

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

JOÃO RICARDO ORTEGA ALVES

**PROJETO DE AÇO INOXIDÁVEL LEAN DÚPLEX COM ADIÇÃO
DE NIÓBIO**

São Bernardo do Campo
2015

JOÃO RICARDO ORTEGA ALVES

**PROJETO DE AÇO INOXIDÁVEL LEAN DÚPLEX COM ADIÇÃO
DE NIÓBIO**

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

São Bernardo do Campo
2015

Alves, João Ricardo Ortega.

Projeto de aço inoxidável lean dúplex com adição de nióbio / João Ricardo Ortega Alves. São Bernardo do Campo, 2015.

202 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário da FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

1. Aço inoxidável lean dúplex. 2. Nióbio. 3. Simulações termodinâmicas. I. Magnabosco, Rodrigo, orient. II. Título.

CDU 669.14



Centro Universitário da FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGM-10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluno: João Ricardo Ortega Alves

Matrícula: 213117-5

Título do Trabalho: Projeto de aço inoxidável lean dúplex com adição de nióbio.

Área de Concentração: Materiais e Processos

ORIGINAL ASSINADA

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Data da realização da defesa: 20/02/2015

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

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 20 de Fevereiro de 2015.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Ass.: _____

Prof. Dr. Júlio César Dutra

Ass.: _____

Prof. Dr. Rodrigo César Nascimento Liberto

Ass.: _____

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

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

A Deus, a minha família e meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Andréa e Fábio, minha irmã Andressa e minha namorada amada Ludmila pelo apoio incondicional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco pelos valiosos conselhos, apoio, exemplo, amizade e por acreditar no meu trabalho.

À Prof^a Dr^a Daniella Caluscio dos Santos pela amizade e pelos conselhos ao longo de todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Rodrigo César Nascimento Liberto, da Villares Metals, pelo apoio às atividades deste trabalho.

Ao Dr. Júlio César Dutra, pela valiosa e enriquecedora contribuição final ao trabalho.

Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMat-M), especialmente aos Srs. Geleci Ribeiro da Silva, Gustavo Estrela, Antônio M. Mirom, Fabrizio Piedade e Ricardo Alexandre pelo auxílio na parte experimental.

Ao Instituto de Pesquisas Industriais (IPEI), especialmente ao Sr. Airton Morassi, e ao Prof. M.Sc. Willian Naville pelo apoio na parte experimental.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) por acreditar no trabalho e pela doação do FeNb.

Às minhas amigas e colegas de mestrado: Júlia Marangoni e Juliana Caruso pela companhia e apoio durante todas as etapas de desenvolvimento deste trabalho.

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

“A mente que se abre a uma ideia, jamais voltará ao seu tamanho original”.

Albert Einstein

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o projeto de liga de aço lean dúplex, com adição de nióbio, para compreensão das transformações de fase envolvidas na solidificação, e durante solubilização, comparando os resultados obtidos com os estimados pelas simulações termodinâmicas de equilíbrio de fases e de Scheil por meio do software Thermo-Calc[®]. A identificação das fases foi realizada utilizando-se microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), e difração de raios X. Já sua quantificação foi realizada via medidas magnéticas por meio de ferritoscópio. Segundo as simulações termodinâmicas em equilíbrio não foi possível obter uma estrutura dúplex composta apenas por 50% de ferrita e 50% de austenita uma vez que ocorreram precipitações de nitretos a partir do líquido. Porém, diferentemente das simulações de equilíbrio de fases, as simulações de Scheil não indicaram a formação de fase Z. Um dos possíveis motivos para esta ausência da fase Z pode estar relacionado à formação de nitretos a partir do líquido e, portanto, pode ser uma evidência de que o consumo de elementos como cromo, nitrogênio e nióbio para a formação destas fases não permitirá a formação de fase Z no estado sólido. Porém, como as simulações de Scheil não indicam a precipitação de fase Z, as fases ricas em nitrogênio evidenciadas na análise microestrutural e de EDS provavelmente são nitretos de Nb. Assim como foi observado nas simulações exploratórias, o Nb tendeu a promover efeitos de redução da primeira temperatura de solubilização, partindo de 1280°C para uma liga sem adição de Nb até 1130°C para uma liga com 1% Nb. Porém, trata-se de temperaturas de solubilização elevadas para este caso e, portanto, mesmo com a redução desta temperatura de solubilização, afirmar que somente o nióbio evitará um crescimento de grão excessivo pode não ser conclusivo. Porém, não houve alterações da segunda temperatura de solubilização em função do teor de Nb, mantendo-se em 730°C. Com relação a fase sigma (σ), amplamente estudada pela literatura, a adição de nióbio não promoveu alterações quanto ao seu início de precipitação. O modo de solidificação encontrado nas simulações com teor de Nb de 0 a 0,4% (fração mássica), indicaram a sequência de solidificação como modo FA pela formação inicial de dendritas de ferrita, na qual a formação de austenita se dará a partir do líquido enriquecido em nitrogênio, já que esse nitrogênio foi segregado para o líquido quando da formação da ferrita. Já as simulações para 0,5 e 1% Nb indicaram o modo F (ferrítico), típico dos aços inoxidáveis dúplex onde a austenita se formaria em transformação no estado sólido.

Palavras-chave: aço inoxidável lean dúplex. fases intermetálicas. nióbio. simulações termodinâmicas.

ABSTRACT

The main purpose of this work is the design of a lean duplex steel alloy with addition of niobium, for the understanding of the phase transformations during solidification and solution annealing treatment, comparing the results obtained with the estimated results by thermodynamic simulations using Thermo-Calc[®] software. Phase identification was performed using optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), analysis by energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction, and ferrite quantification was performed by magnetic measurements. According to the thermodynamic equilibrium simulation it was not possible to obtain a duplex structure composed of only 50% ferrite and 50% austenite, since the precipitation of nitrides and Z-phase from the liquid is predicted. However, unlike the simulations of phase equilibrium, Scheil simulations has not indicate the formation of Z-phase. One of the possible reasons for this absence of Z-phase may be related to the formation of nitrides and carbonitrides from the liquid, and therefore it can be an evidence that the use of such elements as chromium, nitrogen and niobium for the formation of these phases do not allow the formation of Z-phase in the solid state. Considering that Scheil simulations did not indicate Z-phase precipitation, it was expected that nitrogen-rich phases evidenced in the microstructural and EDS analysis were nitrides of Nb and not phase Z. As noted in exploratory simulations, Nb tended to reduce the first solution treatment temperature from 1280 °C for an alloy without the addition of Nb to 1130 °C for an alloy with 1% Nb. However, it is still a high annealing temperatures for this case, and therefore, even with this reduction in annealing temperature, the assumption that only the addition of niobium will prevent excessive grain growth by reduction of annealing temperature was not conclusive. However, there was no change in the second annealing temperature of the Nb content remained at 730 °C. With respect to sigma phase, widely studied in the literature, the addition of niobium did not change the temperature for the beginning of sigma precipitation. The solidification mode found in simulations with Nb from 0 to 0.4% (mass fraction) showed solidification mode FA, with the initial formation of ferrite dendrites and the formation of austenite at the liquid enriched in nitrogen, as this nitrogen was segregated into the liquid when the formation of ferrite, while simulations of Nb alloys from 0.5 to 1% Nb indicated the F mode, typical of duplex stainless steels, in which only ferrite was formed from liquid, and austenite would be formed by transformation in the solid state.

Keywords: lean duplex stainless steel. intermetallic phases. Niobium. thermodynamic simulations.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Divisão da produção dos aços inoxidáveis	27
Figura 2 - Variação do preço do níquel ao longo dos anos.	28
Figura 3 - Evolução do uso direto e indireto per capita dos aços inoxidáveis.	29
Figura 4 - Evolução da produção brasileiro de aço inoxidável (toneladas).....	30
Figura 5 - Evolução do consumo per capita brasileiro de aço inoxidável (kg/hab/ano). ...	30
Figura 6 - Comparação entre os preços dos aços inoxidáveis 2205, 304 e 316 face à flutuação do preço do níquel.	31
Figura 7 - Representação esquemática dos grupos de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler.....	32
Figura 8 - Diagrama de Schneider utilizado para estimar a microestrutura no cordão de solda em aços alta liga.	33
Figura 9 - Diagrama conhecido como WRC-1992 que relaciona o número de ferrita (FN) com os valores de Creq e Nieq. Define-se FN = 100 como equivalente a aproximadamente 65% em volume de ferrita.	34
Figura 10 - Diagrama de Schaeffler-DeLong adaptado pela Outokumpu.....	35
Figura 11 - Amostra envelhecida por 360 h a 750°C (a) ferrita (escura), austenita (cinza clara) e sigma (branca – indicada por setas). Ataque: Beraha Modificado.	39
Figura 12 - Amostra envelhecida por 1 h a 900°C. No quadro indicado nota-se a formação lamelar de fase intermetálica (branca). Ataque: Beraha Modificado.	39
Figura 13 - Diagrama TTP da fase sigma entre 700 °C e 900 °C.	40
Figura 14 - Diagrama TTP esquemática para apresentação da possibilidade de formação de sigma por precipitação descontínua a partir da ferrita e decomposição eutetóide da ferrita.	41
Figura 15 - Gráfico de J-M-A-K da formação de fase sigma para a temperatura de 700°C.43	
Figura 16 - Relação entre as fases presentes com a temperatura de tratamento térmico conduzido por 2 h.	44
Figura 17 - Relação entre as fases presentes com a temperatura de tratamento térmico conduzido por 2 h.	45
Figura 18 - ASTM A890 Gr 6A tratado a 900 °C. Aumento de 400 X. Fases ferrita (azul), austenita (tons de marron) e Sigma (branca).....	46

Figura 19 - ASTM A890 Gr 6A tratado a 980 °C. Aumento de 400 X. Fases ferrita (azul), austenita (tons de marron) e Sigma (branca).....	47
Figura 20 - ASTM A890 Gr 6A tratado a 1060 °C. Aumento de 400 X. Fases ferrita (azul), austenita (tons de marron/bege).....	47
Figura 21 - Formação de fase chi e crescimento da fase sigma. Técnica de elétrons retroespalhados do aço UNS S31803 envelhecido: (a) 700°C por 2 h; (b) 750°C por 1 h;.	48
Figura 22 - Diagrama TTP entre as fases sigma e chi.	49
Figura 23 - Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida a 850°C por 1.008h para o aço UNS S31803 em estudo. Fase sigma (clara), nitretos de cromo do tipo Cr ₂ N (preto) e austenita (cinza).....	50
Figura 24 - Representação esquemática do mecanismo de formação cooperativo de nitretos e austenita de reequilíbrio na interface ferrita/austenita original.	51
Figura 25 - Diferenciação entre a austenita original (γ_1) e de reequilíbrio (γ_2) no aço UNS S31803: (a) interface original após 5 s a 1.300°C, e (b) austenita de reequilíbrio (γ_2) crescendo em direção à ferrita após reaquecimento a 1.000°C por 1 s. Imagens obtidas pela técnica de elétrons secundários.....	52
Figura 26 - Estrutura cristalina da fase Z. Parâmetro de rede para estequiometria CrNbN : a = 0,304 nm, c = 0,739 nm Parâmetro de rede para estequiometria CrVN a = 0,286 nm e c = 0,739 nm.	53
Figura 27 - Potencial termodinâmico para precipitação de fase Z em função dos elementos Cr, C, V, Nb, N e Ni na temperatura de 650°C no aço Fe-12%Cr-0,10%C-0,21%V-0,06%Nb-0,06%N.	55
Figura 28 - Comparação entre os aços inoxidáveis austeníticos, dúplex e <i>lean</i> dúplex quanto a resistência mecânica e resistência a corrosão por pite.	57
Figura 29 - Fração volumétrica das fases ferrita e austenita em função da temperatura de solubilização.	59
Figura 30 - Diagrama de equilíbrio de fases realizado por simulação no ThermoCalc para o aço UNS S32304.	59
Figura 31 - Diagrama de equilíbrio calculado pelo Thermo-Calc para o aço UNS S32101.60	
Figura 32 - Influência da temperatura de solubilização sobre o PREN do aço UNS S32101.62	
Figura 33 - Amostras no estado bruto de fusão comparando o efeito do nitrogênio sobre as microestruturas. Ataque eletrolítico oxálico 10% volume, a) e b): microscopia óptica e c) e d): microscopia eletrônica de varredura.	64

Figura 34 - Microestruturas dos aços dúplex CD4MCuN após o tratamento de solubilização. Ataque eletrolítico oxálico 10% volume. a) e b): microscopia óptica e c) e d): microscopia eletrônica de varredura.	65
Figura 35 -a) Modo A: o metal solidifica completamente em austenita; b) Modo AF: a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo a formação de ferrita entre os braços das dendritas; c) Modo FA: a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de ferrita e a austenita é formada posteriormente na interface ferrita líquido; d) Idem c): diferencia-se apenas pela maior fração volumétrica de ferrita; e) Modo F: a ferrita é a única fase a se formar durante a solidificação, a austenita é formada através de transformação em estado sólido.	69
Figura 36 - Teor de ferrita em função do Cr_{eq} e Ni_{eq}	71
Figura 37 -Gráfico para estimar o teor de ferrita por meio da fórmula de Schoefer segundo norma ASTM 800/800M.	72
Figura 38 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Schaeffler e sua relação com a fração de ferrita presente.	73
Figura 39 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo DeLong e sua relação com a fração de ferrita presente.	73
Figura 40 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Schoefer e sua relação com a fração de ferrita presente.	74
Figura 41 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Schneider e sua relação com a fração de ferrita presente.	74
Figura 42 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Jerkontoret e sua relação com a fração de ferrita presente.	75
Figura 43 -Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Hammar e Svensson e sua relação com a fração de ferrita presente.....	75
Figura 44 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Hull e sua relação com a fração de ferrita presente.....	76
Figura 45 -Diagrama de Schaeffler adaptado por Schneider.....	78
Figura 46 - Relação entre teor de nitrogênio em função da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} e fração volumétrica de ferrita.....	78
Figura 47 - Estruturas brutas de fusão do aço inoxidável dúplex 25%Cr-7%Ni-1,5%Mo-3%W-xN com diferentes teores de nitrogênio; (a) 0,14%N, (b) 0,25%N, (c) 0,37%N.....	79
Figura 48 - Conjunto do sistema para fundição utilizado por Carlson e Beckermann.....	81
Figura 49 -Curva de resfriamento para o aço dúplex CN3MN.	82

Figura 50 - Curva de resfriamento para o aço dúplex CD3MN.	82
Figura 51 -Curva de resfriamento para o aço dúplex CD4MCuN.....	83
Figura 52 - Comparação das curvas de temperaturas e taxas de resfriamento simuladas e medidas empiricamente para o aço CD3MN, (a) utilizando primeiramente o banco de dados padrão, (b) após modificações do banco de dados.....	84
Figura 53 - Efeito da taxa de crescimento associada à relação C_{req}/N_{ieq} no modo de solidificação de aços inoxidáveis austeníticos. A região hachurada corresponde a uma região em que ocorreu formação simultânea de ferrita e asutenita.	86
Figura 54 - Aço SEW 410 Nr. 14517 sem adição de nióbio – Solubilizado 1050°C/1h. Matriz ferrítica com grãos alongados de austenita.	89
Figura 55 - Aço SEW 410 Nr. 14517 sem adição de nióbio – Envelhecido 850 °C/15minutos. Ocorrência de fase σ	89
Figura 56 -Aço SEW 410 Nr. 14517 com 0,2% Nb – Solubilizado 1050°C/1h. Matriz ferrítica com grãos alongados de austenita.....	90
Figura 57 - Aço SEW 410 Nr. 14517 com 0,2% Nb – Envelhecido 850 °C/15minutos. Ocorrência de fase σ	90
Figura 58 - Aço SEW 410 Nr. 14517 com 0,5% Nb – Solubilizado 1050°C/1h. Fase Laves na forma de agulhas.....	91
Figura 59 - Aço SEW 410 Nr. 14517 com 0,5% Nb – Envelhecido 850 °C/1h. Fase Laves na forma de agulhas com formação de fase σ	91
Figura 60 - Variação da fração de ferrita e sigma em função dos diferentes teores de nióbio e tempos de envelhecimento para o aço SEW 410 Nr. 14517.....	92
Figura 61 - Simulação de equilíbrio de fases e Scheil para o aço SEW 410 contendo 0,2%Nb.....	94
Figura 62 - Fração molar dos componentes nas fases Z e HCP_A3#2 em função da temperatura confirmando a caracterização destas fases como nitretos de Cr e Nb.....	95
Figura 63 - a) Imagem por elétrons retroespalhados da amostra AE, como recebida e sem ataque. As setas pretas indicam sulfetos de manganês; b) Espectro de EDS do precipitado analisado.	96
Figura 64 - Carga para a fusão.	99
Figura 65 - (a) Simulação de equilíbrio das fases para a liga contendo 0,40% Nb. $T_{Solub.} = 1040$ °C; (b) Simulação de equilíbrio das fases para a liga contendo 0,40% Nb em escala logarítmica.	102

Figura 66 - (a) Simulação de equilíbrio das fases para a liga contendo 0,80% Nb. $T_{\text{Solub.}} = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) Simulação de equilíbrio das fases para a liga contendo 0,80% Nb em escala logarítmica.	103
Figura 67 - Fração molar dos elementos químicos na fase Z. Liga 0,40%Nb.....	104
Figura 68 - Fração molar dos elementos químicos na fase Z. Liga 0,80%Nb.....	104
Figura 69 - Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3#2. Liga 0,40%Nb.	105
Figura 70 - Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3#2. Liga 0,80%Nb.	105
Figura 71 - Fração mássica dos elementos químicos na fase FCC_A1#2. Liga 0,40%Nb.	106
Figura 72 - Fração mássica dos elementos químicos na fase FCC_A1#2. Liga 0,80%Nb.	106
Figura 73 - Temperatura para obtenção de microestruturas com frações equivalentes de ferrita e austenita em função do teor de nióbio presente na liga.	107
Figura 74 - Modelo de fundição projetado.	108
Figura 75 - Sequência de montagem caixa de moldagem para fundição.	109
Figura 76 - Aparato montado para realização da fundição.....	110
Figura 77 - Obtenção de um terço do lingote projetado em função da oxidação ocorrida.	110
Figura 78 - Fases em equilíbrio – Liga obtida com 0,21% Nb. Indicação de 2 temperaturas com frações equivalentes entre ferrita e austenita: 730°C e 1250°C	112
Figura 79 - Amostra bruta de fusão: (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos de Mn).	117
Figura 80 - Espectro de EDS do nitreto de Nb apresentado na Figura 7.1 da amostra bruta de fusão.....	118
Figura 81 - Espectro de EDS das inclusões de óxidos apresentado na Figura 7.1 da amostra bruta de fusão.	118
Figura 82 - Amostra solubilizada a 1250°C por 30 min : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos de Mn).	120
Figura 83 - Amostra solubilizada a 1250°C por 30 min: (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. . Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb).	121
Figura 84 - Espectro de EDS do nitreto de Nb apresentado na Figura 7.5 da amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.	121

Figura 85 - Espectro de EDS do nitreto de Nb apresentado na Figura 7.5 da amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.	122
Figura 86 - Amostra solubilizada a 1250°C por 1h : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos de Mn).	123
Figura 87 - Amostra solubilizada a 1250°C por 4h : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb)...	124
Figura 88 - Amostra solubilizada a 730°C por 30min : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos).	126
Figura 89 - Amostra solubilizada a 730°C por 1h : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos).	127
Figura 90 - Amostra solubilizada a 730°C por 4h : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos).	128
Figura 91 - Amostra solubilizada a 730°C por 4h. Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas azuis (nitretos de Cr).	129
Figura 92 - Espectro de EDS do nitreto de Nb apresentado na Figura 7.13 da amostra solubilizada a 730°C por 4h.	129
Figura 93 - Espectro de EDS do óxido de manganês apresentado na Figura 7.12 (b) da amostra solubilizada a 730°C por 4h.	130
Figura 94 - Amostra solubilizada a 730°C por 24h: (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos de Mn).	131

Figura 95 - Amostra solubilizada a 730°C por 24h. Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas azuis (nitretos de Cr) e setas pretas (óxidos).	132
Figura 96 - Espectro de EDS do nitreto de nióbio apresentado na Figura 7.17 da amostra solubilizada a 730°C por 24h.	132
Figura 97 - Identificação das fases ferrita e austenita por EDS. Amostra solubilizada por 30 min a 1250°C.	133
Figura 98 - Comparação entre as frações volumétricas de ferrita obtida para as amostras analisadas.	134
Figura 99 - Difratoograma de raios X da amostra bruta de fusão.	135
Figura 100 - Difratoograma de raios X da amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.	136
Figura 101 - Difratoograma de raios X da amostra solubilizada a 1250°C por 1h.	136
Figura 102 - Difratoograma de raios X da amostra solubilizada a 1250°C por 4h.	137
Figura 103 - Difratoograma de raios X da amostra solubilizada a 730°C por 30 min.	137
Figura 104 - Difratoograma de raios X da amostra solubilizada a 730°C por 1h.	138
Figura 105 - Difratoograma de raios X da amostra 730°C por 4h.	138
Figura 106 - Difratoograma de raios X da amostra 730°C por 24 h.	139
Figura 107 - Fases em equilíbrio – Liga 0,21%Nb. Escala logarítmica.	141
Figura 108 - Fração molar dos elementos químicos na fase FCC_A1#2. Liga 0,21%Nb. Intervalo entre 1380°C a 1140°C.	142
Figura 109 - Fração molar dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0,21%Nb. .	142
Figura 110 - Fração molar dos elementos químicos na fase Z. Liga 0,21%Nb.	143
Figura 111 - Simulação de Scheil para a liga 0,21% Nb.	144
Figura 112 - (a) Identificação das fases HCP_A3 (Cr ₂ N) e (b) FCC_A1#2 (Nitreto de Nb) para a liga 0,21% Nb.	145
Figura 113 - Fases em equilíbrio – Liga 0% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica.	148
Figura 114 - Fases em equilíbrio – Liga 0,1% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica.	149
Figura 115 - Fases em equilíbrio – Liga 0,3% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica. A fase FCC_A1#2 neste caso se apresenta em dois intervalos de temperatura sendo esta fase constituída de aproximadamente 95%Cu na faixa entre 500 e 600°C e não um nitreto de Nb na faixa entre 1100 e 1400°C (Apêndice 1).	150
Figura 116 - Fases em equilíbrio – Liga 0,4% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica. A fase FCC_A1#2 neste caso se apresenta como uma fase constituída de aproximadamente 95%Cu na faixa entre 500 e 600°C e não um nitreto de Nb (Apêndice 1).	151

Figura 117 - Fases em equilíbrio – Liga 0,5% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica. A fase FCC_A1#2 neste caso se apresenta como uma fase constituída de aproximadamente 95%Cu na faixa entre 500 e 600°C e não um nitreto de Nb (Apêndice 1).....	152
Figura 118 - Fases em equilíbrio – Liga 1% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica.	153
Figura 119 - Variação da temperatura para equivalência das frações de ferrita e austenita em função do teor de Nb.....	154
Figura 120 - Variação da temperatura de precipitação das fases em função do teor de Nb.	155
Figura 121 - Simulações de Scheil variando o teor de nióbio e verificando o efeito no modo de solidificação precipitação das fases secundárias.	156
Figura 122 - Simulação de fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 indicando se tratar de austenita e não nitreto de Nb em função do alto teor de Fe, e baixo teor de N se comparada a nitretos, em sua composição.....	157
Figura 123 - Temperatura <i>liquidus</i> em função do teor de Nb. Não há alterações significativas entre as temperaturas encontradas no equilíbrio de Scheil.	158
Figura 124 - Temperatura <i>solidus</i> em função do teor de Nb. Nota-se alterações significativas entre as temperaturas encontradas no equilíbrio de Scheil.	159
Figura 125 - Presença de nitretos de Nb originados a partir do líquido conforme simulações termodinâmicas de Scheil.....	160
Figura 126 - Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 caracterizando o nitreto de Nb: a) Simulação termodinâmica de equilíbrio, b) Simulação termodinâmica de Scheil.	160
Figura 127 - Espectro de EDS da região (1) analisada. Identificação dos nitretos de Nb de acordo com o previsto nas simulações termodinâmicas. Amostra solubilizada a 730°C por 4h.	161
Figura 128 - Identificação dos nitretos de Nb de acordo com o previsto nas simulações termodinâmicas. Amostra solubilizada a 730°C por 24h; a) Região analisada; b) Espectro de EDS obtido.....	162
Figura 129 - Presença de nitretos de Nb (seta vermelha) e Cr (seta preta) nas amostras solubilizadas: a) 1250°C / 30 min; b) 1250°C / 1h; c) 1250°C / 4h; d) 730°C / 30 min; e) 730°C / 1h; f) 730°C / 4h; g) 730°C / 24h.....	163
Figura 130 - Comparação entre os difratogramas de raios X obtidos para a identificação das fases presentes.	165
Figura 131 - (a) Presença de nitretos de Nb e nitretos de cromo (Cr ₂ N) originados a partir do líquido de acordo com as simulações termodinâmicas de Scheil; (b) Detalhe do nitreto	

de Nb (seta vermelha) e nitretos de cromo finamente dispersos nas interfaces ferrita/austenita (setas pretas). Amostra solubilizada a 730°C por 24h.....	166
Figura I.1. Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0%Nb.....	183
Figura I.2. Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0,1%Nb.....	183
Figura I.3. Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0,3%Nb.....	184
Figura I. 1. Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0,4%Nb.....	184
Figura I. 2. Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0,5%Nb.....	185
Figura I. 3. Fração mássica dos elementos químicos na fase Fase Z. Liga 0,1%Nb.....	186
Figura I. 4. Fração mássica dos elementos químicos na fase Fase Z. Liga 0,3%Nb.....	186
Figura I. 5. Fração mássica dos elementos químicos na fase Fase Z. Liga 0,4%Nb.....	187
Figura I. 6. Fração mássica dos elementos químicos na fase Fase Z. Liga 0,5%Nb.....	187
Figura I.10. Fração mássica dos elementos químicos na fase FCC_A1#2. Liga 0,3%Nb.....	188
Figura II.1. Fração molar dos componentes na fase HCP_A3 - Liga 0%Nb.....	190
Figura II.2. Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 - Liga 0%Nb.....	190
Figura II.3. Fração molar dos componentes na fase HCP_A3 - Liga 0,21%Nb.....	191
Figura II.4. Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 - Liga 0,21%Nb.....	191
Figura II.5. Fração molar dos componentes na fase HCP_A3 - Liga 0,4%Nb.....	192
Figura II.6. Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 - Liga 0,4%Nb.....	192
Figura II.7. Fração molar dos componentes na fase HCP_A3 - Liga 0,5%Nb.....	193
Figura II.8. Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 - Liga 0,5%Nb.....	193
Figura II.9. Fração molar dos componentes na fase HCP_A3 - Liga 1% Nb.....	194
Figura II.10. Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 - Liga 1% Nb.....	194

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Classificação dos aços dúplex de acordo com o PREN	25
Tabela 2 - Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis dúplex.....	36
Tabela 3 - Principais fases encontradas nos aços inoxidáveis dúplex.....	37
Tabela 4 - Comparação entre as energias de ativação de formação de fase sigma e os elementos químicos cromo e molibdênio.	41
Tabela 5 - Composição química (% massa) do aço <i>lean</i> dúplex LDX 2101®.....	56
Tabela 6 - Composição química (% massa) do aço UNS S32304.....	57
Tabela 7. Fração volumétrica das fases ferrita e austenita e teores de Mo, Cr, Ni e N do aço UNS S32304.....	58
Tabela 8 - Composição química (% massa) do aço UNS S32101.....	60
Tabela 9 - Teores de Mo, Cr, Ni e N do aço UNS S2101 calculados por EDS.....	61
Tabela 10 - Comparação da fração volumétrica das fases ferrita e austenita e teores de Mo, Cr, Ni e N segundo a literatura.	62
Tabela 11 - Fração volumétrica de ferrita medida sob diferentes técnicas e condições.....	65
Tabela 12 - Mecanismos e modos de solidificação presentes nos aços inoxidáveis.	68
Tabela 13 - Critério para definição do modo de solidificação através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} .70	
Tabela 14 - Critério para definição do modo de solidificação através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} .70	
Tabela 15 - Fórmulas utilizadas para o cálculo de Cr_{eq} e de Ni_{eq}	76
Tabela 16 - Fórmulas utilizadas para o cálculo de Cr_{eq} e de Ni_{eq}	77
Tabela 17 - Temperaturas correspondentes aos fenômenos da solidificação para os aços CN3MN (austenítico) e CD3MN / CD4McuN (dúplex).....	85
Tabela 18 - Composição química do aço dúplex SEW 410 Nr.14517 estudado.....	88
Tabela 19 - Composição química (% massa) das ligas em estudo (dados do fornecedor). Liga 0,40% Nb.....	99
Tabela 20 - Elementos químicos definidos para as simulações no Thermo-Calc®.	100
Tabela 21 - Comparação entre a composição química (% massa) objetivada e rela da liga em estudo.....	111
Tabela 22 - EDS dos nitretos na amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.	119
Tabela 23 - EDS dos óxidos na amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.....	119
Tabela 24 - EDS do nitreto na amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.....	122
Tabela 25 - EDS da inclusão de óxido na amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.	122

Tabela 26 - EDS do nitreto de nióbio na amostra solubilizada a 730°C por 4h.....	130
Tabela 27 - EDS do óxido de manganês na amostra solubilizada a 730°C por 4h.	130
Tabela 28 - EDS do nitreto de nióbio na amostra solubilizada a 730°C por 4h.....	133
Tabela 29. EDS amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.	133
Tabela 30 - EDS amostra solubilizada a 730°C por 4 h.....	161
Tabela 31. EDS amostra solubilizada a 730°C por 24 h.	162

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	20
1.1	Objetivos	22
2	REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	Aços inoxidáveis dúplex.....	24
2.2	Panorama do mercado dos aços inoxidáveis.....	26
2.3	Diagramas de determinação microestrutural e teor de ferrita	31
2.4	Fases Intermetálicas	36
2.4.1	Fase Sigma (σ)	37
2.4.2	Fase Chi (χ).....	48
2.4.3	Nitreto.....	49
2.5	Aços inoxidáveis <i>lean</i> dúplex.....	56
2.6	Elaboração dos aços inoxidáveis dúplex	63
2.7	Solidificação dos aços inoxidáveis dúplex	67
2.7.1	Relação entre os modos de solidificação e os parâmetros Cr_{eq} e Ni_{eq}	68
2.7.2	Relação entre o teor de ferrita e os parâmetros Cr_{eq} e Ni_{eq}	70
2.7.3	Curvas de Resfriamento	80
2.8	O efeito do nióbio (Nb) nos aços inoxidáveis dúplex.....	87
3	PROJETO DA LIGA	98
3.1	Materiais	98
3.2	Simulações termodinâmicas exploratórias	100
4	PRODUÇÃO DA LIGA.....	108
5	SIMULAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES DA LIGA OBTIDA PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO	112
6	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	113
6.1	Preparação dos corpos de prova.....	113
6.2	Microscopia óptica	113

6.3	Microscopia eletrônica de varredura	114
6.4	Quantificação da microestrutura.....	114
6.5	Difração de raios-X	114
7	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	115
7.1	Microscopia óptica e eletrônica de varredura	115
7.2	Difração de raios-X	134
8	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	140
8.1	Simulações de equilíbrio de fases da liga obtida	140
8.2	Simulações de Scheil da liga obtida	143
8.3	Simulações de Equilíbrio de Fases e Scheil da liga variando o teor de Nb avaliando sua influência.....	145
8.4	Relação entre as fases identificadas pelas técnicas estudadas e as simulações termodinâmicas.....	160
9	CONCLUSÕES	168
10	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	170
	REFERÊNCIAS	171
	APÊNDICE I.....	181
	APÊNDICE II.....	187
	ANEXO I.....	194
	CARTÕES DE REFERÊNCIA ICDD.....	194

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A crescente expectativa em relação ao pré-sal, e aos novos horizontes que o Brasil poderá alcançar com a produção de petróleo e gás natural, incentiva a busca por uma constante otimização dos materiais utilizados em tecnologias que contribuam para este desenvolvimento, como é o caso de equipamentos presentes em plataformas offshore.

Aços inoxidáveis tradicionais não apresentam as características adequadas entre a combinação de resistência mecânica e de resistência a corrosão, especialmente por pite, necessárias para sua aplicação em ambientes de plataformas offshore. Uma nova categoria de aços inoxidáveis, denominados dúplex, originada na década de 70, porém com aplicação em território nacional apenas na década de 90, reúne satisfatoriamente essas características (MARTINS; CASTELETTI, 2007). Os aços inoxidáveis dúplex (AID) são caracterizados pela equivalência entre as frações de ferrita e austenita, sendo que a estrutura tem em média 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtida após solubilização entre 1000°C e 1200°C seguido de resfriamento brusco (MAGNABOSCO, 2001). Podem ser subdivididos nas seguintes categorias: *lean* dúplex, dúplex (ou “*standard duplex*”), superdúplex e hiperdúplex (RABECHINI, 2012). Constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis na condição solubilizada e resfriada em água, ou em temperaturas abaixo de aproximadamente 1000°C, e, portanto, qualquer insumo de energia fornecido em temperatura ambiente pode ser suficiente para ocasionar mudanças microestruturais e originar a precipitação de fases indesejáveis, podendo ocorrer 3 tipos de fragilização do material listadas por Brandi e Padilha (1990):

- a) fragilidade devido à presença de carbonetos nas ligas de alto carbono;
- b) fragilidade causada pelo surgimento da fase alfa linha (α') a 475°C a partir da ferrita;
- c) fragilidade causada pela formação de sigma (σ), sendo esta última considerada pela literatura (MAGNABOSCO, 2009; SANTOS, 2013; MARTINS, CASTELETTI, 2004) a mais deletéria.

No entanto, mesmo apresentando excelente comportamento em trabalho, a obtenção de peças obtidas por fundição pode ser bastante complicada, pois a metalurgia física desse sistema é muito complexa (BARBOSA; SOKOLOWSKI; FARINA, 2011). O sucesso desse processo dependerá do controle sistemático e eficaz sobre a formação da fase “sigma” (σ) durante a etapa de resfriamento na solidificação, e nas etapas de conformação a quente, visto que esse intermetálico reduz acentuadamente a tenacidade destes aços (MARTINS;

CASTELETTI, 2004). Outra dificuldade é a obtenção de peças com uma estrutura bruta de fusão satisfatória para uso nesta condição uma vez que devem ser considerados o controle e o balanço entre as fases ferrita e austenita bem como o tamanho de grão obtido. Logo, o estudo minucioso do processo de fundição dos aços dúplex configura o arcabouço conceitual necessário para a obtenção de peças fundidas com alto grau de qualidade, podendo estas então ser aplicadas em equipamentos que utilizam essa classe de aços como bombas centrífugas, válvulas reguladoras de fluxo e em aplicações estruturais em plataformas offshore.

Porém, os aços inoxidáveis dúplex com teor de cromo entre 20 e 25% , teor de níquel entre 1 a 3% e PREN até 30, caracterizam-se como aços *lean* dúplex e mesmo não possuindo as características de um aço dúplex “standard” superam as propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos possuindo uma melhor resistência mecânica e melhor resistência a corrosão por pite, além de possuir preços inferiores em função da presença de menores teores de níquel. Portanto, seu estudo se torna fundamental na busca da otimização de materiais e suas aplicações.

Referente à metalurgia física destes materiais, tem-se a solidificação iniciando com formação de ferrita a aproximadamente 1450°C onde a nucleação da austenita se daria somente no estado sólido. Esse modo de solidificação é tipicamente encontrado nos aços inoxidáveis dúplex (POHL, STORZ E GLOGOWSKI, 2007). A ocorrência de fase sigma ocorre na faixa de 600 a 950°C. Esta fase promove efeitos deletérios no que tange a resistência à corrosão e a tenacidade desses aços. No entanto, embora a fase sigma seja a fase secundária mais estudada nos aços inoxidáveis dúplex uma vez que sua elevada fração volumétrica nestes materiais é relevante, pode ocorrer ainda a formação de fase chi (χ) e nitretos metálicos, que se formam em menores frações volumétricas quando comparados à fase sigma.

Porém, já existem estudos na literatura (CHEN et al, 2011) (JIANG et al, 2012) onde são apresentados aços inoxidáveis *lean* dúplex isentos de formação de fase sigma e nitretos por meio da redução dos teores de níquel (Ni) e aumento dos teores de nitrogênio (N) e manganês (Mn). No entanto, outros elementos de liga podem induzir alterações microestruturais com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas ou resistência a corrosão por pite nos aços inoxidáveis dúplex.

