

**CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI**

**ELIS ALMEIDA MELO**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO NA NUCLEAÇÃO E  
CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS EM AÇO  
INOXIDÁVEL DÚPLEX**

São Bernardo do Campo

2015

ELIS ALMEIDA MELO

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO NA NUCLEAÇÃO E  
CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS EM AÇO  
INOXIDÁVEL DÚPLEX**

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

São Bernardo do Campo

2015

Melo, Elis Almeida.

Estudo da influência do tamanho de grão na nucleação e cinética de formação de fases intermetálicas em aço inoxidável dúplex / Elis Almeida Melo. São Bernardo do Campo, 2015.

160 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

1. Aços inoxidáveis dúplex. 2. Fase sigma. 3. Tamanho de grão. I. Magnabosco, Rodrigo, orient. II. Título.

CDU 669.14.018.89



# APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA EXAMINADORA

Mestrado

Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Mecânica

PGM-10

**Aluno:** Elis Almeida Melo

**Matrícula:** 213304-9

**Título do Trabalho:** Estudo da influência do tamanho de grão na nucleação e cinética de formação de fases intermetálicas em aço inoxidável dúplex.

**Área de Concentração:** Materiais e Processos

**Orientador:** Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

**Data da realização da defesa:** 27/08/2015

**ORIGINAL ASSINADA**

**Avaliação da Banca Examinadora:**

---

---

---

---

---

São Bernardo do Campo, 27/08/2015.

## MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

<b>Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco</b>	Ass.: _____
<b>Prof. Dr. Maurício David Martins das Neves</b>	Ass.: _____
<b>Prof. Dr. Eduardo Franco de Monlevade</b>	Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

### **VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO**

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE  
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA  
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus por esta oportunidade.

Aos meus pais Irene e Edmilson pelo incentivo constante, motivação e compreensão.

Ao Marcelo Yuji pela paciência, por entender a minha ausência em diversos momentos em prol da elaboração deste trabalho, apoio emocional e carinho incondicional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco pelo apoio e direcionamento, pela amizade, pela inestimável dedicação nesta orientação e pelos seus brilhantes comentários que sempre me trouxeram à luz.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos concedida.

À banca examinadora pelas valiosas sugestões.

À todos os meus amigos e familiares por sempre torcerem e acreditarem em mim.

Aos meus colegas Lucian Mendes Molina e Gustavo Domingo pela amizade e companhia desde a obtenção dos créditos até o desenvolvimento desta dissertação.

Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMat-M) e Centro de Laboratórios Mecânicos (CLM-FEI).

E a todos que direta ou indiretamente me auxiliaram na realização deste trabalho.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é estudar a influência de diferentes tamanhos de grãos de ferrita e austenita na transformação de fases que resulta na formação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex, particularmente num aço UNS S31803. Foi realizado o tratamento de solubilização de uma tira de aço dúplex UNS S31803 a temperatura de 1100°C nos tempos de 1, 24, 96 e 192 horas com o intuito de obter diferentes tamanhos de grãos das fases ferrita e austenita. Na sequência, foi realizado tratamento de envelhecimento a 850°C nos tempos de 5, 8, 10, 20, 30 e 60 minutos com o intuito de verificar se as etapas iniciais de nucleação de fase sigma e se diferentes tamanhos das fases ferrita e austenita, que geraram diferentes números de sítios de nucleação de fases intermetálicas, interferem na cinética de início de formação deste tipo de fase a 850°C. As análises realizadas foram microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), difração de raios X, análise por ferritoscópio, análise de imagens obtidas pela técnica de elétrons retroespalhados, medição de intercepto médio de grão, análise de locais preferenciais para nucleação de fases intermetálicas e avaliação da área superficial ( $S_v$ ) de contornos ferrita/ferrita, ferrita/austenita e austenita/austenita. Os resultados mostraram que a amostra solubilizada por 1 hora e que apresenta menor tamanho de intercepto, e maiores valores de  $S_v$  para todas as interfaces, foi a que apresentou menor fração em volume de ferrita (indicativo de maior formação de fase intermetálica) e maior porcentagem de fases sigma (que se apresentou tanto na forma maciça, quanto na forma lamelar) e chi, bem como a que teve a formação dessas fases mais rapidamente a partir da nucleação, seguida pelas amostras solubilizadas por 24 horas, 192 e 96 horas. Não foi possível identificar qual fase nucleia primeiro, sigma ou chi. Foi observado também que a cinética de formação de fases intermetálicas também é maior para a amostra solubilizada por 1 hora. Evidenciou-se que a partir de determinado momento a fase chi passa a ser consumida em detrimento da formação de fase sigma, e que a interface austenita/ferrita apresenta maior  $S_v$  para todos os tempos de solubilização. Também foi verificado que as fases intermetálicas se formam em maior quantidade em valor absoluto na interface ferrita/austenita, porém tem maior preferência de ocupação nos pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita. Não houve a saturação em nenhum tipo de interface e em nenhum tipo de ponto triplo e também não foi atingida a situação de equilíbrio para 1 hora de envelhecimento a 850°C. Finalmente, observou-se que possivelmente, o mecanismo de formação de fase sigma é controlado por difusão e não por interface para todos os tempos de solubilização.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis dúplex. Fase sigma. Fase chi. Transformação de fases.  
Tamanho de grão.

## ABSTRACT

The aim of this work is the study of the influence of different ferrite and austenite grain sizes in phase transformations that result in intermetallic phases in duplex stainless steel, particularly in UNS S31803 steel. For this study, a solubilization treatment was conducted on a UNS S31803 duplex stainless steel strip at 1100°C during 1, 24, 96 or 192 hours in order to obtain different ferrite and austenite grain sizes. After solubilization, the samples were submitted to isothermal aging treatment at 850°C for 5, 8, 10, 20, 30 or 60 minutes to verify if initial intermetallic phases nucleation stages, and if different ferrite and austenite grain size, interfered with the kinetics of the beginning of this kind of phase formation at 850°C. The performed analyses were optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction, quantification of preferred sites for intermetallic phases nucleation, ferrite/ferrite, ferrite/austenite and austenite/austenite surface area determination, quantitative analyses performed over backscattered electron images, magnetic measurements and average grain intercept measurement. The sample solubilized for 1 hour, with the highest surface area between matrix phases and smaller average grain intercept, was the one that presented less volume fraction of ferrite (indicative of greater intermetallic phase formation) and higher percentage of sigma (that was present in both forms: coral-like structure and compact) and chi phase. It was not possible to identify what phase nucleates first, sigma or chi. It was also observed that the phase formation kinetics is also higher for the sample solubilized for 1 hour. It was evidenced that from a certain moment on, the chi phase begins to be consumed due to the sigma phase formation and that austenite/ferrite interface presents higher  $S_v$  for all solubilization times. It was also observed that intermetallic phases form in greater numbers in absolute value in austenite/ferrite interface, although they have greater occupation preference in triple junction ferrite-ferrite-ferrite. It was verified that there was no saturation on any kind of interface and any kind of triple junction, and it was not achieved the equilibrium after 1 hour of aging at 850°C. Finally it was concluded that sigma phase formation is possibly controlled by diffusion processes.

Key-words: Duplex stainless steels. Sigma phase. Chi phase. Average grain intercept. Phase transformation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1300°C .....	22
Figura 2 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1200°C .....	22
Figura 3 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1100°C .....	23
Figura 4 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1000°C .....	23
Figura 5 - Pseudo-binário do sistema Fe-Cr-Ni com composição de Fe fixa em 70%. .....	24
Figura 6 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 900°C .....	25
Figura 7 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 650°C .....	25
Figura 8 - Diferentes morfologias de fase sigma para diferentes temperaturas (a) 950°C (b) 850°C e (c) 750°C .....	28
Figura 9 - Sequência de formação da fase sigma em: (a) decomposição eutetóide da ferrita para a formação de sigma e (b) precipitação descontínua de sigma. ....	29
Figura 10- Mecanismo de formação de fase sigma em função da temperatura e do tempo para temperaturas entre 700 e 950°C. ....	30
Figura 11- Imagem obtida utilizando o microscópio eletrônico de transmissão mostrando a fase sigma na interface ferrita/austenita. ....	31
Figura 12 - Fração em volume de ferrita em função da temperatura. ....	32
Figura 13 - Efeito do tempo de envelhecimento e desvio de orientação cristalográfica em relação à K-S .....	34
Figura 14 - Micrografia mostrando a fase chi formada dentro do grão de ferrita .....	36
Figura 15 - Fase chi entre grão de ferrita.....	37
Figura 16 - Fase chi entre grão de ferrita.....	38
Figura 17 - Potencial termodinâmico para as fases chi e sigma calculado pelo Thermo-Calc® .....	40
Figura 18 - Efeito da adição do nitrogênio na formação de fase sigma. ....	41
Figura 19 - Pseudo-binário do sistema Fe-Cr-Ni com 26% de Cr .....	42
Figura 20 - Nitreto e cromo formado na interface ferrita/austenita no aço UNS S32550.....	44
Figura 21- Modelo de formação de nitretos e austenita secundária na interface austenita/ferrita original .....	45
Figura 22 - Austenita secundária na interface ferrita/austenita no aço UNS S32550. ....	46
Figura 23 - Diagrama TTP para fase sigma entre 700 e 900°C.....	48
Figura 24 - Diagrama TTP de formação de fase sigma para temperaturas entre 700 e 900°C.....	49
Figura 25 - Gráfico TTP da fase sigma entre 700 e 800°C. ....	50

Figura 26- Fração de fase sigma em função do tempo de transformação para cada temperatura de envelhecimento. ....	51
Figura 27 - Fração de fase sigma em função do tempo de transformação para cada temperatura de envelhecimento. ....	52
Figura 28 - Fração das fases ferrita, austenita, nitretos e fase sigma em função da temperatura .....	57
Figura 29 - Medições de intercepto médio em (a) na vertical (90° com relação ao sentido de laminação) e em (b) na horizontal (0° com relação ao sentido de laminação), exemplificadas para um grão ferrítico da amostra solubilizada durante 96 horas e envelhecida durante 8 minutos.....	60
Figura 30 - Matéria-prima como recebida. Ataque: ácido oxálico.....	62
Figura 31 - Amostra solubilizada por 1hora. Ataque: ácido oxálico.....	63
Figura 32 - Amostra solubilizada por 24 horas. Ataque: ácido oxálico .....	63
Figura 33 - Amostra solubilizada por 96 horas. Ataque: ácido oxálico .....	64
Figura 34 - Amostra solubilizada por 192 horas. Ataque: ácido oxálico. ....	64
Figura 35 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSC) da amostra do aço dúplex em estudo solubilizada a 1100°C por 1 hora.....	65
Figura 36 Imagem de elétrons retroespalhados (BSC) da amostra do aço dúplex em estudo solubilizada a 1100°C por 24 horas. ....	66
Figura 37 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSC) da amostra do aço dúplex em estudo solubilizada a 1100°C por 96 horas .....	66
Figura 38 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSC) da amostra do aço dúplex em estudo solubilizada a 1100°C por 192 horas. ....	67
Figura 39 - Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados de uma amostra solubilizada mostrando os pontos onde foram realizadas as análises feitas por EDS ponto (1) e ponto (2).....	68
Figura 40– Espectro do ponto 1 da Figura 39. ....	68
Figura 41- Espectro do ponto 2 da Figura 39 .....	69
Figura 42 Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada durante uma hora e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos) mostrando os pontos onde foram realizadas as análises feitas por EDS – ponto (1), ponto (2), ponto (3) e ponto (4) .....	70
Figura 43 - Espectros dos pontos 1, 2, 3 e 4 apresentados na Figura 42. ....	71

Figura 44 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 300 segundos (5 minutos).....	73
Figura 45 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).....	73
Figura 46 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 600 segundos (10 minutos).....	74
Figura 47 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 1200 segundos (20 minutos).....	74
Figura 48 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 1800 segundos (30 minutos).....	75
Figura 49 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos).....	75
Figura 50 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 300 segundos (5 minutos).....	77
Figura 51- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).....	78
Figura 52 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos).....	78
Figura 53 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 1200 segundos (20 minutos).....	79
Figura 54 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 1800 segundos (30 minutos).....	79
Figura 55 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos).....	80
Figura 56 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 300 segundos (5 minutos).....	81
Figura 57- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).....	82
Figura 58 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos).....	82
Figura 59 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 1200 segundos (20 minutos).....	83

Figura 60- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 1800 segundos (30 minutos).....	84
Figura 61- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos).....	85
Figura 62 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 300 segundos (5 minutos).....	86
Figura 63 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).....	86
Figura 64 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos).....	87
Figura 65 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 1200 segundos (20 minutos).....	87
Figura 66 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 1800 segundos (30 minutos).....	88
Figura 67- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos).....	88
Figura 68 - Difratoformas de raios X das amostras solubilizadas por 1 hora, 24, 96 e 192 horas. ....	90
Figura 69 - Difratoformas de raios X da amostra solubilizada por 1 hora em diferentes tempos de envelhecimento. ....	91
Figura 70 - Difratoformas de raios X da amostra solubilizada por 24 horas em diferentes tempos de envelhecimento. ....	92
Figura 71 - Difratoformas de raios X da amostra solubilizada por 96 horas em diferentes tempos de envelhecimento. ....	94
Figura 72 - Difratoformas de raios X da amostra solubilizada por 192 horas em diferentes tempos de envelhecimento. ....	95
Figura 73 - Fração volumétrica de ferrita nas amostras solubilizadas durante 1 hora em função do tempo de envelhecimento a 850°C .....	96
Figura 74 - Fração volumétrica de ferrita nas amostras solubilizadas durante 24 horas em função do tempo de envelhecimento a 850°C. ....	97
Figura 75 - Fração volumétrica de ferrita nas amostras solubilizadas durante 96 horas em função do tempo de envelhecimento a 850°C. ....	97

Figura 76 - Fração volumétrica de ferrita nas amostras solubilizadas durante 192 horas em função do tempo de envelhecimento a 850°C.....	98
Figura 77 - Fração em volume de ferrita em função do tempo de envelhecimento para os diferentes tempos de solubilização. ....	99
Figura 78- Porcentagem volumétrica de fases intermetálicas para o tempo de solubilização de 1 hora. ....	101
Figura 79 - Porcentagem volumétrica de fases intermetálicas para o tempo de solubilização de 24 horas.....	102
Figura 80 - Porcentagem volumétrica de fases intermetálicas para o tempo de solubilização de 96 horas.....	102
Figura 81- Porcentagem volumétrica de fases intermetálicas para o tempo de solubilização de 192 horas.....	103
Figura 82 - Tamanho de intercepto médio de grão em função do tempo de solubilização. ...	105
Figura 83- Razão de aspecto para todos os tempos de envelhecimento em função do tempo de solubilização. ....	106
Figura 84 - Comparação entre as imagens das amostras solubilizadas em diferentes tempos a 1100°C. ....	106
Figura 85 - Sv dos diferentes tipos de interface para os diferentes tempos de solubilização. ....	108
Figura 86 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada por uma hora e envelhecida durante 1200 segundos (20 minutos). ....	110
Figura 87 - Amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos), no detalhe fase intermetálica no meio do grão da ferrita, junto a fase preta (nitreto ou inclusão). ....	115
Figura 88 - Total de fases intermetálicas em função da natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 480 segundos (8 minutos) a 850°C. ....	120
Figura 89 - Ocupação de cada interface de natureza diferente por fases intermetálicas em função da natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 480 segundos (8 minutos) a 850°C. ....	121
Figura 90 - Total de interfaces de cada natureza versus total de natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 480 segundos (8 minutos) a 850°C. ....	121

Figura 91- Total de fases intermetálicas em função da natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 600 segundos (10 minutos) a 850°C .....	123
Figura 92 - Ocupação de cada interface de natureza diferente por fases intermetálicas versus natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 600 segundos (10 minutos) a 850°C. ....	123
Figura 93 - Total de interfaces de cada natureza em função do total de natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 600 segundos (10 minutos) a 850°C.....	124
Figura 94 - Gráfico de KJMA para o tempo de 1 hora de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 480, 600, 1200, 1800 e 3600 segundos (8, 10, 20, 30 e 60 minutos) .....	125
Figura 95 - Gráfico de KJMA para o tempo de 24 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 1200, 1800 e 3600 segundos (20, 30 e 60 minutos) .....	126
Figura 96 - Gráfico de KJMA para o tempo de 96 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 1200, 1800 e 3600 segundos (20, 30 e 60 minutos). ....	126
Figura 97 - Gráfico de KJMA para o tempo de 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 600, 1200, 1800 e 3600 segundos (10, 20, 30 e 60 minutos). .....	127
Figura 98 - Comparação entre os diferentes tempos de solubilização a 1100°C para o tempo de 300 segundos (5 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização. ....	128
Figura 99 - Comparação entre os diferentes tempos de solubilização a 1100°C para o tempo de 480 segundos (8 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização. ....	129
Figura 100 - Comparação entre os diferentes tempos de solubilização para o tempo de 600 segundos (10 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização.....	130
Figura 101 - Comparação entre os diferentes tempos de solubilização para o tempo de 1200 segundos (20 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização.....	131

Figura 102 - Comparação entre os diferentes tempos de solubilização para o tempo de 1800 segundos (30 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização.....	132
Figura 103 - Comparação entre os diferentes tempos de solubilização para o tempo de 3600 segundos (60 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização.....	133
Figura 104 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos). No detalhe algumas regiões de pontos triplos nas quais não houve nucleação. ....	137
Figura 105 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos). No detalhe algumas regiões de pontos triplos e sítios de nucleação nas quais não houve nucleação de fase sigma. ....	138
Figura 106 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos). No detalhe algumas regiões de pontos triplos nas quais não houve nucleação de fase sigma .....	139
Figura 107 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos). No detalhe algumas regiões de pontos triplos nas quais não houve nucleação de fase sigma. ....	140
Figura 108 - Fração em volume de sigma em função do tempo de envelhecimento para os diferentes tempos de solubilização. ....	142
Figura 109 - Fração em volume de chi em função do tempo de envelhecimento para os diferentes tempos de solubilização. ....	142
Figura 110 - Fração em volume de fases intermetálicas das amostras envelhecidas por 3600 segundos (60 minutos) em função da área de superfície ferrita/austenita. ....	143
Figura 111 - Fração em volume de fases intermetálicas das amostras envelhecidas por 3600 segundos (60 minutos) em função da área de superfície ferrita/ferrita e austenita/ferrita.....	144
Figura 112 - Quantidade de fases intermetálicas em valor absoluto em função do tempo de solubilização, relacionadas com os diferentes tipos de estrutura apresentados nos diferentes tempos de solubilização. ....	145

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Diferentes fases que podem ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex.....	18
Tabela 2- Valores do expoente n. ....	47
Tabela 3- Comparação entre os valores de n encontrados em diferentes trabalhos. ....	53
Tabela 4 - Composição química (% em massa) do aço em estudo realizada pela Villares Metals S.A. ....	56
Tabela 5 – Análise de EDS na amostra solubilizada a 1100°C por 1 hora. ....	69
Tabela 6 - Análise de EDS na amostra solubilizada a 1100°C por 1 hora e envelhecida a 850°C por 3600 segundos (60 minutos).....	71
Tabela 7 - Valores de composição química obtidos a partir de simulações do Thermo-Calc..	
Tabela 8 - Medidas do ferritoscópico para as amostras solubilizadas .....	96
Tabela 9 - Número total de interceptos medidos.....	103
Tabela 10 - Valores de intercepto médio de grão para os diferentes tempos de solubilização. ....	104
Tabela 11 - Valores de parâmetros dúplex e de dispersão e razão de contiguidade para os diferentes tempos de solubilização. ....	109
Tabela 12 - Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 1 hora e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).....	111
Tabela 13 - Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 24 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos). ....	112
Tabela 14 - Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 96 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos). ....	113
Tabela 15 - Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 192 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos). ....	114
Tabela 16 - Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 1 hora e envelhecida por 600 segundos (10 minutos).....	116
Tabela 17 - Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 24 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos) .....	117
Tabela 18 - Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 96 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos). ....	118
Tabela 19- Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 192 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos). ....	119
Tabela 20- Valores de k e n para os diferentes tipos de solubilização .....	127

Tabela 21- Relação entre os valores de n obtidos e os mecanismos de nucleação de fase sigma.  
..... 135

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	20
2.1	METALURGIA FÍSICA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX.....	20
2.1.1	Ferrita e austenita.....	20
2.1.2	Fase Sigma.....	26
2.1.3	Fase Chi .....	34
2.1.4	Nitreto de Cromo .....	40
2.2	CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE FASE SIGMA .....	46
2.3	MOTIVAÇÃO DESTA DISSERTAÇÃO .....	54
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	56
3.1	MATERIAIS .....	56
3.2	MÉTODOS.....	56
3.2.1	Tratamentos térmicos.....	56
3.2.2	Preparação dos corpos de prova .....	58
3.2.3	Caracterização Microestrutural.....	58
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	62
4.1	Microscopia óptica .....	62
4.2	Análises no microscópio eletrônico de varredura .....	65
4.3	Difração de raios X.....	89
4.4	Análise no ferritoscópio .....	95
4.5	Quantificação das fases intermetálicas .....	100
4.6	Tamanho de intercepto médio de grão e $S_v$ .....	103
4.7	Natureza de interfaces e preferência de nucleação de fases intermetálicas.....	109
4.8	Cinética de formação de fase sigma .....	125
<b>5</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	128
5.1	MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FASE SIGMA .....	128
5.2	FORMAÇÃO E PREFERÊNCIA DE NUCLEAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS .....	140
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	147
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	148
	<b>APÊNDICE A</b> .....	152
	<b>ANEXO A</b> .....	154



## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Aços inoxidáveis são uma classe de aços que possuem teores de cromo na matriz acima de 11%. Essa alta porcentagem de cromo leva a formação de uma camada passiva de óxido de cromo na superfície, que se apresenta de forma aderente e com capacidade de se autorregenerar e de conferir alta resistência à corrosão a este tipo de material (SEDRIKS,1996).

Dentre as diferentes classes de aço inoxidáveis, tem-se a classe dos aços inoxidáveis dúplex, que consistem em aços que possuem duas fases em sua estrutura; comumente, ferrita e austenita são as fases encontradas na microestrutura desse material (SEDRIKS,1996)

Os aços inoxidáveis dúplex são constituídos por ferro, 20 a 30% de cromo, 5 a 10% de níquel, teores menores do que 0,03% de carbono e podem ainda conter nitrogênio, tungstênio, molibdênio e cobre (RAMIREZ-LONDOÑO, 1997). Porém, o aço dúplex UNS S31803 além destes elementos principais, também possui silício em quantidade significativa (MÉLO; MAGNABOSCO; MOURA NETO, 2013). O aço inoxidável dúplex UNS S31803 também é conhecido comercialmente como SAF 2205, onde o número 22 equivale à composição média (em % em massa) de cromo e 05 corresponde à composição média de níquel presente neste tipo de aço, e é um aço inoxidável dúplex muito utilizado justamente por possuir alta resistência a cloretos e sulfeto de hidrogênio, compostos que são encontrados em alta escala na indústria de óleo e gás. (SANDVIK, 2014; PADILHA; PLAUT, 2009).

O grande diferencial dos dúplex em relação aos demais tipos de aços inoxidáveis é que eles apresentam alta resistência mecânica e à corrosão, além de possuírem tenacidade elevada (MAGNABOSCO, 2009). Em virtude dessas características, são largamente utilizados na indústria de óleo e gás que, por possuir produtos e subprodutos corrosivos e estarem instaladas em ambientes que além de corrosivos, estão sob altas solicitações mecânicas, demanda a utilização de material com essas características.

Apesar desses aspectos positivos dos aços inoxidáveis dúplex, esse tipo de aço é susceptível à formação de fases deletérias como nitreto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), fase chi ( $\chi$ ), fase sigma ( $\sigma$ ) entre outras. As possíveis fases que podem ser formadas, bem como suas características podem ser encontradas na Tabela 1.

Tabela 1- Diferentes fases que podem ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex.

<b>Partícula</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Cr (%)</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Mo (%)</b>	<b>Faixa de formação (°C)</b>	<b>Estrutura</b>	<b>Local preferencial de formação</b>
Ferrita	-	27,4	8,7	4,0	-	CCC	Matriz
Alfa linha	-	65,0	2,5	13,0	300-525	CCC	Ferrita
Austenita	-	26,6	9,6	3,3	<1250	CFC	Matriz
Austenita secundária	Tipo 1	27,4	8,7	4,0	<650	CFC	Ferrita, interfaces ferrita / austenita e ferrita / sigma
	Tipo 2	24,3	11,0	3,4	650-800		
	Tipo 3				700-900		
Fase sigma	Fe-Cr-Mo	30,0	4,0	7,0	600-1000	Tetragonal	Interface ferrita / austenita
Fase chi	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>	25,0	3,0	14,0	700-900	Cúbica	Interface ferrita / austenita
Fase R	Fe <sub>2</sub> Mo	25,0	6,0	35,0	550-650	Trigonal	Interface ferrita / austenita e ferrita
Nitreto de cromo	Cr <sub>2</sub> N	72,0	6,0	15,0	700-950		Ferrita
	CrN					Cúbica	
Fase Pi	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	35,0	3,0	34,0	550-600	Cúbica	Ferrita
Fase Épsilon	Rica em Cu				Não definida		Ferrita
Fase Tau	-				550-600	Ortorrômbica	Ferrita
Carbonetos	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>				950-1050		Interface ferrita / austenita
	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	58,0	2,5	12,0	650-950	CFC	

Fonte: GUNN, 2003, p.36.

Com exceção de ferrita e austenita, todas as outras fases apresentadas na Tabela 1 são fases deletérias. A presença dessas fases compromete as propriedades mecânicas e diminuem a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex, uma vez que se tratam de fases frágeis e que justamente por serem ricas em cromo e molibdênio, acabam consumindo o cromo e o molibdênio da matriz levando a diminuição da resistência a corrosão. (POHL; STORZ; GLOGOWSKY, 2007).

Essas fases se formam entre 300 e 1000°C, temperaturas que são facilmente atingíveis durante a solda desse material e também são temperaturas que podem ser encontradas durante tratamento isotérmico de envelhecimento ou tratamento térmico dos aços inoxidáveis dúplex. Desta forma, o estudo do fenômeno de precipitação dessas fases é de extrema importância para garantir com que após alguns dos processamentos citados, não ocorra o comprometimento da estrutura em virtude da formação das mesmas (RAMIREZ-LONDOÑO, 1997).

De todas as fases mostradas na Tabela 1, diferentes de austenita e ferrita, a fase sigma é a que se forma em maior quantidade, sendo portanto a fase deletéria mais prejudicial; além disso, o local preferencial de formação de fase sigma é a interface de ferrita e austenita, e como um maior tamanho de intercepto médio de grão leva a diminuição destas interfaces se espera uma menor formação de fase sigma. Desta forma, o presente trabalho é proposto com o objetivo de verificar se um menor tamanho de intercepto médio de grão, por ter maior número de sítios para nucleação heterogênea, leva a cinética mais acentuada de formação de fases intermetálicas.

## 1 REVISÃO DA LITERATURA

Nos tópicos seguintes serão abordados aspectos de metalurgia física, mecanismos e cinética de formação de algumas fases dos aços inoxidáveis dúplex.

### 2.1 Metalurgia física dos aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex são materiais que tem como composição básica o sistema Fe-Cr-Ni. Em virtude de sua composição química, é possível encontrar austenita ( $\gamma$ ), que possui estrutura cúbica de face centrada, e ferrita ( $\alpha$ ), que possui estrutura cúbica de corpo centrado, coexistindo em uma determinada faixa de temperatura desse material. Porém além dessas fases, pode-se também encontrar, dentre as mais importantes, a fase  $\alpha'$  que possui estrutura cúbica de corpo centrado e é rica em cromo, fase sigma ( $\sigma$ ) que é tetragonal, intermetálica e frágil, fase chi ( $\chi$ ) que é frágil, cúbica e ordenada e no caso dos aços inoxidáveis dúplex que contém nitrogênio em sua composição química, também é possível encontrar nitreto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) (RAYNOR; RIVLIN, 1988).

#### 2.1.1 Ferrita e austenita

Uma vez que os aços inoxidáveis dúplex são formados principalmente por ferro, cromo e níquel, e utilizando o conceito de cromo e níquel equivalente na análise dos ternários Fe-Cr-Ni, pode-se observar a coexistência das fases de ferrita e austenita a diferentes temperaturas (SOLOMON; DEVINE, 1982). Isso ocorre porque os aços inoxidáveis dúplex possuem em sua composição química elementos formadores de ferrita tais como cromo, molibdênio, silício e nióbio e elementos formadores de austenita, como o níquel, manganês, carbono e nitrogênio (AGARWAL, 1988).

Logo, se pode dizer que os aços inoxidáveis dúplex formam uma microestrutura bifásica. Segundo Padilha (1997) a caracterização de microestruturas dúplex pode ser facilitada usando-se os parâmetros dúplex, parâmetro de dispersão e razão de contiguidade, mostrados respectivamente nas equações 1, 2 e 3.

$$\Delta = \frac{S_V^{\gamma\gamma}}{S_V^{\alpha\alpha}} \quad (1)$$

$$\delta = \frac{S_V^{\alpha\gamma}}{S_V^{\alpha\alpha}} \quad (2)$$

$$\frac{C_\alpha}{C_\gamma} = \frac{S_V^{\alpha\alpha}}{S_V^{\gamma\gamma}} \cdot \frac{2 \cdot S_V^{\gamma\gamma} + S_V^{\alpha\gamma}}{2 \cdot S_V^{\alpha\alpha} + S_V^{\alpha\gamma}} \quad (3)$$

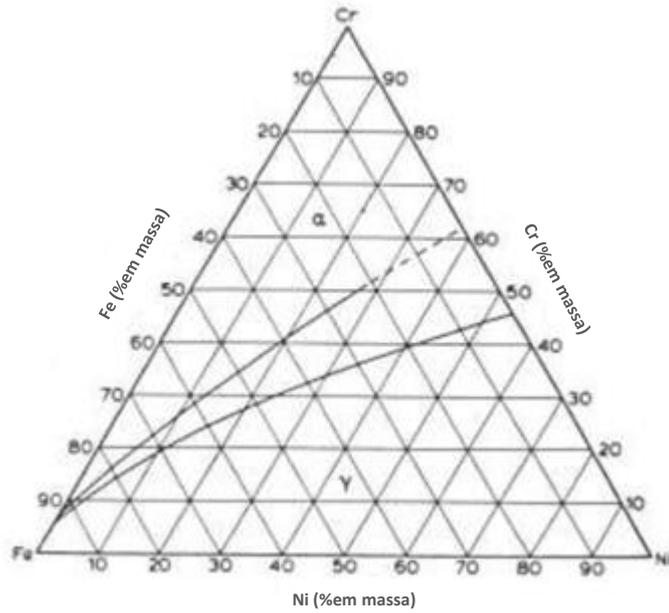
Nos quais, segundo Padilha (1997):

- a)  $\Delta$  é a razão entre a quantidade de contornos de grãos da fase  $\gamma$  pela fase  $\alpha$ ;
- b)  $S_V^{\gamma\gamma}$  é a área superficial por unidade de volume teste de contornos de grãos de fase  $\gamma$  com fase  $\gamma$ ;
- c)  $S_V^{\alpha\gamma}$  é a área superficial por unidade de volume teste de contornos de grãos de fase  $\alpha$  com fase  $\gamma$ ;
- d)  $S_V^{\alpha\alpha}$  é a área superficial por unidade de volume teste de contornos de grãos de fase  $\alpha$  com fase  $\alpha$ ;
- e) o parâmetro  $\delta$  é a razão entre a quantidade de interfaces  $\alpha\gamma$  pela quantidade de  $\alpha\alpha$  (sendo  $\alpha$  a matriz);
- f)  $C_\alpha$  é o grau de adjacência da fase  $\alpha$ ;
- g) e  $C_\gamma$  é a o grau de adjacência da fase  $\gamma$

Ainda segundo Padilha (1997), uma estrutura dúplex ideal deve apresentar fração volumétrica das fases iguais a 0,5, parâmetro dúplex igual a 1, parâmetro de dispersão igual a 2 e razão de contiguidades igual a 1.

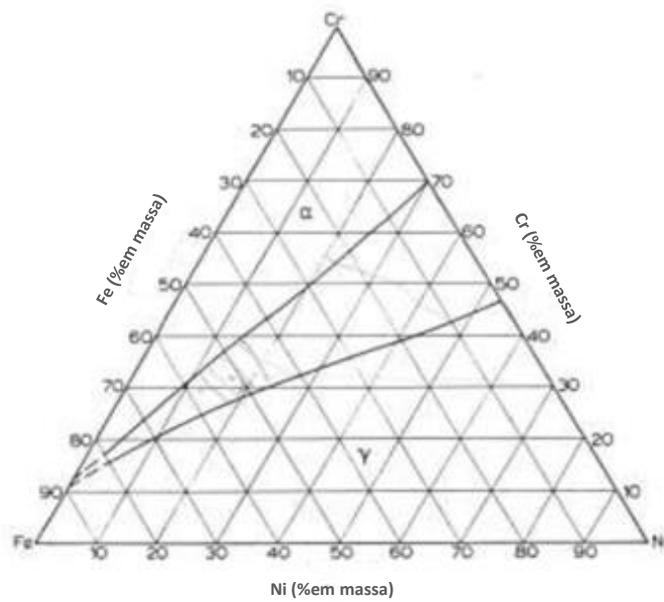
Além disso, nas Figuras 1, 2, 3 e 4 são mostrados os ternários do sistema Fe-Cr-Ni nas temperaturas de 1300, 1200, 1100 e 1000°C, onde é possível encontrar a formação de ferrita e austenita. Logo, promovendo o tratamento isotérmico a estas temperaturas em um aço que contenha elementos estabilizadores de ferrita e elementos estabilizadores de austenita, seguido de um resfriamento brusco é possível obter à temperatura ambiente austenita e ferrita.

Figura 1 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1300°C



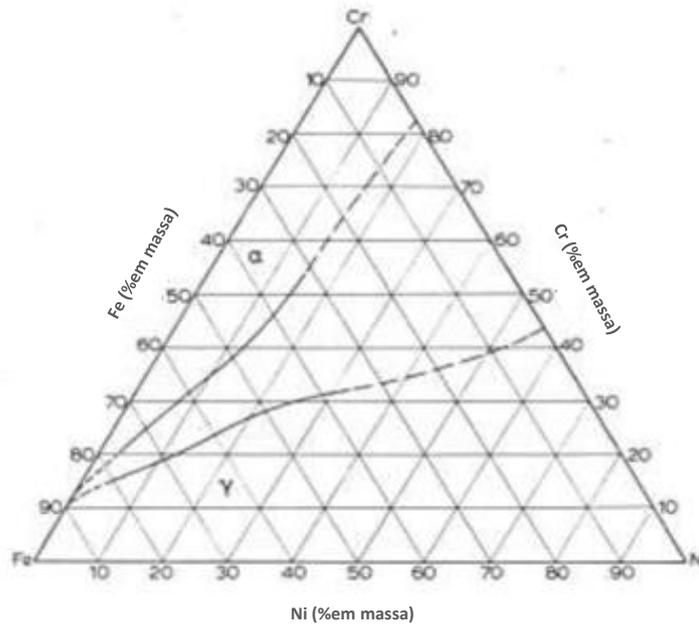
Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin; 1988, p. 321

Figura 2 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1200°C



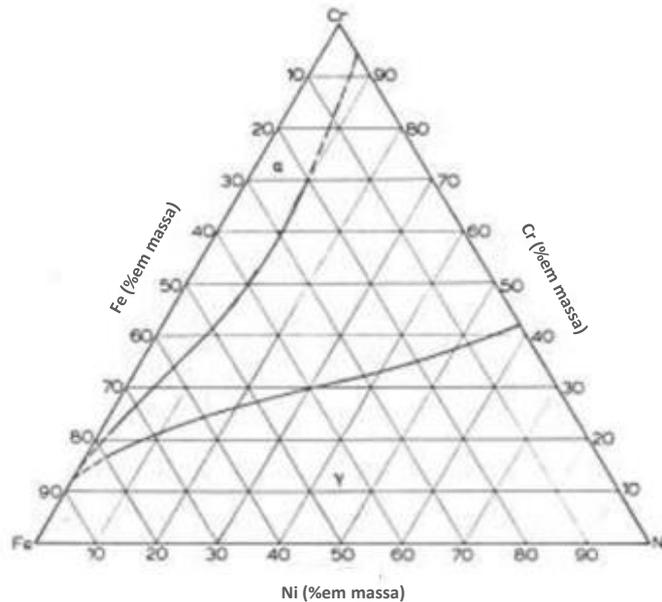
Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin; 1988, p. 322

Figura 3 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1100°C



Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin; 1988, p. 323

Figura 4 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1000°C

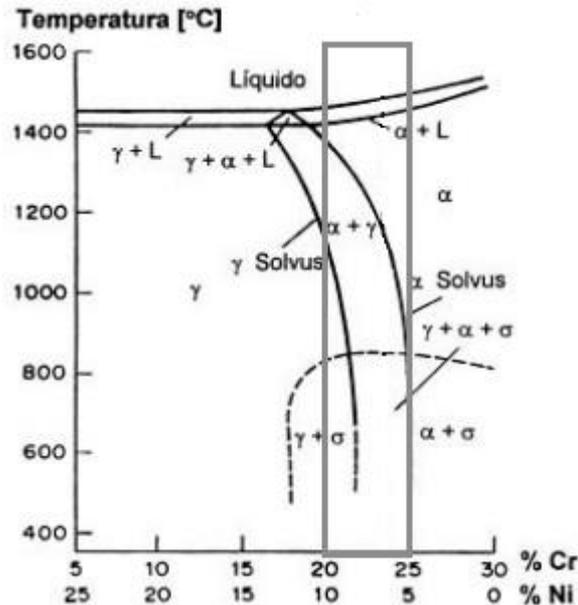


Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin; 1988, p. 323

Na Figura 5, encontra-se um pseudobinário, com composição fixa de 70% de ferro, no qual dentro da região destacada, encontra-se a faixa de composição química típica de aços

inoxidáveis dúplex, mostrando mais uma vez a existência do campo bifásico de ferrita e austenita (RAMIREZ-LONDOÑO, 1997).

Figura 5 - Pseudo-binário do sistema Fe-Cr-Ni com composição de Fe fixa em 70%.

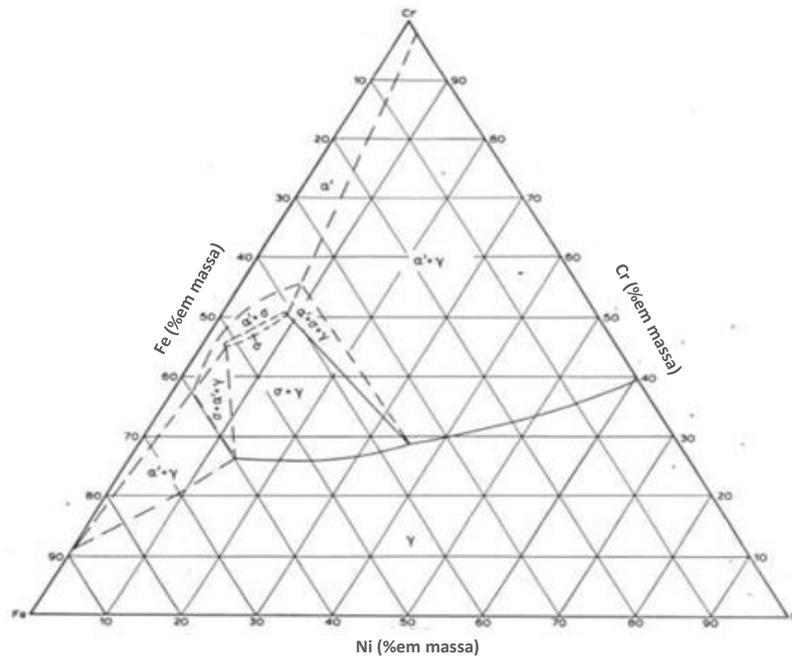


Fonte: Autor, adaptado de Ramirez-Londoño; 1997, p. 34

Conforme é mostrado na Figura 5, para a faixa típica de aços inoxidáveis dúplex, a partir do líquido há a formação de ferrita e a medida que o resfriamento avança, ocorre a formação de austenita a partir da ferrita. A austenita se forma preferencialmente nos contornos de grão de ferrita, logo um tamanho de intercepto médio de grão pequeno promove um aumento na formação de austenita, isso ocorre pela maior área de contornos que grãos menores apresentam (HERTZMAN, 2001).

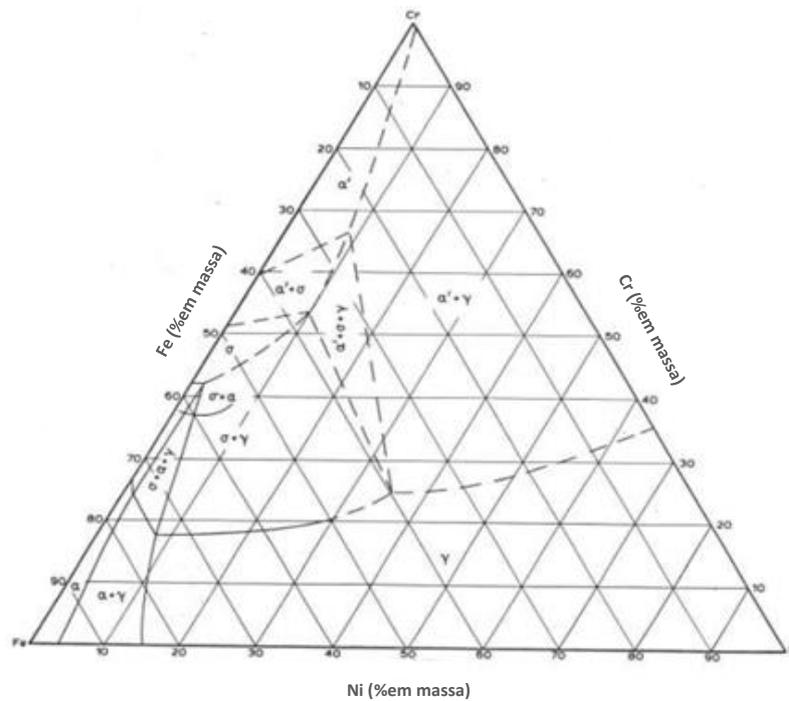
Ainda na Figura 5, observa-se a existência de uma fase diferente da ferrita e austenita, conhecida como fase sigma ( $\sigma$ ). Essa fase se forma principalmente nos tratamentos isotérmicos entre 900°C e 650°C, conforme é possível verificar também nas Figuras 6 e 7 (HALL, 1966).

Figura 6 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 900°C



Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin; 1988, p. 325

Figura 7 - Seção isotérmica do ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 650°C



Fonte: Autor, adaptado de Raynor e Rivlin; 1988, p. 325

Nas Figuras 6 e 7 é possível verificar que além da fase sigma, também pode se encontrar a fase  $\alpha'$  que se forma entre 300 e 1000 °C e sua formação pode ocorrer por nucleação e crescimento de precipitados ou por decomposição espinodal (SOLOMON; DEVINE, 1982). Essas fases são deletérias e portanto não desejáveis nos aços inoxidáveis dúplex comerciais.

Além das fases  $\alpha'$  e fase  $\sigma$ , tem-se outras fases deletérias, porém a fase  $\sigma$  é a mais estudada por se formar em maior quantidade e por ser mais deletéria do que as demais (NILSSON, 1992).

### 2.1.2 Fase Sigma

A fase sigma se forma principalmente entre 900 a 650°C (HALL, 1966), conforme pode ser verificado nas Figuras 6 e 7, em tratamentos isotérmicos ou durante resfriamento em algum processo, por exemplo, em zonas afetadas pelo calor formadas em materiais que são submetidos à soldagem.

Trata-se de uma fase composta basicamente de ferro, cromo e molibdênio, e estes dois últimos por serem estabilizadores de ferrita, são encontrados em maiores teores na ferrita do que na austenita (AGARWAL, 1988). A mobilidade desses elementos também é maior na ferrita do que na austenita (SIEURIN; SANDSTRÖM, 2006). O molibdênio aumenta a taxa de precipitação de fase sigma a elevadas temperaturas e estudos mostram que o tungstênio também tem o mesmo efeito (SIEURIN; SANDSTRÖM, 2006). Este efeito do molibdênio na fase sigma pode ser explicado pois a 900°C a taxa de difusão do molibdênio na ferrita é aproximadamente o dobro da taxa de difusão do cromo na ferrita, o que indica que o molibdênio é o principal elemento que controla a precipitação da fase sigma a esta temperatura (SOLOMON; DEVINE, 1982).

Uma vez que a fase sigma possui alta quantidade de elementos estabilizadores de ferrita e portanto presentes em sua maioria na ferrita, faz sentido o fato da fase sigma se formar basicamente a partir da ferrita.

Segundo Brandi e Padilha (1990) existem quatro tipos de mecanismos que levam a formação de fase sigma nos aços inoxidáveis dúplex:

- a) Precipitação contínua:  $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_{\text{empobrecida em Cr e Mo}}$
- b) Precipitação descontínua:  $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_{\text{empobrecida em Cr e Mo}}$
- c) Eutetóide lamelar:  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$
- d) Eutetóide divorciado:  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$

Os mecanismos 2 e 3 formam microestruturas lamelares e a partir dos mecanismos 1 e 4 tem-se microestrutura de partículas maciças (BRANDI; PADILHA, 1990).

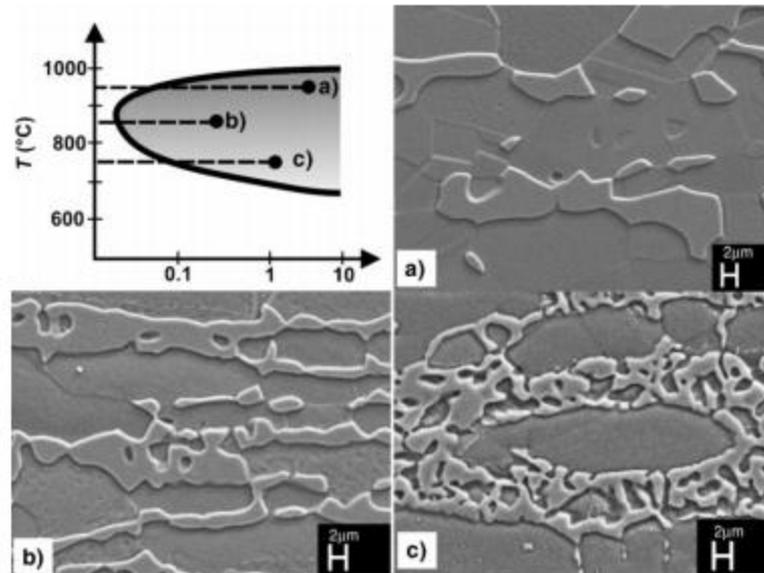
Quando ocorre a precipitação de sigma a partir da ferrita, tem-se a existência de ferrita secundária que é empobrecida em cromo e molibdênio e enriquecida em níquel. Essa ferrita pode se transformar em austenita secundária (GUNN, 2003).

A formação de fase sigma ocorre preferencialmente em junções triplas ou em interfaces ferrita/austenita em virtude da alta energia livre associada a junções de grão e interfaces (NILSSON, 1992). Segundo Gunn (2003), a fase sigma pode nuclear preferencialmente nos seguintes locais, respectivamente: interfaces de austenita/ferrita e interfaces de alta energia do tipo ferrita/ferrita. Ou seja, a nucleação de fase sigma se dá em sítios heterogêneos da matriz.

A precipitação de fase sigma a 900°C se mostra na forma de partículas maciças formadas a partir da ferrita. A 850°C, a formação da fase sigma pode ocorrer por nucleação e crescimento a partir da ferrita, por decomposição eutetóide da ferrita e quando toda a ferrita é consumida, a fase sigma passa a crescer a partir da austenita (NILSSON, 1992; MAGNABOSCO; ALLONSO-FALLEIROS, 2005). Entre 700 e 800°C é possível observar a decomposição eutetóide da ferrita, o que leva a formação de uma microestrutura lamelar de fase sigma e austenita secundária mostrada no mecanismo 3 descrito anteriormente (BARBOSA et al., 1976). Quando ocorre a formação de fase sigma através do mecanismo de precipitação descontínua, a região ferrítica interlamelar apresenta uma densidade de discordâncias elevada que pode ser atribuída provavelmente pela expansão volumétrica resultante da transformação de ferrita em fase sigma, já que a fase sigma, por ser tetragonal e possuir um menor empacotamento atômico, tem uma diferença significativa de volume (GUNN, 2003).

Pohl, Storz e Glogowski (2007) mostraram diferentes morfologias de fase sigma encontradas em diferentes temperaturas de tratamento isotérmico para um aço UNS S31803 (com composição química de 22 %Cr – 5 %Ni – 3% Mo), conforme pode ser verificado na Figura 8. Na temperatura de 750°C é possível observar a presença de uma morfologia chamada de estrutura coral, lamelar e bastante semelhante à estrutura que ocorreria numa decomposição eutetóide ou numa precipitação descontínua, na temperatura de 850°C é possível observar morfologia coral e partículas maciças e a 950°C observa-se a presença de partículas maciças maiores, com ausência da estrutura coral.

Figura 8 – Diferentes morfologias de fase sigma para diferentes temperaturas (a) 950°C (b) 850°C e (c) 750°C

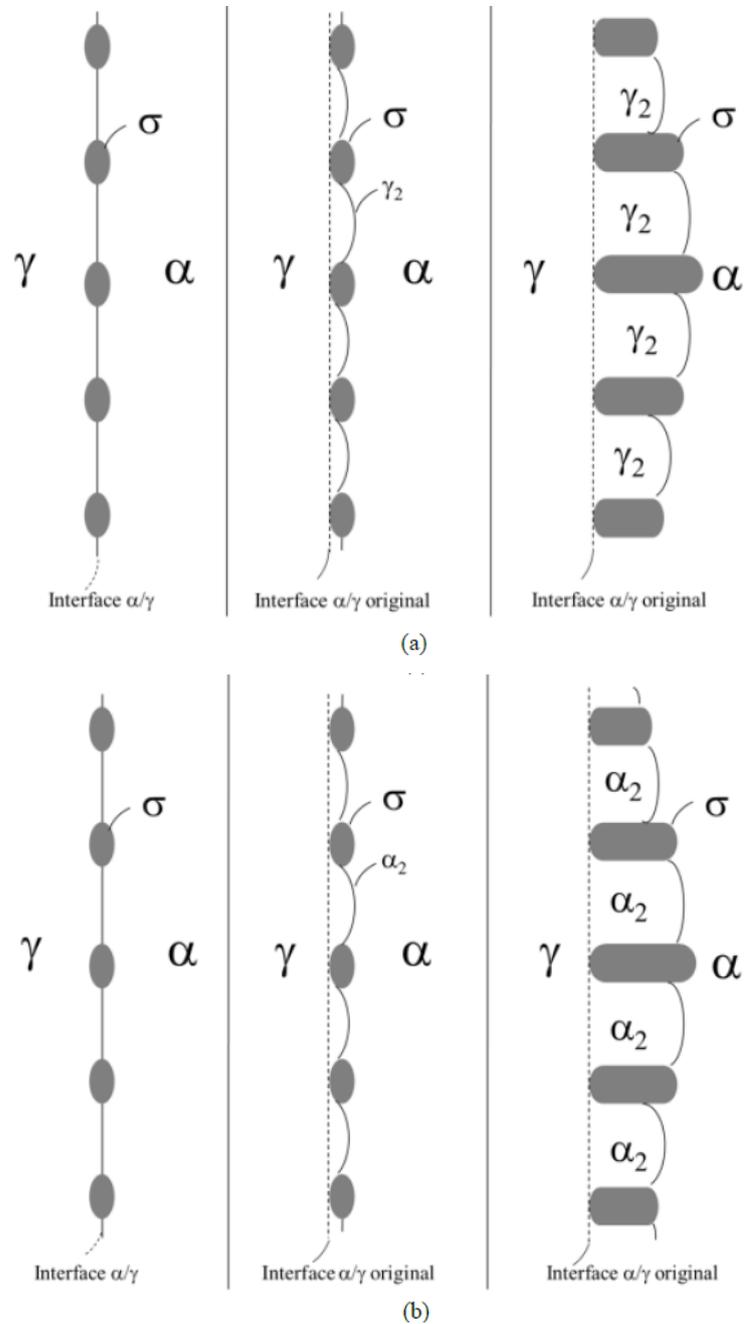


Fonte: Autor adaptado de Pohl, Storz, Glogowski, 2007, p. 68

Ainda segundo Pohl, Storz e Glogowski (2007), a morfologia observada na Figura 8 (a) é resultante de um baixo número de núcleos e a uma elevada taxa de difusão que ocorre a 950°C, já a morfologia da microestrutura intermediária que pode ser observada na Figura 8 (b) pode ser justificada pela menor taxa de difusão existente a essa temperatura quando comparada com a temperatura de 950°C e maior número de núcleos de formação de fase sigma. Finalmente, a microestrutura mostrada na Figura 8 (c) ocorre dessa forma devido a precipitação descontínua associada, em virtude do grande número de núcleos existentes no início da formação da fase sigma somado à baixa taxa de difusão, o que leva a supersaturação pontual e a uma elevada densidade de núcleos de precipitação.

