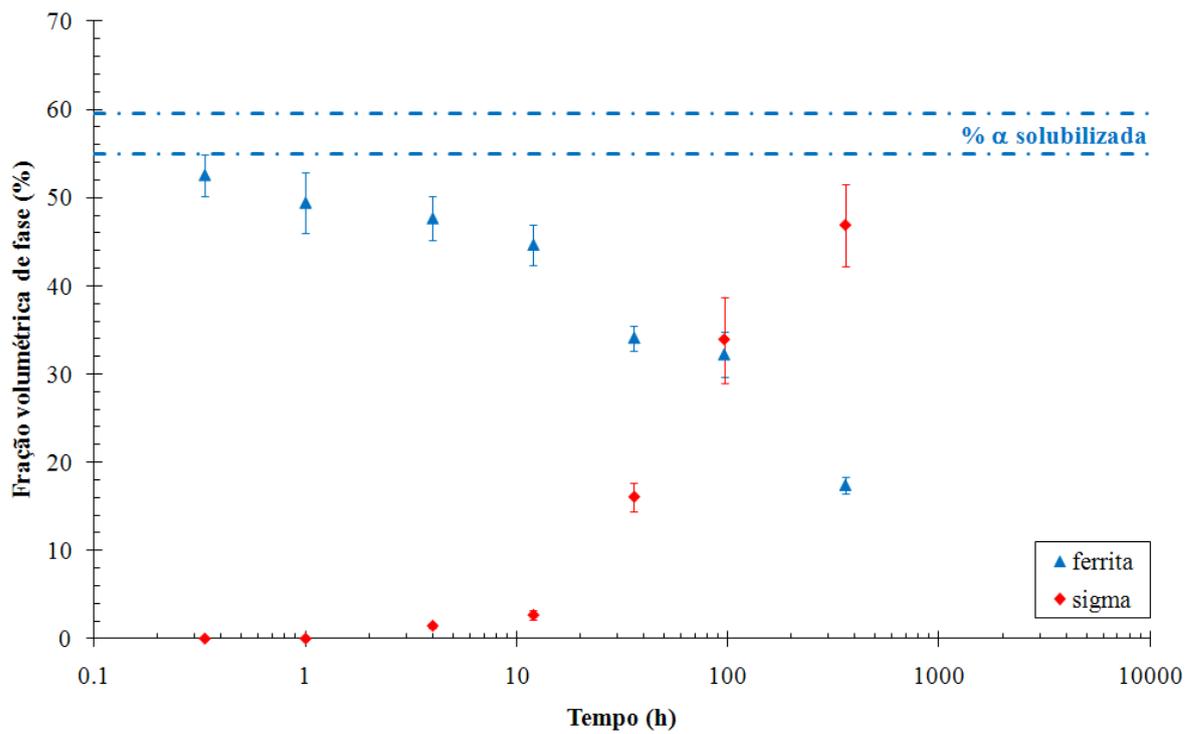


Figura 4.83. Fração volumétrica de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 650°C.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Transformações de fase envolvendo a formação de fase α'

A caracterização microestrutural através de microscopia óptica, que pode ser observada nas Figuras 4.2 a 4.4 (representadas em conjunto na Figura 5.1), mostra que após o ataque de Behara modificado as microestruturas das amostras envelhecidas por 360h a 350°C (Figura 5.1(b)) e 400°C (Figura 5.1(c)) são similares às da amostra solubilizada (Figura 5.1(a)), apesar da provável presença de fase α' . Entretanto, a amostra envelhecida por 360h a 475°C (Figura 5.1(d)) apresentou diferenças na microestrutura quando comparada à amostra solubilizada e às demais amostras envelhecidas, onde as regiões mais escuras desta amostra (atacadas com reagente de Behara modificado) podem ser um indício de regiões ricas em cromo.

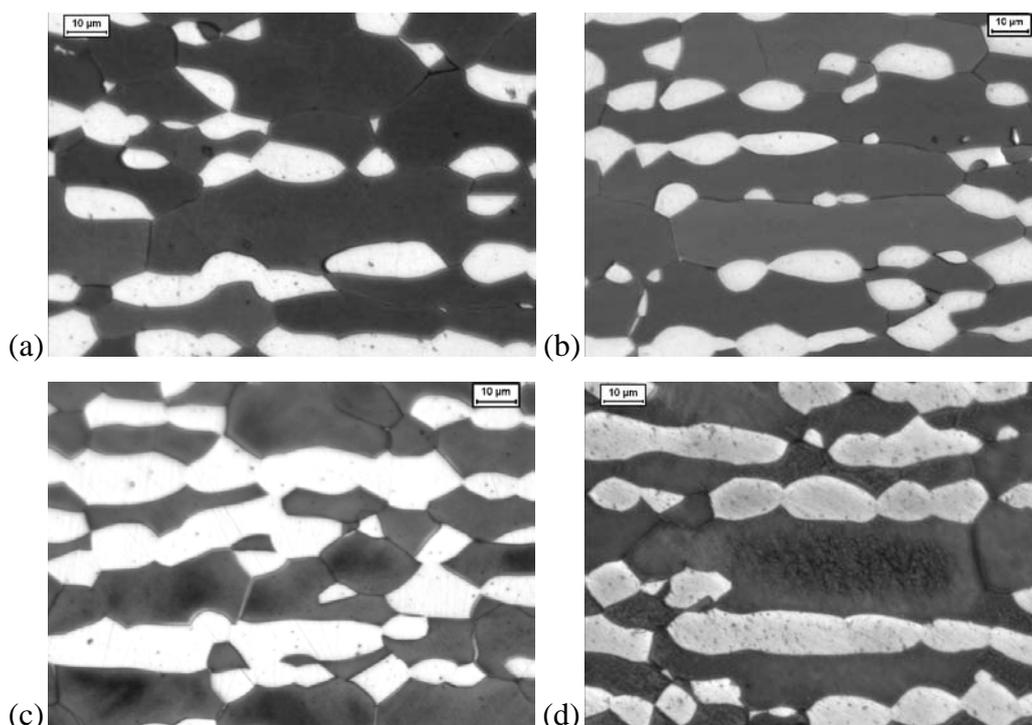


Figura 5.1. Microestrutura das amostras: (a) solubilizada; (b) envelhecida a 350°C por 360h; (c) envelhecida a 400°C por 360h; (d) envelhecida a 475°C por 360h. Ferrita (escura) e austenita (cinza). Ataque: Behara modificado.

Além disso, a comparação entre a Figura 4.1(b) (aqui representada pela Figura 5.2(a)) e as Figuras 4.5 a 4.27 (representadas parcialmente pelas Figuras 5.2(b), (c), (d), (e) e (f)) mostra que, após o ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% a 6 Vcc de diferença de potencial durante um minuto, as amostras envelhecidas a 300°C (Figura 5.2(b)), 350°C (Figura 5.2(c)), 400°C (Figura 5.2(d)), 450°C (Figura 5.2(e)) e 475°C (Figura 5.2(f)) apresentaram regiões onde houve significativa remoção de material durante o ataque.

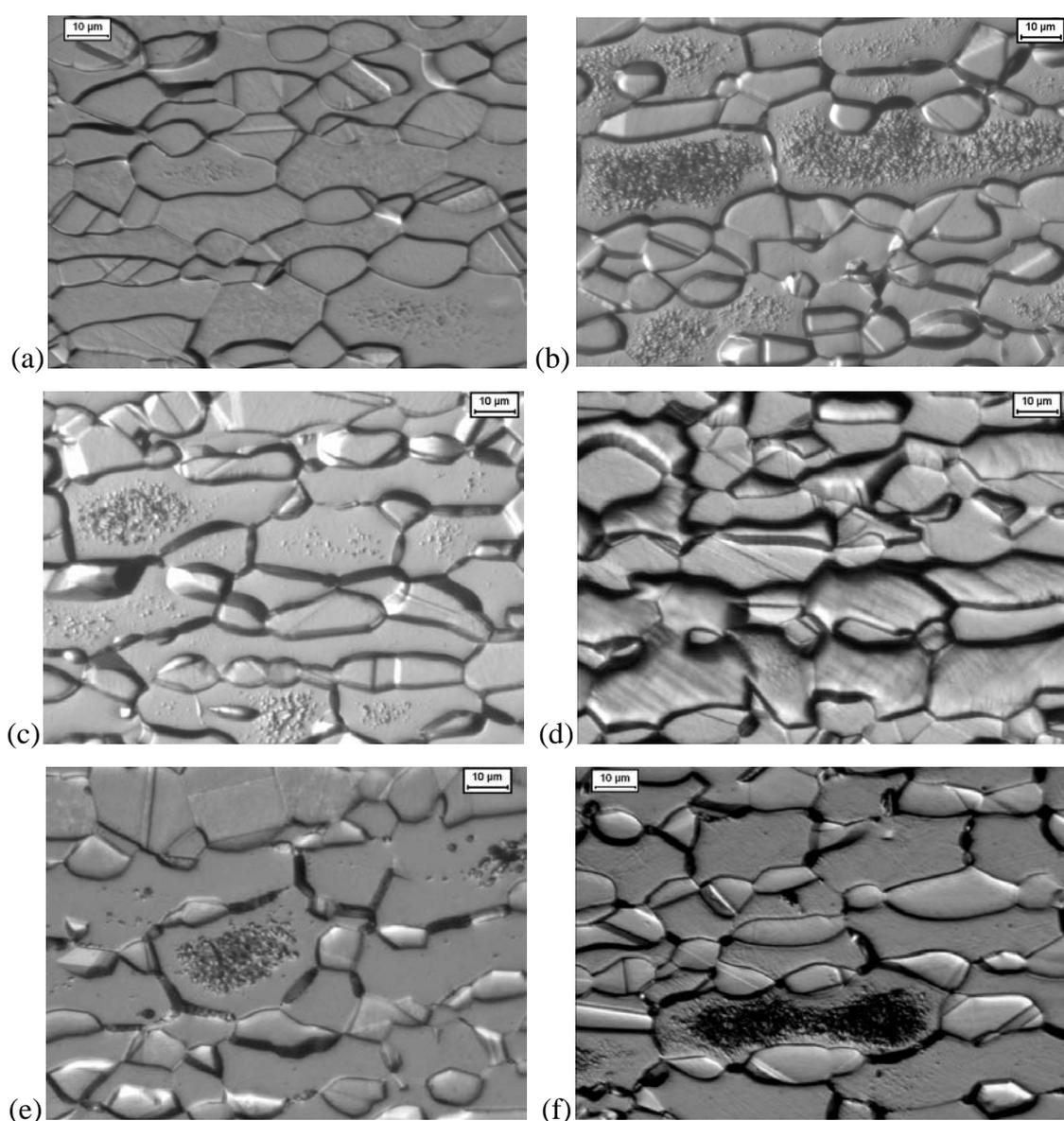


Figura 5.2. Amostra solubilizada (a) e amostras envelhecidas a 300°C por 360h (b), 350°C por 12h (c), 400°C por 360h (d), 450°C por 360h e 475°C por 360h (f). Ataque: ácido oxálico.

Desta forma, considerando-se o fato de que o ataque eletrolítico de ácido oxálico ataca preferencialmente regiões ricas em cromo e que nas amostras envelhecidas (mostradas nas Figuras 4.21 a 4.27) o ataque ocorreu com maior intensidade nos contornos de grão, pode-se sugerir que estas regiões preferencialmente atacadas se tratam de regiões onde ocorreu a formação de fase α' . Além disso, pode-se sugerir ainda que a possível formação de fase α' em contornos de grão é um indício da ocorrência de um mecanismo de nucleação e crescimento de precipitados, mais especificamente nucleação heterogênea, podendo ser reforçado ainda pelo fato da característica da fase formada através de decomposição espinodal envolver exclusivamente a formação de partículas finamente dispersas no interior do grão.

Na imagem de elétrons retroespalhados, obtida no microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Philips XL-30 do PMT da Escola Politécnica da USP (EPUSP), da amostra envelhecida a 475°C por 360h (Figura 5.3) verifica-se a presença das fases ferrita e austenita, sendo que no interior dos grãos de ferrita parece haver alguma modificação microestrutural que pode estar relacionada à presença de fase α' . É importante ressaltar que também não foi observada a presença de fases intermetálicas como chi e sigma na amostra envelhecida a 475°C por 360h após a análise em microscópio eletrônico de varredura.

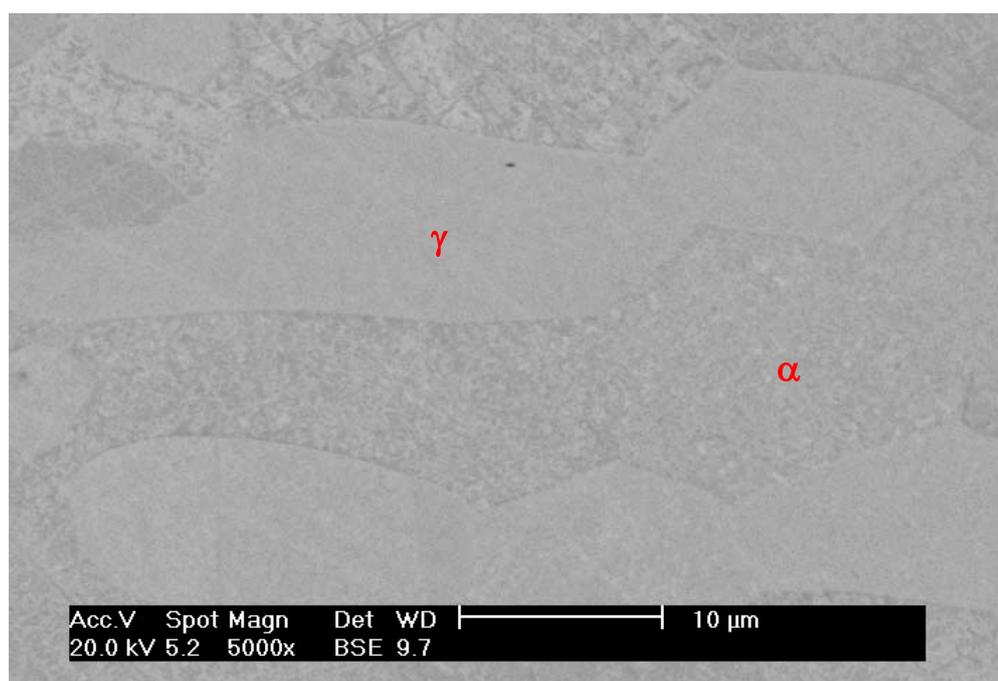


Figura 5.3. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida a 475°C por 360h. Ferrita (clara) e austenita.

Nas Figuras 5.4 e 5.5 pode ser verificado o comportamento das microdurezas global e da fase ferrita para as amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C. Assim, na temperatura de 300°C, verifica-se que ao longo de todo envelhecimento tanto a microdureza global (Figura 5.4) quanto a da fase ferrita (Figura 5.5) das amostras envelhecidas são praticamente iguais às microdurezas referentes à amostra solubilizada. Ainda nas Figuras 5.4 e 5.5, observa-se que nas amostras envelhecidas a 350°C a microdureza global e da fase ferrita começam a aumentar com relação à microdureza da amostra solubilizada a partir de 12h de envelhecimento, sendo que nas amostras envelhecidas a 400°C este aumento já pode ser observado a partir de 1h de envelhecimento. Já para as amostras envelhecidas a 450°C e 475°C observa-se que desde o início do envelhecimento a microdureza tanto global (Figura 5.4) quanto da ferrita (Figura 5.5) são superiores à microdureza da amostra solubilizada.