Além disso, existem estudos da literatura (ROSSITI, 2000) (PICKERING, 1978) (ITMAN et al., 2014) (DULIEU, 2001), que indicam que o nióbio tem grande influência na transformação de fases dos aços inoxidáveis dúplex promovendo o refinamento do grão na microestrutura e originando fases intermetálicas que quando controladas podem propiciar

benefícios. No entanto, estudos sobre os efeitos da adição de nióbio em aços inoxidáveis dúplex parecem ser limitados.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo a elaboração de um projeto de liga de aço lean dúplex com adição de nióbio, a partir de sucatas disponíveis, para compreensão das transformações de fase envolvidas na solidificação, verificando a possibilidade de controle de tamanho de grão ferrítico e austenítico nas etapas de formação da estrutura a partir do líquido, e durante solubilização, com os recursos disponíveis no Departamento de Engenharia de Materiais da FEI, comparando os resultados obtidos com os estimados pelas simulações termodinâmicas de equilíbrio de fases e de Scheil por meio do software Thermo-Calc[®].

2 REVISÃO DA LITERATURA

Nos tópicos seguintes serão abordados conceitos e aspectos técnicos e econômicos que envolvem os aços inoxidáveis dúplex, visando fornecer subsídios para compreender as vantagens e aplicações desta classe de material, que vem sendo amplamente utilizada devido à boa sinergia entre suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Primeiramente serão abordadas as principais características dos aços inoxidáveis dúplex e suas diferentes classificações de acordo com o parâmetro PREN (“Pitting Resistance Equivalent Number”). Em seguida, será apresentado um panorama econômico geral do setor de aços inoxidáveis possibilitando compreender a representatividade dos aços dúplex face às outras classes de aços inoxidáveis, e principalmente verificar os benefícios técnicos e econômicos de se utilizar os aços *lean* dúplex 2304 e 2101 em substituição aos aços austeníticos AISI 304 e AISI 316, traçando um paralelo destes motivos, desde a composição química de cada aço e suas respectivas propriedades mecânicas.

Estes levantamentos endossam a importância de se estudar e entender a metalurgia física dos aços dúplex de forma a fornecer subsídios para elaborar e entender as principais rotas de processamento apresentadas, capazes de fornecer microestruturas isentas de fases intermetálicas tais como sigma (σ), chi (χ), nitretos, fase Z, dentre outras, objetivando prever o comportamento da liga desde sua elaboração, fusão, seguindo até o final da sua solidificação. Para isto, serão apresentados os principais modos de solidificação dos aços inoxidáveis e os principais diagramas para o cálculo do teor de ferrita, relacionando-os com os parâmetros cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}), relatando a dificuldade de se estabelecer uma fórmula universal que retrate a realidade microestrutural baseando-se apenas na composição química de cada aço por meio dessa relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , e conseqüentemente evidenciar a necessidade de se utilizar métodos como aquisição de curvas de resfriamento e simulações termodinâmicas para melhor prever o comportamento da liga durante sua solidificação.

Por fim, serão abordados os possíveis efeitos da adição de nióbio em aços inoxidáveis *lean* dúplex, uma vez que segundo a literatura este estudo parece ser limitado, e assim estabelecer critérios para uma rota de processamento adequada.

2.1 Aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex (AID) são caracterizados pela equivalência entre as frações de ferrita e austenita, sendo que a estrutura típica tem em média 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, sendo obtida após solubilização entre 1000°C e 1200°C seguido de resfriamento brusco (MAGNABOSCO, 2001).

O primeiro aço inoxidável dúplex foi produzido na Suécia em 1930 para aplicação na indústria de papel sulfite (IMOA, 2009). Foram desenvolvidos para minimizar problemas de corrosão intergranular presente nos aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de carbono. A fundição dos aços dúplex foi desenvolvida na Finlândia em 1930, porém sua patente foi concedida à França em 1936. Após a 2ª Guerra Mundial sua produção tornou-se bem definida possuindo ampla aplicação em tubos trocadores de calor (IMOA, 2009).

A primeira geração de aços dúplex foi desenvolvida para aumentar a resistência à corrosão sob tensão na presença de cloretos. Posteriormente, foram usados em aplicações para vasos de pressão, trocadores de calor e bombas. No entanto, esses aços possuíam limitações quando solicitados durante o processo de soldagem, pois a zona afetada pelo calor apresentava uma elevada quantidade da fase ferrita e, portanto, uma menor resistência à corrosão que o material de base.

No entanto, esses aços eram produzidos em fornos de indução de alta frequência (1200 Hz) simplesmente fundindo esses materiais, sem controle refinado da composição química. Logo, não era possível estabelecer limites adequadas de oxigênio, enxofre e carbono e, portanto, os aços inoxidáveis dúplex eram facilmente relacionados a elevada presença de trincas. Com o surgimento do processo AOD (“Argon Oxygen Decarburization”) em 1968, foi possível desenvolver novos aços por meio da redução do teor de carbono e a introdução de nitrogênio como elemento de liga. O nitrogênio aumenta a tenacidade na região afetada pelo calor e também contribui para a estabilização da austenita reduzindo, portanto, o surgimento de compostos intermetálicos indesejáveis (CHARLES e CHEMELLE, 2010).

Mesmo com o desenvolvimento de novas tecnologias a elaboração dos aços dúplex é complicada, visto que o processo de aciaria destes aços é bastante complexo. O balanceamento microestrutural ferrita/austenita, o cálculo da solubilidade de nitrogênio no metal líquido e o ajuste da resistência equivalente à corrosão por pite entre as fases (“Pitting Resistance Equivalent Number”, PREN) são algumas das variáveis a serem rigidamente controladas e aferidas (MARTINS, CASTELETTI, 2007).

Atualmente, os aços inoxidáveis dúplex são divididos em duas gerações. A primeira consiste nas ligas isentas de nitrogênio ou com adições mínimas, da ordem de 0,15% em peso, e a segunda geração envolve as ligas com teores maiores de cromo (até 28% em peso) e com adições relevantes de nitrogênio (até 0,30 % em peso) (MARTINS, CASTELETTI, 2007).

A diferenciação entre as categorias de aços inoxidáveis dúplex supracitadas pode ser feita de acordo com o PREN, expresso por meio da equação (1) que é caracterizado como um parâmetro empírico que pode ser interpretado como o coeficiente equivalente da resistência do material à corrosão por pite.

$$\text{PREN} = \%Cr + 3,3\%Mo + k.(\%N) \quad (1)$$

Onde k é um número entre 10 e 30, e para aços inoxidáveis dúplex geralmente é utilizado o valor de k=16 (ROBERGE, 1999). Porém, existem outras fórmulas relativas ao PREN quando existem outros elementos químicos como o tungstênio (PARAYIL e BERGSTROM, 2011). De acordo com alguns estudos encontrados na literatura (NILSSON, 1992), a resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis é diretamente ligada a sua composição química, sendo função principalmente dos teores de cromo, molibdênio e nitrogênio. Consequentemente, a classificação de um aço inoxidável dúplex por ser expressa por meio do PREN de acordo com a Tabela 1.

Ressalta-se, no entanto, que o PREN é um número empírico que não considera a presença de heterogeneidades na microestrutura que podem alterar consideravelmente as propriedades de resistência à corrosão do material.

Tabela 1- Classificação dos aços dúplex de acordo com o PREN

Categoria	PREN
Lean Dúplex	<30
<i>Dúplex (Standard Dúplex)</i>	30 < PREN < 40
Superdúplex	40 < PREN < 50
Hiperdúplex	> 50

Fonte: Adaptado de RABECHINI, 2012, p. 24.

2.2 Panorama do mercado dos aços inoxidáveis

O crescente desenvolvimento de tecnologias, juntamente com a variação dos preços das matérias primas utilizadas para a fabricação dos aços inoxidáveis, como é o caso do níquel, ocasionaram diversas tendências ao longo das décadas. Sendo os aços inoxidáveis dúplex considerados relativamente novos, com seu desenvolvimento mais apurado a partir da década de 70 (MARTINS, CASTELETTI, 2004), a discussão em torno desses materiais era quanto aos aspectos metalúrgicos e tecnológicos referentes ao processamento para obtenção das propriedades desejadas, sendo sua aplicação concentrada na indústria de óleo e gás (CHARLES, 2007). Somente em 1991, em Beaune (França), foi realizada uma conferência em que se iniciou uma discussão mundial que contemplava a parte científica e tecnológica com a aplicação desses aços no mercado de forma mais ampla (CHARLES, 1991).

Com relação à produção mundial total de aços, os aços inoxidáveis apresentam cerca de 1% da produção mundial, sendo a maior parte dessa produção concentrada nos aços ao carbono. Dentre os diversos tipos de aços de inoxidáveis, a principal categoria gira em torno dos aços austeníticos (série 300), possuindo mais de 60 % da produção, seguidos dos aços ferríticos (série 400) com aproximadamente 25 % e os aços martensíticos (série 200) contemplando 10 % da produção. Por fim, os aços dúplex correspondem a aproximadamente 1 % desse total. Porém, a produção dos aços inoxidáveis dúplex teve um crescimento superior a 100% na última década com perspectiva de crescimento para 2020 conforme apresentado pela Figura 1. Dentre os fatores que contribuem para um efetivo desenvolvimento e aumento da produção destes aços são os preços da matéria-prima, destacando-se o Níquel (Ni), principais elementos de liga na sua elaboração. Os produtores de aço inoxidável utilizam aproximadamente dois terços da produção mundial de níquel (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AÇO INOX, 2011).

No contexto econômico referente às commodities tais como o níquel, os aços inoxidáveis *lean* dúplex 2304 e 2101 tornam-se interessantes em substituição aos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316. Os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316 são usados onde se necessita resistência mecânica e à corrosão, porém, são mais caros por possuírem maiores teores de níquel, diferentemente dos aços *lean* dúplex 2304 e 2101 que possuem teores de níquel igual a 4 e 1%, respectivamente. Além disso, como os aços *lean* dúplex 2304 e 2101 possuem um teor de cromo (23% e 21% respectivamente) superior ao dos austeníticos 304 e 316 (aproximadamente 18%), apresentarão melhor resistência à corrosão,

além da estrutura uma dúplex que garante melhores propriedades mecânicas. Logo, à luz da composição química, microestrutura e custo, os aços inoxidáveis *lean* dúplex possuem vantagens com relação aos aços inoxidáveis austeníticos.

Em 2006, o aumento expressivo do preço do níquel, Figura 2, teve grande impacto no preço final dos aços (CHARLES, 2007). Considerando-se este cenário, a aplicação dos aços inoxidáveis dúplex se torna interessante do ponto de vista econômico uma vez que são menos suscetíveis às oscilações do preço do níquel e, portanto, um aço inoxidável com menor teor de níquel possui maior estabilidade relacionada ao seu respectivo preço já que esta é a matéria-prima mais cara em sua elaboração. Logo, este fator econômico também é uma boa vantagem dos aços *lean* dúplex sobre os aços austeníticos tradicionais como o AISI 304 e AISI 316 uma vez que já são reconhecidas as melhores propriedades mecânicas dos aços dúplex em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos.

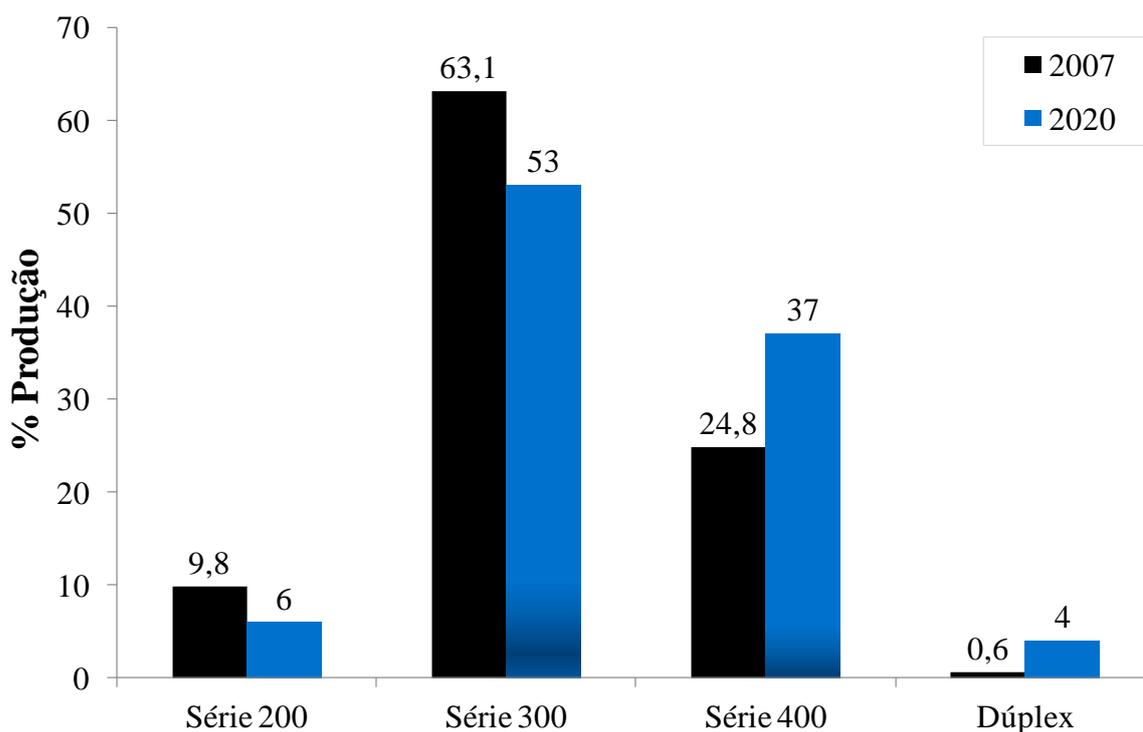


Figura 1 - Divisão da produção dos aços inoxidáveis
Fonte: Autor, adaptado de CHARLES, 2007 e Nucleo Inox, 2013a.



Figura 2 - Variação do preço do níquel ao longo dos anos.
 Fonte: Autor, adaptado de Info Mine, 2011.

O crescimento econômico e o desenvolvimento de novas tecnologias em países como China, Índia e Brasil estão provocando uma nova tendência de consumo dos aços inoxidáveis. Atualmente, a China apresenta o maior consumo de produtos laminados destes aços.

A expressiva economia da China vem alterando a configuração mundial da produção de aços inoxidáveis (ISSF, 2010). Em 2001, o país contava com uma produção mínima correspondente a 730 mil toneladas, média bem abaixo da comunidade mundial. No entanto, a produção vem em uma crescente desde o início da década passada e mesmo com a crise econômica em 2009, foi o único país a continuar com a expansão de sua produção sendo responsável atualmente por mais de 11 milhões de toneladas da produção mundial, ultrapassando até mesmo a soma da produção de todos os demais países da Ásia (ISSF, 2010).

Comparando o uso direto e indireto (kg/per capita) dos aços inoxidáveis, Figura 3, é possível notar países como China (Tawaian), Coreia, Japão, Itália e Suécia tem um patamar de uso mais expressivo, na faixa entre 15 e 30 kg/per capita quando comparado a países como Índia, Brasil, México e Rússia que se apresentam na faixa entre 2 a 5 kg/per capita (ISSF, 2014). Mesmo com o crescimento relativo apresentado por alguns países referentes ao período 2005/2010 nota-se que o Brasil ainda possui um baixo uso de aços inoxidáveis da ordem de 2

kg/per capita o que indica um campo para desenvolvimento de novas alternativas que contribuam para o aumento desta tendência de consumo.

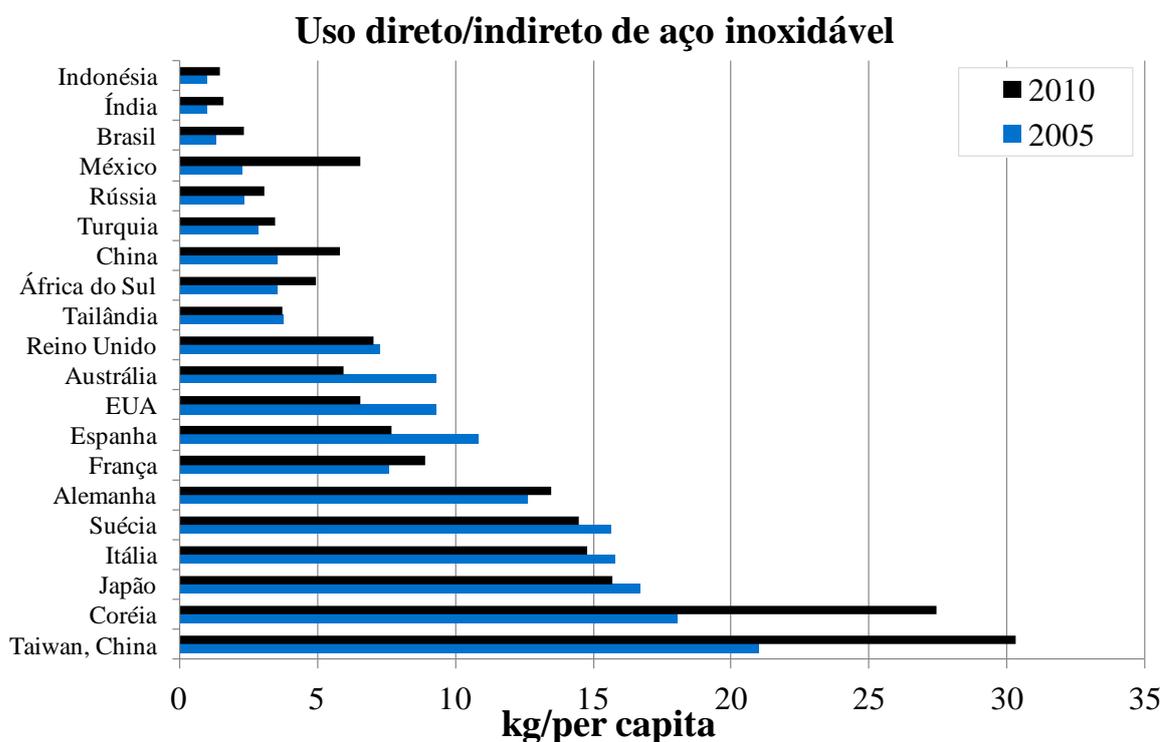


Figura 3 - Evolução do uso direto e indireto per capita dos aços inoxidáveis.

Fonte: Autor, adaptado de ISSF, 2014a.

Com relação à produção nacional, observa-se uma elevada taxa de crescimento até o ano de 2004 conforme apresentado pela Figura 4. Nos anos seguintes de 2005 e 2006 registrou-se uma queda devido à elevação do preço do níquel, Figura 2, visto que o preço do níquel interfere diretamente no custo da produção conforme discutido anteriormente, possuindo tal relevância já que dentre os aços inoxidáveis, são os aços austeníticos os que possuem maior consumo. No entanto, os números voltam a crescer de acordo com o que era observado no período de pré-crise econômica mundial em 2009.

Outra questão interessante refere-se ao consumo per capita (kg/hab/ano) no Brasil conforme apresentado pelo gráfico da Figura 5. Do ano 2000 até 2005, esse consumo mantinha-se aproximadamente constante com média igual a 1,18 kg/hab/ano. No entanto, este número começou a crescer em 2006 atingindo um ápice em 2008 apresentando um valor correspondente a 1,94 kg/hab/ano. Em 2009, novamente houve um decréscimo relacionado à crise econômica mundial, porém, em 2010 o consumo per capita volta a crescer evidenciando a necessidade do uso dos aços inoxidáveis. No entanto, deve-se ressaltar que esses valores estão bem abaixo da média do consumo per capita mundial, que varia entre 10 a 12 kg/hab/ano (PEGN, 2011).

No entanto, segundo estudo apresentado pelo Steel & Metals Market Research –SMR no International Nickel Study Group –INSG (2010) apenas os aços dúplex fornecem uma estabilidade econômica com relação a flutuação do preço do níquel conforme comparação realizada entre o aço dúplex 2205, e os aços austeníticos 304 e 316 apresentado pela Figura 6.

Produção de Aço Inoxidável - Brasil

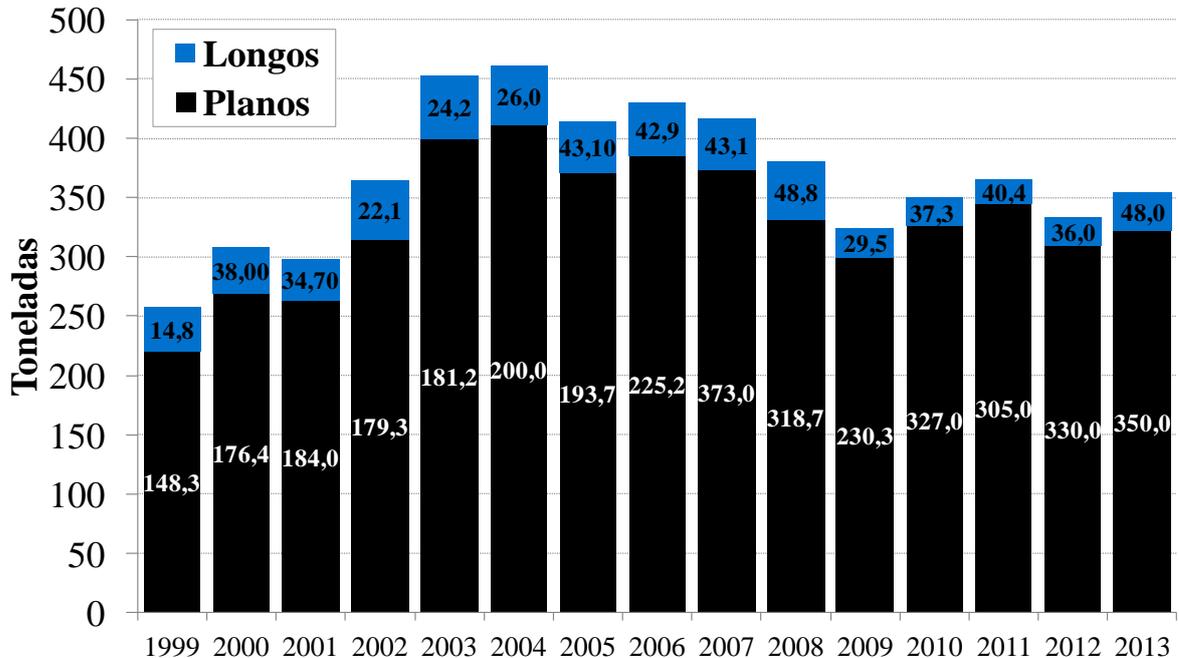


Figura 4 - Evolução da produção brasileiro de aço inoxidável (toneladas).

Fonte: Autor, adaptado de Núcleo Inox, 2014a.

Consumo Aparente de Aço Inoxidável - Brasil

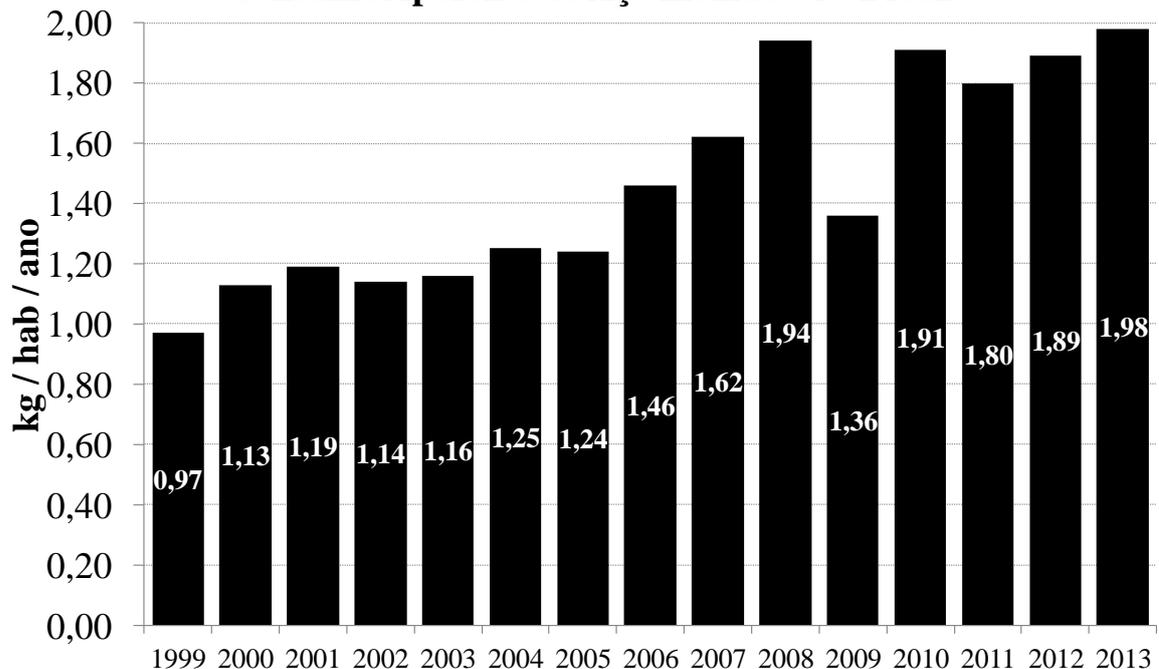


Figura 5 - Evolução do consumo per capita brasileiro de aço inoxidável (kg/hab/ano).

Fonte: Autor, adaptado de Núcleo Inox, 2014b.

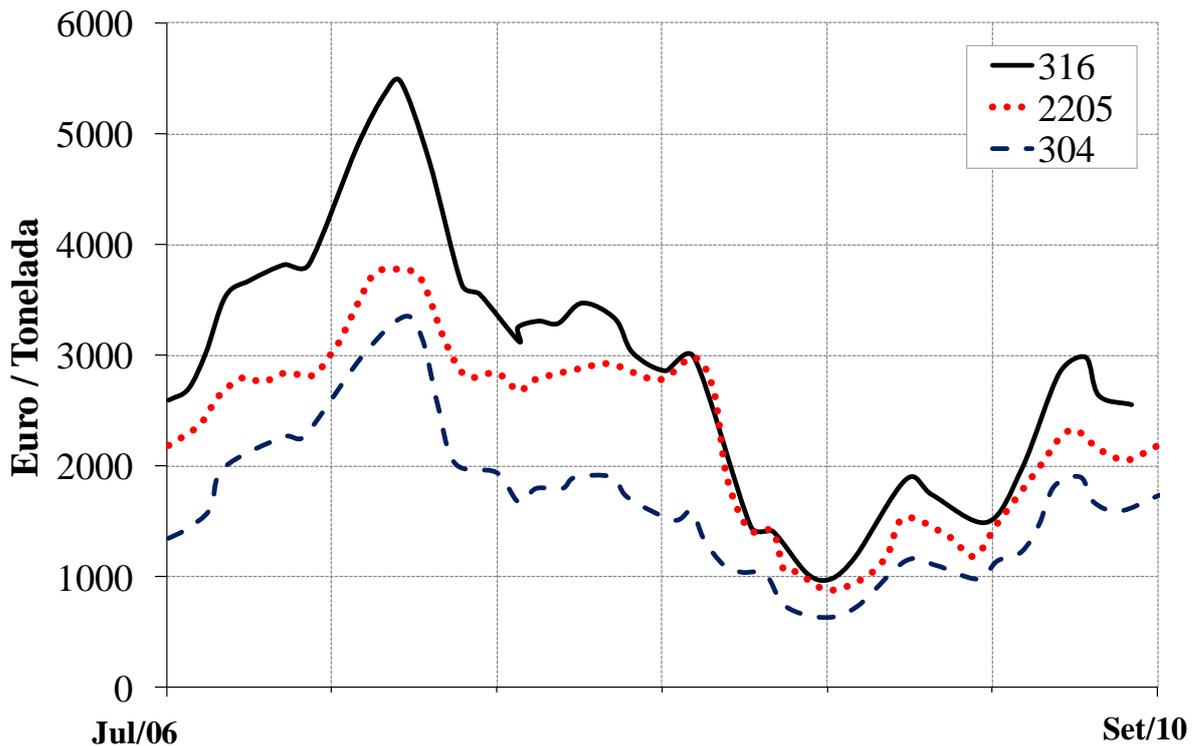


Figura 6 - Comparação entre os preços dos aços inoxidáveis 2205, 304 e 316 face à flutuação do preço do níquel. Fonte: Autor, adaptado de INSG, 2010.

2.3 Diagramas de determinação microestrutural e teor de ferrita

Aços inoxidáveis são basicamente ligas de ferro (Fe) contendo no mínimo 11% de cromo (Cr) em solução sólida na matriz metálica e no máximo 30% de níquel (Ni). Podem ser divididos quanto à sua microestrutura em cinco grupos: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação (EPP) e dúplex. No entanto, essa microestrutura é função dos elementos de liga presentes, sendo estes divididos entre os elementos que estabilizam a ferrita (α), como Cr, Si, Mo, Ti, Nb, e os que estabilizam a austenita (γ), como o Ni, C, N e Mn. Dessa forma, estes elementos foram agrupados originando dois fatores denominados cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}), sendo possível, portanto, a construção de um diagrama onde a microestrutura do aço poderia ser determinada de acordo com o diagrama proposto por Schaeffler (DAVIS, 1994), apresentado na Figura 7. Nesta representação verifica-se o tipo de aço inoxidável em função desses elementos de liga.

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem boa resistência à corrosão e elevada tenacidade, porém são altamente sensíveis à corrosão localizada em ambientes contendo cloreto. Aços inoxidáveis ferríticos também possuem boa resistência à corrosão sob tensão porém exibem menor ductilidade se comparados aos austeníticos. Combinando propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, os aços inoxidáveis dúplex (AID) caracterizam-

se por apresentar uma estrutura bifásica com frações volumétricas equivalentes de ferrita e austenita originando boa resistência à corrosão juntamente com propriedades mecânicas atrativas (SOLOMON, DEVINE, 1982).

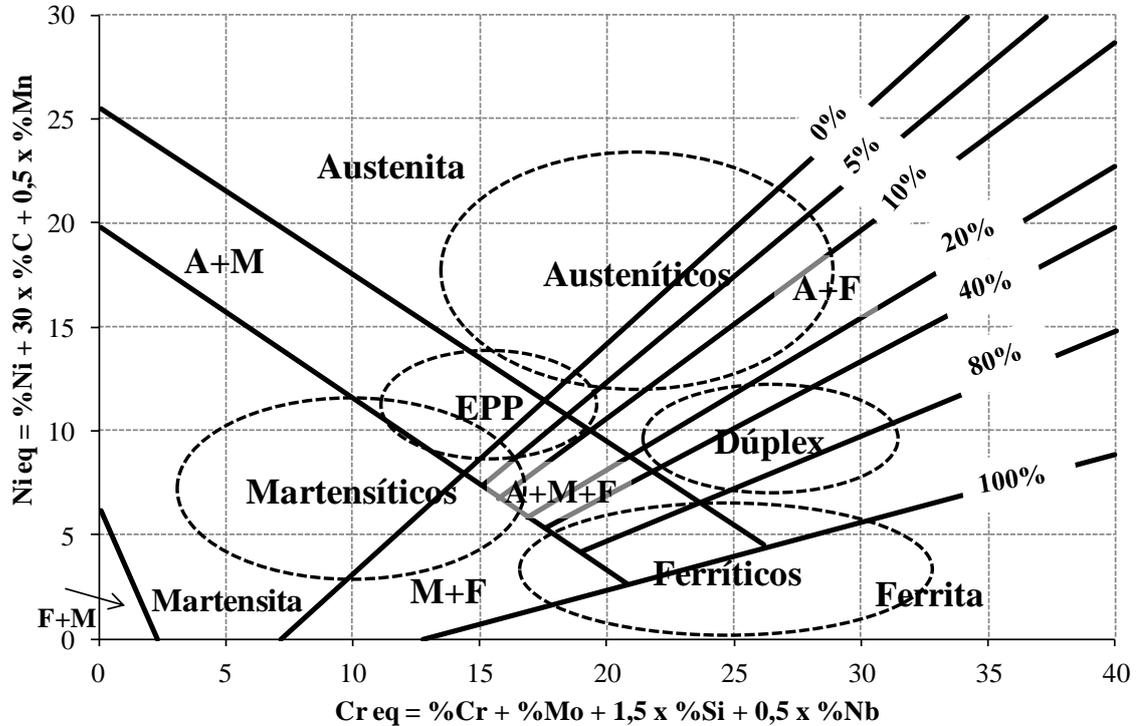


Figura 7 - Representação esquemática dos grupos de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler.
Fonte: Autor, adaptado de DAVIS, 1994.

No entanto, ao longo dos anos foram sendo desenvolvidos diagramas contemplando um maior número de elementos de liga ou adequando fatores destes elementos. Dentre esses estudos, DeLong (1974) propôs um diagrama que considerava o efeito do nitrogênio. Posteriormente outros autores efetuaram alterações no diagrama de Schaeffler e dentre estes está Schneider, que propôs um diagrama, apresentado pela Figura 8, amplamente utilizado para estimar a microestrutura no cordão de solda em aços alta liga (PING et al, 2009).

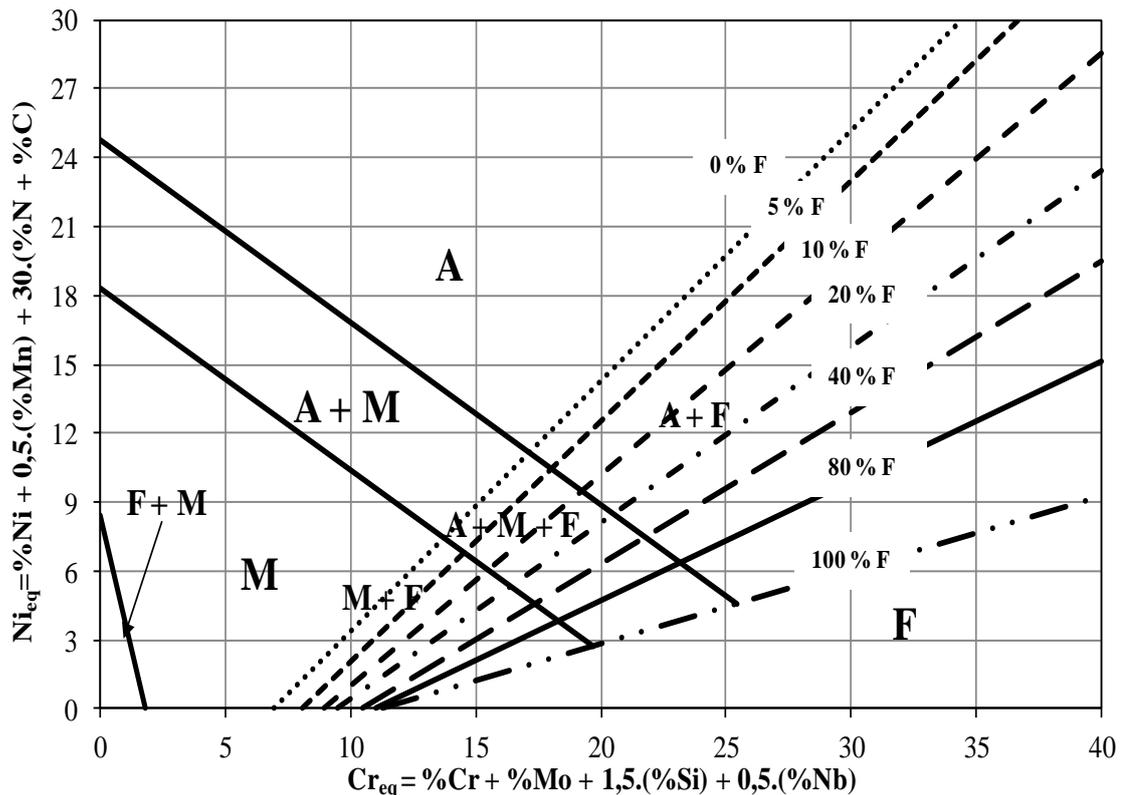


Figura 8 - Diagrama de Schneider utilizado para estimar a microestrutura no cordão de solda em aços alta liga. Fonte: Autor, adaptado de PING et al., 2009.

No entanto, com o avanço e aumento do uso de aços inoxidáveis dúplex, principalmente o diagrama de Delong (1974) não se tornava mais adequado. Por fim, Sierwert *et al.* (1988) utilizou um banco de dados com mais de 950 composições de ligas e propôs um novo diagrama utilizando como parâmetro o número de ferrita (“ferrite number” - FN) que por sua vez está relacionado com o teor de ferrita presente em sua microestrutura (KOTECKI, 1982). Conseqüentemente foi possível contemplar toda a faixa presente entre os aços inoxidáveis austeníticos e dúplex. Este diagrama foi revisado resultando no que atualmente é chamado de diagrama WRC-1992, apresentado pela Figura 9, que é originado de Siewert (1988), sendo o mais preciso para estimar o teor de ferrita nesses aços (MARTORANO, TAVARES, PADILHA, 2012, LEFEBVRE, 1993). Além disso, relaciona o teor de ferrita com os possíveis modos de solidificação em aços inoxidáveis dúplex: A (Austenítico), AF (Austenítico-Ferrítico), FA (Ferrítico-Austenítico) e F (Ferrítico).