A morfologia coral mostrada na Figura 8 que segundo Pohl, Storz e Glogowski (2007) é proveniente do fenômeno de precipitação descontínua, pode ser confundida com a estrutura lamelar da decomposição eutetóide da ferrita. Dessa forma, apresenta-se a Figura 9 de forma a mostrar estes dois mecanismos diferentes de formação da fase sigma.

Figura 9 – Sequência de formação da fase sigma em: (a) decomposição eutetóide da ferrita para a formação de sigma e (b) precipitação descontínua de sigma.



Fonte: Dos Santos, 2013, p.46.

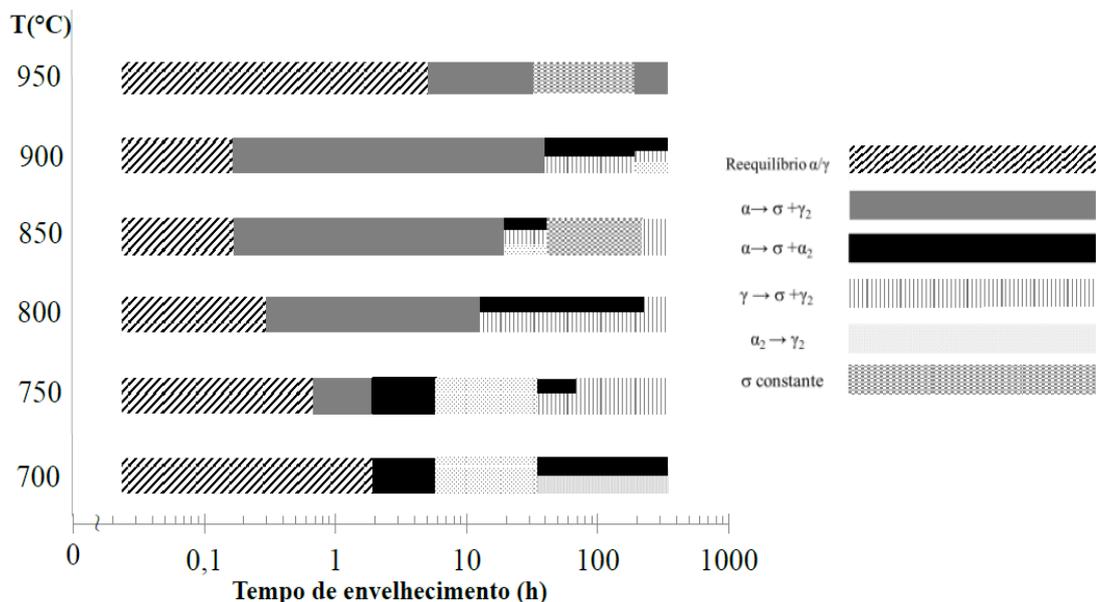
Conforme é mostrado na Figura 9 (a), na decomposição eutetóide ocorre a nucleação de duas fases a partir da ferrita, na interface ferrita/austenita, sendo que também poderia ocorrer a partir do contorno de grão ferrita/ferrita. Na precipitação descontínua, a formação da fase sigma acontece a partir do contorno de grão ferrita/ferrita ou da interface ferrita/austenita, pois a fase

sigma que é tetragonal apresentará maior coerência com a ferrita do que com a austenita. Estes dois mecanismos podem ocorrer simultaneamente no aço inoxidável dúplex (DOS SANTOS, 2013).

Nilsson (1992) e Magnabosco (2009) também mostram que, particularmente entre 600°C e 950°C, pode ocorrer a formação de fase sigma por três mecanismos distintos. Estes mecanismos possibilitam a formação de sigma como produto da decomposição eutetóide da ferrita original (gerando também austenita secundária) ou através de nucleação e crescimento a partir da ferrita original, e finalmente a partir da austenita presente, após o total consumo da ferrita, sendo que a nucleação de fase sigma ocorre preferencialmente de forma heterogênea nas interfaces ferrita-austenita, e é comum o total consumo da ferrita presente para a formação de fase sigma.

Dos Santos (2013) através de observações realizadas em experimentos utilizando aço SAF 2205, sugere um gráfico relacionando os mecanismos de formação de fase sigma com a temperatura e com o tempo de envelhecimento. Na Figura 10 é ilustrado este gráfico.

Figura 10- Mecanismo de formação de fase sigma em função da temperatura e do tempo para temperaturas entre 700 e 950°C.



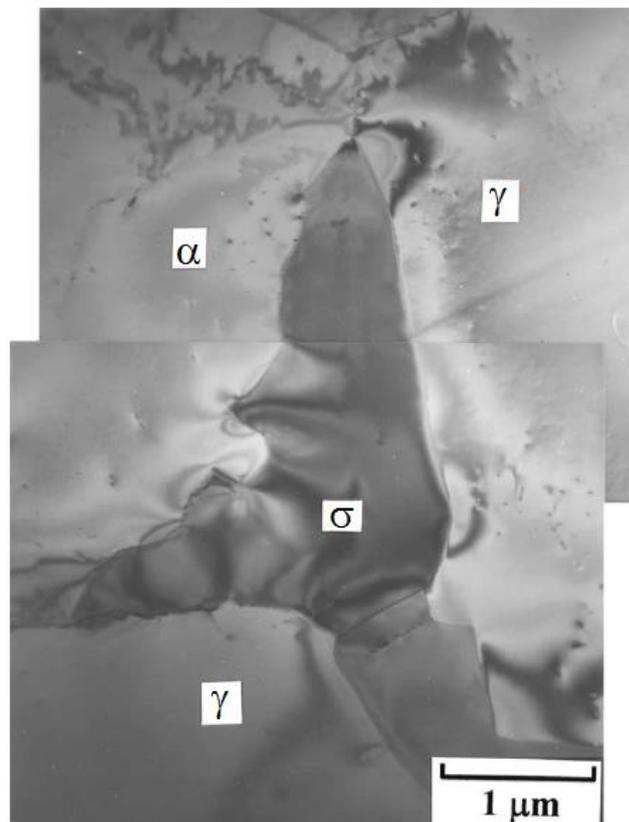
Fonte: Dos Santos (2013), p. 264

Dos Santos (2013) também mostra que nas temperaturas de 700 e 750°C a formação de fase sigma ocorre por precipitação descontínua a partir da ferrita. Já para temperaturas acima de 800°C podem ocorrer por mecanismos distintos na qual o principal mecanismo de

precipitação de fase sigma é a decomposição eutetóide da ferrita que ocorre nas interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita.

Chen, Weng e Yang (2002) mostraram que a fase sigma precipita preferencialmente nas interfaces de ferrita/austenita e cresce em direção da ferrita para temperaturas de envelhecimento entre 875 e 900°C. Na Figura 11 é possível verificar a fase sigma formada na interface ferrita/austenita.

Figura 11- Imagem obtida utilizando o microscópio eletrônico de transmissão mostrando a fase sigma na interface ferrita/austenita.

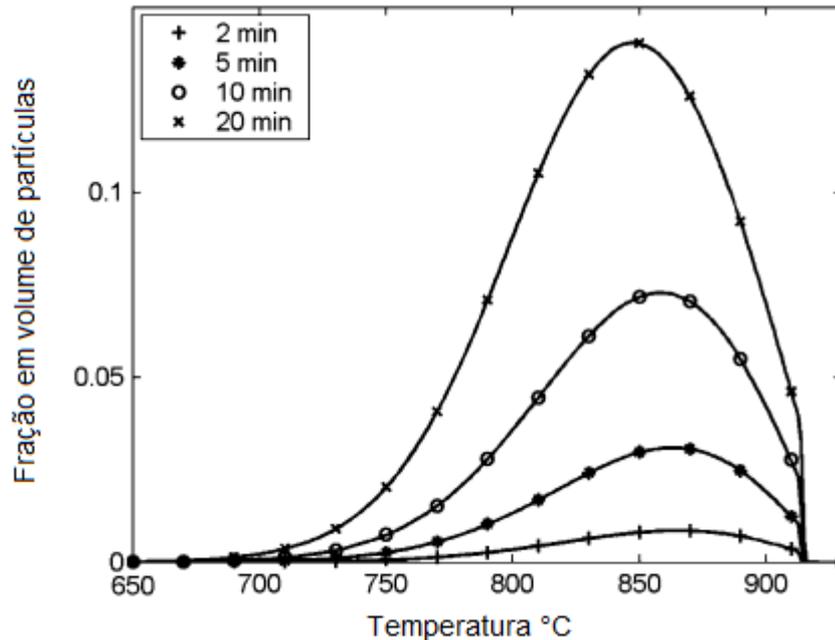


Fonte: Autor; adaptado de Chen, Weng e Yang, 2002.

Sieurin e Sandström (2006) conduzindo experimentos usando como referência um aço inoxidável SAF 2205 verificaram que a máxima temperatura em que sigma foi encontrada em equilíbrio com a ferrita foi a 930°C. Foi observado também que a menor temperatura de precipitação de fase sigma foi 650°C. Este experimento foi realizado em diferentes tempos de tratamento isotérmico e posterior resfriamento contínuo. Na Figura 12 é possível observar as

diferentes frações de sigma formadas em diferentes tempos de envelhecimento em diferentes temperaturas.

Figura 12 - Fração em volume de ferrita em função da temperatura.



Fonte: Autor; adaptado de Sieurin e Sandström, 2006.

Conforme é possível verificar na Figura 12 e é reportado por Sieurin e Sandström (2006), a maior precipitação de fase sigma ocorre em torno de 850°C. Os autores também observam formação de fase sigma entre 2 e 20 minutos a 900°C. Entretanto Dos Santos (2013), estudando o mesmo aço, mostrou a formação de fase sigma durante o envelhecimento a 950°C apenas após 40 minutos, tempo de tratamento não estudado por Sieurin e Sandström (2006).

Uma vez que a fase sigma se forma preferencialmente nas regiões de interface, a quantidade de interfaces é um dos fatores que afeta não apenas a formação de sigma, mas também outras fases que se formam preferencialmente na interface, pois esta região, além de ter uma alta energia livre associada, tem maior taxa de difusão dos elementos formadores da fase sigma. Tendo em vista que esta fase se forma em diferentes tipos de aços inoxidáveis, uma vez que é composta por elementos comuns a diferentes classes desse tipo de aço, alguns autores estudaram a influência de quantidade de interfaces na formação de sigma (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Sourmail e Bhadeshia (2003) realizando estudo nos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 300, reportam que apesar da força motriz ter efeito na nucleação de fase sigma, a

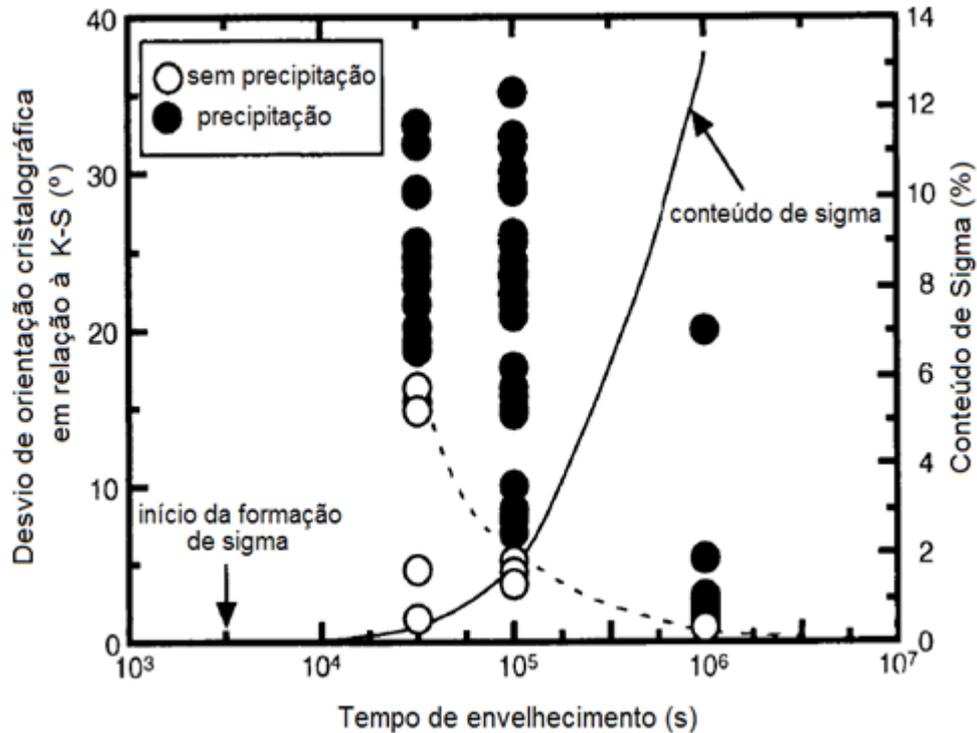
redução do tamanho de grão, bem como qualquer outro parâmetro que pode resultar num aumento de sítios de nucleação de fase sigma, tem uma influência maior do que a força motriz na nucleação desta fase.

Schwind et al (2000) estudando aços inoxidáveis austeníticos verificaram que tanto o tamanho de grão, medida indireta de número de contornos uma vez que quanto maior o tamanho de grão menor o número de contornos, quanto a forma do grão, podem gerar um aumento na precipitação da fase sigma. Também mostram que a forma dos grãos tem uma influência maior sobre esta precipitação do que o tamanho dos grãos da matriz.

Sato e Kokawa (1999), estudando a influência da coerência entre a interface ferrita/austenita em um aço inoxidável da classe dúplex, verificaram que existe uma relação entre esta coerência e a precipitação de fase sigma. No estudo, os autores soldaram chapas de aço inoxidável sem metal de adição usando solda gas tungsten arc welding (GTAW) que posteriormente foram submetidas ao tratamento de envelhecimento a 827°C (1100K) em diferentes tempos. A orientação cristalográfica foi medida através de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) usando como padrão a relação de Kurdjumov-Sachs (K-S), medindo-se o desvio das orientações cristalográficas encontradas nas amostras em relação ao padrão. Como a relação de K-S é especificada quando  $\{110\}$ ferrita// $\{111\}$ austenita e  $\langle 111 \rangle$ ferrita// $\langle 110 \rangle$ austenita, um desvio em relação a ela significa maior desorientação cristalográfica (VERBEKEN; BARBÉ; RAABE, 2009).

Em seus estudos, Sato e Kokawa (1999) verificaram que quanto maior o desvio da orientação cristalográfica em relação à relação de K-S, maior a precipitação da fase sigma, conforme é possível verificar na Figura 13.

Figura 13 – Efeito do tempo de envelhecimento e desvio de orientação cristalográfica em relação à K-S



Fonte: Autor adaptado de Sato e Kokawa, 1999

### 2.1.3 Fase Chi

A fase chi ( $\chi$ ) é uma fase de estrutura cúbica de corpo centrado que apresenta uma variedade de composição estequiométrica variando de  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$  a  $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_3\text{Ti}_7$ . Também pode apresentar uma variação estequiométrica sem molibdênio geralmente com a composição de  $\text{Fe}_{35}\text{Ni}_3\text{Cr}_{13}\text{Ti}_{17}$ . Justamente por ser composta basicamente por ferro, cromo, molibdênio e/ou titânio, esta fase ocorre somente em sistemas que contenham Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Ti-Mo, ou Fe-Cr-Ni-Ti. (KASHIWAR et al., 2012). Apesar de ser uma fase deletéria assim como a fase sigma, a fase chi é menos estudada do que a fase sigma por se formar em menor quantidade (ESCRIBA et al., 2009). Ainda comparando a fase chi com a fase sigma, a fase chi é mais rica em molibdênio e mais pobre em cromo quando comparada com a fase sigma, tanto que a presença dessa fase em aços inoxidáveis duplex está condicionada a presença de teores de molibdênio de pelo menos 2% (PADILHA; PLAUT, 2009). Ocasionalmente esta fase pode se formar a partir de carbonetos do tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  que se dissolvem após o tratamento de envelhecimento (REDJAÏMIA; PROULT; DONNADIEU; MORNIROLI, 2004).

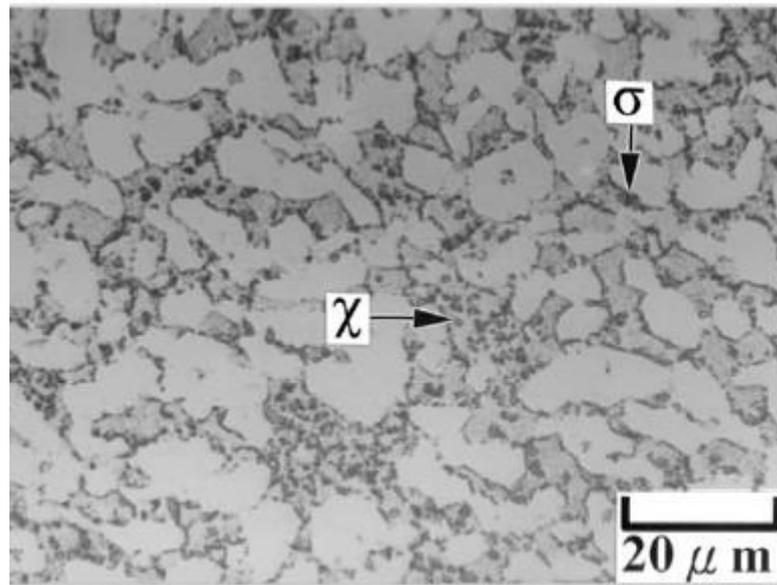
Esta fase pode ser considerada como uma estrutura típica  $\alpha$ -Mn, isto é, apresenta 58 átomos por célula unitária, na qual o molibdênio ocupa o maior sítio atômico e os átomos de cromo se localizam no maior sítio atômico remanescente após a ocupação do molibdênio. (REDJAÏMIA; PROULT; DONNADIEU; MORNIROLI, 2004).

Geralmente, a fase  $\chi$  se forma entre 700 a 900°C, em uma quantidade menor do que a fase sigma. (GOLDSCHMIDT, 1967)

Assim como a fase sigma, sua formação ocorre frequentemente em interfaces austenita/ferrita, ferrita/ferrita e cresce avançando em direção da ferrita, uma vez que os elementos que compõem esta fase são formadores de ferrita e tem maior taxa de difusão nesta fase (GUNN, 2003). Também pode nuclear em maclas (REDJAÏMIA; PROULT; DONNADIEU; MORNIROLI, 2004).

Chen, Weng e Yang (2002) mostraram em experimentos com um aço inoxidável dúplex SAF 2205 envelhecido a 650°C durante 16 e 32 horas, que a fase chi precipita preferencialmente nas interfaces de ferrita/austenita e dentro do grão de ferrita, conforme é observado na Figura 14. Esta fase cresce na direção da ferrita, uma vez que a fase chi é cúbica com parâmetro de rede  $a=8,92 \text{ \AA}$  que é aproximadamente 3 vezes o valor do parâmetro de rede da ferrita que está entre 2,86 a 2,88  $\text{\AA}$ . Entretanto cabe salientar que a técnica de microscopia óptica não é ideal para diferenciação do que é fase sigma e chi, uma vez que é muito difícil diferenciar estas fases através desta técnica, diferentemente da utilização da técnica de microscopia eletrônica de varredura. Esta última técnica é usada para obter imagens de elétrons retroespalhados (BSC), que permite uma diferenciação de fase chi e fase sigma mais eficiente (DOS, SANTOS, 2013), uma vez que a fase chi, por ser mais rica em molibdênio que a fase sigma, aparecerá em tons mais claros que a sigma nas imagens BSC.

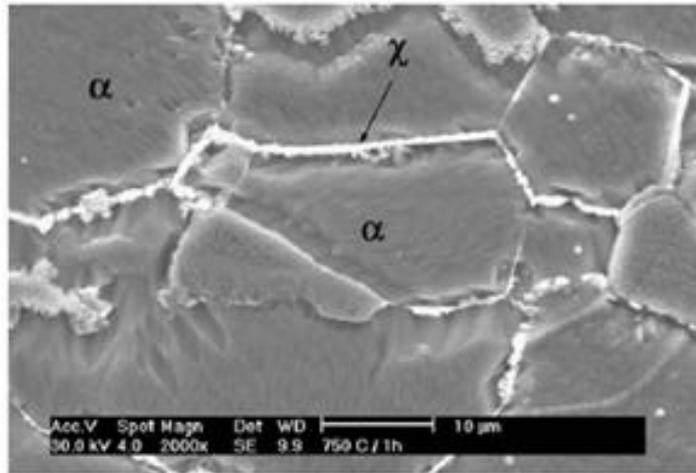
Figura 14 – Micrografia mostrando a fase chi formada dentro do grão de ferrita



Fonte: Autor adaptado de Chen, Weng e Yang, 2002

Segundo Escriba et al (2009) em estudo realizado com a mesma classificação de aço utilizada neste trabalho, a formação de fase chi ocorre antes da formação da fase sigma para o tratamento de solubilização a 1050°C por trinta minutos seguido do tratamento de envelhecimento a 700°C por 2 e 4 horas e para o tratamento de solubilização nas mesmas condições supracitadas e seguido do tratamento de envelhecimento a 750°C por 1, 2, 4, e 8 horas. Este estudo também mostra que a fase chi se forma preferencialmente nas interfaces ferrita/ferrita. Na Figura 15 é possível verificar a presença de fase chi nas interfaces ferrita/ferrita.

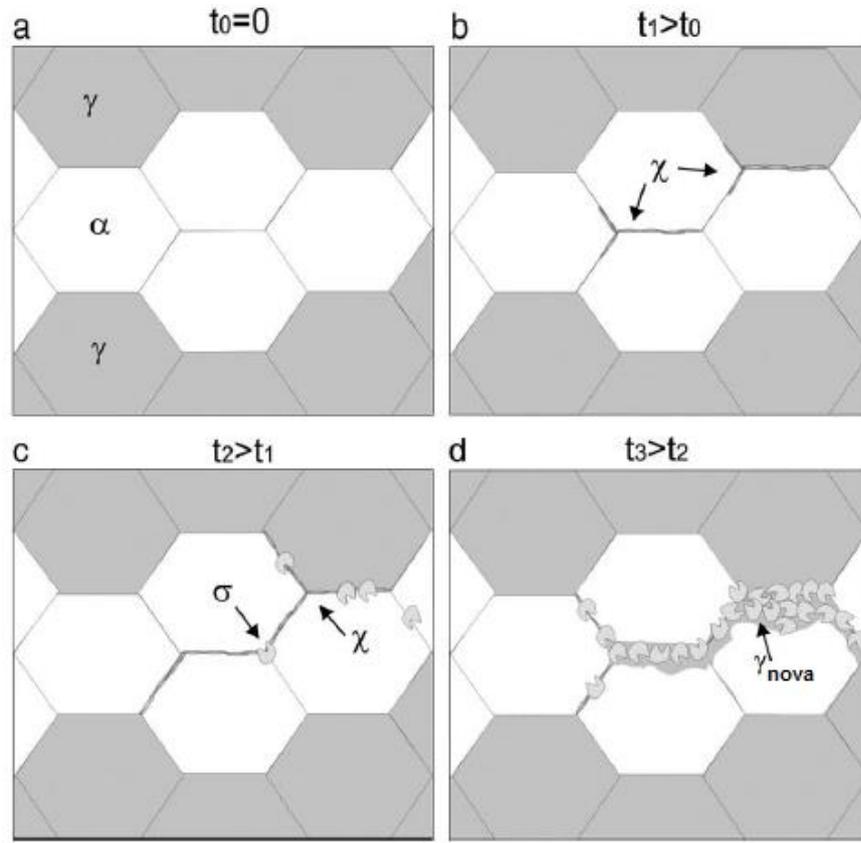
Figura 15. Fase chi entre grão de ferrita.



Fonte: Escriba et al, (2009)

Ainda segundo Escriba et al (2009), após determinado tempo, a fase chi diminui em virtude do seu consumo para a formação de fase sigma, conforme é ilustrado na Figura 16, onde no  $t=0$  em a é possível verificar a estrutura dúplex, apenas com austenita e ferrita, a medida que o tempo de envelhecimento avança, a fase chi é nucleada e cresce nas interfaces de grão ferrita/ferrita e ferrita/austenita conforme mostra a Figura 16 (b), Já na Figura 16 (c) é possível verificar a formação de fase sigma em pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita e em interfaces ferrita/austenita e ferrita/ferrita. Finalmente em Figura 16 (d), é possível identificar, fase chi, fase sigma e austenita, produto da transformação eutetóide da ferrita ou da desestabilização da ferrita empobrecida em cromo e molibdênio.

Figura 16 - Fase chi entre grão de ferrita.



Fonte: Autor; adaptado de Escriba et al, (2009)

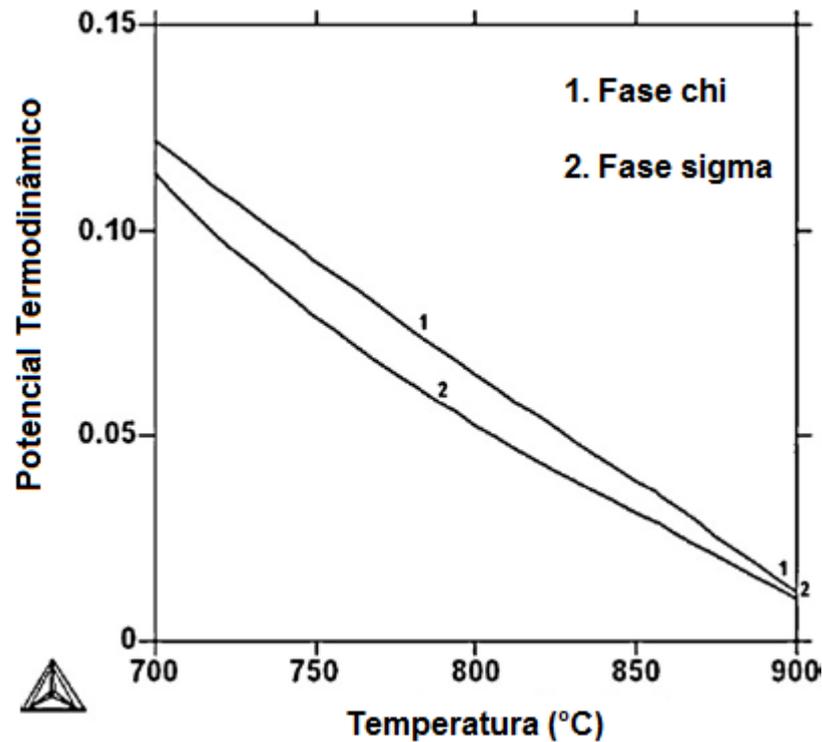
Entretanto, Dos Santos (2013) ao estudar diferentes tempos de envelhecimento para o mesmo aço em questão (SAF 2205), mostrou a formação de fase sigma anterior à formação de fase chi para as temperaturas de 750, 800, 850 e 900°C. Neste estudo o aço foi solubilizado a 1175°C por 30 minutos seguido de resfriamento em água e após o tratamento de solubilização foi realizado o tratamento de envelhecimento nas temperaturas de 700, 750, 800, 850, 900 e 950°C em tempos variando entre 1 minuto a 360 horas seguido também de resfriamento em água. Ainda foi mostrado que para o envelhecimento a temperatura de 950°C não foi registrada a formação de fase chi. Para a temperatura de 700°C, o tamanho das partículas intermetálicas formadas no primeiro tempo de tratamento, 1 hora no caso, impossibilitou a análise de composição química por espectroscopia de energia dispersiva, pois por serem muito pequenas, poderiam sofrer influência da composição química da matriz durante a análise, logo para esta temperatura, não foi possível distinguir qual fase intermetálica se formou primeiro, se fora a fase sigma ou a fase chi.

He et al (2010) durante o estudo do aço inoxidável duplex SAF 2205 solubilizado durante 30 minutos a 1100°C e envelhecido nas temperaturas entre 700 e 1050°C com tempos

variando entre 5 minutos, 30 minutos 1 e 2 horas, mostra apenas a formação de fase chi para a temperatura de 700°C após 2 horas de envelhecimento. Este estudo mostra também a formação de fases chi e sigma após 30 minutos de envelhecimento a 750°C e apenas a presença de fase sigma após 5 minutos de envelhecimento a 850°C, temperatura de envelhecimento na qual a fase chi foi observada apenas após 1 hora de tratamento térmico. Desta forma é possível verificar que a formação de fase chi anterior a fase sigma possivelmente depende da temperatura de envelhecimento em questão, sendo que, para temperatura de envelhecimento entre 800 e 900°C, observa-se que a formação de fase sigma ocorre anterior a formação de fase chi, ao passo que para temperatura de envelhecimento a 750°C, pode ocorrer a formação de fase sigma anterior a formação de fase chi, conforme observado por Dos Santos (2013). Também se pode observar a formação de fase chi e fase sigma simultaneamente, como mostra o estudo de He et al (2010) e ainda formação de fase chi anterior a fase sigma segundo Escriba et al (2009). Para temperatura de envelhecimento a 700°C, os estudos de He et al (2010) e Escriba et al (2009) mostram a formação de fase chi anterior a formação de fase sigma. Nota-se que não existe uma repetibilidade experimental sobre a formação de fase chi na temperatura de 750°C.

Este fenômeno observado na temperatura de envelhecimento de 750°C pode ser melhor compreendido realizando simulações no software Thermo-Calc<sup>®</sup>. He et al (2010) informam que utilizando simulações neste software, é possível obter a informação que a formação de fase chi possui um potencial termodinâmico de formação maior do que a fase sigma nas temperaturas entre 700 e 900°C conforme pode ser observado na Figura 17, porém a fase sigma pode aparecer antes em virtude a sua alta taxa de crescimento a temperaturas maiores.

Figura 17 - Potencial termodinâmico para as fases chi e sigma calculado pelo Thermo-Calc®



Fonte Autor; adaptado de He et al (2010).

Segundo Nilsson et al (1996), a precipitação da fase chi ocorre nos estágios iniciais de envelhecimento, tendendo a desaparecer depois em detrimento da formação de fase sigma para tempos maiores de envelhecimento.

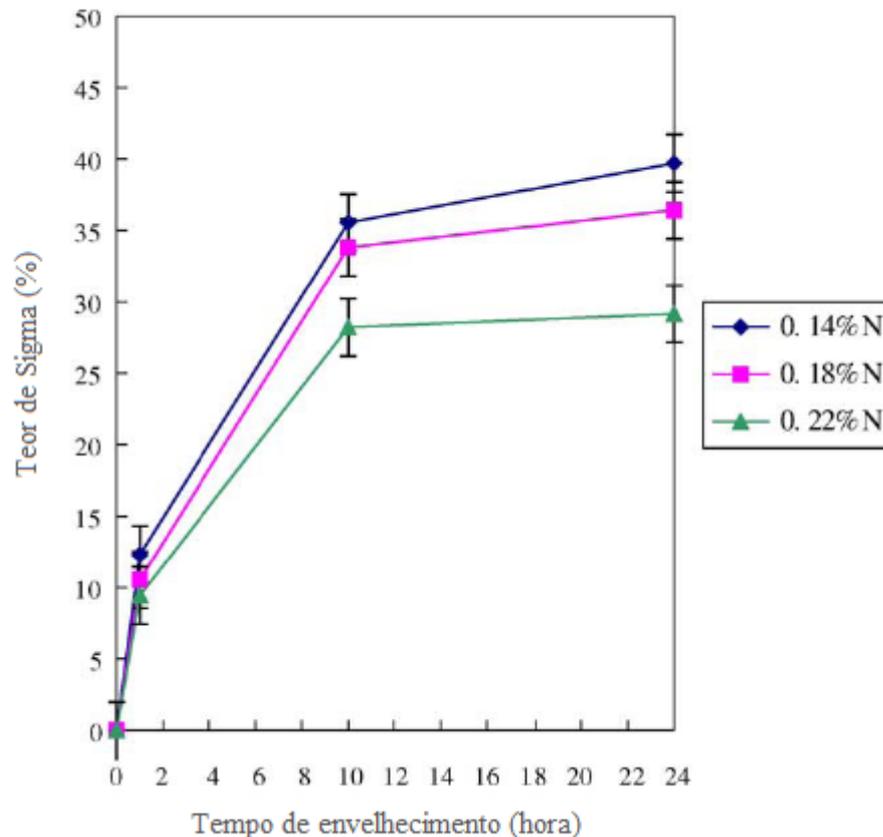
#### 2.1.4 Nitreto de Cromo

O nitrogênio é adicionado aos aços inoxidáveis dúplex para promover o aumento do limite de escoamento e aumento da corrosão por pite, além disso, a adição de nitrogênio nos aços inoxidáveis dúplex estabiliza a austenita, causando atraso na formação de fases deletérias, principalmente na formação de fase sigma, chi e alfa linha, porém para isso o nitrogênio deve se apresentar em solução sólida, e não precipitado na forma de nitreto de cromo (KNYAZEVA; POHL, 2013).

Huan e Shih (2005) estudaram os efeitos da adição de nitrogênio na formação de fase sigma. Para isso foi utilizado aço SAF 2205 com diferentes teores de nitrogênio, solubilizado a 1100°C por 10 minutos e envelhecido em temperaturas entre 700 a 950°C em tempos de

envelhecimento variando entre 1 a 48 horas. Na Figura 18 é possível observar este efeito para o aço SAF 2205 envelhecido na temperatura de 800°C, mostrando que maiores adições de nitrogênio levam a formação de um menor teor de fase sigma.

Figura 18 - Efeito da adição do nitrogênio na formação de fase sigma.

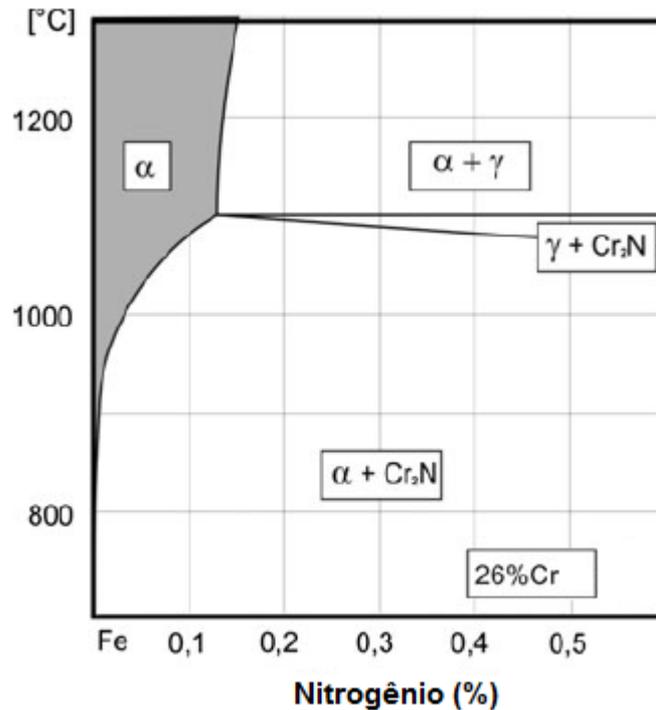


Fonte: Autor adaptado de Huang e Shih, 2005

A solubilidade do nitrogênio aumenta à medida em que o aço inoxidável dúplex apresenta maior teor de cromo, entretanto quanto maior o teor de cromo, maior a probabilidade de se formar nitretos de cromo, que é uma fase deletéria (KNYAZEVA; POHL, 2013).

Para temperaturas acima de 1000°C, a solubilidade do nitrogênio na ferrita tem um aumento significativo, e em temperaturas acima de 1200°C a concentração do nitrogênio na ferrita é tão alta que o nitrogênio não consegue ser mantido em solução sólida mesmo em resfriamento em água gelada. Desta forma, se exposto a temperaturas de solubilização muito acima de 1000°C pode se formar nitretos de cromo no aço inoxidável dúplex (KNYAZEVA; POHL, 2013). Na Figura 19 é possível ver a solubilidade do nitrogênio na ferrita.

Figura 19 - Pseudo-binário do sistema Fe-Cr-Ni com 26% de Cr



Fonte: Autor adaptado de Knyazeva e Pohl, 2013

Ao contrário do CrN que possui estrutura cúbica, o Cr<sub>2</sub>N possui estrutura hexagonal. Os nitretos precipitam preferencialmente em contornos de grão ferrita/ferrita ou interfaces ferrita/austenita. A precipitação do Cr<sub>2</sub>N ocorre entre 550 a 1000°C e a tem a maior cinética nas temperaturas entre 700 a 900°C (RAMIREZ; LIPPOLD; BRANDI, 2003; KNYAZEVA; POHL, 2013).

Nilsson (1992) reporta que os nitretos se formam entre 700 e 900°C, que coincide com a temperatura de maior cinética citada por Ramirez, Lippold e Brandi (2013), no resfriamento a partir da solubilização, mais especificamente em locais onde ocorre supersaturação de nitrogênio na ferrita ou quando envelhecidos termicamente na faixa de temperatura de sua formação.

Segundo Lo, Shek e Lai (2009) a precipitação de Cr<sub>2</sub>N ocorre por precipitação descontínua após tratamentos entre 700 e 1000°C a partir da austenita quando ocorre a supersaturação de nitrogênio na matriz, levando a formação de Cr<sub>2</sub>N e austenita secundária empobrecida em nitrogênio, conforme equação (4).

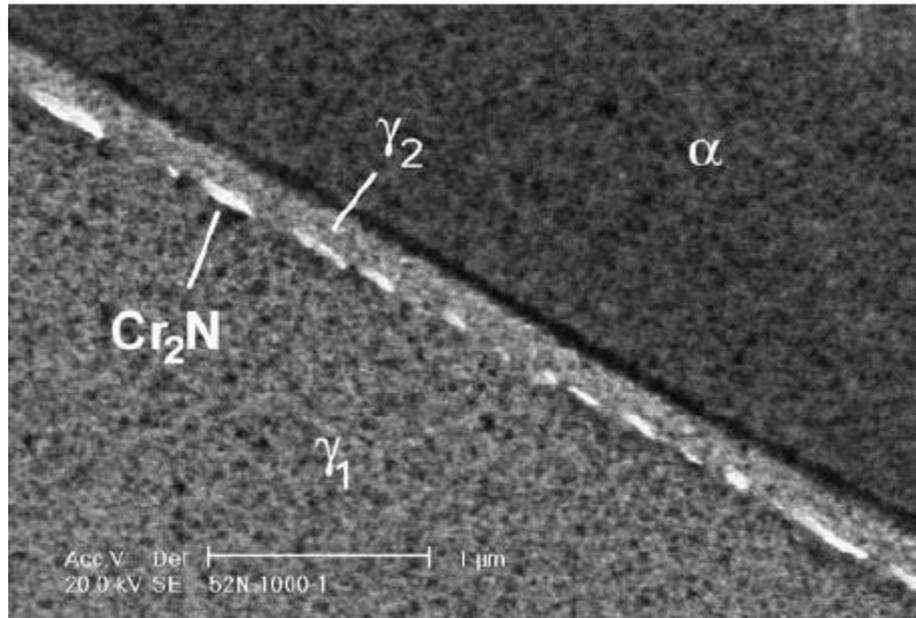


Knutsen, Lang e Basson (2004) reportam que como a fase sigma se forma preferencialmente nas interfaces, esta região se torna rica em cromo, e como a difusão no contorno de grão é maior do que no interior do grão, a migração da frente celular a partir da interface de grãos leva ao crescimento de  $\text{Cr}_2\text{N}$  de forma lamelar. A força motriz para a frente celular se mover em direção a matriz não transformada é a supersaturação do nitrogênio nesta matriz. Desta forma o crescimento de  $\text{Cr}_2\text{N}$  é facilitado tanto pela difusão no contorno de grão quanto pela supersaturação de cromo na matriz.

Em estudos conduzidos por Erikson (1934 *apud* Knyazeva e Pohl, 2013) a quantidade de nitrogênio do  $\text{Cr}_2\text{N}$  está entre 9,3 a 11,9%, logo devido aos altos teores de cromo e nitrogênio, a presença deste tipo de nitreto causa um decréscimo expressivo na resistência a corrosão dos aços inoxidáveis dúplex. Além disso, a presença de nitretos diminui a tenacidade deste tipo de aço.

Ramirez, Lippold e Brandi (2003) estudando 5 tipos diferentes de aço inoxidável dúplex, UNS S32304, UNS S32205, UNS S32550, UNS S32750 e UNS S32760, promoveram um tratamento a  $1350^\circ\text{C}$  usando o equipamento simulador termomecânico GLEEBLE 1500 para obter uma estrutura predominantemente composta por ferrita e promover a obtenção de uma microestrutura similar para todas as classes de aço. Após este tratamento, as amostras foram reaquecidas nas temperaturas de  $900$ ,  $1000$ ,  $1100$  e  $1200^\circ\text{C}$  durante 1 e 10 segundos, também usando o sistema GLEEBLE. Em seguida, as amostras foram reaquecidas múltiplas vezes a  $1200^\circ\text{C}$  por 1 segundo e  $1000^\circ\text{C}$  por 1 segundo. A caracterização dessas amostras mostrou que houve a formação de ferrita, austenita, austenita secundária logo após o contorno de grão de austenita original e precipitação de nitreto em regiões livres de austenita. A formação de nitretos em regiões livres de austenita ocorreu em virtude da competição entre nucleação de austenita e nitreto resultante da supersaturação de nitrogênio na ferrita após aquecimento acima de  $1100^\circ\text{C}$  seguido de resfriamento brusco. Utilizando a técnica de espectroscopia de raio X por energia dispersiva, os autores verificaram que os nitretos formados eram ricos em Fe, V, Mo e Cr. Após caracterização no microscópio eletrônico de transmissão, foi encontrado principalmente  $\text{Cr}_2\text{N}$  nas amostras, que mostrou semi-coerência com a ferrita e se apresentou tanto na forma cilíndrica, quanto na forma cilíndrica com bifurcação nos seus dois extremos. Também foi observado que a maioria dos nitretos precipita intergranularmente nos contornos ferrita/ferrita e ferrita/austenita. Na Figura 20 é possível observar a formação do  $\text{Cr}_2\text{N}$  na interface ferrita/austenita.

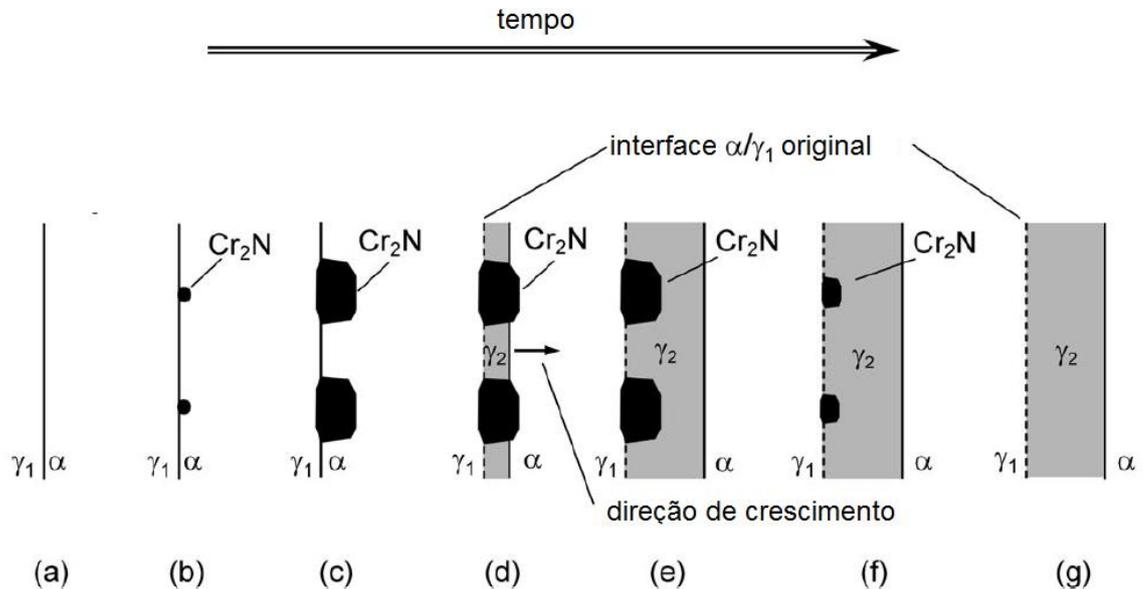
Figura 20 – Nitreto e cromo formado na interface ferrita/austenita no aço UNS S32550



Fonte: Autor adaptado de Ramirez, Lippold e Brandi, 2003.

Diante da análise da caracterização das amostras obtidas em seus estudos, Ramirez, Lippold e Brandi (2003), propõem um modelo de formação de nitretos intergranular e austenita secundária, conforme é possível verificar na Figura 21.

Figura 21-Modelo de formação de nitretos e austenita secundária na interface austenita/ferrita original

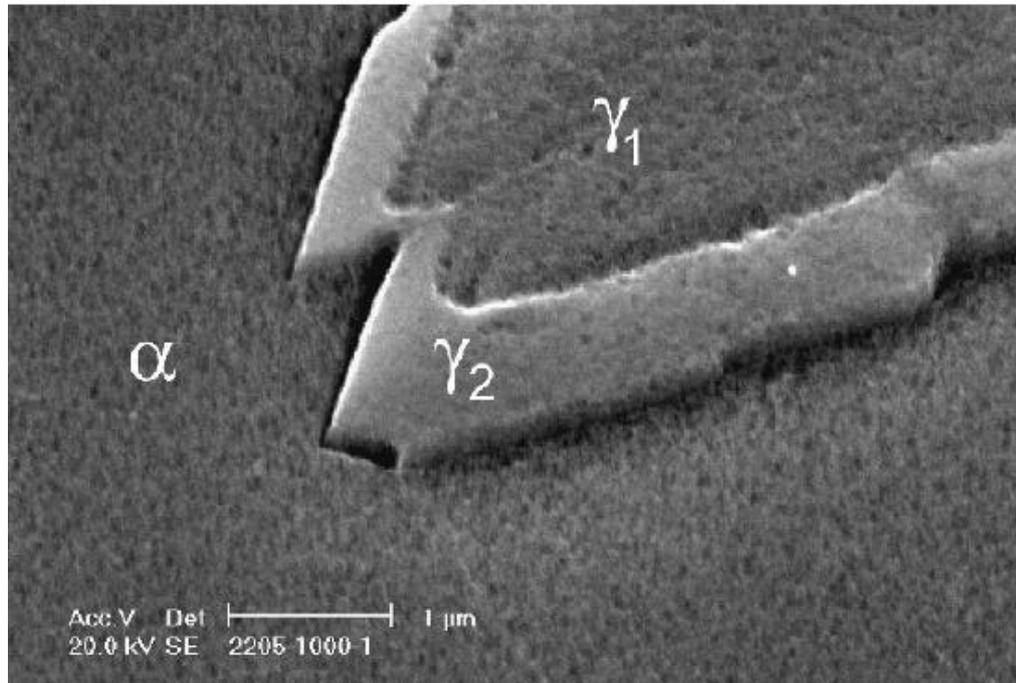


Fonte: Autor adaptado de Ramirez, Lippold e Brandi, 2003

É possível verificar a interface de austenita original e ferrita (Figura 21 – a), onde ocorre a precipitação de nitretos (Figura 21 - b) que crescem avançando em direção à ferrita (Figura 21 - c); neste ponto a maior parte do nitrogênio utilizado para o crescimento desta fase vem da ferrita supersaturada neste elemento. O processo de precipitação e crescimento do nitreto ainda utiliza cromo proveniente da ferrita, fazendo com que esta se torne enriquecida em níquel e cobre (estabilizadores de austenita). Logo a ferrita adjacente ao nitreto em formação e crescimento torna-se rica em elementos gamagênicos e pobre em elementos alfa gênicos, gerando uma situação favorável à formação de austenita secundária (Figura 21 - d). A austenita secundária formada em decorrência da formação dos nitretos cresce, deixando a interface de austenita original e ferrita para trás (Figura 21 – d, e). Para longos tempos de envelhecimento, os nitretos deixados para trás começam a se dissolver na austenita secundária (Figura 21 - f), que comparada a austenita original, é pobre em nitrogênio, já que se formou da ferrita. Como o nitrogênio tem alta solubilidade na austenita, a taxa de dissolução dos nitretos é controlada pela difusão do Cr, V e Mo. Após determinado tempo de envelhecimento, os nitretos se dissolvem totalmente (Figura 21 - g) (RAMIREZ, LIPPOLD; BRANDI, 2003). A Figura 22 mostra uma micrografia representativa da Figura 21 – g, permitindo uma melhor visualização do modelo

descrito, na qual, após a dissolução total dos nitretos, a microestrutura apenas apresenta ferrita, austenita e austenita secundária.

Figura 22 – Austenita secundária na interface ferrita/austenita no aço UNS S32550.



Fonte: Autor adaptado de Ramirez, Lippold e Brandi, 2003

## 2.2 Cinética de formação de fase sigma

O progresso de uma transformação de fase pode ser representado traçando-se a fração em volume de uma determinada fase ( $f$ ) em função do tempo ( $t$ ) e da temperatura ( $T$ ), ou seja, utilizando diagramas TTT. (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Segundo Porter, Easterling e Sherif (2009), além do tempo e da temperatura, a taxa de nucleação, a taxa de crescimento, a distribuição de sítios de nucleação e densidade destes sítios, a sobreposição de campos de difusão de volumes transformados e o impacto dos volumes adjacentes transformados também influenciam na cinética de formação de fases.

Magnabosco (2009) reporta que a formação de fase sigma nos aços inoxidáveis dúplex pode ser representada pela equação de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) mostrada na equação (5).

$$f = 1 - \exp(-kt^n) \quad (5)$$

Na equação (5)  $n$  é um expoente numérico que pode variar entre aproximadamente 1 a 4, os valores de  $n$ , bem como a relação entre os mecanismos de  $n$  e os mecanismos de formação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Valores do expoente  $n$ .

	<b>Condições</b>	<b>n</b>
<b>Precipitação descontínua, reações eutetóides, crescimento controlado por interface</b>	Taxa de nucleação crescente	$>4$
	Taxa de nucleação constante	4
	Taxa de nucleação decrescente	3-4
	Taxa de nucleação nula (saturação dos sítios de nucleação)	3
	Nucleação após saturação no ponto triplo	2
	Nucleação em contorno de grão após saturação	1
<b>Crescimento controlado por difusão</b>	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com taxa de nucleação crescente.	$>2 \frac{1}{2}$
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com taxa de nucleação constante.	$2 \frac{1}{2}$
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com diminuição na taxa de nucleação	$1 \frac{1}{2} - 2 \frac{1}{2}$
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação nula	$1 \frac{1}{2}$
	Crescimento de partículas com volume inicial apreciável	$1 - 1 \frac{1}{2}$
	Espessamento de placas grandes	$\frac{1}{2}$
	Precipitação em discordâncias	$\sim 2/3$

Fonte: Christian, 2002.