Nos trabalhos de Magnabosco e Bruno (2007) (Figura 2.9), Tavares et al. (2001) e Weng, Chen e Yang (2004) (Figura 2.10), há indícios de que a formação de fase α' promove um severo endurecimento do material a 475°C, podendo-se, então, considerar o aumento da dureza do material como um método indireto de determinação da presença de fase α' . Assim, pode-se dizer que até 360h de envelhecimento a 300°C não foi constatada a presença de α' (Figuras 5.4 e 5.5), sendo que a 350°C a fase α' deve estar presente a partir de 12h de envelhecimento (Figuras 5.4 e 5.5), a 400°C a partir de 1h (Figuras 5.4 e 5.5) e, a 450°C e 475°C, a partir de 20 minutos de envelhecimento (Figuras 5.4 e 5.5).

Entretanto, ainda no trabalho desenvolvido por Magnabosco e Bruno (2007) observou-se uma queda na microdureza do material a partir de 96h de envelhecimento a 475°C que foi atribuída à máxima formação de α' ter sido atingida nesta condição de envelhecimento. Como pode ser verificado na Figura 5.4, a microdureza do material em estudo nesta dissertação envelhecido a 475°C continuou a aumentar após 96h de envelhecimento o que pode, desta forma, indicar que a formação da fase α' não foi encerrada em 96h de envelhecimento a 475°C. Além disso, não se poder afirmar também que a formação da fase α' foi finalizada após 360h de envelhecimento a 475°C já que para tal faz-se necessária a análise da microdureza do material em estudo em tempos superiores a 360h de envelhecimento.

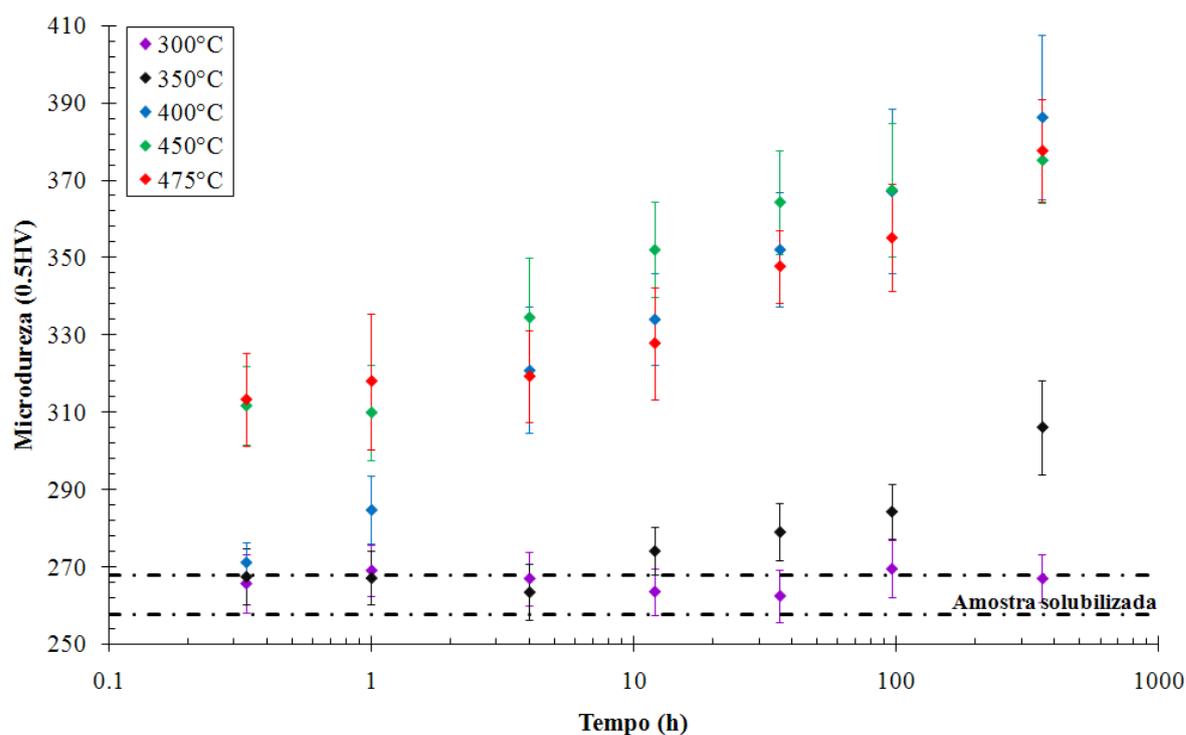


Figura 5.4. Gráfico comparativo da microdureza global (carga de 0,5kgf) das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C em função do tempo de envelhecimento.

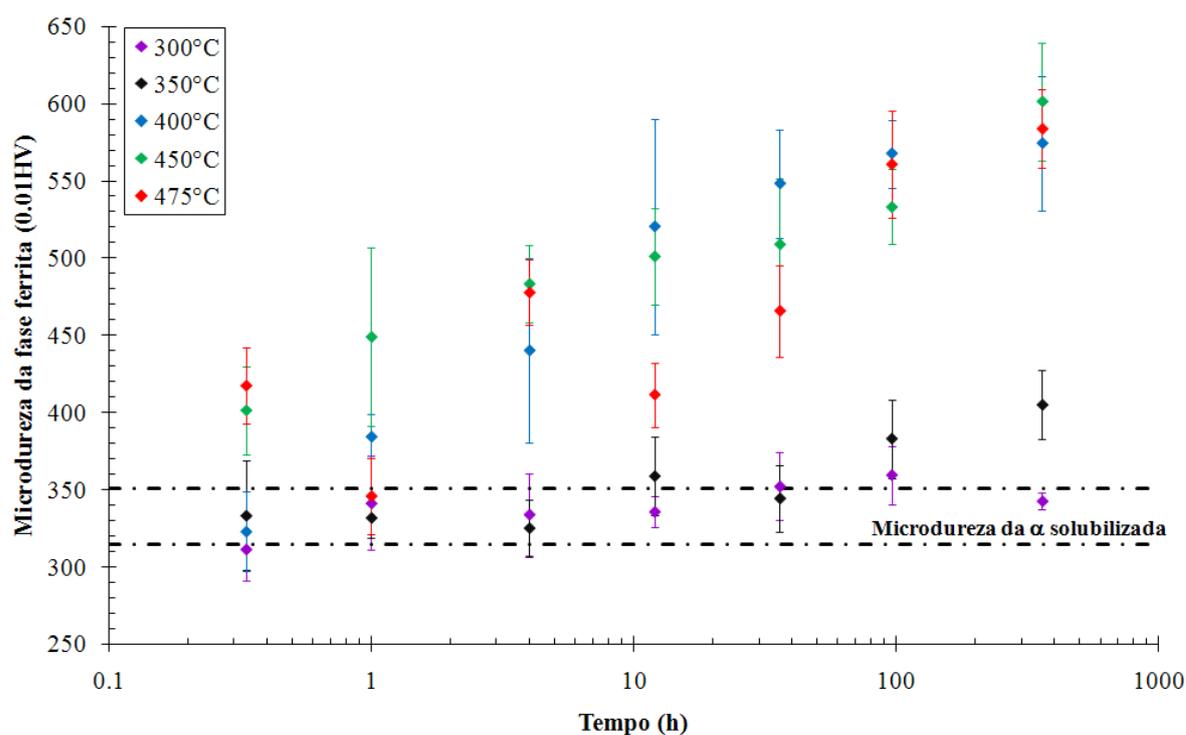


Figura 5.5. Gráfico comparativo da microdureza da fase ferrita (carga de 0,01kgf) das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C em função do tempo de envelhecimento.

Observando-se a microdureza global das amostras envelhecidas a 500°C (Figura 5.6) e a microdureza da fase ferrita envelhecida a 500°C (Figura 5.7) nota-se que desde o início do envelhecimento a microdureza das amostras é superior à microdureza da amostra solubilizada, apesar da presença de fase sigma somente ter sido detectada após 96h de envelhecimento (Figura 4.33(b)). O ataque de ácido oxálico nas amostras envelhecidas a 500°C mostra que com o aumento do tempo de envelhecimento há uma maior remoção de material nos contornos de grão ferrita/ferrita, como pode ser constatado comparando-se a Figura 4.28 (20 minutos de envelhecimento) com a Figura 4.33(a) (96h de envelhecimento).

Nas amostras envelhecidas a 550°C tanto a microdureza global (Figura 5.6) quanto a da fase ferrita (Figura 5.7) apresentaram valores superiores aos da amostra solubilizada até 4h de envelhecimento, apesar de os primeiros traços de fase sigma somente terem sido observados após 12h de envelhecimento (Figura 4.38(b)). Além disso, o ataque de ácido oxálico nas amostras envelhecidas a 550°C também mostra que com o aumento do tempo de envelhecimento há uma maior remoção de material nos contornos de grão ferrita/ferrita, como pode ser constatado comparando-se a Figura 4.35 (20 minutos de envelhecimento) com a Figura 4.38(a) (12h de envelhecimento).

Já nos envelhecimentos realizados a 600°C por 20 minutos tanto a microdureza global (Figura 5.6) quanto a da fase ferrita (Figura 5.7) também apresentaram valores superiores aos da amostra solubilizada, mesmo tendo sido detectados os primeiros traços de fase sigma somente após 1h de envelhecimento (Figura 4.43(b)). Com relação ao ataque de ácido oxálico, assim como nas amostras envelhecidas a 500°C e 550°C, as amostras envelhecidas a 600°C também mostram que com o aumento do tempo de envelhecimento há uma maior remoção de material nos contornos de grão ferrita/ferrita, como pode ser constatado comparando-se a Figura 4.42(20 minutos de envelhecimento) com a Figura 4.43(a) (1h de envelhecimento).

Assim, os valores de microdureza (tanto global quanto da fase ferrita) superiores aos da amostra solubilizada nas amostras envelhecidas por até 36h a 500°C, por até 4h a 550°C e por 20 minutos a 600°C, além da remoção de material verificada no ataque de ácido oxálico, podem estar associados à formação de fase α' , já que segundo Solomon e Koch (1979) pode haver a formação de fase α' em aços inoxidáveis dúplex em temperaturas de até 600°C.

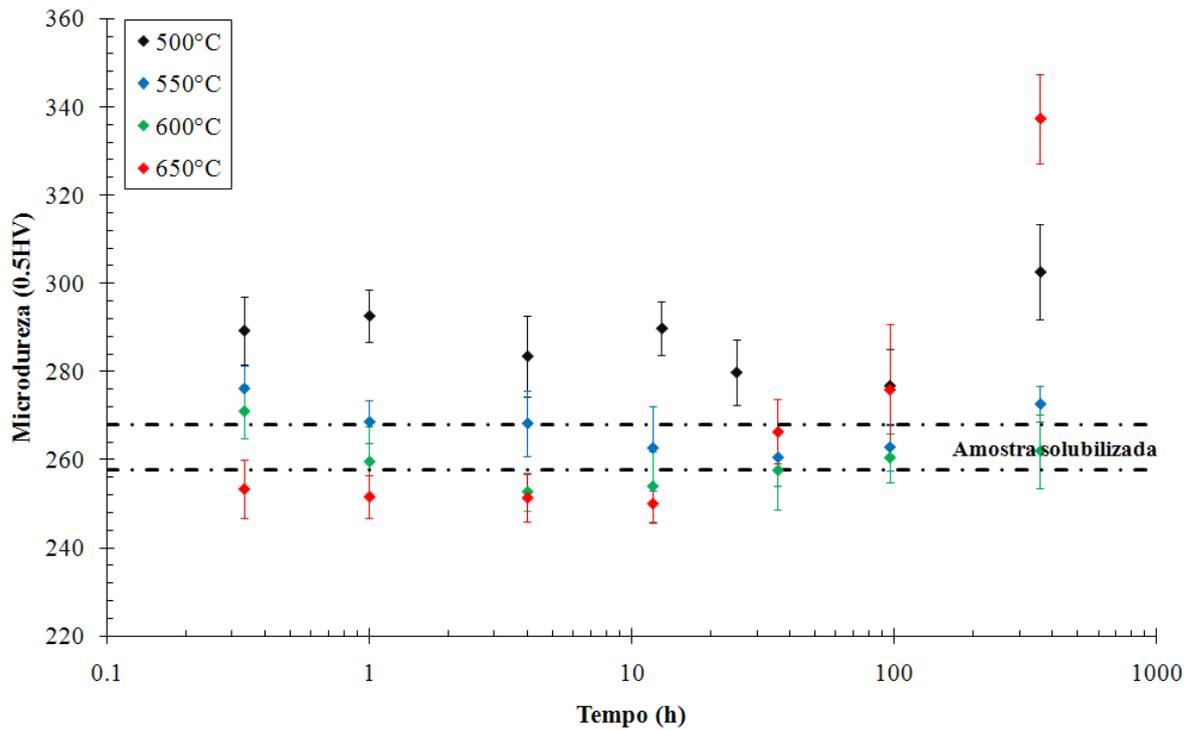


Figura 5.6. Gráfico comparativo da microdureza global (carga de 0,5kgf) das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C em função do tempo de envelhecimento.

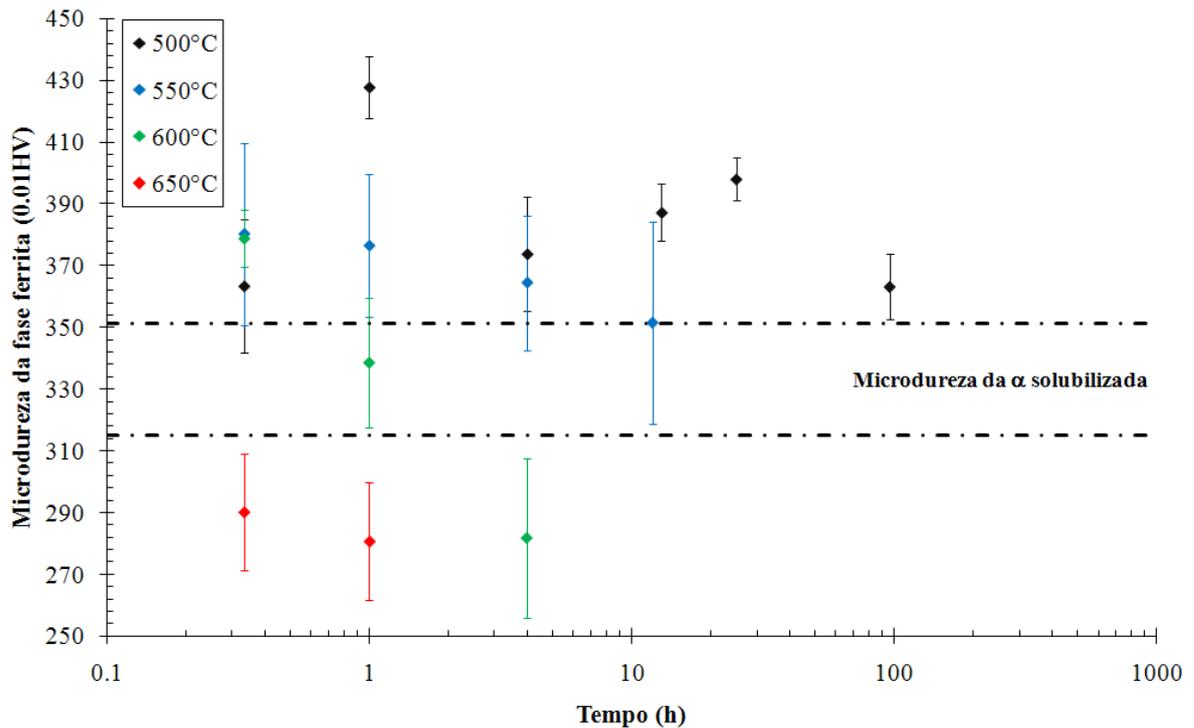


Figura 5.7. Gráfico comparativo da microdureza da fase ferrita (carga de 0,01kgf) das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C em função do tempo de envelhecimento.