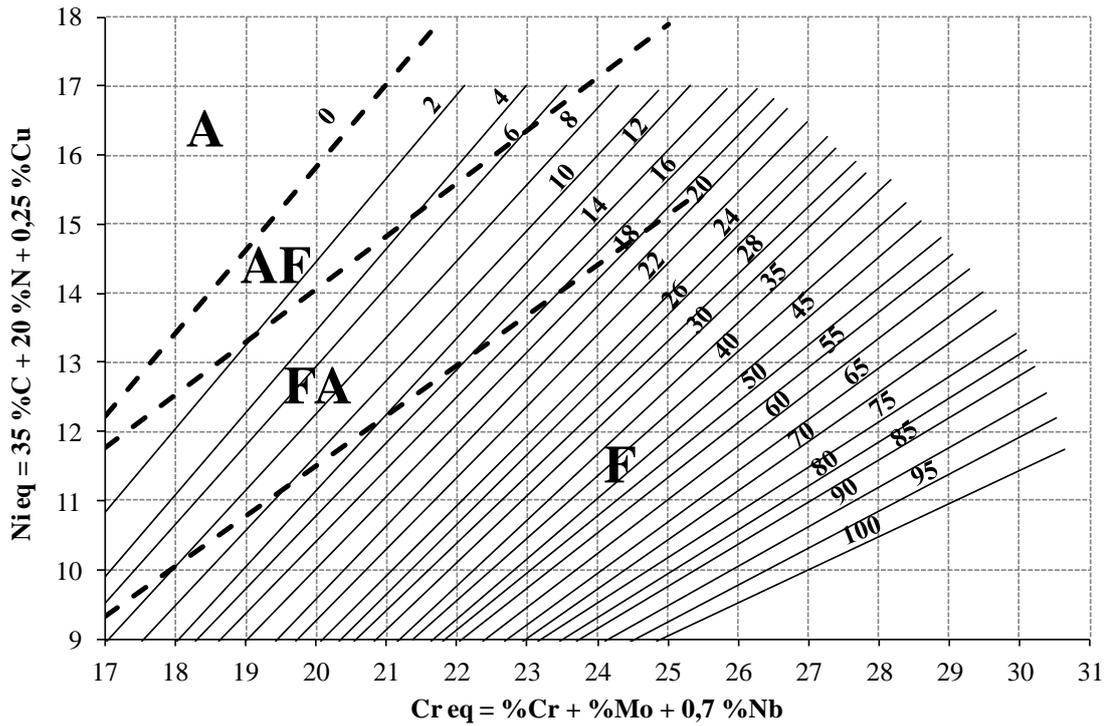


Figura 9 - Diagrama conhecido como WRC-1992 que relaciona o número de ferrita (FN) com os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} . Define-se $FN = 100$ como equivalente a aproximadamente 65% em volume de ferrita.
Fonte: Autor, adaptado de SHANKAR et al, 2003.

O diagrama de Shaeffler-DeLong apresentado pela Figura 10, adaptado pela Outokumpu (2013), é utilizado para estimar o teor de ferrita delta em metais depositados por solda a partir da composição química baseado nos fatores denominados cromo equivalente (Cr_{eq}) e o níquel equivalente (Ni_{eq}). O teor de ferrita é determinado de acordo com as equações (2), (3) e (4) de acordo com a seguinte relação:

$$FN = 3,34Cr_{eq} - 2,46Ni_{eq} - 28,6 \quad \text{para } FN \leq 5,9 \quad (2)$$

$$FN = 4,44Cr_{eq} - 3,39Ni_{eq} - 38,4 \quad \text{para } 6 < FN \leq 11,9 \quad (3)$$

$$FN = 4,06Cr_{eq} - 3,23Ni_{eq} - 32,2 \quad \text{para } FN \geq 12 \quad (4)$$

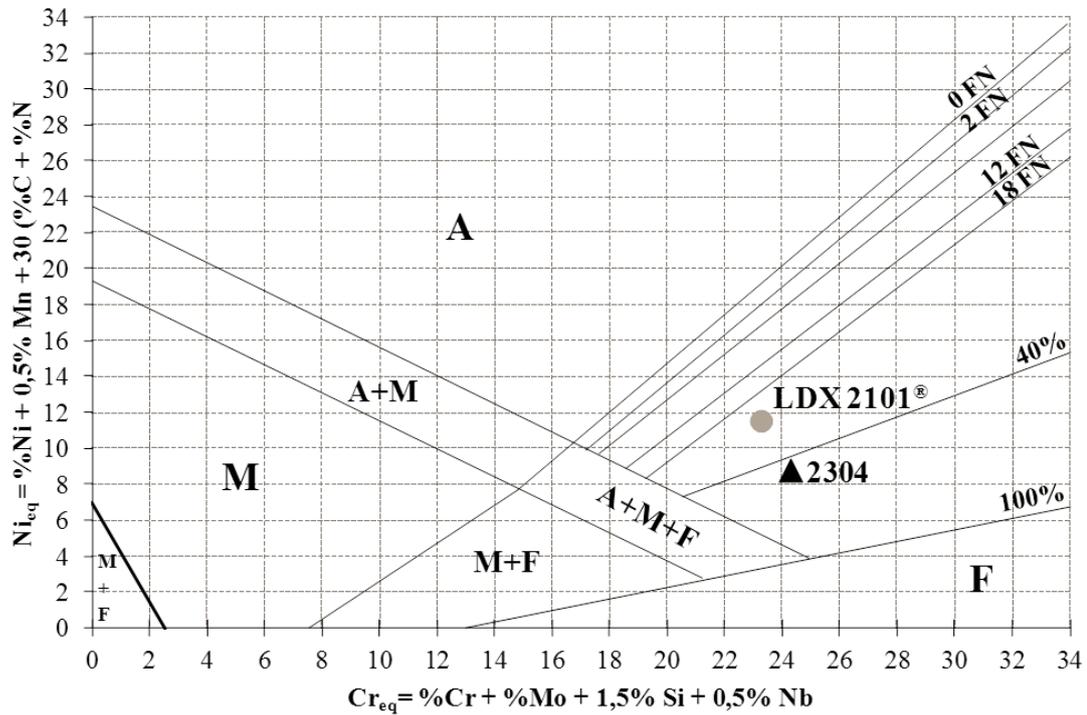


Figura 10 - Diagrama de Schaeffler-DeLong adaptado pela Outokumpu.
Fonte: Autor, adaptado de OUTOKUMPU, 2013.

Apesar do diagrama da Figura 9 ter sido desenvolvido para determinação de teor de ferrita em cordões de solda, também pode ser utilizado para caracterizar o tipo de microestrutura e o balanço microestrutural de classes de aços inoxidáveis similares e fundidos com mesmo histórico de processamento, ou seja, brutos de fusão. Entretanto, os diagramas supracitados não correspondem a diagramas de equilíbrio uma vez que foram desenvolvidos originalmente para materiais depositados por solda e conseqüentemente resfriados rapidamente. Porém, fornecem uma boa correspondência em prever as possíveis e prováveis fases existentes no material fundido e verificar a influência dos elementos de liga. Além disso, segundo Rossiti (2000), os fatores Cr_{eq} e Ni_{eq} devem ser utilizados somente como referência, de forma com que sejam aplicados em ligas cuja composição química sejam similares às que foram utilizadas na determinação de tais fatores.

2.4 Fases Intermetálicas

Os aços inoxidáveis dúplex constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis na condição solubilizada e resfriada em água, mas, em temperaturas acima de aproximadamente 1000 °C apresentam-se na forma estável e, portanto, qualquer insumo de energia fornecida em temperatura ambiente pode ser suficiente para ocasionar mudanças microestruturais. A Tabela 2 fornece algumas das principais características mecânicas e composição química dos principais aços inoxidáveis dúplex na condição solubilizada, ou seja, quando apresentam microestrutura com frações equivalentes das fases ferrita e austenita.

No entanto, quando resfriados até a temperatura ambiente podem surgir precipitados com o intuito de alcançar a estabilidade e, portanto, existe a tendência de precipitação de compostos intermetálicos e/ou carbonetos/nitretos ricos principalmente em cromo e molibdênio. Dentre estes compostos, destacam-se as fases sigma (σ), chi (χ), R e pi (π), e alguns carbonetos e nitretos conforme apresentado pela Tabela 3.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis dúplex.

TIPO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	PRE _N	LIMITE DE ESCOAMENTO (MPa)	LIMITE DE RESISTÊNCIA (MPa)	ALONGAMENTO (%)
UNS S32750 ^[1]	25%Cr-7%Ni-4%Mo-0,3%N-1,2%Mn-0,8%Si-0,03%C	43	550	800	25
UNS S31200 ^[2]	25%Cr-6%Ni-1,6%Mo-0,17%N-1%Si-2%Mn-0,03%S-0,045P-0,03%C	33	450	690	25
UNS S31803 ^[1]	22%Cr-5,5%Ni-3,2%Mo-0,18%N-2%Mn-1%Si-0,03%C	35	450	680	25
UNS S32550 ^[2]	25,5%Cr-4,5%Ni-2,4%Mo-2%Cu-0,17%N-1%Si-1,5%Mn-0,03%S-0,04%P-0,04%C	36	550	760	15
UNS S32900 ^[2]	25,5%Cr-3,7%Ni-1,5%Mo-0,75%Si-1%Mn-0,03%S-0,04%P-0,08%C	30	485	620	20
UNS S31500 ^[2]	18,5%Cr-4,8%Ni-2,75%Mo-0,07%N-1%Si-2%Mn-0,02%S-0,03%P-0,03%C	29	440	630	30
UNS S32205 ^[3]	22,5%Cr-5,8%Ni-3,2%Mo-0,17%N	36	450	655	25
UNS32101 ou LDX 2101 [®] [4]	21,5%Cr-1,5%Ni-0,3%Mo-5%Mn-0,03%C-0,22%N	26	450	650	30

Fonte: [1] Senatore, Finzetto e Perea, 2007; [2] Parayil e Bergstrom, 2011, [3] Outokumpu Stainless Steel

Tabela 3 - Principais fases encontradas nos aços inoxidáveis dúplex

Precipitado	Fórmula Química	Intervalo de temperatura (°C)
σ	Fe-Cr-Mo	600 a 1000
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	700 a 900
π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550 a 600
R	Fe-Cr-Mo	550 a 800
M ₇ C ₃	(Cr,Fe) ₇ C ₃	950 a 1050
M ₂₃ C ₆	(Cr,Fe, Mo) ₂₃ C ₆	700 a 900
Nitreto de Cromo	Cr ₂ N	700 a 900
Nitreto de Ferro	Fe ₂ N	700 a 900

Fonte: Alvarez e Degallaix, 2009.

Portanto, torna-se necessário o bom conhecimento dos aspectos metalúrgicos deste material, pois se tratando de um sistema metaestável, poderá ocorrer o aparecimento destas fases indesejáveis quando submetidos a qualquer incremento de calor no sistema.

2.4.1 Fase Sigma (σ)

Dentre os compostos intermetálicos destaca-se a fase sigma (σ), pois esta é a principal fase responsável pela degradação e efeitos prejudiciais às propriedades mecânicas e de resistência a corrosão dos aços dúplex. É uma fase de estrutura tetragonal rica em cromo (Cr) e molibdênio (Mo), dura, frágil, e não-magnética em temperatura ambiente. Por apresentar elementos estabilizadores da ferrita em sua composição como Cr e Mo sua origem se dá preferencialmente a partir da ferrita presente na microestrutura (ELMER, PALMER e SPECHT, 2007). Outro fator que contribui para este fenômeno é o fato do cromo possuir maior velocidade de difusão na ferrita do que na austenita (SANTOS, 2013; WANG et al, 2003).

Existem basicamente 3 modos de formação da fase sigma. Em torno de 900 °C ocorre a precipitação da fase sigma na estrutura de ferrita com morfologia de partículas isoladas. Em 850 °C a formação da fase sigma pode ser originada por 3 mecanismos: 1) nucleação e crescimento a partir da ferrita originalmente presente na microestrutura; 2) decomposição eutetóide de ferrita em fase sigma e austenita secundária (γ_2); 3) formação de fase sigma a partir da austenita (MAGNABOSCO, 2009).

Estudos mostram que entre 700 °C e 800°C ocorre a decomposição eutetóide ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) da ferrita resultando em uma morfologia lamelar da fase sigma e austenita

secundária (a denominação secundária se refere ao fato desta austenita ser empobrecida de Cr e Mo quando comparada à austenita originalmente presente na estrutura). A decomposição eutetóide pode originar duas morfologias distintas: lamelar ou eutetóide divorciado. Na decomposição lamelar ocorre o crescimento cooperativo (POHL, STORZ E GLOGOWSKI, 2007), ou seja, o surgimento de lamelas de fase sigma e austenita secundária empobrecida em Cr e Mo, dentro da estrutura ferrítica. Na decomposição divorciada têm-se a fase sigma com morfologia maciça. Por fim, na formação de fase sigma a partir da austenita, tem continuamente a precipitação de sigma na estrutura austenítica após o consumo total de ferrita, ou seja, a partir deste momento a fase sigma está crescendo a partir da austenita.

Com relação aos aços inoxidáveis dúplex, Brandi e Padilha (1990), relatam a formação de sigma a partir da ferrita por meio de 4 maneiras sendo:

- a) Precipitação contínua a partir da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) dando origem à ferrita empobrecida em cromo e molibdênio;
- b) Precipitação descontínua a partir da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) dando origem à ferrita empobrecida em cromo e molibdênio;
- c) Decomposição eutetóide lamelar ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) a partir da ferrita formando a austenita empobrecida em cromo e molibdênio;
- d) Decomposição eutetóide divorciada ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) a partir da ferrita formando a austenita empobrecida em cromo e molibdênio.

Onde as transformações a e d supracitadas induzirão à formação de sigma com morfologia maciça, Figura 11, e as transformações b e c à formação de morfologias lamelares, Figura 12. Nas reações a e b a ferrita secundária formada é empobrecida em cromo e molibdênio, sendo estes elementos utilizados na formação de sigma e, portanto, esta ferrita poderia se desestabilizar, fornecendo potencial termodinâmico para sua transformação em austenita secundária (γ_2), levando a um aumento da fração total de austenita no material (SOLOMON; DEVINE, 1982; NILSSON, 1992).

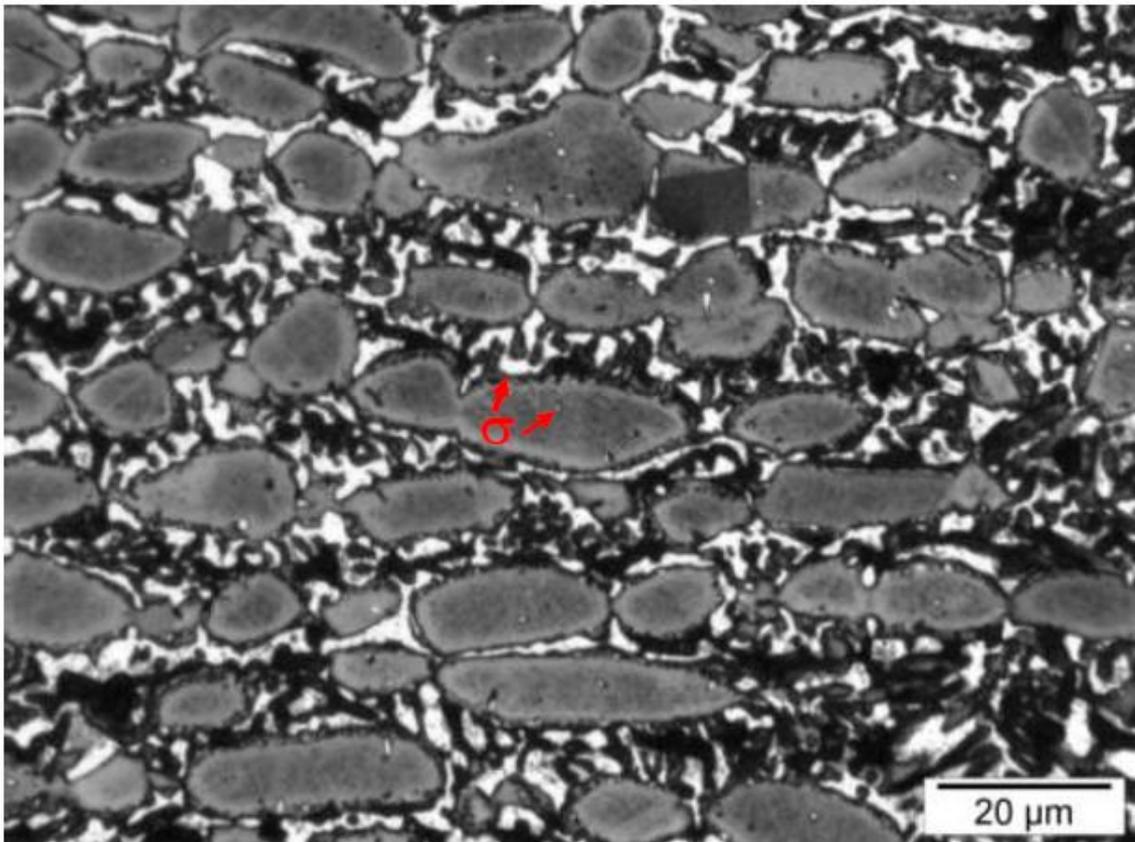


Figura 11 - Amostra envelhecida por 360 h a 750°C (a) ferrita (escura), austenita (cinza clara) e sigma (branca – indicada por setas). Ataque: Beraha Modificado.
Fonte: SANTOS, 2014

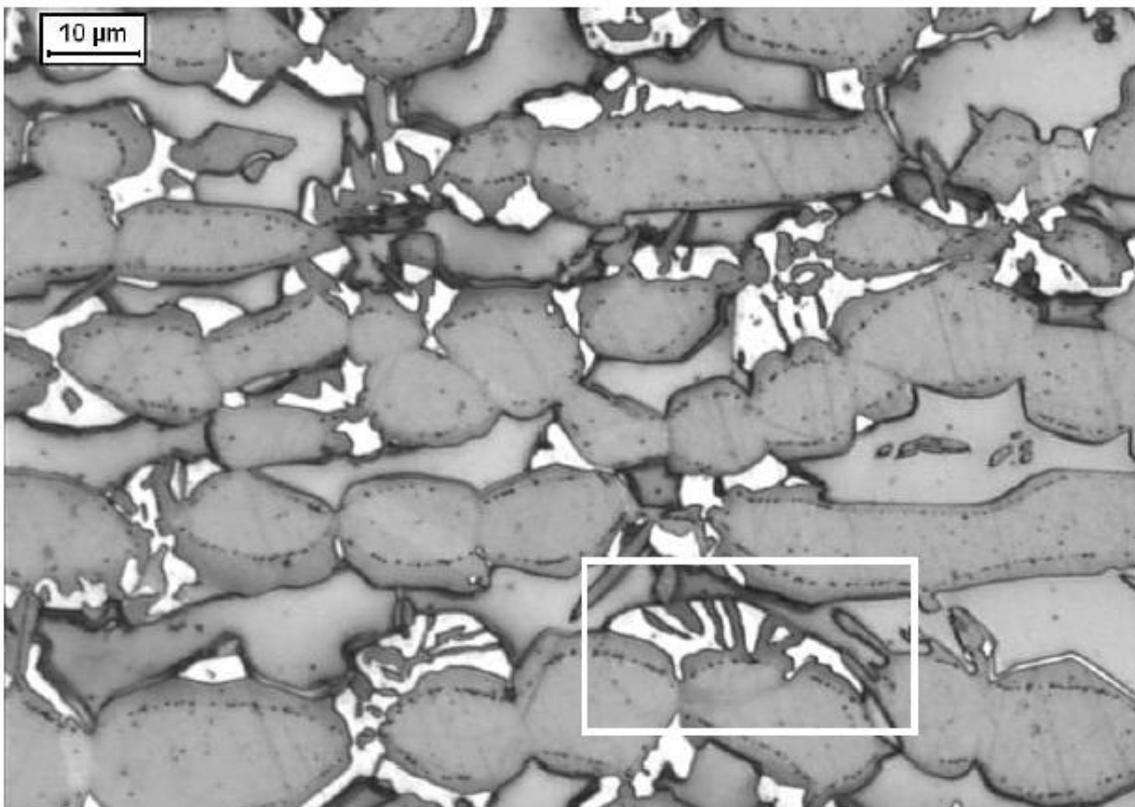


Figura 12 - Amostra envelhecida por 1 h a 900°C. No quadro indicado nota-se a formação lamelar de fase intermetálica (branca). Ataque: Beraha Modificado.
Fonte: SANTOS, 2014

Magnabosco (2009) estudou a cinética de formação da fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803. Primeiramente este aço, na forma de chapa com 3 mm de espessura, foi solubilizado por 30 minutos a 1120 °C. Posteriormente, amostras com 20 mm de comprimento e 15 mm de largura foram envelhecidas isotermicamente à temperaturas de 700, 750, 800, 850 e 950 °C por tempos entre 10 minutos e 1032 horas. Dentre os resultados obtidos foi levantada a curva TTP da fase sigma e foi observado que a maior cinética de formação desta fase ocorreu a 850°C, caracterizado pelo “nariz” da curva-C conforme apresentado pela Figura 13. ELMER, PALMER e SPECHT (2007) também verificaram a maior quantidade de fase sigma, e cinética mais acentuada de formação desta fase, na temperatura de 850 °C.

Santos (2013), estudando transformações de fase isotérmicas do aço UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C reportou a possibilidade da formação de sigma (nucleação e crescimento) por dois mecanismos distintos, expresso pelas duas curvas em “c” apresentadas pela Figura 14, onde se observa cinéticas máximas em 850°C e outra em 750°C. Nas temperaturas de 700 e 750°C existe a possibilidade de formação de sigma por precipitação descontínua a partir da ferrita e entre 800 e 950°C ocorre a formação de sigma por decomposição eutetóide da ferrita (DOS SANTOS, 2013).

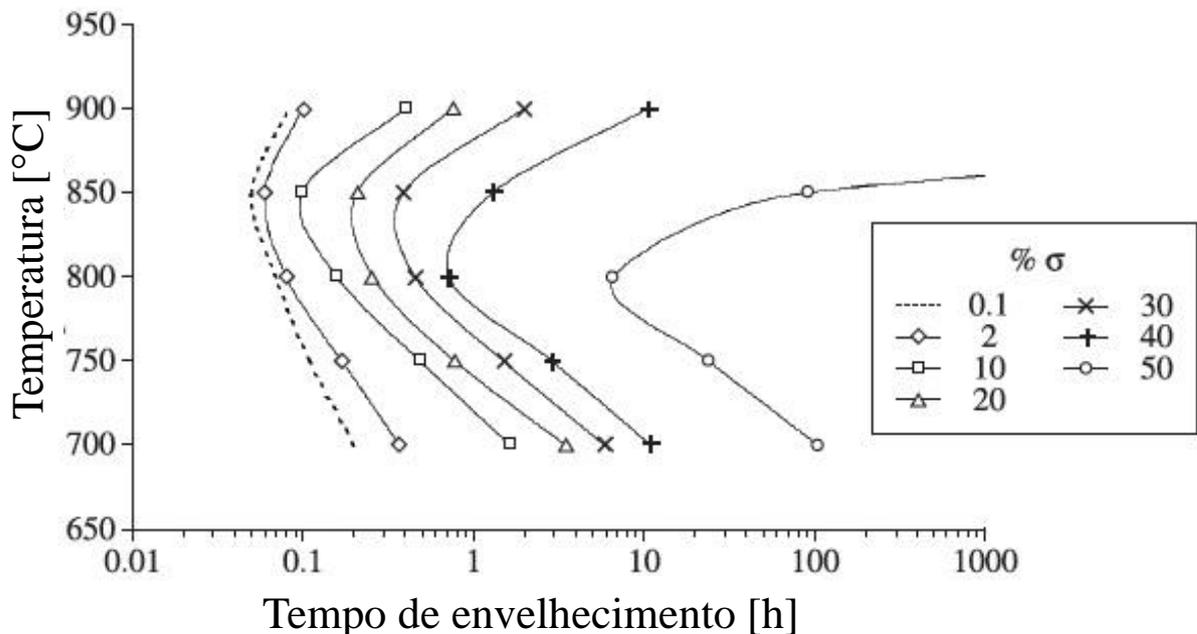


Figura 13 - Diagrama TTP da fase sigma entre 700 °C e 900 °C.
Fonte: MAGNABOSCO, 2009.

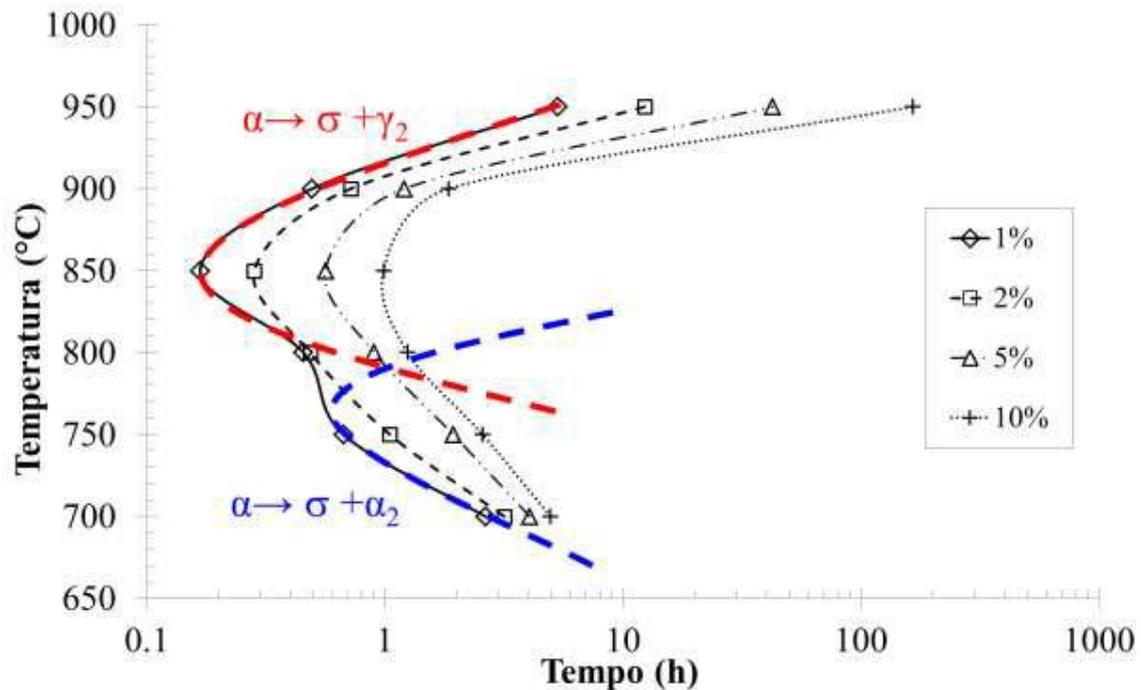


Figura 14 - Diagrama TTP esquemática para apresentação da possibilidade de formação de sigma por precipitação descontínua a partir da ferrita e decomposição eutetóide da ferrita.
Fonte: SANTOS, 2013.

Magnabosco (2009) calculou os valores de energia de ativação da formação da fase sigma na nucleação e crescimento no aço UNS S31803, comparando estes valores com as energias de ativação da difusão do cromo e do molibdênio como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Comparação entre as energias de ativação de formação de fase sigma e os elementos químicos cromo e molibdênio.

Mecanismo	Energia de ativação (kJ/mol)
Formação de fase sigma (σ) a partir da ferrita	185
Difusão do Cr na matriz de ferrita	235
Difusão do Cr no contorno de grão de ferrita	218
Difusão de Cr na austenita	278
Difusão do Mo na ferrita	289

Fontes: MAGNABOSCO (2009); WANG et al. (2003); NITTA, MIURA e IJIMA (2006).

Sabe-se que o cromo e molibdênio são os principais elementos formadores de fase sigma. No entanto, observando os valores de energia de ativação verifica-se que a difusão de cromo nos contornos de grão possui uma menor energia de ativação, e mais próxima da energia de ativação de formação de sigma e, portanto, a difusão deste elemento caracteriza-se provavelmente como principal mecanismo de controle da formação de fase sigma.

Porém, diferentemente de Magnabosco (2009), Dos Santos (2013) reporta a energia de ativação para formação de fase sigma como 341 kJ/mol. Segundo Badji et al (2008), a cinética de formação de fase sigma segue a equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (J-M-A-K), que pode ser expressa por um gráfico que origina dois tipos de inclinação que indicam mecanismos de formação de sigma distintos como apresentado pela Figura 15. Magnabosco (2009) utilizou-se da premissa de existência de apenas uma inclinação para o cálculo da energia de ativação de formação de fase sigma e Santos (2013) calculou a energia de ativação para cada inclinação. Outro aspecto importante para estas diferenças reportado por Santos (2013) se refere à técnica utilizada para medição da fração de sigma (σ) nas amostras. A utilização de técnicas de estereologia quantitativa por meio de ataque químico utilizando reagentes químicos como KOH 10% a 2 Vcc por 1 min, podem ocasionar em diferenças na concentração do reagente e na corrente imposta conforme reporta Vander Voort (1985) apud Santos (2013). Ataques químicos como Beraha modificado também promovem este efeito em função da variação da espessura da película formada (SANTOS, 2013). Uma vez que estes reagentes atacam preferencialmente regiões ricas em cromo, e havendo outras fases ricas neste elemento como chi (χ) e nitretos de cromo, ocorrerão distorções no valor da real fração volumétrica de sigma medida. Para minimizar estas interferências, Santos (2013) utilizou-se de microscopia eletrônica de varredura por meio da técnica de elétrons retroespalhados. Assim, a maior energia de ativação encontrada por Santos (2013) pode estar atrelada à necessidade de difusão de molibdênio para a formação de fase sigma, sendo então a difusão de molibdênio a etapa controladora da cinética de formação desta fase.

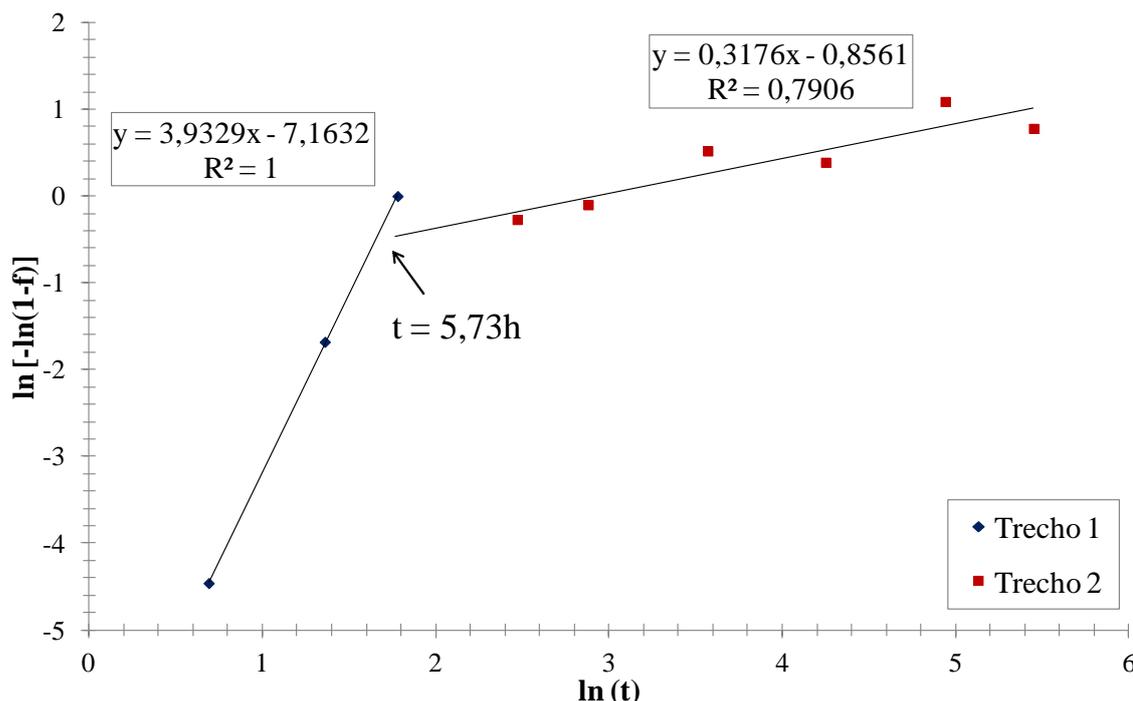


Figura 15 - Gráfico de J-M-A-K da formação de fase sigma para a temperatura de 700°C.
Fonte: Autor, adaptado de DOS SANTOS, 2013.

Martins e Casteletti (2005a) estudaram o efeito da temperatura no tratamento térmico por 2 h no aço inoxidável superdúplex ASTM A890 grau 6A verificando principalmente os efeitos provocados pela precipitação da fase sigma.

Na temperatura de 900°C a fração de sigma é elevada, correspondendo a 37,4% mantendo-se neste patamar até 960°C quando atinge uma fração de 32,7% de acordo com a Figura 16. Esta fração de sigma obtida é em detrimento da diminuição da fração de ferrita que possui 17,6% na temperatura de 900°C e 30,3% na temperatura de 960°C. Porém, nesta mesma temperatura de 960°C nota-se a fração de austenita correspondente a 38,3% e, portanto, esta variação de 8% entre as frações volumétricas de ferrita e austenita é justificada como uma baixa variação, indicando que é a fase ferrita a fonte de fornecimento dos elementos formadores de sigma (Cr e Mo). Em função desta diminuição de Cr e Mo na ferrita a relação Cr/Ni diminui, ou seja, a ferrita enriquece em Ni promovendo a condição termodinâmica favorável para a formação da decomposição eutetóide: $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$. No entanto, acima de 1060°C a fase sigma começa a desaparecer totalmente devido à solubilização do material (MARTINS; CASTELETTI, 2005a)¹.

¹ Os autores não informaram em sua publicação os desvios apresentados pelas curvas.

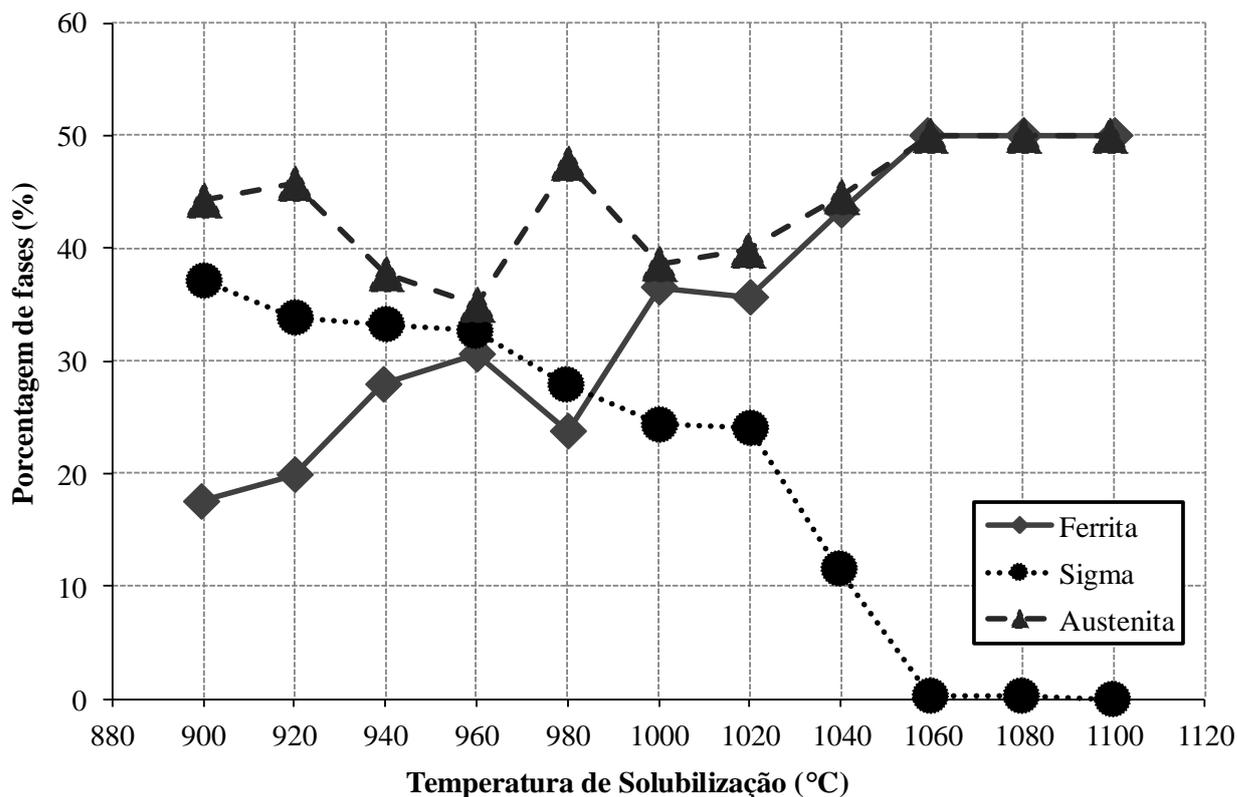


Figura 16 - Relação entre as fases presentes com a temperatura de tratamento térmico conduzido por 2 h.
 Fonte: Autor, adaptado de MARTINS, CASTELETTI, 2005a.