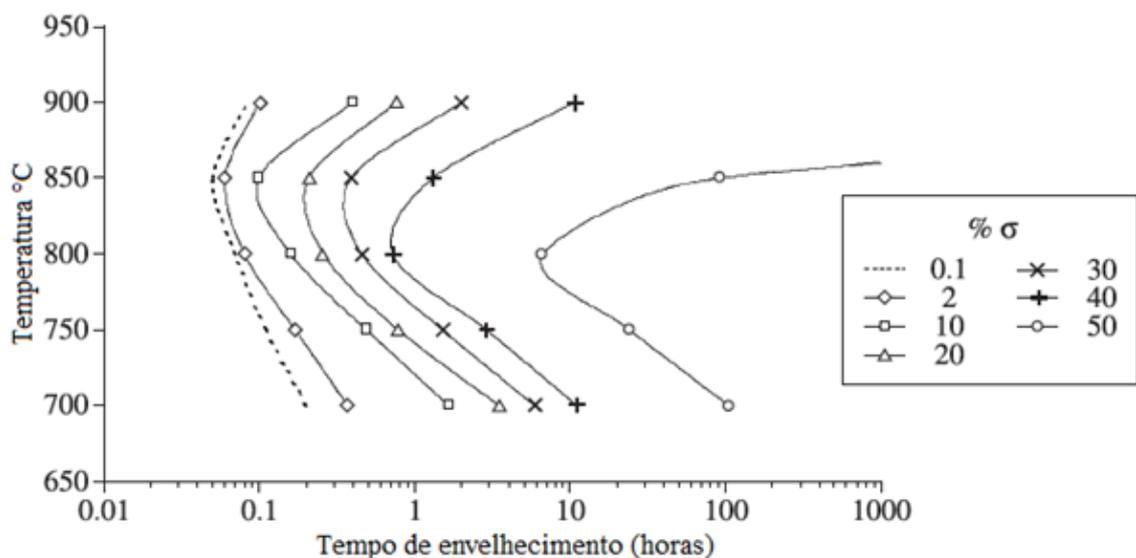
Para crescimento controlado por difusão, não havendo alteração no mecanismo de nucleação  $n$  é independente da temperatura e assume valores entre 0,5 a 2,5, podendo ser

maiores do que 2,5, para o caso de crescimento a partir de pequenas dimensões e com taxa de nucleação crescente. A variável  $t$  representa um período de tempo,  $f$  é a fração da fase formada ( $0 < f < 1$ ) e o valor de  $k$  depende da nucleação e taxa de crescimento e também da temperatura. Na equação 6 é mostrado como o valor  $k$  pode ser calculado (MAGNABOSCO, 2009; PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009), onde  $T$  é a temperatura, e  $k_0$  é uma constante pré-exponencial,  $Q_\sigma$  é a energia de ativação de formação, que inclui tanto a força motriz para nucleação quanto para crescimento da fase sigma e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Q_\sigma}{R.T}\right) \quad (6)$$

Magnabosco (2009) estudando o aço SAF 2205, solubilizado na temperatura de  $1120^\circ\text{C}$  por 30 minutos e envelhecido nas temperaturas de  $700$ ,  $750$ ,  $800$ ,  $850$  e  $900^\circ\text{C}$  em tempos de até 1032 horas conseguiu traçar uma curva de temperatura, tempo, precipitação (TTP) para a fase sigma entre  $700$  e  $900^\circ\text{C}$  extrapolando matematicamente os valores encontrados de fração de fase sigma para os diferentes tempos e temperaturas de tratamento. Esta curva pode ser encontrada na Figura 23, onde é possível observar que cinética mais acelerada de formação de sigma ocorre a  $850^\circ\text{C}$ .

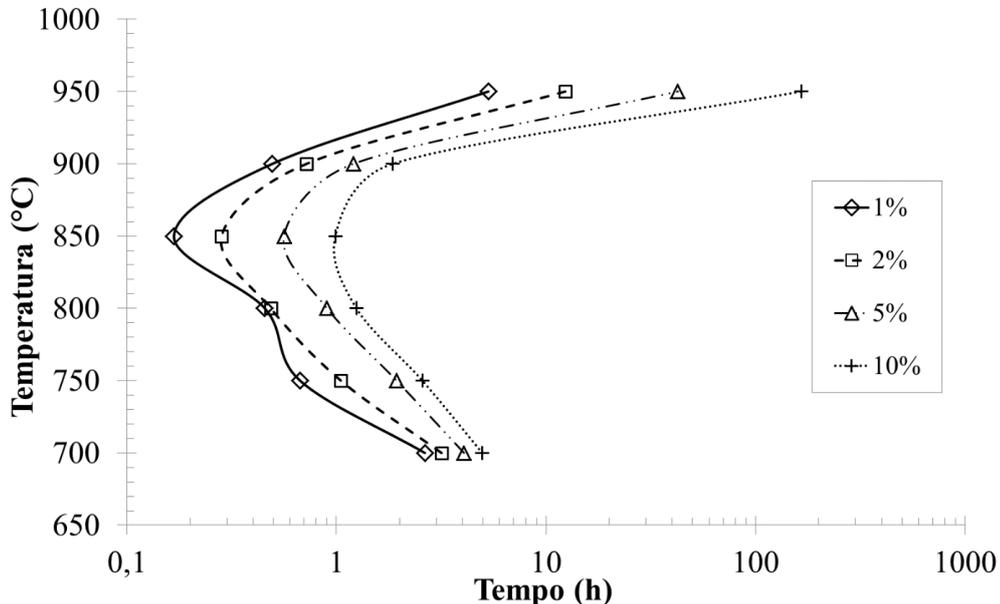
Figura 23 - Diagrama TTP para fase sigma entre  $700$  e  $900^\circ\text{C}$ .



Fonte: Autor adaptado de Magnabosco, 2009.

Dos Santos (2013) realizando experimentos com o aço SAF 2205, solubilizado a 1175°C por 30 minutos seguido de resfriamento em água e envelhecido nas temperaturas de 700, 750, 800, 850, 900 e 950°C em tempos variando entre 1 minuto a 360 horas seguidos também com resfriamento em água, a exemplo de Magnabosco (2009) também observou que a cinética de formação de fase sigma é maior a 850°C. Dos Santos (2013) também observa que a fração 1% de sigma apresenta uma dupla curva “c” uma com máxima cinética a 850°C e outra a 750°C. A autora atribui este fato à possível ocorrência de dois mecanismos distintos de formação de fase sigma, levando a dois mecanismos cinéticos distintos, uma vez que nas temperaturas entre 700 a 750°C, existe a possibilidade da fase sigma se formar através do mecanismo de precipitação descontínua a partir da ferrita, e para temperaturas entre 800 e 950°C ocorre a formação de fase sigma por decomposição eutetóide da ferrita. No diagrama TTP apresentado na Figura 24 é possível observar esta dupla curva “c” bem como curvas para outras frações de fase sigma.

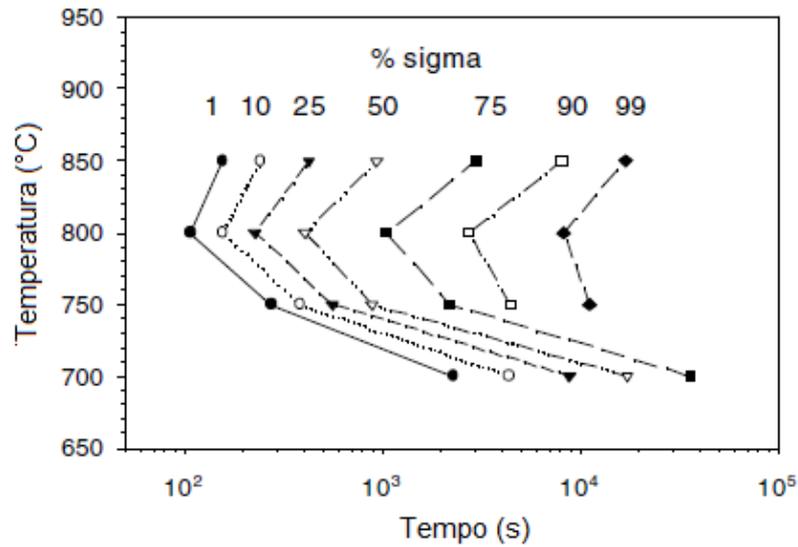
Figura 24- Diagrama TTP de formação de fase sigma para temperaturas entre 700 e 900°C.



Fonte: Dos Santos (2013).

Entretanto, Elmer, Palmer e Specht (2007) estudando o aço SAF 2205 solubilizado a 1065°C por 2,5 horas e envelhecido a temperaturas entre 700 e 850°C até 10 horas, encontraram 800°C como a maior temperatura de cinética de formação, conforme pode ser observado na Figura 25.

Figura 25. Gráfico TTP da fase sigma entre 700 e 800°C.



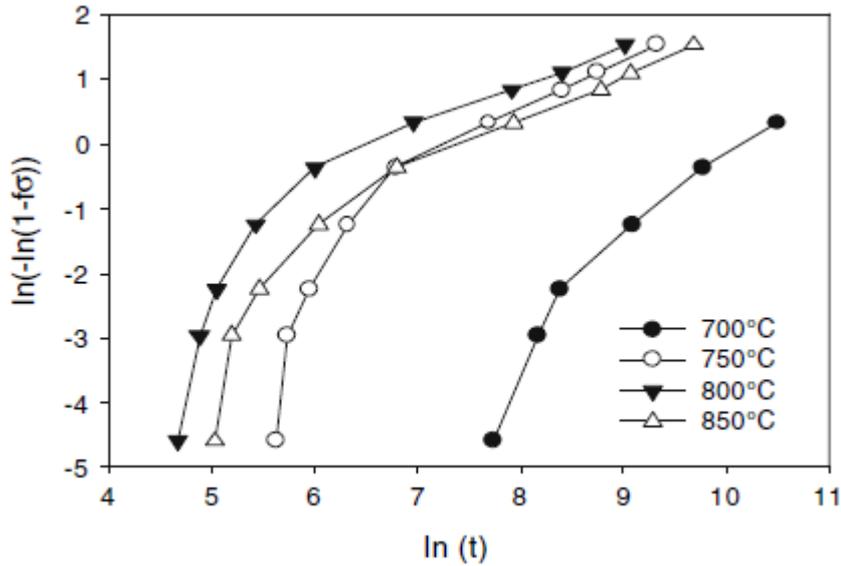
Fonte: Autor adaptado de Elmer, Palmer e Specht, 2007.

Muito provavelmente esta diferença encontrada entre os três autores pode ser atribuída a fatores diversos não citados em seus trabalhos, como tamanho de grão e orientação cristalográfica, tratados em outros trabalhos (SCHWIND et al, 2000; SATO; KOKAWA, 1999). A temperatura de solubilização usada também pode influenciar neste resultado, uma vez que quanto maior a temperatura de solubilização, maior a fração de ferrita e conseqüentemente menores interfaces ferrita/austenita, diminuindo os sítios de nucleação de fase sigma, afetando a temperatura de máxima cinética (GUNN, 2003; NILSSON, 1992).

Elmer, Palmer e Specht (2007) ainda aplicaram a equação de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) a seus resultados experimentais, linearizando-a para obter os valores do expoente  $n$  de forma a descobrir o mecanismo de formação (Figura 26). A equação KJMA linearizada é apresentada na equação 7.

$$\ln[-\ln(1 - f)] = n \cdot [\ln(t)] + \ln(k) \quad (7)$$

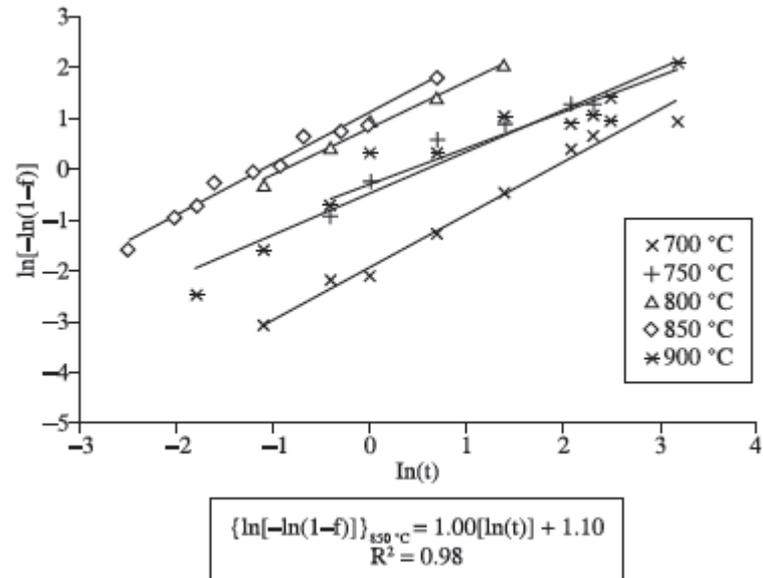
Figura 26- Fração de fase sigma em função do tempo de transformação para cada temperatura de envelhecimento.



Fonte: Autor adaptado de Elmer, Palmer e Specht, 2007.

Os valores de  $n$  encontrados por Elmer, Palmer e Specht (2007) foram 7 para o início da precipitação e 0,75 para o fim, que sugere que o mecanismo de formação está mudando. Já Magnabosco (2009), usando a equação linearizada em seus estudos, como mostrado na Figura 27, encontrou expoente de Avrami  $n=0,915\pm 0,144$ , que é associado a precipitação descontínua, considerando precipitação em contorno de grão.

Figura 27 - Fração de fase sigma em função do tempo de transformação para cada temperatura de envelhecimento.



Fonte: Magnabosco, 2009.

Uma comparação mais detalhada entre os valores de  $n$  encontrados nos primeiros trechos da curva KJMA obtidas por Elmer, Palmer e Specht (2007), Magnabosco (2009) e Dos Santos (2013) é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3- Comparação entre os valores de n encontrados em diferentes trabalhos.

	Temperatura de solubilização (°C)	Temperatura de envelhecimento (°C)	Valor de n encontrado (primeiro trecho)
Elmer et al. (2007)	1065	700	4,7
		750	7,8
		800	6,7
		850	7,0
Magnabosco (2009)	1120	700	1,03
		750	0,71
		800	0,92
		850	1,00
Dos Santos (2013)	1175	700	3,93
		750	1,59
		800	2,46
		850	1,42

Fonte: Elmer, Palmer e Specht (2007); Magnabosco (2009) e Dos Santos (2013).

Conforme se pode verificar na Tabela 3, os valores de n do primeiro trecho encontrados por Elmer, Palmer e Specht (2007) estão todos acima de 4 que, segundo pode ser verificado na Tabela 2, correspondem a taxa de nucleação crescente e mecanismo de nucleação e crescimento controlados por interface. Já Magnabosco (2009) encontrou valores de  $n \approx 1$  para as temperaturas de envelhecimento de 700, 800 e 850°C, que equivale a nucleação em contorno de grão após a saturação e mecanismo de nucleação e crescimento controlados por interface e valor de  $n \approx \frac{2}{3}$  para a temperatura de 750°C de envelhecimento que equivale a precipitação em discordâncias e crescimento controlado por difusão. Finalmente, os valores de n encontrados por Dos Santos (2013) são  $n \approx 4$  para 700°C de envelhecimento, o que equivale a taxa de nucleação constante e mecanismo de nucleação e crescimento controlados por interface,  $n \approx 1$  e  $n \approx 2$  para as temperaturas de 750 e 850°C. Estes valores de n equivalem respectivamente a nucleação em contorno de grão após a saturação e nucleação em ponto triplo ambos com mecanismo de nucleação e crescimento controlados por interface e finalmente  $n \approx 2$  e  $n \approx 3$  para a temperatura de 800°C de envelhecimento, que correspondem a nucleação em ponto triplo e taxa de

nucleação nula (saturação de sítios de nucleação), ambos também com mecanismo de nucleação e crescimento controlados por interface.

Uma vez que  $n$  é função da fração de sigma formada, os valores diferentes obtidos por Elmer, Palmer e Specht (2007); Magnabosco (2009) e Dos Santos (2013) podem ser atribuídos ao fato de que cada autor utilizou um valor de temperatura de solubilização diferente e quanto maior a temperatura de solubilização maior a facilidade para o crescimento de grão, conseqüentemente menos quantidade de interfaces para nucleação de fase sigma. Além disso, como a austenita se forma preferencialmente nos contornos de grão da ferrita, quanto maior a temperatura de solubilização, maior a quantidade de ferrita e conseqüentemente menor número de interfaces austenita/ferrita, que é o local preferencial para a formação de fase sigma (HERTZMAN, 2001; GUNN, 2003). Ademais, foram utilizadas diferentes técnicas de revelação da fase sigma para de quantificação por estereologia quantitativa: Dos Santos (2013) utilizou imagens de elétrons retroespalhados, Elmer, Palmer e Specht (2007) microscopia óptica (MO) sobre amostras atacadas com solução 50% KOH a 5 Vcc por 10 segundos, e Magnabosco (2009) utilizou solução de 10% de KOH a 2 Vcc durante 1 minuto para observação em MO. Como os reagentes metalográficos citados atacam preferencialmente regiões ricas em cromo, logo se no material existirem nitretos de cromo e fase chi, que também são ricas em cromo a exemplo da fase sigma, estas fases também serão atacadas induzindo ao erro a contagem de fase sigma (DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2011; DOS SANTOS; MAGNABOSCO; MOURA NETO, 2012).

### **2.3 Motivação e objetivo desta dissertação**

Conforme verificado nesta revisão, a formação de fase sigma é amplamente estudada e há um consenso entre os autores que ela se forma preferencialmente de forma heterogênea nas interfaces ferrita/austenita, entretanto, há divergência entre alguns autores que discordam do segundo local preferencial de formação de fase sigma. Nilsson (1992), por exemplo, afirma que além da preferência pela nucleação na interface ferrita/austenita, a fase sigma também ocorre preferencialmente nas junções triplas, enquanto Gunn (2003) afirma que além das regiões de interface ferrita/austenita, a segunda preferência de nucleação da fase sigma são regiões de alta energia entre contornos de grão de ferrita/ferrita.

Além disso, não há consenso do mecanismo de formação, porém há indícios de que diferentes condições de solubilização iniciais levam a diferenças de cinética e mecanismo de

formação, uma vez que existem algumas diferenças entre estudos que avaliam a cinética de formação de fase sigma no mesmo tipo de aço.

Logo, o estudo sobre a influência de algumas condições do material inicial na formação e cinética de fases intermetálicas, pode levar ao entendimento sobre as diferenças encontradas por alguns autores em relação a estes fenômenos. Estas condições iniciais do material podem ser, por exemplo, tamanho de intercepto médio de grão, área de superfície, quantidade de natureza de interfaces, tipo de natureza de interfaces, parâmetro dúplex, parâmetro de dispersão e razão de contiguidade.

Diante do exposto, justifica-se o objetivo do presente trabalho.

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados o material estudado, bem como as metodologias utilizadas, como tratamento térmico e caracterização microestrutural, para obter os resultados necessários a atingir os objetivos propostos.

#### 3.1 Materiais

Foi utilizado aço inoxidável dúplex fornecido pela empresa Outokumpu, em tiras de 3mmx60mmx300mm. A composição química do aço inoxidável dúplex utilizado está descrita na Tabela 4.

Tabela 4 - Composição química (% em massa) do aço em estudo realizada pela Villares Metals S.A.

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	Cu	P	C	S	Fe
22,07	5,68	3,19	1,38	0,34	0,17	0,17	0,020	0,017	0,001	Balanço

Fonte: Autor

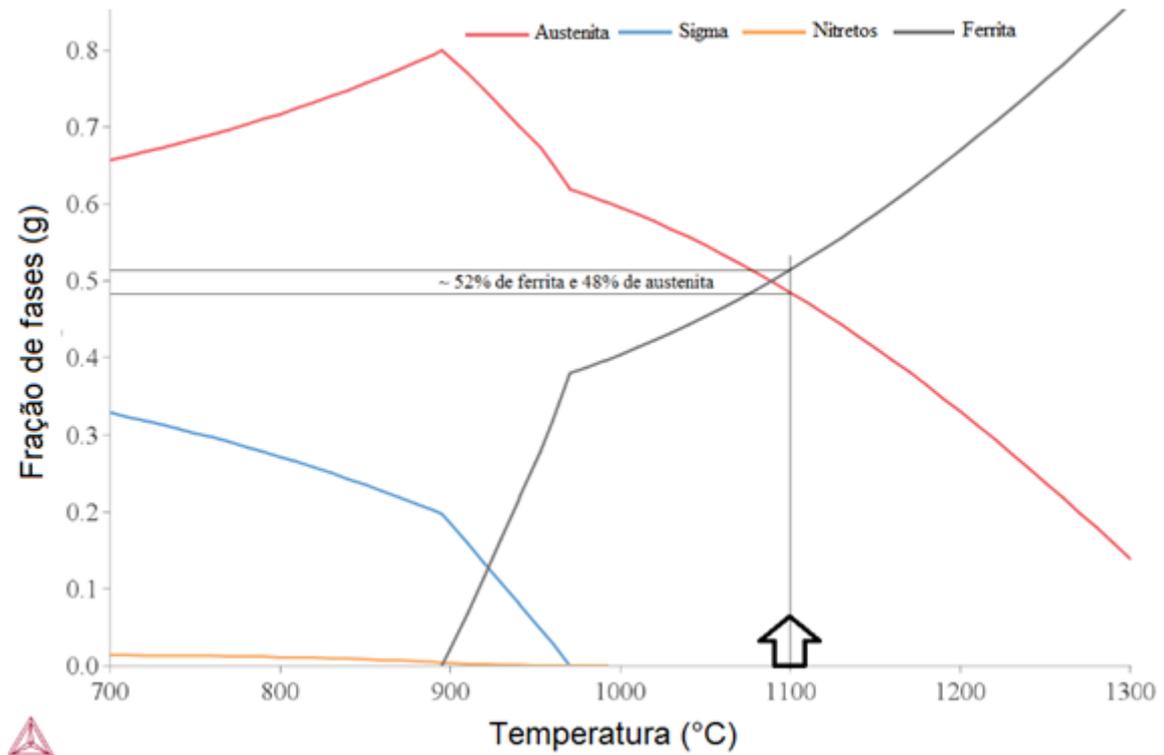
#### 3.2 Métodos

Nos sub tópicos seguintes será apresentada a metodologia adotada durante o curso deste trabalho.

##### 3.2.1 Tratamentos térmicos

Foi realizado tratamento de solubilização a 1100°C em atmosfera a ar, no Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM) da FEI, em um forno de resistência elétrica da marca Jung nos períodos de tempo de 1 h, 24 h, 96 h e 192 h. Após o tempo de aquecimento todas as amostras foram resfriadas em água. A temperatura de solubilização foi escolhida pois a 1100°C é possível obter frações similares de austenita e ferrita, conforme simulações realizadas no software Thermo Calc ® usando a base TCFE7 (Figura 28). Já os tempos de solubilização escolhidos foram baseados em estudos de Leandro e Magnabosco (2014), já que estes foram os que apresentaram maior diferença de tamanho de grão entre os tempos estudados para a temperatura de 1100°C.

Figura 28- Fração das fases ferrita, austenita, nitretos e fase sigma em função da temperatura



Fonte: Autor

Nota: Fração de fases calculadas usando a base de dados TCFE7 no software Thermo Calc®, com base na composição química da Tabela 4, com exceção do carbono, pois a simulação com este elemento leva a formação de carbonetos que não são encontrados na prática.

Após o tratamento de solubilização foi realizado tratamento de envelhecimento a 850°C utilizando um forno de resistência elétrica da marca Jung. Para efeito de análise, antes de realizar o tratamento de envelhecimento, foram mantidas amostras das chapas apenas solubilizadas. O tratamento de envelhecimento foi realizado em seis tempos distintos: 300, 480, 600, 1200, 1800 e 3600 segundos, que equivalem a 5, 8, 10, 20, 30 e 60 minutos respectivamente. Os tempos de envelhecimento escolhidos foram baseados no estudo de Dos Santos (2013), na qual o tempo de 1 minuto de envelhecimento analisado pela autora não apresentou a formação de fases intermetálicas, e o tempo de 10 minutos apresentou a formação destas fases; assim, foram escolhidos os tempos intermediários entre 1 e 10 minutos para verificar se nestes tempos ocorre a formação de fases intermetálicas, e tempos superiores para avaliar a evolução de formação das fases.

De forma a garantir que o calor do forno fosse bem distribuído ao longo de toda a amostra, os tratamentos de envelhecimento foram realizados com as amostras imersas em um

cadinho contendo alumínio fundido, possibilitando a transmissão de calor tanto por condução, quanto por convecção. O resfriamento posterior ao envelhecimento foi realizado em água.

### 3.2.2 Preparação dos corpos de prova

Após o tratamento de solubilização e após o tratamento térmico de envelhecimento, foi recortada uma parte do material, no sentido longitudinal da chapa, para que se pudesse fazer análise microscópica e análise no ferritoscópio. Já para análise de difração de raios X, o material foi embutido expondo-se o plano da chapa. Essas amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente e lixadas até obterem o acabamento de abrasivo diamantado de 9  $\mu\text{m}$ . Em seguida foram polidas utilizando pasta de diamante de granulação 6, 3, 1 e 0,25  $\mu\text{m}$  com lubrificação de álcool etílico. O lixamento e polimento dos corpos de prova foram realizados em um equipamento de lixamento e polimento automático Struers Abramin do CDMatM da FEI.

### 3.2.3 Caracterização Microestrutural

As técnicas utilizadas para caracterização microestrutural foram realizadas sobre os corpos de provas embutidos em resina fenólica seguidos de lixamento e polimento, como descrevem os subitens a seguir.

#### 3.2.3.1 Microscopia óptica

Foi realizada microscopia óptica apenas nas amostras submetidas ao tratamento térmico de solubilização, e na amostra originalmente recebida, possibilitando a visualização dos tamanhos de grão das amostras. Para a revelação dos contornos de grão da microestrutura, utilizou-se ataque com 10% de ácido oxálico a 6Vcc durante 30 segundos. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por soprador de ar quente. A análise microscópica das amostras foi realizada num microscópio LEICA DMLM do CDMatM da FEI. As imagens foram obtidas por meio do software Olympus AnaliSys.

### 3.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio eletrônico da marca CAMSCAN CS3200LV do CDMatM da FEI. Foram obtidas imagens de elétrons retroespalhados e também foi realizada análise semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) utilizando o equipamento Oxford-INCA-x para identificação das fases presentes em algumas das amostras. Os corpos de prova utilizados nesta análise estavam sem ataque.

### 3.2.3.3 Análise quantitativa de fases intermetálicas

A quantificação das fases intermetálicas foi realizada com o auxílio do software analisador de imagens AnaliSys Docu, utilizando-se para cada condição de tratamento térmico 20 imagens de elétrons retroespalhados, resultando numa área analisada de aproximadamente  $0,28\text{mm}^2$  ( $280830\ \mu\text{m}^2$ ) para cada amostra.

### 3.2.3.4 Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas em um difratômetro de raios X SHIMADZU modelo XRD-7000 do CDMatM da FEI. Foi utilizada radiação de Cu-K $\alpha$  e monocromador de Ni, varrendo-se ângulos de difração  $30^\circ < 2\theta < 120^\circ$ , com velocidade de  $1^\circ/\text{min}$  e amostragem a cada  $0,02^\circ$ . A fonte de raios X foi excitada a 30 kV e 30 mA. Esta análise foi realizada com o intuito de verificar quais fases estavam presentes em cada amostra.

### 3.2.3.5 Ferritoscópio

Com o intuito de verificar a porcentagem de ferrita de todas as amostras, foram realizadas medições no ferritoscópio da marca FISCHER modelo MP30 do CDMatM da FEI. Cada amostra foi submetida a 10 medições e o valor médio das medições, bem como os desvios padrão, foram calculados pelo próprio aparelho.

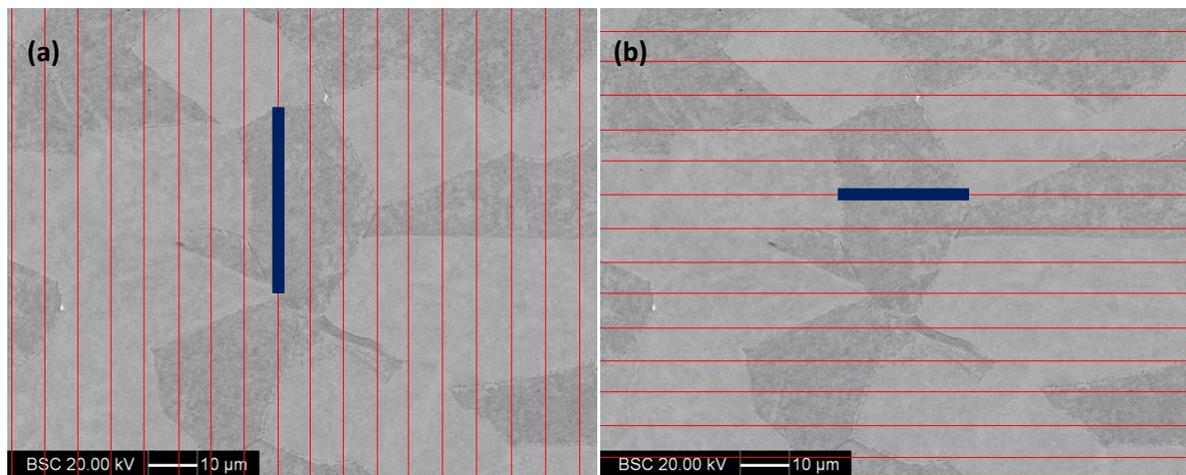
### 3.2.4 Medição de intercepto médio de grão e contagem de interfaces

Foram realizadas tanto medições de intercepto médio via software quanto via medição manual. Para realizar a medição de intercepto médio via software, foi utilizado o software analisador de imagens AnaliSys Docu. Foram analisados 20 campos de cada amostra, em imagens de 1000 vezes de aumento, atacadas com ácido oxálico. Esta medição via software foi realizada tanto na matéria-prima como recebida, quanto para as amostras solubilizadas em diferentes tempos.

Já as medições manuais de intercepto médio de grão foram realizadas baseadas nas normas ASTM E 112 e ASTM E 1181, e para tal foi criada uma grade com espaçamento de 13 mm tanto na vertical ( $90^\circ$ ), como na horizontal ( $0^\circ$ ) de forma a preencher completamente as imagens obtidas por elétrons retroespalhados (BSC), que foram ampliadas para as dimensões de 238 x 190 mm. O comprimento total da grade utilizada, considerando as 20 fotos analisadas e o fator de escala das mesmas, foi de 1352,48 mm, que na escala real equivalem a 68998  $\mu\text{m}$ . Para medição de intercepto médio de grão foram analisadas 20 fotos para o tempo de envelhecimento de 8 minutos (480 segundos) nas 4 condições de tempo de solubilização, já que estas foram as imagens BSC que permitiram o contraste entre as duas fases de interesse, ferrita e austenita, totalizando 80 fotos analisadas.

Para melhor entendimento do método de medição do tamanho de intercepto médio de grão é ilustrado na Figura 29 um exemplo de medição de intercepto médio.

Figura 29 – Medições de intercepto médio em (a) na vertical ( $90^\circ$  com relação ao sentido de laminação) e em (b) na horizontal ( $0^\circ$  com relação ao sentido de laminação), exemplificadas para um grão ferrítico da amostra solubilizada durante 96 horas e envelhecida durante 8 minutos



Fonte: Autor

A mesma grade foi utilizada para realizar a contagem de interfaces ferrita/austenita, ferrita/ferrita e austenita/austenita, na qual foram contadas apenas as interfaces que interceptaram a linha da grade. A contagem de pontos triplos foi feita sem a grade, sendo contados todos os pontos triplos presentes em cada foto, categorizando-os em pontos ferrita-ferrita-ferrita, ferrita-ferrita-austenita, ferrita-austenita-austenita e austenita-austenita-austenita. A contagem de pontos de nucleação de fases intermetálicas, bem como a verificação do local de precipitação dessas fases (se nas interfaces ferrita/austenita, ferrita/ferrita e austenita/austenita, ou nos pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita, ferrita-ferrita-austenita, ferrita-austenita-austenita e austenita-austenita-austenita), também foi realizada sem a grade. Para a contagem de interfaces foram analisadas 20 fotos de cada condição de tempo de solubilização em cada um dos seguintes tempos de envelhecimento: 8, 10 e 20 minutos (480, 600 e 1200 segundos) totalizando 240 fotos analisadas. Para os demais tempos de envelhecimento, não foi realizada esta análise pois as fases intermetálicas formadas já estavam com um tamanho que impossibilitava a identificação do seu local exato de nucleação.

Para realizar as medições de  $S_V$  (área de interface por unidade de volume), foi utilizada a equação 8.

$$S_V = 2\overline{N_L} \quad (8)$$

Onde  $N_L$  é o número médio de intersecções por unidade de comprimento da linha de grade utilizada. Para a medição de  $S_V$ , foram considerados os valores de comprimento da grade em micrometros que posteriormente foi convertido para milímetros (DE HOFF, RHINES.1968).

## 4 RESULTADOS

Nos itens a seguir serão apresentadas as micrografias ópticas obtidas para as amostras solubilizadas, bem como as imagens de elétrons retroespalhados, análise no ferritoscópio, quantificação da fração de fases intermetálicas e difração de raios X das amostras solubilizadas e envelhecidas.

### 4.1 Microscopia óptica

É possível observar as micrografias da matéria-prima como recebida e das chapas solubilizadas a 1 hora, 24 horas, 96 horas e 192 horas, nas Figuras 30, 31, 32, 33 e 34 respectivamente.

Figura 30- Matéria-prima como recebida. Ataque: ácido oxálico



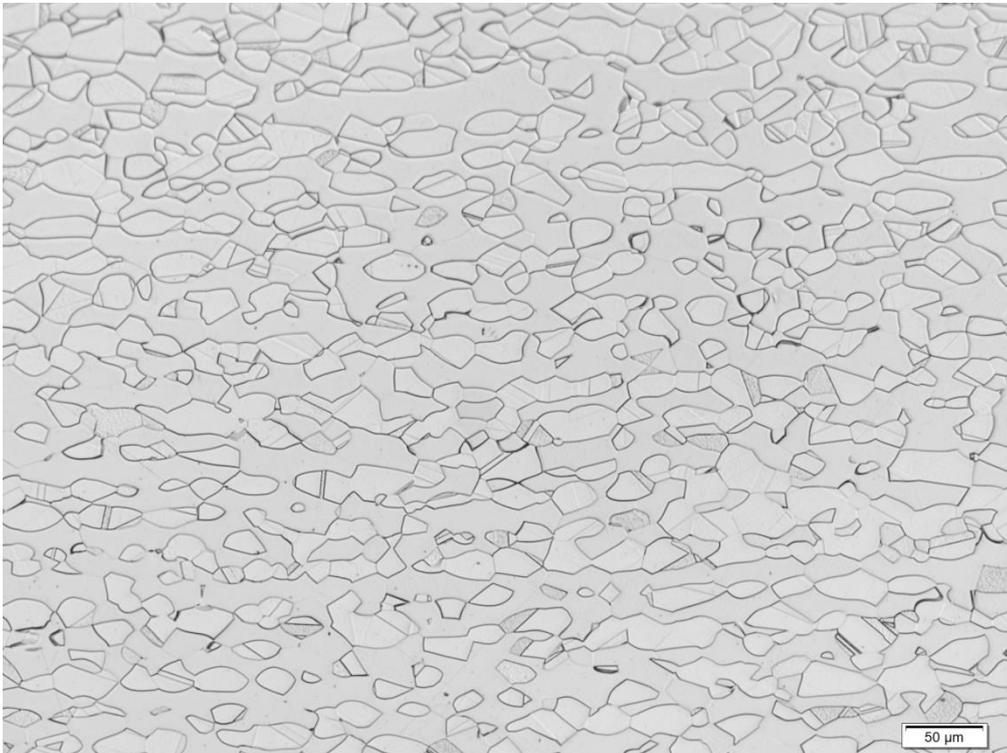
Fonte: Autor

Figura 31 - Amostra solubilizada por 1 hora. Ataque: ácido oxálico



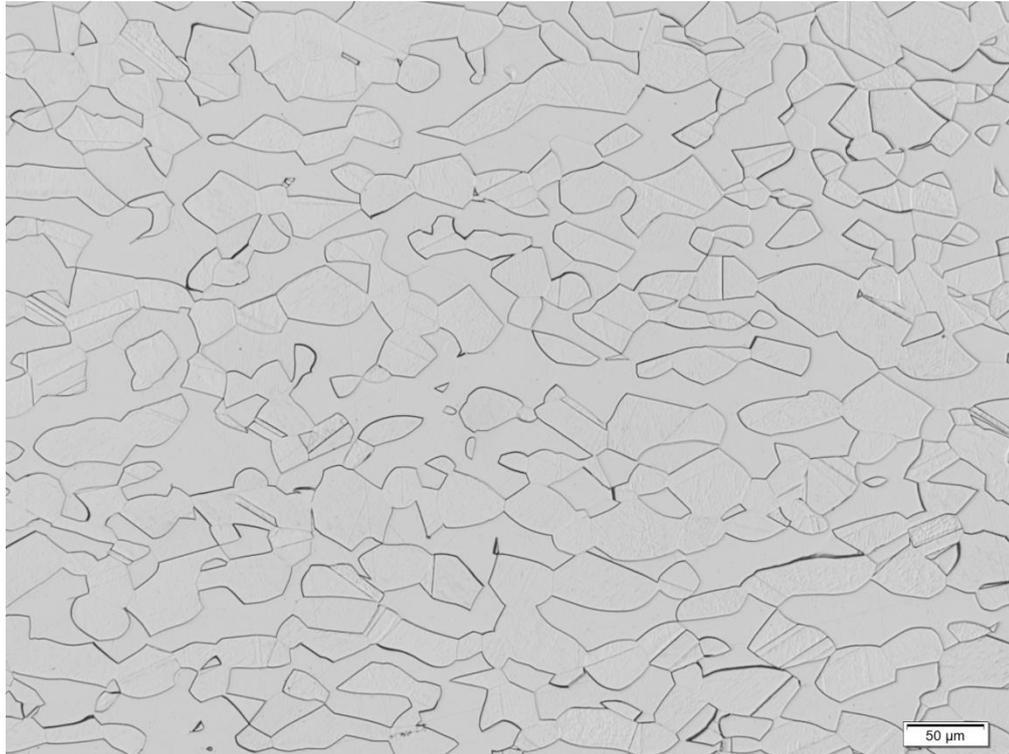
Fonte: Autor

Figura 32 - Amostra solubilizada por 24 horas. Ataque: ácido oxálico



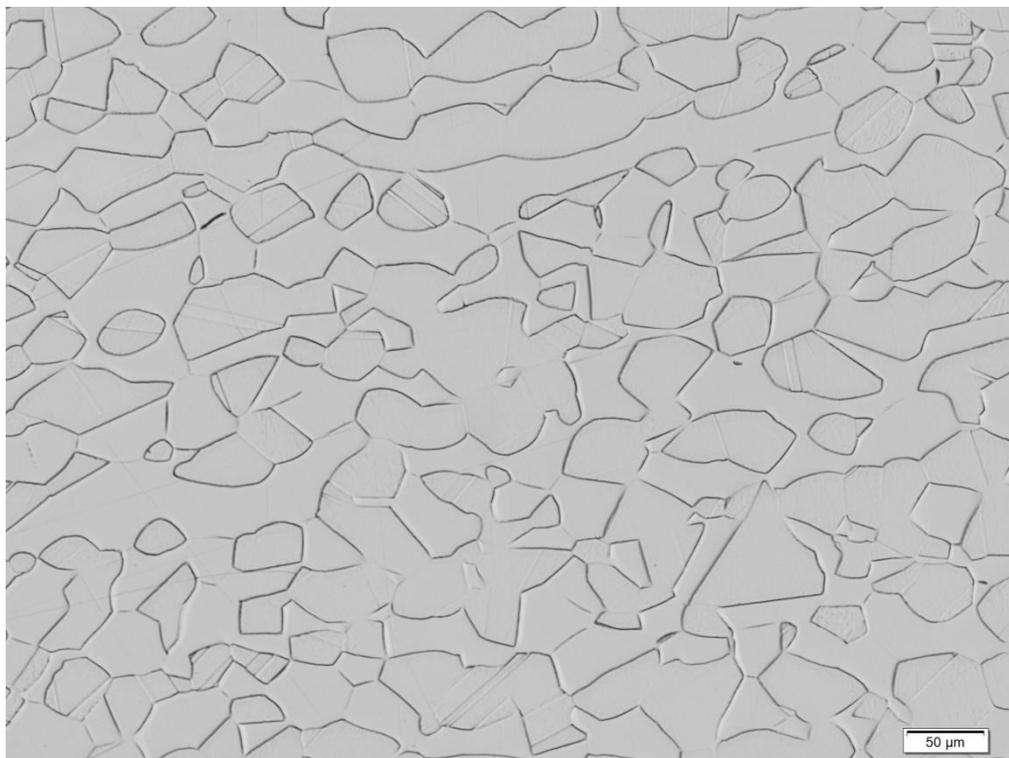
Fonte: Autor

Figura 33 - Amostra solubilizada por 96 horas. Ataque: ácido oxálico



Fonte: Autor

Figura 34 - Amostra solubilizada por 192 horas. Ataque: ácido oxálico.



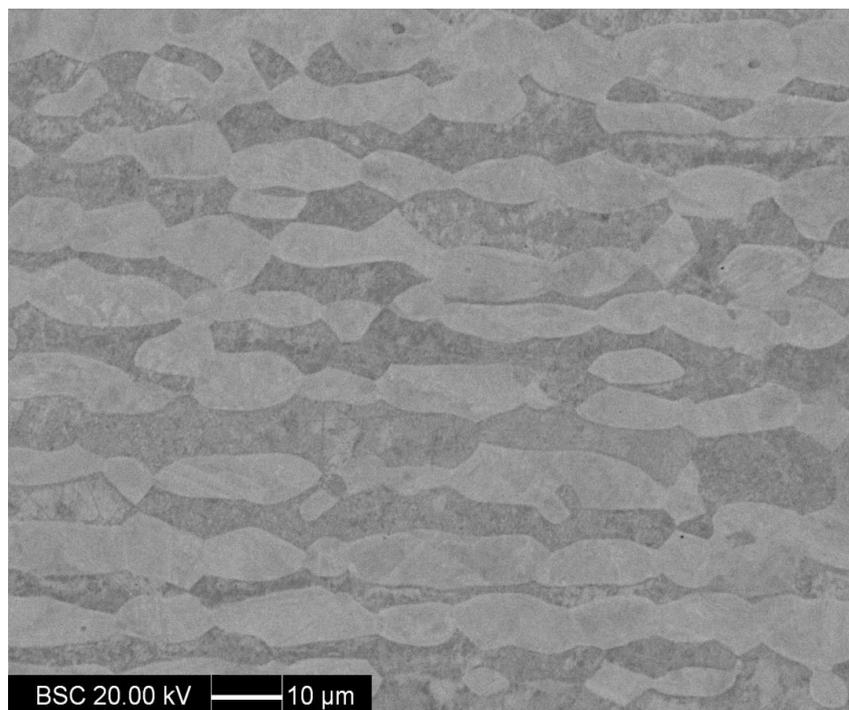
Fonte: Autor

É possível observar nas Figuras 31 a 34 que quanto maior o tempo de solubilização maior o tamanho de grão observado, pois quanto maior o tempo, maior o fluxo de difusão, facilitando a redução de energia total associada a contornos de grão. Também é possível verificar, comparando a Figura 30 com as demais, que a matéria-prima como recebida apresenta um tamanho de grão menor do que as amostras solubilizadas. Diante do exposto, obteve-se sucesso na produção de amostras solubilizadas contendo ferrita e austenita com diferentes tamanhos de grão, para o posterior estudo da influência da quantidade destes contornos na formação de fase sigma.

#### 4.2 Análises no microscópio eletrônico de varredura

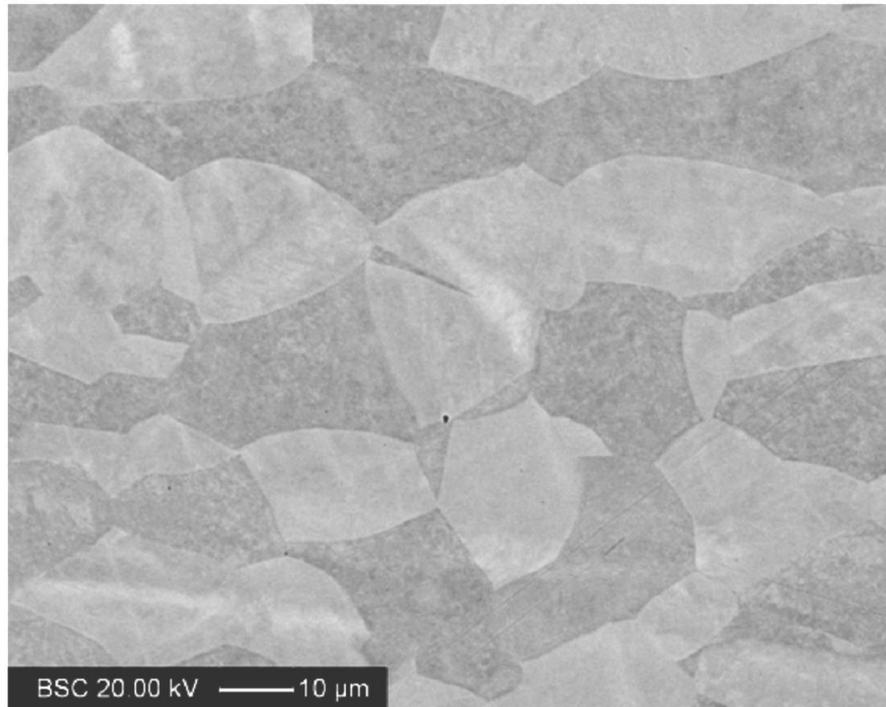
Neste tópico serão apresentadas as micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura a partir da técnica de elétrons retroespalhados para todos os tempos e temperaturas de solubilização e envelhecimento estudados. É possível observar nas Figuras 35 a 38 a microestrutura das amostras apenas submetidas ao tratamento térmico de solubilização nos diferentes tempos objetos de estudo do trabalho em questão.

Figura 35 – Imagem de elétrons retroespalhados (BSC) da amostra do aço dúplex em estudo solubilizada a 1100°C por 1 hora.



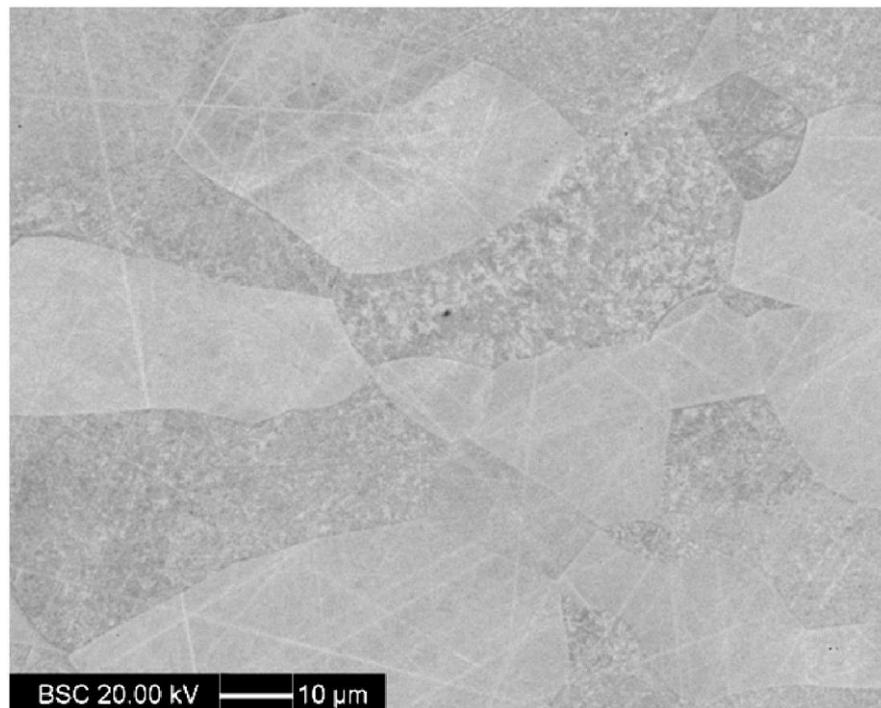
Fonte: Autor

Figura 36 Imagem de elétrons retroespalhados (BSC) da amostra do aço dúplex em estudo solubilizada a 1100°C por 24 horas.



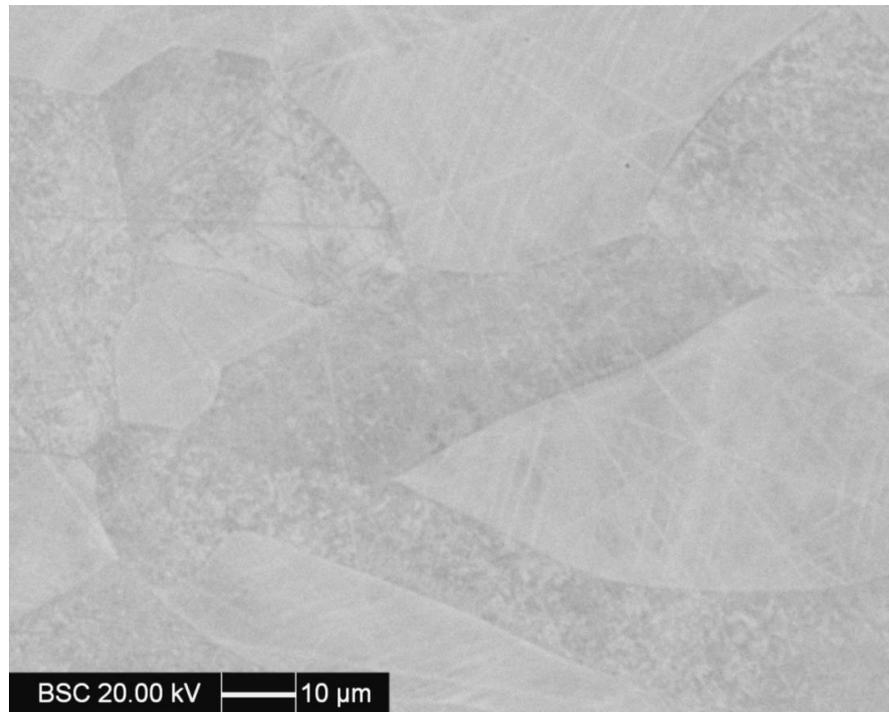
Fonte: Autor

Figura 37 - Imagem de elétrons retroespalhados (BSC) da amostra do aço dúplex em estudo solubilizada a 1100°C por 96 horas



Fonte: Autor

Figura 38 – Imagem de elétrons retroespalhados (BSC) da amostra do aço dúplex em estudo solubilizada a 1100°C por 192 horas.

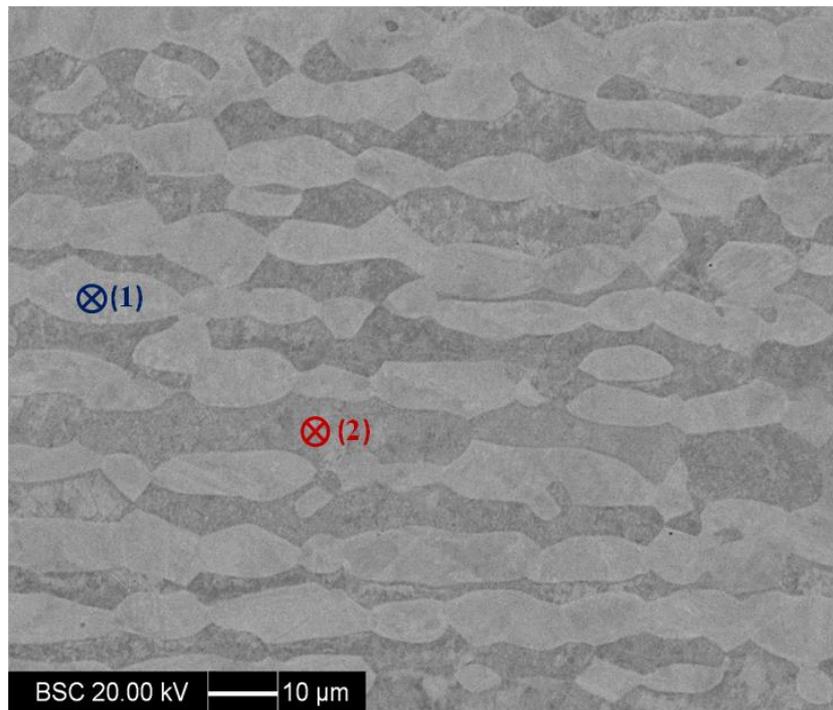


Fonte: Autor

Nas Figuras 35 a 38 é possível observar que a microestrutura do material estudado apenas apresenta ferrita e austenita após o tratamento de solubilização, também é possível verificar que a microestrutura é praticamente isenta de inclusões.