Na Figura 5.8, que mostra a tendência média dos valores de microdureza da fase ferrita para as amostras envelhecidas a 475°C, verifica-se que os valores de microdureza oscilam ao longo do tempo de envelhecimento. Desta forma, a curva presente da Figura 5.8 foi dividida em quatro trechos onde podem estar ocorrendo diferentes fenômenos. Uma possível explicação para as flutuações observadas na microdureza da amostra envelhecida a 475°C (Figura 5.8) pode estar relacionada a mudanças no tipo de interface entre o precipitado de fase α' e a matriz de fase α . Assim, observando-se o trecho 1 da Figura 5.8, verifica-se que a microdureza da amostra envelhecida a 475°C por 20 minutos é superior à da amostra solubilizada provavelmente devido à formação de precipitados coerentes de fase α' de tamanho bastante reduzido e finamente dispersos na matriz de fase α . Ainda no trecho 1 da Figura 5.8, verifica-se que entre 20 minutos e 1h de envelhecimento a 475°C há uma queda nos valores de microdureza, que pode estar relacionada a um coalescimento dos precipitados de fase α' inicialmente formados.

No trecho 2 da Figura 5.8 verifica-se que há uma elevação na microdureza entre 1h e 4h, que pode estar relacionada à formação de interfaces semi-coerentes entre os precipitados de fase α' e a matriz de fase α , que aumentaria o poder endurecedor dos precipitados, por dificultar a movimentação de discordâncias, impedindo o corte dos precipitados pelo escorregamento de discordâncias anteriormente possível. Com o aumento do tempo de envelhecimento, entre 4h e 12h de envelhecimento provavelmente os precipitados de fase α' (com interfaces semi-coerentes em relação à matriz de fase α) sofrem coalescimento, além de ocorrer um maior distanciamento entre os precipitados formados, promovendo nova redução na microdureza que pode ser observada no trecho 3 da Figura 5.8. Já no trecho 4 da Figura 5.8 o aumento observado na microdureza entre 12h e 360h de envelhecimento pode estar relacionado tanto a uma nova mudança nas interfaces precipitado/matriz como a um aumento na fração de precipitados de fase α' .

O mesmo raciocínio pode ser utilizado para as amostras envelhecidas a 300°C, 350°C, 400°C e 450°C, cujos resultados podem ser observados na Figura 5.9. Assim, na Figura 5.9 verifica-se que o comportamento observado no envelhecimento a 475°C (Figura 5.8) acontece de forma semelhante nas amostras envelhecidas a 300°C, 350°C, 400°C e 450°C, embora de maneira mais tênue e lenta, já que a cinética de precipitação em temperaturas mais baixas é mais lenta.

Com relação às amostras envelhecidas a 500°C, 550°C e 600°C, representadas na Figura 5.10, o provável mecanismo que explica a queda de microdureza observada é

novamente o de coalescimento dos precipitados de fase α' , já que a cinética de precipitação de fase α' deve ser maior nessas temperaturas do que, por exemplo, a 475°C e por isso não se observa as etapas anteriores ao coalescimento.

Contudo, uma investigação destes precipitados formados através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) se faz necessária para a verificação da ocorrência dos fenômenos descritos.

Já a fração volumétrica de ferrita das amostras envelhecidas a 300°C (Figura 4.75), 350°C (Figura 4.76) e 400°C (Figura 4.77) permaneceu praticamente constante, se comparada aos valores da amostra solubilizada, mesmo nos envelhecimentos mais longos. Entretanto, nas amostras envelhecidas durante 360h a 450°C (Figura 4.78) e 475°C (Figura 4.79) parece haver uma tendência de queda dos valores de fração volumétrica de ferrita com relação à amostra solubilizada. Como os valores de desvio padrão encontrados são elevados, os resultados não são conclusivos, mas podem ser um indício de formação de fase α' (paramagnética), que deveria levar à redução da fração volumétrica de ferrita.

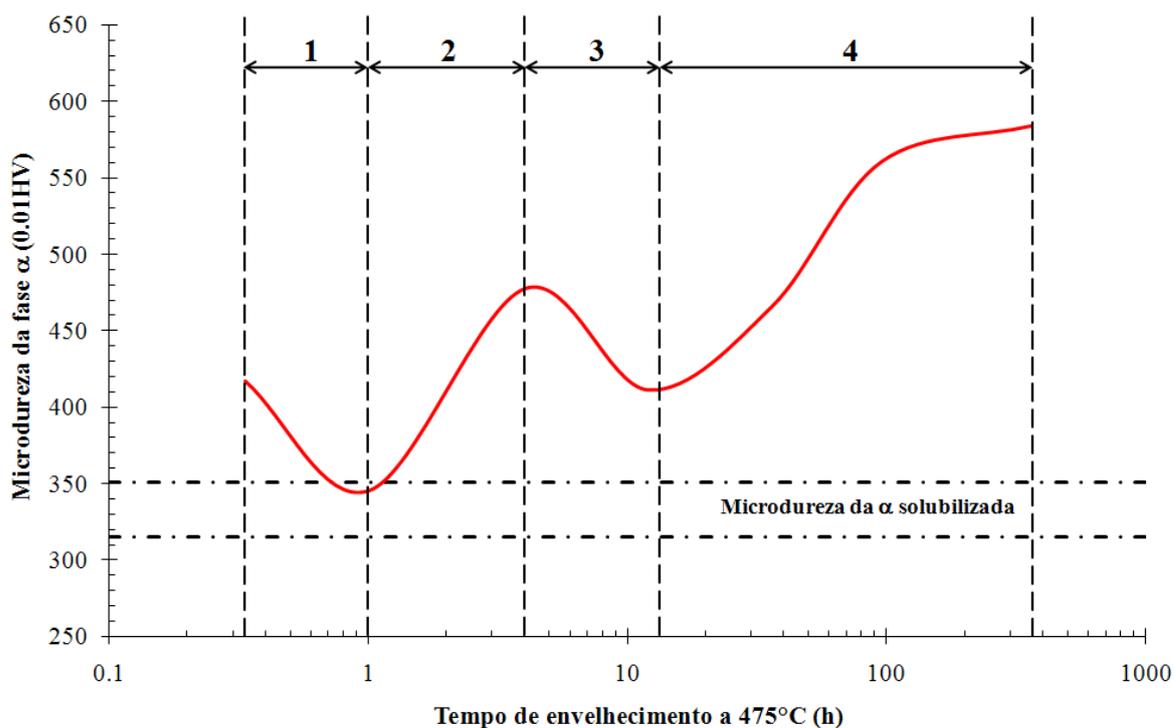


Figura 5.8. Tendência média dos valores de microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 475°C em função do tempo de envelhecimento.

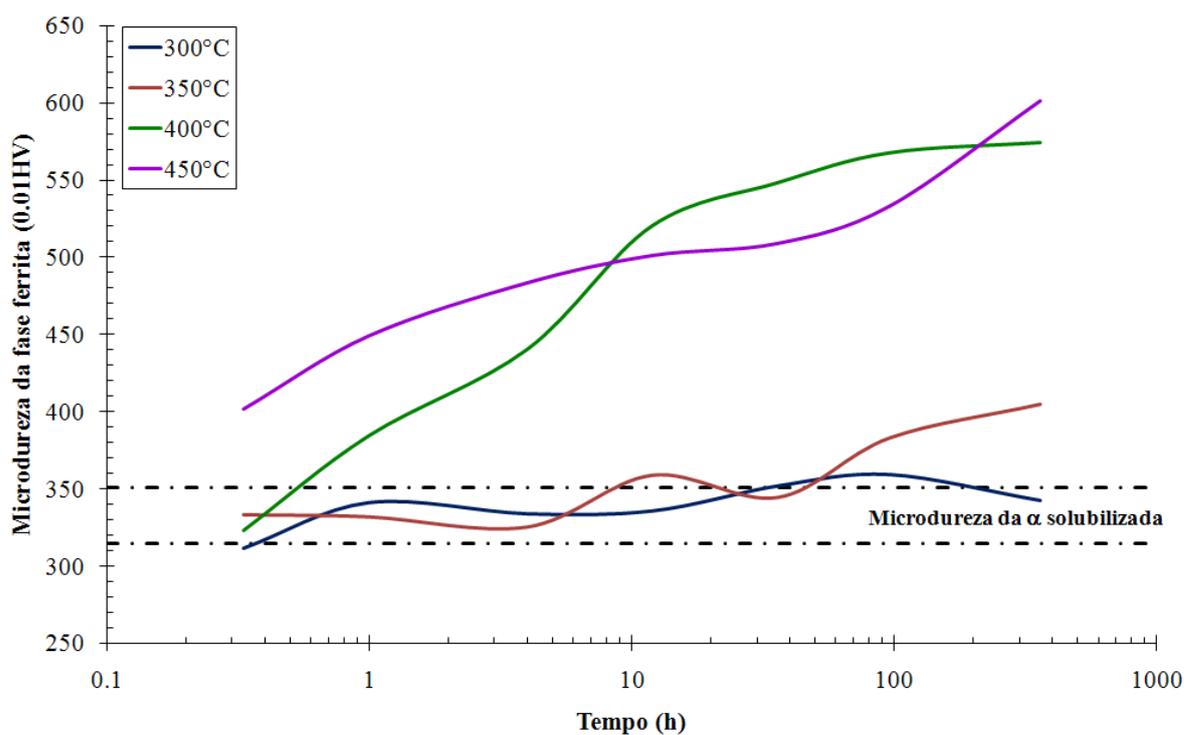


Figura 5.9. Tendência média dos valores de microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas entre 300°C e 450°C em função do tempo de envelhecimento.

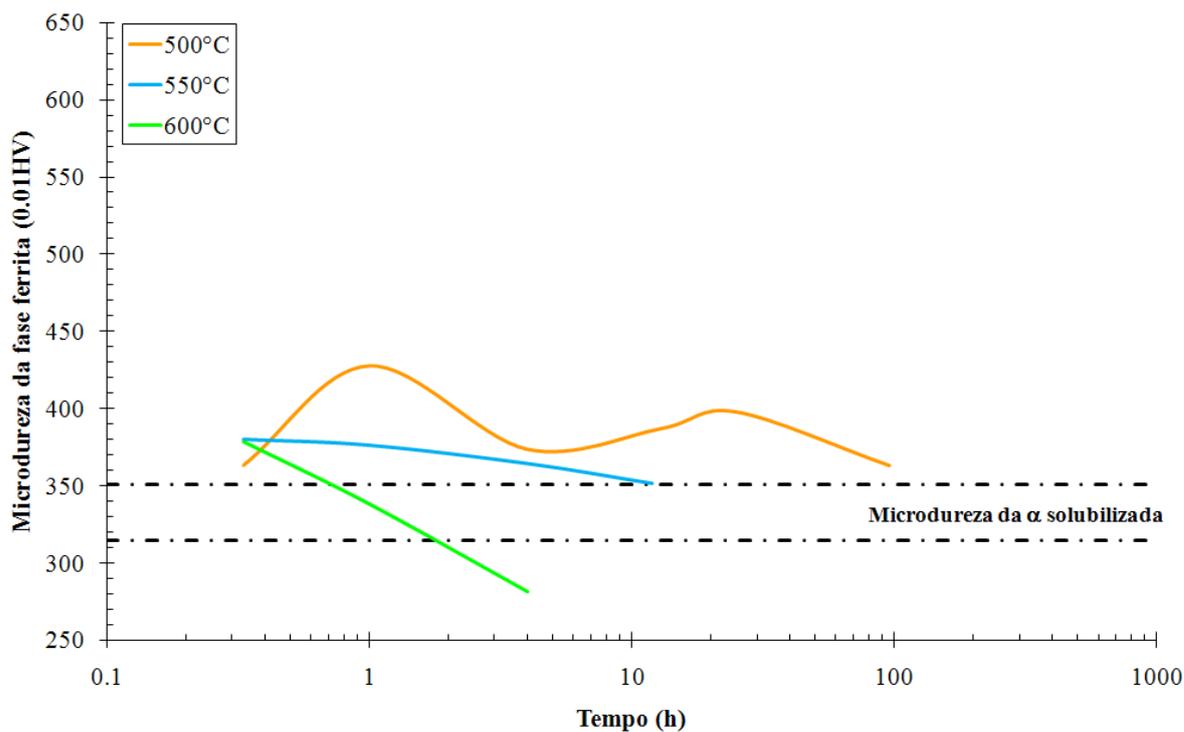


Figura 5.10. Tendência média dos valores de microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 500°C, 550°C e 600°C em função do tempo de envelhecimento.

5.2 Transformações de fase do tipo $\alpha \rightarrow \gamma$

Nas amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C, considerando-se apenas a presença das fases ferrita, austenita e sigma, observou-se um aumento na fração volumétrica de austenita ocorrendo em conjunto a uma redução na fração volumétrica de ferrita, mas anterior à presença significativa de fase sigma. Esse aumento nas frações volumétricas de austenita pode ser observado nas Figuras 5.11 a 5.14 e corresponde ao Trecho 1 dessas figuras. Assim, a 500°C observa-se que isto ocorreu até 96h de envelhecimento (Figura 5.11), a 550°C ocorreu até 12h de envelhecimento (Figura 5.12), a 600°C ocorreu até 4h de envelhecimento (Figura 5.13) e a 650°C ocorreu até 1h de envelhecimento (Figura 5.14).

Além disso, na Figura 5.6, verifica-se que a microdureza global das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C apresentam queda nos valores em alguns trechos do envelhecimento. A 500°C, apesar dos valores de microdureza serem superiores aos da amostra solubilizada desde o início do envelhecimento, entre 20 minutos e 96h de envelhecimento (Figura 5.6) observa-se uma tendência de queda dos valores de microdureza. Nas amostras envelhecidas a 550°C, a queda nos valores de microdureza global ocorre entre 20 minutos e 36h de envelhecimento (Figura 5.6). Já a 600°C este comportamento pode ser observado entre 20 minutos e 4h de envelhecimento (Figura 5.6), enquanto a 650°C desde o início do envelhecimento os valores de microdureza são inferiores aos da amostra solubilizada, permanecendo assim até 12h de envelhecimento (Figura 5.6).

Uma possível explicação tanto para o aumento nas frações de austenita quanto para a redução dos valores de microdureza é a ocorrência de um reequilíbrio entre as fases ferrita e austenita. Assim, provavelmente há a formação de austenita a partir da ferrita, que pode ser denominada como austenita de reequilíbrio, o que causaria tanto um aumento na fração de austenita quanto uma redução na microdureza global do material, já que como a microdureza da austenita apresenta valores sempre inferiores aos da ferrita, um aumento na fração de austenita deveria causar redução de microdureza. Esse reequilíbrio entre as fases ferrita e austenita pode ter ocorrido pelo fato das frações de equilíbrio da austenita nas temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C e 650°C ser diferente daquela apresentada pelo material após a solubilização, o que poderia induzir ao reequilíbrio. É importante ressaltar novamente que a austenita de reequilíbrio, formada a partir da ferrita, não está relacionada à formação de fase sigma, como pode ser constatado nas Figuras 5.11 a 5.14, já que nos trechos 1 destas figuras não há formação significativa de fase sigma.