No entanto, estes autores justificaram a formação de sigma no intervalo de temperaturas entre 900 e 960°C. Porém, o mecanismo de formação de sigma é fortemente estudado pela literatura devido sua complexidade (SANTOS, 2014). Analisando o intervalo entre 1060°C (condição solubilizada) e 1000°C tem-se uma diminuição de ferrita uma vez que esta fase é a principal fonte dos elementos formadores de sigma como citado anteriormente, porém, notou-se também uma diminuição mínima da fração de austenita. Todavia, a fração de austenita ainda continua sendo maior que a fração de ferrita o que conduz a uma possível discussão sobre qual mecanismo de formação de sigma está ocorrendo neste intervalo, sendo que a formação de sigma a partir de ferrita pode formar austenita secundária por meio de reação eutetóide elevando o teor de austenita mesmo que minimamente, justificando esta maior fração de austenita. Porém, se houve o empobrecimento em Cr e Mo, a ferrita remanescente poderia induzir raciocínios de cinéticas de formação distintas sendo:

- A continuação do fornecimento de Cr e Mo para a formação de sigma até o consumo total destes elementos, ou seja, o desaparecimento de ferrita;
- Uma vez que houve a diminuição de Cr e Mo na ferrita, ou seja, ocorreu o enriquecimento de Ni nesta fase (diminuição da relação Cr/Ni), é possível afirmar que a precipitação de austenita foi induzida devido este fato, promovendo o

aumento da fração volumétrica desta fase. No entanto, se a fração volumétrica de ferrita remanescente é pequena, talvez a fração volumétrica remanescente de ferrita não é suficiente para justificar e detectar um crescimento da austenita.

As premissas citadas em (a) e (b) reforçam a complexidade dos mecanismos de formação de sigma, onde sua precipitação pode ser originada a partir da ferrita ou em função da decomposição eutetóide originado austenita secundária juntamente com a formação de sigma.

Martins e Casteletti (2005b) caracterizaram microestruturalmente o aço inoxidável superdúplex ASTM A890 grau 6A verificando os efeitos ocasionados pela precipitação da fase sigma. O aço superdúplex foi primeiramente solubilizado a 1130°C, seguido por resfriamento em água. Posteriormente foi mantido em temperaturas diferentes por 2h avaliando-se finalmente os efeitos. Verificou-se o aumento abrupto da precipitação da fase sigma a partir de 720°C até 880°C, possuindo um valor máximo de concentração volumétrica correspondente a 50% por 2 h a 880°C conforme apresentado pela Figura 17⁽²⁾.

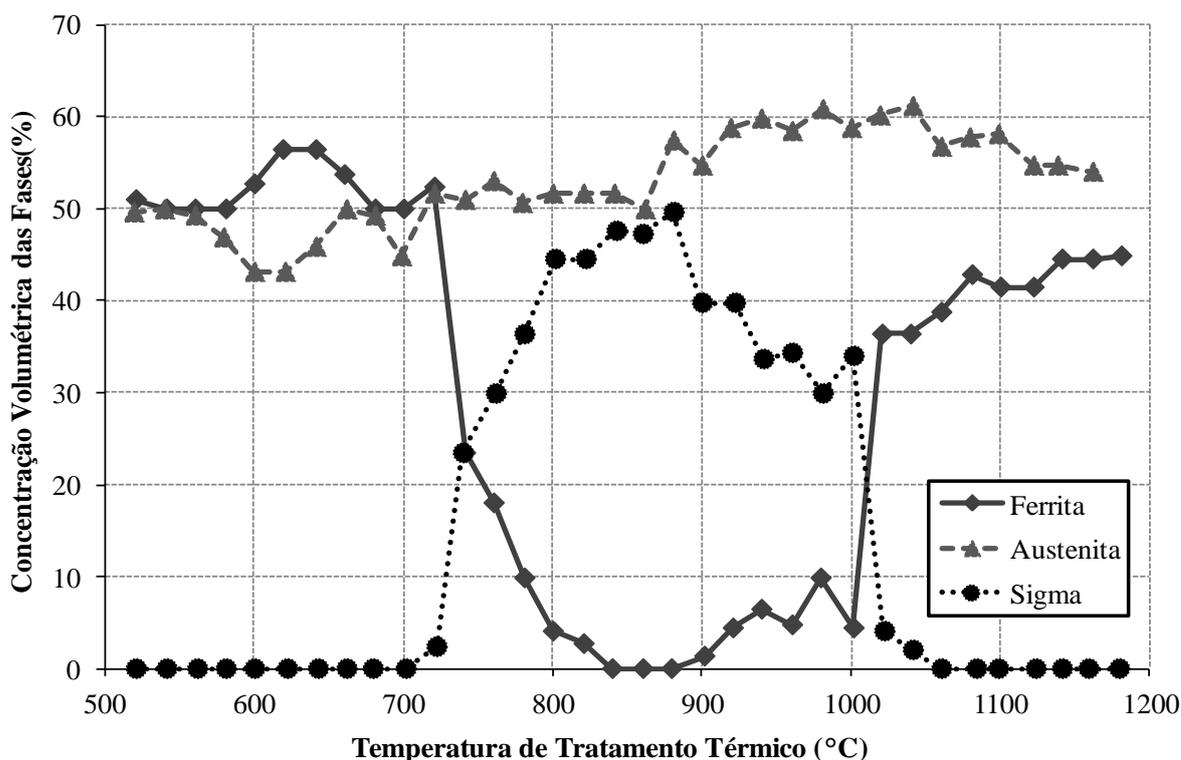


Figura 17 - Relação entre as fases presentes com a temperatura de tratamento térmico conduzido por 2 h.
Fonte: Autor, adaptado de MARTINS; CASTELETTI, 2005b.

² Os autores não informaram em sua publicação os desvios apresentados pelas curvas.

Em outro estudo, Martins e Bonavina (2003), verificaram o efeito da temperatura no mesmo aço superdúplex ASTM A890 GRAU 6A, submetendo o material a diversos patamares de envelhecimento e solubilização a temperaturas entre 900 °C a 1100°C com variações de 20 °C em 20 °C. Assim como no estudo anterior, a solubilização total da fase sigma se deu a 1060 °C e notou-se a mesma relação existente entre a diminuição da fração de ferrita e aumento da fração de fase sigma como já observado na Figura 16.

A sequência das Figuras 18 a 20 apresentam as diferentes microestruturas resultantes da variação das temperaturas impostas no processo de envelhecimento/solubilização. De acordo com o gráfico apresentado pela Figura 16, verificou-se que a 900 °C a quantidade de fase sigma era significativa correspondendo a uma fração volumétrica de 40% e seu aspecto é apresentado pela Figura 18. No entanto, na temperatura de 980 °C as frações volumétricas de fase sigma e ferrita são aproximadamente iguais, entre 20% e 30%, e sua microestrutura é verificada na Figura 19. Por fim, a Figura 20, apresenta a microestrutura obtida a 1060 °C em que se torna inexistente a presença de fase sigma devido sua total solubilização.

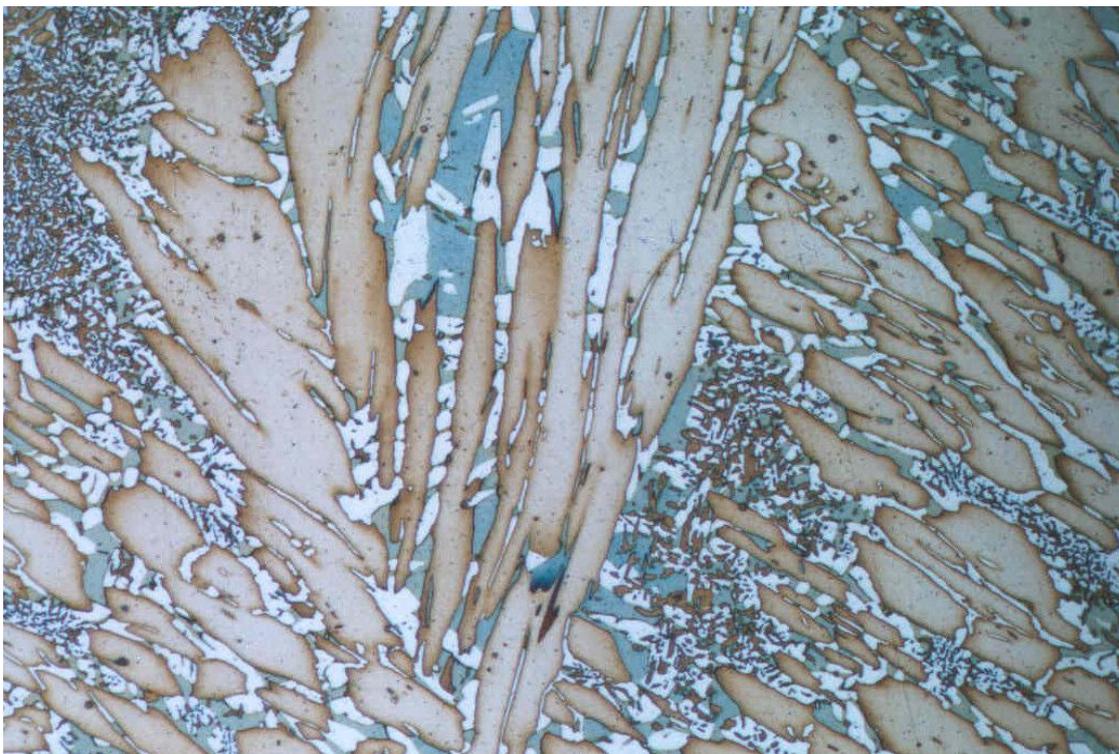


Figura 18 - ASTM A890 Gr 6A tratado a 900 °C. Aumento de 400 X. Fases ferrita (azul), austenita (tons de marron) e Sigma (branca).

Fonte: MARTINS, CASTELETTI e BONAVIDA, 2003.

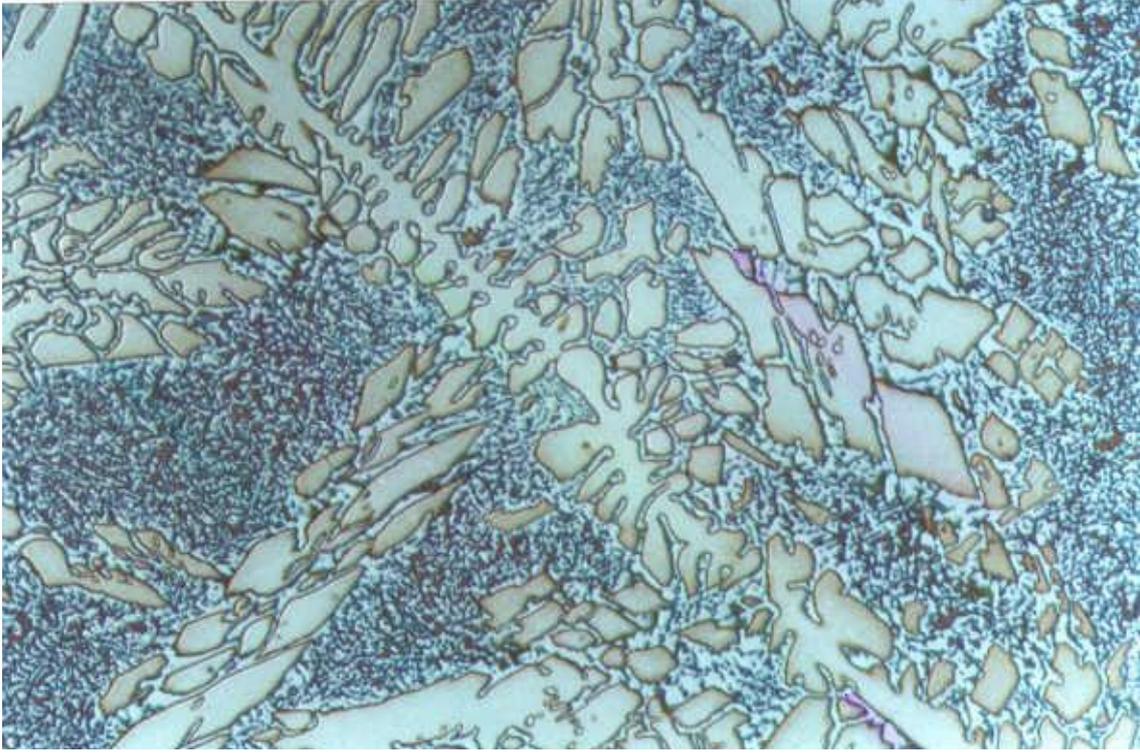


Figura 19 - ASTM A890 Gr 6A tratado a 980 °C. Aumento de 400 X. Fases ferrita (azul), austenita (tons de marron) e Sigma (branca).

Fonte: MARTINS, CASTELETTII e BONAVIDA, 2003.

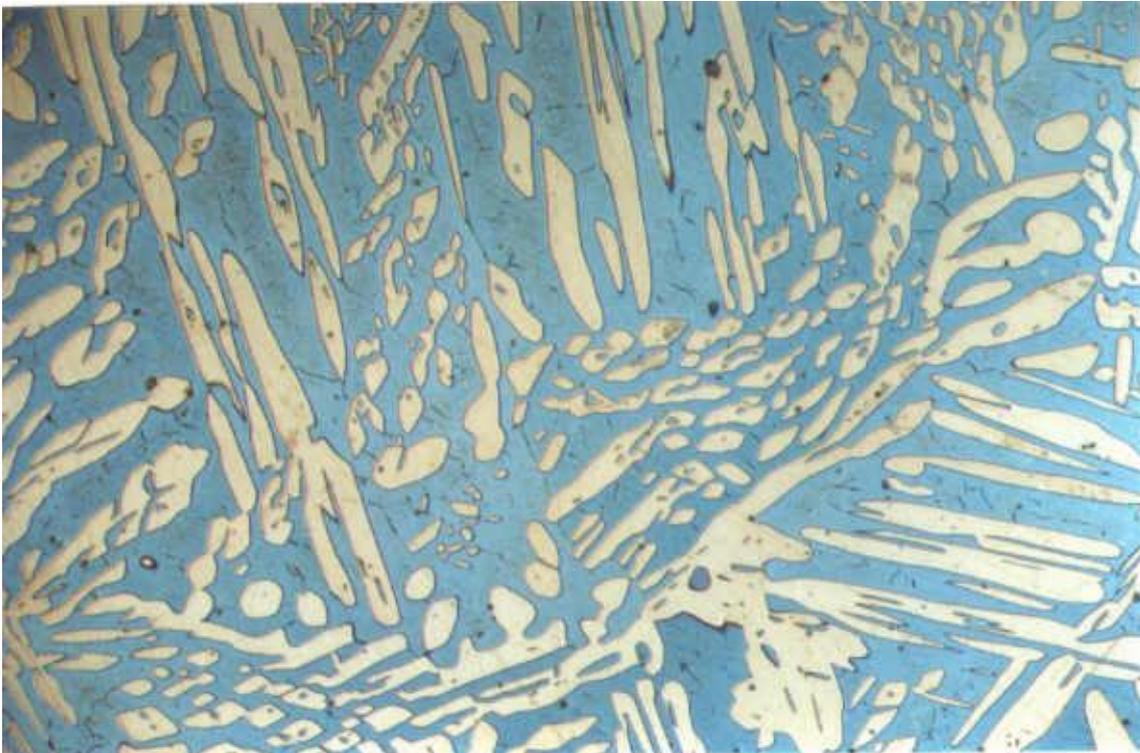


Figura 20 - ASTM A890 Gr 6A tratado a 1060 °C. Aumento de 400 X. Fases ferrita (azul), austenita (tons de marron/bege)

Fonte: MARTINS, CASTELETTII e BONAVIDA, 2003.

Logo, torna-se necessário investigar os fenômenos que envolvem a cinética de precipitação da fase sigma e assim relacionar as temperaturas e tempos adequados de tratamento térmico. Embora a fase sigma seja a mais estudada face à sua importância, existem outras fases intermetálicas que também afetam negativamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex.

2.4.2 Fase Chi (χ)

A fase chi (χ) pode ocorrer em aços inoxidáveis e, assim como a fase sigma, sua precipitação possui efeitos negativos quanto às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. No entanto, enquanto a fase sigma está diretamente relacionada ao sistema binário Fe-Cr, a fase chi ocorre em sistemas ternários Fe-Cr-Mo e sistemas quaternários Fe-Cr-Ni-Mo podendo ser condicionada a um teor mínimo de Mo correspondente a 2% (em peso) (ALVAREZ e DEGALLAIX, 2009). Além disso, trata-se de uma fase rica em Mo e pobre em Cr quando comparada à fase sigma, sendo sua precipitação dada em temperaturas mais baixas, e em menor quantidade.

ESCRIBA *et al.* (2009) estudaram o mecanismo de precipitação da fase chi em aços inoxidáveis duplex e verificaram que ela se iniciou após 1 h de envelhecimento a 750°C e após 2 h a 700°C, nos contornos de grãos ferrita/ferrita e sua ocorrência precede a precipitação da fase sigma para ambas as temperaturas (Figura 21). O mesmo foi observado por Pohl, Storz e Glogowski (2007).

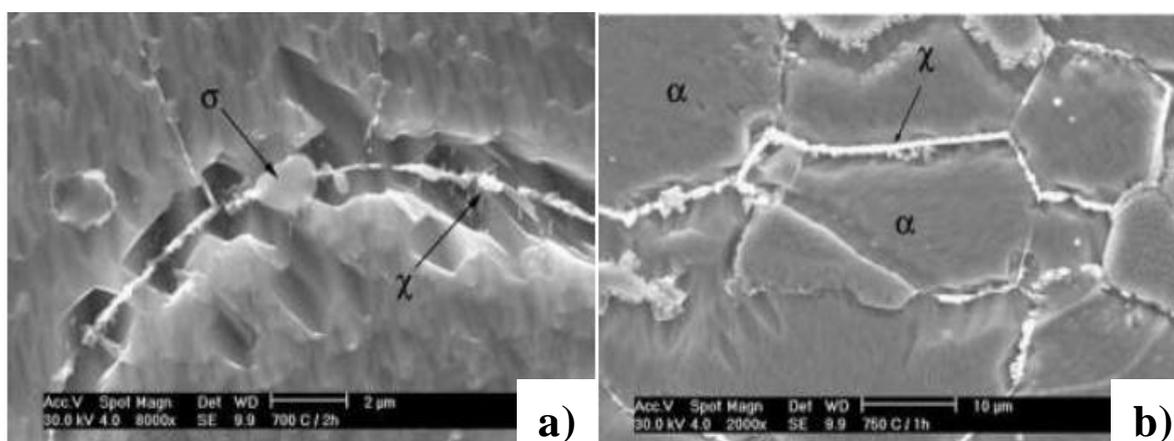


Figura 21 - Formação de fase chi e crescimento da fase sigma. Técnica de elétrons retroespalhados do aço UNS S31803 envelhecido: (a) 700°C por 2 h; (b) 750°C por 1 h; Fonte: ESCRIBA *et al.* (2009).

Posteriormente as partículas da fase chi começam a ser substituídas em detrimento à formação da fase sigma. A Figura 22 confirma a maior cinética de formação da fase sigma em

comparação à fase chi no intervalo de temperatura entre 725°C e 850°C. No entanto, para a temperatura de 725°C nota-se a maior cinética de formação da fase chi.

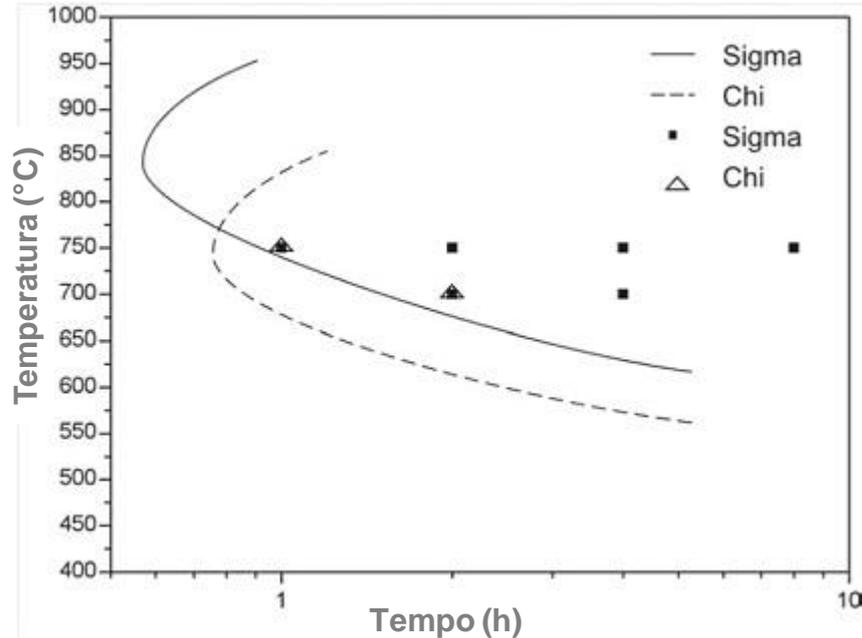


Figura 22 - Diagrama TTP entre as fases sigma e chi.
Fonte: ESCRIBA et al, 2009.

2.4.3 Nitretos

Segundo Nilsson (1992), nitretos de cromo formam-se em temperaturas entre 700 e 900°C quando envelhecidos isotermicamente, ou durante o resfriamento a partir da temperatura de solubilização em regiões onde potencialmente ocorre a redução da solubilidade do nitrogênio na ferrita devido a supersaturação deste elemento nesta fase. Hertzman (1986) também reporta o mesmo intervalo de temperatura citado por Nilsson (1992) para ocorrência de nitretos de cromo do tipo Cr_2N .

O mecanismo para formação destes nitretos se dá por meio da precipitação descontínua a partir da austenita na faixa de temperatura entre 700 e 1000°C segundo sequência apresentada pela Equação (5). A supersaturação de nitrogênio presente na matriz induz a formação de austenita secundária (γ_2), caracterizada por ser empobrecida em cromo (Lo, Shek e Lai, 2009).



Thorvaldsson et al. (1984), estudando a influência da microestrutura sobre a propriedades mecânicas de um aço UNS S31803 de composição química 22,4 %Cr- 5,6 %Ni – 2,96 %Mo – 0,14 %N – 0,31 %Si – 1,61 %Mn, reportam a formação de nitretos após envelhecimento isotérmico a 850°C em tempos superiores a 300 h, com ocorrência de nitretos preferencialmente nas regiões de interfaces entre as fases sigma (σ) e austenita (γ).

Magnabosco e Alonso-Falleiros (2003), estudando a formação de fase sigma em um aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF2205) de composição química 22,2 %Cr - 5,7 %Ni - 2,98 %Mo - 0,161 %N - 0,44%Si - 1,6% Mn durante envelhecimento a 850°C, também relatam a precipitação de nitretos, porém, para tempos superiores a 1.008h de tratamento sendo a microestrutura resultante deste processo apresentada pela Figura 23. Segundo estes mesmos autores, a precipitação destes nitretos pode ter sido retardada devido à baixa difusividade do cromo e à alta solubilidade de nitrogênio na austenita, convergindo para os resultados apresentados pela Tabela 4 que indicam uma maior energia de ativação para ocorrência de difusão de cromo na austenita quando comparado à ferrita.

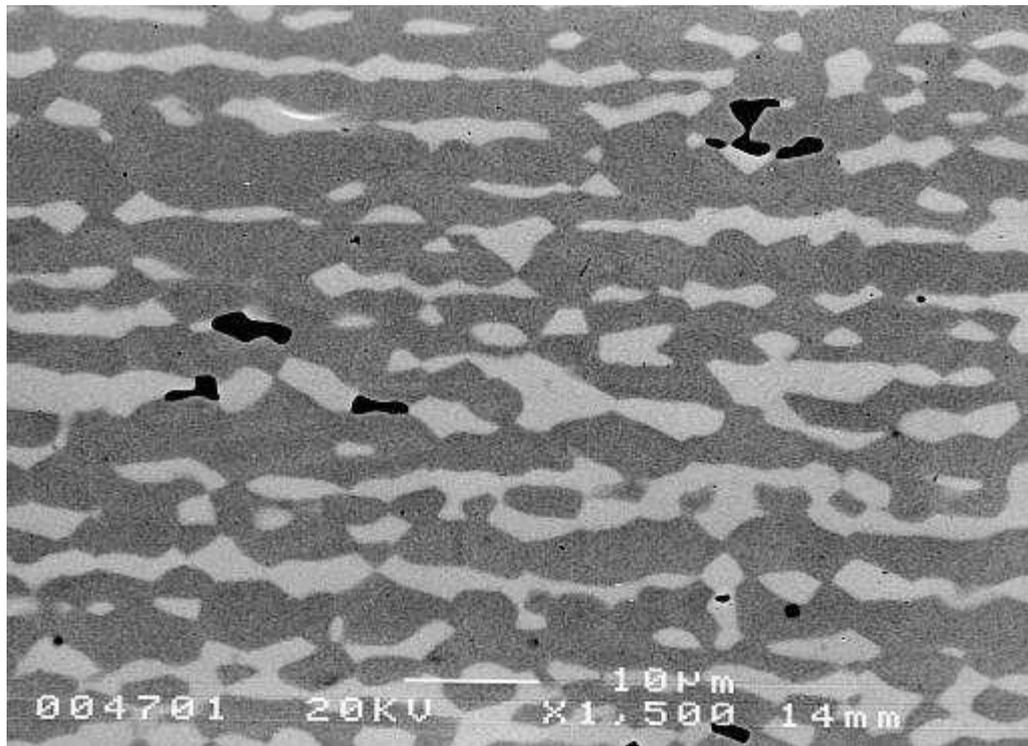


Figura 23 - Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida a 850°C por 1.008h para o aço UNS S31803 em estudo. Fase sigma (clara), nitretos de cromo do tipo Cr_2N (preto) e austenita (cinza).

Fonte: MAGNABOSCO; ALONSO-FALLEIROS (2003).

Ramirez, Lippold e Brandi (2003) estudaram a precipitação de nitretos de cromo e austenita secundária (γ_2) em aços inoxidáveis dúplex de diferentes composições. Segundo

estes mesmo autores a formação de nitretos em aços inoxidáveis dúplex se dá por meio do crescimento cooperativo dos nitretos e da austenita de reequilíbrio conforme representação esquemática apresentada pela Figura 24.

A formação de nitretos inicia-se a partir da interface original ferrita (α)/austenita (γ) (Figura 24 - a) por meio da nucleação heterogênea nas interfaces ferrita (α)/austenita (γ) (Figura 24 - b). Na sequência, ocorre o crescimento dos nitretos no interior da ferrita em função da supersaturação de nitrogênio nesta fase, além da difusão de elementos como cromo, molibdênio e vanádio que favorecem a formação de nitretos. Conseqüentemente, os elementos gamagênicos tais como o níquel e cobre são rejeitados para a ferrita, induzindo sua transformação em austenita (Figura 24 - d). Logo, a austenita secundária (γ_2) formada devido a formação de nitretos cresce com o decorrer do envelhecimento, fazendo com que os nitretos sejam deixados para trás, na região onde estava localizada a interface original ferrita (α)/austenita (γ) (Figura 24 - e). Por fim, a dissolução total dos nitretos se dará em tempos mais longos (RAMIREZ; LIPPOLD; BRANDI, 2003).

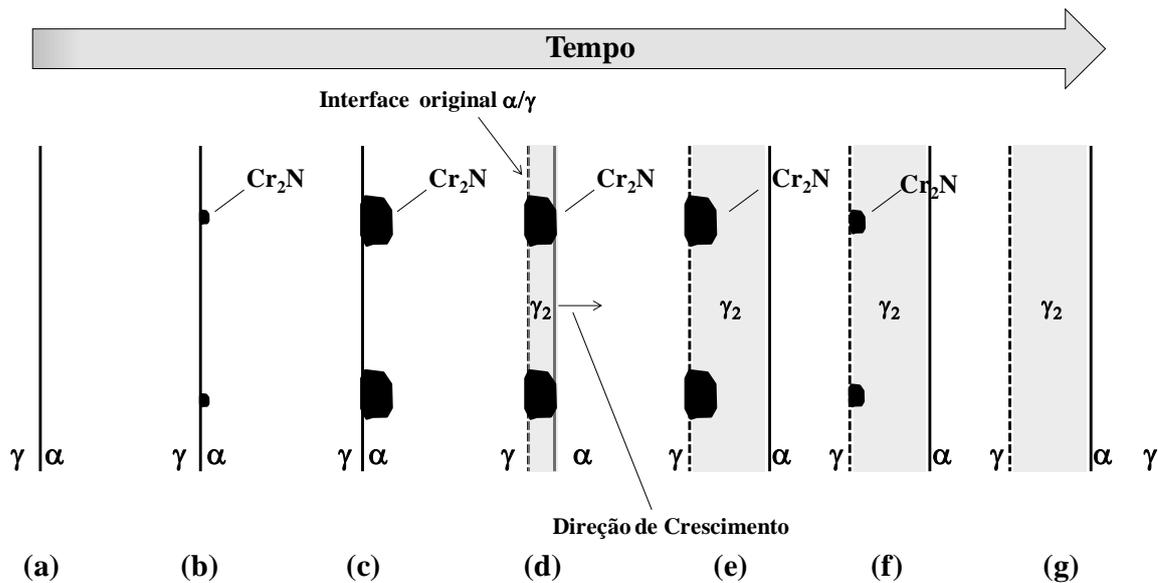


Figura 24 - Representação esquemática do mecanismo de formação cooperativo de nitretos e austenita de reequilíbrio na interface ferrita/austenita original.

Fonte: Autor, adaptado de RAMIREZ, LIPPOLD E BRANDI (2003).

A austenita de reequilíbrio ou austenita secundária (γ_2) localiza-se em regiões periféricas da austenita original (γ) situadas na interface ferrita/austenita conforme apresentado pela Figura 25 e uma das contribuições para que isto ocorresse se refere à energia de interface da austenita. Além disso, foi observada a formação predominantemente de nitretos de cromo nas interfaces ferrita/austenita nas quais não houve ocorrência de austenita

secundária, porém, ressalta-se também a ocorrência de nitretos de ferro, molibdênio e vanádio.

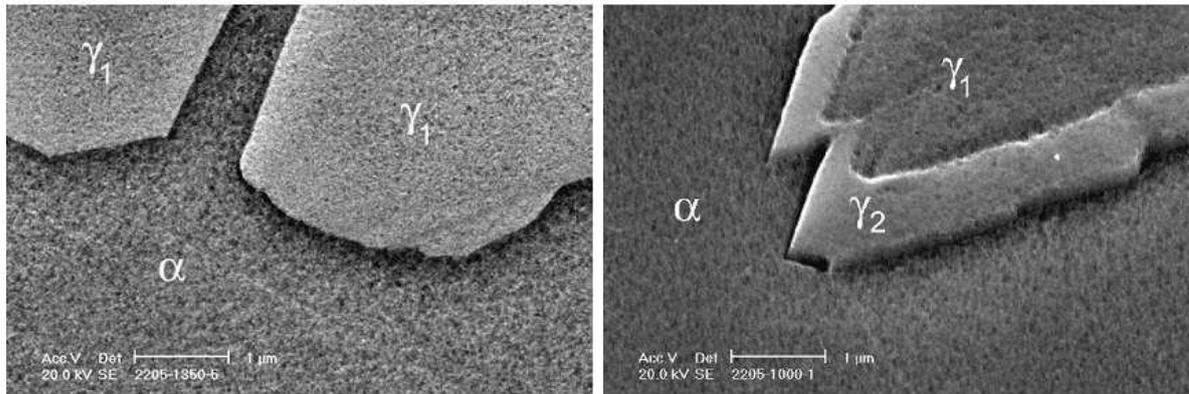


Figura 25 - Diferenciação entre a austenita original (γ_1) e de reequilíbrio (γ_2) no aço UNS S31803: (a) interface original após 5 s a 1.300°C, e (b) austenita de reequilíbrio (γ_2) crescendo em direção à ferrita após reaquecimento a 1.000°C por 1 s. Imagens obtidas pela técnica de elétrons secundários.

Fonte: RAMIREZ, LIPPOLD E BRANDI (2003).

Outros autores (NILSSON, WILSON, 1993) também evidenciam a ocorrência de austenita de reequilíbrio indicando que sua formação se daria em temperaturas abaixo da temperatura de solubilização, pois a fração de equilíbrio desta fase seria maior em baixas temperaturas. Este fato pode estar condicionado ao modo de solidificação predominantemente encontrado nos aços inoxidáveis dúplex denominado modo F (ferrítico) (POHL, STORZ E GLOGOWSKI, 2007) e, portanto, toda a transformação de fase para formação de austenita se daria no estado sólido. Os detalhes sobre os modos de solidificação nos aços inoxidáveis dúplex serão abordados em detalhe na seção 2.7.1.

Além dos nitretos de cromo de estequiometria Cr_2N e CrN ; segundo a literatura existem outros tipos de nitretos de cromo denominado Fase Z. Existem pelo menos dois diferentes tipos de fase Z. A versão original de estequiometria CrNbN foi descoberta em 1950 em aços austeníticos (BINDER, 1950). Na década de 1980, nomeou-se fase Z modificada por possuir em sua composição o vanádio e, portanto, de estequiometria Cr(V, Nb)N conforme relatou Andren (1985) e Schnabel (1987) apud Danielsen e Hald (2007).

Porém, a estrutura da fase Z foi caracterizada por Jack e Jack (1972) apud Lo, Shek e Lai (2009) com estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) obtida pelo agrupamento de átomos de Cr, Nb e N originando a fórmula $\text{Cr}_2\text{Nb}_2\text{N}_2$ por célula unitária. Orghagen et al (1996) apud Lo, Shek e Lai (2009) relatam que na estrutura cristalina o ferro (Fe) e o molibdênio (Mo) podem substituir o cromo (Cr) e (Nb), respectivamente. Porém,

Giordani et al (2004) apud Lo, Shek e Lai (2009) não observaram a substituição de nióbio (Nb) por molibdênio (Mo).

Ambas as definições de fase Z e fase Z modificada possuem estrutura tetragonal, Figura 26, diferenciando apenas no parâmetro de rede “a” devido ao fato do menor tamanho do átomo de vanádio quando comparado ao átomo de nióbio. Porém, já existem estudos que reportam a presença de uma estrutura cúbica de face centrada em padrões de difração, similar aos precipitados de tipo MX (carbonetos (NbC) ou nitretos (CrN) onde M = Ti, V, Nb, Cr, etc) havendo uma diferença quanto ao parâmetro de rede definido como 0,405 nm (DANIELSEN HALD, 2009).

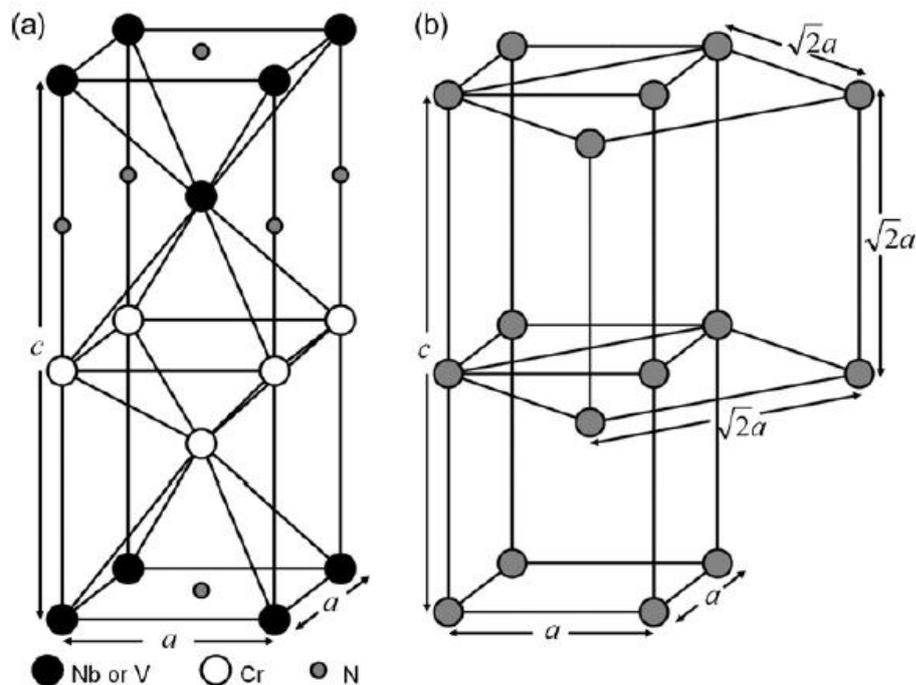


Figura 26 - Estrutura cristalina da fase Z. Parâmetro de rede para estequiometria CrNbN : $a = 0,304$ nm, $c = 0,739$ nm Parâmetro de rede para estequiometria CrVN $a = 0,286$ nm e $c = 0,739$ nm.
Fonte: Danielsen e Hald, 2009.

A fórmula empírica da fase Z reportada por Danielsen e Hald (2007) é descrita como aproximadamente $(Cr_{0,8}Fe_{0,2})(Nb_{0,9}Mo_{0,1})N$, enquanto que para a fase Z modificada é aproximadamente $(Cr_{0,9}Fe_{0,1})(V_{0,8}Nb_{0,2})N$, variando de acordo com a composição do aço.