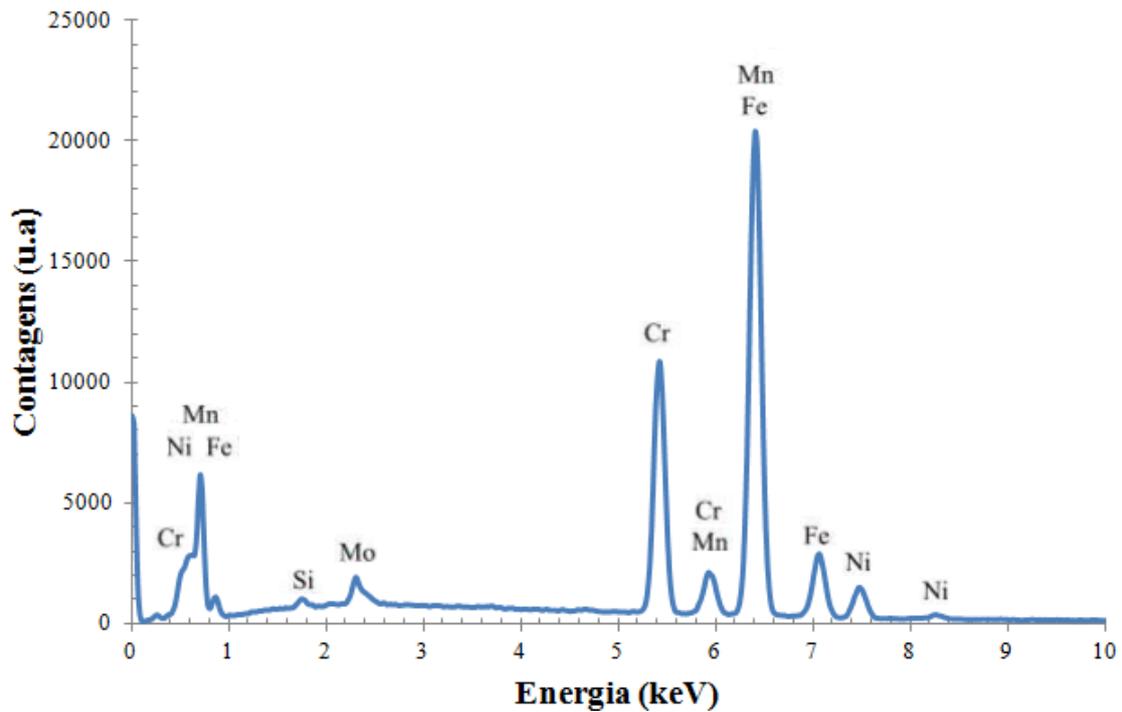
De forma a identificar as fases que aparecem no material solubilizado foi realizada análise semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Estas análises serão utilizadas como base para identificação de fases no presente trabalho. É possível observar na Figura 39 os pontos analisados e nas Figuras 40 e 41 os respectivos espectros destes pontos, já na Tabela 5 é possível encontrar a composição química encontrada em cada um dos pontos analisados e a possível fase a estes associada.

Figura 39 - Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados de uma amostra solubilizada mostrando os pontos onde foram realizadas as análises feitas por EDS – ponto (1) e ponto (2)



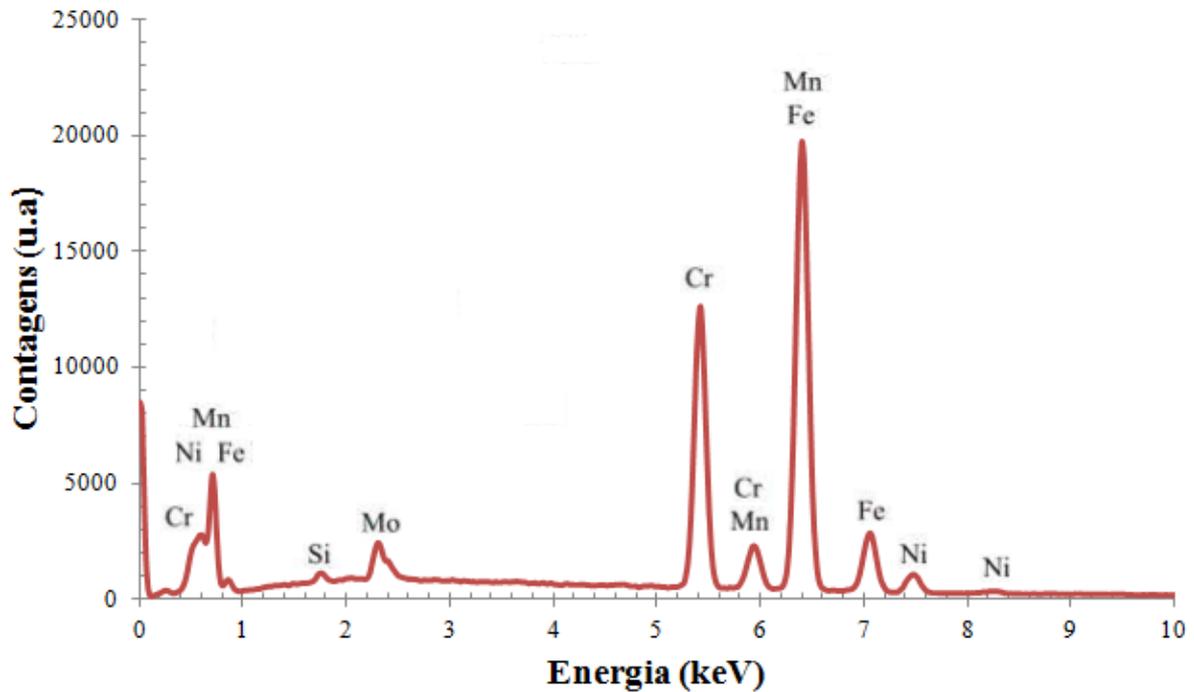
Fonte: Autor

Figura 40– Espectro do ponto 1 da Figura 39.



Fonte: Autor

Figura 41- Espectro do ponto 2 da Figura 39



Fonte: Autor

Tabela 5 – Análise de EDS na amostra solubilizada a 1100°C por 1 hora.

Ponto	Cr (%p)	Ni(%p)	Mo (%p)	Si (%p)	Mn(%p)	Fase provável
(1)	21,71±0,13	6,80±0,13	2,93±0,15	0,41±0,05	1,51±0,09	Austenita
(2)	25,11±0,14	4,33±0,12	4,35±0,15	0,50±0,05	1,33±0,09	Ferrita

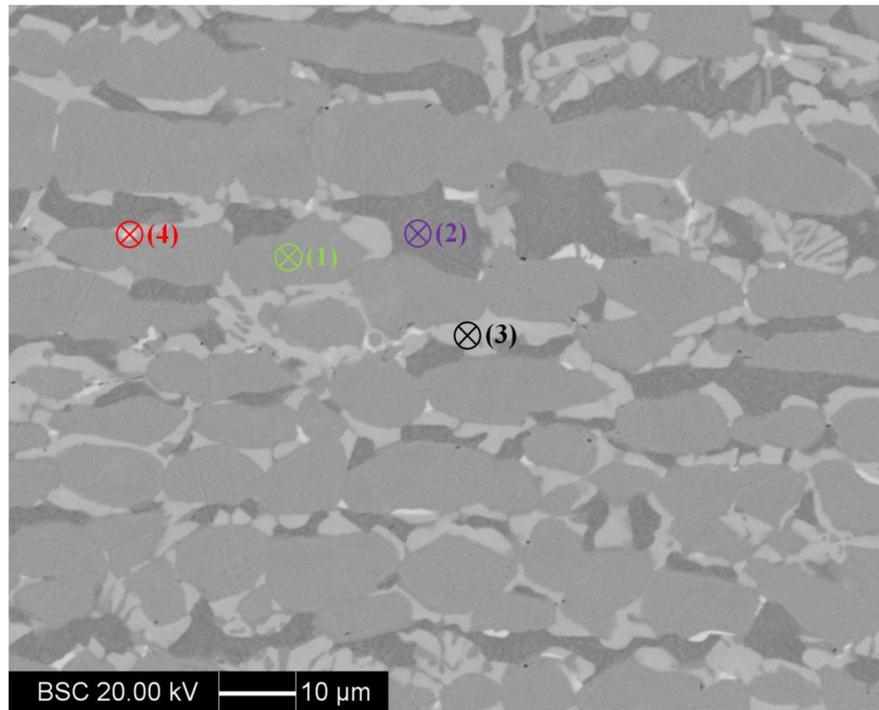
Fonte: Autor

Conforme pode ser observado na Tabela 5, é possível verificar que a maior concentração dos elementos formadores de ferrita tais como cromo, molibdênio e silício são encontrados no ponto 2, bem como a maior concentração de níquel e de manganês que são elementos formadores de austenita é maior no ponto 1, logo se pode afirmar que o ponto (1) trata-se de austenita e o ponto (2) trata-se ferrita (AGARWAL,1988). Assim, nas amostras solubilizadas, a fase mais clara nas imagens de elétrons retroespalhados é a austenita, e a mais escura a ferrita.

Para analisar a composição química das diferentes fases encontradas nas amostras envelhecidas neste estudo, foi escolhida a amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida a 850°C durante 3600 segundos (60 minutos). Desta forma, realizou-se análise semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em diferentes pontos representativos de cada

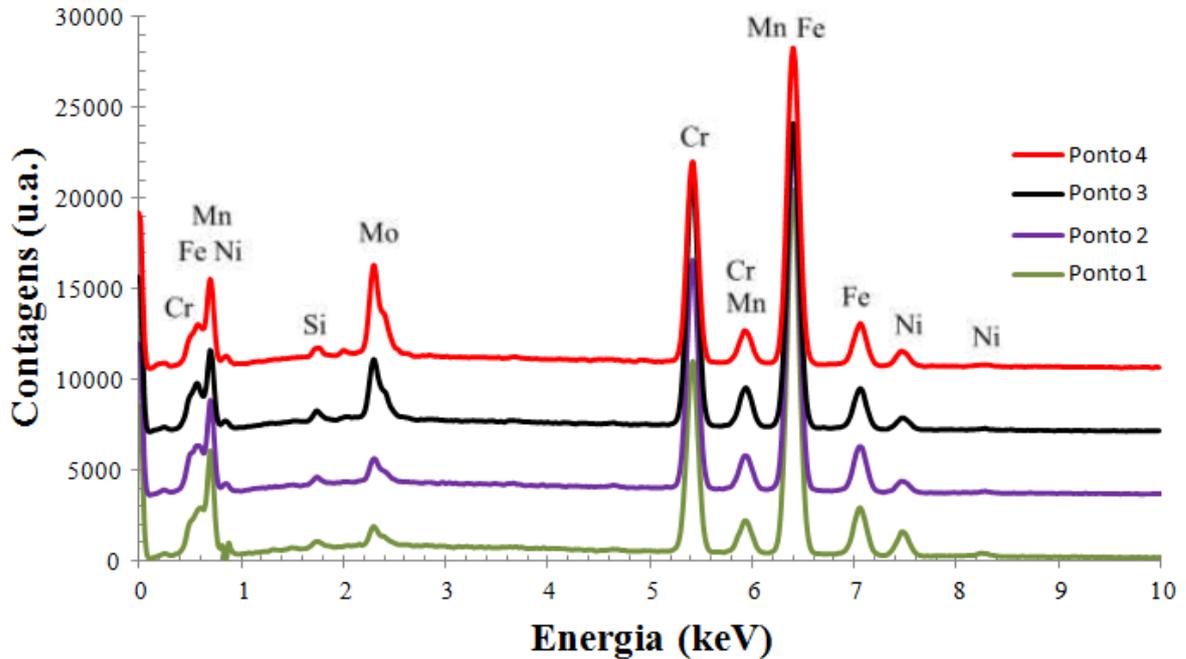
fase diferente encontrada na micrografia. Na Figura 42 são mostrados os pontos analisados e na Figura 43 os respectivos espectros destes pontos, e na Tabela 6 é mostrada a composição química encontrada em cada um dos pontos analisados e a possível fase associada.

Figura 42 Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada durante uma hora e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos) mostrando os pontos onde foram realizadas as análises feitas por EDS – ponto (1), ponto (2), ponto (3) e ponto (4).



Fonte: Autor

Figura 43- Espectros dos pontos 1, 2, 3 e 4 apresentados na Figura 42.



Fonte: Autor

Tabela 6- Análise de EDS na amostra solubilizada a 1100°C por 1 hora e envelhecida a 850°C por 3600 segundos (60 minutos).

Ponto	Cr (%p)	Ni (%p)	Mo (%p)	Si (%p)	Mn (%p)	Fase provável
(1)	21,78±0,13	7,00±0,13	2,87±0,15	0,41±0,05	1,53±0,09	Austenita
(2)	26,17±0,14	3,35±0,11	3,36±0,15	0,46±0,05	1,27±0,09	Ferrita
(3)	29,43±0,15	3,40±0,11	8,44±0,18	0,62±0,05	1,44±0,10	Sigma
(4)	23,47±0,14	4,30±0,11	12,62±0,20	0,58±0,05	1,40±0,09	Chi

Fonte: Autor

Conforme pode ser observado na Tabela 6, e usando os mesmos critérios adotados na análise da Tabela 5, os pontos 1 e 2 tratam-se de austenita e ferrita respectivamente. Ainda analisando a Tabela 6, comparando o ponto 3 com o ponto 4 é notável que o ponto 3 tem maior concentração de cromo do que o ponto 4, que por sua vez, apresenta uma concentração de molibdênio, cerca de 3 vezes maior do que a apresentada o ponto 3. Como a fase chi possui maior concentração de molibdênio do que a fase sigma, bem como a fase sigma apresenta maior

concentração de cromo do que a fase chi (KASHIWAR et al, 2012; ARGARWAL, 1988), logo a fase representada pelo ponto 3 é a fase sigma e a fase representada pelo ponto 4 é a fase chi. Os nitretos de cromo, por serem formados por nitrogênio que é um elemento leve aparece com a cor escura, preferencialmente nos contornos de grão (KNYAZEVA; POHL, 2013).

Realizando simulações no ThermoCalc®, foi possível obter a composição química de austenita e ferrita a 1100°C em condições de equilíbrio e a composição química de austenita e fase sigma a 850°C nas mesmas condições. Os valores encontrados são apresentados na Tabela 7, lembrando que, conforme é possível verificar na Figura 28, não há formação de ferrita à 850C.

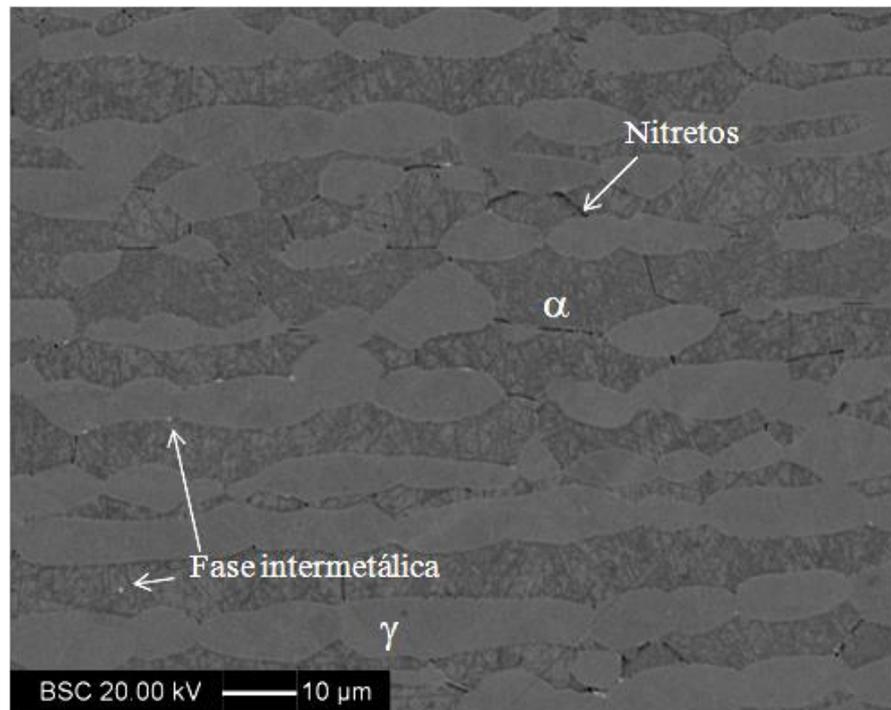
Tabela 7 – Valores de composição química obtidos a partir de simulações do Thermo-Calc

	<b>Cr (%p)</b>	<b>Ni (%p)</b>	<b>Mo (%p)</b>	<b>Si (%p)</b>	<b>Mn (%p)</b>	<b>Fase</b>
1100°C	20,18	7,03	2,51	0,31	1,57	Austenita
	24,08	4,23	3,92	0,37	1,17	Ferrita
850°C	18,30	6,71	1,48	0,44	1,54	Austenita
	32,87	2,30	9,06	0,01	0,88	Fase sigma

Fonte: Autor

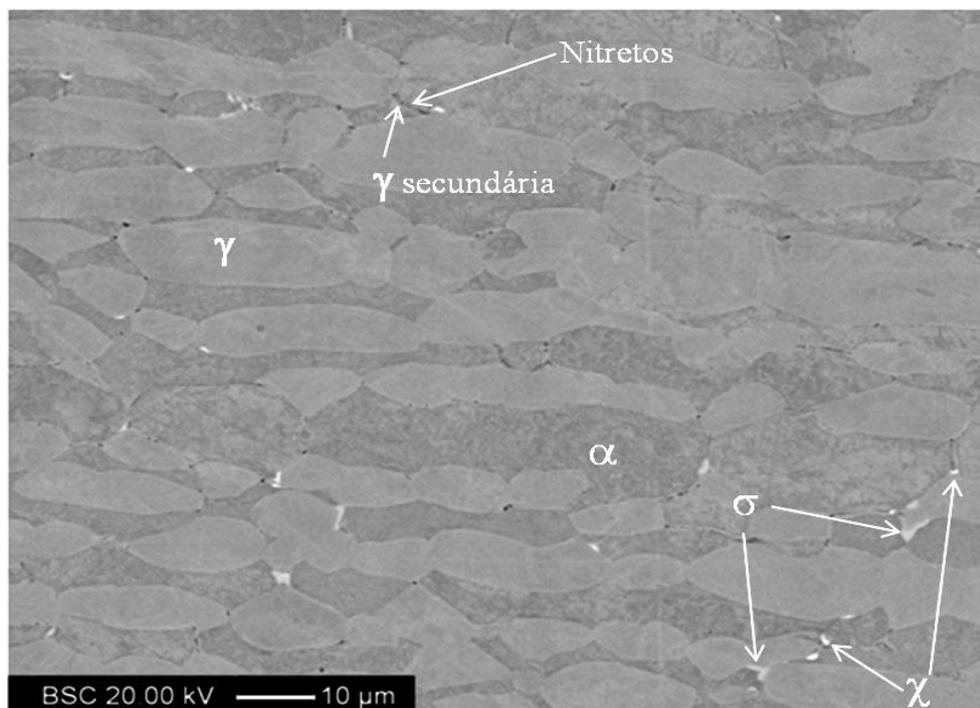
Comparando os valores de composição química apresentados na Tabela 7, e os comparando com a Tabela 5 e Tabela 6, nota-se que o teor de cromo realmente é maior na ferrita quando comparada com a austenita, onde esta última por sua vez possui teor de níquel maior do que o da ferrita. Já a fase sigma é a fase que apresenta maior teor de cromo, o que comprova que a identificação de fases realizada está coerente e com os valores próximos dos obtidos através do software ThermoCalc®. Com as fases identificadas, serão apresentadas nas Figuras 44 a 49 as imagens obtidas pela técnica de elétrons retroespalhados para o tempo de solubilização a 1100°C por uma hora e tempos de envelhecimento a 850°C por 300, 480, 600, 1200, 1800 e 3600 segundos (5, 8, 10, 20, 30 e 60 minutos) respectivamente.

Figura 44- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 300 segundos (5 minutos).



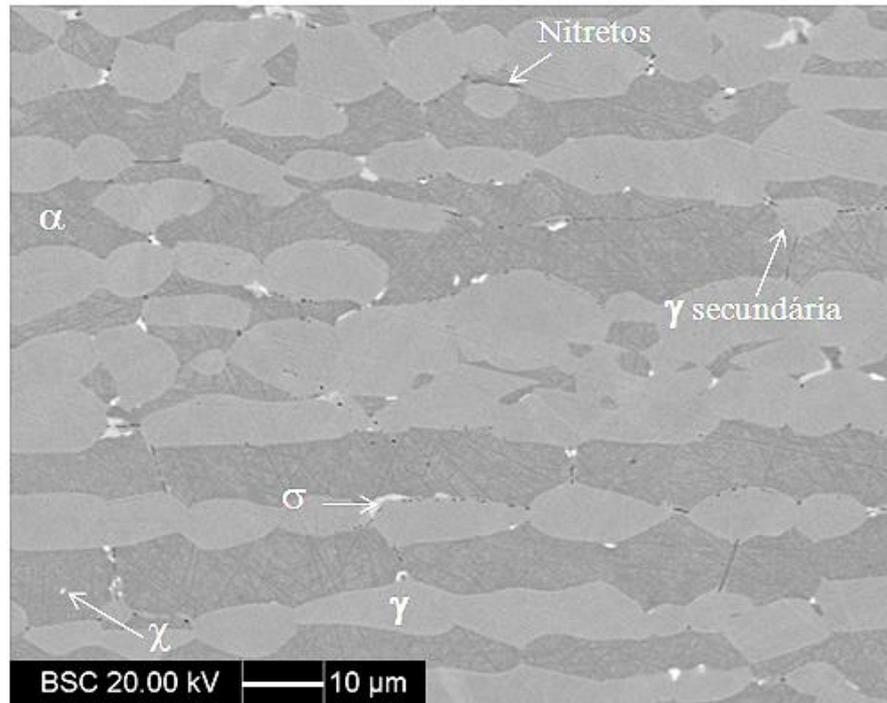
Fonte: Autor

Figura 45 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).



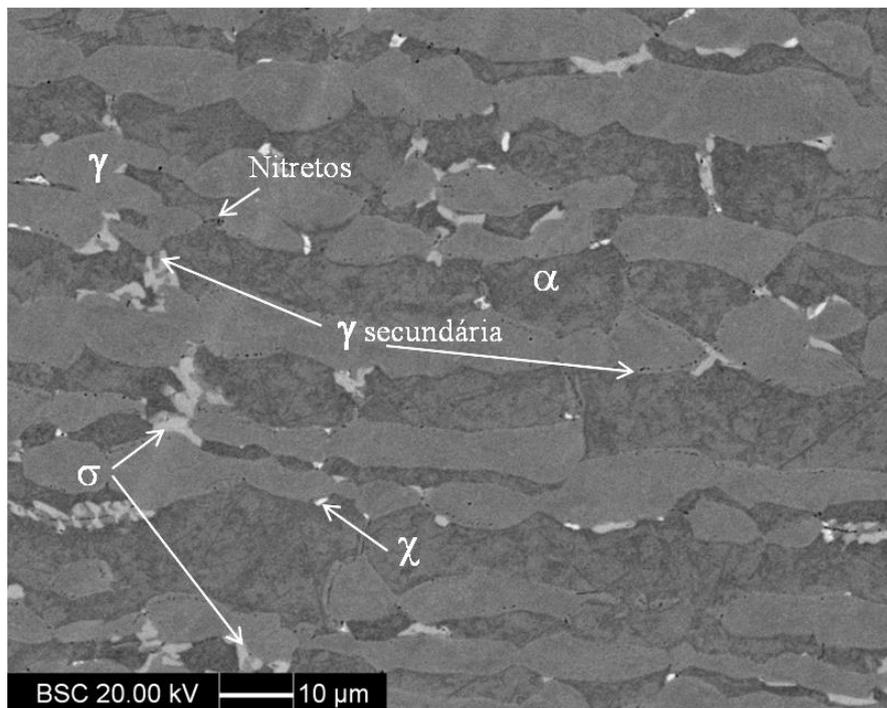
Fonte: Autor

Figura 46- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 600 segundos (10 minutos).



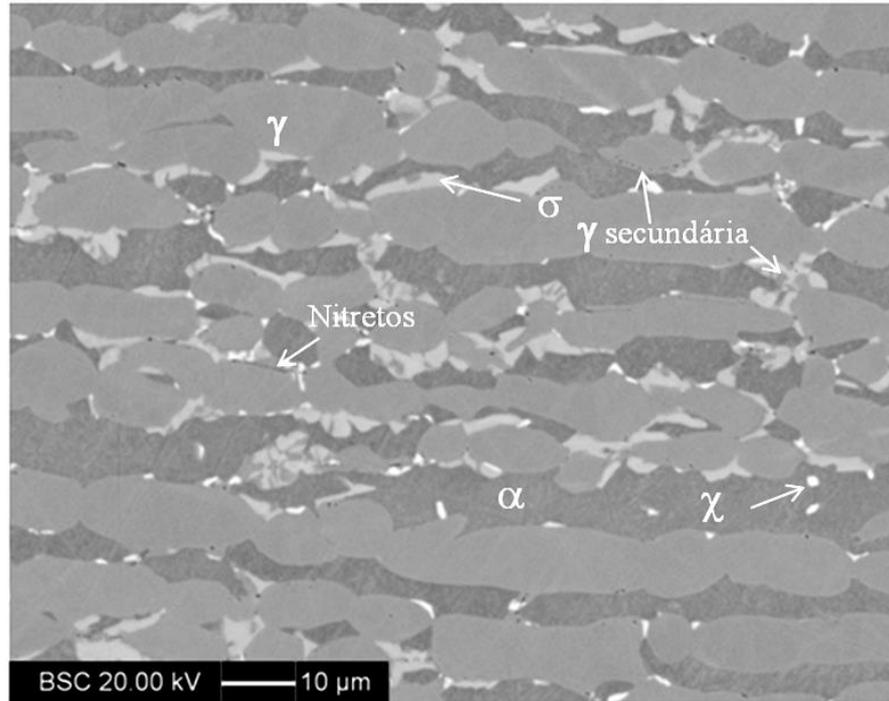
Fonte: Autor

Figura 47- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 1200 segundos (20 minutos)



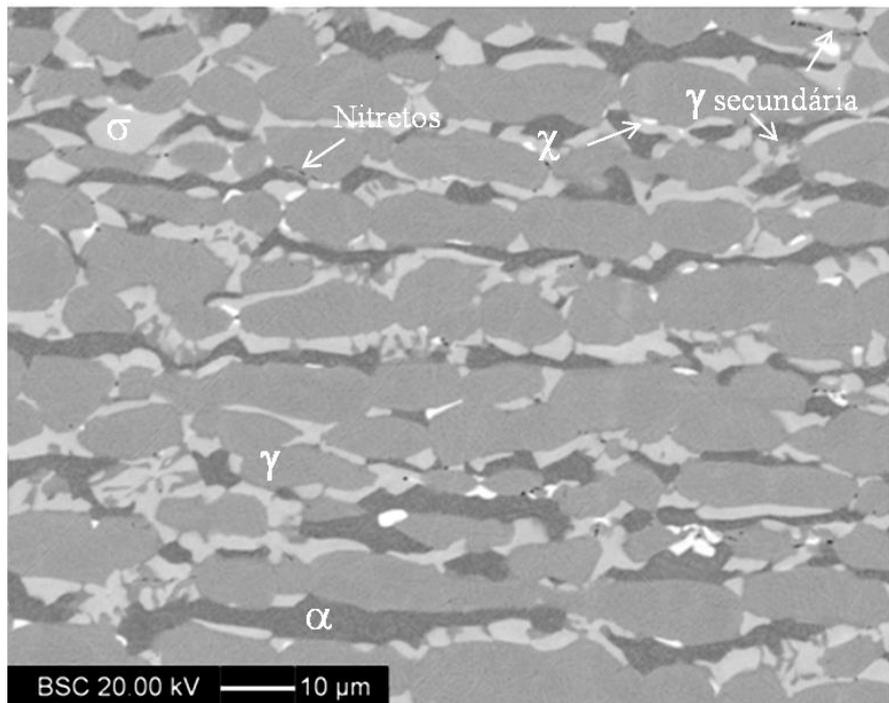
Fonte: Autor

Figura 48 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 1800 segundos (30 minutos)



Fonte: Autor

Figura 49- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos).



Fonte: Autor

No tempo de 300 segundos (5 minutos) de envelhecimento (Figura 44) nota-se a presença de fases intermetálicas (dada a dificuldade de distinção entre sigma e chi), não passíveis de identificação por EDS em virtude de seu diminuto tamanho, principalmente nos pontos triplos de contornos de grão, bem como a presença de nitretos que se apresentam na forma de pontos pretos, conforme identificado na Figura 44. Os nitretos se apresentam nesta coloração pois possuem em sua composição química o nitrogênio, que é um elemento de baixo peso atômico, 14 g/mol, que mesmo combinado com o cromo que é um elemento mais pesado, 52 g/mol, forma um composto mais leve quando comparado com as demais fases deste aço inoxidável dúplex.

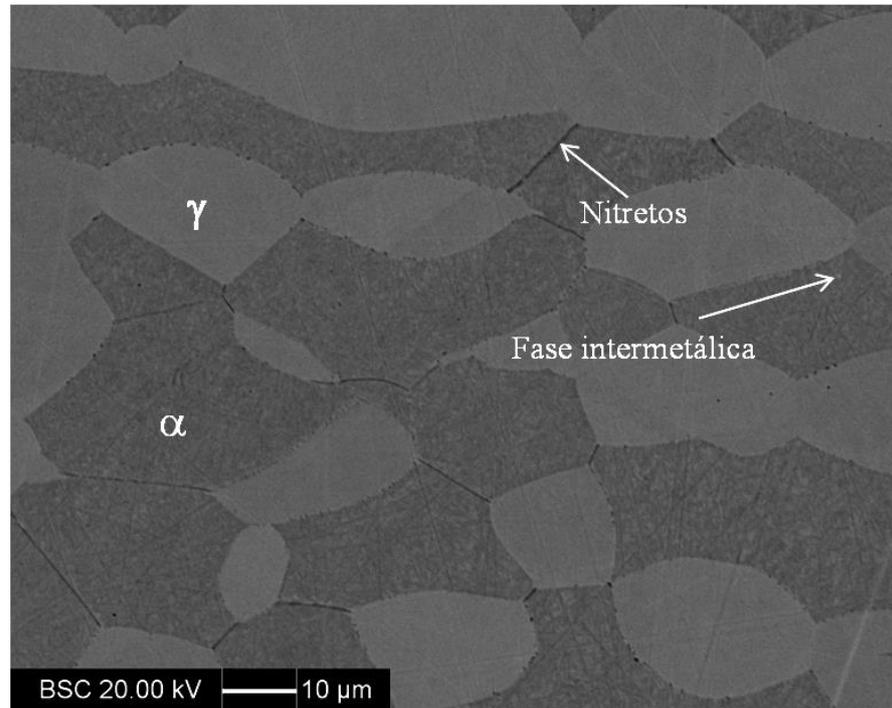
Nas imagens obtidas para os tempos de 480, 600 e 1200 segundos (8, 10 e 20 minutos) apresentadas nas Figuras 45, 46 e 47 respectivamente, verifica-se a presença de fase sigma e de fase chi, tanto nos pontos triplos, quanto nos pontos duplos de grão, bem como a presença de nitretos acompanhados por austenita secundária, conforme indicado nas Figuras 45, 46 e 47. A fase sigma se apresenta na forma maciça, entretanto para o tempo de 1200 segundos (20 minutos), a fase sigma se apresenta na forma lamelar. Já a imagem da Figura 48, para o tempo de 1800 segundos (30 minutos) de envelhecimento, tem uma quantidade maior de fase chi e fase sigma do que nas amostras submetidas a um menor tempo de envelhecimento, apresentadas nas Figuras 44 a 47. Também é verificada a presença de austenita secundária após a formação de nitretos, e a fase sigma se apresenta na forma tanto maciça quanto lamelar para este tempo de envelhecimento.

Observando a Figura 49 que retrata o envelhecimento por 3600 segundos (60 minutos), nota-se que a presença de fase chi diminui significativamente se comparada com a imagem da amostra envelhecida por 1800 segundos (30 minutos) apresentada na Figura 48, havendo o predomínio de fase sigma. Também é notável a presença de nitreto acompanhado de austenita secundária.

Em todas as imagens das Figuras 44 a 49 nota-se que tanto a fase sigma, quanto a fase chi crescem consumindo a ferrita presente e que os nitretos sempre se formam na interface de ferrita/austenita. Além disso, as fases chi e fase sigma são encontradas tanto nas interfaces de ferrita/austenita, quanto nas interfaces ferrita/ferrita. Alguns pontos de fase chi são encontrados dentro dos grãos da ferrita para o tempo de 1800 segundos de envelhecimento (30 minutos, Figura 48).

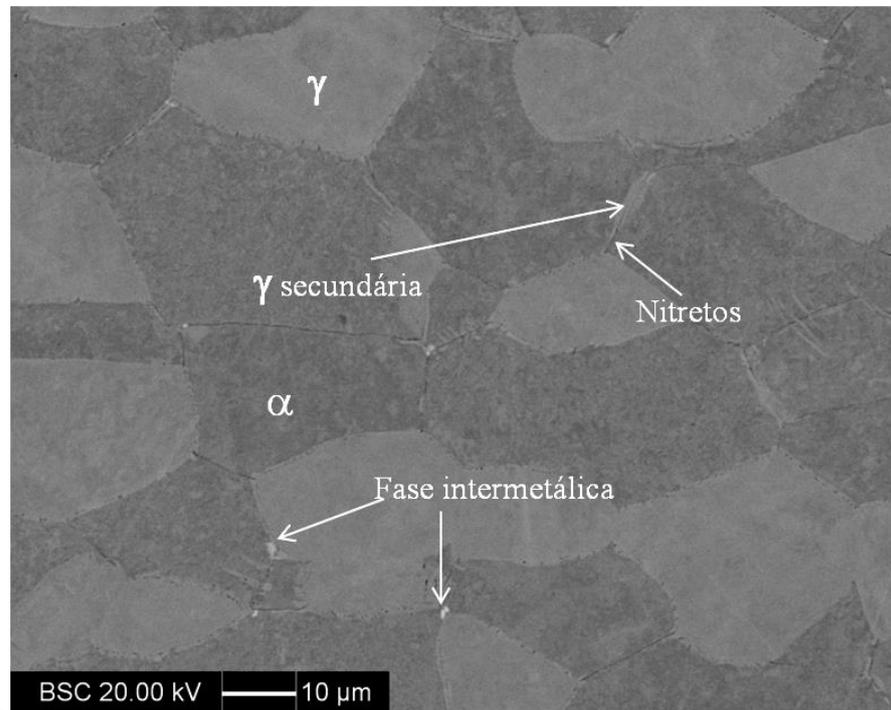
Nas Figuras 50 a 55 são apresentadas as imagens obtidas por elétrons retroespalhados para as amostras solubilizadas por 24 horas e envelhecidas a 300, 480, 600, 1200, 1800 e 3600 segundos (5, 8, 10, 20, 30 e 60 minutos) respectivamente.

Figura 50- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 300 segundos (5 minutos)



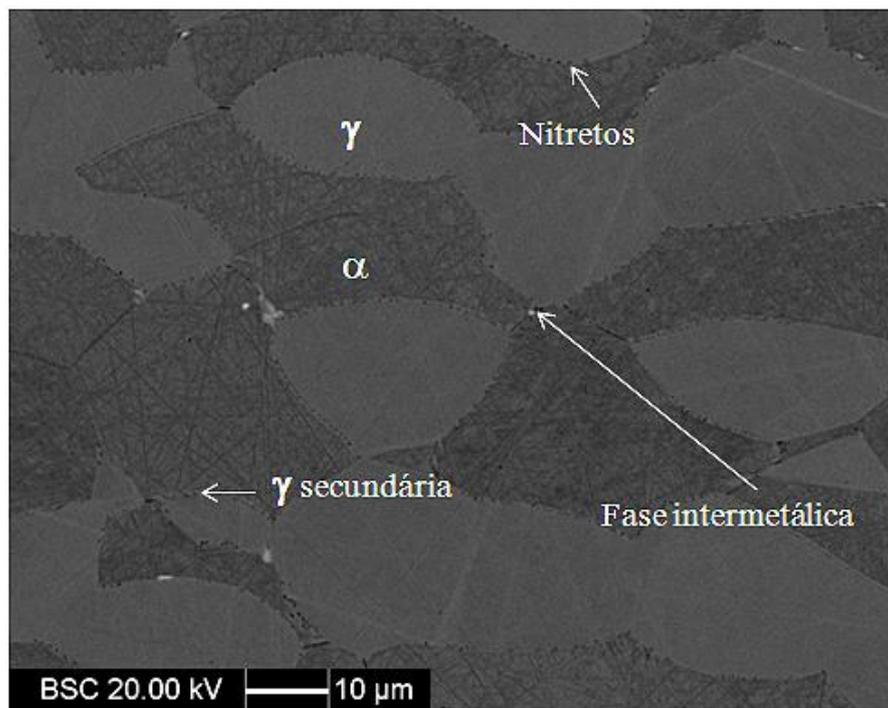
Fonte: Autor

Figura 51- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).



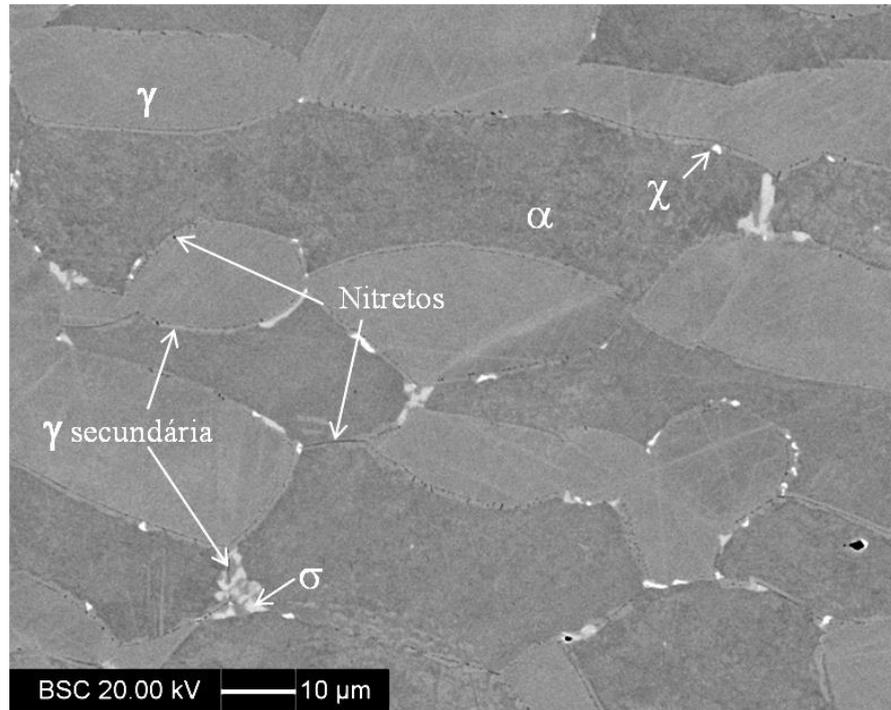
Fonte: Autor

Figura 52 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos)



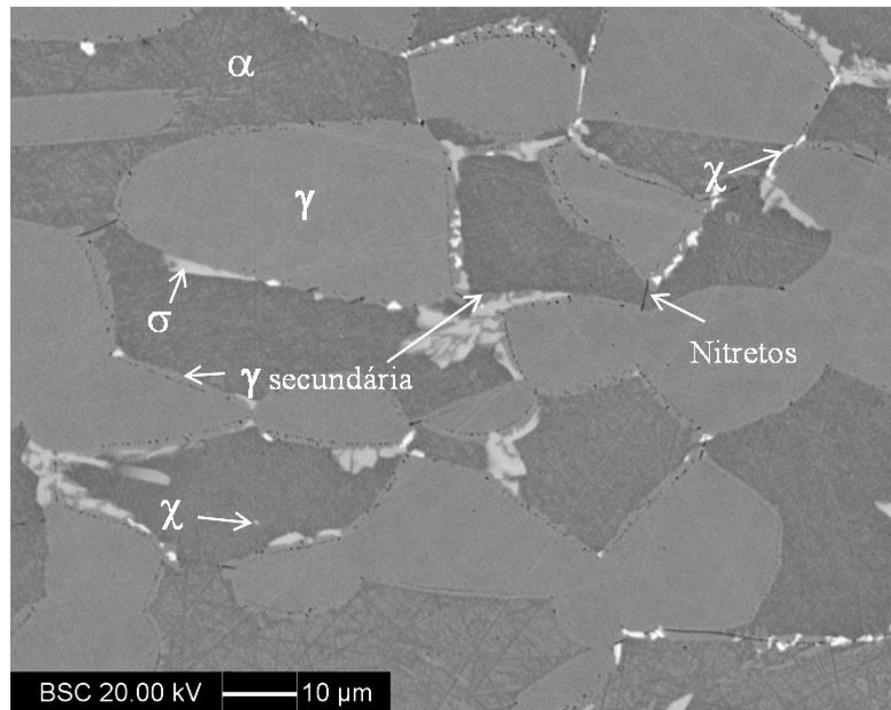
Fonte: Autor

Figura 53 Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 1200 segundos (20 minutos).



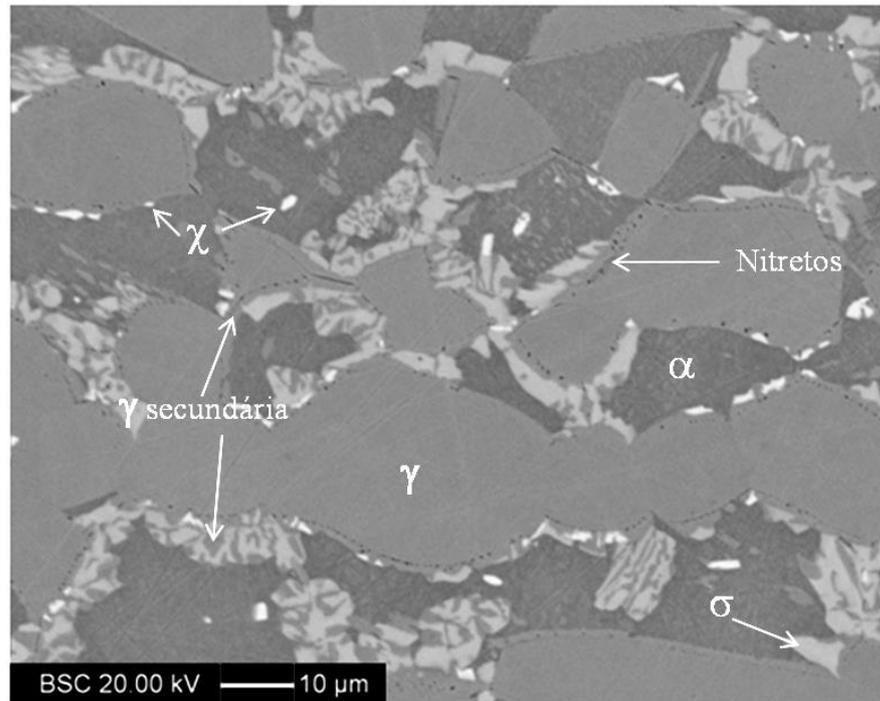
Fonte: Autor

Figura 54 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 1800 segundos (30 minutos).



Fonte: Autor

Figura 55- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos).



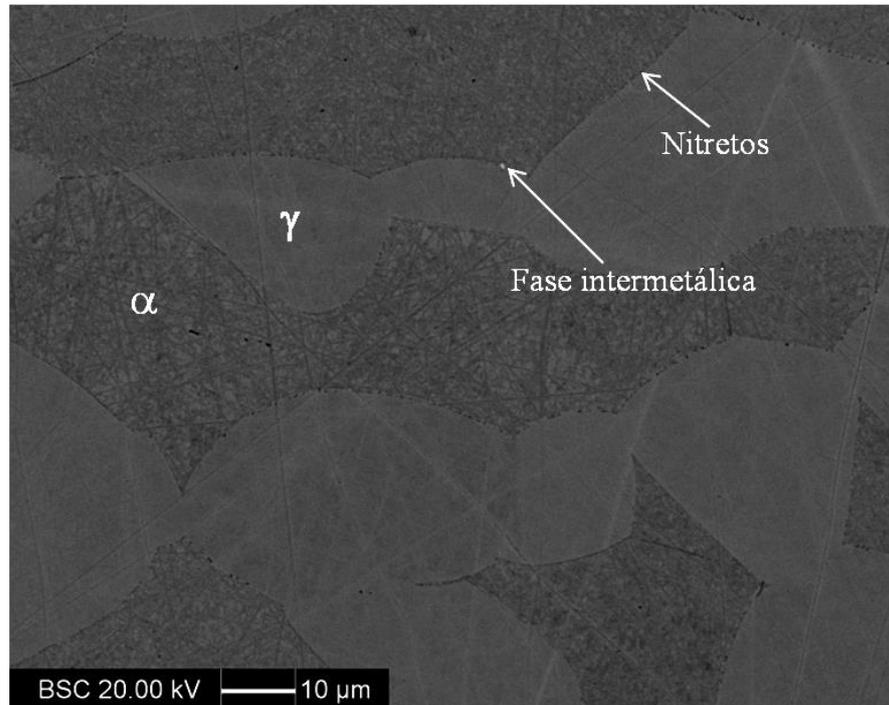
Fonte: Autor

Na imagem mostrada na Figura 50 para o tempo de 300 segundos (5 minutos) há apenas a presença de ferrita, austenita, nitretos e fase intermetálica (dada a dificuldade de distinção entre sigma e chi), e o mesmo foi verificado para os tempos de 480 e 600 segundos (8 e 10 minutos) nas Figuras 51 e 52, nas quais observam-se fases intermetálicas nas regiões de interface ferrita/austenita, ferrita/ferrita e em pontos triplos de contorno de grão. É possível ainda, verificar a presença de austenita secundária próxima aos nitretos.

Nas Figuras 53, 54 e 55, onde são mostradas imagens obtidas para os tempos de 1200, 1800 e 3600 segundos (20, 30 e 60 minutos), nota-se a presença de fase sigma maciça e em forma lamelar formando-se principalmente nas interfaces ferrita/austenita, mas também se formando nas interfaces ferrita/ferrita. Também se verifica a presença de nitretos e de austenita secundária e também a presença de fase chi dentro do grão da ferrita em todos os tempos, conforme destacado nas Figuras 53 a 55, além da formação nos pontos triplos e nas interfaces ferrita/austenita. A exemplo do que foi observado nas Figuras 50 a 55, a presença de fase sigma aumenta quanto maior o tempo de envelhecimento, e uma vez que é rica em elementos que formadores de ferrita, cresce avançando em direção da ferrita (ARGAWAL, 1988).

A amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 300 segundos (5 minutos), apresentou fase intermetálica numa concentração muito pouco significativa, também apresentou nitretos conforme pode ser observado na Figura 56.

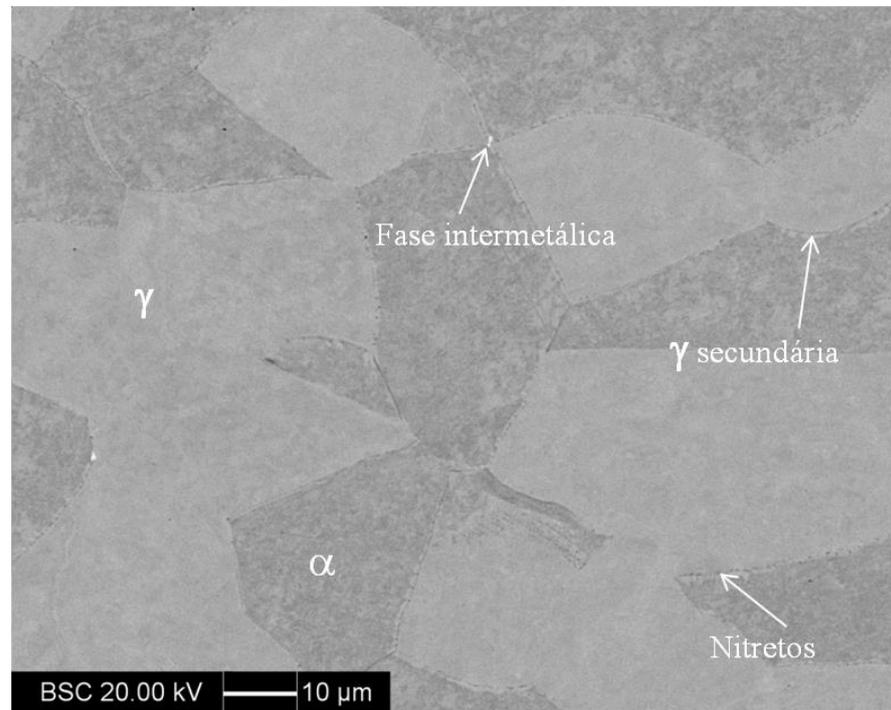
Figura 56- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 300 segundos (5 minutos).



Fonte: Autor

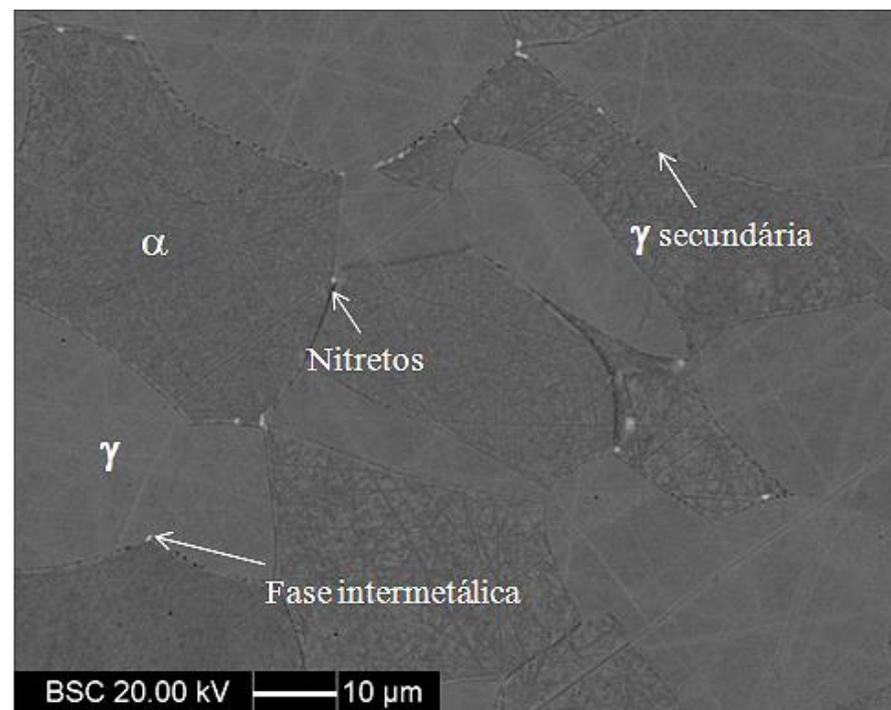
Para os tempos de 96 horas de solubilização e 480 e 600 segundos (8 e 10 minutos) de envelhecimento, Figuras 57 e 58, verificam-se a presença de nitretos e austenita secundária, bem como a presença de fases intermetálicas (assim denominadas devido a dificuldade de distinção entre sigma e chi), que são encontradas em sua maior parte nas regiões de pontos triplos de contorno de grão e nas interfaces ferrita/austenita.

Figura 57- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).