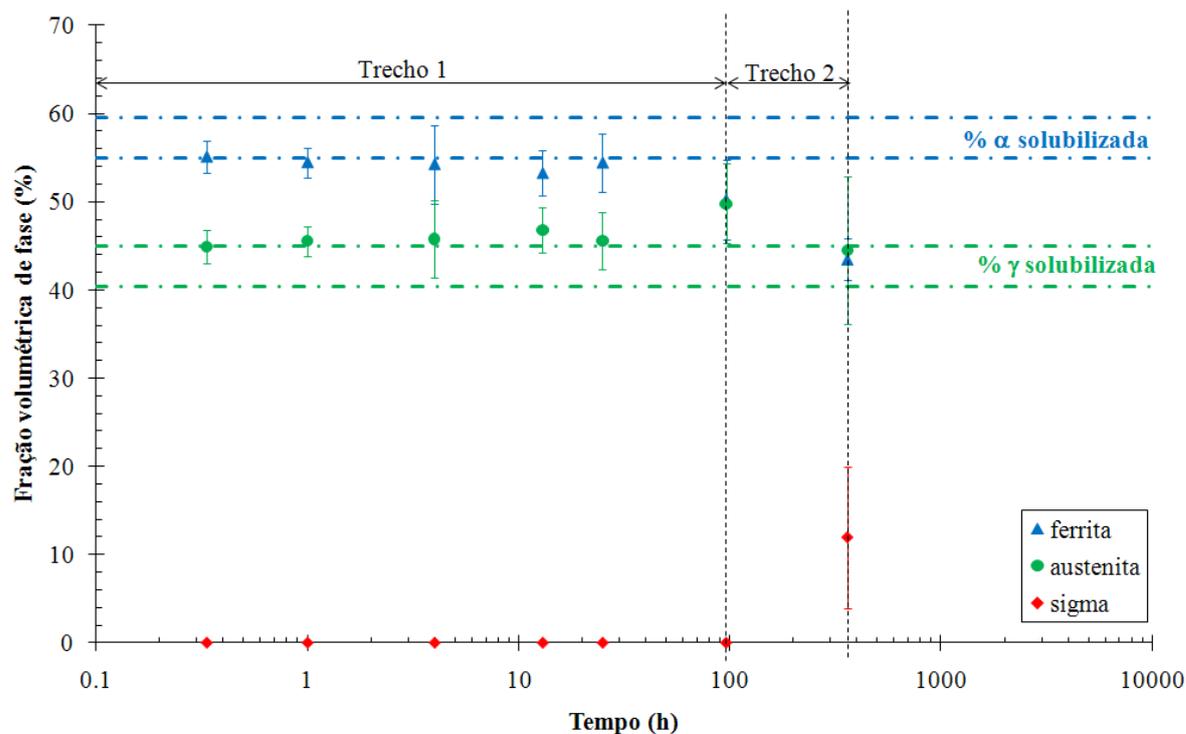


Figura 5.11. Fração volumétrica de ferrita, sigma e austenita em função do tempo de envelhecimento a 500°C. O trecho 1 mostra a formação de austenita de reequilíbrio, enquanto o trecho 2 indica a formação de fase sigma.

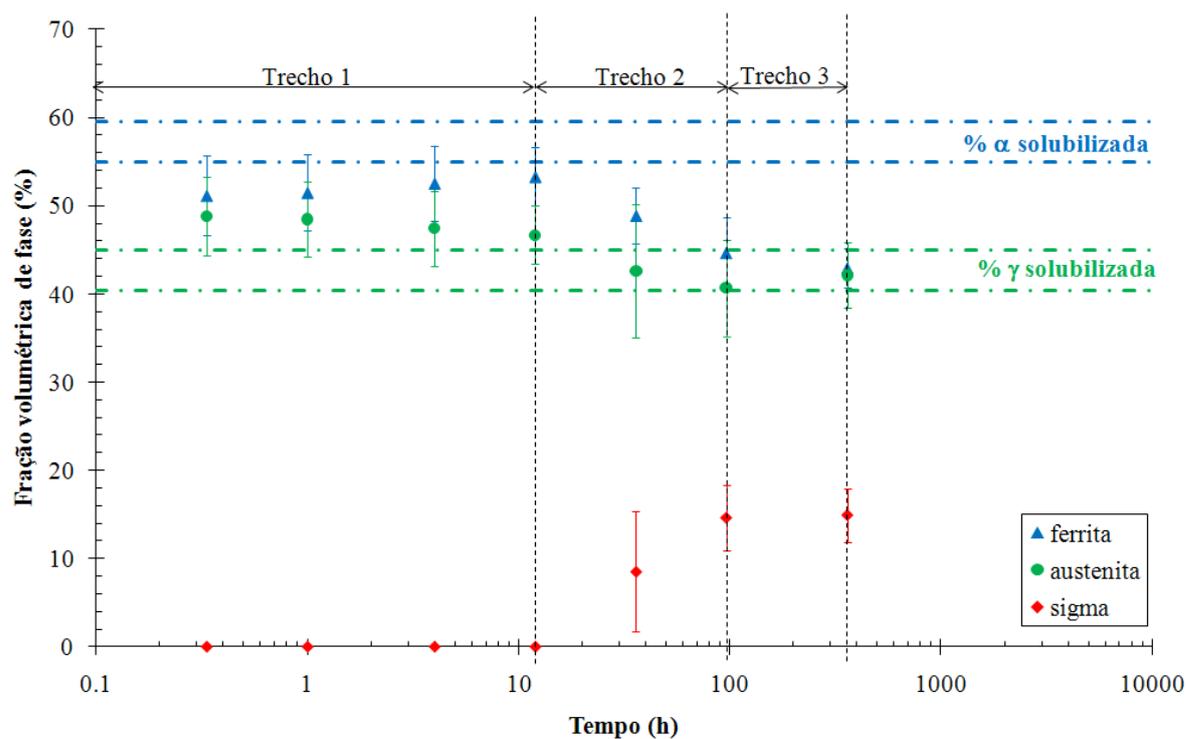


Figura 5.12. Fração volumétrica de ferrita, sigma e austenita em função do tempo de envelhecimento a 550°C. O Trecho 1 mostra a formação de austenita de reequilíbrio, enquanto os Trechos 2 e 3 evidenciam a formação de fase sigma.

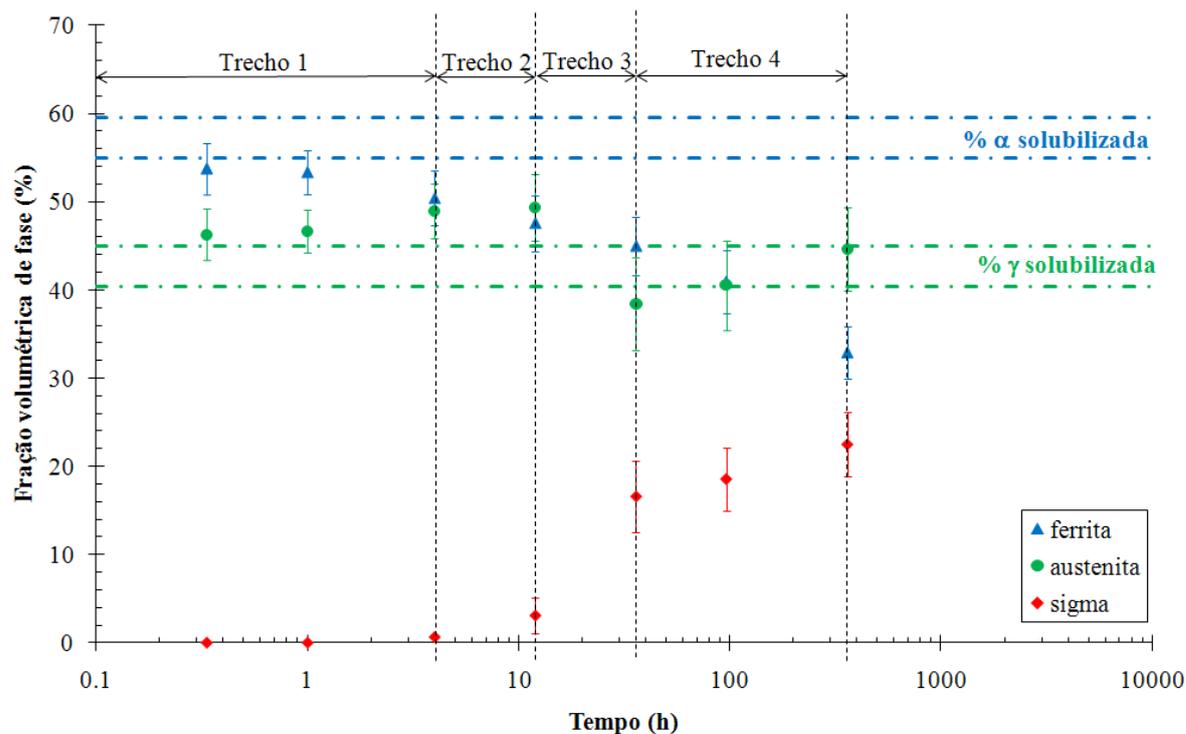


Figura 5.13. Fração volumétrica de ferrita, sigma e austenita em função do tempo de envelhecimento a 600°C. O Trecho 1 mostra a formação de austenita de reequilíbrio, enquanto os Trechos 2, 3 e 4 evidenciam a formação de fase sigma.

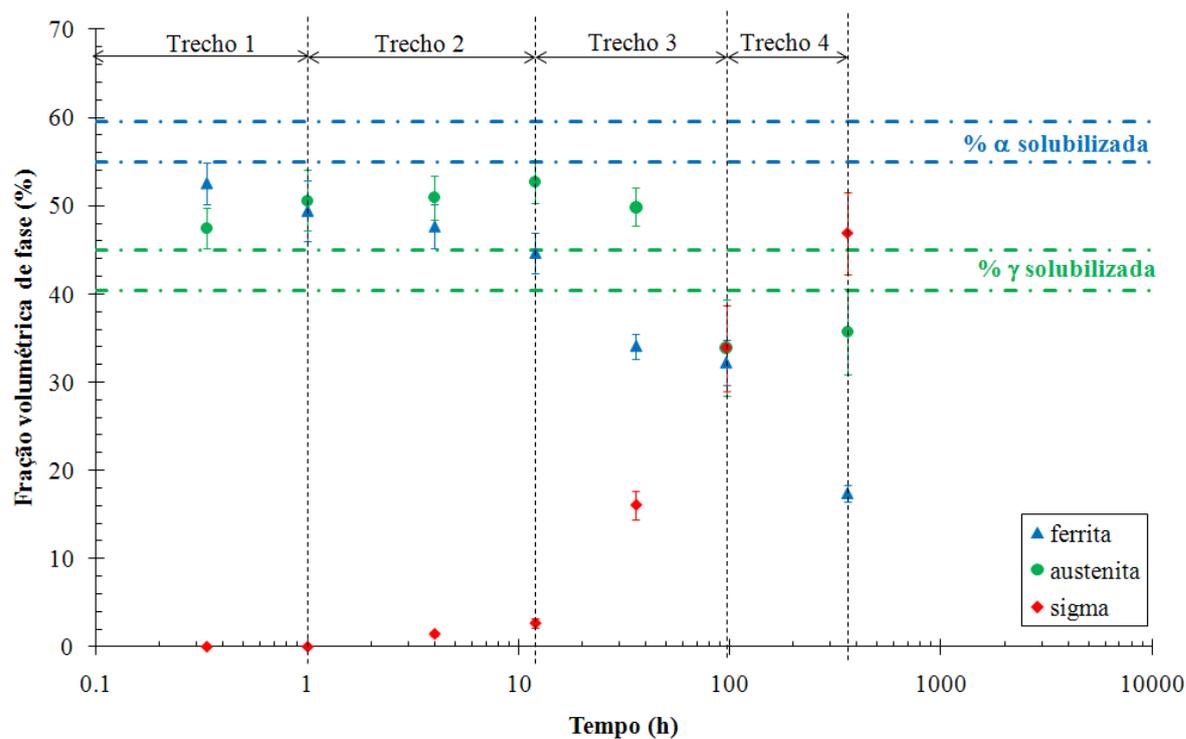
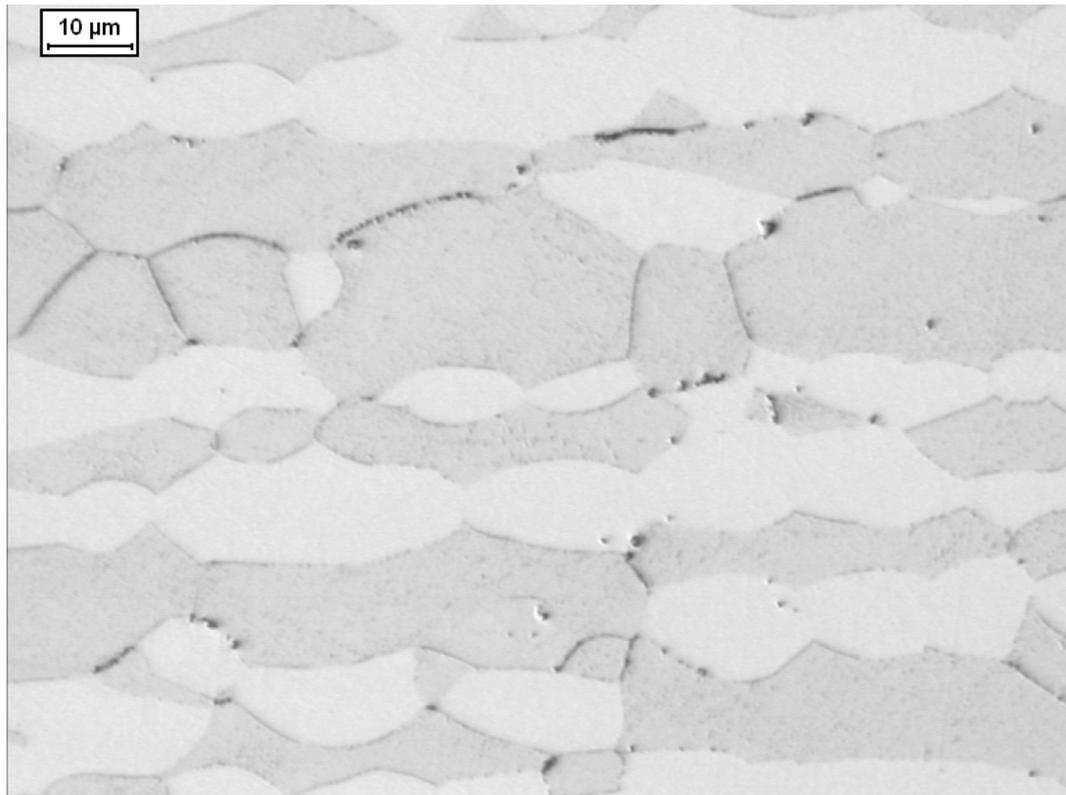


Figura 5.14. Fração volumétrica de ferrita, sigma e austenita em função do tempo de envelhecimento a 650°C. O Trecho 1 mostra a formação de austenita de reequilíbrio, enquanto o Trecho 2 evidencia a formação de fase sigma.