Strang e Vodarek (1996) estudando a formação de fase Z em aços martensíticos (12CrMoVNb) relatou uma lenta precipitação de fase Z em detrimento da dissolução de carbonitretos benéficos de estequiometria MX e por constituírem partículas grosseiras (*large*

coarse particles) que diminuía consideravelmente a resistência à fluência destes aços. Este mesmo efeito foi reportado por Danielsen e Hald (2007), ou seja, a precipitação de fase Z acompanhada da dissolução de partículas de precipitados do tipo MX.

Danielsen e Hald (2007) estudaram um modelo termodinâmico da fase Z – Cr(V,Nb)N em aços martensíticos contendo de 9 a 12% Cr identificando os principais efeitos dos elementos químicos sobre esta fase utilizando o software Thermo-Calc por meio da base de dados TFCE3. Para o aço de composição Fe-12%Cr-0,10%C-0,21%V-0,06%Nb-0,06%N na temperatura de 650°C, as simulações indicadas na Figura 27 (a) a (f) indicaram uma forte influência do cromo sobre a fase Z, de forma com que o alto teor de Cr aumenta a supersaturação da Fase Z induzindo o potencial termodinâmico para ocorrência de sua precipitação. Mesmo o carbono não constituindo a fase Z, foi o segundo elemento que mais influenciou na fase Z de forma indireta, por meio da precipitação de carbonetos de cromo que efetivamente diminuem o teor de cromo na matriz e conseqüentemente diminui a disponibilidade de Cr na solução sólida para precipitação de fase Z. Os elementos majoritários da Fase Z tais como V, Nb e N não afetaram o potencial termodinâmico da mesma forma que os outros elementos. A influência destes elementos são mais complexas e podem estar correlacionadas (DANIELSEN, HALD, 2007; DANIELSEN, HALD, 2009). Geralmente, o alto teor de N comparado ao teor de Nb+V conduz a formação de Cr₂N, enquanto que um menor teor de N estabiliza nitretos e carbonetos como V(C,N) e NbC. Porém, deve-se considerar que os valores destes elementos são mínimos e, portanto, estudar outros teores principalmente de Nb e N se torna interessante à luz dessa literatura uma vez que estes fazem parte dos principais elementos que constituem a fase Z.

Neste mesmo estudo, Danielsen e Hald (2007) reportam por meio de observações em aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos que a fase Z possui temperaturas de dissolução distintas, e duas variantes, sendo elas CrNbN e CrVN, respectivamente. Cálculos com o modelo utilizado por estes mesmos autores (DANIELSEN, HALD, 2007) indicam o CrNbN como fase mais estável.

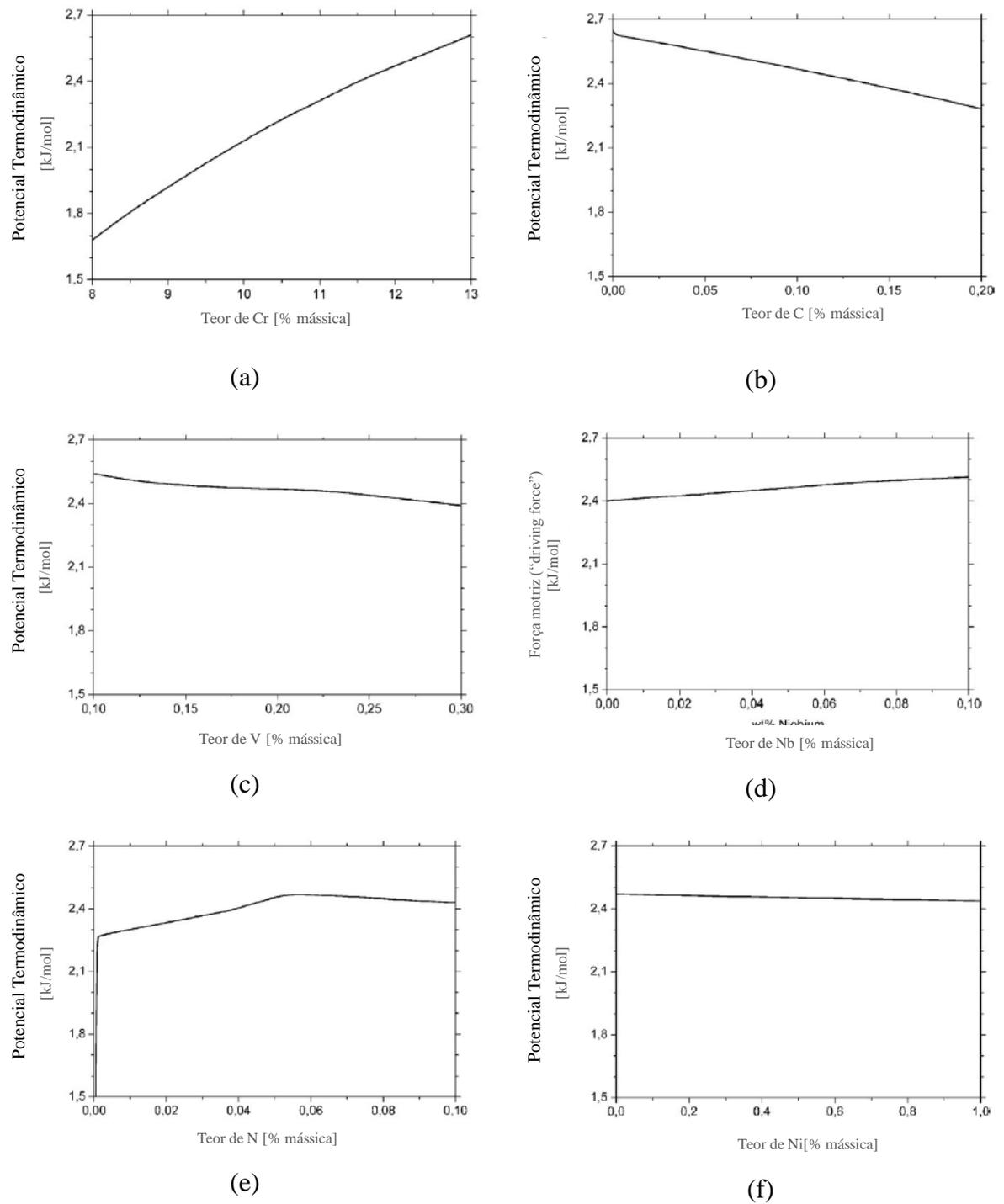


Figura 27 - Potencial termodinâmico para precipitação de fase Z em função dos elementos Cr, C, V, Nb, N e Ni na temperatura de 650°C no aço Fe-12%Cr-0,10%C-0,21%V-0,06%Nb-0,06%N.

Fonte: Autor, adaptado de DANIELSEN e HALD (2007).

Dulieu (2001) também reportou a formação de fase Z seguindo a estequiometria (CrNb)N com estrutura tetragonal de corpo centrado em aço AISI 347 com teores de nitrogênio acima de 0,06%. Vodarek (1991) apud Dulieu (2001), estudando um aço 316L modificado com adição de nióbio (0,021% C – 0,30% Nb – 0,158% N) relatou formação de partículas de fase Z após solubilização a 1300°C e reaquecimento a 1100°C com composição química da fase correspondente a 61% Nb – 26% Cr – 8% Fe – 5% Mo. No entanto, Vodarek (1991) reporta esta composição química como fase Z, porém, não ocorre a presença de nitrogênio conforme estequiometria citada por Jack e Jack (1972) e Dulieu (2001).

De acordo com Giordani, Jorge e Balancin (2006) esta fase já pode originar no metal líquido na forma de nitretos primários sem a possibilidade de dissolução após tratamento térmico posterior. Além disso, partículas da fase Z finamente dispersas na matriz contribuem para o endurecimento e podem retardar a recristalização diferentemente de partículas coalescidas que afetam e degradam propriedades relacionadas à fadiga.

2.5 Aços inoxidáveis *lean* dúplex

Recentemente, alguns estudos estão sendo realizados com o objetivo de desenvolver aços inoxidáveis dúplex com baixo teor de níquel e molibdênio conduzindo a um novo grupo denominado aços inoxidáveis *lean* dúplex. Neste grupo, destacam-se os aços UNS S32304 e LDX 2101[®] que estão sendo desenvolvidos para substituir os aços inoxidáveis AISI 304L e 316L uma vez que estes aços dúplex apresentam maiores valores de resistência mecânica e à corrosão quando comparados a estes austeníticos (ZHANG, et. al., 2012, ZHANG, et. al, 2009(a); ZHANG, et. al, 2009(b)).

O aço *lean* dúplex LDX 2101[®], cuja composição química nominal é apresentada pela Tabela 5, apresenta normalmente uma microestrutura bifásica contendo aproximadamente 50% α e 50% γ após solubilização na faixa de temperatura entre 1020 °C e 1080 °C.

Tabela 5 - Composição química (% massa) do aço *lean* dúplex LDX 2101[®].

Material	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Fe
LDX 2101 [®] ,	21,5	1,5	0,30	0,22	0,03	5	Bal.

Fonte: Outokumpu, 2014.

Por possuir teores de elementos de liga relativamente baixos, são menos suscetíveis à precipitação de fases intermetálicas (OUTOKUMPU, 2013). O baixo de teor de níquel é

compensado pelo aumento nos teores de manganês e nitrogênio (SIEURIN, SANDSTROM, WESTIN, 2006). Caracterizam-se pela alta resistência mecânica, boa resistência a fadiga, boa resistência à corrosão, alta resistência à corrosão sob tensão fraturante e boa usinabilidade. Essa relação entre alta resistência mecânica e boa resistência a corrosão pode ser observada por meio da Figura 28 em que é apresentado um gráfico comparativo entre aços inoxidáveis austeníticos, dúplex e *lean* dúplex.

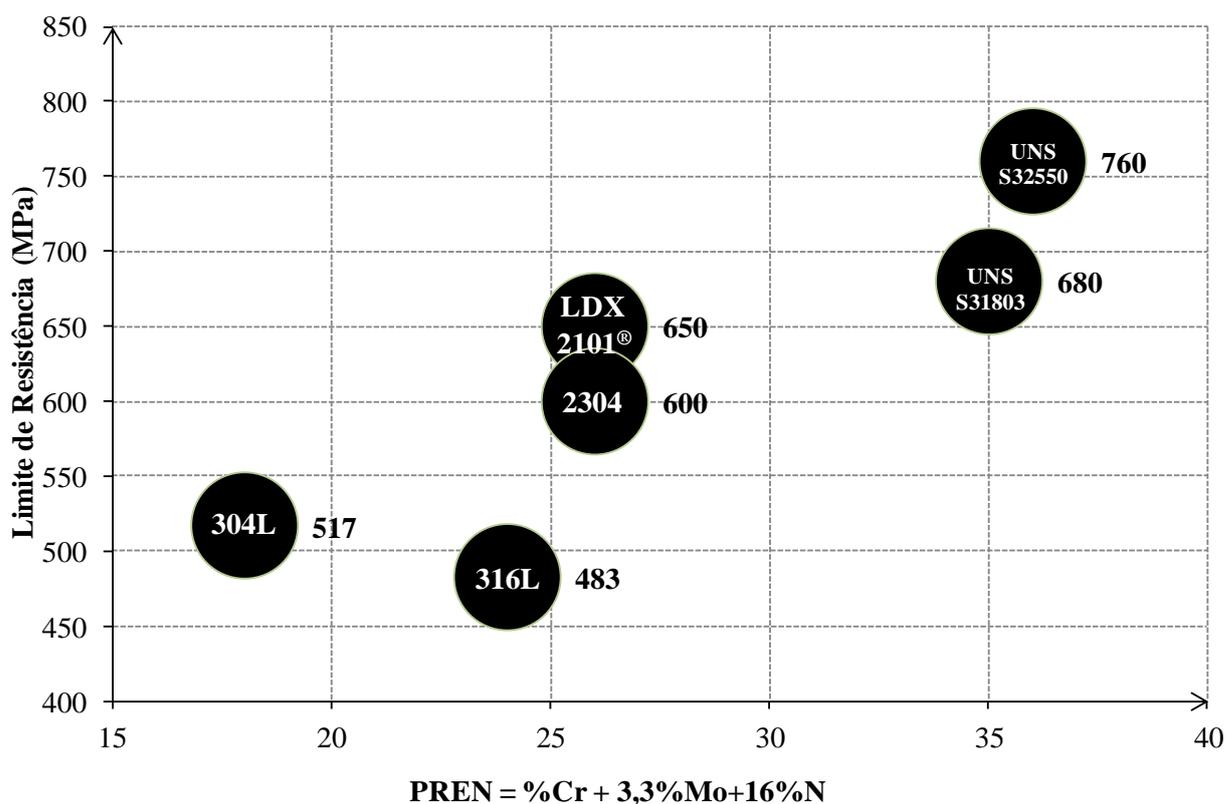


Figura 28 - Comparação entre os aços inoxidáveis austeníticos, dúplex e *lean* dúplex quanto a resistência mecânica e resistência a corrosão por pite.
Fonte: Autor, adaptado de OUTOKUMPU, 2013.

Zhang et. al. (2012) investigaram o efeito da temperatura de solubilização na faixa entre 1000 a 1200 °C durante 1h com resfriamento em água sob a microestrutura e resistência à corrosão por pite do aço *lean* dúplex UNS S32304 cuja composição química é apresentada pela Tabela 6.

Tabela 6 - Composição química (% massa) do aço UNS S32304.

Material	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	S	Fe
UNS S32304	22,90	4,0	0,30	0,14	0,018	1,48	0,45	0,04	0,04	Bal.

Fonte: Autor, adaptado de ZHANG et. al., 2012.

A fração volumétrica das fases foi medida por meio de análise de imagem em que se verificou o aumento do teor de ferrita com o aumento da temperatura de solubilização conforme apresentado pela Tabela 7 e Figura 29, confirmando os resultados apresentados pela simulação no Thermo-Calc[®] por meio da Figura 30, bem como a maior concentração de cromo e molibdênio, diferentemente dos teores de níquel e nitrogênio que apresentaram maiores teores na austenita. No entanto, ressalta-se que os autores (Zhang et. al., 2012) não apresentaram os valores de desvio padrão dos pontos experimentais das frações volumétricas das fases conforme observado pela Figura 30 e nem mesmo a base de dados utilizada na simulação do Thermo-Calc[®].

Tabela 7. Fração volumétrica das fases ferrita e austenita e teores de Mo, Cr, Ni e N do aço UNS S32304.

Temperatura de Solubilização (°C)	Fase	Fração Volumétrica (%)	% Mo	% Cr	% Ni	%N
1000	Ferrita	45	0,38	25,03	3,35	0,050
	Austenita	55	0,23	21,15	4,53	0,214
1030	Ferrita	47	0,37	24,86	3,56	0,050
	Austenita	53	0,24	21,16	4,36	0,217
1050	Ferrita	49	0,37	24,69	3,77	0,050
	Austenita	51	0,24	21,2	4,2	0,223
1080	Ferrita	51	0,36	24,52	3,84	0,050
	Austenita	49	0,24	21,22	4,15	0,230
1100	Ferrita	53	0,35	24,37	3,98	0,050
	Austenita	47	0,25	21,24	4,01	0,241
1150	Ferrita	58	0,34	24,09	4,27	0,050
	Austenita	42	0,25	21,25	3,71	0,255
1200	Ferrita	63	0,33	23,84	4,56	0,050
	Austenita	37	0,26	21,25	3,01	0,300

Fonte: Autor, adaptado de ZHANG, et. al., 2012

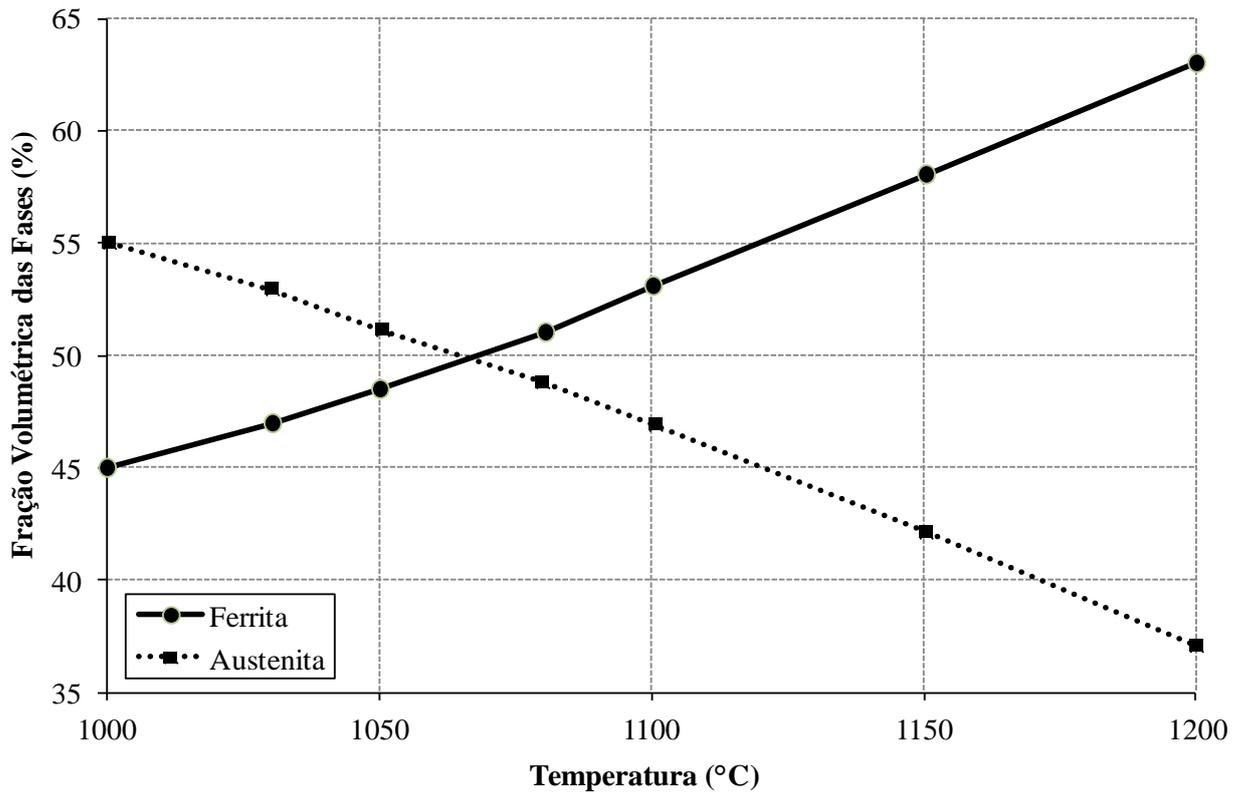


Figura 29 - Fração volumétrica das fases ferrita e austenita em função da temperatura de solubilização.
Fonte: Autor, adaptado de ZHANG, et. al., 2012.

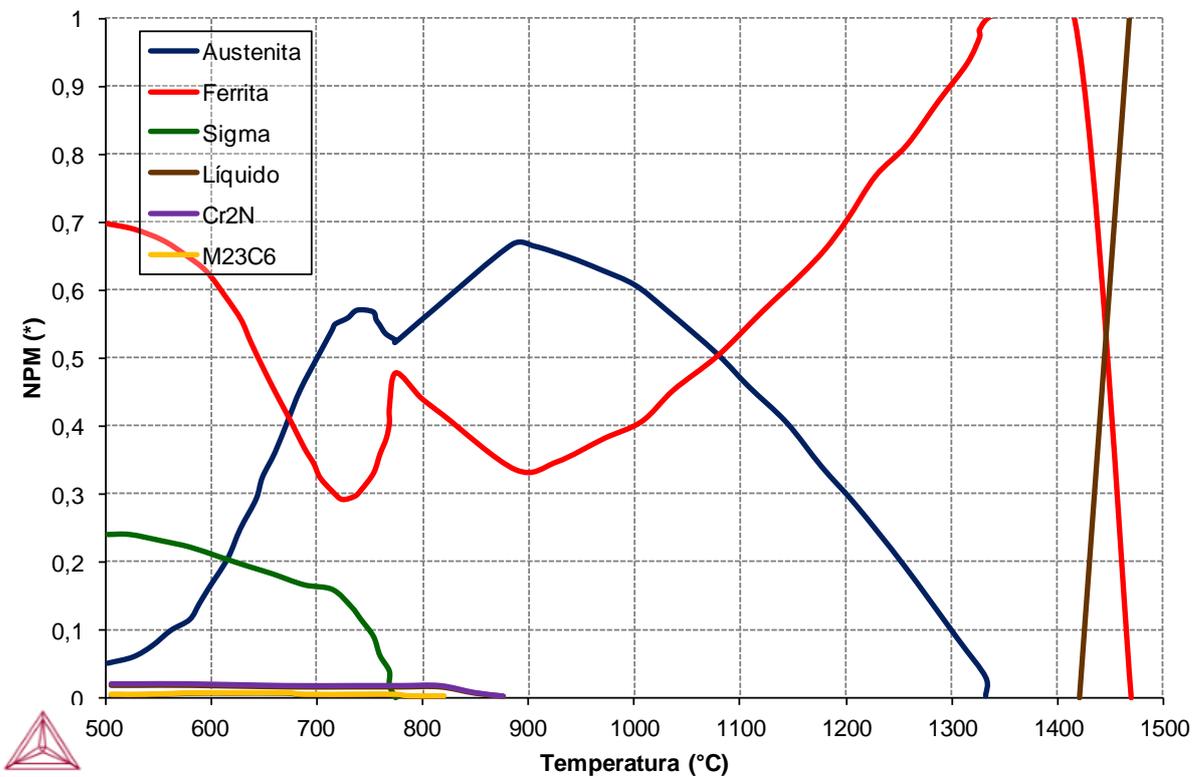


Figura 30 - Diagrama de equilíbrio de fases realizado por simulação no ThermoCalc para o aço UNS S32304.
Fonte: Autor, adaptado de ZHANG, et. al., 2012.

Zhang et. al. (2009a) estudaram o efeito da temperatura de solubilização na faixa entre 1000 a 1200 °C por 30 minutos e resfriados em água sob a microestrutura e resistência à corrosão do aço *lean* dúplex UNS S32101 cuja composição química é apresentada pela Tabela 8.

Tabela 8 - Composição química (% massa) do aço UNS S32101.

Material	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	S	Fe
UNS S32101	21,37	1,19	0,35	0,23	0,027	5,72	0,29	0,015	0,0049	Bal.

Fonte: Autor, adaptado de, ZHANG et. al., 2009.

Também foi verificado o aumento do teor de ferrita com o aumento da temperatura de solubilização de acordo com o relatado por Zhang et. al. (2012). No entanto, os valores foram inferiores aqueles obtidos na simulação do Thermo-Calc[®] apresentada pela Figura 31. Porém, a priori este fato justifica-se pelo fato do software basear seus cálculos em condições termodinâmicas de equilíbrio o que não torna representativo na prática quando se compara as frações das fases medidas por ferritoscópico ou metalografia quantitativa, como já mostrado em outros estudos (MAGNABOSCO; SPOMBERG, 2011a; MAGNABOSCO et al., 2011b; BARBOSA; SANTOS; MAGNABOSCO, 2008).

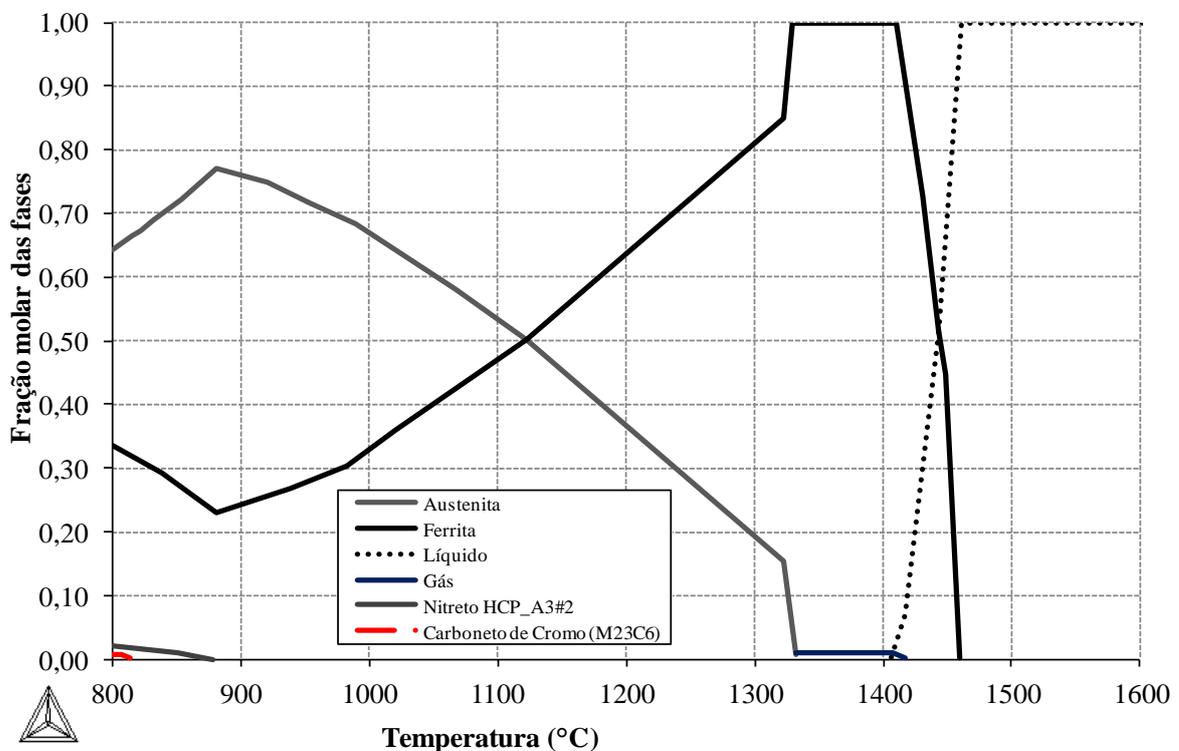


Figura 31 - Diagrama de equilíbrio calculado pelo Thermo-Calc para o aço UNS S32101.

Fonte: Autor, adaptado de ZHANG, et. al., 2009.

Face às dificuldades inerentes ao ensaio de análise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) para detecção do nitrogênio, em ambos os estudos supracitados foi definido um teor de saturação de nitrogênio na fase ferrita em 0,05% sendo o restante particionado na fase austenita de acordo com relatos da literatura (GARFIAS-MESIAS e SYKES, 1996). Dessa forma foi possível calcular os teores dos elementos de liga em cada fase, apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Teores de Mo, Cr, Ni e N do aço UNS S2101 calculados por EDS.

Temperatura de Solubilização (°C)	Fase	% Cr	% Ni	% Mo	% Mn	% N	% Si
1000	Ferrita	23,24	0,75	0,62	5,46	0,05	0,56
	Austenita	20,77	1,3	0,43	6,2	0,4	0,54
1050	Ferrita	23,04	0,82	0,59	5,45	0,05	0,75
	Austenita	20,95	1,3	0,47	6,12	0,42	0,55
1080	Ferrita	22,94	0,96	0,58	5,36	0,05	0,63
	Austenita	20,77	1,4	0,49	6,34	0,44	0,54
1110	Ferrita	22,67	0,91	0,54	5,48	0,05	0,84
	Austenita	20,94	1,22	0,44	6,04	0,49	0,66
1150	Ferrita	22,63	0,93	0,54	5,67	0,05	0,61
	Austenita	20,96	1,19	0,47	6,19	0,54	0,55
1200	Ferrita	22,51	0,98	0,51	5,62	0,05	0,71
	Austenita	20,87	1,13	0,49	6,17	0,59	0,53

Fonte: Autor, adaptado de, ZHANG et. al., 2009.

Por fim, o aumento da temperatura de solubilização provocou o aumento do PREN na ferrita, diferentemente da austenita em que foi verificada uma pequena diminuição deste valor (Figura 32).

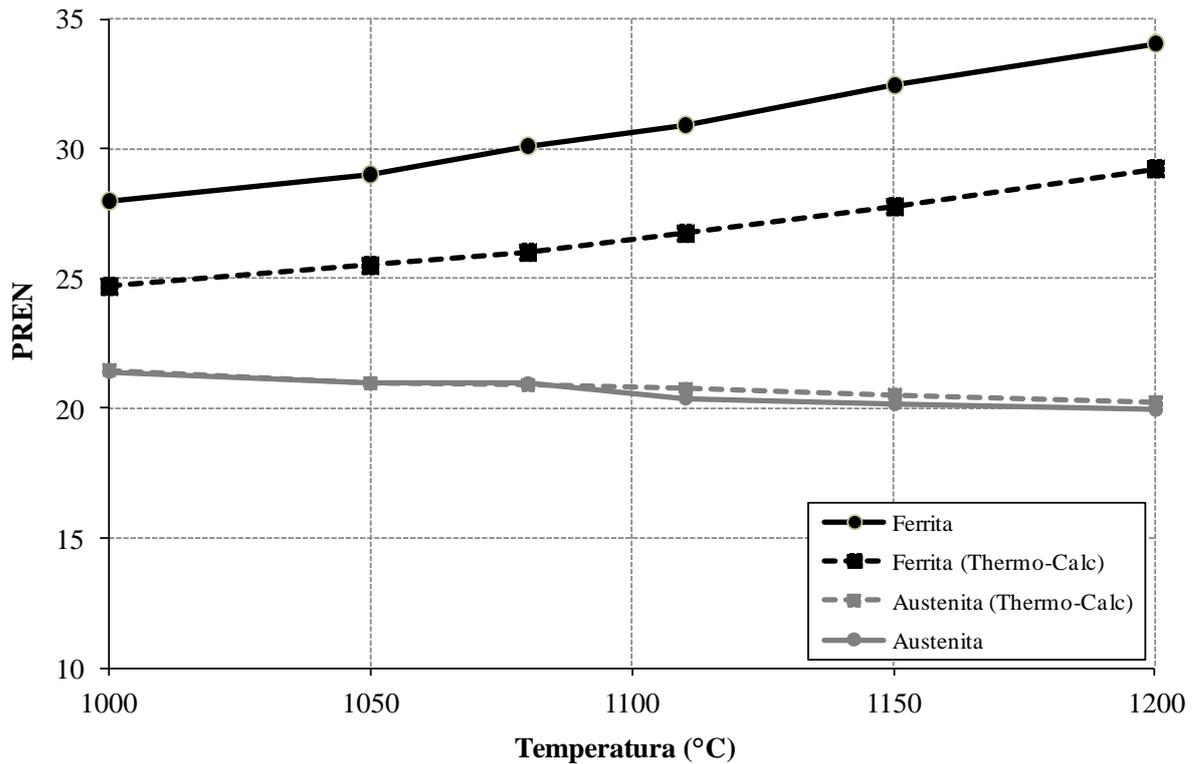


Figura 32 - Influência da temperatura de solubilização sobre o PREN do aço UNS S32101.
Fonte: Autor, adaptado de ZHANG, et. al., 2009.

Tanto nos estudos de Zhang et. al. (2009a), de Zhang et. al. (2012), e de Alves e Magnabosco (2013) os resultados das frações volumétricas de ferrita e austenita e os teores de Cr, Mo, Ni e N convergiram para um mesmo resultado conforme apresentado pela Tabela 10. Utilizando a mesma premissa adotada por Zhang et. al. (2009a), e Zhang et. al. (2012) na qual se assume solubilidade máxima de 0,05% N na ferrita, foi calculado para o trabalho de Alves e Magnabosco (2013) os valores apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação da fração volumétrica das fases ferrita e austenita e teores de Mo, Cr, Ni e N segundo a literatura.

Autores	Material	Temperatura Solubilização (°C)	Fase	Fração Fases (% Vol.)	Cr (%)	Mo (%)	Ni (%)	N (%)
Zhang et. al. (2009a)	UNS S32101	1050 °C/30min	Ferrita	51,5	23,04	0,59	0,82	0,05
			Austenita	48,5	20,95	0,47	1,30	0,55
Zhang et. al. (2012)	UNS S32304	1050 °C/1h	Ferrita	49,0	24,69	0,37	3,77	0,05
			Austenita	51,0	21,2	0,24	4,2	0,223
Alves e Magnabosco (2013)	Dúplex elaborado	1040 °C/2h	Ferrita	44,5	24,74	4,66	4,57	0,05
			Austenita	55,5	22,83	3,07	6,87	0,46

2.6 Elaboração dos aços inoxidáveis dúplex

Existem algumas premissas que são levadas em consideração durante a elaboração dos aços dúplex. Desde o advento do processo AOD (“Argon Oxygen Decarburization”) em 1968, que possibilitou a introdução do nitrogênio como elemento de liga, estudos vem sendo realizados, já que a priori uma preocupação básica no processo de aciaria dos aços dúplex refere-se à solubilidade do nitrogênio atômico. No entanto ressalta-se que o desenvolvimento deste processo se deu no início dos anos 1960 conforme relatos de Choulet (1998). Em 1967 foi produzida a primeira corrida de aço inoxidável por meio da utilização do processo AOD e em 1968 entrou em operação comercial o primeiro convertedor AOD. No entanto, além deste processo existe o VOD (“Vacuum Oxygen Decarburization”) que promove o mesmo efeito do processo AOD. Outra forma é a adição, a cargas isentas de carbono, de ferroliga Fe-Cr-alto N, como utilizado em trabalho deste autor (ALVES, 2013).

Ritoni, Martins e Mei (2010) estudaram o efeito da adição de nitrogênio sobre a fração volumétrica de ferrita de um aço inoxidável dúplex CD4MCu. Utilizaram amostras de 25 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento no estado bruto de fusão e solubilizadas a 1050° C durante 2 horas, resfriadas em água. Primeiramente observou-se uma estrutura bruta de fusão com a matriz ferrítica com precipitados e austenita na forma de agulhas e bastões conforme apresentado pela Figura 33. Notou-se também uma menor quantidade de austenita nas amostras que não possuíam adição de nitrogênio. Logo, verificou-se o efeito gamagênico deste elemento sendo sua utilização justificada, pois a presença de austenita aumenta a tenacidade e, como o N contribui para a estabilização da austenita, reduz-se o surgimento de compostos intermetálicos indesejáveis.

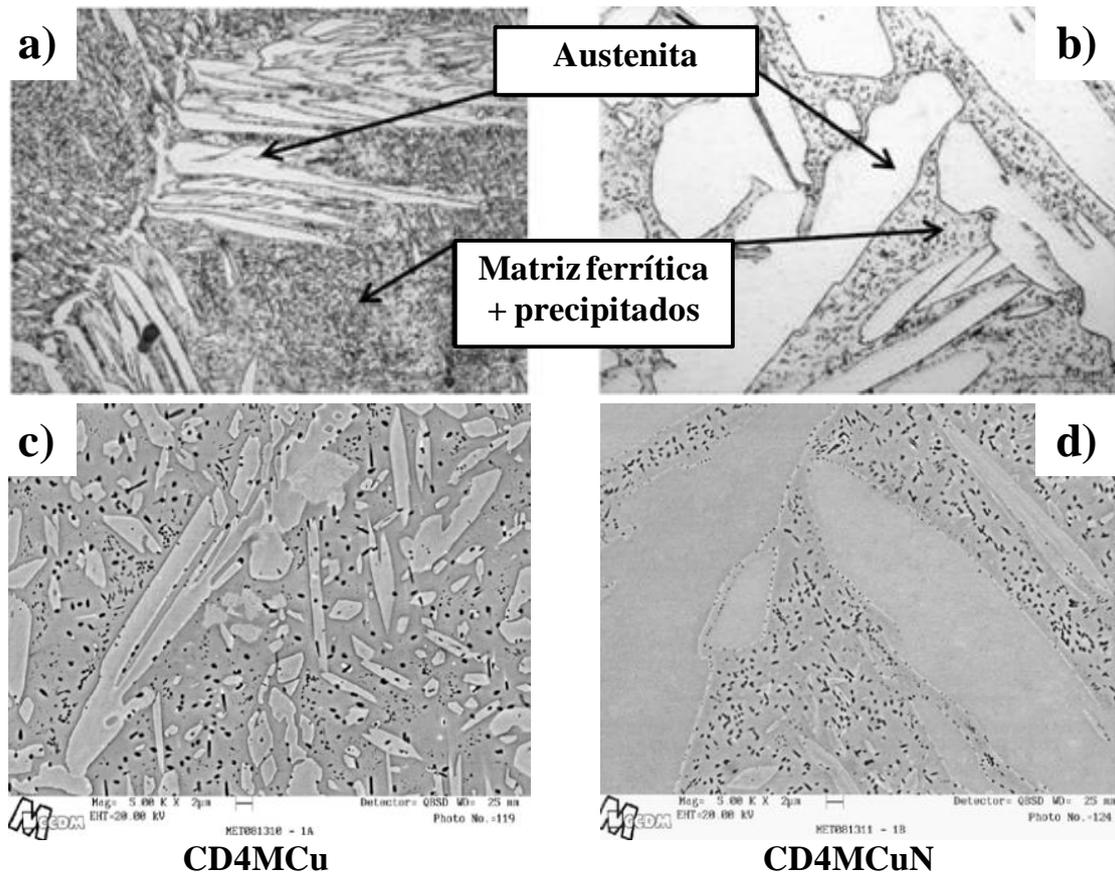


Figura 33 - Amostras no estado bruto de fusão comparando o efeito do nitrogênio sobre as microestruturas. Ataque eletrolítico oxálico 10% volume, a) e b): microscopia óptica e c) e d): microscopia eletrônica de varredura.