Fonte: Autor

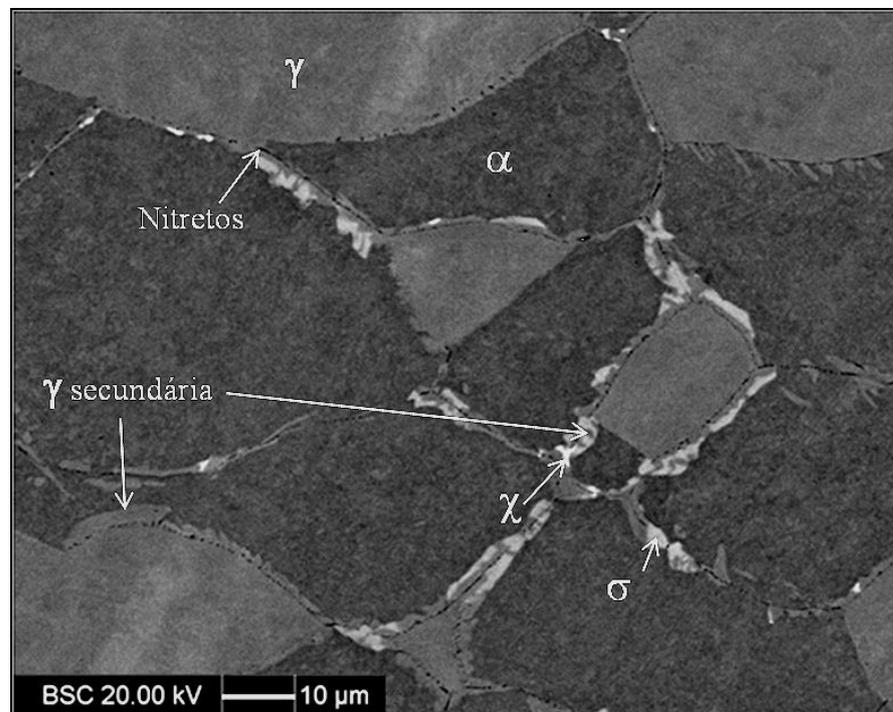
Figura 58 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos)



Fonte: Autor

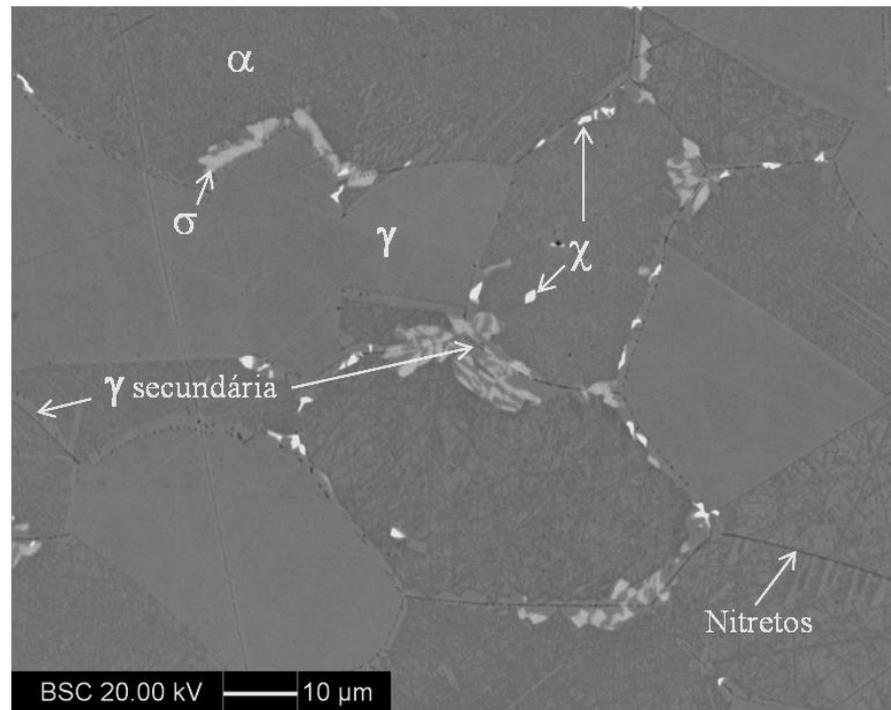
Nas amostras representativas do tempo de solubilização de 96 horas e envelhecimento de 1200 e 1800 segundos (20 e 30 minutos), Figuras 59 e 60, nota-se a presença de fase sigma maciça e em forma lamelar, nas interfaces ferrita/austenita e ferrita/ferrita, observa-se ainda a formação de fase chi, nas interfaces ferrita/austenita e dentro da ferrita, assim como observado por Chen, Weng e Yang (2002). Porém, ainda se observa a formação de fase chi na interface ferrita/ferrita, assim como cita Gunn (2003). Também são encontrados nitretos e austenita secundária na interface ferrita/austenita.

Figura 59 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 1200 segundos (20 minutos)



Fonte: Autor

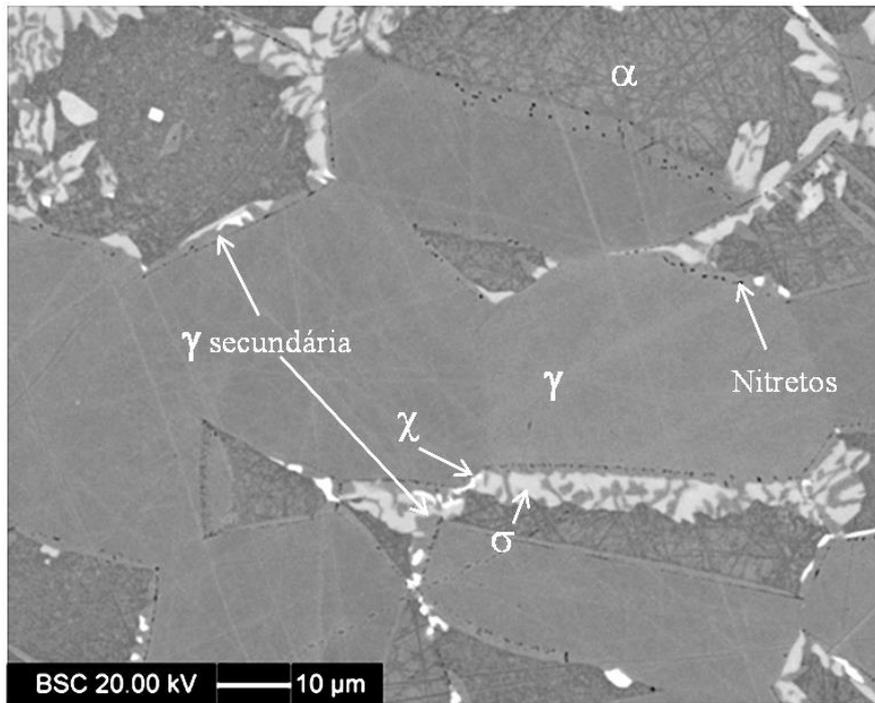
Figura 60- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 1800 segundos (30 minutos).



Fonte: Autor

No tempo de solubilização de 96 horas e 3600 segundos (60 minutos) de envelhecimento, Figura 61, encontra-se fase chi em menor quantidade do que fora encontrada na amostra envelhecida durante 30 minutos, e esta fase está localizada mais uma vez no centro dos grãos da ferrita e nas interfaces ferrita/austenita. A fase sigma se apresenta na forma maciça e lamelar nas interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita e também é perceptível a presença de nitretos acompanhados de austenita secundária nesta amostra.

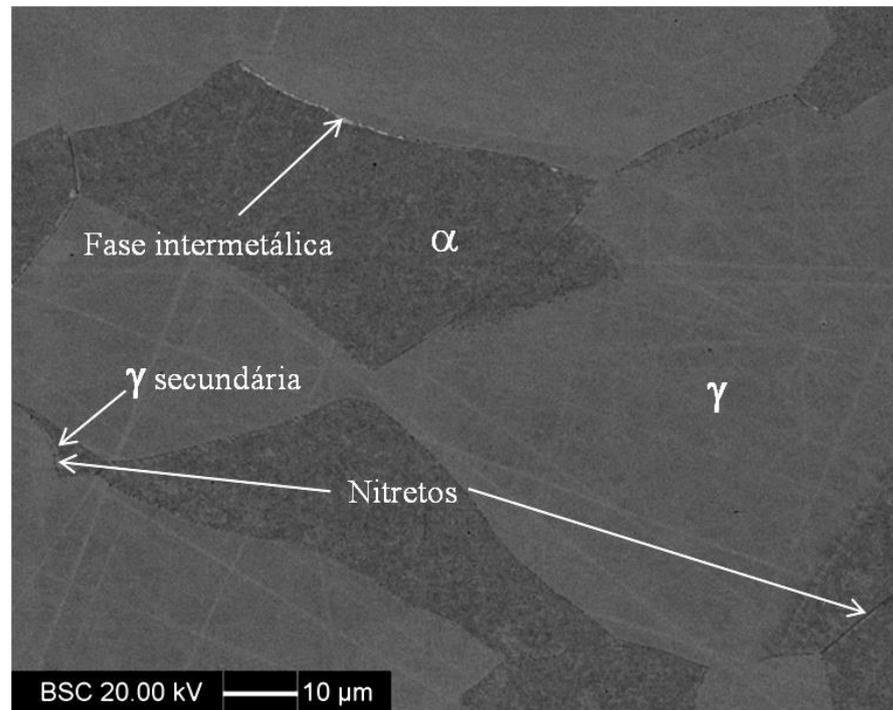
Figura 61- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos).



Fonte: Autor

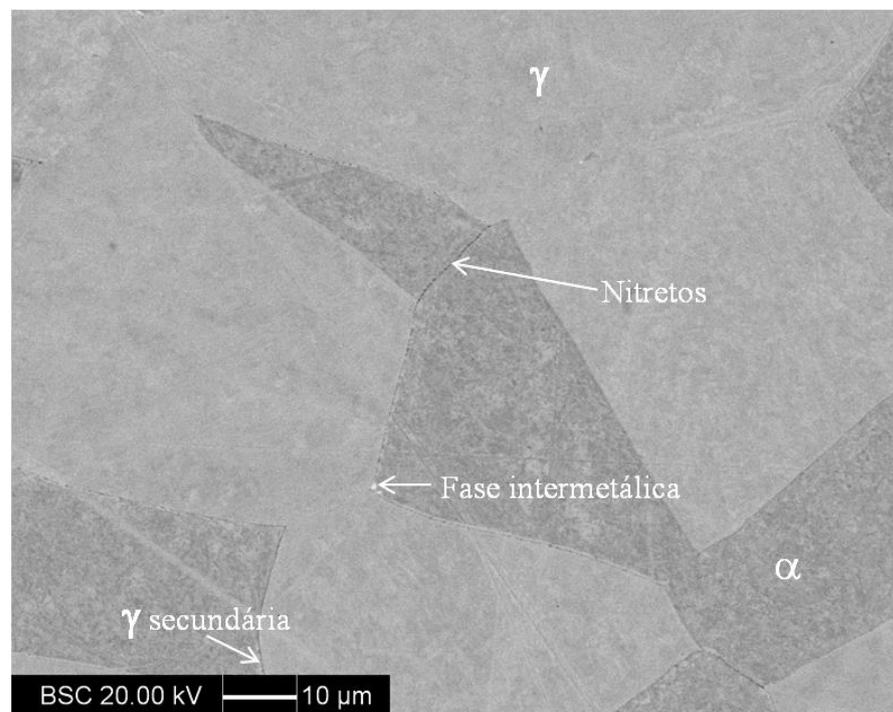
Finalmente serão apresentados os tempos de solubilização de 192 horas seguidos de envelhecimento durante 300, 480, 600, 1200, 1800 e 3600 segundos (5, 8, 10, 20, 30 e 60 minutos), nas Figuras 62 a 67 respectivamente.

Figura 62 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 300 segundos (5 minutos)



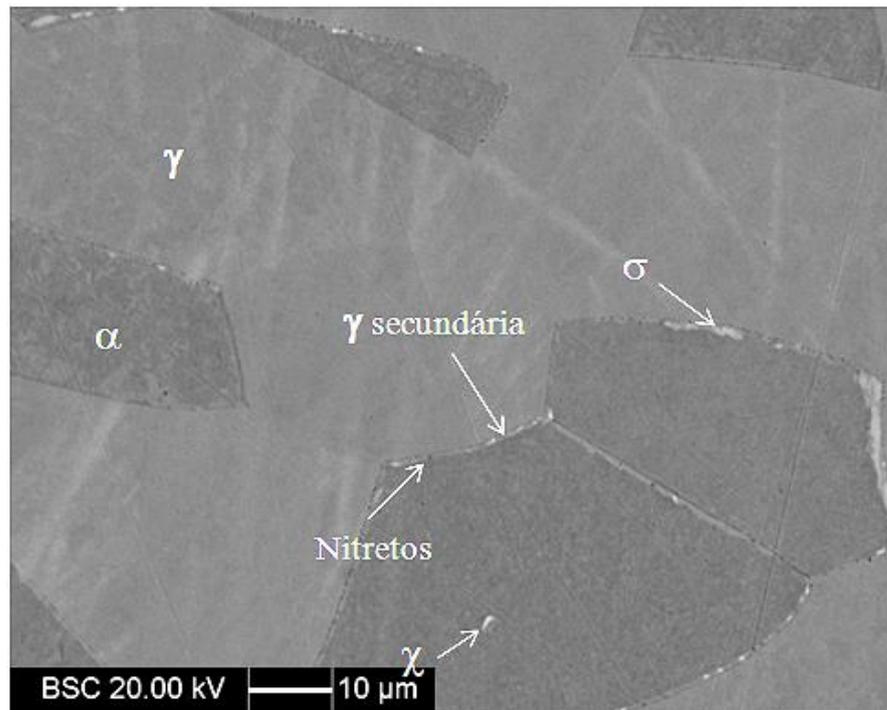
Fonte: Autor

Figura 63 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).



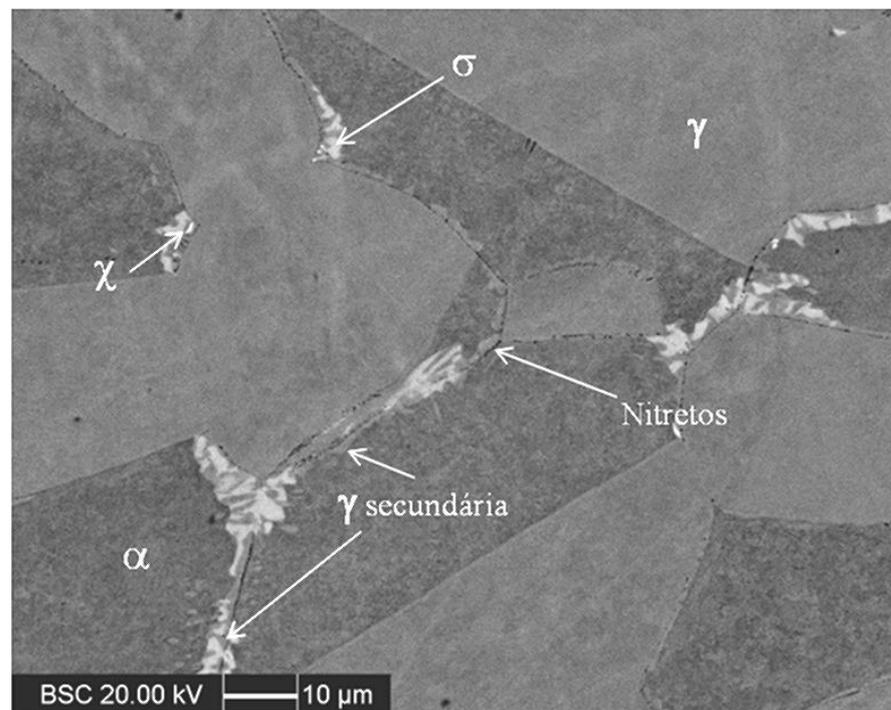
Fonte: Autor.

Figura 64 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos)



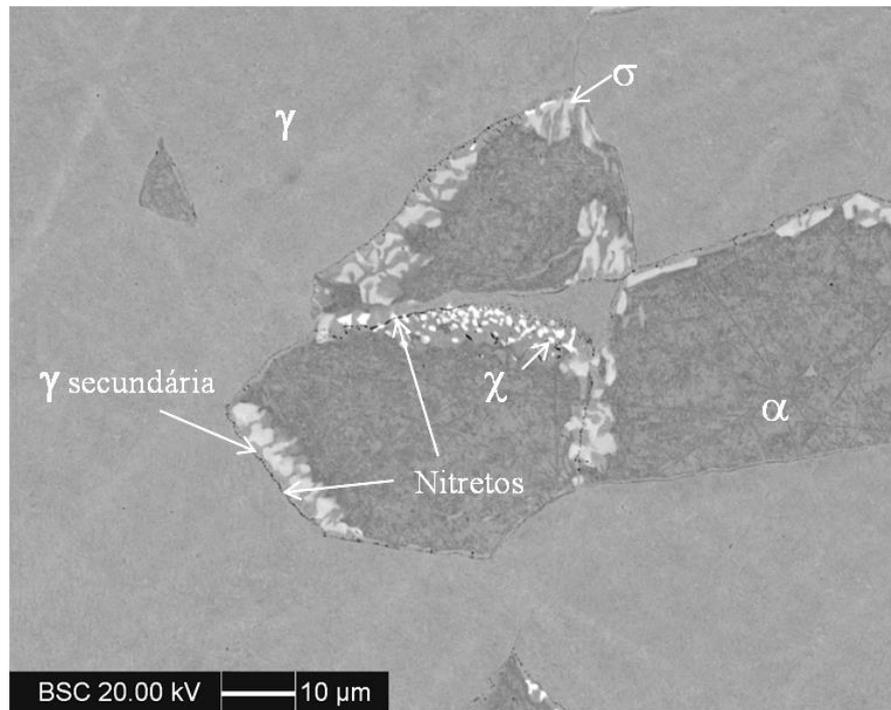
Fonte: Autor.

Figura 65- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 1200 segundos (20 minutos)



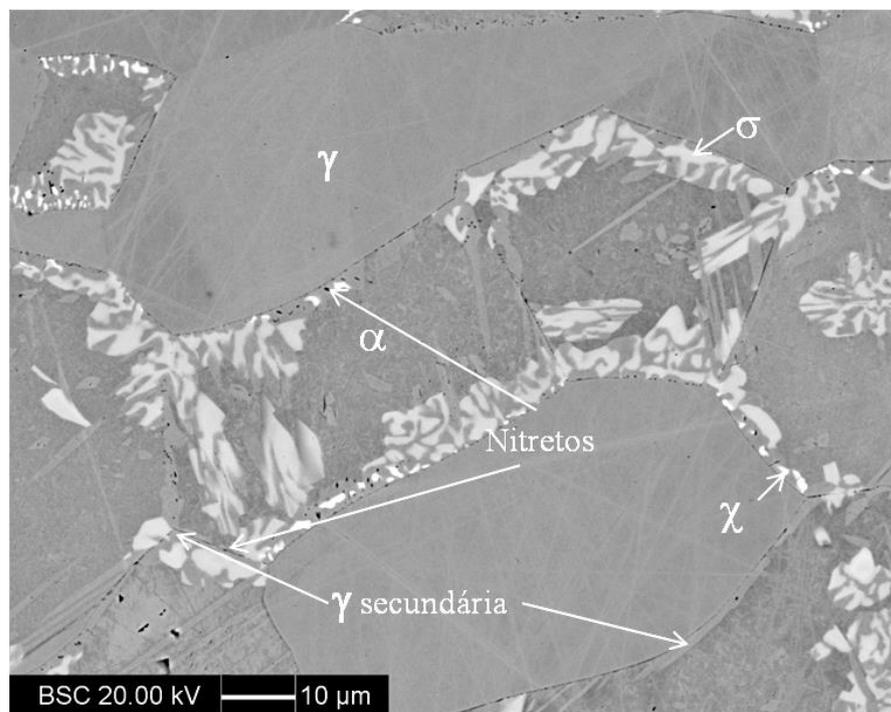
Fonte: Autor

Figura 66 - Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 1800 segundos (30 minutos)



Fonte: Autor

Figura 67- Imagem de elétrons espalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos)



Fonte: Autor

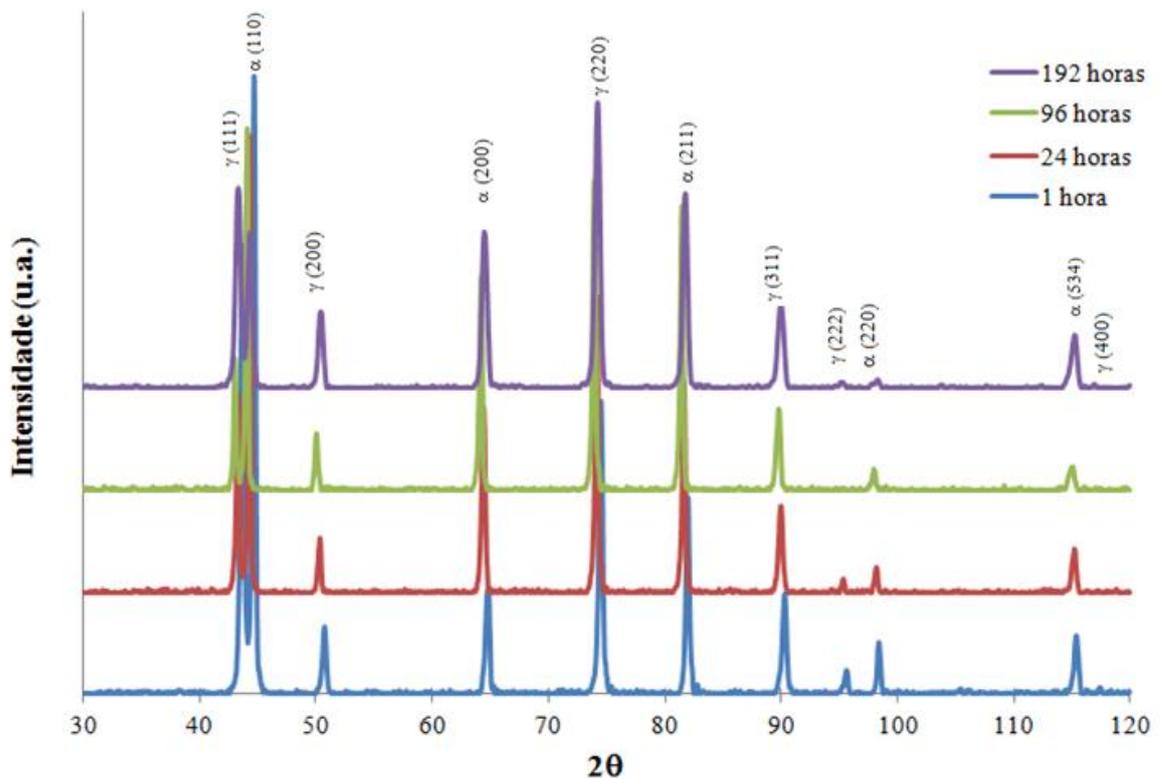
No tempo de solubilização de 192 horas seguido de envelhecimento por 300 e 480 segundos (5 e 8 minutos, Figuras 62 e 63), observa-se a presença de fases intermetálicas (dada a dificuldade de distinção entre sigma e chi) nas interfaces ferrita/austenita e em menor incidência do que fora observado anteriormente nos pontos triplos de contorno de grão. É notável também a presença de nitretos e austenita secundária. Nas amostras correspondentes aos tempos de 600, 1200, 1800 e 3600 segundos de envelhecimento (10, 20, 30 e 60 minutos) ilustradas nas Figuras 64 a 67, é possível verificar a presença de nitretos e austenita secundária, bem com fase chi nas interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita e fase sigma em forma maciça e em forma lamelar, nos contornos de grão ferrita/ferrita e ferrita/austenita. A diferença é que a fase chi se apresenta em menor incidência para o tempo de envelhecimento de 3600 segundos (60 minutos) quando comparada com o tempo de envelhecimento de 1800 segundos (30 minutos), a exemplo do que foi encontrado após o envelhecimento das amostras solubilizadas nos diferentes tempos mostrados anteriormente, isto vai de encontro com observações de alguns autores, que relatam ser possível que chi seja consumida para a formação de fase sigma em maiores tempos de envelhecimento (NILSSON et al, 1996; CHEN; WENG; YANG, 2002; ESCRIBA et al, 2009; HE et al., 2010). Este assunto será verificado com maior propriedade no capítulo que trata de quantificação de fases intermetálicas.

A presença de austenita secundária próxima a presença de nitretos, e que avança em direção à ferrita, pode ser observada a partir de 8 minutos de envelhecimento para os tempos de 1 hora, 24 e 96 horas de solubilização e a partir de 5 minutos para o 192 horas de envelhecimento (Figuras 45, 51, 57 e 62 respectivamente), do mesmo modo que no trabalho de Ramirez, Lippold e Brandi (2003), onde possivelmente houve a nucleação de nitretos, levando o empobrecimento da ferrita adjacente em cromo que se desestabiliza e se transforma em austenita secundária.

### **4.3 Difração de raios X**

Após o tratamento de solubilização, as amostras foram submetidas à análise de difração de raios X, de forma a se certificar que apenas havia ferrita e austenita após o tratamento de solubilização, e confirmar a observação feita na análise de microscopia eletrônica de varredura de que após o tratamento de solubilização a amostra não apresentou fases intermetálicas. Para identificar os picos dos difratogramas foram utilizados cartões ICDD reproduzidos no Apêndice A. Os difratogramas das amostras solubilizadas são apresentados na Figura 68.

Figura 68- Difratomogramas de raios X das amostras solubilizadas por 1 hora, 24, 96 e 192 horas.



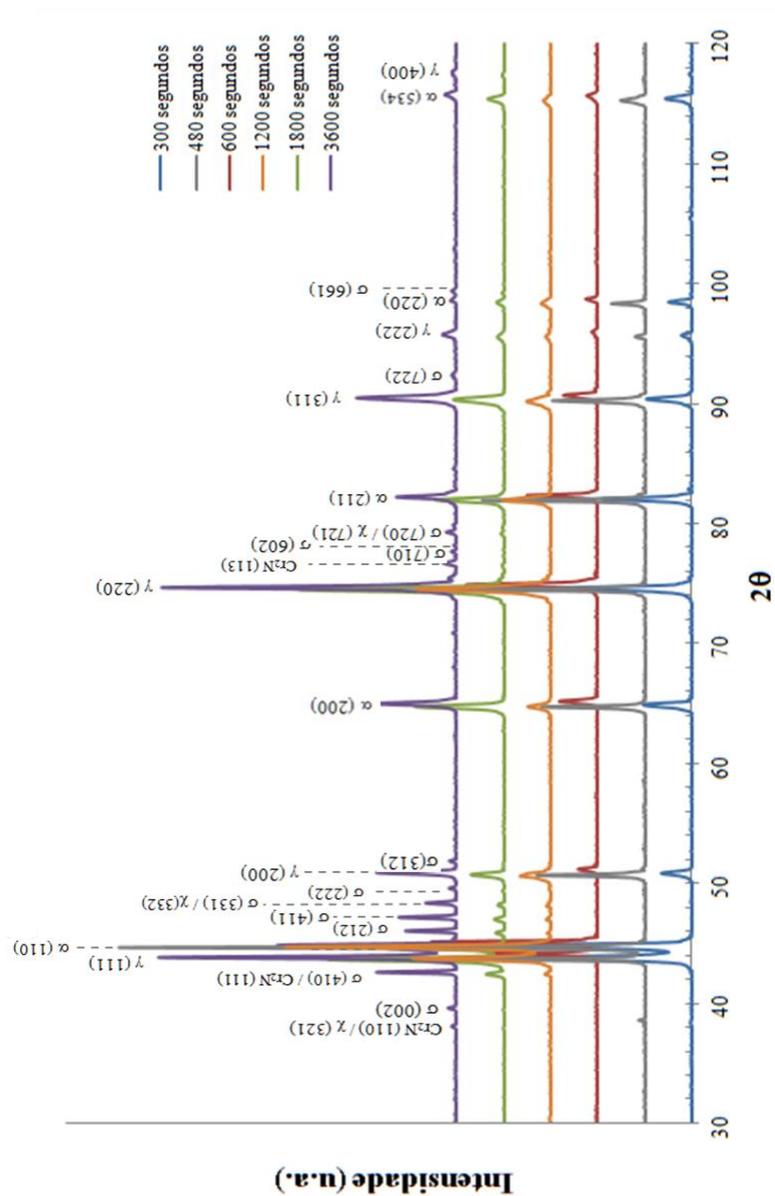
Fonte: Autor

Na Figura 68 é mostrado que após o tratamento de solubilização a  $1100^{\circ}\text{C}$  seguido de resfriamento brusco com água, a microestrutura encontrada foi apenas austenita e ferrita, independentemente do tempo de solubilização imposto.

Para a amostra solubilizada durante 1 hora, o difratograma dos corpos de prova envelhecidos durante 300, 480 e 600 segundos (5, 8 e 10 minutos) apresentaram os mesmos picos encontrados no difratograma da amostra apenas solubilizada, isso pode ser explicado pela baixa fração em volume de fases intermetálicas e nitretos apresentada nestes tempos de envelhecimento (como mostrado na Figura 69) em contrapartida, nos difratogramas das amostras envelhecidas durante 1200, 1800 e 3600 segundos (20, 30 e 60 minutos), já é possível identificar picos correspondentes à nitreto, fase chi e fase sigma, conforme se pode observar na Figura 69. É possível identificar também nos difratogramas destes dois últimos tempos a presença do pico de austenita equivalente ao plano (400), que não era possível de ser identificado na amostra solubilizada e nas amostras envelhecidas por 300, 480 e 600 segundos

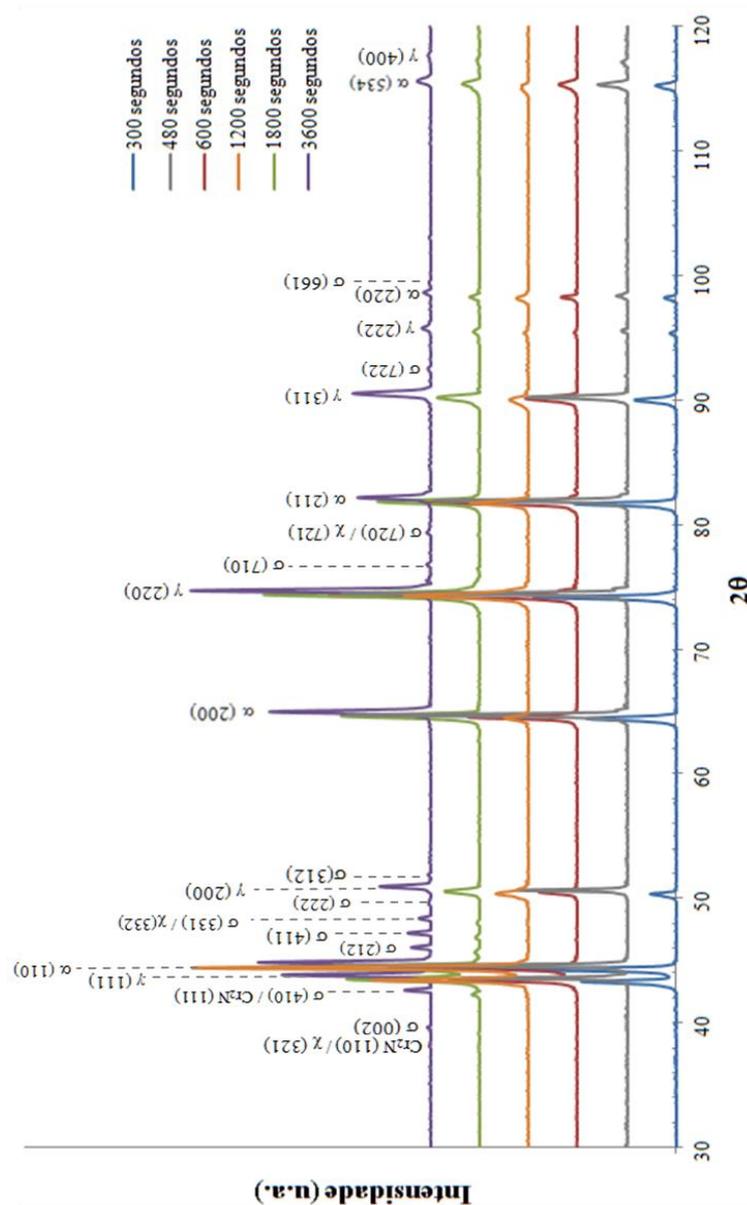
(5, 8 e 10 minutos), e talvez tal ocorrência possa ser relacionada à formação da austenita secundária, destacada nas micrografias das Figuras 45 a 49. O mesmo padrão pode ser observado para a amostra solubilizada durante 24 horas, conforme mostra a Figura 70.

Figura 69- Difratomogramas de raios X da amostra solubilizada por 1 hora em diferentes tempos de envelhecimento.



Fonte: Autor

Figura 70- Difratoogramas de raios X da amostra solubilizada por 24 horas em diferentes tempos de envelhecimento.

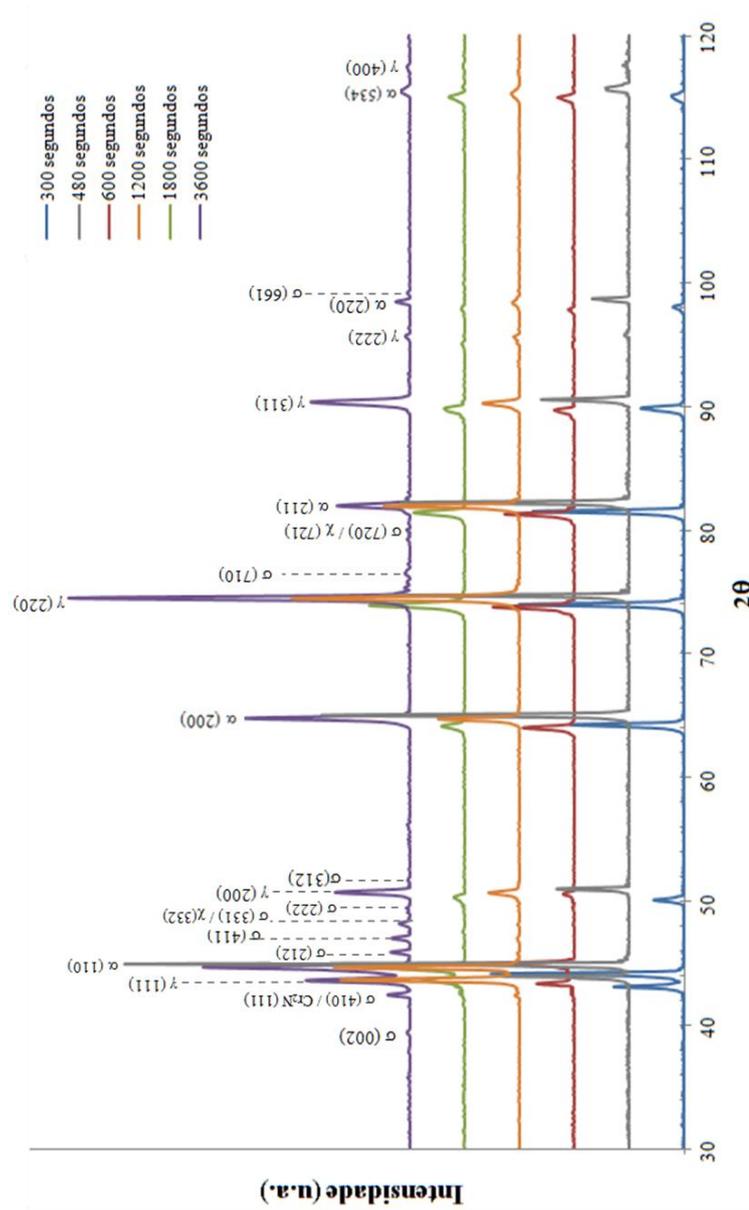


Fonte: Autor

As amostras inicialmente solubilizadas por 96 horas e envelhecidas durante o tempo de 300, 480 e 600 segundos (5, 8 e 10 minutos), a exemplo do que foi visto para os tempos de solubilização mostrados anteriormente, também apresentaram apenas os mesmos picos encontrados no difratograma da amostra solubilizada. Os difratogramas das amostras envelhecidas durante 1200 e 1800 segundos (20 e 30 minutos), para este mesmo tempo de

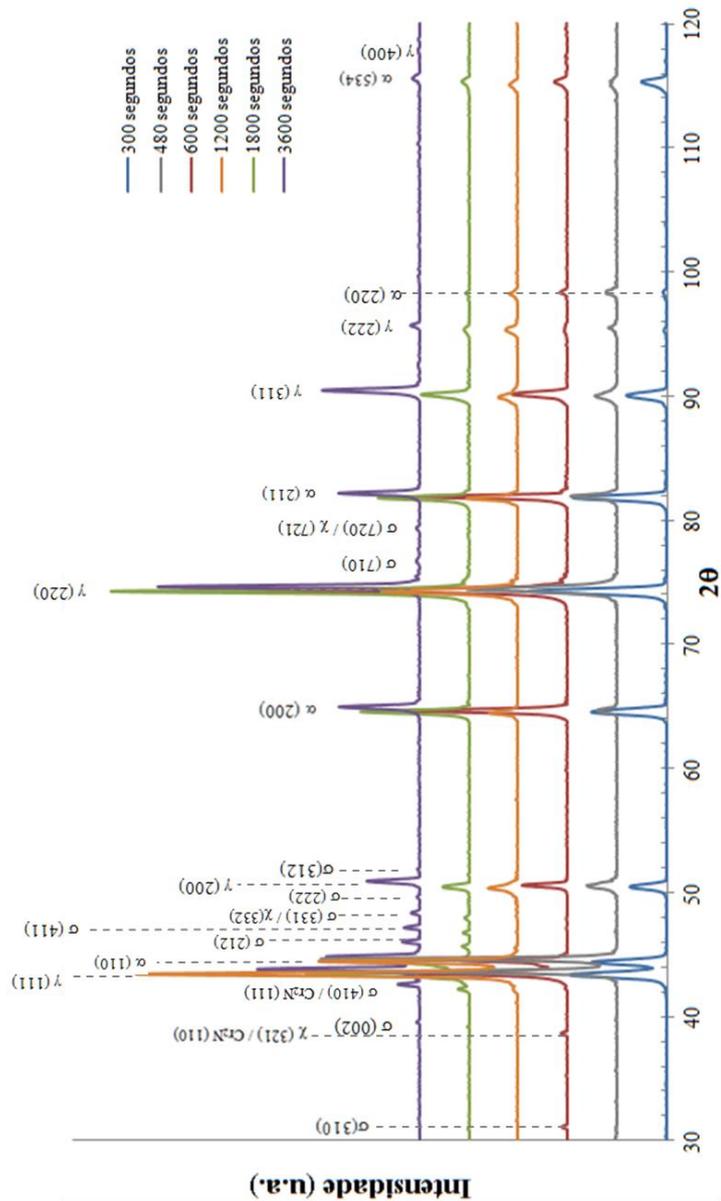
solubilização, apresentou picos de fase chi e fase sigma muito pequenos quando comparados com o difratograma da amostra envelhecida durante 3600 segundos (60 minutos), esta, por sua vez apresenta os picos de fase chi, fase sigma e nitretos, além do pico do plano (400) da austenita, conforme é mostrado na Figura 71. Todos os difratogramas dos tempos de 300, 480, 600, 1200, 1800 e 3600 segundos (5, 8, 10, 20, 30 e 60 minutos) de envelhecimento a 850°C realizados nas amostras previamente solubilizadas por 192 horas a 1100°C são apresentados na Figura 72. Os tempos de 300 e 480 segundos de envelhecimento (5 e 8 minutos) somente apresentaram os picos que aparecem no difratograma das amostras solubilizadas. Já os difratogramas dos tempos de 600, 1200, 1800 e 3600 segundos (10, 20, 30 e 60 minutos) de envelhecimento apresentaram picos equivalentes às fases chi, sigma e nitretos.

Figura 71- Difratoogramas de raios X da amostra solubilizada por 96 horas em diferentes tempos de envelhecimento.



Fonte: Autor

Figura 72 - Difratomogramas de raios X da amostra solubilizada por 192 horas em diferentes tempos de envelhecimento.



Fonte: Autor

#### 4.4 Análise no ferritoscópio

Na Tabela 8 é possível encontrar a fração em volume de ferrita após o tratamento de solubilização, de onde se conclui que, considerando os desvios-padrão das medidas, o valor médio de ferrita das amostras solubilizadas é  $49 \pm 5 \%$ .

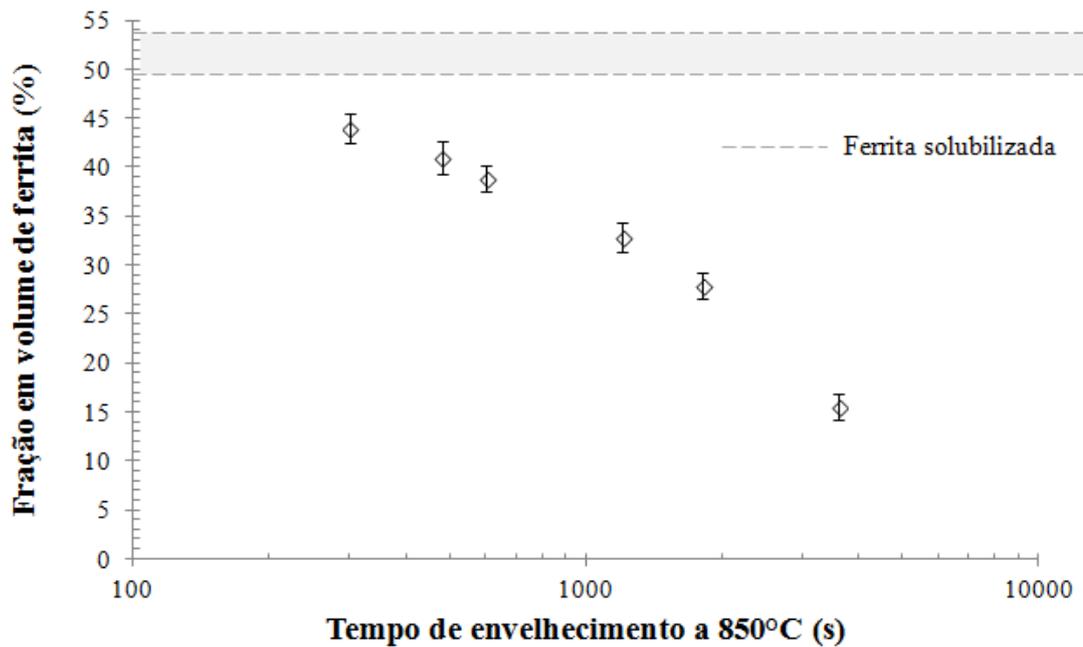
Tabela 8 - Medidas do ferritoscópico para as amostras solubilizadas

<b>Solubilização (hora)</b>	<b>Média (%)</b>	<b>Desvio padrão</b>
1	51,5	2,4
24	49,8	2,1
96	48,2	1,7
192	48,1	3,1

Fonte: Autor

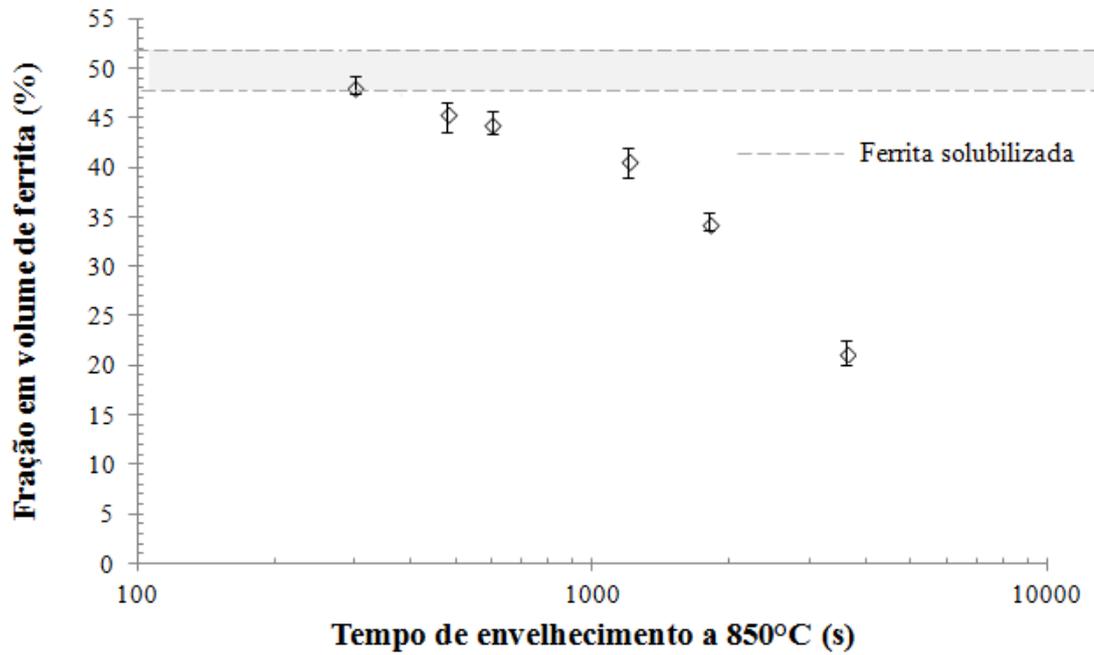
Nas Figuras 73 a 76, são mostrados respectivamente os valores obtidos no ferritoscópico após o envelhecimento a 850°C para as amostras solubilizadas por 1, 24, 96 e 192 horas.

Figura 73- Fração volumétrica de ferrita nas amostras solubilizadas durante 1 hora em função do tempo de envelhecimento a 850°C



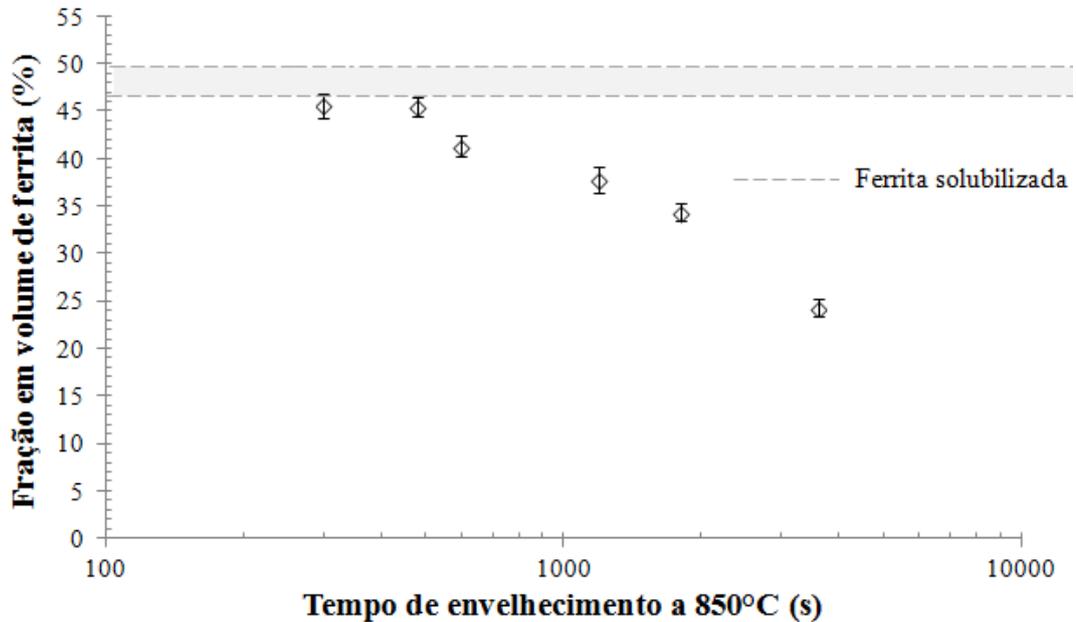
Fonte: Autor

Figura 74- Fração volumétrica de ferrita nas amostras solubilizadas durante 24 horas em função do tempo de envelhecimento a 850°C.



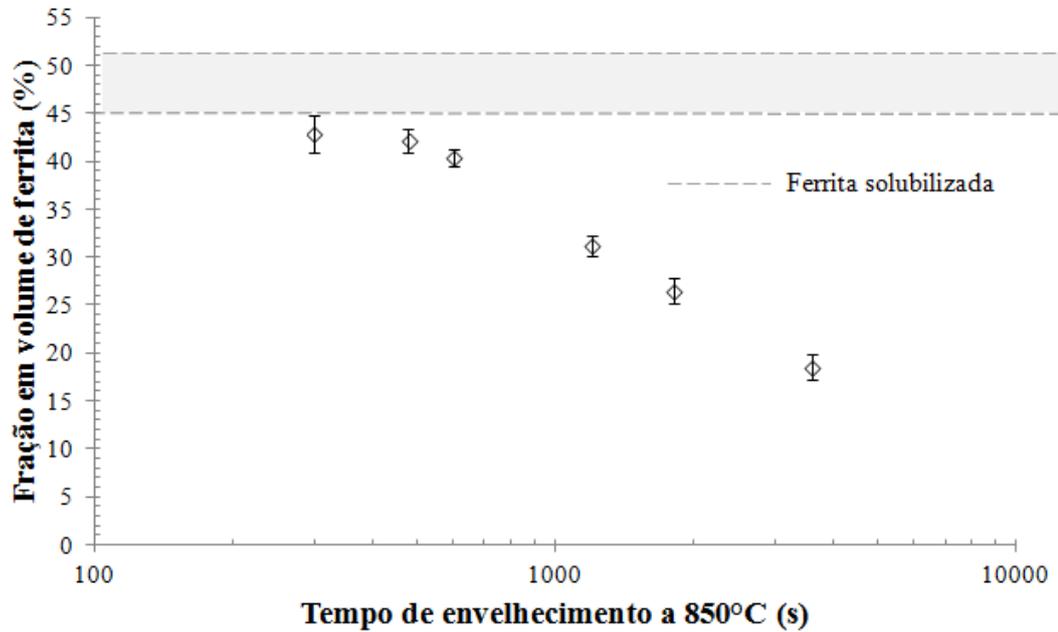
Fonte: Autor

Figura 75 - Fração volumétrica de ferrita nas amostras solubilizadas durante 96 horas em função do tempo de envelhecimento a 850°C.



Fonte: Autor

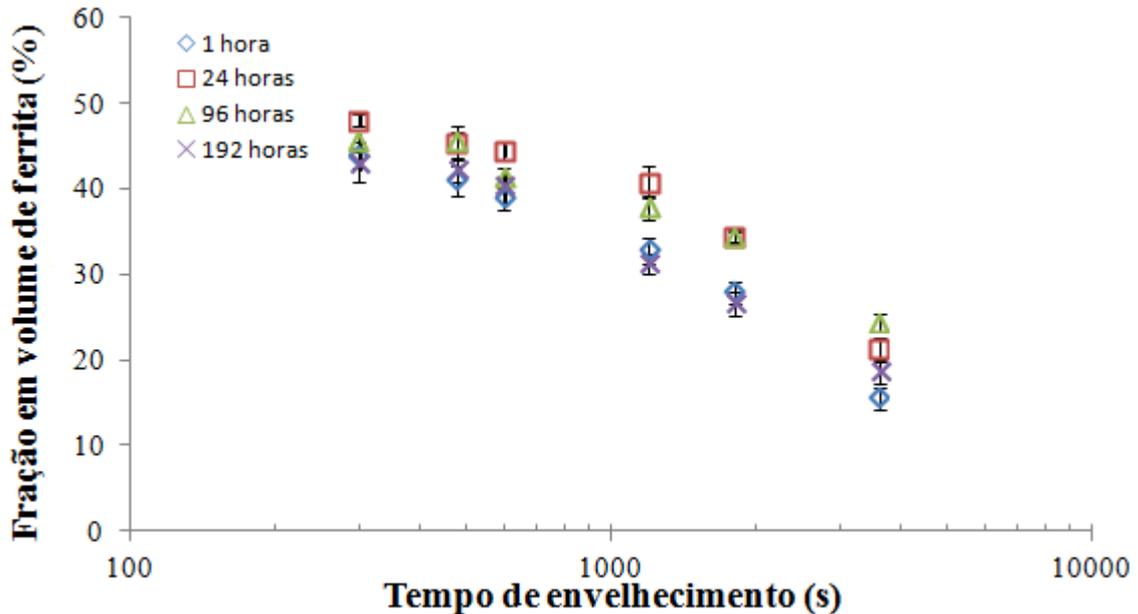
Figura 76 - Fração volumétrica de ferrita nas amostras solubilizadas durante 192 horas em função do tempo de envelhecimento a 850°C.



Fonte: Autor

Uma comparação da Figura 73 a Figura 76, visando uma melhor visualização, é mostrada na Figura 77.

Figura 77 - Fração em volume de ferrita em função do tempo de envelhecimento para os diferentes tempos de solubilização.



Fonte: Autor

Analisando a Figura 77 é possível verificar que houve uma queda mais brusca da fração volumétrica de ferrita para as amostras solubilizadas durante 1 hora, quando comparada com as amostras solubilizadas em maiores tempos. Também é possível observar que a maior queda de fração de ferrita aconteceu na amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos) que apresentou 15,5% de fração em volume de ferrita, seguida pela amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos) que apresentou 18,5% de fração em volume de ferrita. Para as amostras solubilizadas nos tempos de 24 horas e 96 horas a menor porcentagem de fração em volume de ferrita encontrada foi de 21,3 e 24,3% respectivamente que ocorreu para o tempo de envelhecimento durante 3600 segundos (60 minutos) para ambos os casos. Além disso, nota-se que para os tempos de 1800 e 3600 segundos (30 e 60 minutos) de envelhecimento, a amostra solubilizada durante 192 horas apresenta menor fração em volume de ferrita do que as amostras solubilizadas durante 24 e 96 horas, apenas não sendo menor do que a fração em volume de ferrita da amostra solubilizada durante 1 hora.

#### 4.5 Quantificação das fases intermetálicas

A quantificação das fases intermetálicas é apresentada nas Figuras 78 a 81. As amostras envelhecidas por cinco minutos apresentaram uma fração em volume de fases intermetálicas praticamente inexistente, impossibilitando a quantificação destas fases com o auxílio do software analisador de imagens, considerando-se assim o tempo de 8 minutos como o mínimo necessário para a quantificação de fases intermetálicas e, quando existia contraste, para a quantificação das fases sigma e chi separadamente.