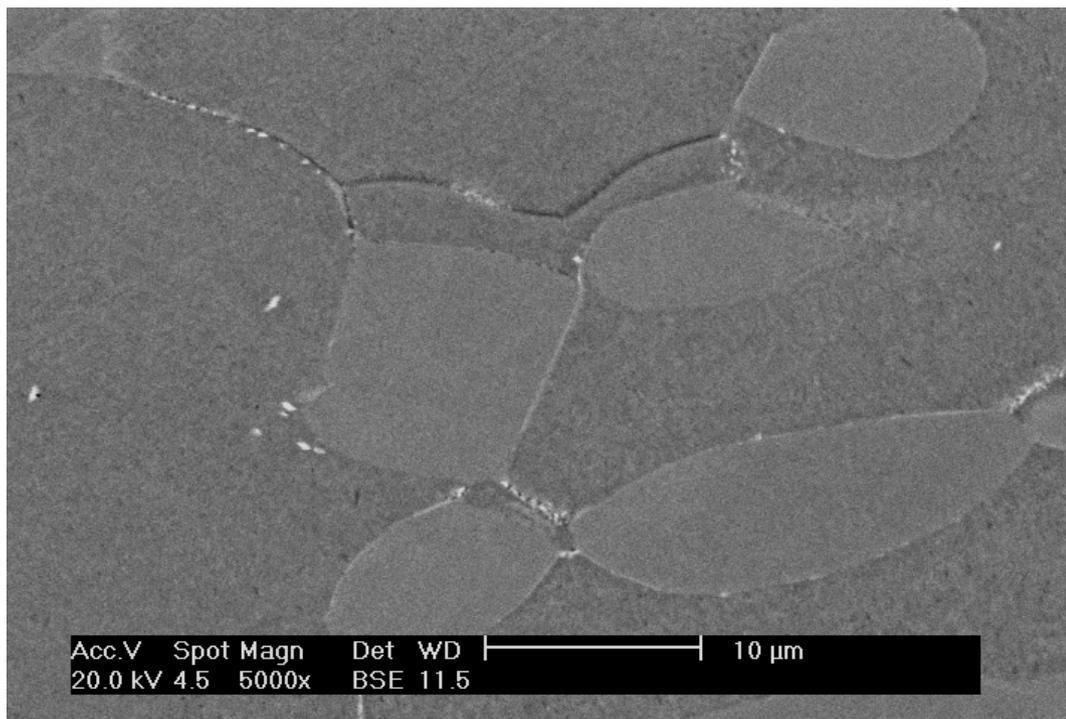
5.3 Transformações de fase envolvendo a formação de fase σ

Nas amostras envelhecidas a 650°C foram realizadas análises complementares de microscopia eletrônica de varredura como mostram as Figuras 5.15 a 5.17. Na amostra envelhecida por 4h a 650°C (Figura 5.15(b)) além da presença das fases ferrita e austenita foi observada a presença de uma fase rica em cromo e molibdênio que pode tanto ser a fase sigma quanto a fase chi. A mesma análise pode ser feita para a amostra envelhecida por 12h a 650°C (Figura 5.16(b)), onde além da presença de fase rica em cromo e molibdênio nos contornos de grão, verifica-se a presença bastante evidente desta fase no interior dos grãos de ferrita. Já na amostra envelhecida por 360h a 650°C (Figura 5.17) além das fases ferrita e austenita, observa-se a presença das fases sigma (de coloração cinza claro, devido à presença de cromo e molibdênio) e chi (de coloração branca, já que é mais rica em cromo e molibdênio do que a fase sigma), além de nitretos de cromo (de coloração mais escura devido à presença de nitrogênio).

Segundo alguns autores (LO; SHEK; LAI, 2009; CALLIARI; ZANESCO; RAMOUS, 2006; ESCRIBA et al., 2009) a fase chi é o primeiro intermetálico a precipitar, transformando-se posteriormente em fase sigma. Assim, com as constatações realizadas nas amostras envelhecidas a 650°C, pode-se sugerir que provavelmente este é o fenômeno que deve estar ocorrendo nas amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C. Além disso, como através do ataque de KOH não é possível distinguir entre as fases chi e sigma, como pode ser observado efetuando-se uma comparação entre a Figura 5.15(a) e a Figura 5.15(b) e entre a Figura 5.16(a) e Figura 5.16(b), a partir deste momento a presença de fase secundária nas amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C será tratada como fase intermetálica.

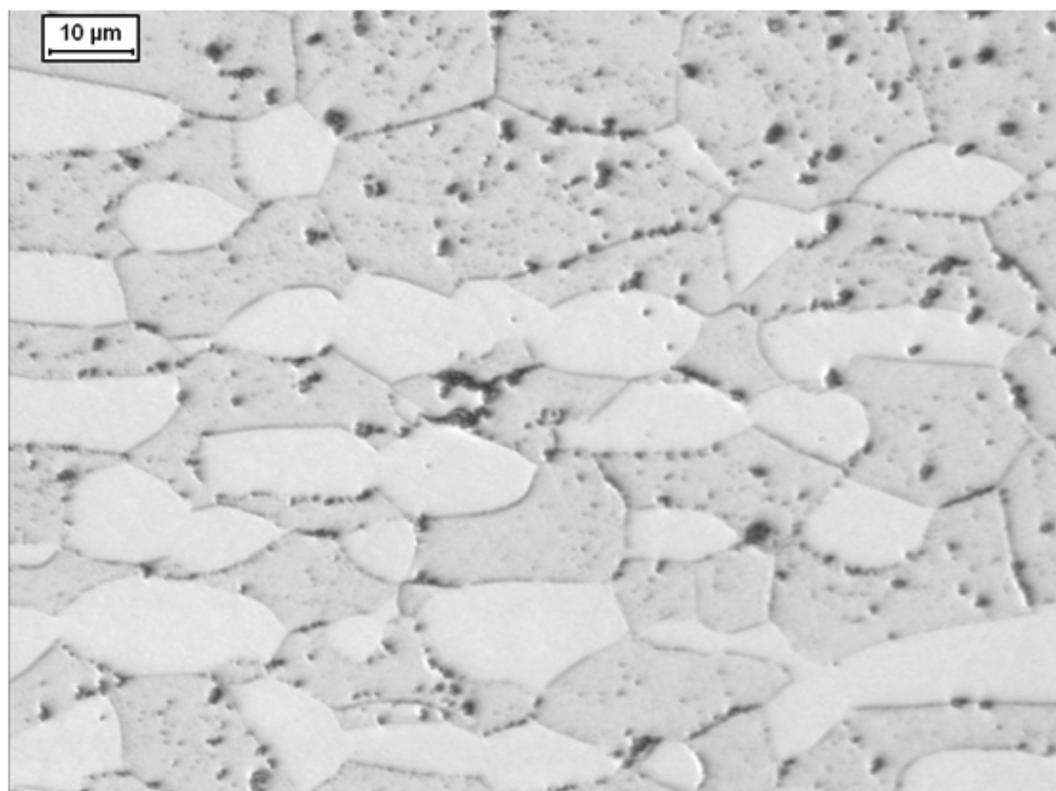


(a)

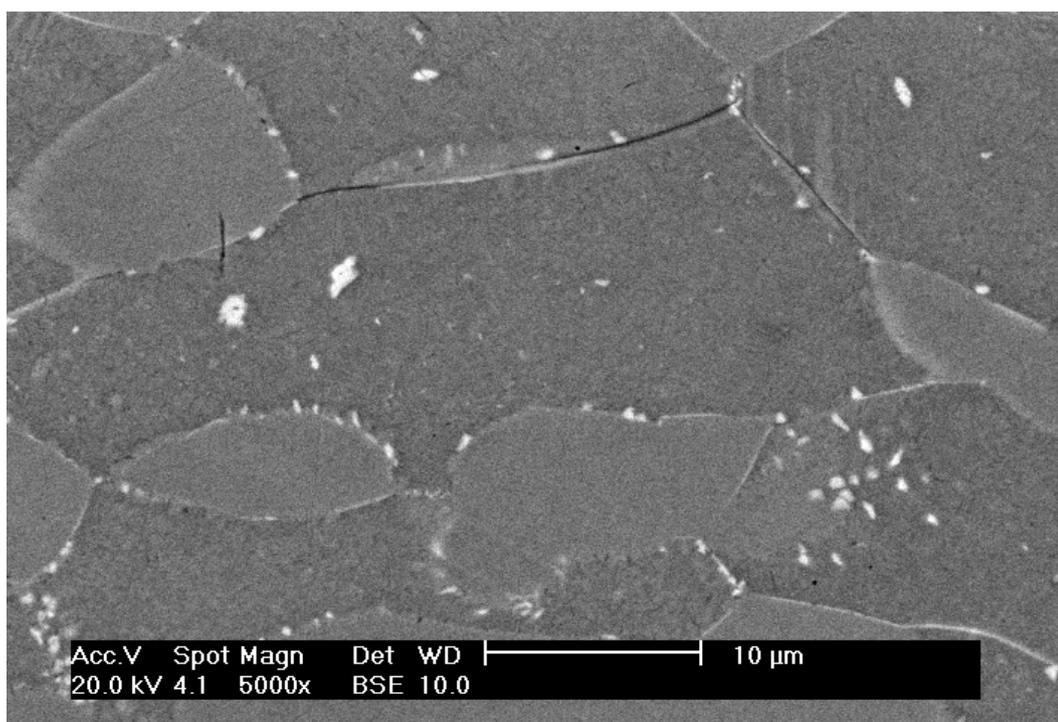


(b)

Figura 5.15. Amostra envelhecida a 650°C por 4h. (a) ataque de KOH, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque; (b) imagem de elétrons retroespalhados, mostrando as fases ferrita (cinza escuro), austenita (cinza mais claro) além da presença de fase rica em cromo e molibdênio (branca).



(a)



(b)

Figura 5.16. Amostra envelhecida a 650°C por 12h. (a) ataque de KOH, mostrando a fase sigma (escura), enquanto a matriz permanece sem ataque; (b) imagem de elétrons retroespalhados, mostrando as fases ferrita (cinza escuro), austenita (cinza mais claro) além da presença de fase rica em cromo e molibdênio (branca).

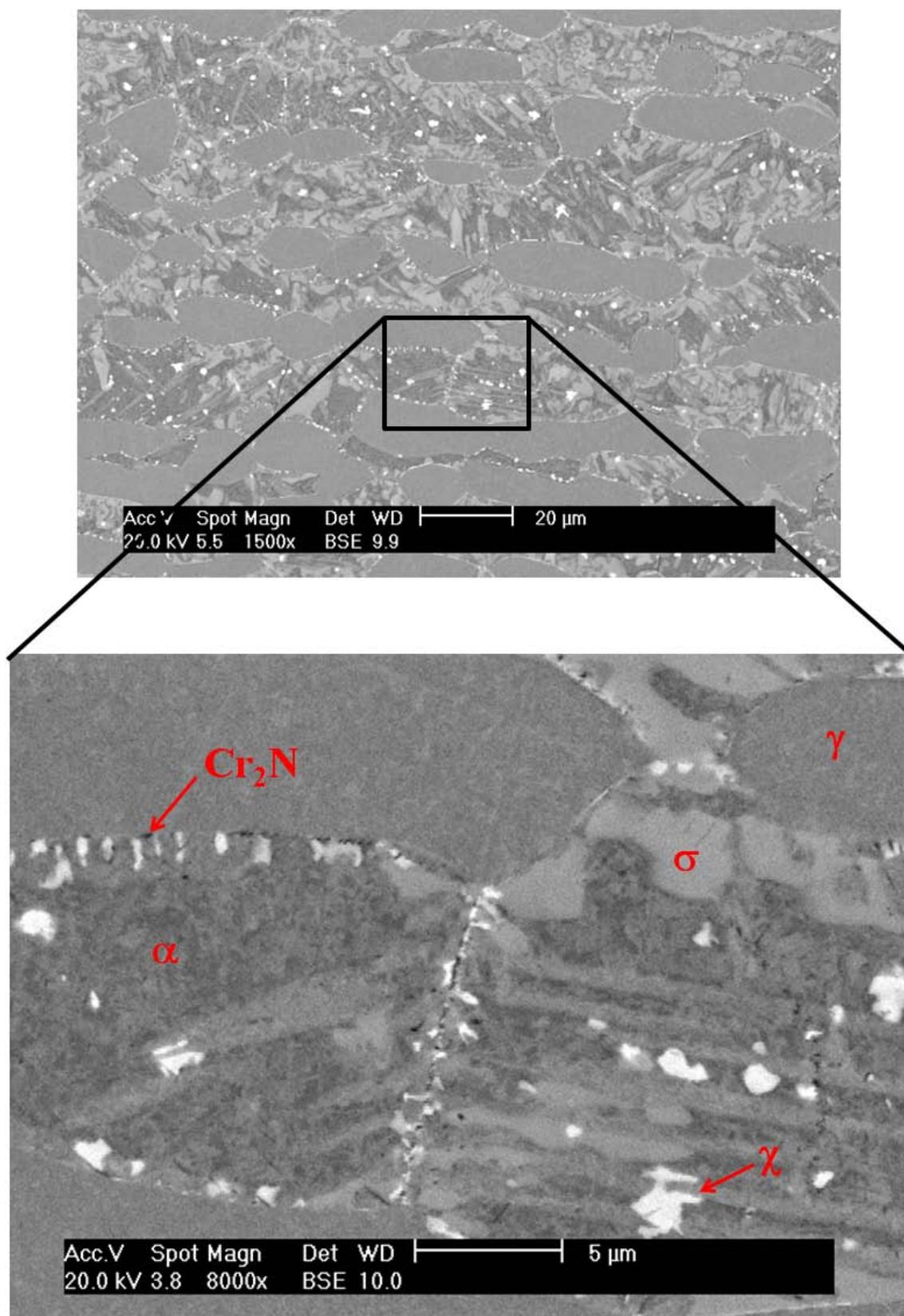


Figura 5.17. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida a 650°C por 360h. Verifica-se a presença das fases ferrita (cinza escuro), austenita (cinza intermediário), sigma (cinza claro) e chi (branca), além da presença de nitretos de cromo (pontos mais escuros).

Com relação à variação das frações volumétricas de ferrita, austenita e fase intermetálica das amostras envelhecidas a 500°C, o Trecho 2 da Figura 5.11, que destaca a formação de fase intermetálica, está representado na Figura 5.18. Observando-se a Figura 5.18, verifica-se que entre 96h e 360h de envelhecimento a 500°C há um aumento na fração de fase intermetálica, juntamente com uma redução nas frações de ferrita e austenita, o que indica que há consumo de ferrita e austenita para a formação de fase intermetálica.

Assim, considerando-se que através de microscopia óptica foi verificada a presença de fase intermetálica nos contornos de grão ferrita/ferrita, nas interfaces ferrita/austenita e no interior do grão de ferrita (micrografias no topo da Figura 5.18) nas amostras envelhecidas a 500°C, e que a formação de fase intermetálica está relacionada principalmente ao consumo de ferrita (Figura 5.18), pode-se sugerir que a 500°C o mecanismo de formação de fase intermetálica é o de nucleação e crescimento a partir da fase ferrita, tanto de forma homogênea (interior do grão de ferrita), quanto de forma heterogênea (contornos de grão ferrita/ferrita e interfaces ferrita/austenita). Como há redução da fração de fase austenita, pode-se considerar também que há a possibilidade de crescimento de fase intermetálica, formada na interface ferrita/austenita, através do consumo de fase austenita.