Fonte: Autor, adaptado de, MARTINS E MEI (2010)

Posteriormente estas microestruturas foram comparadas com amostras solubilizadas do mesmo aço verificando, portanto, o efeito da dissolução dos precipitados, comprovando a eficiência deste tratamento. A Figura 34 apresenta este efeito notando-se visualmente o aumento do teor de austenita no aço contendo nitrogênio. Outra consequência interessante da adição de nitrogênio se refere ao balanceamento microestrutural entre a ferrita e a austenita caracterizando a estrutura dúplex. Estes mesmos autores realizaram a medição das fases por metalografia quantitativa e por ferritoscópio chegando à conclusão que não há diferença entre esses dois métodos. No entanto, deve ressaltar que diferenças entre os resultados obtidos por estas técnicas de quantificação de fases já foram relatadas em outros trabalhos (MAGNABOSCO; SPOMBERG, 2011a; MAGNABOSCO et al., 2011b; BARBOSA; DOS SANTOS; MAGNABOSCO, 2008).

Posteriormente foi calculada a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} para estimar o valor de ferrita segundo a norma ASTM A800 / A800M que se baseia no diagrama desenvolvido por Schoeffler. Para o aço CD4MCu o valor da razão Cr_{eq}/Ni_{eq} foi 2,39. Logo, como o valor foi superior a 2,2 não é

possível utilizar o diagrama de Schoeffler estimando-se um valor de ferrita superior a 70%. Já no caso do aço CD4MCuN a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} foi 1,79 conduzindo a um teor de ferrita de 56% variando dentro de um intervalo entre 42 e 76%. Os resultados da fração volumétrica de ferrita sob diferentes técnicas e condições são apresentados pela Tabela 11.

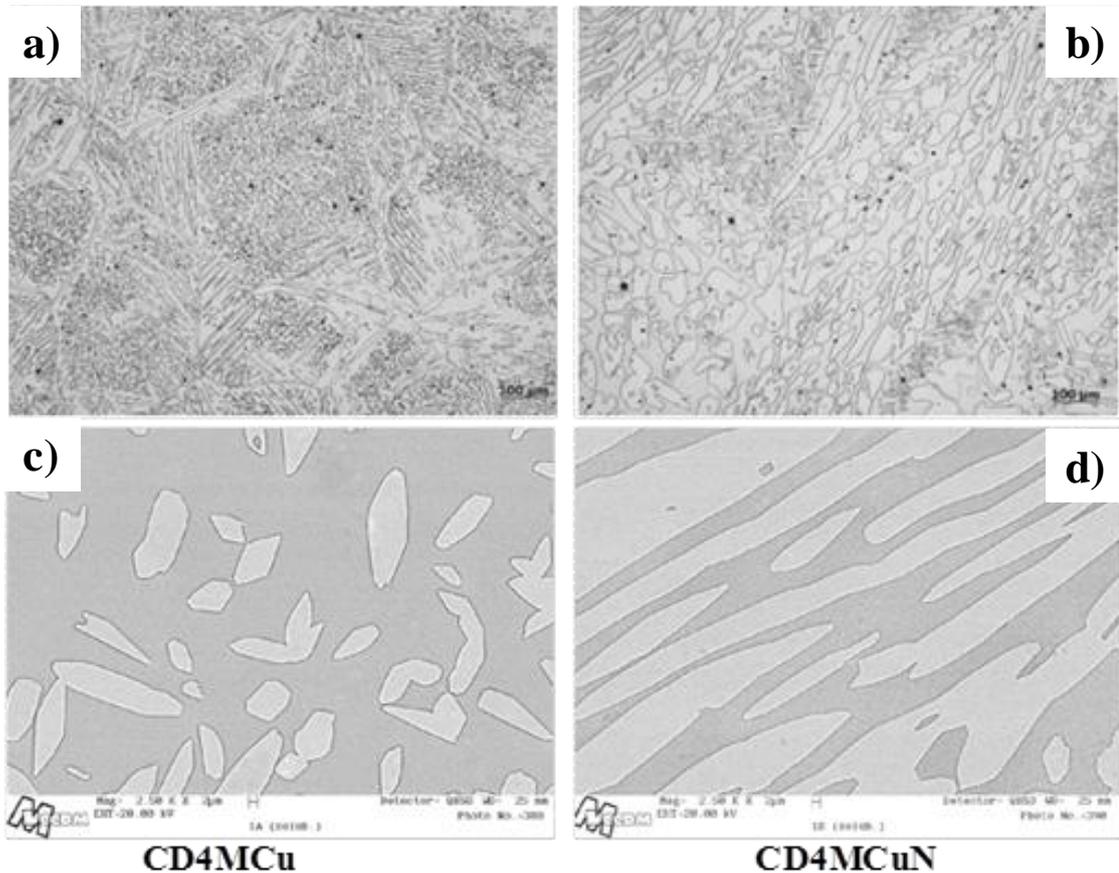


Figura 34 - Microestruturas dos aços dúplex CD4MCuN após o tratamento de solubilização. Ataque eletrolítico oxálico 10% volume. a) e b): microscopia óptica e c) e d): microscopia eletrônica de varredura. Fonte: Autor, adaptado de RITONI, MARTINS E MEI (2010).

Tabela 11 - Fração volumétrica de ferrita medida sob diferentes técnicas e condições.

TIPO DO AÇO	NORMA ASTM A800/A800M [1]	ESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO		SOLUBILIZADO A 1050 °C	
		Microscopia Óptica Quantitativa (%Vol)	Ferritoscópio (%Vol)	Microscopia Óptica Quantitativa (%Vol)	Ferritoscópio (%Vol)
CD4MCu	>70 [2]	-	62 ± 1	79 ± 1	73 ± 3
CD4MCu N	56	44 ± 2	45 ± 1	51±2	52 ± 3

$$Cr_{eq} = Cr(\%) + 1,5.Si(\%) + 1,4Mo(\%) + Nb(\%) - 4,99$$

$$Ni_{eq} = Ni(\%) + 30.C(\%) + 0,5Mn(\%) + 26(N - 0,02\%) + 2,77$$

Fonte: Autor, adaptado de RITONI, MARTINS E MEI (2010)

BARBOSA, SOKOLOWSKI e FARINA (2011) estudaram a produção de barras de grande espessura do aço inoxidável superdúplex UNS S32760 e, portanto, de difícil processamento devido aos problemas de precipitação de compostos intermetálicos durante o resfriamento lento após a solidificação. Foram fundidos lingotes de 50 kg de aproximadamente 140 mm de seção transversal em forno de indução a vácuo e posteriormente forjados a uma taxa de redução de 4:1 obtendo uma seção quadrada de 70 mm. Foi utilizado o software Thermo-Calc[®] acoplado com o banco de dados TCFE6 para a realização de estimativas como fração das fases e precipitação de fases intermetálicas para duas composições químicas do aço UNS S32760, onde em uma delas houve um rebalanceamento da composição química (aumento do teor de Cr e Mo com o objetivo de maximizar o PREN). Comparando-se os valores do teor de ferrita estimados pelo Thermo-Calc[®] e os valores reais medidos antes e após o tratamento térmico, observa-se que teor de ferrita era de 57% e foi reduzido para 41% após tratamento de solubilização a 1120 °C.

Foi verificado ainda o aumento do teor de austenita e de nitretos de cromo com a redução da temperatura. Ocorreu uma menor fração mássica de $M_{23}C_6$ e um decréscimo da temperatura de precipitação deste composto de 900 °C para 840 °C indicando, segundo os autores, uma redução da temperatura de sensitização na amostra que sofreu o rebalanceamento da composição química. No entanto, a fase sigma e fase chi não sofreram nenhum tipo de alteração referente à temperatura de precipitação. No entanto, o teor máximo de carbono permitido nos aços dúplex corresponde a 0,03% (% peso) e, portanto, a presença de carbonetos torna-se menos provável e sua precipitação dificultada. Além disso, a redução da fração mássica de $M_{23}C_6$ é mínima em relação ao aço que não sofreu o rebalanceamento da composição química. Porém, ainda que a sensitização seja causada pela formação de zonas empobrecidas em cromo ao redor de fases ricas neste elemento, e, portanto pode ser induzida pela presença de nitretos de cromo e fase sigma e não somente pelo surgimento de carbonetos de cromo como propuseram os autores do referido trabalho. Deve-se considerar que admitir a ocorrência de sensitização apenas relacionada à formação de carbonetos de cromo é um erro comum devido ao fato de que a sensitização no caso dos aços inoxidáveis austeníticos ser diretamente relacionada aos carbonetos de cromo formados em contornos de grão; contudo, nestes aços a sensitização é um fenômeno mais complexo, já que o empobrecimento em cromo pode advir da formação de fases sigma, chi e nitretos de cromo, e não só da formação de carbonetos.

Segundo Martins e Casteletti (2009) a produção de componentes fundidos em aços dúplex e superdúplex com espessura maior que 125 mm (5 polegadas) apresenta um elevado grau de complexidade devido a baixa taxa de resfriamento durante o processo de solidificação. Durante o resfriamento na solidificação, uma das fases a precipitar é fase sigma (σ), que contém cerca de 30% (peso) de cromo e 8% (peso) de molibdênio. Teores acima de 3% em volume da fase sigma (σ) na microestrutura reduzem a tenacidade ao impacto destes aços de 220 J para 20 J à temperatura ambiente (MARTINS, CASTELETTI, 2009).

Notou-se que é impossível evitar a precipitação da fase sigma (σ) em fundidos com espessura maior que 75 mm em regiões localizadas próximas aos massalotes, que contribuem para alimentação contínua compensando as contrações no estado líquido e de solidificação do metal líquido e em peças resfriadas dentro de moldes à base de sílica onde a condutividade térmica é muito baixa (MARTINS, CASTELETTI, 2009). Logo, o controle da precipitação desta fase é baseado na composição química do aço e na taxa de resfriamento no estado sólido.

Para realizar a dissolução de precipitados indesejáveis, realiza-se o tratamento térmico de solubilização seguido de resfriamento em água mantendo, portanto, os elementos de liga em solução sólida. Logo, é necessário um bom conhecimento dos aspectos metalúrgicos destes aços visto que qualquer insumo de energia fornecido poderá induzir novamente a precipitação de fases intermetálicas em determinadas faixas de temperatura que prejudicarão as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão características dos aços inoxidáveis dúplex.

2.7 Solidificação dos aços inoxidáveis dúplex

Diversos estudos apresentam as diferentes condições e parâmetros que afetam o modo de solidificação dos aços inoxidáveis (HAMMAR e SVENSSON, 1979) (FREDRIKSSON, 1972) (SUUTALA, TAKALO e MOISIO, 1980) (ELMER, ALLEN e EAGAR, 1989). Verificou-se que a composição química e a velocidade de solidificação são as principais variáveis de processo que afetam o modo de solidificação sendo a relação entre composição química e modo de solidificação expressa por meio dos parâmetros Cr_{eq} e Ni_{eq} .

2.7.1 Relação entre os modos de solidificação e os parâmetros Cr_{eq} e Ni_{eq}

A solidificação pode iniciar com formação de ferrita ou austenita sendo o balanceamento dos elementos formadores destas fases o que indicará a tendência de surgimento da fase correspondente. São identificados, portanto, 4 modos de solidificação indicados pela Tabela 12.

Tabela 12 - Mecanismos e modos de solidificação presentes nos aços inoxidáveis.

Solidificação	Modo de Solidificação	Mecanismo
Austenítica	A	Líquido (L) \rightarrow L + γ \rightarrow γ
Austenítica-Ferrítica	AF	Líquido (L) \rightarrow L + γ \rightarrow L + γ + δ \rightarrow γ + δ
Ferrítica-Austenítica	FA	Líquido (L) \rightarrow L + δ \rightarrow L + δ + γ \rightarrow δ + γ
Ferrítica	F	Líquido (L) \rightarrow L + δ \rightarrow δ

Fonte: HAMMAR e SVENSSON, 1979; FREDRIKSSON, 1972; SUUTALA, TAKALO e MOISIO, 1980; ELMER, ALLEN e EAGAR, 1989.

O modo “A” inicia-se com a formação de dendritas de austenita, completando a solidificação com a formação apenas desta fase. Porém, no modo “AF” a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita e a formação de ferrita ocorre entre os braços dendríticos. No modo “FA” a ferrita é a primeira fase a se solidificar com morfologia dendrítica sendo a posterior formação de austenita na interface ferrita/líquido, por intermédio de uma reação peritética. Após a nucleação, a austenita cresce com consequente segregação de elementos que podem promover a formação de ferrita no interior das dendritas e no líquido. Logo, a estabilização da ferrita pode ser ocasionada no eixo das dendritas ou ainda causar sua formação nos espaços interdendríticos. Por fim, o modo “F” é caracterizado pela formação única e exclusiva da ferrita na solidificação, e a nucleação da austenita se dá somente no estado sólido. Esse modo de solidificação é tipicamente encontrado nos aços inoxidáveis dúplex (POHL, STORZ E GLOGOWSKI, 2007). A Figura 35 apresenta uma representação esquemática do desenvolvimento microestrutural de acordo com o modo de solidificação.

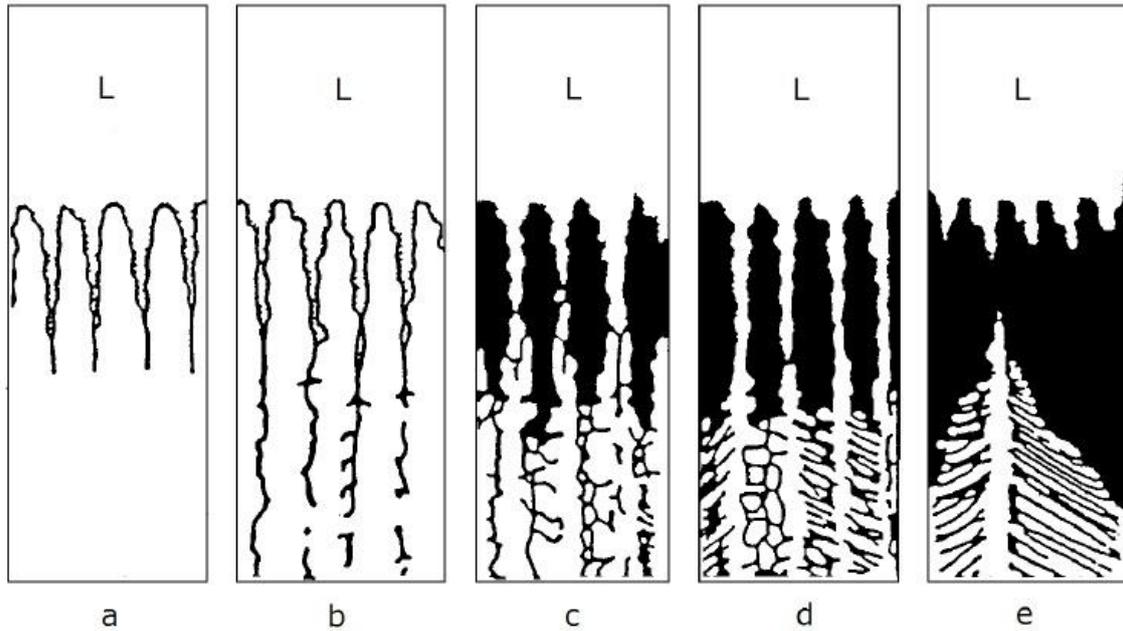


Figura 35 -a) Modo A: o metal solidifica completamente em austenita; b) Modo AF: a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo a formação de ferrita entre os braços das dendritas; c) Modo FA: a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de ferrita e a austenita é formada posteriormente na interface ferrita líquido; d) Idem c): diferencia-se apenas pela maior fração volumétrica de ferrita; e) Modo F: a ferrita é a única fase a se formar durante a solidificação, a austenita é formada através de transformação em estado sólido.

Fonte: COLPAERT, 2008.

A sequência de solidificação e suas transformações de estado determinarão o nível de segregação e a distribuição final de ferrita.

Suutala, Takalo e Moisiso (1979a, 1979b, 1980) propuseram a previsão do modo de solidificação resumindo-se a 3 modos conforme apresentado pela Tabela 13 de acordo com a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , utilizando as fórmulas do diagrama de Schaeffler apresentadas na Figura 7. No entanto, utilizaram uma correção para contemplar a influência do nitrogênio proposta por Hammar e Svensson (1979) conforme apresentado pelas equações (6) e (7). Esta relação é a que melhor relaciona a composição química e o modo de solidificação segundo vários autores (SUUTALA, 1983; HAMMAR e SVENSSON, 1979; NAYAL e BEECH 1986).

$$Ni_{eq} = \%Ni + 22\% C + 14,2\% N + 0,31\% Mn + \%Cu \quad (6)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,37\% Mo + 1,5\% Si + 2\% Nb + 3\% Ti \quad (7)$$

Tabela 13 - Critério para definição do modo de solidificação através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} .

Relação Cr_{eq}/Ni_{eq}	Modo de Solidificação
< 1,48	A
1,48 – 1,95	FA
> 1,95	F

Fonte: Autor, adaptado de SUUTALA, TAKALO E MOISIO (1979a, 1979b, 1980).

Notou-se ainda que se a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} estiver entre 1,95 e 2,3 ocorre surgimento da ferrita acicular enquanto que se essa relação estiver acima de 2,3 a ferrita se decompõe em austenita de Widmanstätten durante o resfriamento no estado sólido.

Nayal e Beech (1986) trabalharam com as relações Cr_{eq}/Ni_{eq} definidas pelas equações (6) e (7) propostas por Hammar e Svensson (1979) e assim também estabeleceram um critério que prevê o modo de solidificação apresentado pela Tabela 14.

Tabela 14 - Critério para definição do modo de solidificação através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} .

Relação Cr_{eq}/Ni_{eq}	Modo de Solidificação
< 1,38	A
1,38 – 1,50	AF
1,50 – 2,0	FA
> 2,0	F

Fonte: Autor, adaptado de NAYAL e BEECH (1986)

2.7.2 Relação entre o teor de ferrita e os parâmetros Cr_{eq} e Ni_{eq}

Assim como o modo de solidificação existem inúmeros estudos na literatura para estimar o teor de ferrita presente na microestrutura (ASTM 800/800M-91; BIRKS e ROBERTS, 1992; SIEWERT, 1988; SCHAEFFLER, 1949; HULL, 1973; LI PING *et al.*)

Birks e Roberts (1982) desenvolveram uma metodologia para obter o máximo PREN para um determinado teor de ferrita objetivado definindo algumas regiões conforme apresentado pela Figura 36. Por meio desse diagrama verificou-se uma região hachurada que atende todos os requisitos de PREN com teores de ferrita estabelecidos entre 45% e 55%. No entanto, para os aços *lean* dúplex não foi possível encontrar resultados aderentes ao método citado. Por meio da composição química nominal do aço *lean* dúplex LDX 2101[®] fabricado pela Outokumpu apresentado anteriormente pela Tabela 5 tem-se os valores de $Cr_{eq} = 21,8$ e $Ni_{eq} = 8,2$. Utilizando estes valores e o gráfico da Figura 2.36 o teor de ferrita estimado fica no

intervalo entre 20% e 50% e, portanto, um intervalo representativo e não muito aderente à estrutura dúplex composta por uma fração mássica de 50% ferrita e 50% austenita. Esta divergência com relação ao diagrama de Birks e Roberts (1992) também foi verificada por Rossiti (2000), no qual verificou que para o aço SEW 410 W. Nr. 14517, o teor de ferrita obtido foi diferente dos valores teóricos previstos (48% α) conforme o teor de nióbio aumentou sendo: 0% Nb – 60% α ; 0,2% Nb – 61,3% α ; 0,5% Nb – 70,8% α ; 1,5% Nb – 95,8% α .

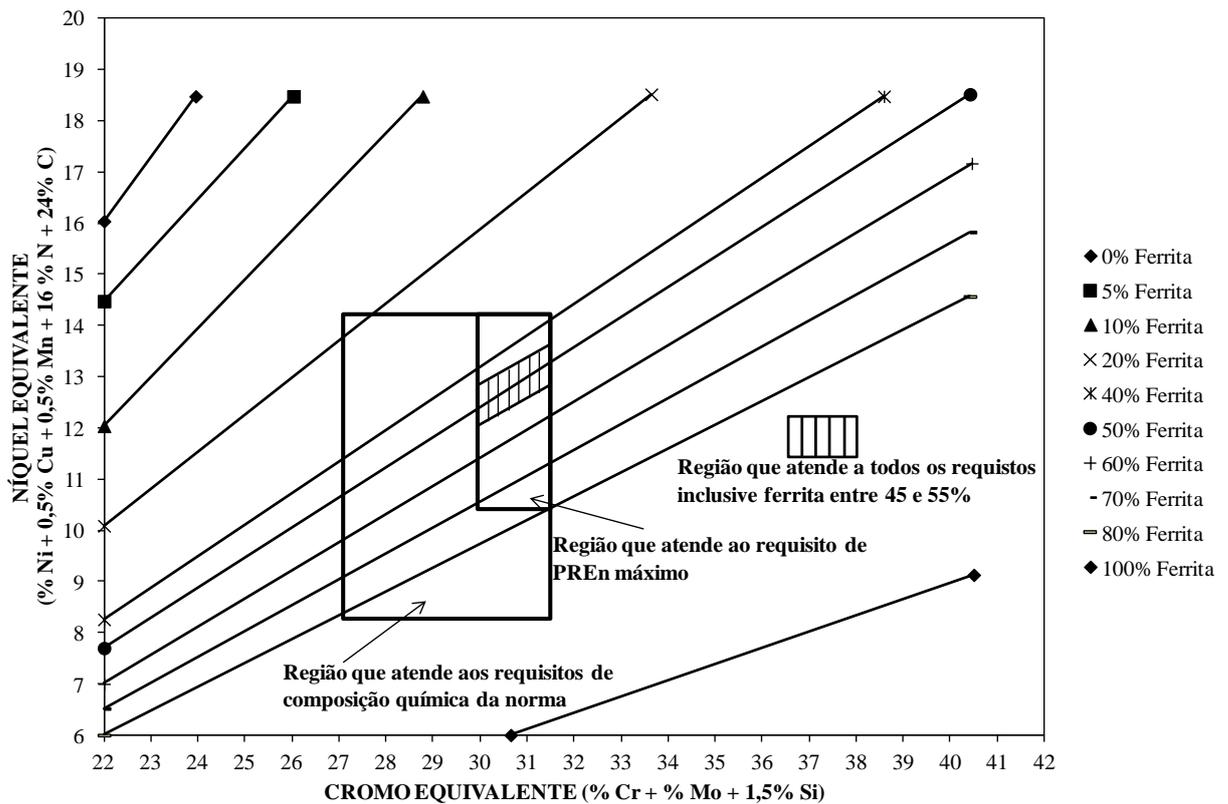


Figura 36 - Teor de ferrita em função do Cr_{eq} e Ni_{eq} .
Fonte: Autor, adaptado de BIRKS, ROBERTS (1982).

Sánchez et al. (2002) propuseram as fórmulas para o cálculo do Cr_{eq} e Ni_{eq} descritas pelas equações (8) e (9). Além disso, propuseram uma fórmula empírica para estimar o teor de ferrita em amostras solubilizadas apresentada pela equação (10) em que T corresponde à temperatura de solubilização situada entre 1050°C e 1150°C.

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,73 \times \%Si + 0,88 \times \%Mo \quad (8)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 24,55 \times \%C + 21,75 \times \%N + 0,4 \times \%Cu \quad (9)$$

$$\%Ferrita = 20,73 + 4,01 \times \%Cr_{eq} - 5,6 \times Ni_{eq} + 0,016T \quad (10)$$

Por fim, a norma ASTM 800 recomenda para o cálculo da quantidade de ferrita a utilização das fórmulas estabelecidas por Schoefer definidas pelas equações (11) e (12) e o gráfico apresentado pela Figura 37.

$$Cr_{eq} = Cr(\%) + 1,5.Si(\%) + 1,4Mo(\%) + Nb(\%) - 4,99 \quad (11)$$

$$Ni_{eq} = Ni(\%) + 30.C(\%) + 0,5Mn(\%) + 26(N - 0,02\%) + 2,77 \quad (12)$$

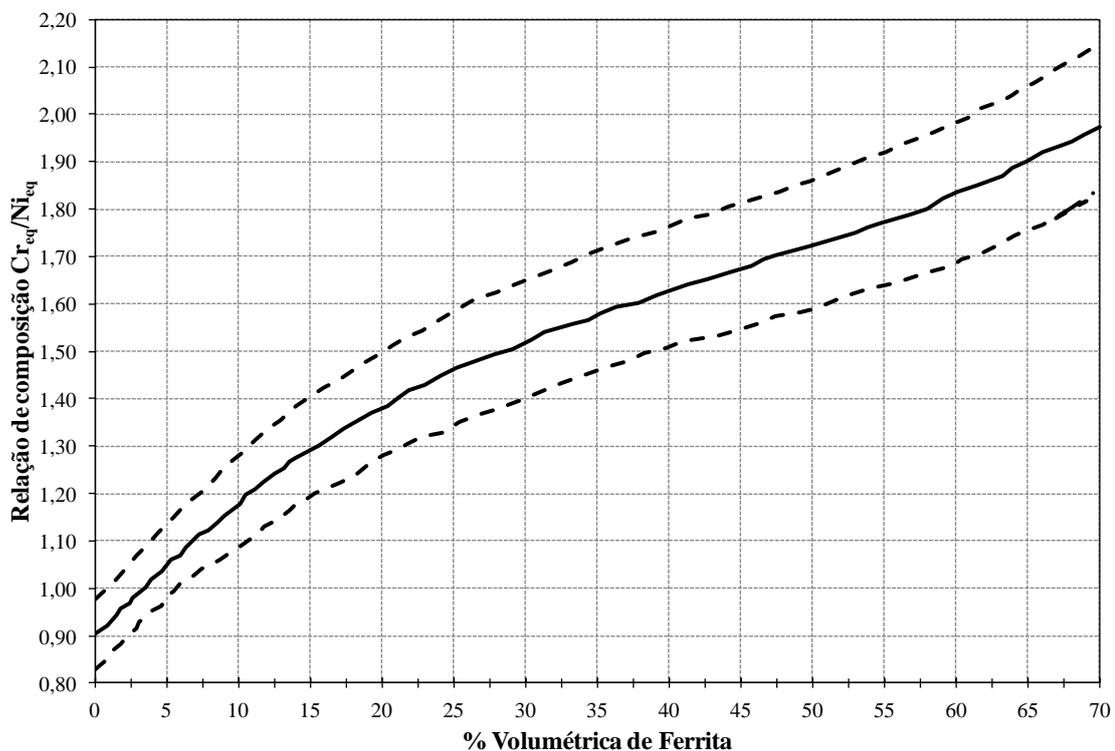


Figura 37 -Gráfico para estimar o teor de ferrita por meio da fórmula de Schoefer segundo norma ASTM 800/800M.

Fonte: Autor, adaptado de ASTM 800/800M.

Baseado nas diferentes fórmulas utilizadas para o cálculo do Cr_{eq} e Ni_{eq} , Tavares (2008) estudou influência da composição química e da espessura da peça fundida na quantidade e distribuição de ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos e utilizou diferentes métodos para o cálculo da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} . Este mesmo autor criou gráficos da porcentagem de ferrita em função da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} utilizando os dados empíricos obtidos e, através de fórmulas encontradas na literatura verificou qual destas apresentava a melhor tendência expressa pelo fator de correlação R^2 , sendo os resultados apresentados pelos gráficos das Figuras 38 a 44 e pela Tabela 15.

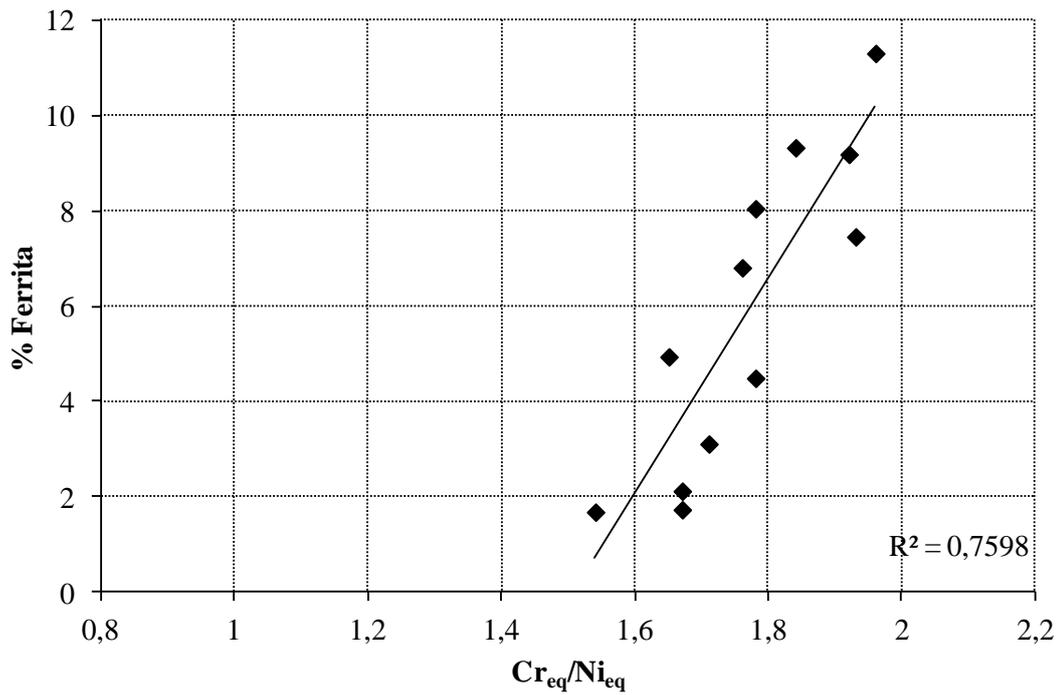


Figura 38 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Schaeffler e sua relação com a fração de ferrita presente.

Fonte: Autor, adaptado de TAVARES (2008).

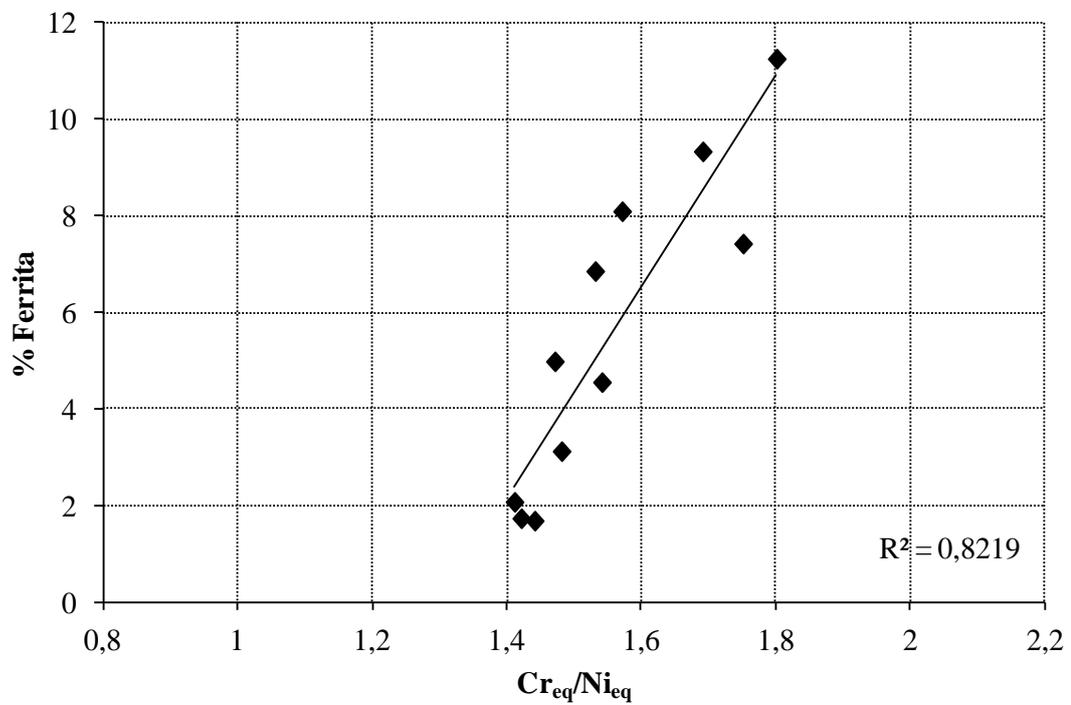


Figura 39 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo DeLong e sua relação com a fração de ferrita presente.

Fonte: Autor, adaptado de TAVARES (2008).

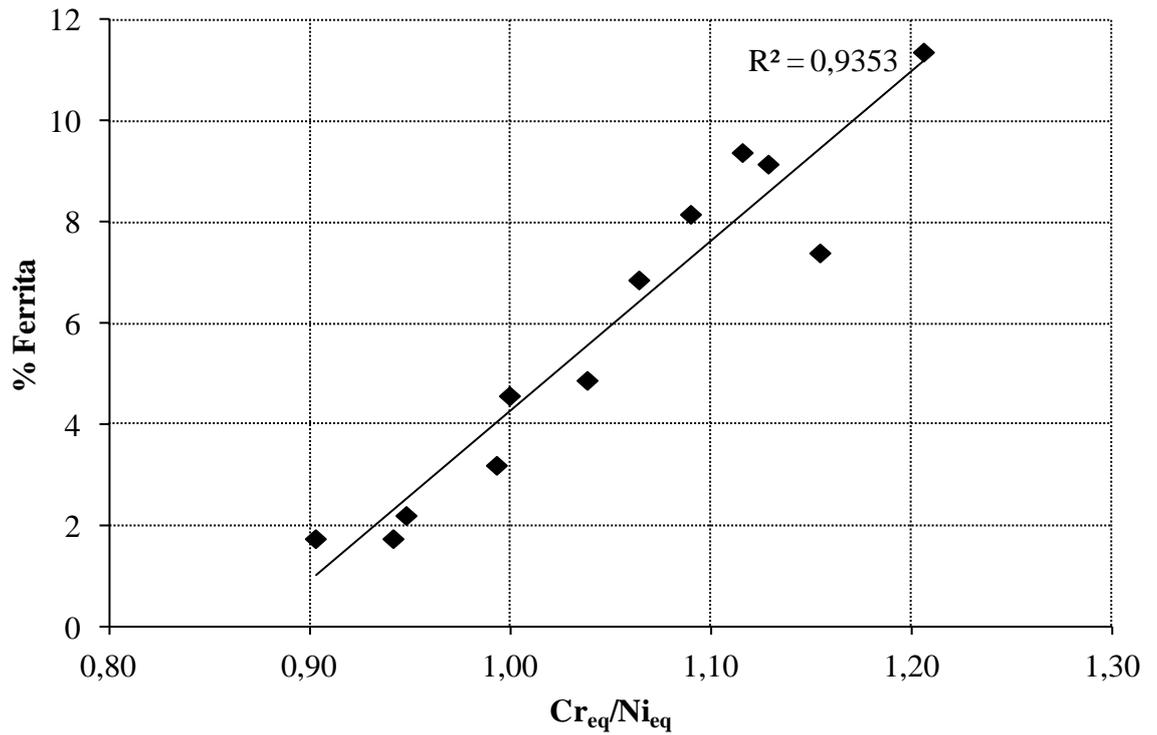


Figura 40 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Schoefer e sua relação com a fração de ferrita presente.

Fonte: Autor, adaptado de TAVARES (2008).

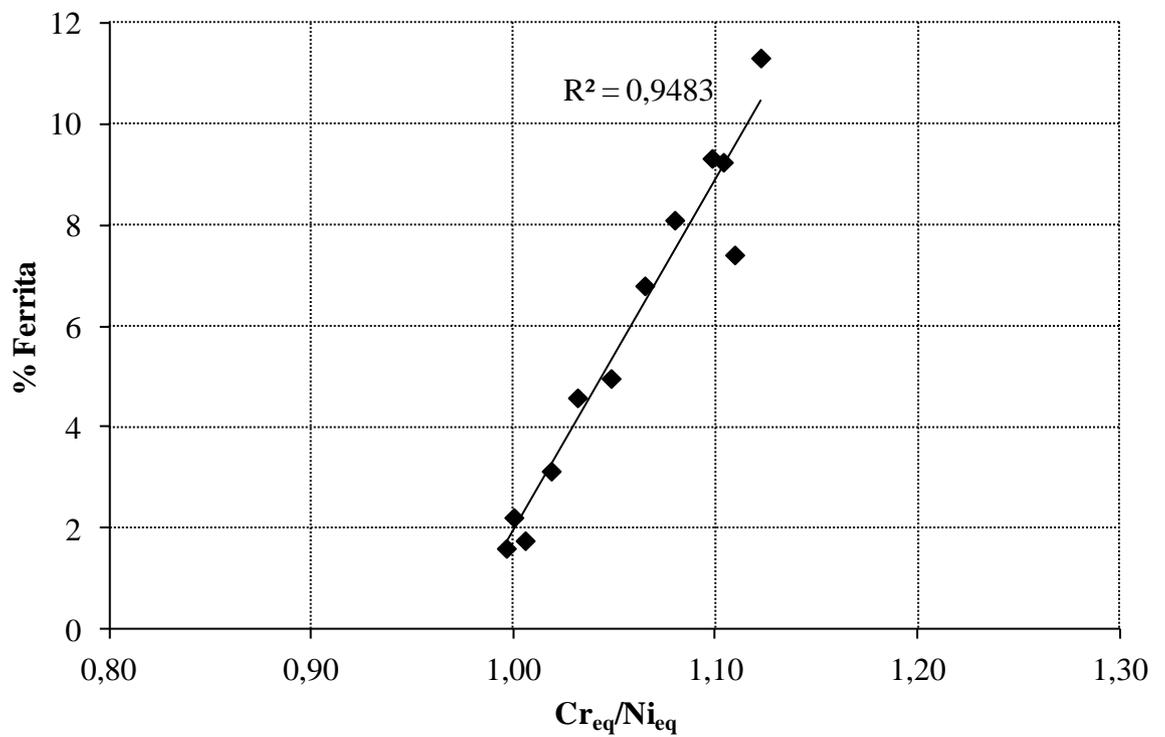


Figura 41 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Schneider e sua relação com a fração de ferrita presente.