A amostra solubilizada durante 1 hora (Figura 78) a exemplo do que foi mostrado na análise de microscopia eletrônica de varredura, apresentou um aumento gradativo de fase sigma quanto maior o tempo de envelhecimento, porém, a quantidade de fase chi foi aumentando gradativamente ao decorrer dos tempos de envelhecimento até o tempo de 1800 segundos (30 minutos). Entretanto, para o tempo de 3600 segundos (60 minutos) de envelhecimento, a fração em volume da fase chi diminuiu em relação à fração de volume de fase chi obtida no tempo de 1800 segundos (30 minutos) de envelhecimento, o que vai de encontro com as observações de Escriba et al (2009) na qual após determinado tempo, a fase chi diminui em virtude do seu consumo para a formação de fase sigma. As amostras solubilizadas por 24, 92 e 192 horas (Figura 79 a 81) apresentaram o mesmo comportamento observado na amostra solubilizada por uma hora em se tratando de fase chi e aumento gradativo de fase sigma com o tempo de envelhecimento, porém a fração em volume de fases intermetálicas para a amostra solubilizada por 24 horas é menor do que esta mesma fração para a amostra solubilizada por 1 hora.

Já a fração em volume de fases intermetálicas para as amostras solubilizadas a 96 horas e 192 horas (Figura 80 e Figura 81) é significativamente menor que a encontrada na Figura 78 amostra solubilizada por uma hora. Esta diferença tão significativa é diferente do que foi observado no capítulo anterior, onde são mostrados os resultados da análise no ferritoscópio (Figura 77) onde se tem uma medida indireta da fração em volume de fases intermetálicas formadas, uma vez que a fração em volume de ferrita deve diminuir com o tempo de envelhecimento, em virtude do seu consumo para formação das fases chi, sigma e nitretos (ARGARWAL, 1988).

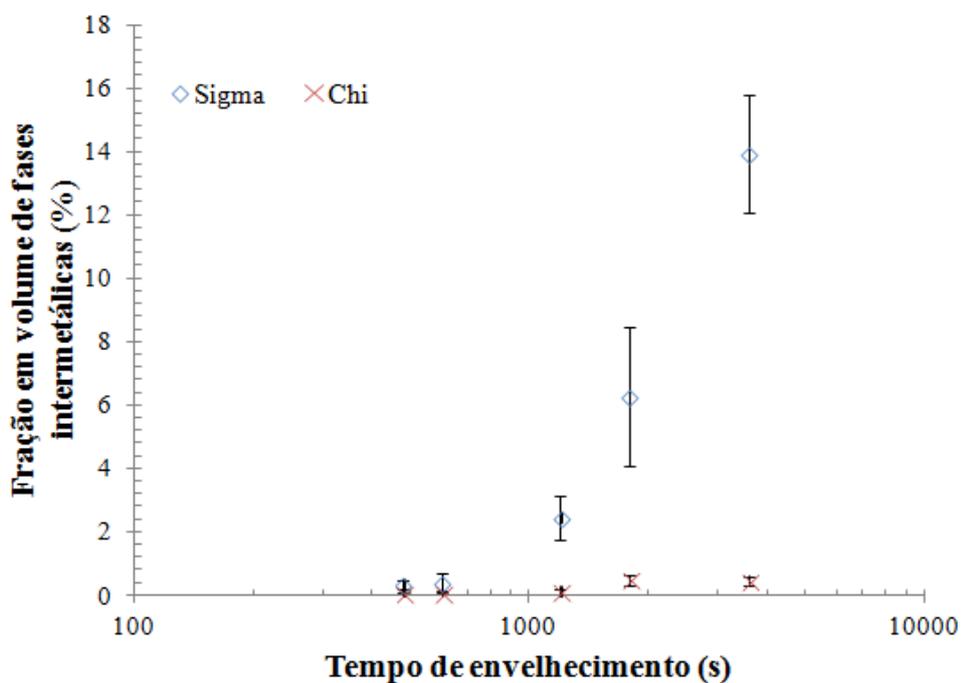
Esta diferença de resultados entre a quantificação de fases intermetálicas mostradas na Figura 78 a 81 pode ser explicada pelo fato de que foi utilizado o mesmo aumento para a obtenção de todas as imagens, porém principalmente para as amostras solubilizadas durante 96 e 192 horas que apresentaram um tamanho de grão muito maior do que as demais, e como a formação das fases intermetálicas se dá principalmente nas interfaces, as imagens obtidas

apresentaram poucas interfaces, ou seja, as fases intermetálicas se apresentaram em uma menor área das fotos analisadas (NILSSON, 1992; CHEN; WENG; YANG, 2002; GUNN, 2003; ESCRIBA et al., 2009)

A mesma explicação pode ser dada aos altos desvios padrão encontrados nas amostras solubilizadas a 96 e 192 horas mostrados na Figura 80 e Figura 81 ou seja, pelo fato destas amostras possuírem grãos maiores do que as amostras solubilizadas por 1 e 24 horas, resultando em menor quantidade de interfaces e contornos de grão por campo para fotos de aumento semelhante; de fato, algumas fotos analisadas apresentaram mais interfaces do que outras, aumentando a dispersão dos resultados.

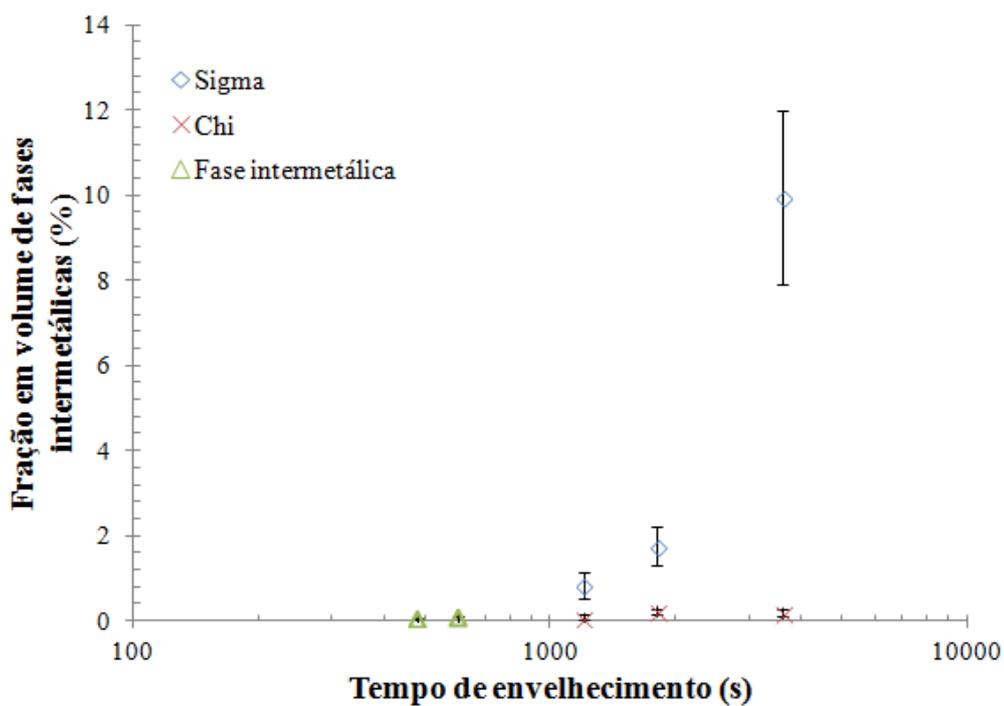
Comparando a Figura 80 com a Figura 81 que equivalem ao tempo de solubilização de 96 e 192 horas respectivamente, nota-se que a amostra solubilizada durante 192 horas apresenta maior concentração de fases intermetálicas do que a amostra solubilizada por 96 horas, possivelmente por alguma mudança cinética ou de mecanismo de formação destas fases.

Figura 78- Porcentagem volumétrica de fases intermetálicas para o tempo de solubilização de 1 hora.



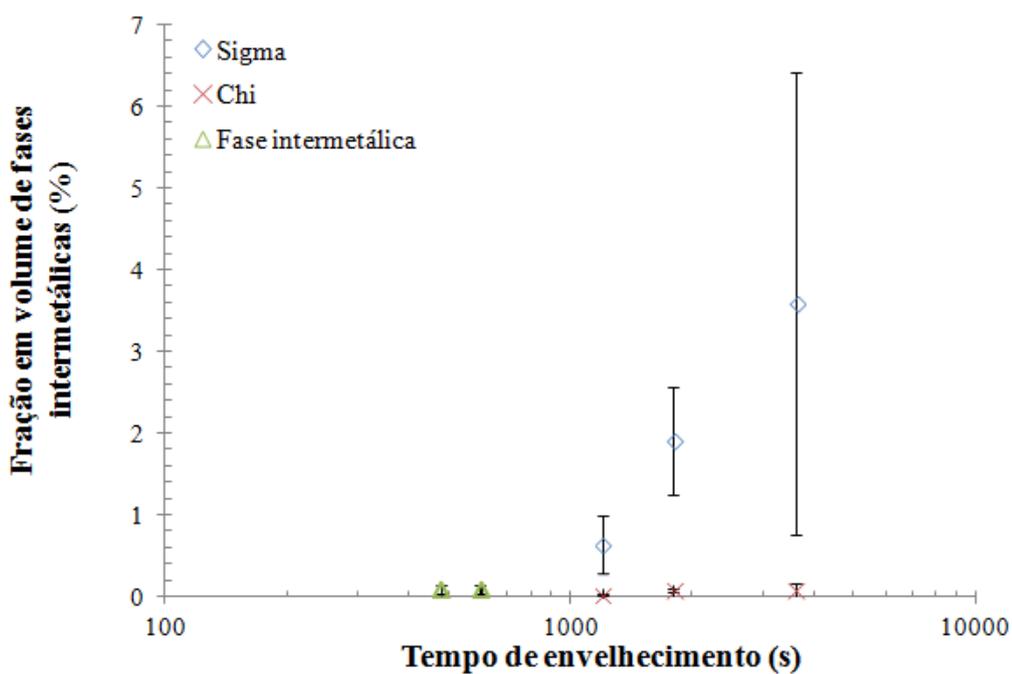
Fonte: Autor

Figura 79 - Porcentagem volumétrica de fases intermetálicas para o tempo de solubilização de 24 horas.



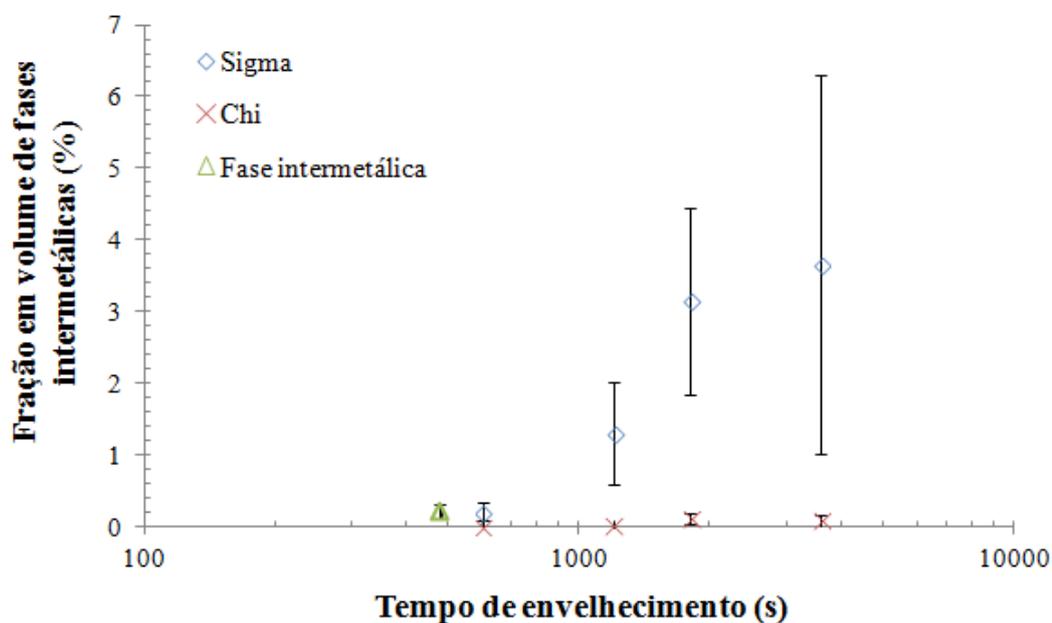
Fonte: Autor

Figura 80- Porcentagem volumétrica de fases intermetálicas para o tempo de solubilização de 96 horas.



Fonte: Autor

Figura 81- Porcentagem volumétrica de fases intermetálicas para o tempo de solubilização de 192 horas.



Fonte: Autor

#### 4.6 Tamanho de intercepto médio de grão e $S_v$

Na Tabela 9 podem ser encontradas a quantidade total de interceptos medidos. No total foram realizadas mais de 13600 medições.

Tabela 9 – Número total de interceptos medidos.

	1 hora a 1100°C		24 horas a 1100°C		96 horas a 1100°C		192 horas a 1100°C	
	Número de interceptos							
Direção da grade	90°	0°	90°	0°	90°	0°	90°	0°
$\gamma$	2765	1241	932	592	574	238	442	315
$\alpha$	2041	936	1115	614	608	395	471	325
Global	4806	2177	2047	1206	1182	633	913	640

Fonte: Autor

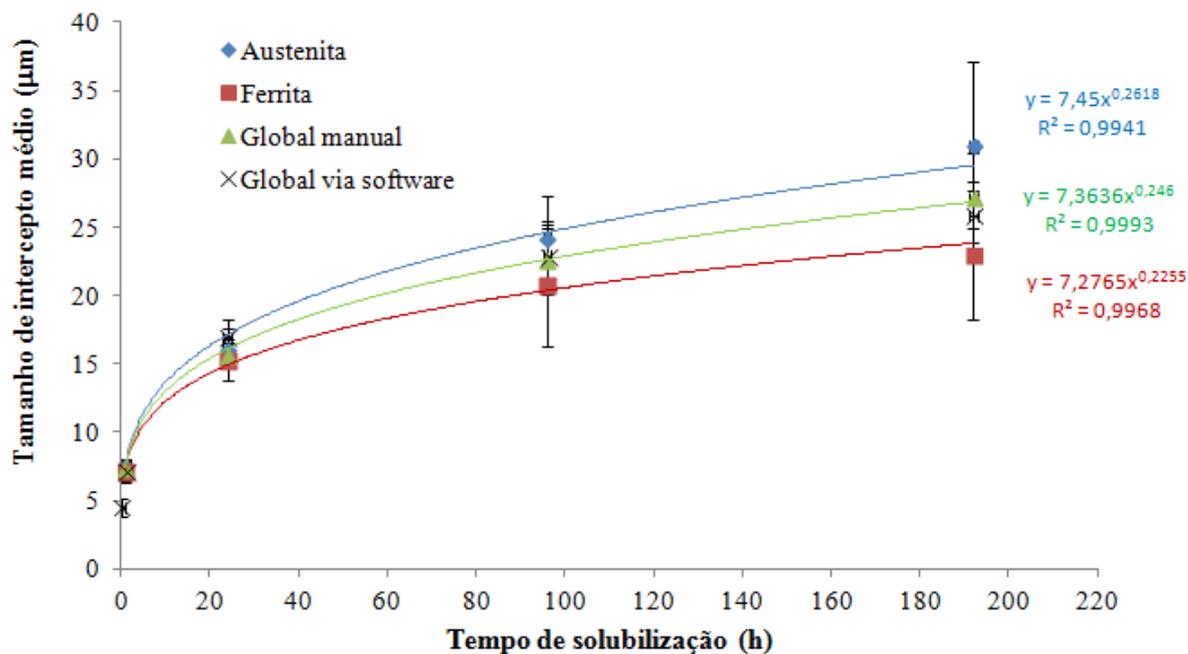
Os valores médios de intercepto médio, tanto da matéria-prima como recebida (medido via software), quanto das amostras tratadas termicamente, medidos de forma manual e via software podem ser encontrados na Tabela 10 e na Figura 82, estes valores podem ser encontrados ilustrados de forma gráfica com a equação de crescimento de grão, justamente para verificar se os valores encontrados estão dentro da normalidade e possuem expoente menor ou igual do que 0,5, que caracterizaria o crescimento parabólico de diâmetro médio de grãos esperado na teoria (PORTER; EASTERLING; SHERIF, 2009).

Tabela 10 – Valores de intercepto médio de grão para os diferentes tempos de solubilização.

Tempo de Solubilização a 1100°C (horas)	Tamanho de intercepto médio de $\gamma$ ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho de intercepto médio de $\alpha$ ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho de intercepto médio global medido manualmente ( $\mu\text{m}$ )	Tamanho de intercepto médio global medido via software ( $\mu\text{m}$ )
Matéria-prima como recebida				4,51±0,63
1	7,63±0,43	7,69±0,73	7,66±0,41	7,08±0,72
24	16,19±1,38	15,28±1,50	15,71±0,79	16,99±1,23
96	24,12±3,01	20,50±4,60	22,26±2,59	22,90±2,00
192	30,80±6,06	22,90±4,72	26,75±3,28	25,82±2,50

Fonte: Autor

Figura 82- Tamanho de intercepto médio de grão em função do tempo de solubilização.



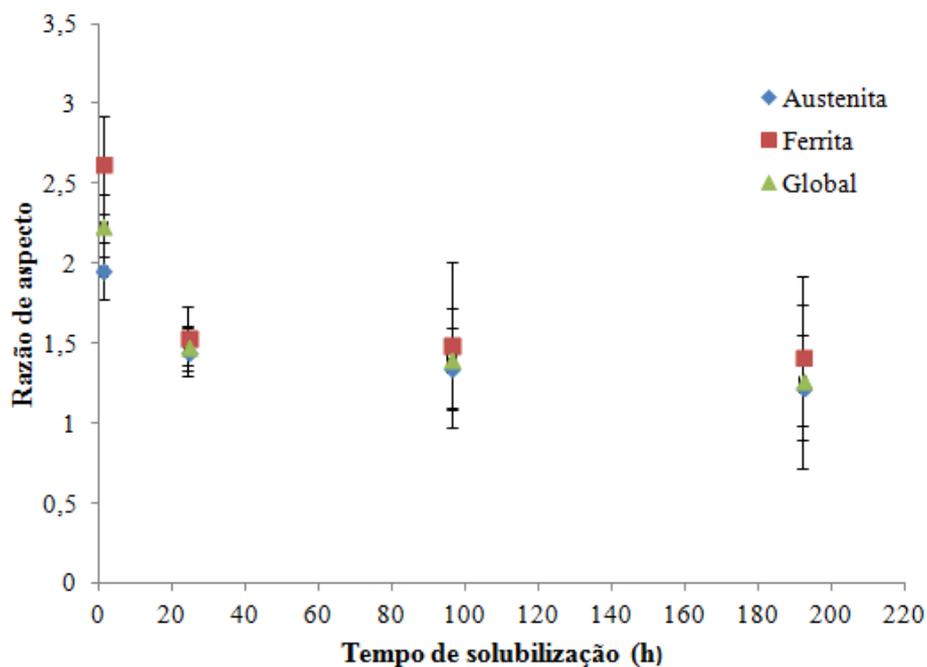
Fonte: Autor

Conforme é possível verificar na Figura 82 e na Tabela 10, ocorre um aumento no tamanho de intercepto médio à medida que se aumenta o tempo de solubilização. Também é possível verificar que a austenita cresce mais do que a ferrita.

A matéria-prima como recebida apresenta um tamanho de intercepto de grão menor do que as amostras solubilizadas, conforme mostra a Figura 82. Não é possível construir uma linha de tendência para as medidas realizadas via software, pois existe um valor, o da matéria-prima como recebida, que cruza no zero. Os valores medidos manualmente estão muito similares aos obtidos via software, conforme mostra a Tabela 10 indicando que para a medição de tamanho de intercepto global, tanto o método manual como o automatizado conduzem para os mesmos valores. Todavia, o método automatizado não permite a medição dos interceptos médios das fases independentes, nem o cálculo da razão de aspecto, e como se verá a seguir, também não permite o cálculo de  $S_v$  global e individual das fases ferrita e austenita.

Com o intuito de analisar o comportamento da grandeza conhecida como razão de aspecto em função do tempo de solubilização, foi plotado o gráfico da Figura 83. A razão de aspecto é a medida do intercepto médio medido na horizontal dividido pela medida do intercepto médio medido na vertical, para verificar o quão equiaxial o grão está. Quanto mais alongado é o grão, maior é a razão de aspecto.

Figura 83- Razão de aspecto para todos os tempos de envelhecimento em função do tempo de solubilização.

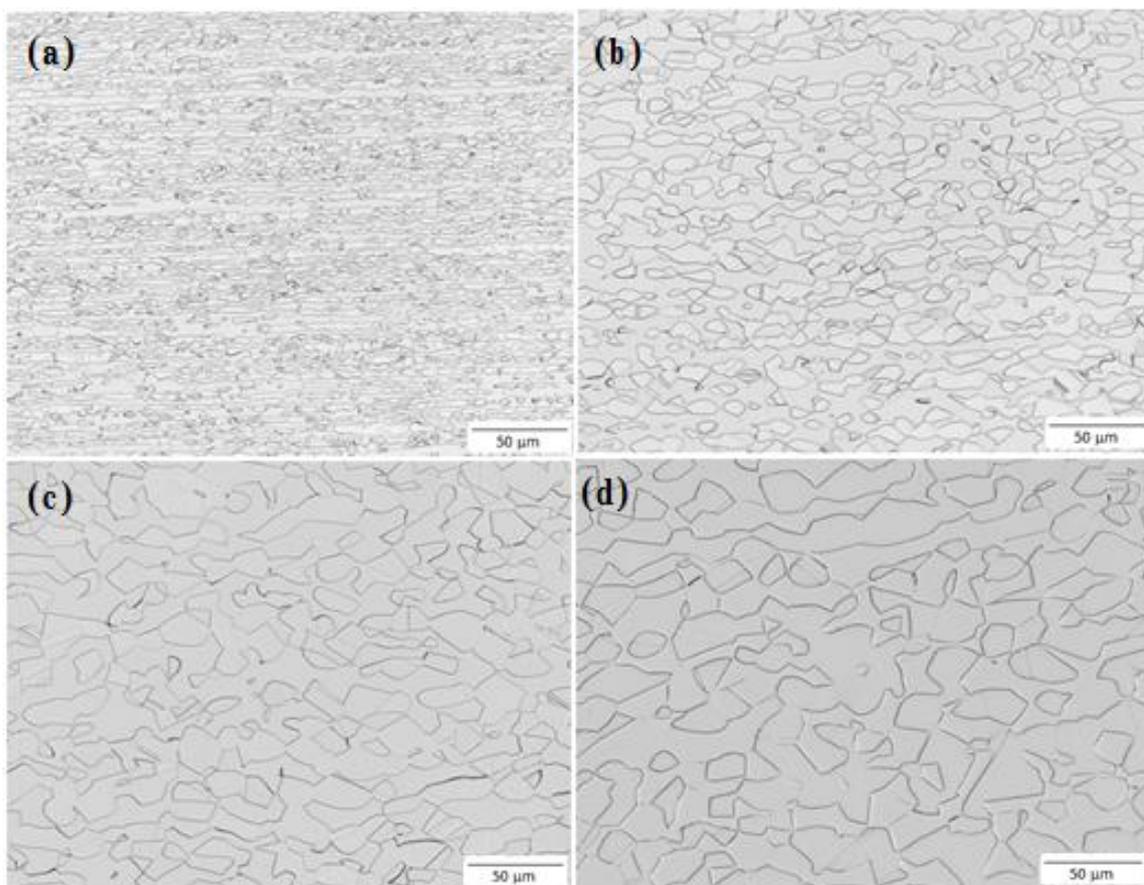


Fonte: Autor

Na Figura 83 é possível verificar que a razão de aspecto diminui quanto maior o tempo de solubilização, logo a menor razão de aspecto é encontrada para o tempo de 192 horas de envelhecimento.

Analisando as imagens de elétrons retroespalhados é notável que a razão de aspecto diminui com o tempo de solubilização, assim como é mostrado na Figura 84.

Figura 84 – Comparação entre as imagens das amostras solubilizadas em diferentes tempos a 1100°C.



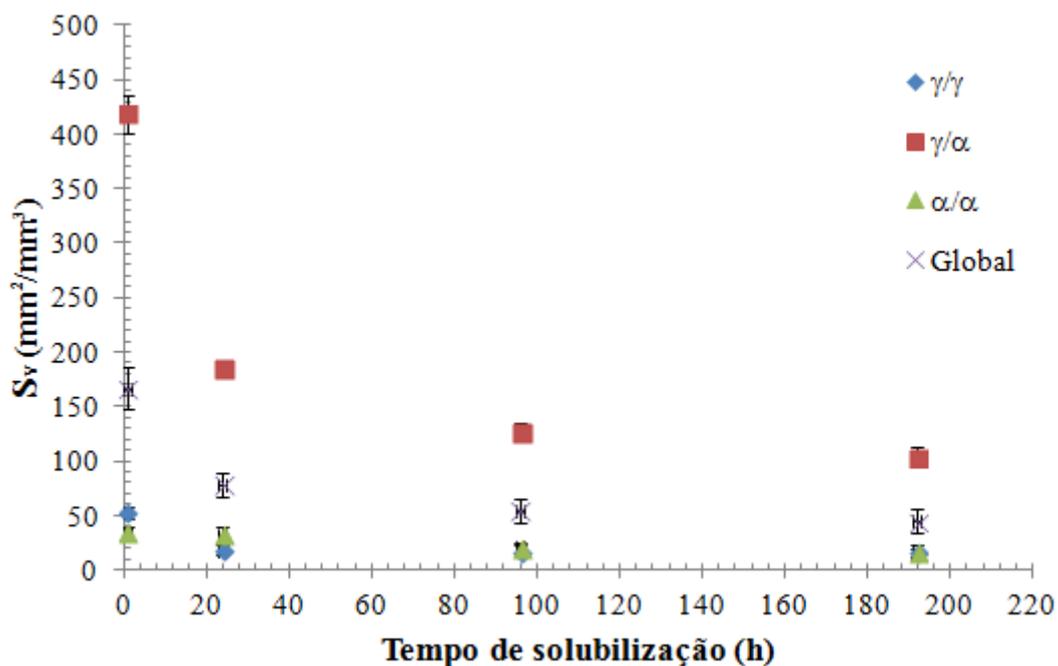
Fonte: Autor

Nota: Em (a) amostra solubilizada durante 1 hora, (b) amostra solubilizada durante 24 horas, (c) amostra solubilizada durante 96 horas e (d) amostra solubilizada durante 192 horas

Analisando a Figura 84 nota-se que para o tempo de uma hora, realmente a amostra solubilizada durante 1 hora apresenta grãos mais alongados do que as amostras solubilizadas em maior tempo.

A Figura 85 mostra os valores de  $S_v$  (área de superfície por unidade de volume) encontrados para os diferentes tipos de interfaces encontrados nas amostras para os diferentes tipos de solubilização.

Figura 85 – Sv dos diferentes tipos de interface para os diferentes tempos de solubilização.



Fonte: Autor

Conforme pode ser observado na Figura 85, os valores de Sv da interface austenita/ferrita, são maiores do que os valores de Sv das demais interfaces. Os valores de Sv para as interfaces austenita/austenita e ferrita/ferrita são muito próximos. Nota-se também uma diminuição significativa de Sv de 1 hora para 24 horas considerando a interface austenita/ferrita. Esta queda também ocorre para os demais tipos de interface, mas é mais acentuada nesta interface. Na Tabela 11 estão os valores de parâmetro dúplex, parâmetro de dispersão e razão de contiguidade (anteriormente apresentados nas equações 1 a 3) para os diferentes tempos de solubilização.

Tabela 11 – Valores de parâmetros dúplex e de dispersão e razão de contiguidade para os diferentes tempos de solubilização.

	1 hora	24 horas	96 horas	192 horas	Estrutura duplex ideal (PADILHA, 1997)
Parâmetro dúplex	1,5	0,57	0,84	0,96	1
Parâmetro de dispersão	12,36	5,72	6,15	6,34	2
Razão de contiguidade	0,69	1,55	1,15	1,03	1

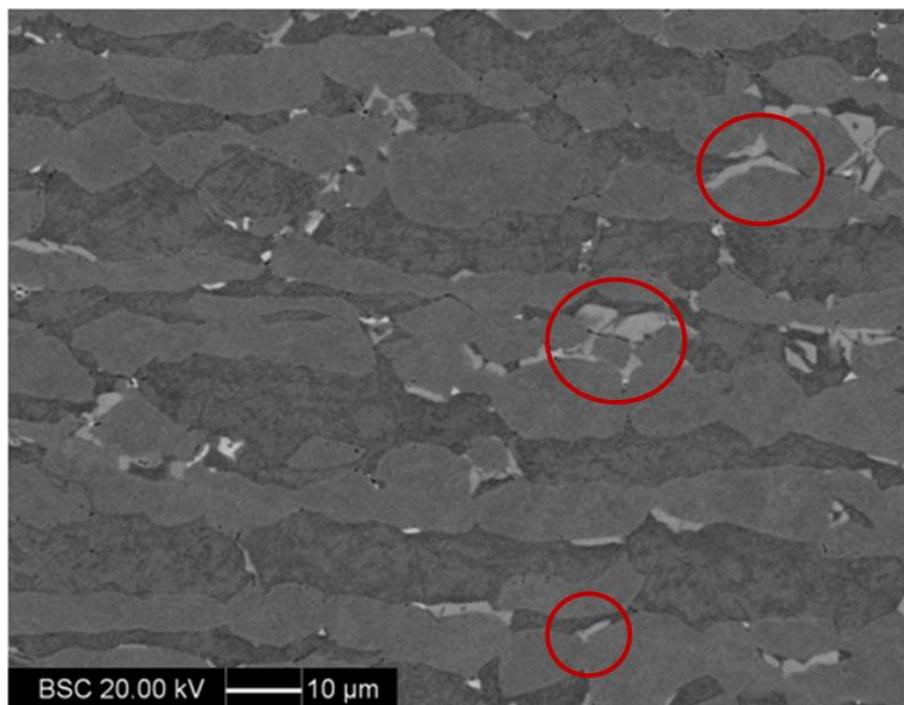
Fonte: Autor

Lembrando que na revisão de literatura estabeleceu-se que para uma estrutura dúplex ideal, o parâmetro dúplex é igual a 1, o parâmetro de dispersão igual a 2 e a razão de contiguidade igual a 1. Comparando estes valores de idealidade com os valores apresentados na Tabela 11 o tempo de solubilização de 192 horas é o que se apresenta mais próximo da idealidade, ainda que o parâmetro de dispersão dele esteja mais alto que o esperado. Nota-se também que, o tempo de solubilização de 1 hora é o que se apresenta mais longe do padrão de idealidade ditado por Padilha (1997).

#### 4.7 Natureza de interfaces e preferência de nucleação de fases intermetálicas

Para analisar a preferência de nucleação de natureza de interface foram realizadas contagens de nucleação de fases intermetálicas apenas para as imagens de elétrons retroespalhados envelhecidas durante 480 e 600 segundos (8 e 10 minutos), pois para o tempo de 300 segundos (5 minutos) houve muito pouca formação de fase intermetálica. Já para os tempos maiores de envelhecimento, 1200, 1800 e 3600 segundos (20, 30 e 60 minutos), as fases intermetálicas já estavam em fase de crescimento, se estendendo tanto entre pontos triplos quanto em regiões de interface, impossibilitando a identificação da sua localização original, conforme exemplifica a imagem mostrada na Figura 86.

Figura 86 – Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada por uma hora e envelhecida durante 1200 segundos (20 minutos).



Fonte: Autor

Nota: No detalhe, exemplos de regiões que não é possível identificar se a nucleação da fase intermetálica se deu em pontos triplôs ou em regiões de interface.

Na Tabela 12 são mostradas as quantidades de fases intermetálicas e interfaces encontradas nas imagens de elétrons retroespalhados das amostras solubilizadas por 1 hora e envelhecidas por 480 segundos (8 minutos). Como não se observou nucleação de fase intermetálica nem na interface austenita/austenita e nem nos pontos triplôs austenita-austenita-austenita para todas as amostras solubilizadas e envelhecidas em diferentes tempos, estas interfaces não são apresentadas nesta tabela. Para calcular a porcentagem de ocupação de cada tipo de interface por fases intermetálicas, foi dividido o valor de total de fases intermetálicas encontradas para dado tipo de interface pelo valor total desse dado tipo de interface.

Tabela 12 – Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 1 hora e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).

Tipo de interface	$\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha$	$\gamma/\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha/\gamma$	$\alpha/\alpha/\alpha$
Total de núcleos de fases intermetálicas	253	52	65	136	7
Total de interfaces	7219	584	1770	1196	22
% de ocupação de cada tipo de interface por fases intermetálicas	3,50	8,90	3,67	11,37	31,82
% Total de fases intermetálicas de cada interface	49,32	10,13	12,67	26,51	1,36

Fonte: Autor

Conforme é mostrado na Tabela 12, a maior quantidade de fases intermetálicas nucleia na interface austenita/ferrita. Entretanto a maior porcentagem de fase intermetálica, considerando a natureza de interface é encontrada nos pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita, seguido dos pontos triplos ferrita-austenita-ferrita e dos pontos austenita-ferrita-austenita. Isso mostra que a quantidade total de fases intermetálicas encontrada é maior nas interfaces ferrita/austenita porque elas se encontram em maior quantidade, mas a preferência de nucleação de fases intermetálicas se dá nas regiões de maior energia, e portanto nos pontos triplos. A seguir são apresentadas a Tabela 13, Tabela 14 e Tabela 15 com as quantidades de fases intermetálicas e

de interfaces para as amostras solubilizadas em 24, 96 e 192 horas seguidas de envelhecimento por 480 segundos (8 minutos) respectivamente.

Tabela 13 – Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 24 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).

Tipo de interface	$\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha$	$\gamma/\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha/\gamma$	$\alpha/\alpha/\alpha$
Total de fases intermetálicas	65	9	15	63	1
Total de interfaces	3173	555	425	507	22
% de ocupação de cada tipo de interface por fases intermetálicas	2,05	1,62	3,53	12,43	4,55
% Total de fases intermetálicas de cada interface	42,48	5,88	9,80	41,18	0,65

Fonte: Autor

Tabela 14– Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 96 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).

Tipo de interface	$\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha$	$\gamma/\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha/\gamma$	$\alpha/\alpha/\alpha$
Total de fases intermetálicas	54	13	23	31	4
Total de interfaces	2186	355	247	267	15
% de ocupação de cada tipo de interface por fases intermetálicas	2,47	3,66	9,31	11,61	26,67
% Total de fases intermetálicas de cada interface	42,86	10,32	18,25	24,60	3,17

Fonte: Autor

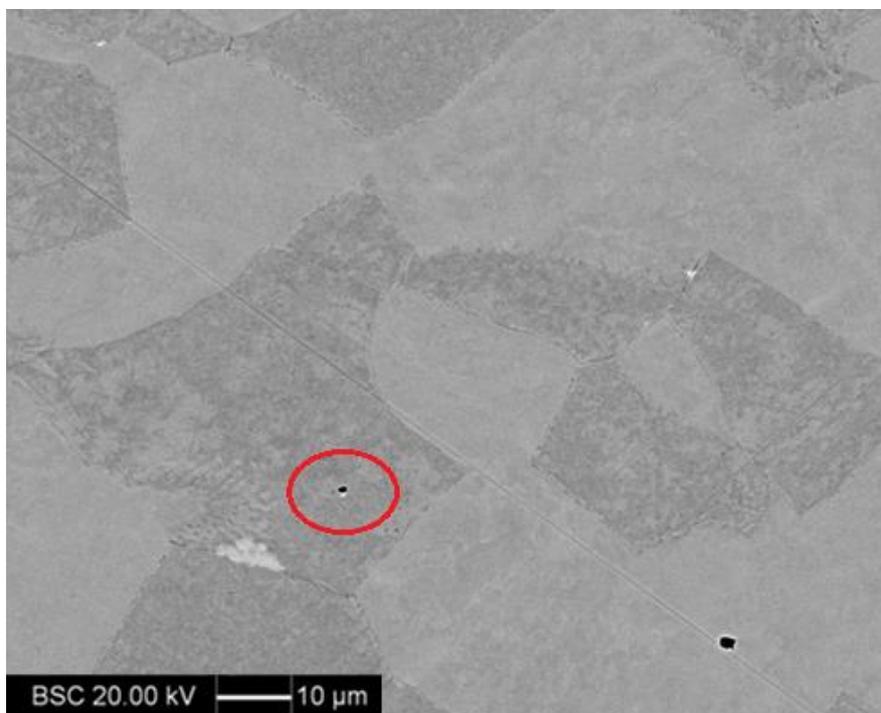
Tabela 15– Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 192 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos).

Tipo de interface	$\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha$	$\gamma/\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha/\gamma$	$\alpha/\alpha/\alpha$
Total de fases intermetálicas	73	12	29	26	5
Total de interfaces	1778	282	199	163	12
% de ocupação de cada tipo de interface por fases intermetálicas	4,11	4,26	14,57	15,95	41,67
% Total de fases intermetálicas de cada interface	50,34	8,28	20	17,93	3,45

Fonte: Autor

É possível verificar na Tabela 13, Tabela 14 e Tabela 15 a exemplo do que foi verificado na Tabela 12, que a maior quantidade de fases intermetálicas é encontrada na interface austenita/ferrita. A maior porcentagem de fase intermetálica, considerando a natureza de interface é encontrada mais uma vez nos pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita, seguido dos pontos triplos ferrita-austenita-ferrita e dos pontos austenita-ferrita-austenita, para as amostras solubilizadas por 96 e 192 horas. Já para a amostra solubilizada por 24 horas, a nucleação nos pontos triplos ocorre preferencialmente nos pontos triplos ferrita-ferrita-austenita, seguido dos pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita e finalmente do ponto triplo austenita-austenita-ferrita. Para o tempo de 96 horas foi ainda identificada apenas uma fase intermetálica no meio do grão da ferrita, na amostra envelhecida por 480 segundos (8 minutos), mostrada na Figura 87.

Figura 87 – Amostra solubilizada por 96 horas e envelhecida por 480 segundos (8 minutos), no detalhe fase intermetálica no meio do grão da ferrita, junto a fase preta (nitreto ou inclusão).



Fonte: Autor

Na Tabela 16, Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19 são mostradas as quantidades de fases intermetálicas e interfaces encontradas nas imagens de elétrons retroespalhados das amostras solubilizadas por 1 hora, 24, 96 e 192 horas e envelhecidas por 600 segundos (10 minutos) respectivamente.

Tabela 16– Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 1 hora e envelhecida por 600 segundos (10 minutos)

Tipo de interface	$\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha$	$\gamma/\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha/\gamma$	$\alpha/\alpha/\alpha$	Meio do grão de ferrita
Total de núcleos de fases intermetálicas	449	47	165	163	8	7
Total de interfaces	7595	459	2183	1265	15	–
% de ocupação de cada tipo de interface por fases intermetálicas	5,91	10,24	7,56	12,89	53,33	–
% Total de fases intermetálicas de cada interface	52,09	5,45	19,14	18,91	10,93	–

Fonte: Autor

Tabela 17 - Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 24 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos)

Tipo de interface	$\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha$	$\gamma/\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha/\gamma$	$\alpha/\alpha/\alpha$	Meio do grão de ferrita
Total de fases intermetálicas	174	27	42	112	11	6
Total de interfaces	3335	528	466	552	24	–
% de ocupação de cada tipo de interface por fases intermetálicas	5,22	5,11	9,01	20,29	45,83	–
% Total de fases intermetálicas de cada interface	45,55	7,07	10,99	29,32	2,88	–

Fonte: Autor

Tabela 18 - Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 96 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos).

Tipo de interface	$\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha$	$\gamma/\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha/\gamma$	$\alpha/\alpha/\alpha$	Meio do grão de ferrita
Total de fases intermetálicas	133	13	38	42	4	3
Total de interfaces	2208	411	214	262	15	–
% de ocupação de cada tipo de interface por fases intermetálicas	6,02	3,16	17,76	16,03	26,67	–
% Total de fases intermetálicas de cada interface	52,57	5,14	15,02	16,60	1,58	–

Fonte: Autor

Tabela 19- Quantidade de interfaces e de fases intermetálicas da amostra solubilizada durante 192 horas e envelhecida por 600 segundos (10 minutos).

Tipo de interface	$\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha$	$\gamma/\gamma/\alpha$	$\alpha/\alpha/\gamma$	$\alpha/\alpha/\alpha$	Meio do grão de ferrita
Total de fases intermetálicas	270	4	23	26	2	1
Total de interfaces	1763	242	171	153	5	–
% de ocupação de cada tipo de interface por fases intermetálicas	15,31	1,65	13,45	16,99	40	–
% Total de fases intermetálicas de cada interface	82,82	1,23	7,06	7,98	0,613	–

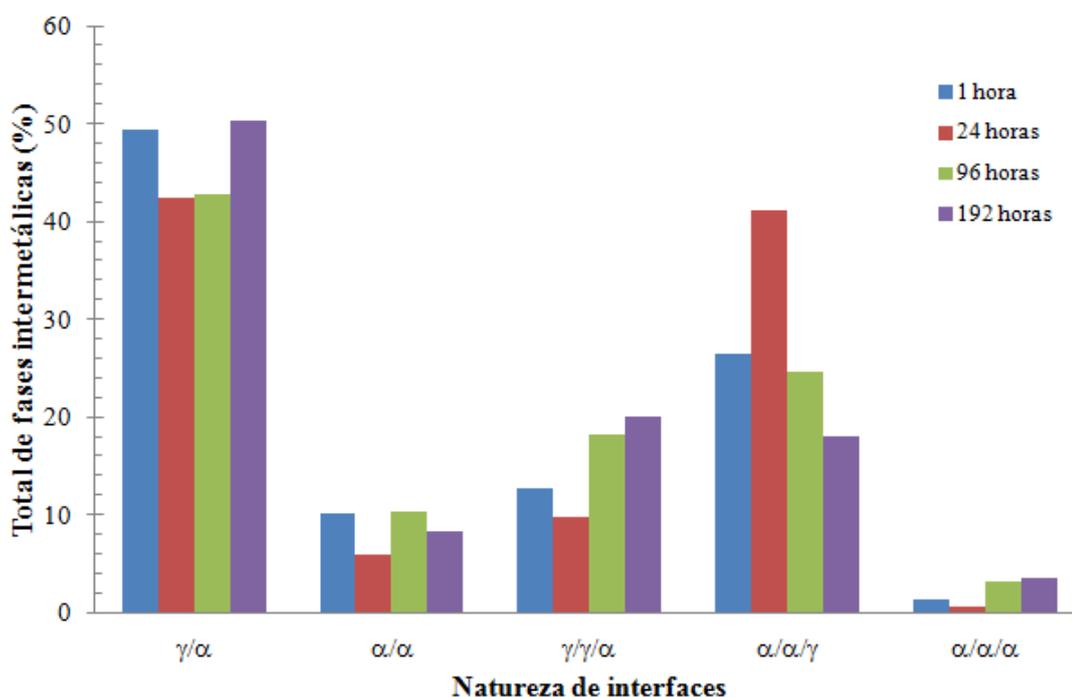
Fonte: Autor

É possível verificar na Tabela 16, Tabela 17, Tabela 18 e Tabela 19 a exemplo do que foi verificado para o tempo de envelhecimento de 480 segundos (8 minutos) que a maior quantidade de fases intermetálicas é encontrada na interface austenita/ferrita. A maior porcentagem de fase intermetálica, considerando a natureza de interface é encontrada nos pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita, seguido dos pontos triplos ferrita-austenita-ferrita e dos pontos austenita-ferrita-austenita, para as amostras solubilizadas por 1 hora, 24 e 192 horas, assim como observado para as amostras solubilizadas por 1, 96 e 192 horas e envelhecidas por 8 minutos (Tabela 12, Tabela 14 e Tabela 15). Já para a amostra solubilizada por 96 horas, a nucleação nos pontos triplos, ocorre preferencialmente nos pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita, seguido dos pontos triplos austenita-ferrita-austenita e finalmente do ponto triplo ferrita-austenita-ferrita, a exemplo do que se observa para amostra solubilizada por 24 horas e

envelhecida por 8 minutos (Tabela 13) Ainda foram encontradas fases intermetálicas dentro do grão da ferrita para todos os tempos de solubilização, conforme pode ser observado na Figura 46, Figura 52, Figura 58 e Figura 64. Conforme mostrado neste capítulo, as quantidades de interface de austenita/ferrita em valor absoluto é maior do que as demais interfaces, o que vai de encontro com o que foi mostrado no capítulo anterior que mostra que o  $S_v$  deste tipo de interface é maior do que as demais.

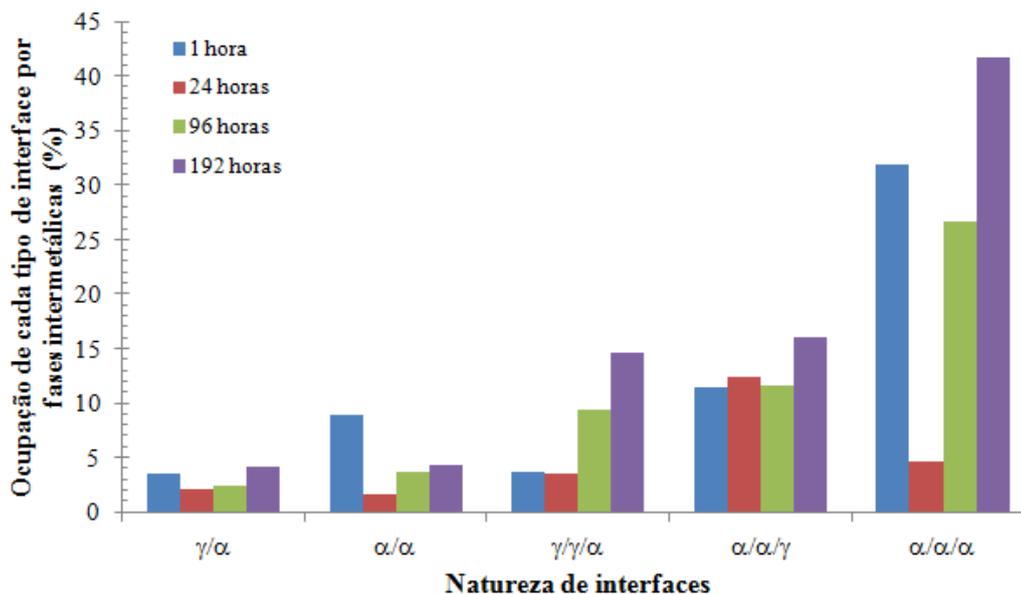
Com a finalidade de comparar os resultados obtidos na contagem de interfaces e de nucleação de fases intermetálicas em cada natureza de interface para os diferentes tempos de solubilização e 480 segundos (8 minutos) de envelhecimento, foram desenvolvidos os gráficos comparativos apresentados nas Figuras 88, 89 e 90.

Figura 88 – Total de fases intermetálicas em função da natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 480 segundos (8 minutos) a 850°C.



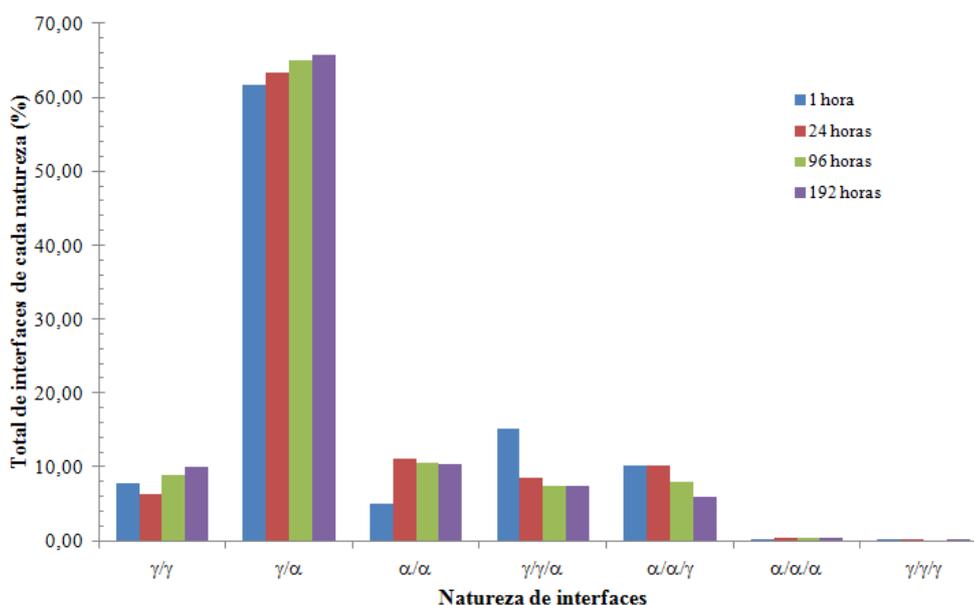
Fonte: Autor

Figura 89- Ocupação de cada interface de natureza diferente por fases intermetálicas em função da natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 480 segundos (8 minutos) a 850°C.



Fonte: Autor

Figura 90 – Total de interfaces de cada natureza versus total de natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 480 segundos (8 minutos) a 850°C.



Fonte: Autor

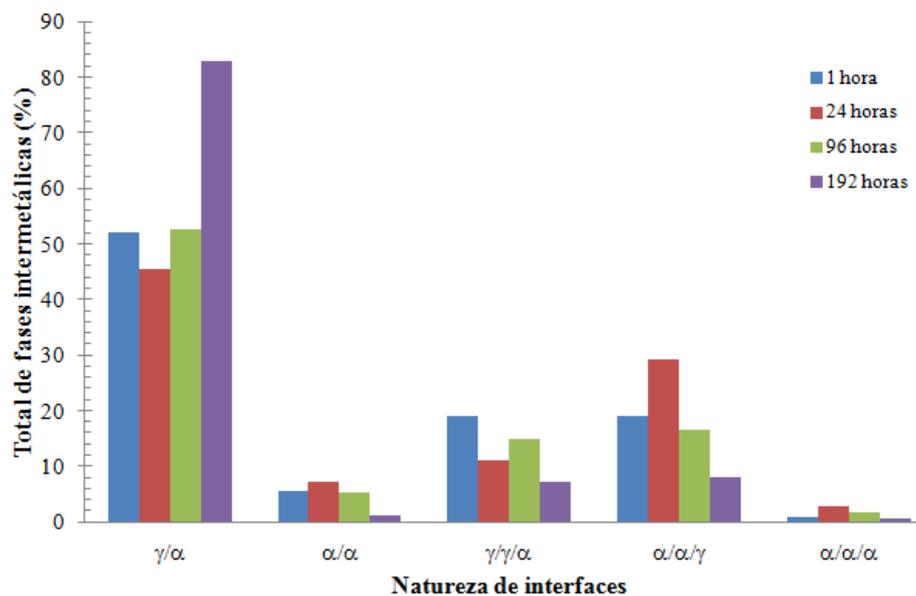
Analisando a Figura 88, verifica-se que efetivamente para todos os tempos de envelhecimento, a maior quantidade de nucleação de fases intermetálicas ocorre nas interfaces ferrita/austenita, seguido do ponto triplo, ferrita-ferrita-austenita. Nota-se também que para o tempo de 24 horas de envelhecimento, ocorre uma maior quantidade de nucleação de fases intermetálicas no ponto triplo ferrita-ferrita-austenita quando comparado com os demais tempos.

Apesar de aparecer em menor quantidade do que as interfaces ferrita/austenita e do que as demais naturezas de pontos triplos, conforme mostrado na Tabela 12, Tabela 13, Tabela 14 e Tabela 15, os pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita tem a maior preferência de nucleação de fases intermetálicas para o tempo de envelhecimento de 480 segundos (8 minutos) de formação de fases intermetálicas incipiente, conforme é mostrado na Figura 89. Esta preferência é ainda mais evidente para o tempo de solubilização de 192 horas, no qual a porcentagem de ocupação de fase intermetálica para pontos triplos de natureza distinta como ferrita-ferrita-ferrita, austenita-ferrita-ferrita e austenita-ferrita-ferrita é maior do que a dos demais tempos de solubilização. Esta mesma preferência de nucleação de fases intermetálicas em pontos triplos, para os maiores tempos de solubilização 24, 96 e 192 horas, não é observada, quando comparado com o menor tempo de solubilização, que é o de 1 hora.