A Figura 5.19 mostra os Trechos 2 e 3 da Figura 5.12, onde há a formação de fase intermetálica nas amostras envelhecidas a 550°C. No Trecho 2 (Figura 5.19), que representa as amostras envelhecidas entre 12h e 96h a 550°C, verifica-se um aumento na fração volumétrica de fase intermetálica que ocorre juntamente com uma redução das frações de ferrita e austenita. Já no Trecho 3, que representa as amostras envelhecidas entre 96h e 360h a 550°C, verifica-se que as frações de ferrita, austenita e fase intermetálica permanecem praticamente constantes.

Assim, como por microscopia óptica verificou-se a formação de fase intermetálica a 550°C ocorre tanto nos contornos de grão ferrita/ferrita e nas interfaces ferrita/austenita quanto de forma dispersa no interior dos grãos de ferrita (micrografias no topo da Figura 5.19), além da formação de fase intermetálica estar relacionada principalmente ao consumo de ferrita (Figura 5.19), pode-se dizer que provavelmente o mecanismo de formação de fase intermetálica nas amostras envelhecidas a 550°C é o de nucleação e crescimento a partir da fase ferrita, tanto de forma homogênea (interior dos grãos de ferrita) quanto heterogênea (contornos de grão ferrita/ferrita e interfaces ferrita austenita). Como entre 96h e 360h de envelhecimento as frações de ferrita, austenita e de fase intermetálica parecem se estabilizar, isto pode significar que as frações de equilíbrio destas fases a 550°C tenham sido atingidas. Além disso, a redução da fração de fase austenita pode indicar que há a possibilidade de

crescimento de fase intermetálica, formada na interface ferrita/austenita, através do consumo de fase austenita.

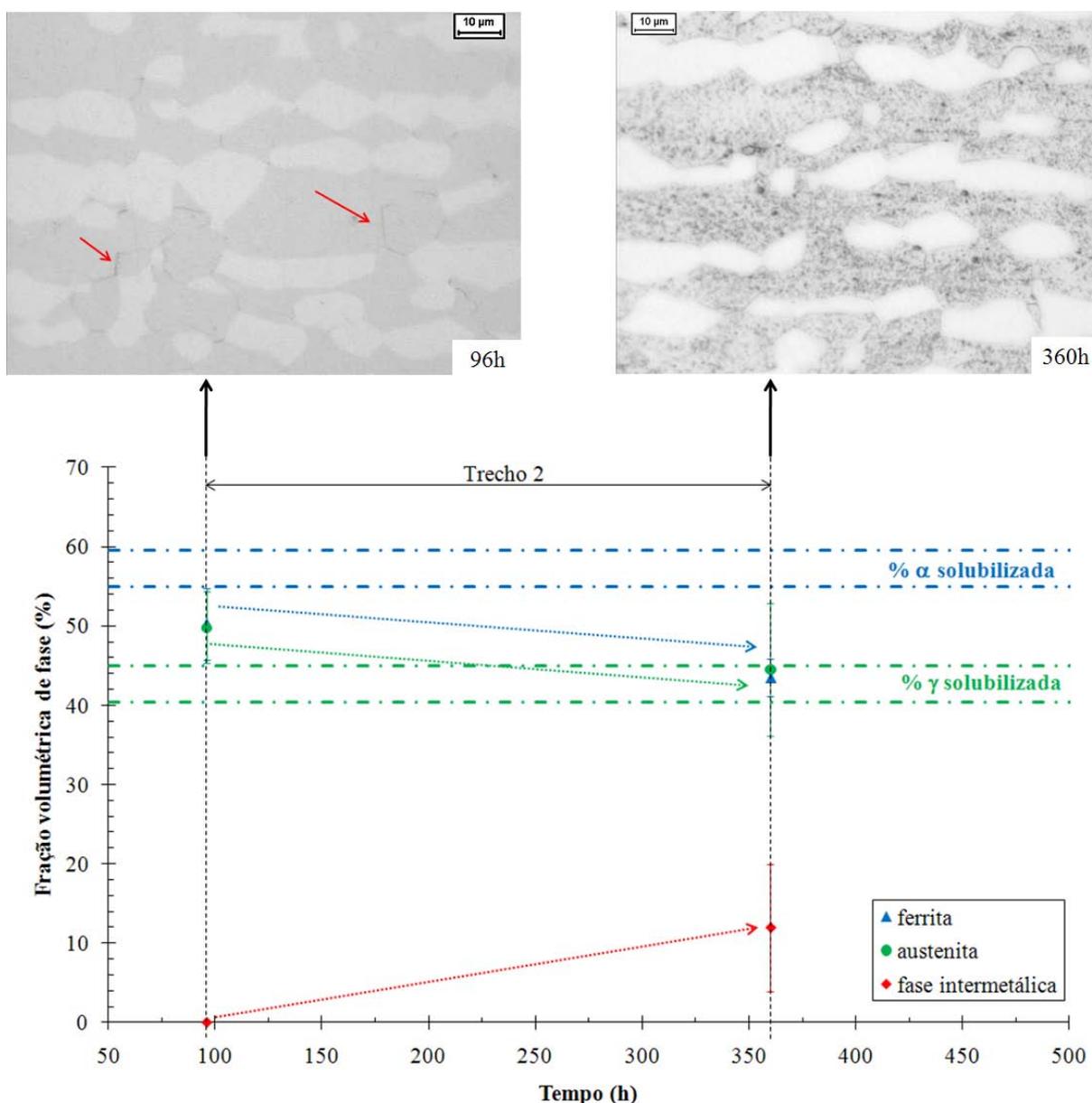


Figura 5.18. Fração volumétrica de ferrita, austenita e fase intermetálica em função do tempo de envelhecimento a 500°C. Os dados apresentados correspondem ao Trecho 2 da Figura 5.11.

A variação das frações de ferrita, austenita e de fase intermetálica das amostras envelhecidas a 600°C pode ser verificada na Figura 5.20, que representa os Trechos 2, 3 e 4 da Figura 5.13, onde há a formação de fase intermetálica. No Trecho 2 da Figura 5.20, que representa as amostras envelhecidas entre 4h e 12h a 600°C, observa-se que há um aumento na fração de fase intermetálica, enquanto a fração de ferrita reduz e a fração de austenita não varia. No Trecho 3, que representa as amostras envelhecidas entre 12h e 36h a 600°C,

verifica-se que a fração de fase intermetálica aumenta enquanto há uma redução nas frações de ferrita e austenita. Já no Trecho 4, que representa as amostras envelhecidas entre 36h e 360h a 600°C, o aumento da fração de fase intermetálica ocorre juntamente com uma redução da fração de ferrita e um leve aumento na fração de austenita.

Assim, como através de microscopia óptica observou-se que até 12h de envelhecimento a formação de fase intermetálica ocorre principalmente nos contornos de grão ferrita/ferrita e no interior dos grãos de ferrita, além de no Trecho 2 da Figura 5.20 ter sido constatado que a formação de fase intermetálica está associada a somente a uma redução da fração de ferrita, pode-se dizer que o mecanismo de formação de fase intermetálica até 12h de envelhecimento a 600°C é novamente o de nucleação e crescimento a partir da fase ferrita, tanto de forma homogênea (no interior dos grãos de ferrita) quanto de forma heterogênea (nos contornos de grão ferrita/ferrita).

Entre 12h e 36h de envelhecimento a 600°C (Trecho 3 da Figura 5.20), como a formação de fase intermetálica está associada ao consumo da fase ferrita, pode-se sugerir que o mecanismo de formação neste trecho também é o de nucleação e crescimento, tanto de forma heterogênea (contornos de grão ferrita/ferrita e interfaces ferrita austenita) como homogênea (no interior dos grãos de ferrita). Como no Trecho 3 da Figura 5.20 observa-se uma redução na fração de fase austenita pode-se considerar também que há a possibilidade de crescimento de fase intermetálica, formada na interface ferrita/austenita, através do consumo de fase austenita.

Já entre 36h e 360h de envelhecimento a 600°C (Trecho 4 da Figura 5.20), como a formação de fase intermetálica está relacionada a um leve aumento da fração de austenita e a uma redução da fração de ferrita, isto significa que há consumo de ferrita e formação de austenita neste trecho. Assim, pode-se sugerir que além da nucleação e crescimento a partir da ferrita outro mecanismo provável é o de decomposição eutetóide, onde a ferrita se decompõe em fase sigma (aqui tratada como fase intermetálica) e austenita secundária, o que explicaria o aumento da fração de austenita. Contudo, se ocorre o mecanismo de decomposição eutetóide, o mais provável é que este seja do tipo divorciado, já que, como pode ser observado na Figura 4.48, não há indícios de formação do tipo lamelar.

Outra possibilidade para o leve aumento na fração de austenita entre 36h e 360h de envelhecimento a 600°C (Trecho 4 da Figura 5.20) é a possível formação de ferrita secundária (α_2) decorrente da formação de fase intermetálica, sendo que, caso esta ferrita secundária esteja enriquecida de níquel, pode haver uma desestabilização desta fase, fazendo com que a

ferrita secundária se transforme em austenita secundária, o que explicaria o aumento na fração de austenita.

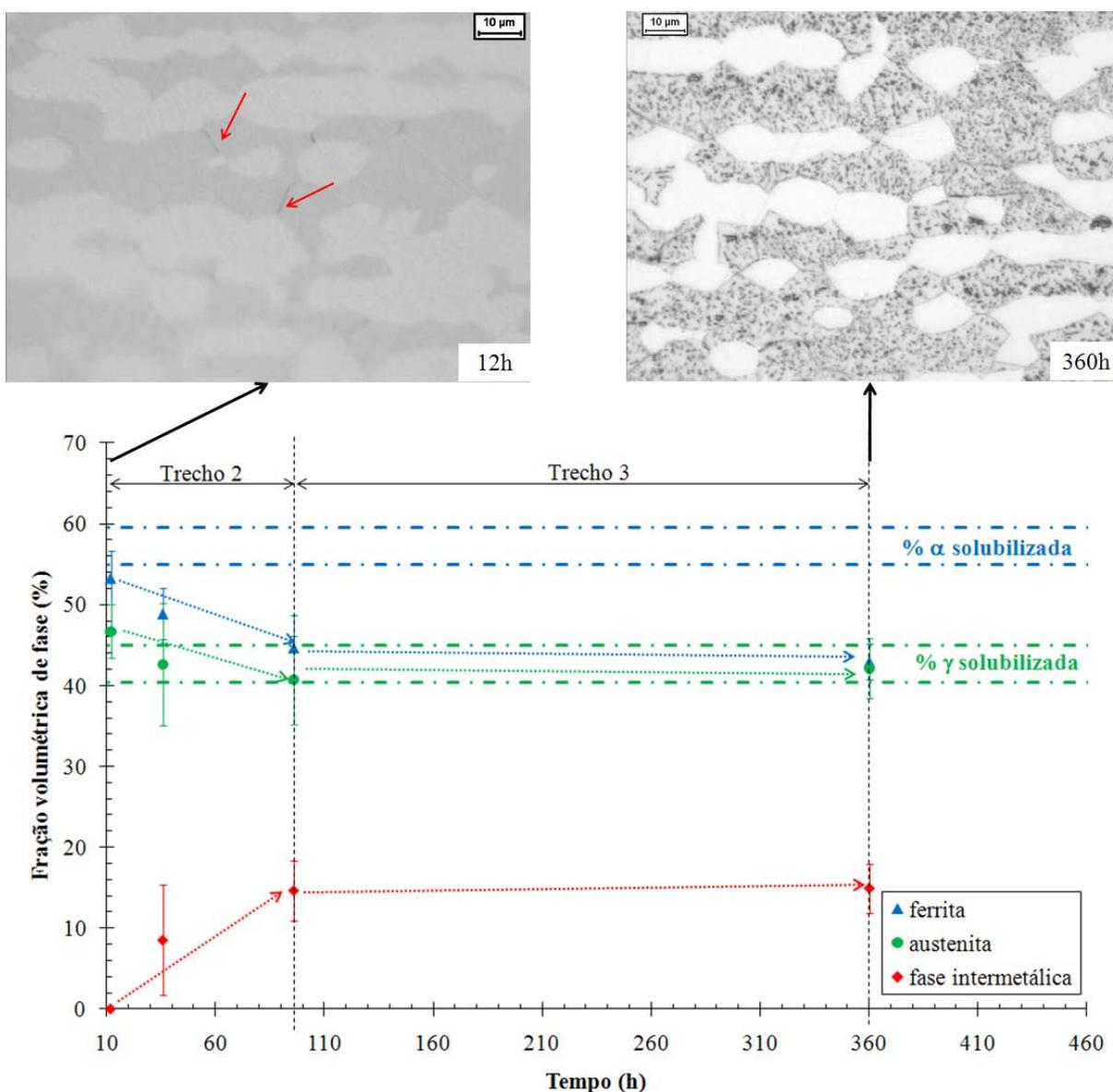


Figura 5.19. Fração volumétrica de ferrita, austenita e fase intermetálica em função do tempo de envelhecimento a 550°C. Os dados apresentados correspondem aos Trechos 2 e 3 da Figura 5.12.

Na Figura 5.21, que representa os Trechos 2, 3 e 4 da Figura 5.14, onde há a formação de fase intermetálica, pode ser verificada a variação das frações de ferrita, austenita e de fase intermetálica das amostras envelhecidas a 650°C. No Trecho 2 da Figura 5.21, que representa as amostras envelhecidas entre 1h e 12h a 650°C, nota-se que a formação de fase intermetálica está relacionada a uma redução na fração de ferrita, enquanto a fração de austenita praticamente não sofre alteração. No Trecho 3 da Figura 5.21, que representa as amostras envelhecidas entre 12h e 96h a 650°C, observa-se que o aumento da fração de fase

intermetálica está relacionada a uma redução tanto da fração de ferrita quanto de austenita. Já no Trecho 4, que representa as amostras envelhecidas entre 96h e 360h a 650°C, verifica-se que enquanto a fração de austenita permanece praticamente constante, há um aumento na fração de fase intermetálica e uma redução na fração de ferrita.

Assim, entre 1h e 12h de envelhecimento (Trecho 2 da Figura 5.21), como a formação de fase intermetálica está relacionada somente ao consumo de ferrita e através de microscopia óptica verificou-se a formação de fase intermetálica principalmente nos contornos de grão ferrita/ferrita e no interior dos grãos de ferrita, pode-se sugerir que o mecanismo de formação da fase intermetálica neste trecho é o de nucleação e crescimento a partir da ferrita, que pode ocorrer tanto de forma homogênea (no interior dos grãos de ferrita) quanto heterogênea (nos contornos de grão).

Entre 12h e 96h de envelhecimento a 650°C (Trecho 3 da Figura 5.21), como a formação de fase intermetálica está relacionada principalmente ao consumo da fase ferrita, o provável mecanismo de formação, mais uma vez, é o de nucleação e crescimento a partir da fase ferrita, que pode ocorrer de forma homogênea (no interior dos grãos de ferrita) ou heterogênea (nos contornos de grão ferrita/ferrita e nas interfaces ferrita/austenita). Além disso, a redução da fração de fase austenita no Trecho 3 da Figura 5.21 pode indicar que há a possibilidade de crescimento de fase intermetálica, formada na interface ferrita/austenita, através do consumo de fase austenita.

Já nas amostras envelhecidas entre 96h e 360h a 650°C (Trecho 4 da Figura 5.21), ocorre o mesmo que nas amostras envelhecidas entre 1h e 12h a 650°C, ou seja, como a formação de fase intermetálica está relacionada somente ao consumo de ferrita, o provável mecanismo de formação é o de nucleação e crescimento a partir da ferrita (que pode ocorrer homogeneamente ou heterogeneamente).