Fonte: Autor, adaptado de TAVARES (2008).

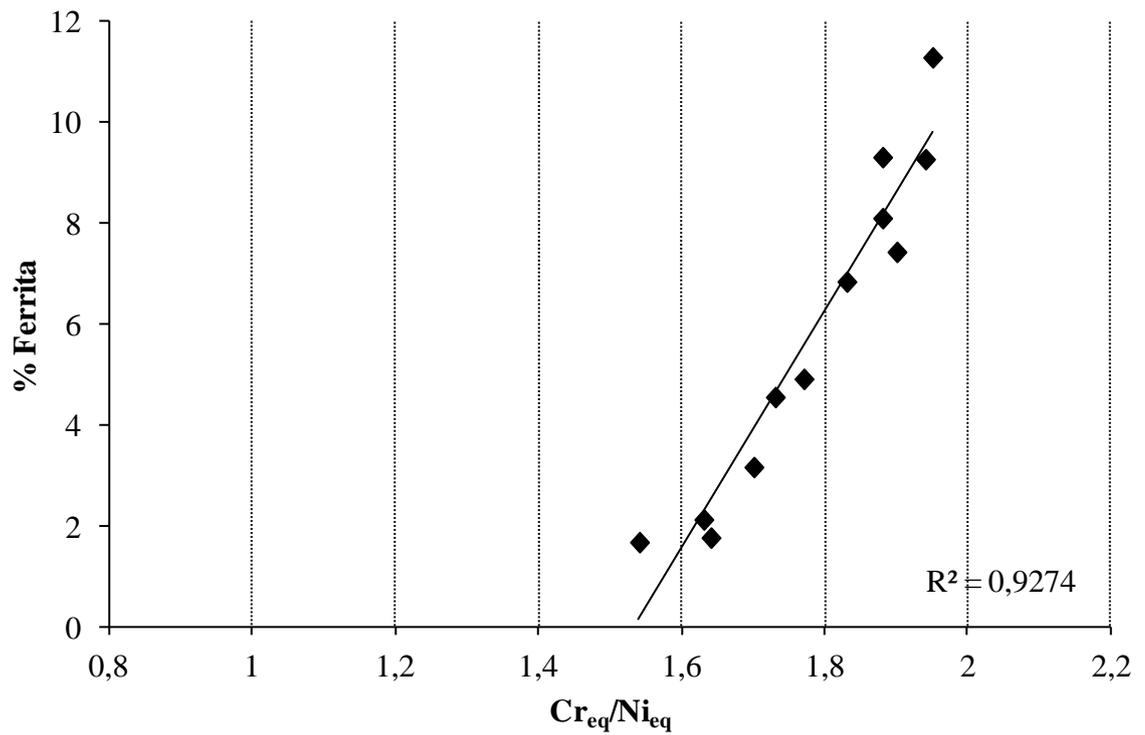


Figura 42 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Jerkontoret e sua relação com a fração de ferrita presente.

Fonte: Autor, adaptado de TAVARES (2008).

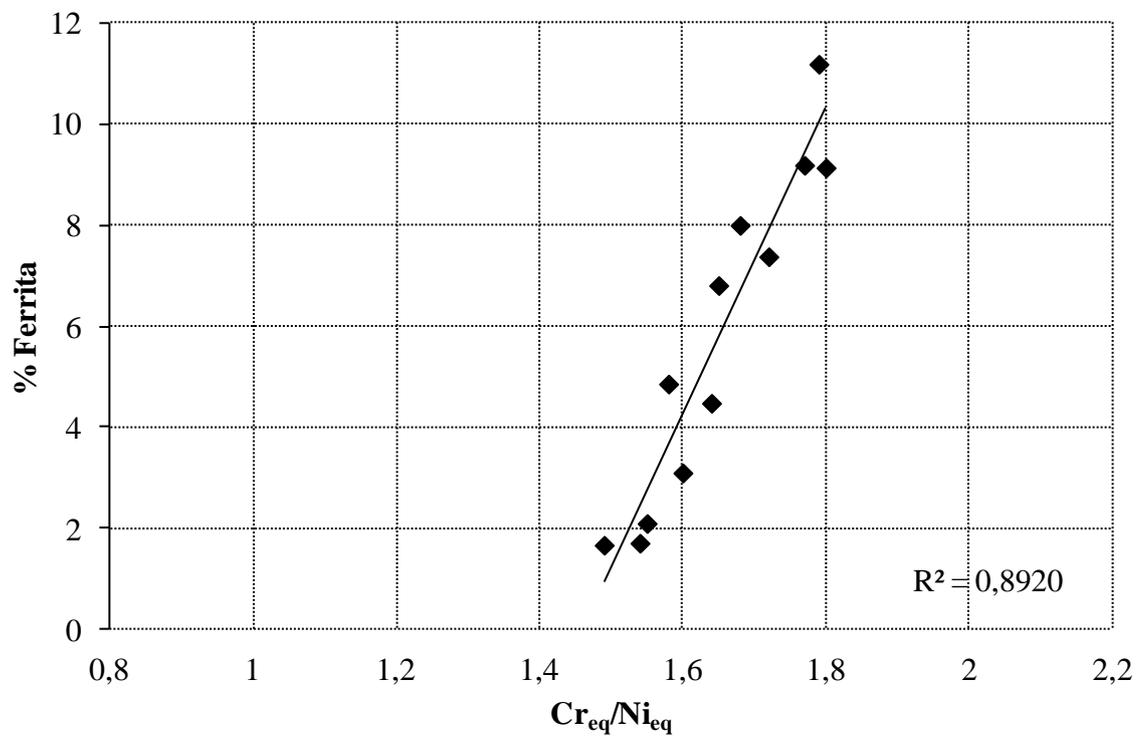


Figura 43 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Hammar e Svensson e sua relação com a fração de ferrita presente.

Fonte: Autor, adaptado de TAVARES (2008).

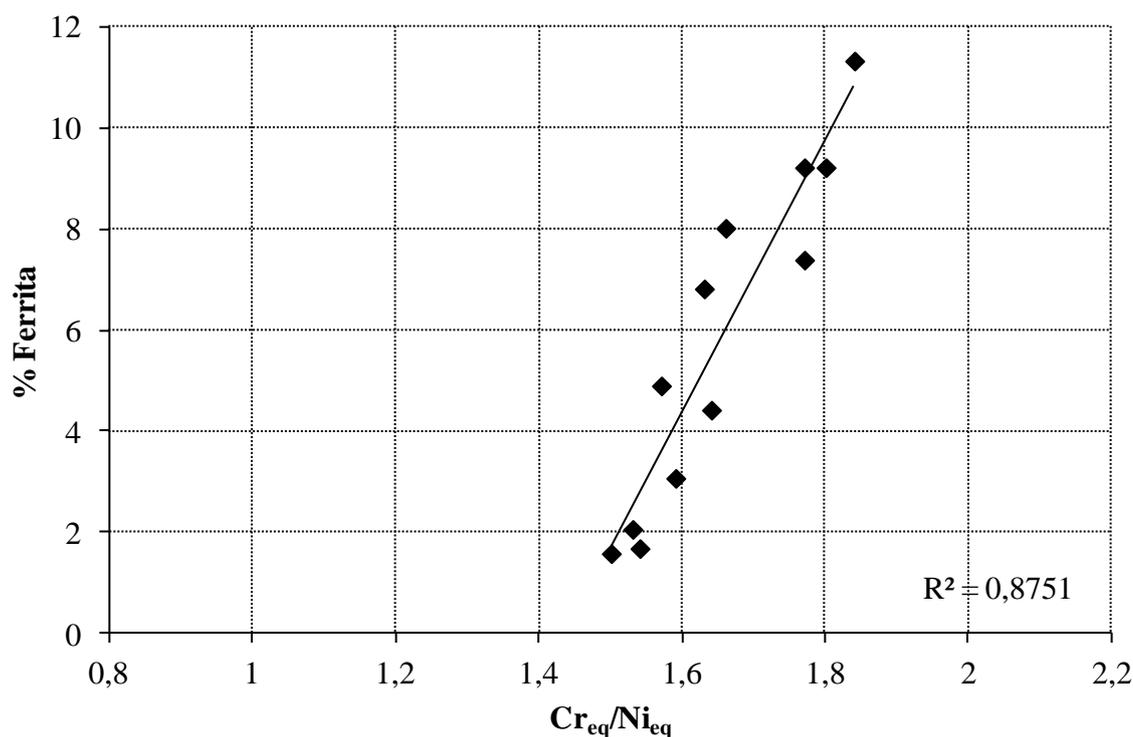


Figura 44 - Fator R-quadrado para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} calculadas segundo Hull e sua relação com a fração de ferrita presente.

Fonte: Autor, adaptado de TAVARES (2008).

Tabela 15 - Fórmulas utilizadas para o cálculo de Cr_{eq} e de Ni_{eq}

Fórmulas	R-Quadrado (R^2)
Schaeffler	0,7598
DeLong	0,8219
Schoefer	0,9353
Schneider	0,9483
Jernkontoret	0,9274
Hammar Svensson	0,8920
Hull	0,8751

Fonte: TAVARES (2008)

Notou-se que os fatores R^2 de Schoefer, Schneider e Jernkontoret são muito próximos conforme apresentado pelo gráfico da Figura 39 a 41, sendo estas duas aproximações as melhores para se estimar a fração de ferrita através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} . Porém, estas assertivas apresentadas por Tavares (2008) se referem aos aços inoxidáveis austeníticos por ele estudados.

No entanto, Martorano, Tavares e Padilha (2012) verificaram os menores erros relativos no cálculo do teor de ferrita através das equações (13) e (14) referentes à Siewert

(1988). Ressalta-se, no entanto, que o coeficiente $0,25 \times \%Cu$ foi introduzido na revisão do diagrama de Siewert originando o diagrama WRC-92 apresentando anteriormente pela Figura 9.

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1 \times \%Mo + 0,7 \times \%Nb \quad (13)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 35 \times \%C + 20 \times \%N + 0,25 \times \%Cu \quad (14)$$

Li Ping et.al (2009) estudaram o efeito do nitrogênio na microestrutura de aços inoxidáveis dúplex contendo 25 % Cr, 5-6 % Ni e 1-2 % Mo. Foram utilizados 15 kg de material fundidos em forno a vácuo adicionando uma liga Fe-59,4Cr-5,5N para obtenção de teores diferentes de nitrogênio. As amostras foram solubilizadas a 1050 °C por 1,5 h e resfriadas em água com posterior envelhecimento a 550 °C por 1,5 h resfriadas ao ar. Notou-se que o aumento do teor de nitrogênio provocava um forte aumento sobre o Ni_{eq} enquanto que o teor de Cr_{eq} permaneceu praticamente constante, conforme apresentado pela Tabela 16.

Tabela 16 - Fórmulas utilizadas para o cálculo de Cr_{eq} e de Ni_{eq}

Liga obtida (N)	Teor de N (fração mássica %)	Cr_{eq} (%)	Ni_{eq} (%)	Cr_{eq} / Ni_{eq}
N 1	0	29,63	7,16	4,14
N 2	0,143	28,795	12,085	2,38
N 3	0,289	29,029	15,84	1,83
N 4	0,485	28,505	23,085	1,23

FONTE: LI PING et. al (2009)

Posteriormente foi utilizado o diagrama de Schaeffler adaptado por Schneider estabelecendo-se o teor de ferrita em função dos valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} de acordo com a Figura 45.

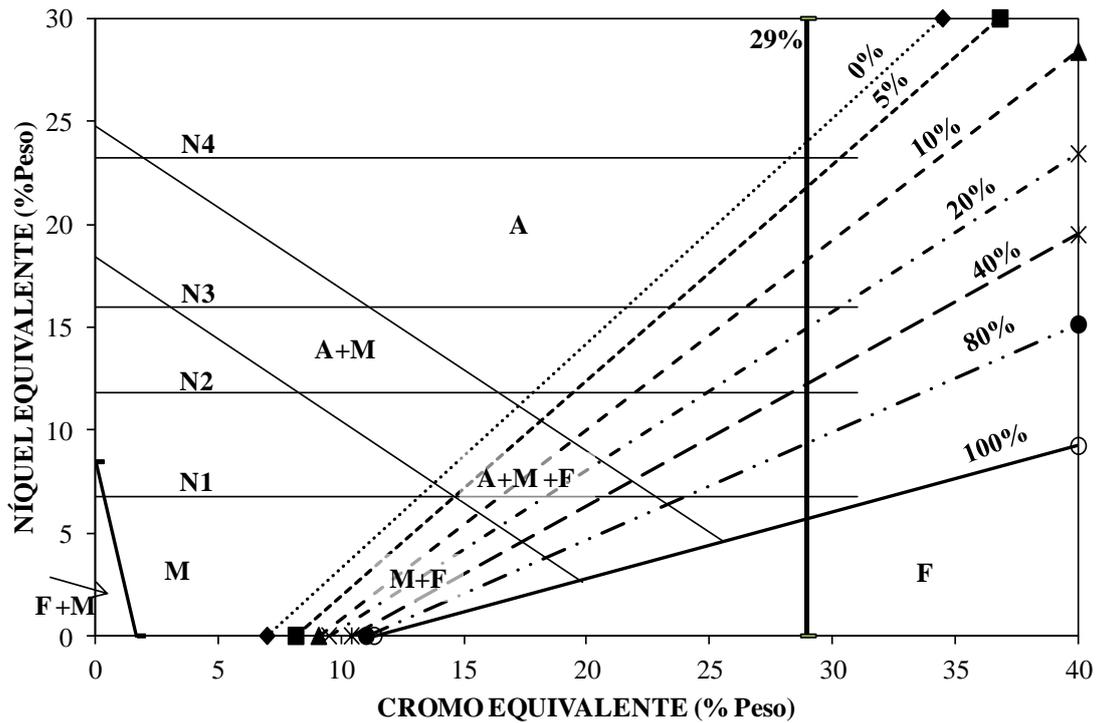


Figura 45 - Diagrama de Schaeffler adaptado por Schneider
 Fonte: Autor, adaptado de LI PING, et.al, (2009).

Baseado neste diagrama apresentado foi criado um gráfico que relacionou o teor de nitrogênio em função da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} e fração volumétrica de ferrita conforme apresentado pela Figura 46.

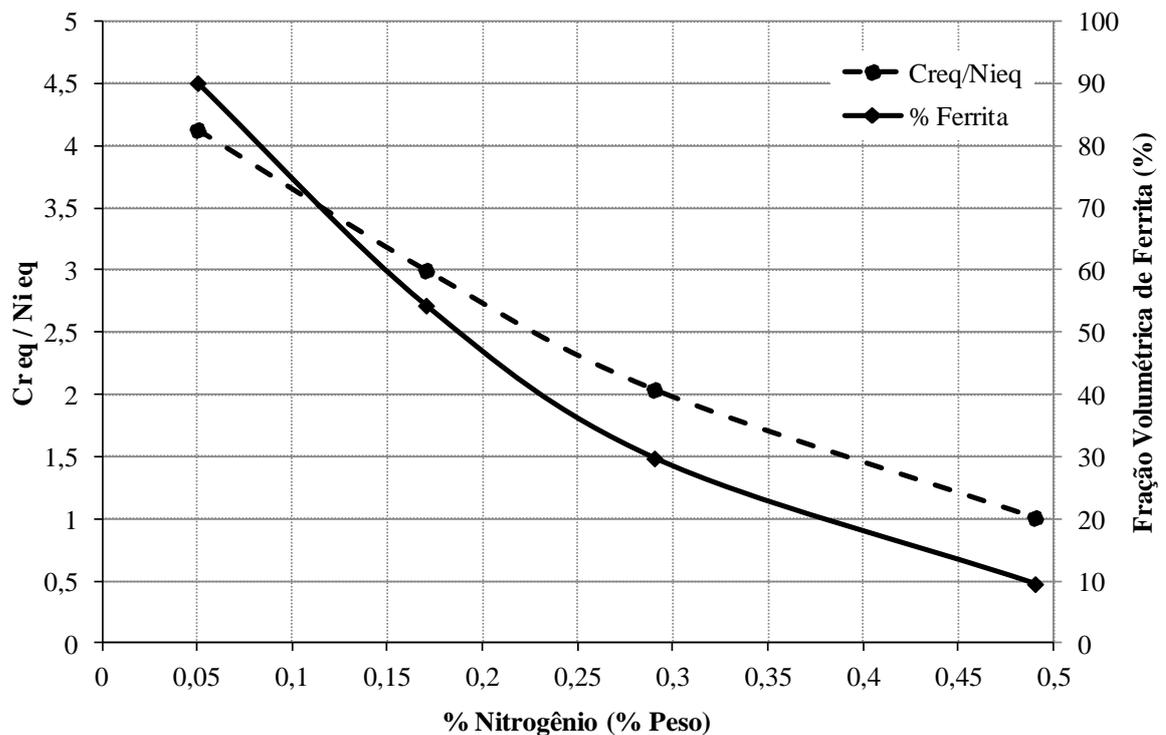


Figura 46 - Relação entre teor de nitrogênio em função da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} e fração volumétrica de ferrita
 Fonte: Autor adaptado de LI PING, et.al, (2009).

Logo, foi verificada a redução da fração volumétrica de ferrita bem como a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} em função do aumento do teor de nitrogênio.

Dentre as variações referentes ao modo de solidificação, o nitrogênio é outro elemento que pode alterar significativamente a microestrutura. PARK e LEE (2001) estudaram os efeitos ocasionados pela adição de nitrogênio sobre a estrutura bruta de fusão de aços dúplex. Com relação à microestrutura verificaram que o aumento do teor de nitrogênio diminui a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} induzindo uma diminuição da fração volumétrica da ferrita. Conseqüentemente, a variação do teor de nitrogênio influi diretamente no modo de solidificação originando diversas estruturas brutas de fusão. A Figura 47 (a) apresenta a microestrutura do aço inoxidável dúplex em estudo com 0,14% N com solidificação totalmente ferrítica seguida da transformação austenítica. No entanto, a Figura 47 (b), com teor de nitrogênio igual a 0,25% indica austenita grosseira ao longo dos contornos de grão ferríticos. Por fim, o aço dúplex contendo 0,37%N, Figura 47 (c), apresentou uma morfologia interdendrítica da austenita oriunda do modo de solidificação ferrita/austenita. Neste caso a solidificação inicia-se com a formação dendrítica da ferrita (δ) com segregação de Ni e N para o líquido residual que finalmente solidifica em fase austenita (γ).

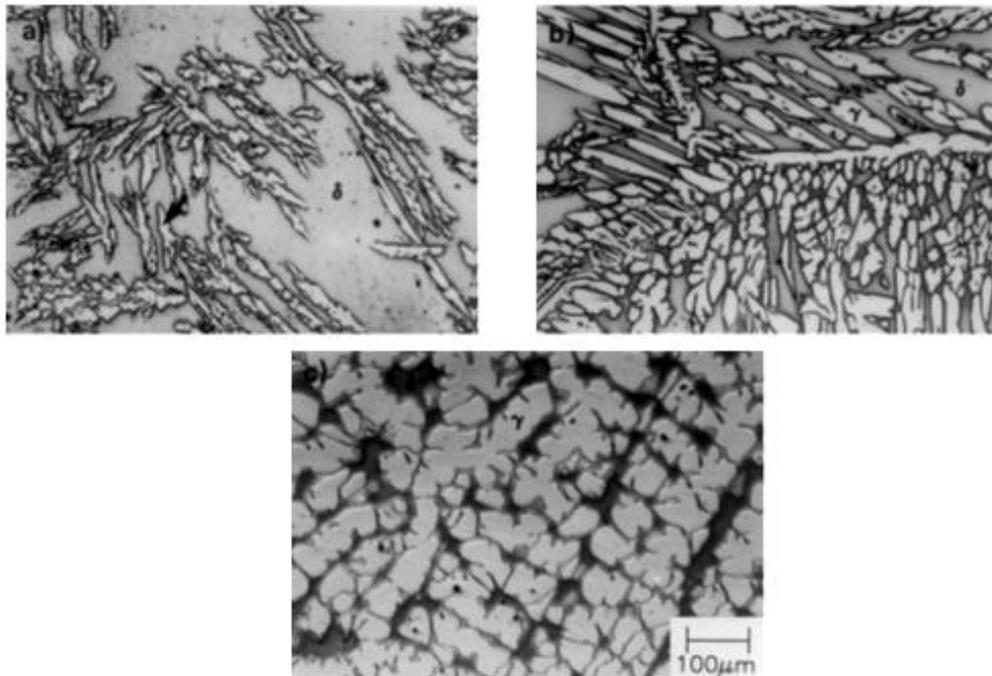


Figura 47 - Estruturas brutas de fusão do aço inoxidável dúplex 25%Cr-7%Ni-1,5%Mo-3%W-xN com diferentes teores de nitrogênio; (a) 0,14%N, (b) 0,25%N, (c) 0,37%N.

Fonte: PARK e LEE, 2001.

Além disso, foi observado que em baixos teores de nitrogênio (0,14%) a precipitação da fase sigma (σ) concentrou-se nos contornos de grão enquanto que o aumento do teor de nitrogênio para 0,37 % a precipitação foi ocasionada na maioria da região ferrítica circundada por grandes quantidades de fase austenítica.

2.7.3 Curvas de Resfriamento

Carlson e Beckermann (2012) determinaram a fração de sólido em função da temperatura e calor latente utilizando experimentos de fundição para possíveis ajustes em banco de dados utilizados para simulações pelo programa IDS (IDS DOS v2.0.0) desenvolvido por Miettinen, Miettinen e Louhenkilpi (1994). Este software é utilizado apenas para aços possuindo um módulo de solidificação interdendrítica, além de gerar curvas de transporte (condutividade térmica e viscosidade) que podem ser importadas posteriormente para um software de simulação de fundição. Outro aspecto interessante deste software citado pelos autores é a consideração do cálculo de difusão transiente do sólido dentro da fase em escala microestrutural.

Além de ligas de níquel foram utilizados aços austeníticos (CN3MN) e dúplex (CD3MN e CD4MCuN). Para isto foi utilizado um modelo de fundição conforme apresentado pela Figura 48 juntamente com um sistema de aquisição de temperaturas. Os termopares do tipo K e B (Pt-6%Rh/Pt-30%Rh) foram conectados ao sistema de aquisição PersonalDaq/3005 com interface para o software DASyLab.

Para o aço inoxidável austenítico CD3MN foi verificado um modo de solidificação austenítico (Modo A) e com ocorrência de fase sólida secundária, Figura 49, observada por um desvio mínimo na curva de resfriamento entre a fase líquida (*liquidus*) e sólida (*solidus*) que, segundo estes mesmos autores pode indicar a formação de carbonetos. Para os aços dúplex CD3MN e CD4MCuN notou-se um modo de solidificação ferrítico (Modo F) e somente abaixo da temperatura *solidus* ocorre transformação no estado sólido para austenita. Este resultado converge para o modo de solidificação típico de aços dúplex, modo F, conforme relatado por Pohl, Storz e Glogowski (2007). O calor latente liberado com o início da transformação da ferrita em austenita gera uma recalescência e ocasiona um ponto de inflexão nas curvas de resfriamento conforme observado nas Figuras 50 e 51. No entanto, o final desta transformação é sutil o suficiente para que ela não seja detectada com um nível de confiabilidade nas curvas de resfriamento (CARLSON, BECKERMANN, 2012).

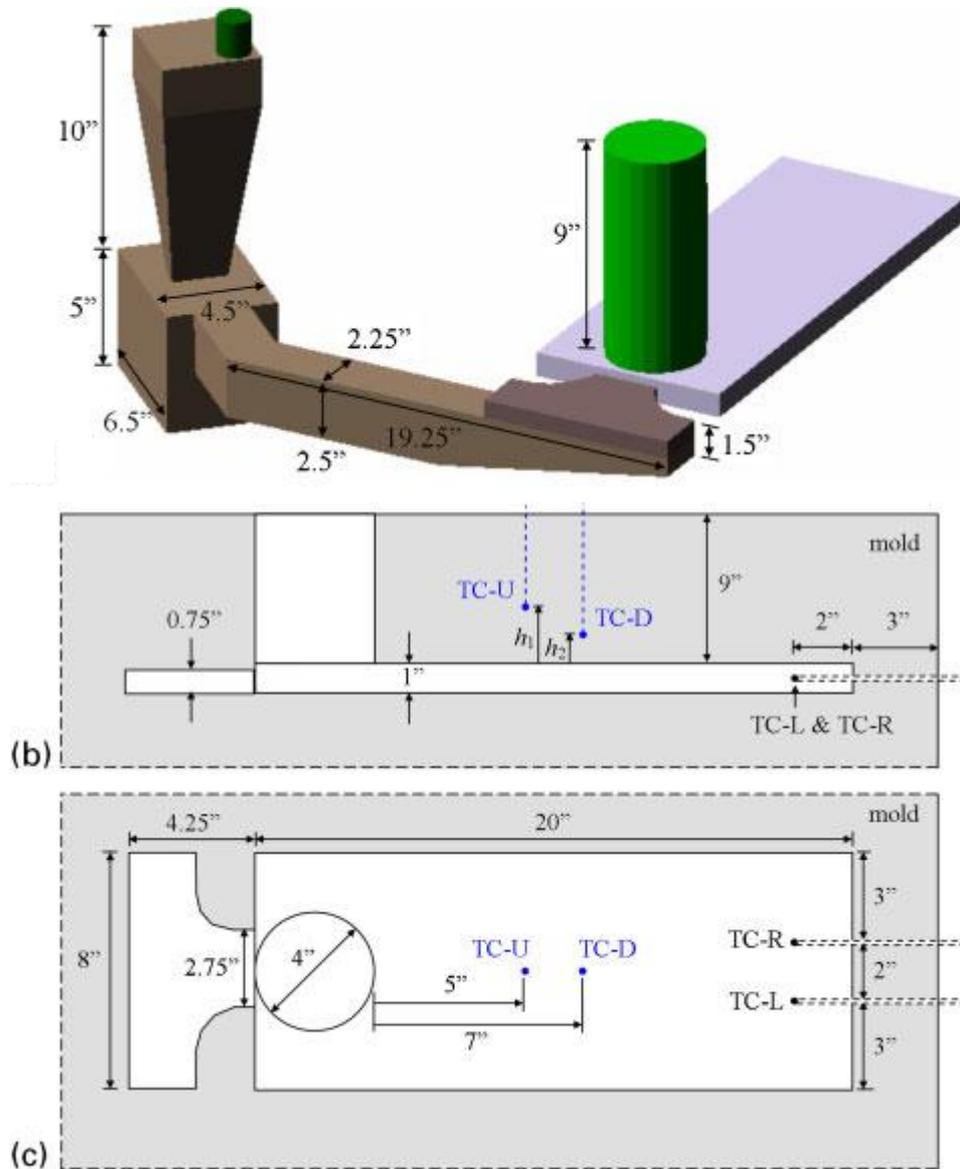


Figura 48 - Conjunto do sistema para fundição utilizado por Carlson e Beckermann.
 Fonte: CARLSON e BECKERMANN (2012).

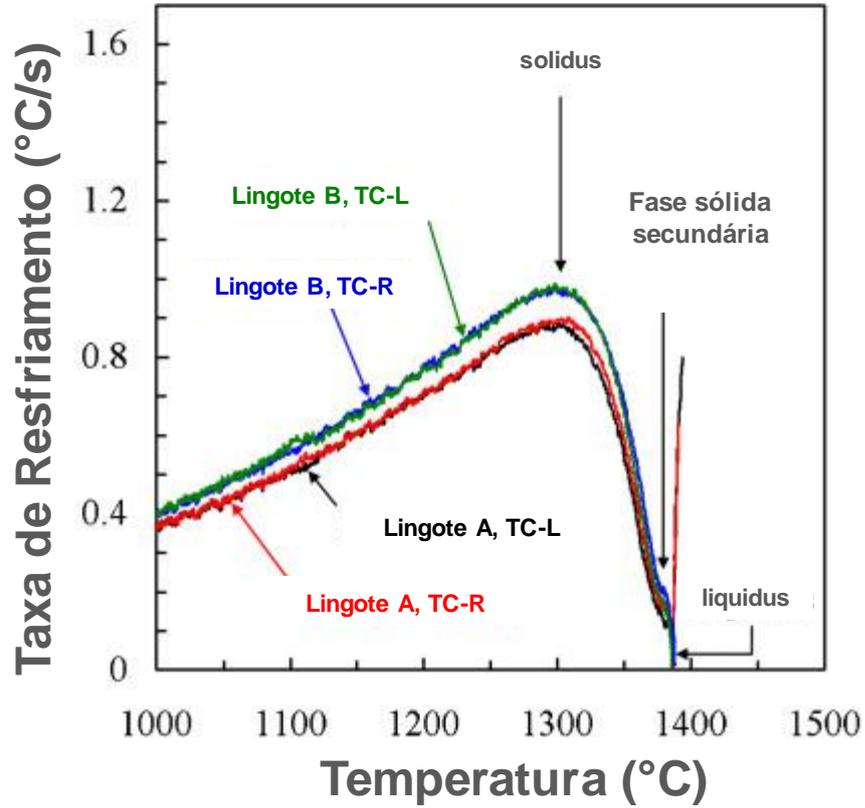


Figura 49 - Curva de resfriamento para o aço dúplex CN3MN.
 Fonte: Autor, adaptado de CARLSON e BECKERMANN (2012).

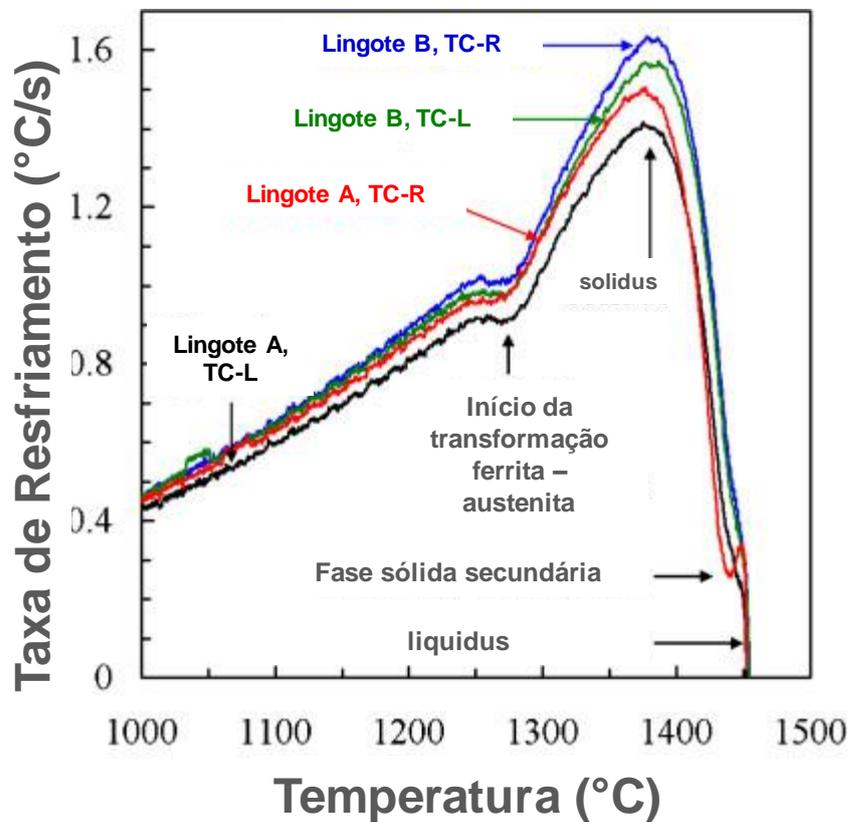


Figura 50 - Curva de resfriamento para o aço dúplex CD3MN.
 Fonte: Autor, adaptado de CARLSON e BECKERMANN (2012).

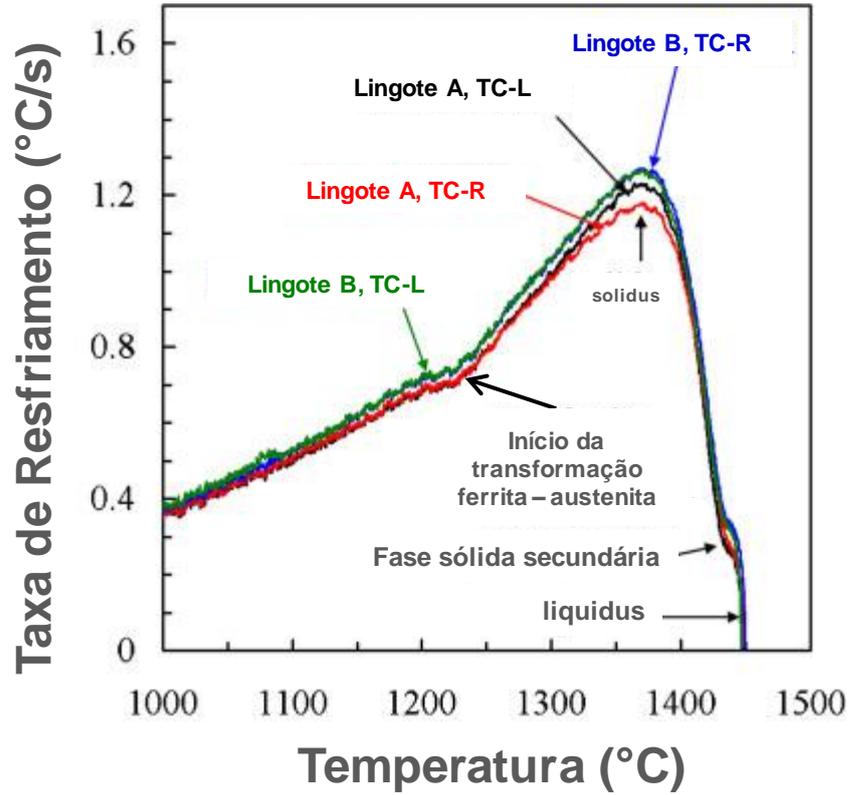
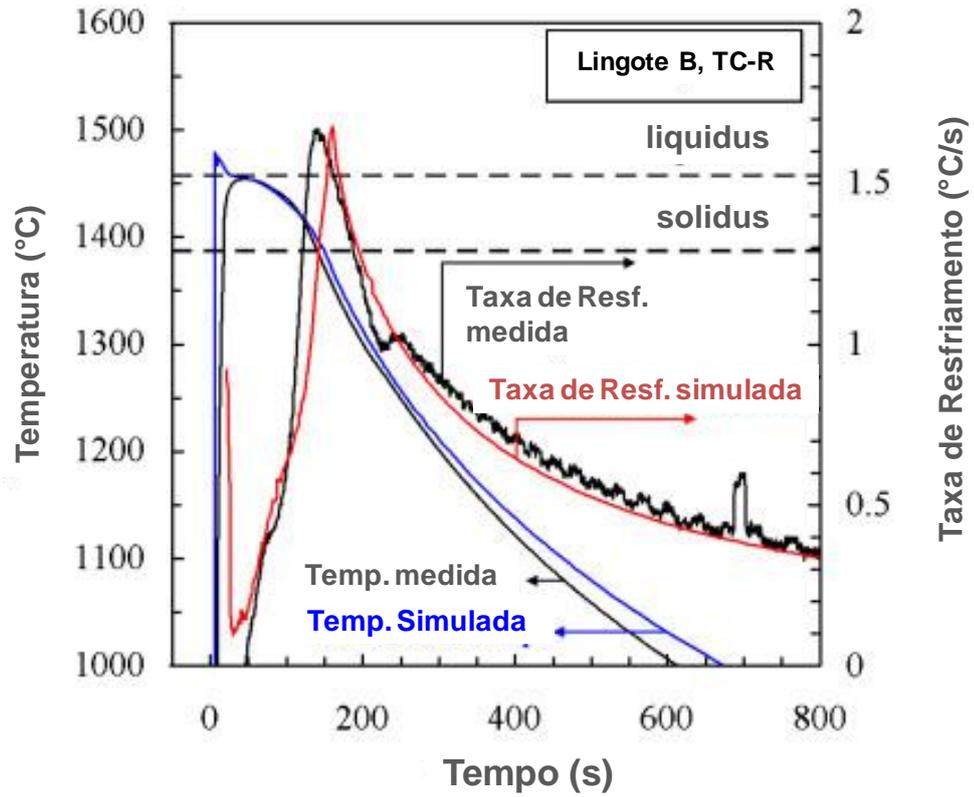
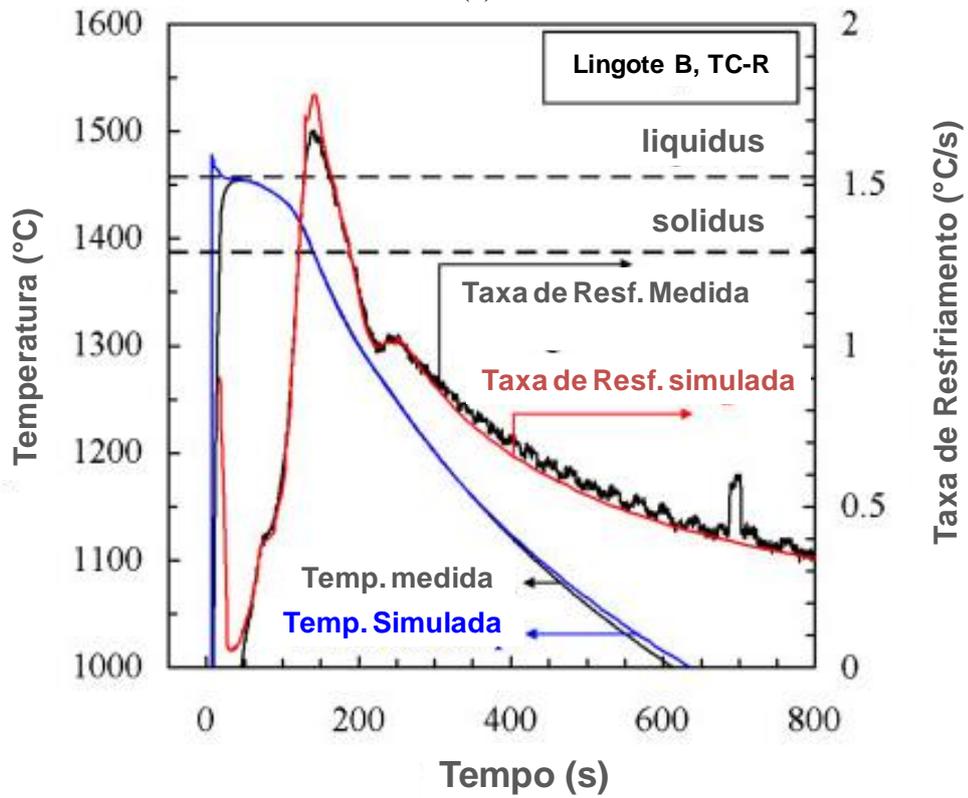


Figura 51 -Curva de resfriamento para o aço dúplex CD4MCuN.
 Fonte: Autor, adaptado de CARLSON e BECKERMANN (2012).