Na Figura 90, onde é apresentada a porcentagem total de interfaces de natureza diferentes, é possível observar que quanto maior o tempo de solubilização, maior a proporção de interface austenita/ferrita, ferrita/ferrita e de pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita. Também é possível verificar essa informação nas Tabelas 12 a 15. Desta forma, apesar da amostra do tempo de 192 horas de solubilização apresentar maior tamanho de intercepto médio, esta também apresenta uma quantidade proporcional de interfaces ferrita/austenita e ferrita-ferrita-ferrita maior do que os demais tempos de solubilização. Entretanto, nota-se que quanto maior o tempo de solubilização, a quantidade proporcional ao total de interfaces de pontos triplos ferrita-ferrita-austenita e ferrita-austenita-ferrita é menor.

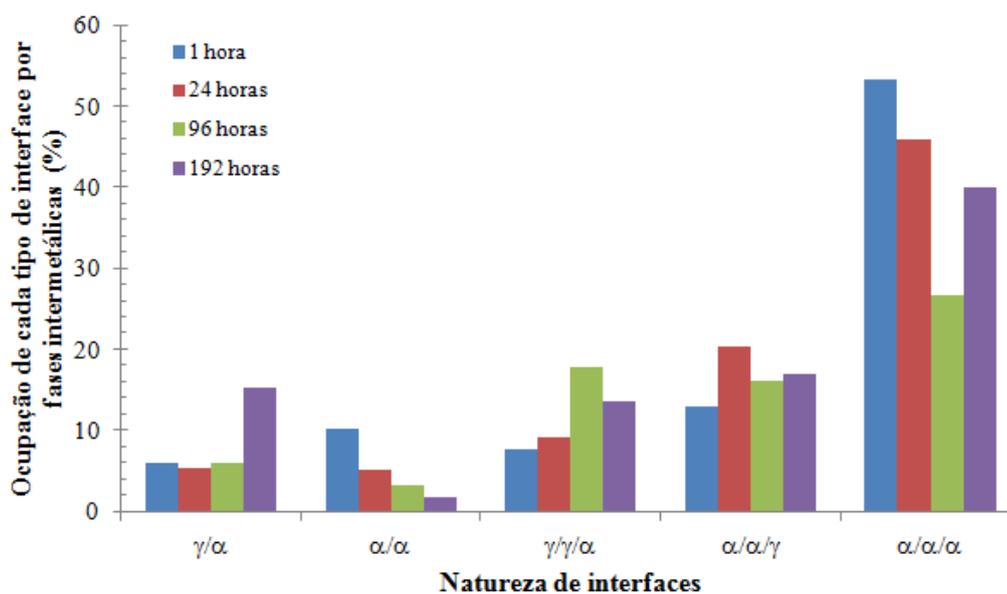
A comparação dos resultados obtidos da contagem de interfaces e de nucleação de fases intermetálicas em cada natureza de interface para os diferentes tempos de solubilização e 600 segundos (10 minutos) de envelhecimento são apresentados na Figura 91, Figura 92 e Figura 93.

Figura 91- Total de fases intermetálicas em função da natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 600 segundos (10 minutos) a 850°C



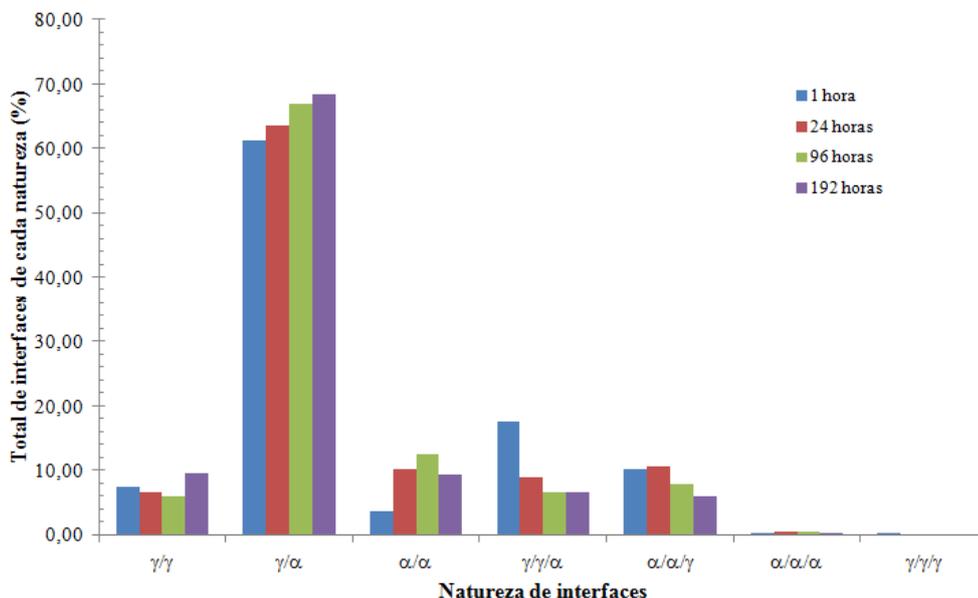
Fonte: Autor

Figura 92 – Ocupação de cada interface de natureza diferente por fases intermetálicas versus natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 600 segundos (10 minutos) a 850°C.



Fonte: Autor

Figura 93 - Total de interfaces de cada natureza em função do total de natureza de interfaces para os tempos de 1 hora, 24, 96 e 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 600 segundos (10 minutos) a 850°C.



Fonte: Autor

Na Figura 91 nota-se a exemplo do que acontece para o tempo de 480 segundos (8 minutos) de envelhecimento (Figura 88), para todos os tempos de envelhecimento, a maior quantidade de nucleação de fases intermetálicas ocorre nas interfaces ferrita/austenita, seguido do ponto triplo, ferrita-ferrita-austenita ainda a exemplo do que acontece para o tempo de 480 segundos (8 minutos) de envelhecimento, para o tempo de 24 horas de envelhecimento, ocorre uma maior quantidade de nucleação de fases intermetálicas na interface ferrita-ferrita-austenita quando comparado com os demais tempos. A quantidade de nucleação de fase intermetálica na interface ferrita/ferrita é maior para o tempo de 192 horas para os dois tempos de envelhecimento analisados, 480 e 600 segundos (8 e 10 minutos).

Mesmo os pontos triplos de natureza ferrita-ferrita-ferrita sendo os sítios mais ocupados, ainda assim sua ocupação é aproximadamente 50%, logo não se tem saturação de sítios para estes tempos de envelhecimento, 480 e 600 segundos (8 e 10 minutos).

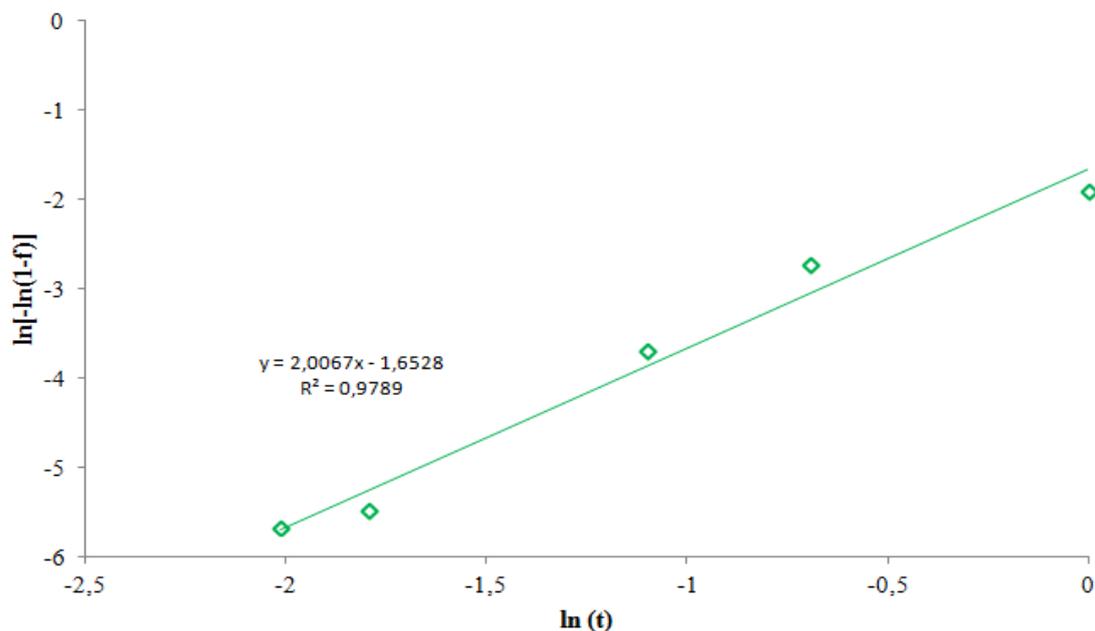
Também a exemplo do que ocorre para o tempo de 480 segundos (8 minutos de envelhecimento (Figura 89), os pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita tem a maior preferência de nucleação de fases intermetálicas para o tempo de envelhecimento de 600 segundos (10 minutos), assim como é mostrado na Figura 92.

Na Figura 93 onde é apresentada a porcentagem total de interfaces de natureza diferentes, assim como é observado na Figura 90, quanto maior o tempo de solubilização, maior a proporção de interface austenita/ferrita.

#### 4.8 Cinética de formação de fase sigma

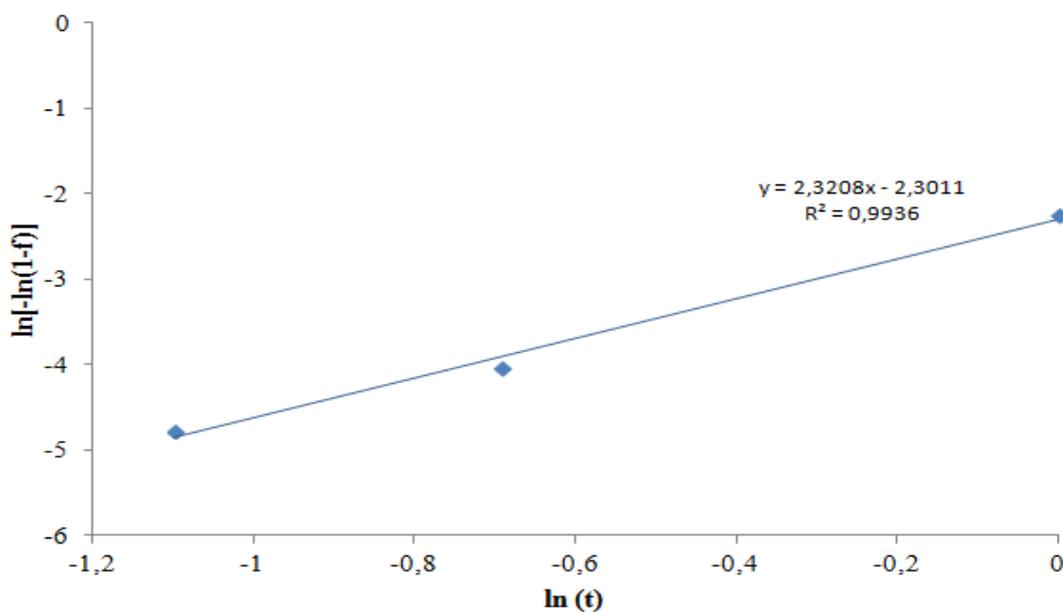
Com os dados obtidos na quantificação de fase sigma através do software Analysis Docu, foi aplicada a equação linearizada de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) para que fosse possível obter os valores de  $k$  e  $n$  para cada tempo de solubilização. Para a elaboração do gráfico da equação linearizada de KJMA em função do logaritmo neperiano do tempo de envelhecimento, foram considerados apenas os tempos de envelhecimento nos quais foi possível a identificação de sigma, utilizando a média de fração de sigma encontrada pra cada tempo de envelhecimento para o mesmo tempo de solubilização. Desta forma são apresentados os gráficos da equação linearizada de KJMA em função de  $\ln(t)$  na Figura 94 a Figura 97.

Figura 94 – Gráfico de KJMA para o tempo de 1 hora de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 480, 600, 1200, 1800 e 3600 segundos (8, 10, 20, 30 e 60 minutos)



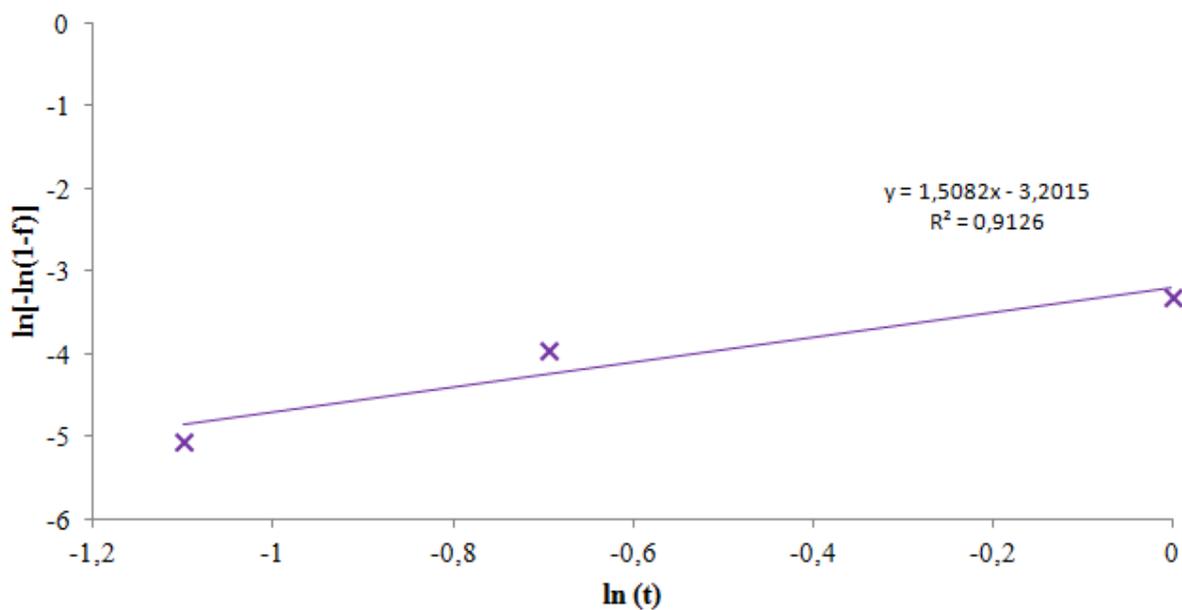
Fonte: Autor

Figura 95 - Gráfico de KJMA para o tempo de 24 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 1200, 1800 e 3600 segundos (20, 30 e 60 minutos)



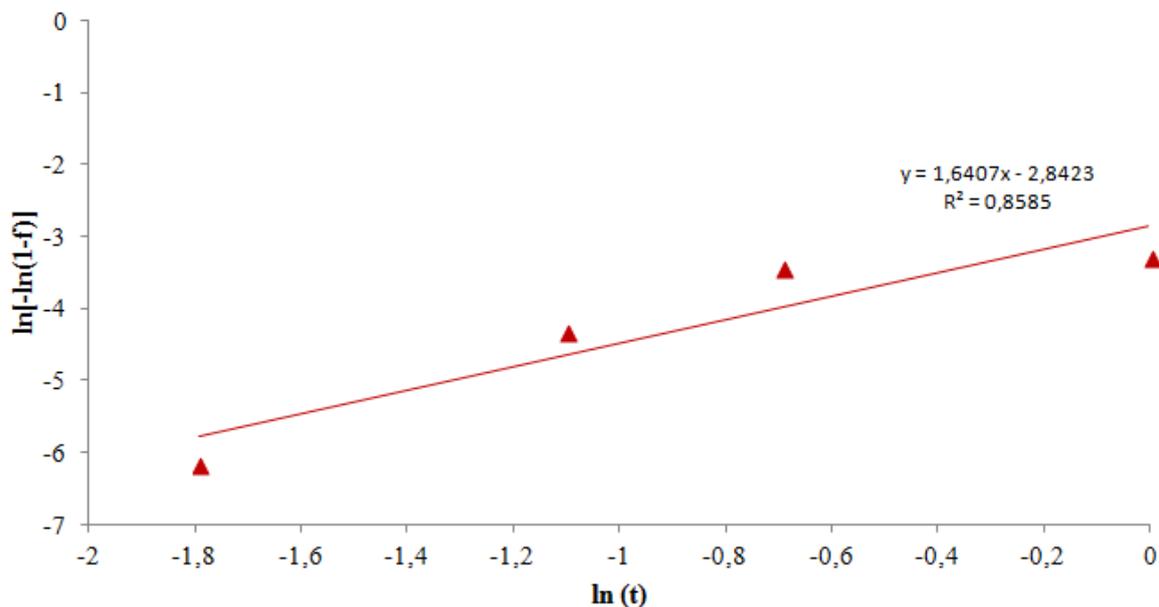
Fonte: Autor

Figura 96- Gráfico de KJMA para o tempo de 96 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 1200, 1800 e 3600 segundos (20, 30 e 60 minutos).



Fonte: Autor

Figura 97 - Gráfico de KJMA para o tempo de 192 horas de solubilização a 1100°C e envelhecimento durante 600, 1200, 1800 e 3600 segundos (10, 20, 30 e 60 minutos).



Fonte: Autor

A Tabela 20 mostra os valores de  $n$  e  $k$  encontrados para os diferentes tempos de solubilização.

Tabela 20- Valores de  $k$  e  $n$  para os diferentes tipos de solubilização

Tempos de solubilização a 1100°C	$n$	$k$
1 hora	2,00	0,19
24 horas	2,32	0,10
96 horas	1,51	0,04
192 horas	1,64	0,06

Fonte: Autor

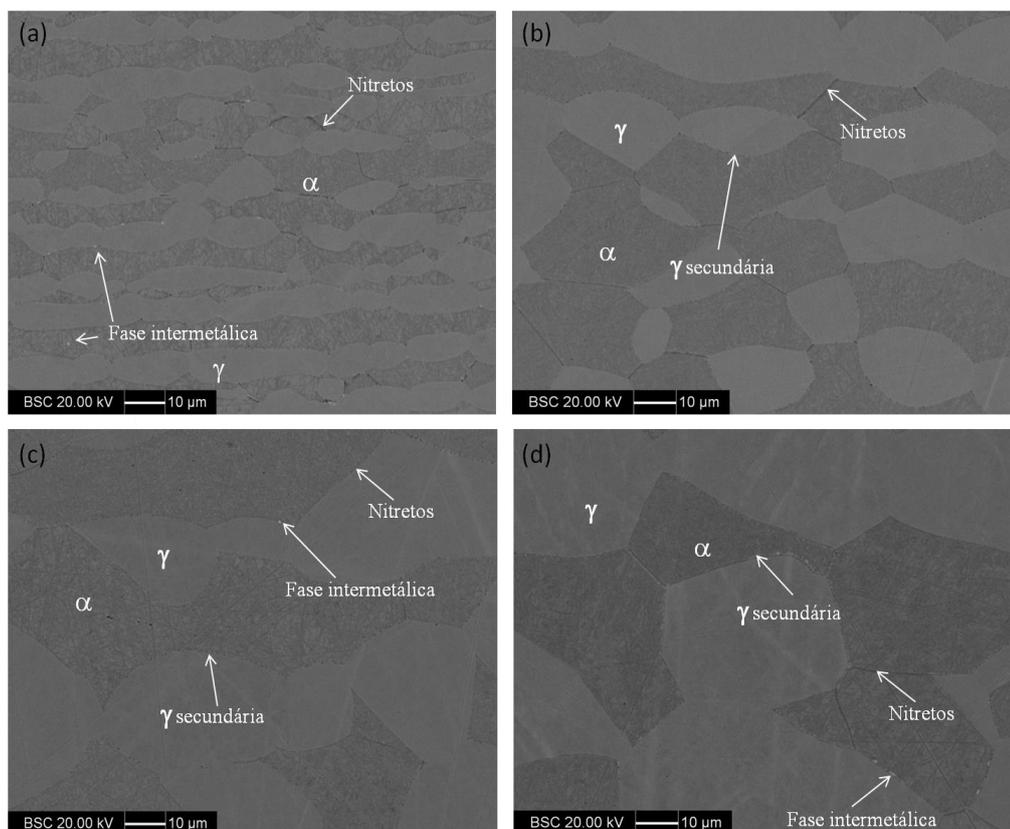
## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Uma vez apresentados os resultados encontrados, este capítulo trata da discussão sobre a cinética de formação e possíveis mecanismos de formação das fases encontradas, e sua relação com a microestrutura após solubilização.

### 5.1 Mecanismos de formação de fase sigma

Para melhor analisar as amostras solubilizadas nos diferentes tempos de solubilização estudados nessa dissertação e envelhecidas no mesmo tempo, foram montadas as Figuras 98 a 103, que apresentarão as comparações entre as imagens de elétrons retroespalhados para os diferentes tempos de solubilização e mesmo tempo de envelhecimento.

Figura 98- Comparação entre os diferentes tempos de solubilização a 1100°C para o tempo de 300 segundos (5 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização.

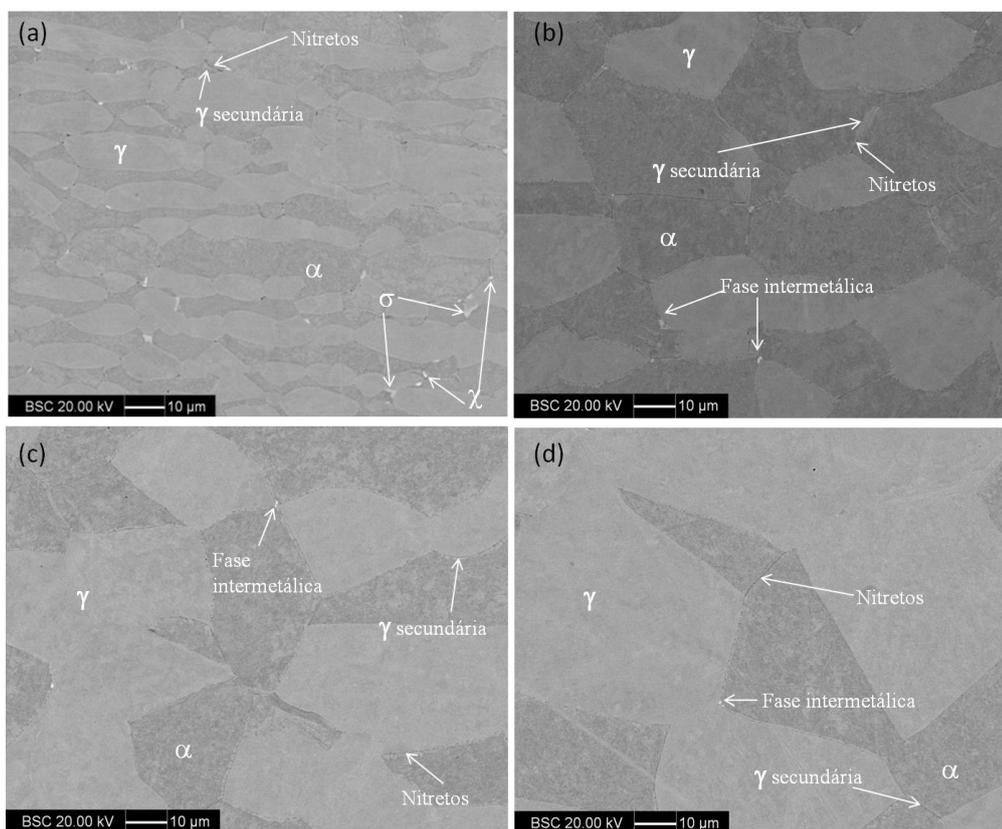


Fonte: Autor

Em todas as amostras envelhecidas durante 300 segundos (5 minutos) (Figura 98) é possível verificar a presença de nitretos acompanhados de austenita secundária e formação de

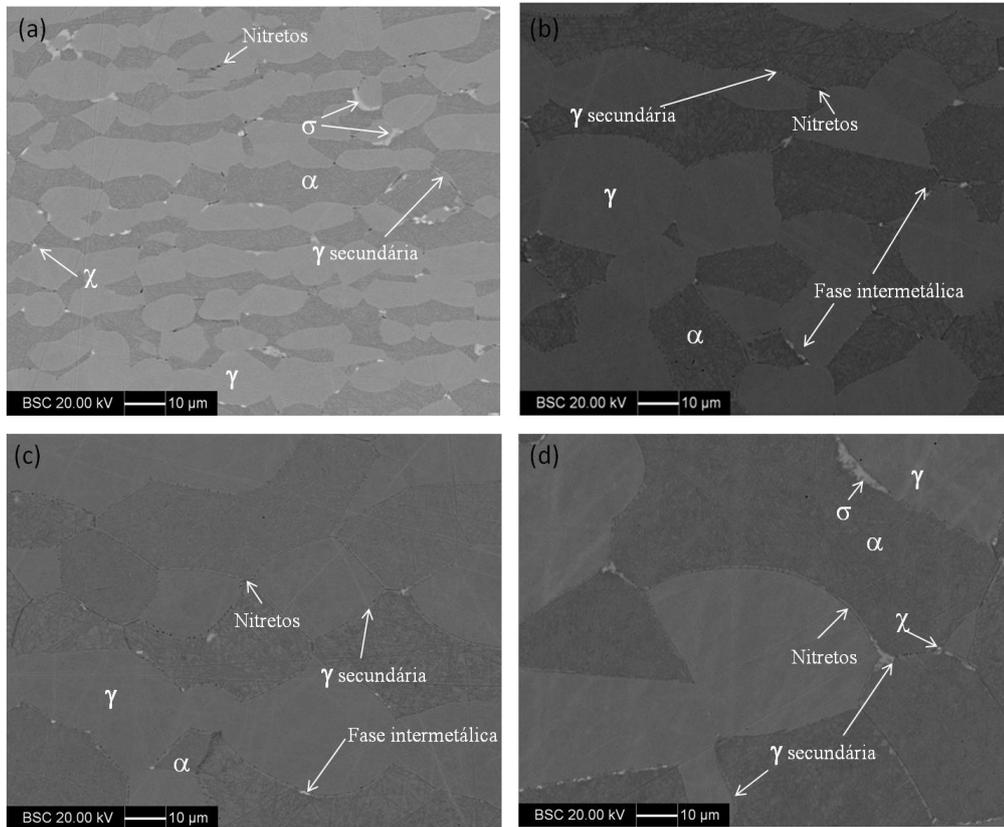
fase intermetálica incipiente. Apesar de não ser possível distinguir se a fase intermetálica incipiente é fase sigma ou fase chi, para efeito de cinética de formação, a mesma foi considerada para identificar em quais tempos de solubilização as fases intermetálicas se formam primeiro. Desta forma pode-se verificar que a nucleação de fase intermetálica acontece para 5 minutos de envelhecimento para todos os tempos de solubilização. Para as amostras envelhecidas durante 480 segundos (8 minutos), mostradas na Figura 99, nota-se na amostra solubilizada por 1 hora a presença de fase sigma, chi e austenita secundária acompanhada de nitretos. Nos demais tempos também se tem a presença de austenita secundária acompanhada de nitretos, no entanto não é possível identificar qual a fase intermetálica presente.

Figura 99- Comparação entre os diferentes tempos de solubilização a 1100°C para o tempo de 480 segundos (8 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização.



Fonte: Autor

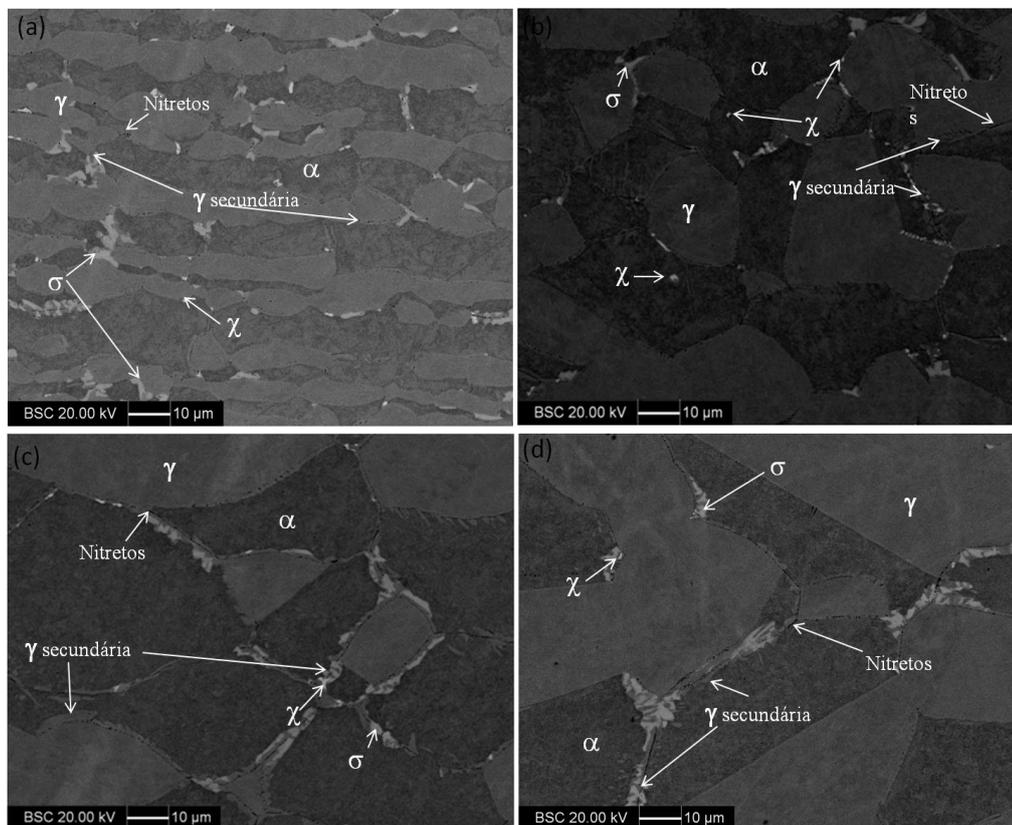
Figura 100- Comparação entre os diferentes tempos de solubilização para o tempo de 600 segundos (10 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização.



Fonte: Autor

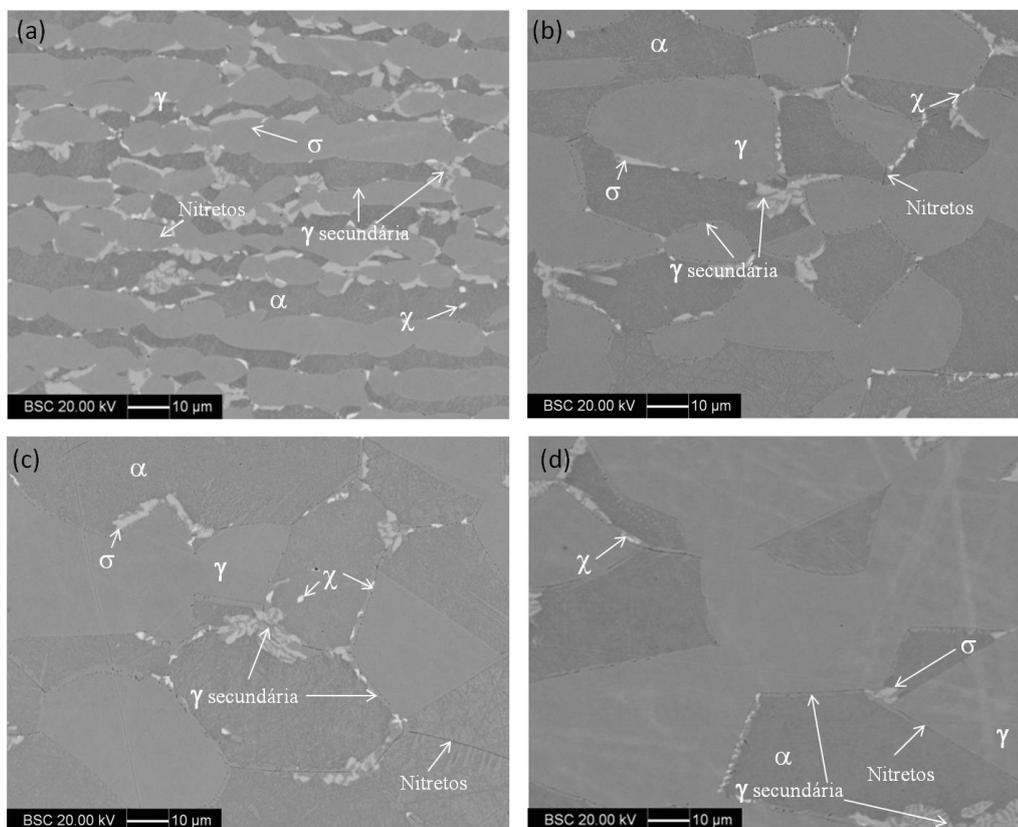
Já para o tempo de envelhecimento de 600 segundos (10 minutos) (Figura 100), apesar das amostras de todos os tempos de solubilização apresentarem nitretos e fases intermetálicas, apenas é possível identificar as fases intermetálicas das amostras solubilizadas durante 1 hora e durante 192 horas. Estas duas últimas apresentam fase chi e fase sigma. Este mesmo raciocínio pode ser aplicado para a Figura 101, Figura 102 e Figura 103, nas quais para todos os tempos de solubilização é possível também encontrar nitretos acompanhados de austenita secundária, fase chi e fase sigma tanto maciça como lamelar acompanhada de austenita secundária.

Figura 101- Comparação entre os diferentes tempos de solubilização para o tempo de 1200 segundos (20 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização.



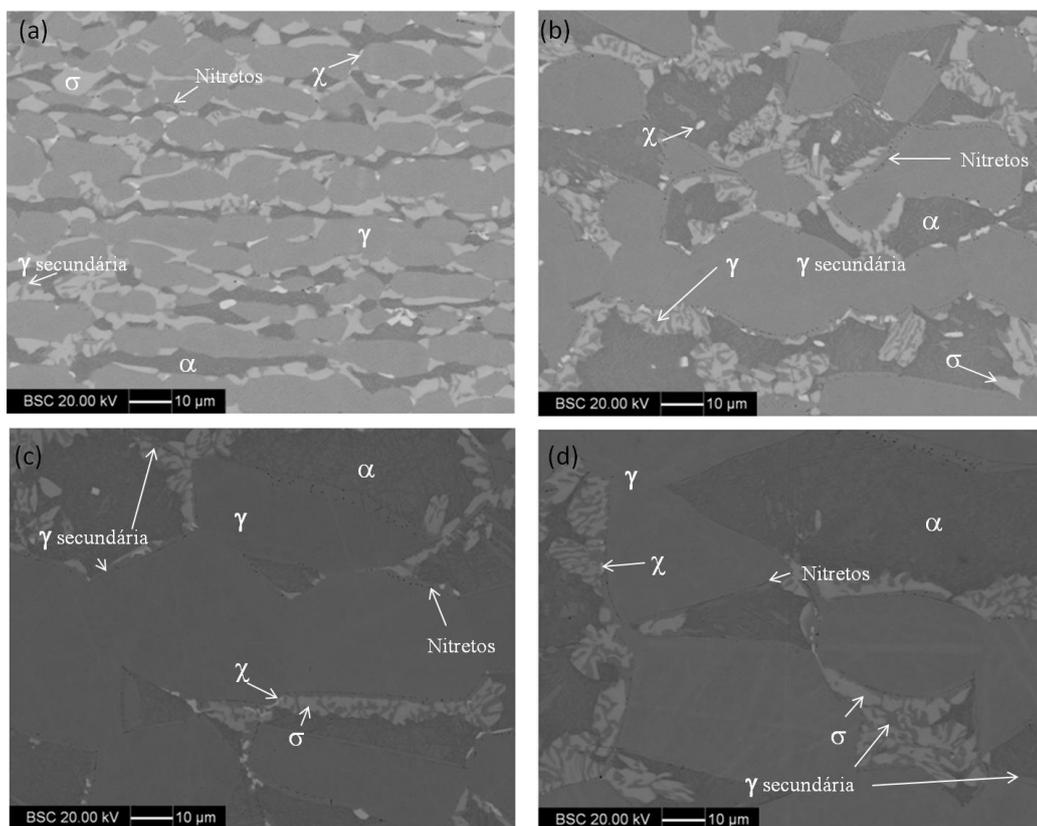
Fonte: Autor

Figura 102- Comparação entre os diferentes tempos de solubilização para o tempo de 1800 segundos (30 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização.



Fonte: Autor

Figura 103- Comparação entre os diferentes tempos de solubilização para o tempo de 3600 segundos (60 minutos) de envelhecimento. Em (a) 1 hora, (b) 24 horas (c) 96 horas e (d) 192 horas de solubilização.



Fonte: Autor

A fase sigma encontrada na Figura 101, Figura 102 e Figura 103 se apresenta em forma maciça e em forma lamelar, assim como observado por Pohl, Storz e Glogowski (2007). Como os únicos mecanismos que levam a formação de fase sigma com morfologia lamelar são a precipitação descontínua e a decomposição eutetóide lamelar, sendo que neste último tem-se a formação de austenita secundária, é possível dizer que o mecanismo que leva à formação de fase sigma lamelar observada ou é o mecanismo eutetóide lamelar ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ) ou é o mecanismo de precipitação descontínua, uma vez que entre as lamelas de fase sigma, é possível identificar austenita, ao passo que as partículas maciças também apresentadas nesta figura também estão acompanhadas de austenita secundária, o que indicaria a sua formação por mecanismo eutetóide divorciado ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ); no entanto, pode se ter a formação de sigma por precipitação descontínua que forma sigma e ferrita secundária, já que esta poderia se desestabilizar transformando-se em austenita. Não se pode, portanto, afirmar qual o mecanismo que leva a formação da fase sigma observada.

Analisando a Figura 103 (b), (c) e (d). A amostra solubilizada por 1 hora é também a que apresenta maior valor de  $S_V$  de autenita/ferrita, parâmetro dúplex mais longe da idealidade e menor razão de contiguidade, ou seja, menor o grau de adjacência de ferrita quando comparado com a austenita. Esta também é a amostra que apresenta maior razão de aspecto. Isto pode ser um indicativo que um destes fatores, ou o conjunto deles, levem à preferência de formação de fase sigma com morfologia maciça, ou seja, levem a preferência de um mecanismo de nucleação que gere esta fase com tal morfologia.

Com a finalidade ainda de analisar os mecanismos de formação de fase sigma, são relacionados os valores de  $n$  obtidos no presente trabalho com os possíveis mecanismos de nucleação e crescimento, conforme é mostrado na Tabela 21.

Tabela 21- Relação entre os valores de n obtidos e os mecanismos de nucleação de fase sigma.

Tempos de solubilização a 1100°C	n	Mecanismos possíveis controlados por interface	Mecanismos possíveis controlados por difusão
1 hora	2,00	Nucleação após saturação em ponto triplo	(n entre 1,5 e 2,5) Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões com diminuição na taxa de nucleação.
24 horas	2,32	(n=2) Nucleação após saturação em ponto triplo (n=3) Taxa de nucleação nula, saturação dos sítios de nucleação.	(n entre 1,5 e 2,5) Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões com diminuição na taxa de nucleação.
96 horas	1,51	(n=1) Nucleação em contorno de grão após saturação (n=2) Nucleação após saturação em ponto triplo	(n=1,5) Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões com taxa de nucleação nula
192 horas	1.64	(n=1) Nucleação em contorno de grão após saturação (n=2) Nucleação após saturação em ponto triplo	(n=1,5) Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões com taxa de nucleação nula (n entre 1,5 e 2,5) Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões com diminuição na taxa de nucleação.

Fonte:Autor

Conforme é mostrado na Tabela 21, todos os tempos de solubilização possuem um mecanismo de formação de fase sigma controlado por interface em comum, que é a nucleação após saturação em ponto triplo. Para os tempos de solubilização de 96 e 192 horas, existe ainda

o mecanismo de nucleação em contorno de grão após saturação e para o tempo de 24 horas tem-se taxa de nucleação nula, saturação dos sítios de nucleação.

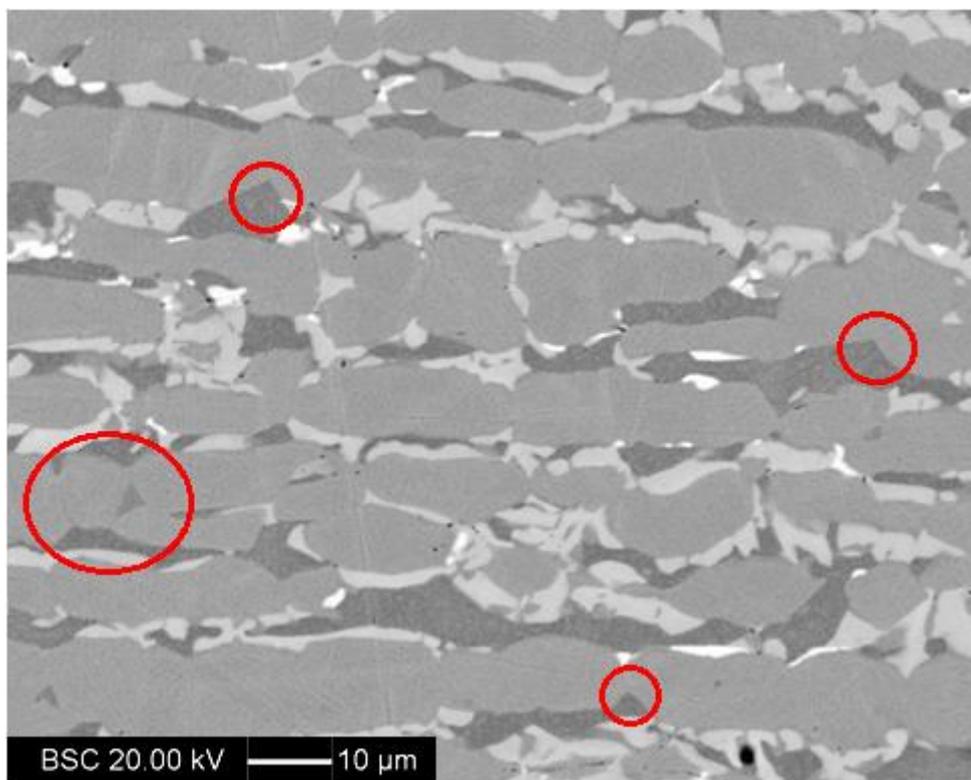
Em se tratando de mecanismo controlado por difusão, uma hipótese é comum aos tempos de 24 e 192 horas que são todas as formas crescendo a partir de pequenas partículas com diminuição na taxa de nucleação. Os tempos de solubilização de 96 e 192 horas ainda tem em comum a taxa de nucleação nula, com todas as formas crescendo a partir de pequenas partículas.

Para o tempo de 1 hora de solubilização, o mecanismo indicado pelo índice de KJMA, mostrando que houve nucleação após saturação em ponto triplo parece pouco válida, uma vez que conforme mostra a Figura 103, restaram poucos pontos triplos sem ocupação.

Observando a Figura 104 a Figura 107 juntamente com a Figura 89 e Figura 92 é possível verificar que em nenhum dos tempos de solubilização estudados houve saturação de todos os pontos triplos, nem saturação de todas as interfaces, porém é possível verificar que para os tempos de solubilização de 96 e 192 horas, (Figura 106 e Figura 107) houve a nucleação em contornos de grão, conforme indica o índice de KJMA. Os sítios de natureza ferrita-ferrita-ferrita foram os mais ocupados e ainda assim tiveram no máximo aproximadamente 54% de ocupação para o tempo de envelhecimento de 600 segundos (10 minutos). Com relação ao tempo de solubilização de 24 horas (Figura 105), diferentemente do que o índice de KJMA mostra, não foi possível a saturação dos sítios de nucleação. Isto leva a indicação que o crescimento não é controlado por interface e sim por difusão.

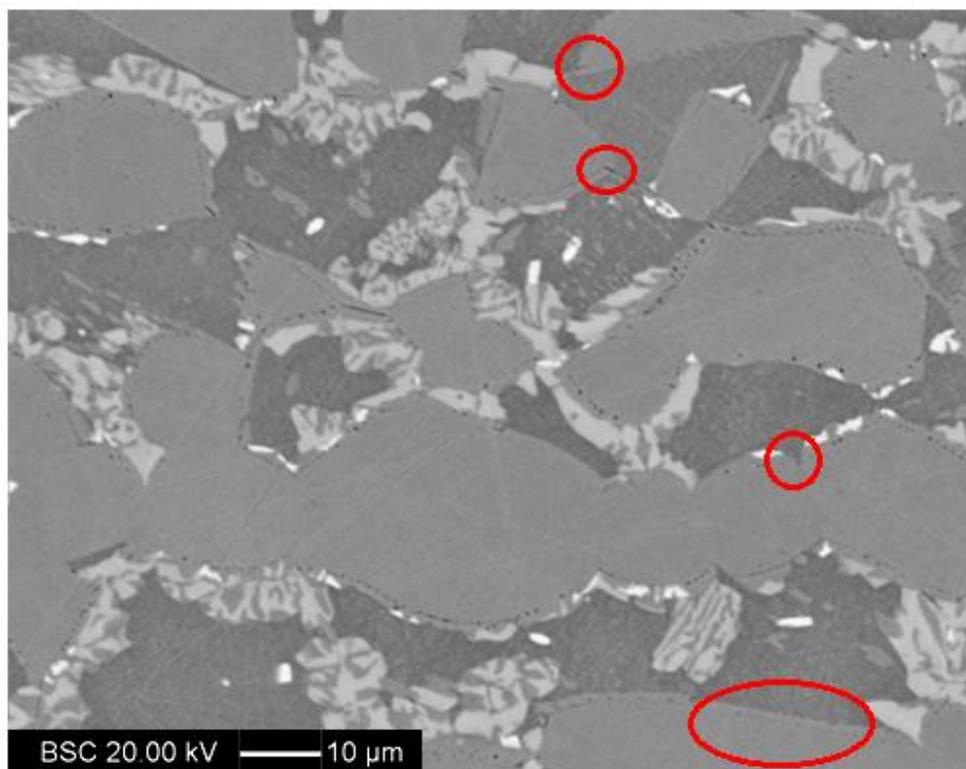
Não houve a saturação de todos os pontos triplos, mas talvez tenha ocorrido a saturação de todos os pontos triplos possíveis. Considerando o estudo de Sato e Kokawa (1999), a desorientação cristalográfica entre ferrita e austenita em relação à relação de K-S exerce forte influência na precipitação da fase sigma, logo talvez tenha ocorrido a saturação de todos os pontos triplos e interfaces com orientação cristalográfica favorável à formação de fase sigma.

Figura 104- Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos). No detalhe algumas regiões de pontos triplos nas quais não houve nucleação.



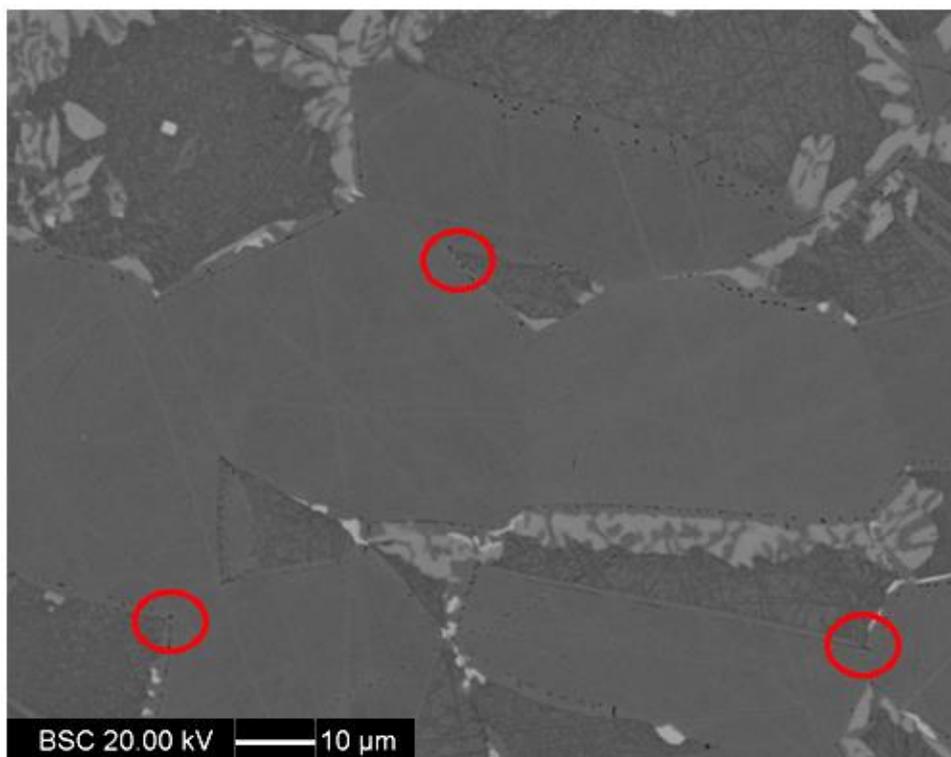
Fonte: Autor

Figura 105 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada por 24 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos). No detalhe algumas regiões de pontos triplos e sítios de nucleação nas quais não houve nucleação de fase sigma.



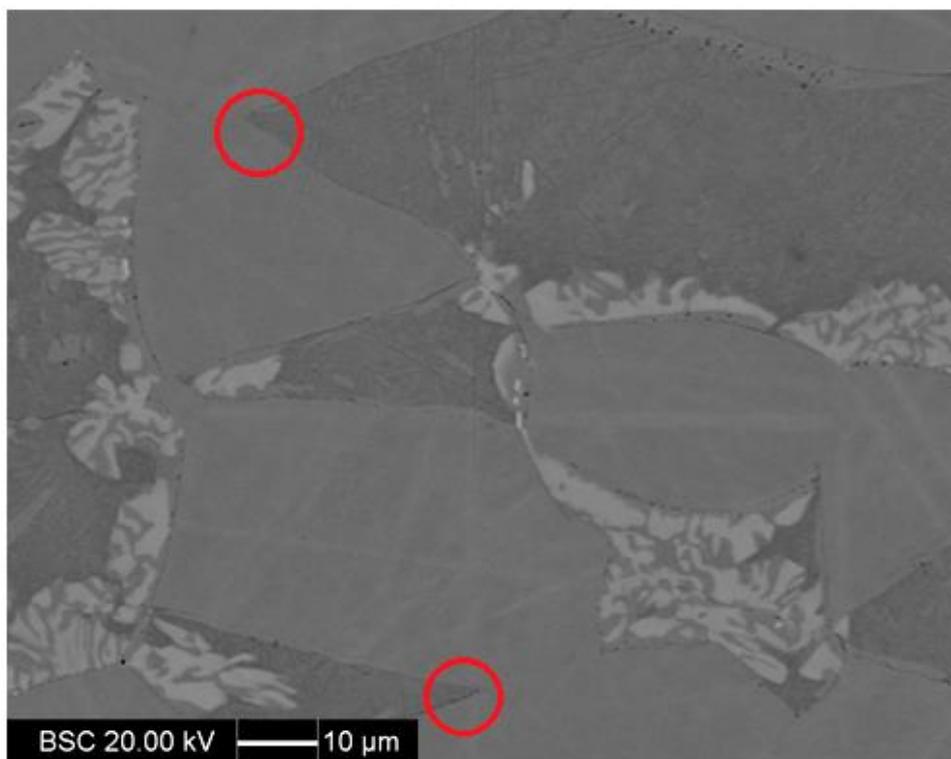
Fonte:Autor

Figura 106 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos). No detalhe algumas regiões de pontos triplos nas quais não houve nucleação de fase sigma



Fonte: Autor

Figura 107- Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada por 192 horas e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos). No detalhe algumas regiões de pontos triplos nas quais não houve nucleação de fase sigma.



Fonte:Autor

## 5.2 Formação e preferência de nucleação de fases intermetálicas

Com a finalidade de comparar se realmente as amostras com maior número de contornos de grão foram as que apresentaram maior concentração de fases intermetálicas para o mesmo tempo de envelhecimento, serão apresentadas a Figura 108 e a Figura 109. Na Figura 108, é possível observar que a amostra que apresentou maior fração em volume de fase sigma foi a amostra com o maior número de contornos de grão, maior área superficial ( $S_v$ ) de todas as naturezas de interfaces (amostra solubilizada por 1 hora) e conseqüentemente, maiores regiões com alta energia livre associada a interfaces. Apenas para o tempo de envelhecimento de 1800 segundos (30 minutos) a amostra solubilizada durante 192 horas apresentou uma pequena fração de fase sigma maior do que as amostras que foram solubilizadas durante 24 e 96 horas, mas considerando os desvios-padrão das três amostras, não é possível afirmar qual das três apresentou maior fração em volume de sigma.