Assim, nas Figuras 5.18 a 5.21 observou-se que o principal mecanismo responsável pela formação de fase intermetálica nas amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C é o de nucleação e crescimento a partir da fase ferrita, que ocorre tanto homogênea quanto heterogeneamente, havendo também indícios de crescimento da fase intermetálica formada na interface ferrita/austenita através do consumo de austenita.

É importante ressaltar, ainda, que no trabalho desenvolvido por Li, Miodownik e Saunders (2002), onde foram modeladas as curvas TTT para o início da formação das fases sigma e chi (considerado como 0,5% de volume transformado) para o aço inoxidável duplex SAF 2205 através do método CALPHAD, verificou-se a previsão do aparecimento destas fases em temperaturas inferiores àquelas indicadas na literatura (650°C para a fase sigma

HALL; ALGIE, 1966; ARIKAN; DORUK, 2008) e 700°C para a fase chi (NILSSON, 1992). Assim, na Figura 5.22 pode ser observada uma comparação dos dados calculados por Li, Miodownik e Saunders (2002) com os dados experimentais obtidos nesta dissertação (indicados como fase intermetálica) e obtidos por Thorvaldsson et al (1985) (indicados pelos símbolos vazados). Desta forma, verifica-se na Figura 5.22 que os dados experimentais obtidos nesta dissertação seguem a tendência dos dados calculados por Li, Miodownik e Saunders (2002), o que reforça a importância da realização dos estudos acerca das transformações de fase que podem ocorrer nas temperaturas exploradas por esta dissertação.

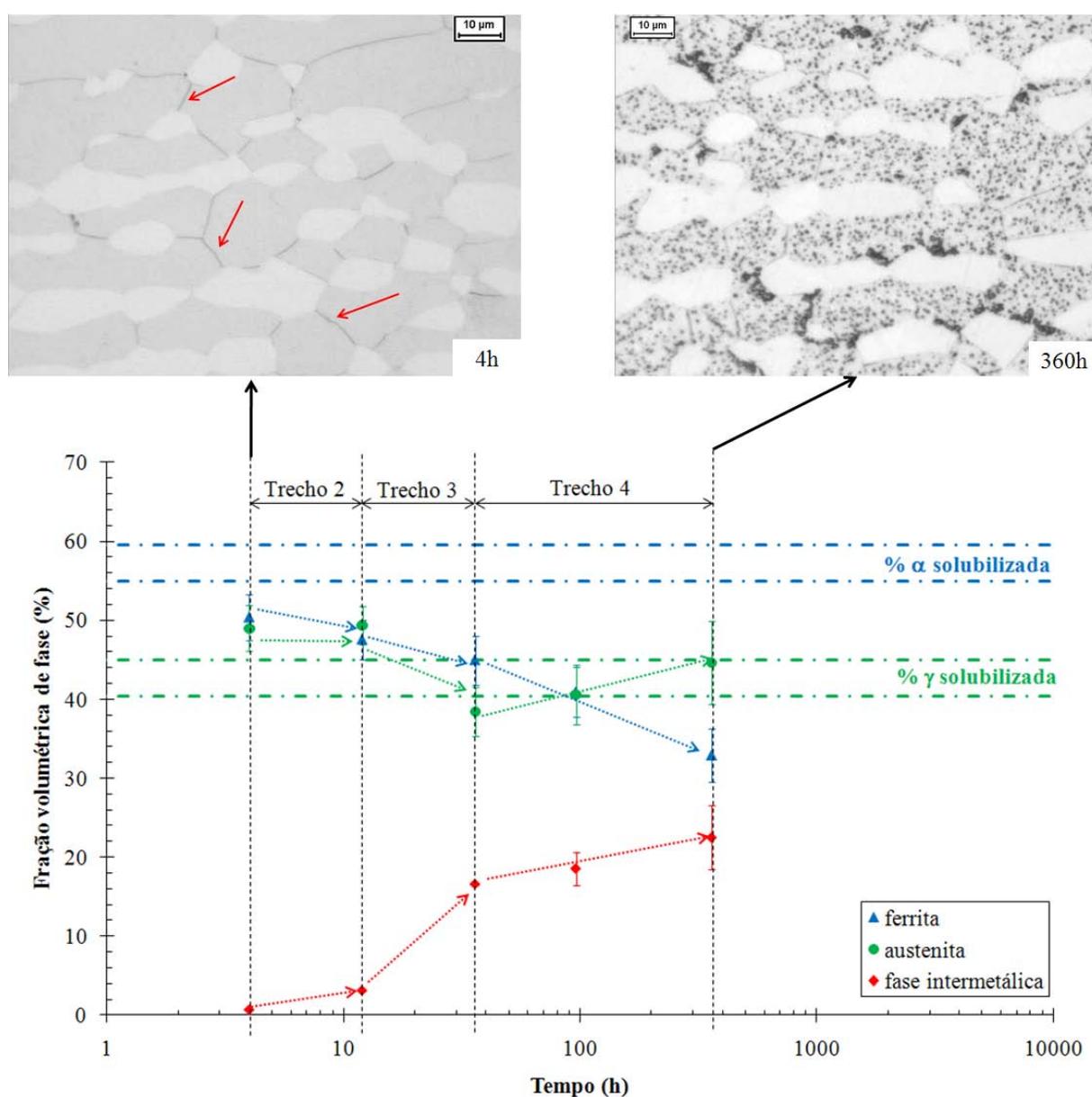


Figura 5.20. Fração volumétrica de ferrita, austenita e fase intermetálica em função do tempo de envelhecimento a 600°C. Os dados apresentados correspondem aos Trechos 2, 3 e 4 da Figura 5.13.

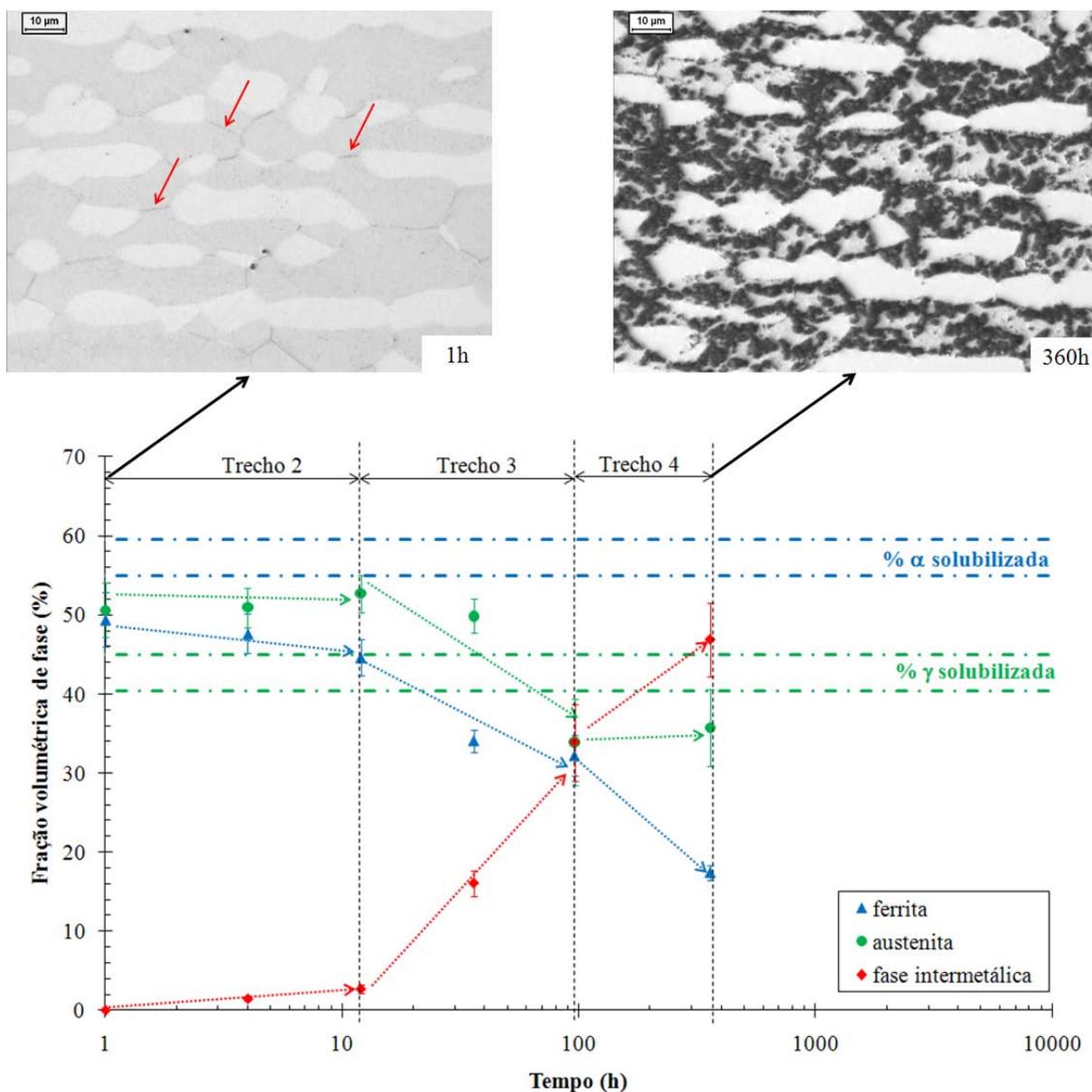


Figura 5.21. Fração volumétrica de ferrita, austenita e fase intermetálica em função do tempo de envelhecimento a 650°C. Os dados apresentados correspondem aos Trechos 2, 3 e 4 da Figura 5.14.

Outra constatação importante é que a formação de fase intermetálica de forma homogênea no interior do grão de ferrita pode indicar que esta se formou sobre a fase α' , anteriormente formada, já que esta fase é rica em cromo e há indícios de sua formação nas temperaturas de 500°C, 550°C e 600°C, como já foi descrito no item 5.1. Essa possível formação de fase intermetálica sobre a fase α' explicaria tanto a morfologia da fase intermetálica, que é bastante semelhante à da possível fase α' formada homoganeamente no interior da ferrita, quanto a queda nos valores de microdureza da amostra envelhecida a 600°C (Figura 4.71). Além disso, se esta suposição for verdadeira, a formação de fase intermetálica

entre 500°C e 650°C ocorreria somente de forma heterogênea, já que a fase α' assumiria o papel de heterogeneidade na microestrutura.

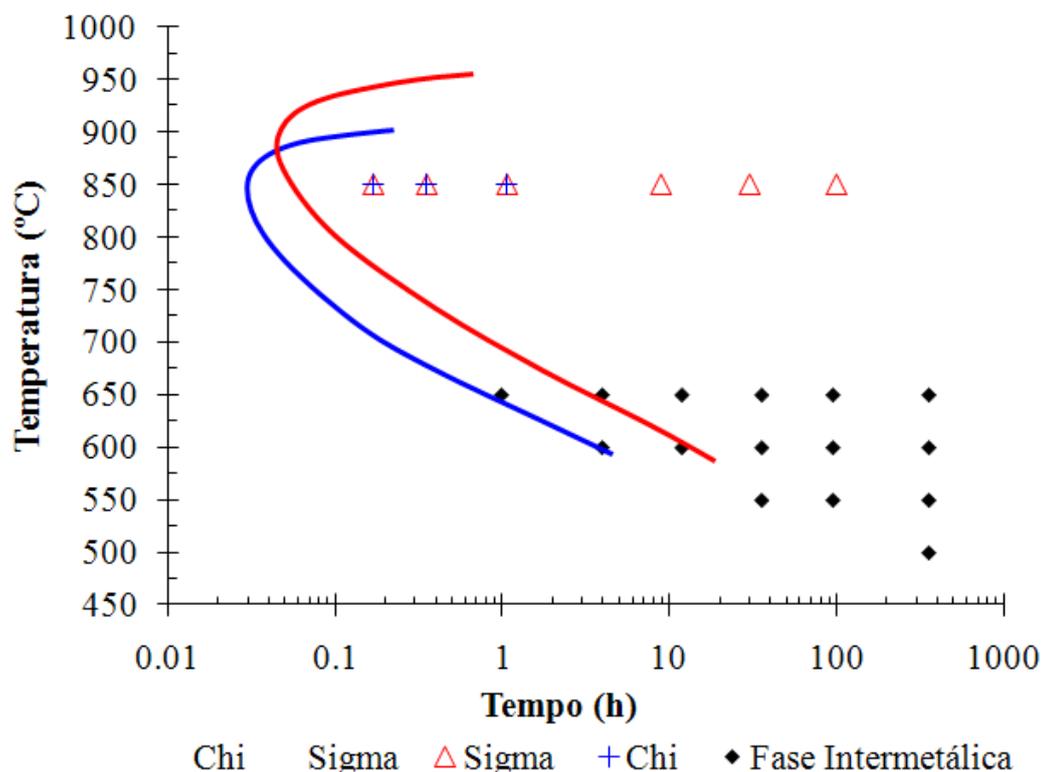


Figura 5.22. Diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) calculado para o início da formação das fases chi e sigma no aço inoxidável duplex SAF 2205. Os símbolos vazados representam os dados experimentais obtidos por Thorvaldsson et al (1985), enquanto os símbolos preenchidos e indicados como fase intermetálica representam os dados obtidos nesta dissertação.

Fonte: Autor, adaptado de Li, Miodownik e Saunders (2002).

5.4 Transformações de fase na austenita

Nas Figuras 5.23 e 5.24 nota-se que tanto nas amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C como nas amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C houve um aumento na microdureza da austenita, com relação à austenita da amostra solubilizada, o que estaria relacionado a alguma transformação de fase na austenita. Duas hipóteses podem ser formuladas: a formação de fase G ou de nitretos de cromo finamente dispersos na austenita.

Segundo Lo, Shek e Lai (2009), em aços austeníticos pode ocorrer a formação de fase G em temperaturas de 250°C a 500°C (MATEO et al., 1997), que é uma fase cúbica de face centrada, ou seja, possui a mesma estrutura cristalina da austenita.

Já segundo Simmons (1996), o limite de solubilidade de nitrogênio em um aço austenítico processado à pressão atmosférica é de cerca de 0,4%. Além disso, apesar de haver aços austeníticos com elevados teores de nitrogênio, estes se tornam termicamente instáveis em temperaturas entre 600°C a 1050°C, o que leva à formação de nitretos (SIMMONS, 1996).

A cinética de precipitação de nitretos é altamente dependente da composição e da temperatura, além da presença de elementos como o níquel servirem como aceleradores para sua formação. Além disso, como primariamente a formação de nitretos está relacionada à difusão de cromo, a formação de nitretos de cromo pode ser retardada em temperaturas inferiores a 500°C. Assim, os nitretos (Cr_2N) são geralmente formados nos contornos de grão por um mecanismo de precipitação celular, podendo também ser formados internamente à matriz em algumas ligas (SIMMONS, 1996).

Para o material em estudo pode ser feita uma consideração quanto à porcentagem de nitrogênio presente na austenita. Fazendo-se uma aproximação que considera que todo o nitrogênio do material está na austenita e, sabendo-se que a porcentagem volumétrica de austenita do material em estudo na condição solubilizada (Tabela 4.1) está entre 40,4% e 45%, além de no total o material apresentar 0,162% em massa de nitrogênio, a porcentagem de nitrogênio presente na austenita estaria entre 0,360% em massa e 0,401% em massa. Assim, apesar de na média a porcentagem de nitrogênio presente na austenita do material em estudo (na condição solubilizada) estar abaixo do limite de solubilidade, o extremo superior dos valores de porcentagem de nitrogênio (0,401% em massa) é próximo do limite de solubilidade (0,4% em massa), o que pode ser um indicativo da provável presença de nitretos.