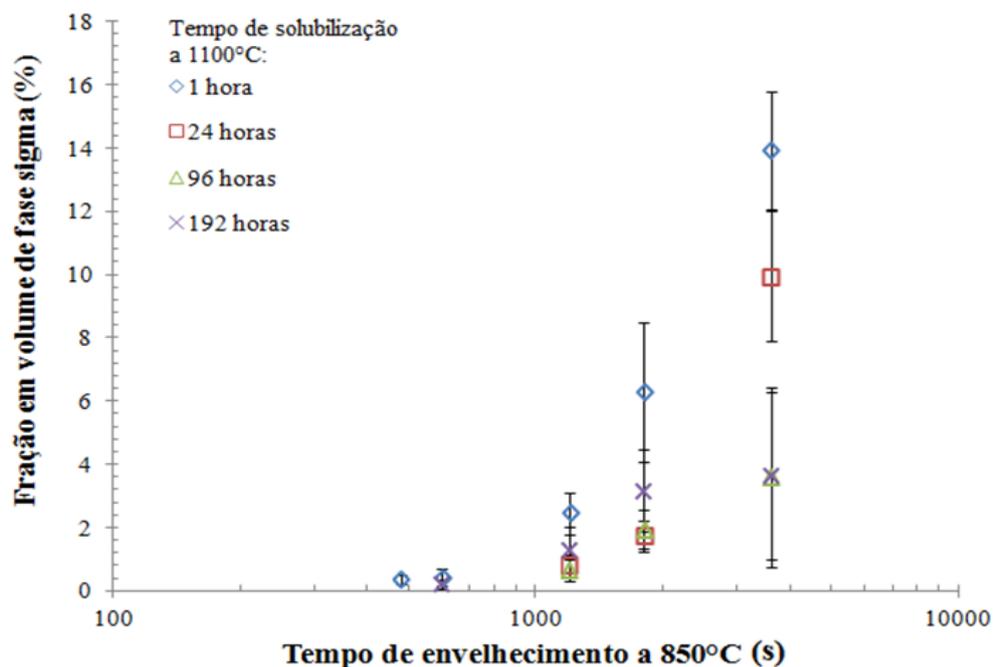
Para a formação de fase chi (Figura 109), também é possível verificar que a amostra que apresentou maior fração em volume de fase chi também foi a amostra com o maior número de contornos de grão, maior área superficial ( $S_v$ ) de todas as naturezas de interfaces (solubilizada por 1 hora) e conseqüentemente, maiores regiões com alta energia livre.

Para o tempo de envelhecimento de 1800 segundos (30 minutos) a amostra solubilizada durante 192 horas apresentou uma pequena fração de fase chi, porém maior do que a amostra que foi solubilizada durante 96 horas, mas considerando os desvios-padrão das duas amostras, não é possível afirmar qual das duas amostras apresentou maior fração em volume de fase chi efetivamente.

Até o tempo de 1800 segundos (30 minutos) de envelhecimento, a amostra solubilizada durante 192 horas apresentou maior fração em volume de fase sigma do que a amostra solubilizada por 96 horas, e apresentou também maior fração de fase sigma do que a foi possível observar na amostra solubilizada por 24 horas. Porém para o tempo final de envelhecimento de 3600 segundos (60) minutos, a amostra solubilizada por 24 horas apresentou maior fração de fase sigma do que as duas amostras solubilizadas em tempos maiores 96 e 192 horas. Comparando as amostras de 96 e 192 horas, considerando o desvio padrão, a fração de fase sigma é praticamente igual para os dois casos.

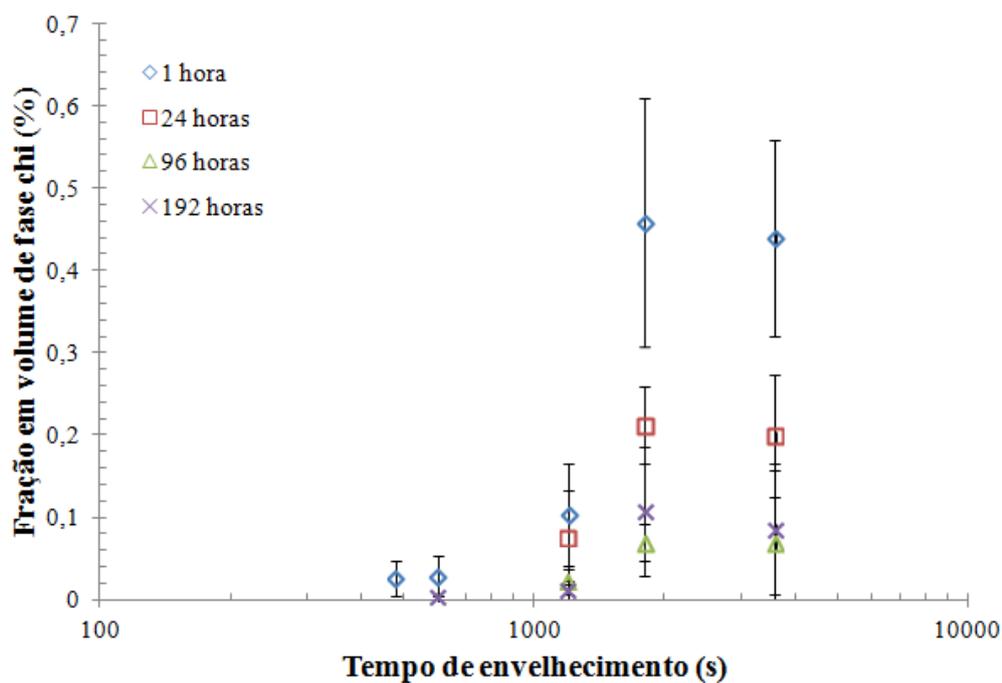
Esta diferença apresentada aos 1800 segundos (30 minutos) de envelhecimento entre as amostras solubilizadas por 24 e 96 horas que apresentam uma menor fração de sigma do que a amostra solubilizada por 196 horas, pode ser explicada pela mudança de mecanismo para o tempo de 192 horas quando comparado ao tempo de solubilização de 24 e 96 horas. Esta mudança pode estar influenciando de tal maneira a promover uma maior fração de formação de fases intermetálicas. Analisando a Tabela 21, tem-se que, em se tratando de mecanismo controlado por difusão, para 192 horas ocorre taxa de nucleação nula e diminuição da taxa de nucleação. Já para o tempo de 24 horas, tem-se apenas a diminuição na taxa de nucleação e no tempo de 96 horas apenas taxa de nucleação nula. Realizando a comparação entre mecanismo controlado por interface, a amostra solubilizada por 24 horas apresenta nucleação após saturação em ponto triplo e taxa de nucleação nula, enquanto as amostras solubilizadas por 96 horas e 192 horas possuem nucleação em contorno de grão após saturação e nucleação após saturação em ponto triplo.

Figura 108- Fração em volume de sigma em função do tempo de envelhecimento para os diferentes tempos de solubilização.



Fonte:Autor

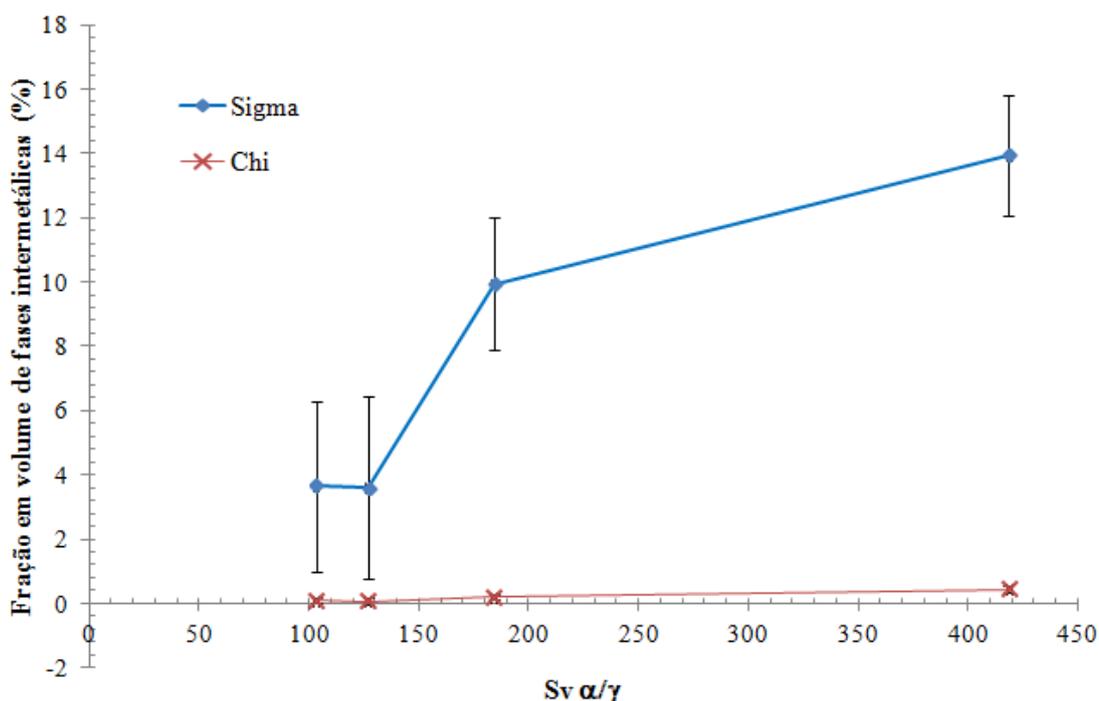
Figura 109- Fração em volume de chi em função do tempo de envelhecimento para os diferentes tempos de solubilização.



Fonte:Autor

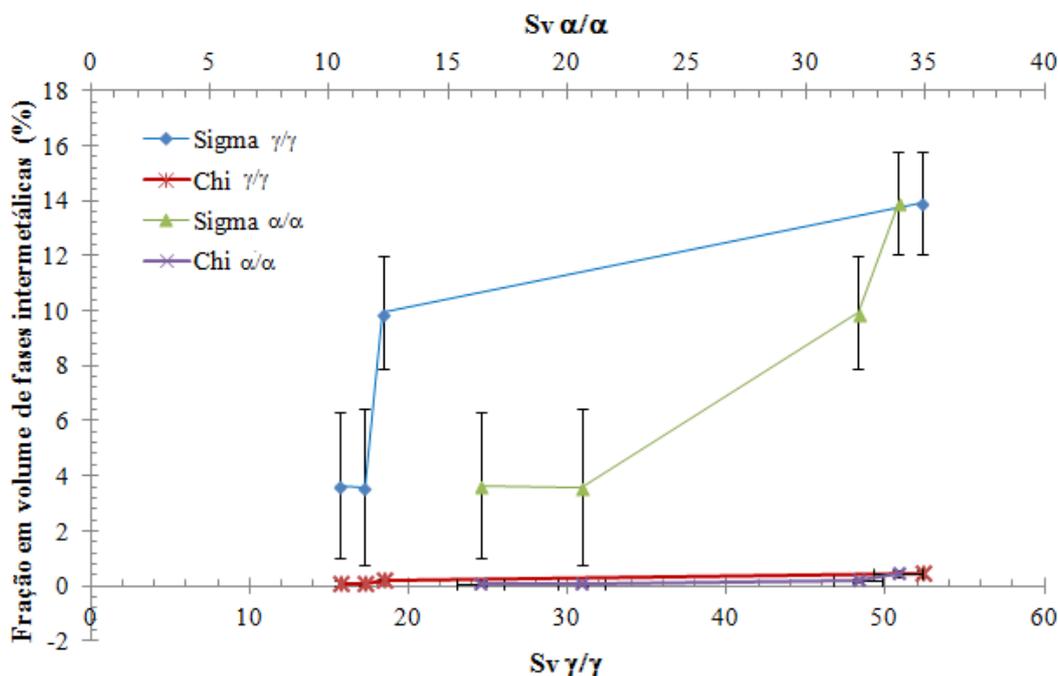
Para melhor visualizar a relação da fração em volume de fase intermetálica com a área de superfície são apresentadas a Figura 110 e Figura 111, nas quais a fração em volume total de fase intermetálica apresentada foi extraída das amostras envelhecidas por 3600 segundos (60 minutos). A exemplo do que foi observado, a amostra solubilizada por 1 hora, que apresentou menor tamanho de intercepto, e maior  $S_v$  em todas as interfaces, é a que apresentou maior fração de fases intermetálicas. A amostra solubilizada por 24 horas que apresentou o segundo menor tamanho de intercepto e segundo maior  $S_v$  em todas as interfaces, é a segunda amostra que apresentou maior fração em volume de fases intermetálicas. Apesar desta tendência de que menor o tamanho de intercepto médio, maior o valor de  $S_v$  e maior a fração de fases intermetálicas, isso não é observado para os tempos de 96 e 192 horas de solubilização, uma vez que a amostra solubilizada por 192 horas apresenta maior fração de fase intermetálicas do que a amostra de 96 horas. Entretanto, não há uma diferença de  $S_v$  muito significativa entre esses dois tempos, quando comparados com os demais tempos de solubilização, nem para o  $S_v$  da interface ferrita/austenita, ferrita/ferrita e tampouco para o  $S_v$  da interface austenita/austenita, na área de superfície para esses dois tempos de solubilização, conforme é mostrado na Figura 110 e Figura 111.

Figura 110 – Fração em volume de fases intermetálicas das amostras envelhecidas por 3600 segundos (60 minutos) em função da área de superfície ferrita/austenita.



Fonte: Autor

Figura 111– Fração em volume de fases intermetálicas das amostras envelhecidas por 3600 segundos (60 minutos) em função da área de superfície ferrita/ferrita e austenita/ferrita.



Fonte: Autor

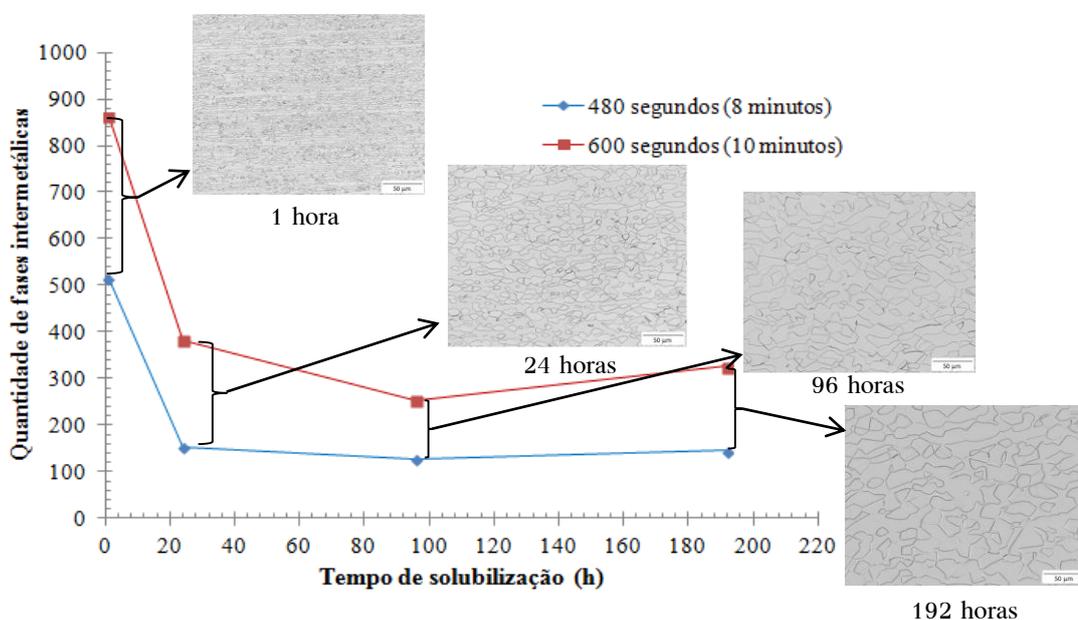
Com a finalidade de comparar a diferença de nucleação de fases intermetálicas em valor absoluto entre os tempos de 480 e 600 segundos (8 e 10 minutos), a Figura 112 mostra que existem mais núcleos para as amostras envelhecidas por 600 segundos (10 minutos), bem como um comparativo da quantidade de núcleos de fase intermetálica com a microestrutura de cada tempo de solubilização. Como não foi possível realizar a contagem de núcleos para os demais tempos de envelhecimento, conforme mostrado anteriormente na Figura 86, por haver o crescimento e junção nos núcleos já precipitados, é possível verificar que a nucleação é rápida, pois já acontece no tempo de 300 segundos (5 minutos) de envelhecimento e continua a ocorrer nos tempos de 480 e 600 segundos (8 e 10 minutos). Desta forma, para os tempos posteriores de envelhecimento 1200, 1800 e 3600 segundos (20, 30 e 60 minutos), o que ocorre aparentemente é o crescimento destes núcleos de todas as formas, maciça e lamelar a partir de pequenas dimensões, o que reforça ainda mais a hipótese do mecanismo controlado por difusão. A Figura 112 também permite visualizar que quando os grãos estão mais alongados e menores, amostra solubilizada por uma hora, ocorre uma maior nucleação de fases intermetálicas, enquanto que a medida que os grãos ficam mais equiaxiais, amostras solubilizadas por 24, 96 e

192 horas, a quantidade de núcleos não tem uma diferença tão significativa, quando comparado com a amostra solubilizada por 1 hora.

A maior incidência de morfologia lamelar nas amostras solubilizadas por 24, 96 e 192 horas (Figura 108), pode ser explicada pelo crescimento a partir de pequenos núcleos facilitado pelo maior tamanho de intercepto médio, com menor quantidade de interfaces (barreiras).

A grande diferença de fração de volume de fase sigma e de fase chi observadas na Figura 108 e na Figura 109, para a amostra solubilizada por 1 hora, além do menor intercepto médio e maior  $S_v$  de todas as interfaces (Figura 110 e Figura 111), pode ser explicada pelo fato do mecanismo controlado por difusão. Desta forma, por esta amostra ter um intercepto médio menor e mais contornos do que as demais, a difusão dos elementos é facilitada.

Figura 112 – Quantidade de fases intermetálicas em valor absoluto em função do tempo de solubilização, relacionadas com os diferentes tipos de estrutura apresentados nos diferentes tempos de solubilização.



Fonte: Autor

Analisando a Figura 112, nota-se que existe uma maior quantidade de núcleo de fases intermetálicas para o tempo de 192 horas de solubilização do que para o tempo de 96 horas de solubilização, contrariando a tendência de queda de quantidade de núcleos a medida que o tempo de solubilização é maior, que é observado nos tempos de 1 a 96 horas de solubilização. Este fato pode ser justificado pelos dados mostrados na Figura 88 a Figura 93. Nota-se que para

o tempo de 192 horas, existe uma maior nucleação de fase intermetálica na interface que aparece em maior quantidade (ferrita/austenita), cerca de 85% das fases intermetálicas nucleiam neste tipo de interface. Já para o tempo de 96 horas, apenas cerca de 50% das fases intermetálicas nucleiam nesta região. Além disso, a porcentagem de ocupação de fase intermetálica, para o tempo de 192 horas, é maior do que a do tempo de 96 hora para quase todos os tipos de interface, com exceção apenas da interface ferrita/ferrita e ponto triplo austenita-austenita-ferrita. Não é possível observar nenhuma diferença nos valores de intercepto médio e  $S_v$  que justifiquem este comportamento. Existe a possibilidade de que uma maior homogeneidade de composição química dada pelas 192 horas de solubilização possa justificar este comportamento, uma vez que a segregação e partição de elementos de liga dificultariam à formação de fase sigma, dada a dificuldade de difusão dos diferentes elementos de liga necessários para a sua formação. Esta maior preferência de nucleação para o tempo de 192 horas, poderá ser melhor analisada realizando estudos futuros de EBSD, para analisar a desorientação cristalográfica entre ferrita e austenita em relação à relação de K-S e sua relação com a formação de fase sigma.

Assim como observado por Nilsson (1992) a preferência de nucleação de fases intermetálicas nos aços inoxidáveis dúplex é realmente nas interfaces ferrita/austenita, seguida pelos pontos triplos (Figura 88 e Figura 91), Diferentemente do que foi observado por Gunn (2003), que previa preferência de nucleação nas interfaces ferrita/austenita seguida de interfaces de alta energia de ferrita/ferrita.

Comparando a Figura 108, que mostra as frações de fase sigma encontradas para os diferentes tempos de solubilização e envelhecimento com a Figura 28, que mostra a situação de equilíbrio dada pelo software Thermo-Calc® para a composição química do aço inoxidável dúplex estudado, é possível verificar que mesmo para a situação na qual houve maior formação de fase sigma, amostra solubilizada por 1 hora e envelhecida por 3600 segundos (60 minutos), ainda assim não foi possível atingir a situação de equilíbrio a 850°C. Na simulação mostrada na Figura 28, em uma situação de equilíbrio, a fração de fase sigma seria 22% e 77%, de austenita. Já no presente estudo, o maior valor de fase sigma encontrado foi de 14%, o que mostra que, para os tempos de envelhecimento estudados, a situação de equilíbrio não foi alcançada. Além disso, em todas as amostras estudadas tem-se ferrita remanescente que não é prevista pelo Thermo-Calc®, mais um indicativo que 3600 segundos (60 minutos) de envelhecimento não é o tempo suficiente para atingir o equilíbrio a 850°C.

## 6 CONCLUSÕES

A seguir serão apresentadas as principais conclusões desta dissertação de mestrado.

- a) A amostra que apresenta menor tamanho de intercepto de grão e maiores valores de área superficial ( $S_V$ ) de todas as interfaces é a que teve maior porcentagem de nucleação de fases intermetálicas após 1 hora de envelhecimento a 850°C.
- b) Foi identificada a presença de fase sigma tanto com morfologia maciça quanto com morfologia lamelar.
- c) A fase chi a partir de determinado momento passa a ser consumida em detrimento do crescimento de fase sigma.
- d) Não foi possível identificar qual fase intermetálica nucleia primeiro a 850°C, fase chi ou fase sigma, e por isso o tempo de início de formação destas fases foi estabelecido como o tempo para início de formação de fases intermetálicas, que foi o tempo de 5 minutos, independentemente do tamanho de interceptos ou dos valores de  $S_V$ .
- e) A interface austenita/ferrita apresenta maior  $S_V$  para todos os tempos de solubilização
- f) As fases intermetálicas formam-se em maior quantidade em valor absoluto nas interfaces austenita/ferrita, porém tem maior preferência de ocupação dos pontos triplos ferrita-ferrita-ferrita.
- g) Não houve saturação em nenhum tipo de interface e nenhum tipo de ponto triplo.
- h) Possivelmente o mecanismo de formação de fase sigma é controlado por difusão para todos os tempos de solubilização.
- i) Não foi atingida a condição de equilíbrio termodinâmico para 1 hora de envelhecimento a 850°C.
- j) Há uma maior formação de fases intermetálicas para a amostra solubilizada durante 192 horas do que para amostra solubilizada por 96 horas.

## REFERÊNCIAS

AGARWAL, D. C. Duplex stainless steels: the cost effective answer to corrosion problems of major industries. **Key Engineering Materials**. n. 2, v. 20-28, p. 1677-92, 1988

BARBOSA C. A. , et al.. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. **Metalurgia ABM**, v. 32, n. 227, p. 100-104, 1976

BRANDI, S. D., PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. IN: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE **INOX 90**, 2, 1990, São Paulo: ABM, 1990, São Paulo. **Anais...**, São Paulo: ABM, 1990. p. 135-152.

CHEN, T. H. ; WENG, K.L.; YANG, J.R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**, v. 338, n.1, p. 259-270, 2002.

CHRISTIAN, J.W. , The theory of transformations in metals and alloys. Elsevier Science, Oxford, 2003.

DE HOFF, R.T; RHINES, F.N., Quantitative Microscopy, McGraw-Hill Book, Nova York 1968.

DOS SANTOS, D. C **Estudo da formação de sigma e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M cloreto de sódio do aço UNS S31803 envelhecido a 850 e 900 °C**. 2010 205f. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo, 2010.

DOS SANTOS, D. C **Estudo das transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C**. 2013. 300f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2013.

DOS SANTOS, D.C.; MAGNABOSCO, R.; Utilização de microscopia eletrônica de varredura na análise quantitativa de fases do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 850°C. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, 66., 2011, São Paulo. **Anais...**São Paulo: ABM, 2011.

DOS SANTOS, D.C.; MAGNABOSCO, R.; MOURA-NETO, C. Influência do método de quantificação de fases na análise da formação de sigma em aço inoxidável duplex UNS S31803. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, 67., 2012, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABM, 2012.

ELMER J.W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E.D. Direct observations of sigma phase formation in duplex stainless steels using In-Situ Synchrotron X-Ray diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, n. 1, p. 464-475, mar. 2007.

ESCRIBA, D.M et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, n.60, p-1214-1219, 2009.

GOLDSHIMIDT, H.J. **Interstitial Alloys**. Butterworths, Londres, 1967

GUNN, R. N. **Duplex stainless steels microstructure, properties and applications**. 2003. P 40-43. Abington Publishing, Cambridge, 2003.

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

HE, Y.L. et al. Experimental and computational study on microstructural evolution in 2205 duplex stainless steel during high temperature aging. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n.2 p.721-129, Dec.,2010.

HERTZMAN, S. The influence of Nitrogen on Microstructure and Properties of Highly Alloyed Stainless Steel Welds. **ISIJ International**, v. 41, n. 6, p.580-589, 2001.

HUANG, C.S.; SHIH, C.C. Effects of nitrogen and high temperature aging on  $\sigma$  phase precipitation of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 402, p. 66–75, 2005.

ICDD. **Diffraction Data**. The International Centre for Diffraction Data, 2012.

KASIWAR, A; et al. Effect of solution annealing temperature on precipitation in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 74, p. 55-63, 2012.

KNUTSEN, R.D; LANG, C.I; BASSON, J.A. Discontinuous cellular precipitation in a Cr-Mn-N steel with niobium and vanadium additions **Acta Materialia**, v.52 n.8, p.2407-2417, 2004.

KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex Steels - Part II. **Metallography Microstructure and Analysis** v.2: p. 343-351, 2013.

LEADRO, R.M.; MAGNABOSCO, R. Influência do tempo e da temperatura de solubilização no tamanho de grão austenítico e ferrítico e na fração de ferrita em um aço inoxidável duplex UNS S31803. IN: 69º CONGRESSO ANUAL DA ABM – INTERNACIONAL E ENEMET, 2014, São Paulo. **Anais...**, São Paulo: ABM, 2014..

LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R**, n.65, p. 39-104, abr.2009.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. Tese. (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. **Materials Research**, v.12, n.3, p.321-327, 2009.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. **Corrosion (NACE)**, v. 61, n.2, p.130-136, fev. 2005.

MÉLO, E.B.; MAGNABOSCO, R.; MOURA NETO, C. Influence of the Microstructure on the Degree of Sensitization of a Duplex Stainless Steel UNS S31803 Aged at 650°C. **Materials Research**, v.16, n.6, 2013.

NILSSON, J. O., Super duplex stainless steels. **Materials science and technology**, v. 8, p. 685-700, ago. 1992.

NILSSON, J.O. et al Structural Stability of Super Duplex Stainless Weld Metals and Its Dependence on Tungsten and Copper. **Metallurgical And Materials Transactions**, Volume 27A, p.2196-2208, ago. 1996

PADILHA, A.F. *Materiais de engenharia: Microestrutura e Propriedades*. Curitiba –PR: Hemus, 1997.

PADILHA, A.F.; PLAUT, R.L.; Phase transformation and Microstructure, Duplex stainless steel. ISTE e Wiley. 2009.

PORTER, D.A.; EASTERLING, K.E.; SHERIF, M.Y. *Phase transformations in metals and alloys*. CRC, Boca Raton. 2009.

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

RAMÍREZ-LONDOÑO, A.J. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis dúplex**. 1997. Tese. (Doutorado em Engenharia)- Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

RAMIREZ, A.J.; LIPPOLD, J.C; BRANDI, S.D. The relationship between Chromium Nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p.1575-1597, 2003.

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

REDJAÏMIA, A.; et al. Morphology, crystallography and defects of the intermetallic  $\chi$ -phase precipitated in a duplex ( $\delta + \gamma$ ) stainless steel. **Journal of Materials Science**, n.39, p 2371-2386, 2004

SANDIVIK, 2014. Site institucional. Disponível em:

<<http://www.smt.sandvik.com/en/materials-center/material-datasheets/tube-and-pipe-seamless/sandvik-saf-2205/>>. Acesso em 16 nov. 2014.

SATO, Y.S.; KOKAWA, H. Preferential precipitation site of sigma phase in duplex stainless steel weld metal. **Scripta Materialia**, v.40, n.6, p.659-663, 1999.

SCHWIND, M.; et al.  $\sigma$ -phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels. **Acta Materialia**, v.48, n.10, p.2473-2481, 2000

SEDRIKS, A.J. Corrosion of stainless steels. 2 ed. N.Y: Jonh Wiley, 1996.

SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering**. v. 444, p. 217-276, 2006.

SOLOMON, H.D.; DEVINE, T.M. Duplex Stainless Steel: A tale of two phases. In: DUPLEX STAINLESS STEELS, Ohio, **Conference Proceedings**. ASM Metals Park, p. 693-756, 1982.

SOURMAIL, T.; BHADESHIA, H.K.D.H; Modelling simultaneous precipitation reactions in austenitic stainless steels. **Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, v. 27, n.2, pp.169-175, 2003.

VERBEKEN, K.; BARBÉ, L.; RAABE, D. Evaluation of the Crystallographic Orientation Relationships between FCC and BCC Phases in TRIP Steels, **ISIJ International**, v. 49, n.10, p. 1601–1609, 2009.

**APÊNDICE A**  
**SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS**

- a) Realizar análises utilizando a técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD – Electron Backscattered Diffraction) para investigar a influência das orientações cristalográficas de ferrita e austenita na formação de fases intermetálicas, bem como verificar a energia dos contornos entre estas fases, e se estes têm influência na nucleação das fases aqui em estudo.
- b) Estudo do envelhecimento em tempos intermediários entre 5 e 20 minutos com o intuito de fazer o mapeamento da nucleação de fases intermetálicas e verificar a partir de qual tempo cessa a nucleação e passa a acontecer o crescimento das fases intermetálicas, e se o tamanho de intercepto médio de grão interfere neste tempo.
- c) Realização de envelhecimento em uma gama maior de tempos e em temperaturas diferentes, com o intuito de estudar se os mecanismos de formação de fases intermetálicas se alteram para um dado tempo ou temperatura de envelhecimento de acordo com os diferentes tamanhos de intercepto médio.

**ANEXO A**  
**CARTÕES ICDD USADOS PARA IDENTIFICAR AS FASES NOS**  
**DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X**

## Ferrita

00-054-0331

Aug 11, 2011 3:36 PM (XRD-7000)

Status Primary QM: Low-Precision (O) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe - Cr  
 Weight %: Cr10.23 Fe89.77 Atomic %: Cr10.90 Fe89.10 Compound Name: Iron Chromium  
 Common Name: 410-L Stainless Steel, ferrite

Radiation: CuK $\alpha$   $\lambda$ : 1.5418 $\text{\AA}$  d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer I/c: 0.71  
 Reference: Pfoertsch et al., Penn State Univ., University Park, PA, USA. ICDD Grant-in-Aid (1983).

SYS: Cubic SPGR: Im-3m (229) AuthCellVol: 23.65 Z: 2.00  
 Author's Cell [ AuthCell-a: 2.8705(1) $\text{\AA}$  AuthCellVol: 23.65 $\text{\AA}^3$  ] Dcalc: 7.783g/cm $^3$   
 SS/FOM: F(6) = 62.5(0.0160, 6) Reference: Ibid.

Space Group: Im-3m (229) Z: 2.00 Molecular Weight: 55.43  
 Crystal Data [ XtlCell-a: 2.870 $\text{\AA}$  XtlCell-b: 2.870 $\text{\AA}$  XtlCell-c: 2.870 $\text{\AA}$  XtlCell. $\alpha$ : 90.00 $^\circ$  XtlCell. $\beta$ : 90.00 $^\circ$   
 XtlCell. $\gamma$ : 90.00 $^\circ$  XtlCellVol: 23.65 $\text{\AA}^3$  ]  
 Reduced Cell [ RedCell-a: 2.486 $\text{\AA}$  RedCell-b: 2.486 $\text{\AA}$  RedCell-c: 2.486 $\text{\AA}$  RedCell. $\alpha$ : 109.47 $^\circ$   
 RedCell. $\beta$ : 109.47 $^\circ$  RedCell. $\gamma$ : 109.47 $^\circ$  RedCellVol: 11.83 $\text{\AA}^3$  ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cI2.00 Prototype Structure: W Prototype Structure (Alpha Order): W  
 Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Entry Date: 09/28/1983  
 Last Modification Date: 01/29/2008

Database Comments: Analysis: Spectroscopic Analysis (wt.%): Fe 80.80, Cr 9.22, Si 0.84, Mn 0.40, Ag <0.01, Mo <0.01, Ni 0.21, P <0.01, plus other trace elements. Color: Black.

00-054-0331 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056 $\text{\AA}$

2 $\theta$	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*
44.6222	2.029000	100	1	1	0		82.1788	1.172000	50	2	1	1		116.0800	0.907900	35	3	1	0	
64.9196	1.435200	20	2	0	0		98.7338	1.015000	20	2	2	0		136.7500	0.828600	14	2	2	2	

## Austenita

00-033-0397

Apr 9, 2010 4:02 PM (XRD-7000)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Fe Cr0.29 Ni0.16 C0.06  
 Weight %: C0.89 Cr18.61 Fe68.92 Ni11.59 Atomic %: C3.97 Cr19.21 Fe66.23 Ni10.60  
 Compound Name: Chromium Iron Nickel Carbon Common Name: 304-stainless steel, austenite

Radiation: CuK $\alpha$  : 1.5419Å d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer  
 Reference: Pfoertsch, Ruud, Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA. ICDD Grant-in-Aid (1982).

SYS: Cubic SPGR: Fm-3m (225) AuthCellVol: 46.31 Z: 4.00  
 Author's Cell [ AuthCell-a: 3.5911(1)Å AuthCellVol: 46.31Å<sup>3</sup> ] Dcalc: 11.623g/cm<sup>3</sup>  
 SS/FOM: F(6) = 56.1(0.0178, 6) Reference: Ibid.

Space Group: Fm-3m (225) Z: 4.00 Molecular Weight: 81.04  
 Crystal Data [ XtlCell-a: 3.591Å XtlCell-b: 3.591Å XtlCell-c: 3.591Å XtlCell.: 90.00° XtlCell.: 90.00°  
 XtlCell.: 90.00° XtlCellVol: 46.31Å<sup>3</sup> ]  
 Reduced Cell [ RedCell-a: 2.539Å RedCell-b: 2.539Å RedCell-c: 2.539Å RedCell.: 60.00°  
 RedCell.: 60.00° RedCell.: 60.00° RedCellVol: 11.58Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: cF6.04 Prototype Structure: Cu Prototype Structure (Alpha Order): Cu  
 Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Entry Date: 12/08/1982  
 Last Modification Date: 01/29/2008

Database Comments: Analysis: Quantitative analysis by Atomic Absorption Spectroscopy: chromium 17.9%, nickel 11.4%, molybdenum <0.01%, silicon 0.88%, analysis incomplete. Color: Black. General Comments: Austenitic steel. Synthetic taenite is "Ni"."Fe" rich analog.

00-033-0397 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

$2\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	$2\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	$2\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*
43.5817	2.075000	100	1	1	1		74.6971	1.269700	26	2	2	0		95.9647	1.036800	12	2	2	2	
50.7908	1.796100	45	2	0	0		90.6941	1.082800	30	3	1	1		118.1560	0.897900	3	4	0	0	

## Phase Sigma

03-065-6712

Aug 11, 2011 4:55 PM (XRD-7000)

Status Primary QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Cr<sub>0.99</sub>Fe<sub>1.01</sub>  
 Weight %: Cr47.72 Fe52.28 Atomic %: Cr49.50 Fe50.50 Compound Name: Chromium Iron  
 Common Name:  $\sigma$ -Cr<sub>0.99</sub>Fe<sub>1.01</sub>

Radiation: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.5406Å d-Spacing: Calculated Intensity: Calculated I/c: 2.5

\*Atom Distribution in Sigma Phases. I. Fe and Cr Atom Distributions in Binary Sigma Phase Equilibrated at 1063.  
 Reference: 1013 and 923 K.\* Yakel, H.L. Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Sci. B39, 20 (1983). Calculated from NIST using POWD-12++.

SYS: Tetragonal SPGR: P42/mnm (136) AuthCellVol: 352.71 Z: 15.00

Author's Cell [ AuthCell-a: 8.797Å AuthCell-b: 8.797Å AuthCell-c: 4.5582(3)Å AuthCellVol: 352.71Å<sup>3</sup> ]

Dcalc: 7.618g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 7.62g/cm<sup>3</sup> SS/FOM: F(30) = 999.9(0.0000, 33) Reference: Ibid.

Space Group: P42/mnm (136) Z: 15.00 Molecular Weight: 107.88

Crystal Data [ XtlCell-a: 8.797Å XtlCell-b: 8.797Å XtlCell-c: 4.558Å XtlCell $\alpha$ : 90.00° XtlCell $\beta$ : 90.00°

XtlCell $\gamma$ : 90.00° XtlCellVol: 352.71Å<sup>3</sup> ] Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.5182 ]

Reduced Cell [ RedCell-a: 4.558Å RedCell-b: 8.797Å RedCell-c: 8.797Å RedCell $\alpha$ : 90.00°

RedCell $\beta$ : 90.00° RedCell $\gamma$ : 90.00° RedCellVol: 352.71Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: tP30.00 Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys, NIST Pattern, Primary Pattern Entry Date: 02/11/2005

Last Modification Date: 02/02/2008

Cross-Ref PDF #'s: 01-071-7530 (Alternate), 01-071-7531 (Primary), 01-071-7532 (Primary), 01-071-7533 (Primary)

Database Comments: Analysis: The content of Fe is 50.5 at.% by chemical analysis. NIST M&A collection code: A 50779 ST1155 0. Sample Preparation: The mixture of Fe and 48 wt.% Cr was arc-melted and quenched, then the alloy was heat-treated in pure argon at 1773 K for 48 h and furnace-cooled with followed heating in evacuated quartz tube at 923K for 1400 h. Temperature Factor: TF Anisotropic TF given by author. Minor Warning: No Rfactor reported/abstracted. Unit Cell Data Source: Single Crystal.

03-065-6712 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$  1.54056Å

2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*
14.2271	6.220140	1	1	1	0		70.5724	1.333450	6	3	1	3		100.9440	0.998656	32	3	3	4	
20.1726	4.398300	1	2	0	0		70.7637	1.330310	14	6	2	1		101.7780	0.992724	3	6	3	3	
21.9438	4.047130	34	1	0	1		70.9242	1.327690	38	5	2	2		102.1180	0.990340	25	8	0	2	
22.5832	3.933960	1	2	1	0		71.6913	1.315360	7	5	4	1		103.0180	0.984123	53m	7	4	2	
24.1867	3.676670	9	1	1	1		71.9463	1.311320	4	6	3	0		103.0180	0.984123	m	8	4	0	
28.6797	3.110070	1	2	2	0		73.3443	1.289740	1	3	2	3		104.9220	0.971422	1	9	1	0	
29.9790	2.978170	1	2	1	1		73.6915	1.284520	1	4	4	2		105.3940	0.968365	3	7	0	3	
32.1514	2.781730	3	3	1	0		75.5141	1.257980	111	5	3	2		105.7400	0.966151	13	8	2	2	
34.8950	2.569040	5	2	2	1		76.5128	1.244030	42	7	1	0		106.3080	0.962550	20	5	5	3	
36.4026	2.466030	3	3	0	1		76.9809	1.237630	137	4	1	3		106.4960	0.961367	6	8	4	1	
36.8088	2.439740	1	3	2	0		77.3224	1.233010	68	6	0	2		107.4150	0.955676	2	9	0	1	
37.8582	2.374490	67	3	1	1		77.8810	1.225560	71	3	3	3		107.6690	0.954125	3	9	2	0	
39.5072	2.279100	246	0	0	2		78.2213	1.221080	51m	6	1	2		108.1480	0.951228	3m	6	4	3	
41.9675	2.151000	18	3	2	1		78.2213	1.221080	m	6	4	0		108.1480	0.951228	m	5	1	4	
42.3285	2.133490	932	4	1	0		78.9628	1.215460	10	7	0	1		108.3380	0.950086	3	9	1	1	
43.6174	2.073380	395	3	3	0		79.2091	1.208310	88	7	2	0		109.0750	0.945715	25	7	2	3	
44.7486	2.023560	345	2	0	2		79.8571	1.200130	52	7	1	1		109.4270	0.943653	15	6	6	2	
45.9832	1.972060	666	2	1	2		80.9022	1.187240	28	6	2	2		110.3620	0.938269	1	8	3	2	
46.1088	1.966980	376	4	2	0		81.6373	1.178400	8	6	4	1		111.1390	0.933885	8	7	6	1	
46.9856	1.932300	999	4	1	1		81.7903	1.176580	27	5	4	2		111.3020	0.932977	3m	7	5	2	
48.1757	1.887310	485	3	3	1		82.5243	1.167970	61	7	2	1		111.3020	0.932977	m	8	5	0	
49.5443	1.838330	109	2	2	2		83.6536	1.155050	1	7	3	0		112.3460	0.927243	1	9	3	0	
50.4928	1.806000	4	4	2	1		84.1119	1.149920	6	4	3	3		113.7960	0.919518	1m	7	3	3	
51.8159	1.762950	118	3	1	2		85.0562	1.139550	57m	5	1	3		113.7960	0.919518	m	4	4	4	
51.9308	1.759320	65	4	3	0		85.0562	1.139550	m	0	0	4		114.9590	0.913520	1	8	5	1	
53.0384	1.725160	4	5	1	0		85.3283	1.136610	33	6	3	2		115.9320	0.908634	2m	5	3	4	
55.0975	1.665460	28	3	2	2		86.2995	1.126290	3	6	5	0		115.9320	0.908634	m	9	3	1	
55.9788	1.641310	31	4	3	1		86.9378	1.119660	2	7	3	1		116.3070	0.906783	1	1	0	5	
57.0326	1.613460	26	5	1	1		87.6356	1.112530	2	5	2	3		116.7110	0.904808	1	6	5	3	
58.2526	1.582540	4	4	0	2		88.9379	1.099580	1	8	0	0		117.0840	0.903001	1	8	4	2	
59.2799	1.557540	3	4	1	2		89.5745	1.093410	1	6	5	1		117.7690	0.899729	1	6	0	4	
59.3854	1.555030	1	4	4	0		89.7263	1.091950	2m	5	5	2		119.0760	0.893633	4m	9	1	2	
60.1216	1.537730	12	5	2	1		89.7263	1.091950	m	7	4	0		119.0760	0.893633	m	9	4	0	
60.2969	1.533680	7	3	3	2		91.4842	1.075500	2	6	4	2		120.1910	0.888591	1m	7	7	0	
61.4068	1.508600	1	5	3	0		92.4542	1.066740	56m	7	2	2		120.1910	0.888591	m	2	1	5	
61.9241	1.497230	2	1	0	3		92.4542	1.066740	m	8	2	0		120.7190	0.886249	1	8	1	3	
62.3000	1.489090	1	4	2	2		93.8516	1.054500	1	3	1	4		121.8190	0.881475	1	6	2	4	
62.9153	1.476000	1	1	1	3		94.6715	1.047520	1	6	1	3		122.1390	0.880113	14m	8	6	0	
63.1182	1.471750	1	4	4	1		95.7349	1.038680	29	8	2	1		122.1390	0.880113	m	7	6	2	
63.3898	1.466100	1	6	0	0		95.9785	1.036690	27	6	6	0		123.2900	0.875295	2m	10	1	0	
64.3684	1.446150	1	6	1	0		96.7714	1.030290	2m	8	3	0		123.2900	0.875295	m	2	2	5	
65.0720	1.432200	1	5	3	1		96.7714	1.030290	m	7	3	2		123.8370	0.873056	17	8	2	3	
65.8392	1.417380	1	2	1	3		97.3215	1.025930	3	6	2	3		124.4620	0.870536	8	3	0	5	
67.1598	1.392660	18	4	3	2		97.7489	1.022580	1	7	5	0		125.5350	0.866304	1	3	1	5	
68.1104	1.375520	19	5	1	2		98.2064	1.019020	2	5	4	3		126.2040	0.863723	3	8	6	1	
68.6976	1.365190	1	2	2	3		99.2810	1.010870	18	6	6	1		126.3930	0.863004	3m	8	5	2	
69.6379	1.349040	1	3	0	3		100.0520	1.005150	66	4	1	4		126.3930	0.863004	m	10	2	0	

03-065-6712

2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*
127.4920	0.858881	12	9	3	2	
128.1830	0.856348	13	6	6	3	
128.7240	0.854401	8m	9	5	0	
128.7240	0.854401	m	3	2	5	
129.3100	0.852319	2	8	3	3	
130.4550	0.848346	2	7	5	3	
130.6930	0.847536	2	10	2	1	
132.1880	0.842561	1	10	3	0	
132.8900	0.840296	19m	5	5	4	
132.8900	0.840296	m	9	5	1	
133.5150	0.838315	40	4	1	5	
134.7390	0.834534	17	3	3	5	

2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*
135.3380	0.832732	10	6	4	4	
135.7250	0.831583	22	9	4	2	
136.6020	0.829025	51m	7	2	4	
136.6020	0.829025	m	10	3	1	
137.2690	0.827123	25m	8	7	0	
137.2690	0.827123	m	4	2	5	
137.8050	0.825622	4	8	4	3	
139.1300	0.822010	2	9	0	3	
139.6410	0.820654	17	8	6	2	
140.4920	0.818444	10	9	1	3	
141.0180	0.817106	14m	10	1	2	
141.0180	0.817106	m	10	4	0	

Aug 11, 2011 4:55 PM (XRD-7000)

2 $\theta$	d(Å)	I	h	k	l	*
142.1870	0.814206	4	8	7	1	
142.5850	0.813246	18	9	6	0	
143.4450	0.811208	9	7	3	4	
144.2160	0.809425	2	4	3	5	
144.8390	0.808019	6	9	2	3	
145.4210	0.806732	4	10	2	2	
145.7480	0.806020	5	5	1	5	
146.7240	0.803940	1	10	4	1	
148.3610	0.800604	18m	9	6	1	
148.3610	0.800604	m	6	5	4	

## Fase Chi

00-006-0674

Apr 9, 2010 4:22 PM (XRD-7000)

Status Deleted OM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Cr12 Fe36 Mo10  
 Weight %: Cr17.36 Fe55.94 Mo26.70 Atomic %: Cr20.69 Fe62.07 Mo17.24  
 Compound Name: Chromium Iron Molybdenum

Radiation: CrK $\alpha$ 1 : 2.2897Å Reference: Koh. J. Met. 5, 339 (1953).

SYS: Cubic SPGR: I-43m (217) AuthCellVol: 702.60 Z: 2.00  
 Author's Cell [ AuthCell-a: 8.89Å AuthCellVol: 702.60Å<sup>3</sup> ] Dcalc: 16.988g/cm<sup>3</sup>  
 SS/FOM: F(17) = 4.2(0.152, 27) Reference: Ibid.

Space Group: I-43m (217) Z: 2.00 Molecular Weight: 3593.84  
 Crystal Data [ XtlCell-a: 8.890Å XtlCell-b: 8.890Å XtlCell-c: 8.890Å XtlCell: 90.00° XtlCell: 90.00°  
 XtlCell: 90.00° XtlCellVol: 702.60Å<sup>3</sup> ]  
 Reduced Cell [ RedCell-a: 7.699Å RedCell-b: 7.699Å RedCell-c: 7.699Å RedCell: 109.47°  
 RedCell: 109.47° RedCell: 109.47° RedCellVol: 351.30Å<sup>3</sup> ]

Crystal (Symmetry Allowed): Non-centrosymmetric, Piezo (2nd Harm.)

Pearson: cI116.00 Prototype Structure: Mn Prototype Structure (Alpha Order): Mn  
 Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic, Metals & Alloys Last Modification Date: 01/29/2008  
 Cross-Ref PDF #s: 00-031-0401 (Primary)

Database Comments: Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-031-0401. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-006-0674 (Fixed Slit Intensity) - Cu K1 1.54056Å

2 $\theta$	d(Å)	l	h	k	i	2 $\theta$	d(Å)	l	h	k	i	2 $\theta$	d(Å)	l	h	k	i
37.7673	2.380000	30	3	2	1	56.7814	1.620000	10	5	2	1	72.0305	1.310000	30	6	3	1
40.6045	2.220000	30	4	0	0	60.8968	1.520000	10	5	3	0	73.7935	1.283000	50	4	4	4
43.2530	2.090000	100	4	1	1	62.7263	1.480000	40	6	0	0	75.5834	1.257000	70	7	1	0
48.1027	1.890000	70	3	3	2	64.6766	1.440000	50	6	1	1	79.0768	1.210000	100	7	2	1
50.3734	1.810000	50	4	2	2	68.4226	1.370000	30	5	4	1	80.8398	1.188000	40	6	4	2
52.5512	1.740000	50	5	1	0	70.1764	1.340000	40	6	2	2	81.9238	1.175000	50			

Nitreto de Cromo (Cr<sub>2</sub>N)

01-079-2159

Aug 11, 2011 4:25 PM (XRD-7000)

Status Primary QM: Star (S) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Cr<sub>2</sub>N  
 Weight %: Cr88.13 N11.87 Atomic %: Cr66.67 N33.33 ANX: NO2 Compound Name: Chromium Nitride

Radiation: CuK $\alpha$ 1  $\lambda$ : 1.5406 $\text{\AA}$  d-Spacing: Calculated Cutoff: 17.7 Intensity: Calculated I/c: 3.75

Reference: \*Structure refinement for Cr<sub>2</sub>N\*, Kim, S.J., Marquart, T., Franzen, H.F. J. Less-Common Met. 158, L9 (1990).  
 Calculated from ICSD using POWD-12++. (1997).

SYS: Hexagonal SPGR: P-31m (162) AuthCellVol: 86.61 Z: 3.00  
 Author's Cell [ AuthCell-a: 4.7520(30) $\text{\AA}$  AuthCell-c: 4.4290(40) $\text{\AA}$  AuthCellVol: 86.61 $\text{\AA}^3$  ]  
 Dcalc: 6.787g/cm<sup>3</sup> Dstruc: 6.785g/cm<sup>3</sup> SS/FOM: F(22) = 999.9(0.0000, 25) R-factor: 0.037  
 Reference: Ibid.

Space Group: P-31m (162) Z: 3.00 Molecular Weight: 118.00  
 Crystal Data [ XtlCell-a: 4.752 $\text{\AA}$  XtlCell-b: 4.752 $\text{\AA}$  XtlCell-c: 4.429 $\text{\AA}$  XtlCell. $\alpha$ : 90.00° XtlCell. $\beta$ : 90.00°  
 XtlCell. $\gamma$ : 120.00° XtlCellVol: 86.61 $\text{\AA}^3$  ] Crystal Data Axial Ratio [ c/a: 0.9320 ]  
 Reduced Cell [ RedCell-a: 4.429 $\text{\AA}$  RedCell-b: 4.752 $\text{\AA}$  RedCell-c: 4.752 $\text{\AA}$  RedCell. $\alpha$ : 120.00°  
 RedCell. $\beta$ : 90.00° RedCell. $\gamma$ : 90.00° RedCellVol: 86.61 $\text{\AA}^3$  ]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hP9.00 Prototype Structure: V2 N Prototype Structure (Alpha Order): N V2  
 Subfile(s): ICSD Pattern, Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Entry Date: 09/10/1997  
 Last Modification Date: 01/31/2008 Cross-Ref PDF #'s: 01-075-4942 (Alternate)

Database Comments: ANX: NO2. ICSD Collection Code: 67400. Temperature Factor: ITF. Wyckoff Sequence: k d a (P3-1M)

01-079-2159 (Fixed Slit Intensity) - Cu K $\alpha$ 1 1.54056 $\text{\AA}$ 

2 $\theta$	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*	2 $\theta$	d( $\text{\AA}$ )	I	h	k	l	*
20.0313	4.429000	4	0	0	1		56.7622	1.619980	180	-1	-1	2		75.7977	1.253980	120	-1	-1	3	
21.5756	4.115350	1	1	0	0		59.3670	1.555460	1	2	1	0		79.9047	1.199530	1	2	0	3	
29.6066	3.014780	35	1	0	1		61.4612	1.507390	1	2	0	2		80.8398	1.188000	10	2	2	0	
37.8333	2.378000	146	1	1	0		62.8999	1.476330	1	0	0	3		82.6795	1.166170	96	3	0	2	
40.7099	2.214500	211	0	0	2		63.3181	1.467580	3	-2	-1	1		84.3354	1.147440	83	-2	-2	1	
43.1719	2.093740	999	-1	-1	1		67.3266	1.389620	1	1	0	3		88.1610	1.107250	19	0	0	4	
46.5316	1.950090	1	1	0	2		68.3218	1.371780	143	3	0	0								
48.7583	1.866110	5	2	0	1		72.0070	1.310370	1	3	0	1								