Desta forma, o aumento de microdureza da austenita observado no intervalo de temperaturas de 300°C a 650°C, pode estar relacionado tanto à formação de fase G quanto à formação de nitretos de cromo, ambos de forma finamente dispersa na fase austenita. Uma constatação importante que reforça a formação de nitretos de cromo neste intervalo de temperaturas é a presença de nitretos de cromo em contornos de grão na amostra envelhecida a 650°C por 360h como pode ser observado na Figura 5.17.

É importante ressaltar que tanto as partículas de fase G quanto de nitretos de cromo finamente dispersos devem ser de dimensões nanométricas, somente sendo possível sua identificação através de microscopia eletrônica de transmissão.

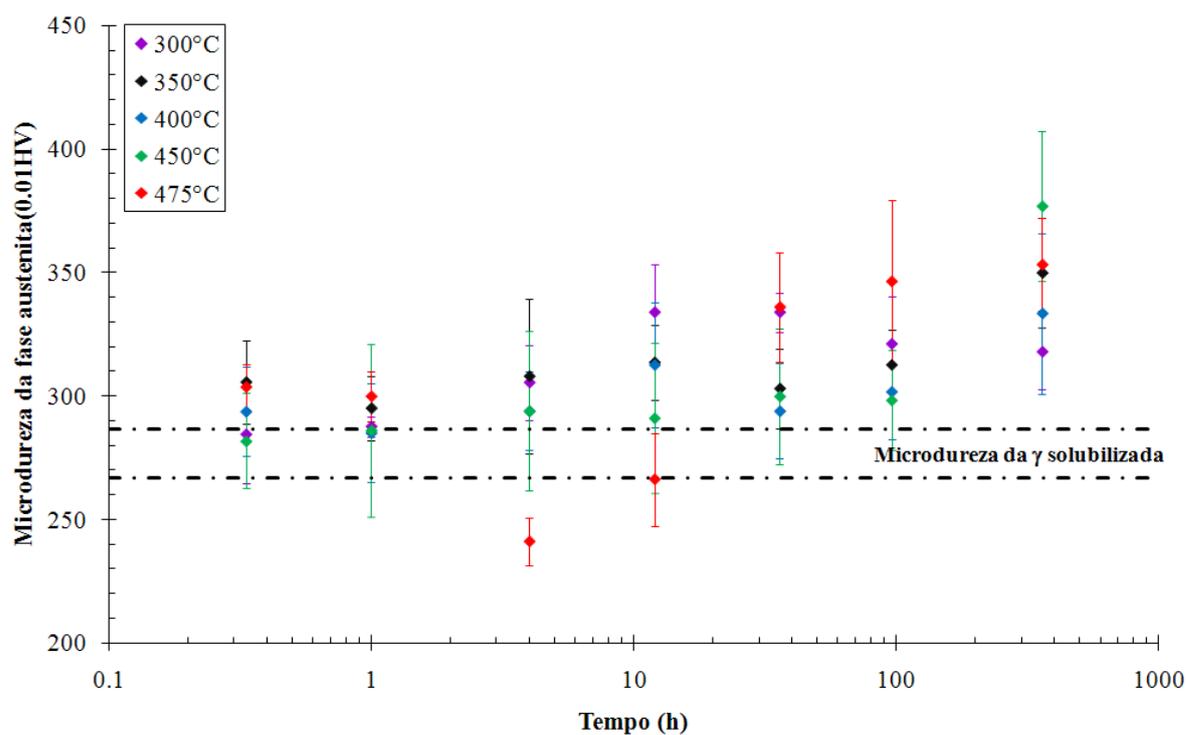


Figura 5.23. Gráfico comparativo da microdureza da fase austenita das amostras envelhecidas entre 300°C e 475°C em função do tempo de envelhecimento.

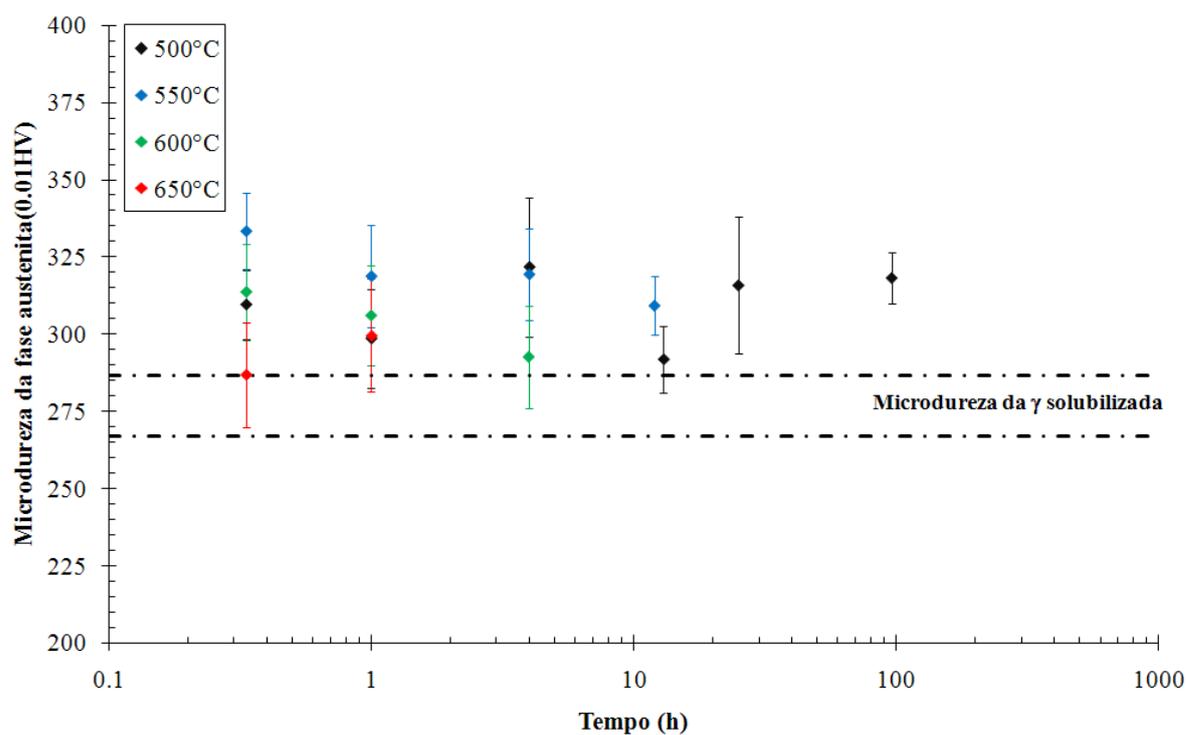


Figura 5.24. Gráfico comparativo da microdureza da fase austenita das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C em função do tempo de envelhecimento.

6 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

1. O envelhecimento do aço em estudo nas temperaturas de 350°C, 400°C, 450°C e 475°C leva a um aumento da microdureza global e da fase ferrita do material em função do tempo de envelhecimento, que está provavelmente relacionado à formação de fase α' na ferrita original.
2. No início do envelhecimento a 500°C, 550°C e 600°C, devido à ausência de indícios da formação de fases intermetálicas como chi e sigma, o aumento da microdureza global e da fase ferrita deve estar relacionado à formação de fase α' na ferrita original.
3. Nas amostras envelhecidas entre 450°C e 600°C foram observados indícios de nucleação heterogênea (ataque aos contornos de grão ferrita-ferrita), relacionados à provável formação de fase α' , o que reforça a possibilidade do mecanismo de formação de fase α' ser o de nucleação e crescimento.
4. No início do envelhecimento entre 500°C e 650°C foi verificado um aumento na fração de austenita em conjunto a uma redução da fração de ferrita, indicando a formação de austenita a partir da ferrita, que pode ser denominada austenita de reequilíbrio.
5. A análise de microscopia eletrônica de varredura da amostra envelhecida a 650°C por 360h mostrou que além das fases ferrita e austenita também há a presença de nitretos de cromo e de fases intermetálicas, como sigma e chi. Assim, entre 500°C e 650°C, a formação de fases ricas em cromo e molibdênio, como as fases sigma e chi, foi tratada de forma simplificada como a formação de fase intermetálica.
6. Entre 500°C e 650°C foi verificada a presença de fase intermetálica, formada a partir da ferrita tanto homogênea quanto heterogeneamente. Além disso, como nas temperaturas de 500°C, 550°C e 600°C foram observados indícios de formação de fase α' anteriormente ao aparecimento de fase intermetálica, a fase α' pode ter se comportado como uma heterogeneidade para a formação de fase intermetálica.

7. A formação de fase intermetálica entre 500°C e 650°C também foi observada nas interfaces ferrita/austenita, com possível crescimento desta fase através do consumo de fase austenita.
8. Nas amostras envelhecidas entre 300°C e 650°C foi observado um aumento na microdureza da fase austenita que pode ter sido causado tanto pela formação de fase G quanto pela formação de nitretos de cromo.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros a autora apresenta as seguintes linhas de pesquisa:

- a. Estudar o comportamento eletroquímico das amostras envelhecidas entre 300°C e 650°C através de ensaios de polarização cíclica em solução 0,6M NaCl e de reativação eletroquímica potenciodinâmica de ciclo duplo (DL-EPR) em solução base 0,5M H₂SO₄ (com possíveis adições de NaCl e KSCN) de modo a avaliar a influência das transformações de fase no grau de sensitização e na resistência à corrosão por pite do material.
- b. Aprofundar estudos sobre a presença de fases intermetálicas como chi e sigma além de nitretos de cromo nas amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C através de microscopia eletrônica de varredura.
- c. Realizar análises utilizando-se microscopia eletrônica de transmissão (MET) de modo a identificar tanto a presença de fase alfa linha quanto sua morfologia.
- d. Investigar via microscopia eletrônica de transmissão (MET) as possíveis transformações de fase que podem ocorrer na austenita no intervalo de temperaturas de 300°C a 650°C.

8 CONGRESSOS E SEMINÁRIOS

Parte dos resultados desta dissertação serão apresentados no 65° Congresso Anual da ABM (Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração) sob o código 16033 e tema “Metalurgia Física”, a realizar-se entre os dias 26 e 30 de Julho de 2010, no Rio de Janeiro.

MELO, E. B.; MAGNABOSCO, R. Transformações de fase a 475°C e a 650°C do aço UNS S31803 e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M NaCl. 65° Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro – Brasil, 2010.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering 2008**, [S.l.], v. 1, n.1, p. 51-57, 2008.
- ARIKAN, M. E.; DORUK, M. Determination of Susceptibility to Intergranular Corrosion of UNS 31803 Type Duplex Stainless Steel by Electrochemical Reactivation Method. **Turkish J. Eng. Env. Sci.**, [S.l.], v. 32, p. 323-335, 2008.
- BADJI, R. et al., Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of σ -phase in 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering A**, n. 496, p.447-454, 2008.
- BORBA, R. M.; MAGNABOSCO, R. Alterações microestruturais entre 550°C e 650°C para o aço UNS S31803 (SAF 2205). In: INOX 2008, 9., 2008, São Paulo. **Anais...**
- BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. **INOX'90 (seminário)**, p. 135- 52.
- CAHN, J. W. On spinodal decomposition. **Acta Metallurgica**, [S.l.], v. 9, p. 795-801, 1961.
- CAHN, J.W. Spinodal Decomposition. **Transactions of The Metallurgical Society of AIME**, [S.l.], v. 242, p. 166-180, 1968.
- CALLIARI, I.; ZANESCO, M.; RAMOUS,E. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. **J. Mater. Sci.**, [S.l.], v. 41, p. 7643-7649, 2006.
- CHARLES, J. Duplex stainless steels, a review after DSS'07 held in Grado. **La Revue de Métallurgie**, Paris, n. 3, p. 155-171, 2008.
- CORTIE, M.B.; POLLAK, H. Embrittlement and aging at 475°C in a experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 199, p. 153-163, 1995.
- ESCRIBA, D.M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, [S.l.], v.60, p.1214-1219, 2009.

GROBNER, P.J. The 885°F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steels. **Metallurgical Transactions**, [S.l.], v. 4, p. 251-260, 1973.

HALL, E.O.; ALGIE, S.H. The sigma phase. **Metallurgical Reviews**, [S.l.], v. 11, p.61-88, 1966.

IACOVIELLO, F.; CASARI, F.; GIALANELLA, S. Effect of “475°C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance. **Corrosion Science**, [S.l.], v.47, p. 909-922, 2005.

KOBAYASHI, D.Y.; WOLYNEC, S. Evaluation of the low corrosion resistant phase formed during the sigma phase precipitation in duplex stainless steels. **Materials Research**, [S.l.], v. 2, n. 4, p. 239-247, 1999.

LI, X.; MIODOWNIK, A.P.; SAUNDERS, N. Modelling of materials properties in duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**. v.18, ago. 2002, p.861-868.

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, [S.l.], v. 65, p. 39–104, 2009.

MAGNABOSCO, R. Formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C. In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 60., 2005, Belo Horizonte. **Anais...**

MAGNABOSCO, R.; BRUNO, D. Efeito do envelhecimento a 475°C na microestrutura e corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205). In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 62., 2007, Vitória, **Anais...**

MATEO, A. et al. Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 32, n. 17, p. 4533-4540, 1997.

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

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

PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 2ed., USA: CRC Press, 1992, p. 12-13; 18-20; 309-311.

RAYNOR, G.V.; RIVLIN, V.G. Phase equilibria in iron ternary alloys. A critical assessment of the experimental literature. **The Institute of Metals**. p.316-332, 1988.

SAHU, J.K. et al. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 508, p.1-14 , 2009.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2. ed., NY: John Wiley, 1996, p. 1-2; 41-42, 52, 132.

SIMMONS, J. W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 207, p. 159-169, 1996.

SOLOMON, H.D.; LEVINSON, L.M. Mössbauer effect study of 475°C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels. **Acta Metallurgica**, [S.l.], v.26, p. 429-442, 1978.

SOLOMON, H.D.; KOCH, E.F. High temperature precipitation of α' in a multicomponent duplex stainless steel. **Scripta Metallurgica**, [S.l.], v.13, n. 10, p. 971-974, 1979.

SOLOMON, H. D.; DEVINE Jr., T. M. **Duplex stainless steels – a tale of two phases**. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park : Ohio 1982 p. 693-756.

TAVARES, S.S.; SILVA, M.R.; NETO, J.M. Magnetic property changes during embrittlement of a duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.l.], v. 313, p. 168-173, 2000.

TAVARES, S.S.M. et al. 475 °C Embrittlement in a duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Research**, [S.l.], v. 4, n. 4, p.237-240, 2001.

THORVALDSSON, T. ERIKSSON, H. KUTKA, J. SALWÉN, A. Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel. **Stainless steels`84 Conf. Proceedings**, The Institute of Metals, London, 1985 p. 101-105.

TOTTEN, G. E. **Steel heat treatment: metallurgy and technologies**. 2. ed., NY: Taylor & Francis Group, 2006, p. 695-735.

URA, M. M.; PADILHA, A. F.; ALONSO, N. Influência da fase alfa linha sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis dúplex. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, 1., 1994, São Paulo, **Anais...** [S.l.:s.n.], p. 337-49.

WENG, K.L.; CHEN, H.R.; YANG, J.R. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 379, p. 119-132, 2004.