Por fim foram comparadas as curvas de temperaturas e taxas de resfriamento simuladas e medidas empiricamente utilizando primeiramente o banco de dados padrão e posteriormente após modificações no mesmo. A Figura 52 (a) e (b), apresenta esta comparação para o aço dúplex CD3MN partindo-se de uma temperatura de vazamento correspondente a 1504 °C.



(a)



(b)

Figura 52 - Comparação das curvas de temperaturas e taxas de resfriamento simuladas e medidas empiricamente para o aço CD3MN, (a) utilizando primeiramente o banco de dados padrão, (b) após modificações do banco de dados.

Fonte: Autor, adaptado de CARLSON e BECKERMANN (2012).

Com isso, Carlson e Beckermann (2012) obtiveram os seguintes resultados apresentados pela Tabela 17 para os aços dúplex:

Tabela 17 - Temperaturas correspondentes aos fenômenos da solidificação para os aços CN3MN (austenítico) e CD3MN / CD4MCuN (dúplex).

Material	Evento	Temperatura (°C)
CN3MN	T_{liquidus}	1387 ± 1
	$T_{\text{fase secundária}}$	1380 ± 2
	T_{solidus}	1300 ± 5
CD3MN	T_{liquidus}	1455 ± 2
	$T_{\text{fase secundária}}$	1447 ± 3
	T_{solidus}	1385 ± 3
	$T_{\text{transformação ferrita em austenita}}$	1276 ± 3
CD4MCuN	T_{liquidus}	1450 ± 3
	$T_{\text{fase secundária}}$	1437 ± 4
	T_{solidus}	1368 ± 3
	$T_{\text{transformação ferrita em austenita}}$	1223 ± 2

Fonte: Autor, adaptado de CARLSON e BECKERMANN (2012).

Além da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , ou seja, o efeito da composição química, a velocidade de solidificação também deve ser considerada no modo de solidificação. SUUTALA (1983) estudou os efeitos das condições de solidificação que influenciam o modo de solidificação em aços inoxidáveis austeníticos. Relacionou-se, portanto, a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} proposta por HAMMAR e SVENSSON correspondente ao modo de solidificação sob diversas condições de resfriamento demonstrando as regiões de transição na solidificação primária de austenita para ferrita conforme apresentado pelo gráfico da Figura 53.

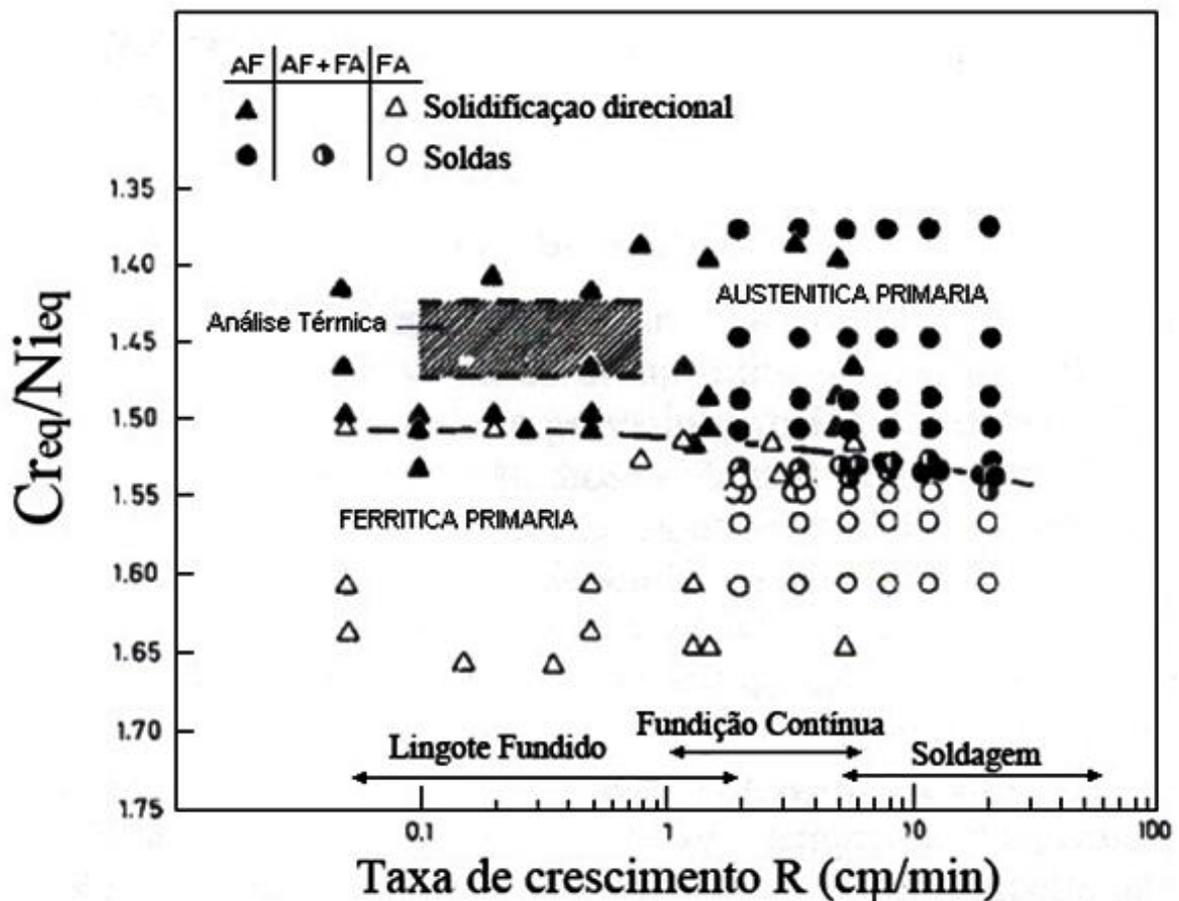


Figura 53 - Efeito da taxa de crescimento associada à relação Cr_{eq}/Ni_{eq} no modo de solidificação de aços inoxidáveis austeníticos. A região hachurada corresponde a uma região em que ocorreu formação simultânea de ferrita e austenita.

Fonte: Autor, adaptado de SUUTALA, 1983.

Verificou-se que em peças fundidas, em que o gradiente térmico (G) é baixo em comparação ao processo de soldagem, que essa transição se dá a uma relação Cr_{eq}/Ni_{eq} entre 1,43 e 1,50. Na fundição contínua essa relação fica em torno de 1,50. Por fim, na soldagem com processos a arco, ou seja, gradiente térmico e velocidade de solidificação elevados a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} situou-se entre 1,50 e 1,55. Conclui-se que para maiores velocidades de solidificação existe a tendência de ocorrer a formação de austenita como fase primária e, portanto, modo de solidificação tipo “A”.

No entanto, FREDRIKSSON (1972) havia concluído que o aumento da velocidade de solidificação favorece primeiramente a formação de ferrita. A justificativa para tal discrepância com os resultados apresentada por SUUTALA (1983) consiste no fato de que FREDRIKSSON (1972) utilizou taxas de crescimento (R) muito baixas, da ordem de 0,05 cm/min, com um alto gradiente térmico correspondente a 100°C/min, resultando numa relação G/R igual a 2000°C/min que significa ausência de crescimento dendrítico como forma

de crescimento. Ressalta-se que a relação G/R influencia na morfologia de crescimento enquanto que o produto G.R (velocidade de resfriamento) determina o espaçamento dos braços dendríticos secundários.

2.8 O efeito do nióbio (Nb) nos aços inoxidáveis dúplex

O nióbio (Nb) é um elemento de liga fortemente ferritizante. Este efeito é reforçado pela acentuada tendência de se combinar a elementos austenitizantes como carbono (C) e nitrogênio (N) retirando-os da matriz originando precipitados como NbC ou NbN, ambos de estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) com parâmetro de rede correspondente a 4,46 Å e 4,38 Å, respectivamente. Além disso, estes precipitados podem ser solúveis entre si originando a fase Z ou carbonitreto de nióbio (Nb(CN)) que também pode ser originado do Nb₄C₃ por meio do preenchimento de lacunas intersticiais com nitrogênio (KEOWN e PICKERING, 1981). O carboneto de nióbio (NbC) surge na solidificação como um eutético juntamente com a austenita após a solidificação das dendritas primárias de austenita (em aços cujo modo de solidificação seja A ou AF) enquanto que o nitreto de nióbio (NbN) origina a partir do líquido na forma de pequenos cubóides (KEOWN e PICKERING, 1981).

O estudo sobre os efeitos da adição de nióbio em aços inoxidáveis dúplex parece ser limitado (DULIEU, 2001). Rossiti e Rollo (2000) apud Dulieu (2001) verificaram que a adição de 0,5% Nb em um aço inoxidável dúplex de composição correspondente a 26%Cr-6%Ni-3%Mo-3%Cu-0,2%N resultou em um alto teor de ferrita (69,2%) após tratamento de solubilização na temperatura de 1120°C / 30 min / resfriamento em água. O nióbio estabiliza a ferrita e, portanto, o aumento do teor de Nb amplia o campo de estabilidade da ferrita (α) reduzindo o intervalo $\alpha + \gamma$.

Itman *et al* (2013) e Itman *et al* (2014) estudaram o efeito do nióbio na transformação de fase e na resistência à corrosão do aço inoxidável dúplex SEW 410 Nr.14517 com teores de 0% Nb 0,2 %Nb e 0,5%Nb, respectivamente, conforme composição química apresentada pela Tabela 18. Foi utilizado um forno de indução com sistema de desgaseificação a vácuo com capacidade de 1000 kg. O metal líquido foi vazado em moldes de areia aglomerada com resina fenólica-uretânica e posteriormente o bloco fundido foi solubilizado a 1050 °C por 1 h.

Tabela 18 - Composição química do aço dúplex SEW 410 Nr.14517 estudado.

	C_{máx}	Cr	Ni	Mo	Cu	Mn_{máx}	Si_{máx}	N	P_{máx}	S_{máx}	Nb
SEW 410 Nominal	0,03	24 26,5	5 7	2,5 3,5	2,8 3,5	2	1	0,12 0,25	0,03	0,02	-
SEW 0 %Nb	0,03	26	6,4	3,2	3	1,5	0,8	0,22	0,03	0,01	-
SEW 0,2 %Nb	0,03	26	6,5	3,2	2,9	1,3	0,7	0,21	0,03	0,01	0,2
SEW 0,5 %Nb	0,03	26	6,3	3,2	3	1,4	0,8	0,21	0,03	0,01	0,5

Fonte: ITMAN et al (2014).

Foi identificada uma microestrutura composta por grãos alongados de austenita na matriz ferrítica na condição solubilizada a 1050°C / 1h conforme apresentado pelas Figuras 54, 56 e 58, independente do valor de nióbio adicionado. A ocorrência de fase sigma (σ) se deu nas amostras envelhecidas a 850°C / 15 min sem adição de Nb e com 0,2%Nb (Figuras 55 e 57) e na amostra envelhecida a 850°C / 1 h com adição de 0,5 %Nb (Figura 60). Para o teor de 0,5% Nb foi identificado o surgimento de fase Laves conforme observado nas Figuras 59 e 60, sendo esta fase composta principalmente por ferro (Fe), nióbio (Nb) e cromo (Cr) possuindo uma ação prejudicial sob o efeito alfa-gênico do nióbio no aço SEW 410. Uma das hipóteses apresentadas por Itman *et al* (2014) é o fato que a redução de cromo (Cr) próximo a fase Laves torna a matriz ferrítica instável e favorece a transformação de ferrita (α) em austenita (γ). Conseqüentemente a maior fração volumétrica de sigma (σ) é justificada no aço contendo 0,5% Nb face ao aço contendo 0,2% Nb após envelhecimento a 850 °C, uma vez que a fase Laves promove a redução de cromo (Cr) na matriz fazendo com que a resistência à corrosão por pite diminua (Itman *et al*, 2014).

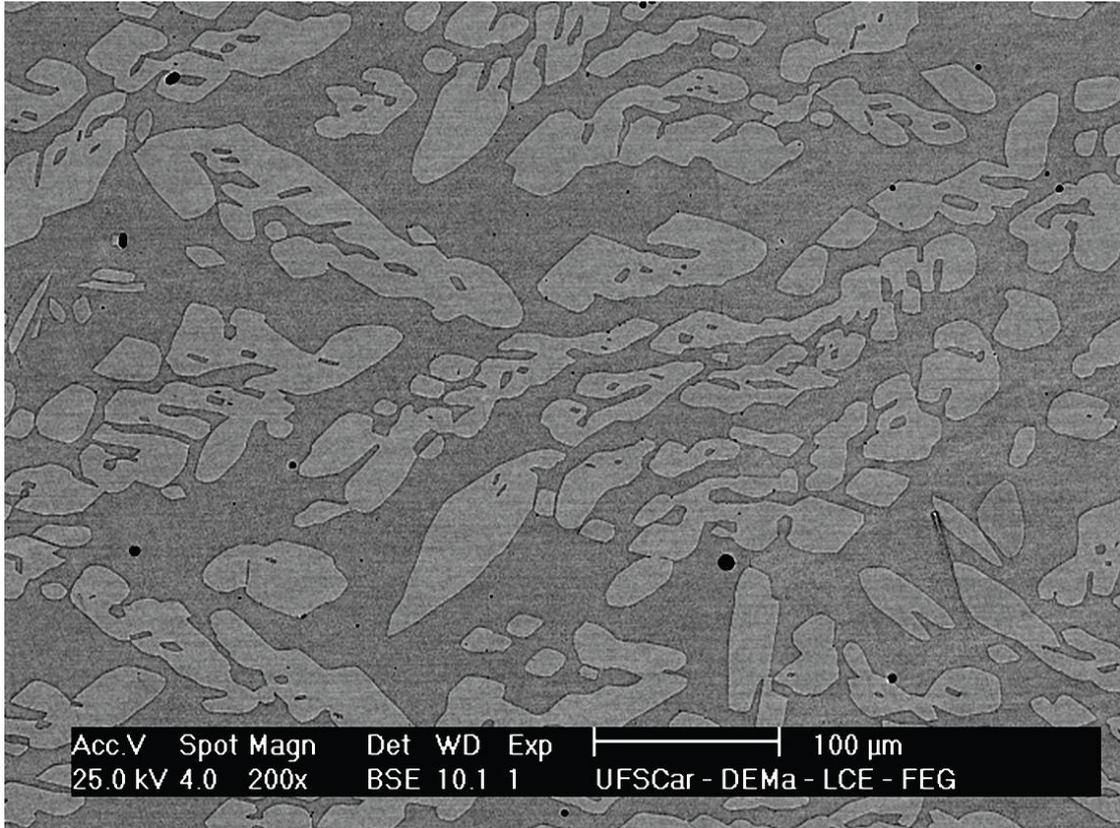


Figura 54 - Aço SEW 410 Nr. 14517 sem adição de nióbio – Solubilizado 1050°C/1h. Matriz ferrítica com grãos alongados de austenita.
Fonte: ITMAN (2013).

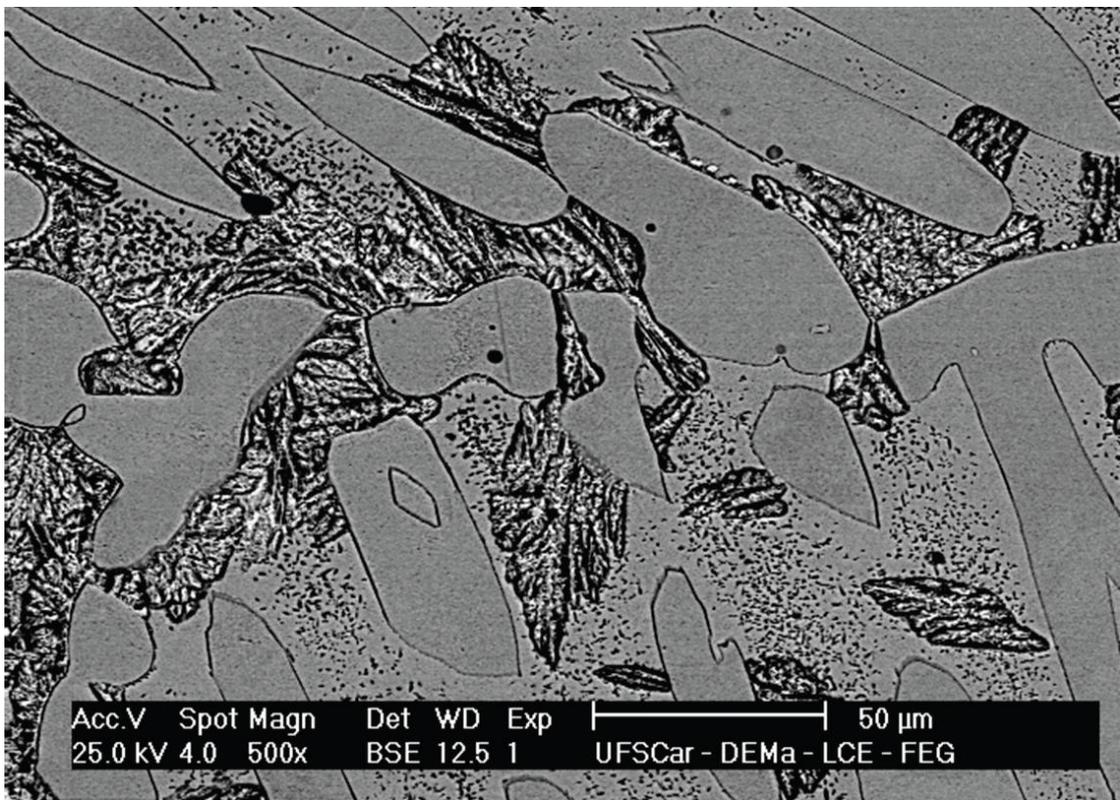


Figura 55 - Aço SEW 410 Nr. 14517 sem adição de nióbio – Envelhecido 850 °C/15minutos. Ocorrência de fase σ .
Fonte: ITMAN (2013).

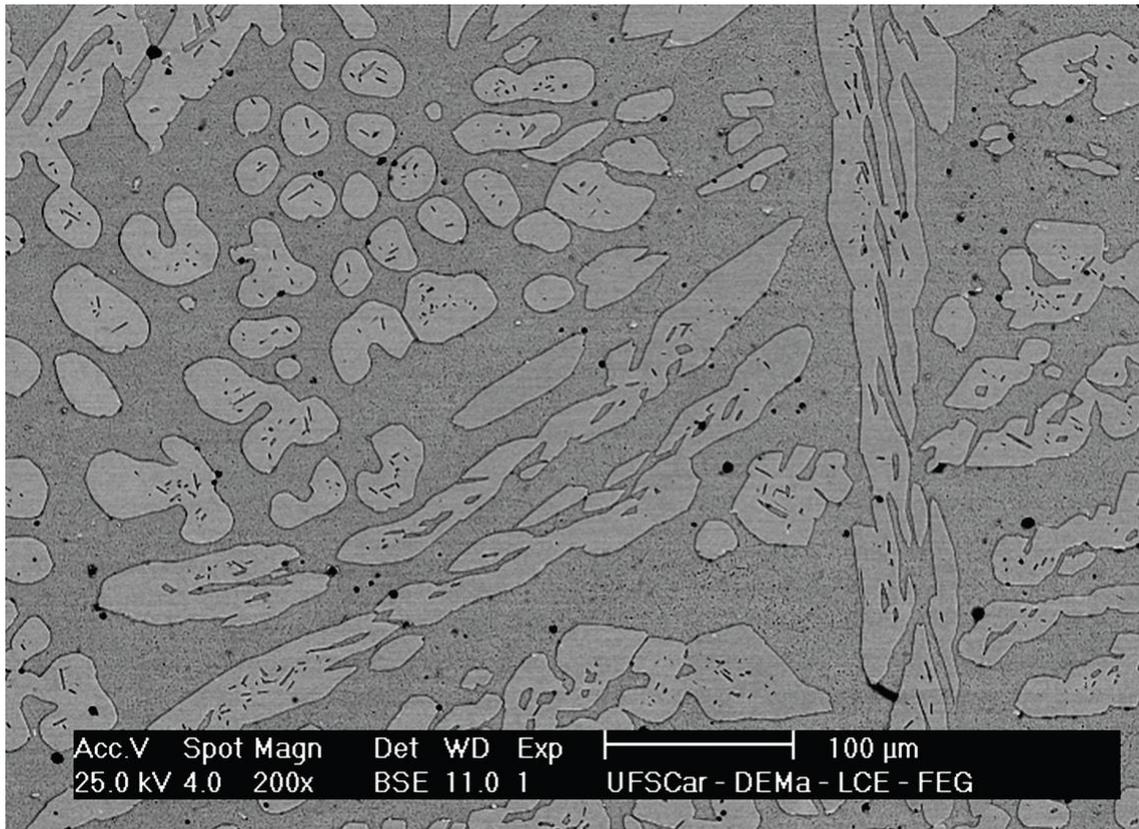


Figura 56 -Aço SEW 410 Nr. 14517 com 0,2% Nb – Solubilizado 1050°C/1h. Matriz ferrítica com grãos alongados de austenita.
 Fonte: ITMAN (2013).

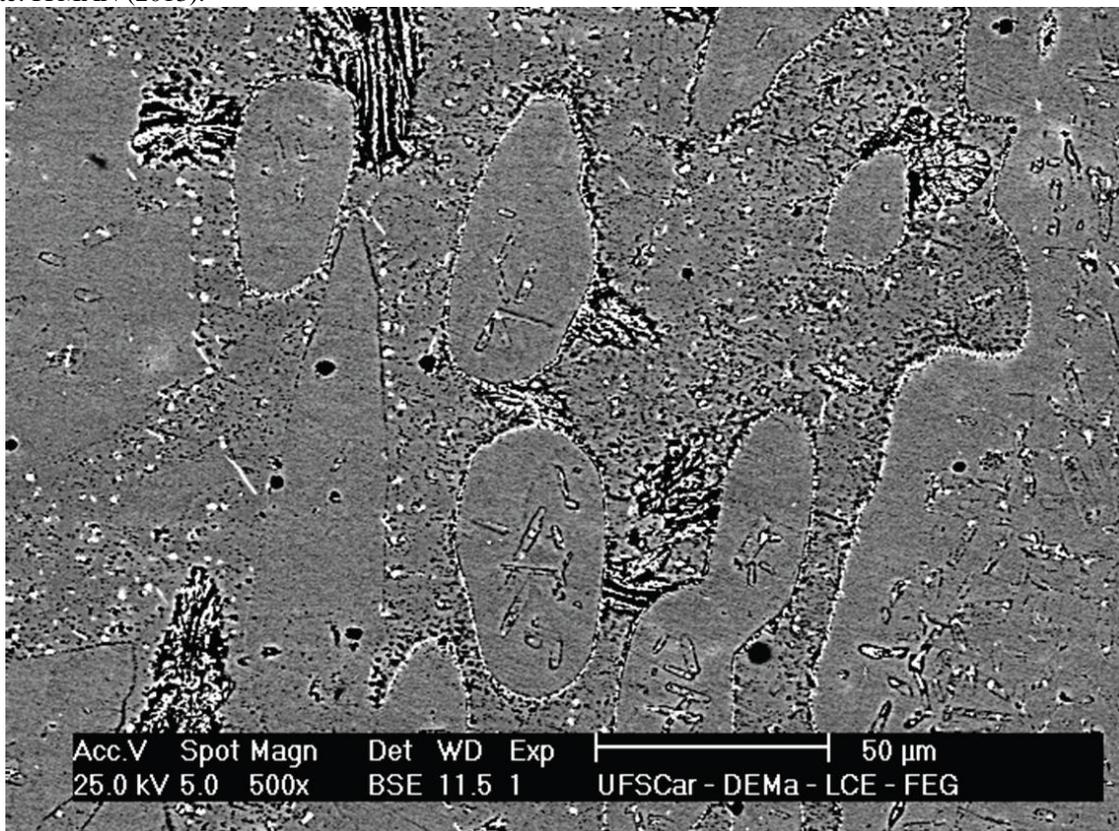


Figura 57 - Aço SEW 410 Nr. 14517 com 0,2% Nb – Envelhecido 850 °C/15minutos. Ocorrência de fase σ .
 Fonte: ITMAN (2013).

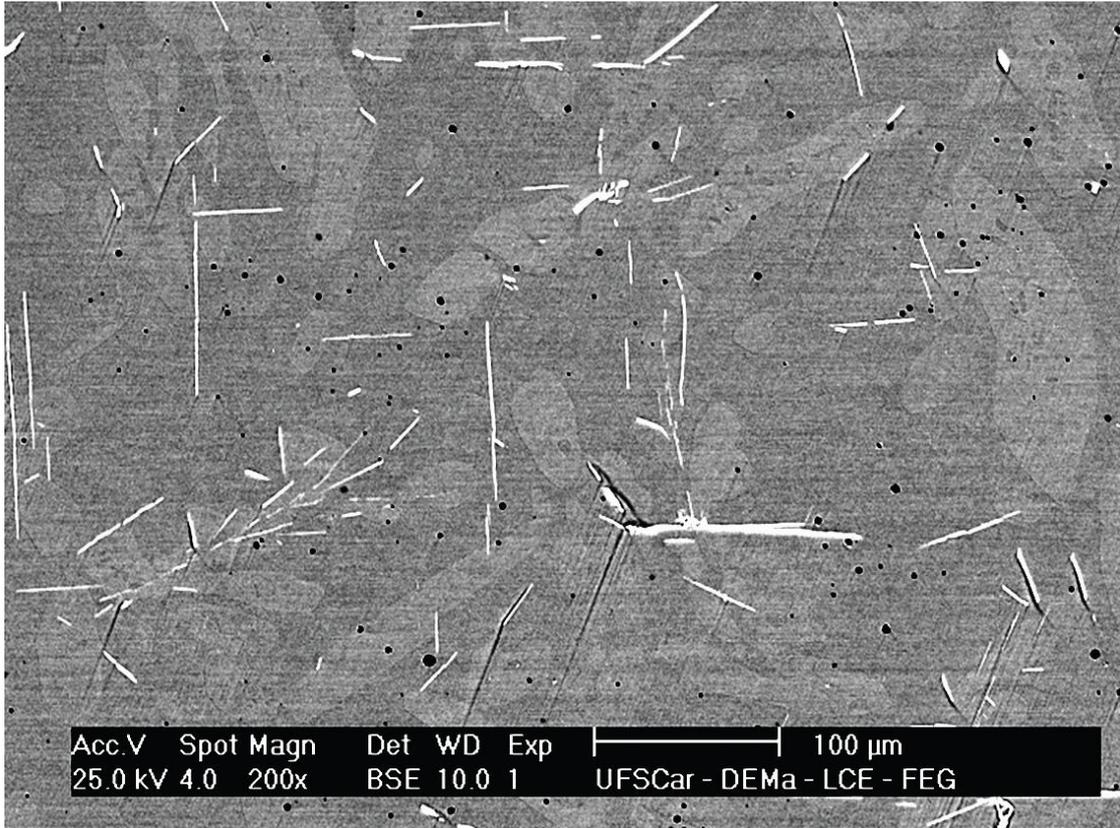


Figura 58 - Aço SEW 410 Nr. 14517 com 0,5% Nb – Solubilizado 1050°C/1h. Fase Laves na forma de agulhas.
Fonte: ITMAN (2013).



Figura 59 - Aço SEW 410 Nr. 14517 com 0,5% Nb – Envelhecido 850 °C/1h. Fase Laves na forma de agulhas com formação de fase σ .
Fonte: ITMAN (2013).

Dois amostras foram analisadas em espectrômetro de emissão óptica e posteriormente envelhecidas a 850 °C por 15, 30 e 60 minutos e resfriadas ao ar possibilitando identificar a relação da fração de ferrita e sigma com teor de nióbio presente na liga conforme apresentado pela Figura 60. Com relação à fração volumétrica de austenita, não houve uma variação significativa em função do aumento do teor de nióbio. Porém, foram verificados maiores teores de ferrita no aço contendo 0,2% Nb tanto na condição solubilizado quanto envelhecido por diferentes tempos (850° C por 15/30/60 min) conforme Figura 60. Por fim, outro aspecto interessante que pode ser verificado é que aparentemente não houve diferenças no tamanho de grão em função do teor de nióbio como pode ser observado nas Figuras 54, 56 e 58.

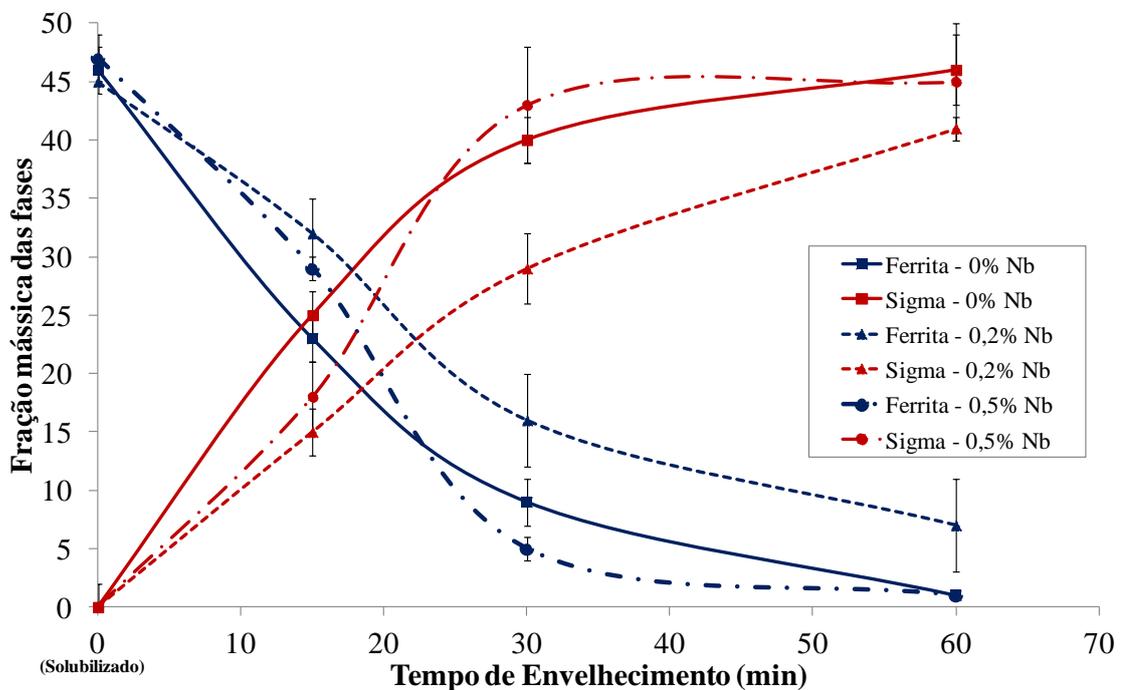


Figura 60 - Variação da fração de ferrita e sigma em função dos diferentes teores de nióbio e tempos de envelhecimento para o aço SEW 410 Nr. 14517.

Fonte: Autor, adaptado de ITMAN et al (2014).

Apresentemente notou-se uma redução da fração de fase sigma com o aumento do teor de Nb para o tempo de envelhecimento de 15 min, o que favorece a utilização do Nb nesta liga em estudo. Porém, foi possível notar que para o tempo de envelhecimento de 15 minutos o teor de sigma é $15\% \pm 3$ e $18\% \pm 3$ para os teores de 0,2 e 0,5% Nb, respectivamente, e, portanto, em função do desvio padrão apresentado, este aumento de sigma relatado na amostra com 0,5% Nb talvez não possa ser conclusivo. O mesmo ocorre para o tempo de 60 minutos onde o teor de sigma é de $41\% \pm 4$ e $45\% \pm 5$ para os teores de 0,2 e 0,5% Nb, respectivamente. Algumas considerações podem ser relatadas para justificar essas variações

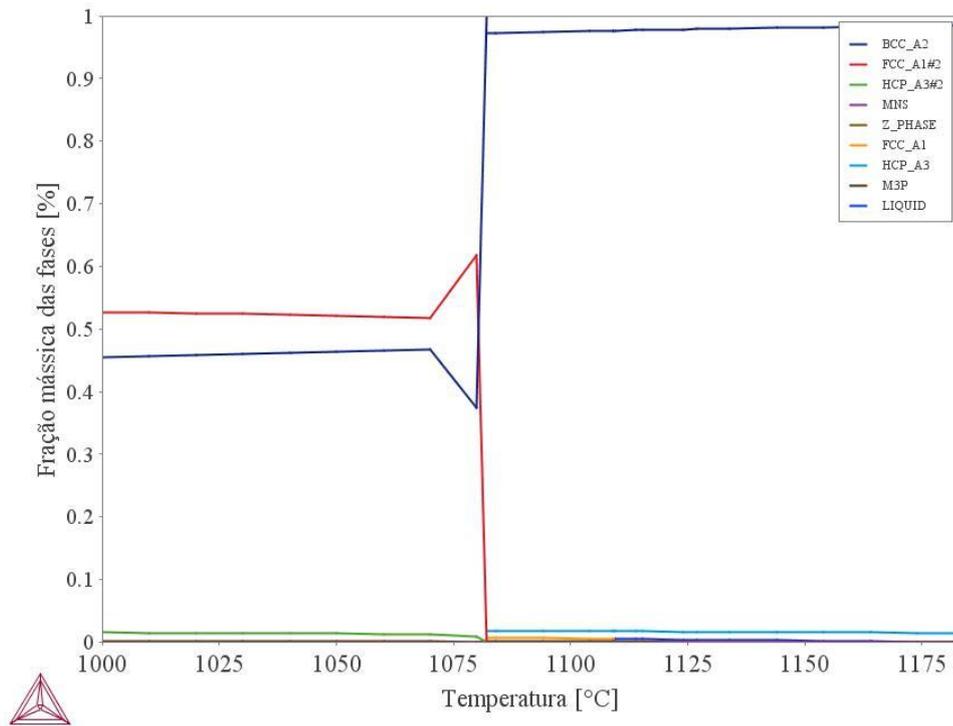
que conduzem a estes fatos não conclusivos. Estes mesmos autores (ITMAN et al, 2014) quantificam o teor de sigma de acordo com a equação (15) sendo a fração de ferrita obtida por ferritoscópio e a austenita por estereologia quantitativa por meio de ataque de Beraha.

$$\% \sigma = 100 - (\% \alpha + \% \gamma) \quad (15)$$

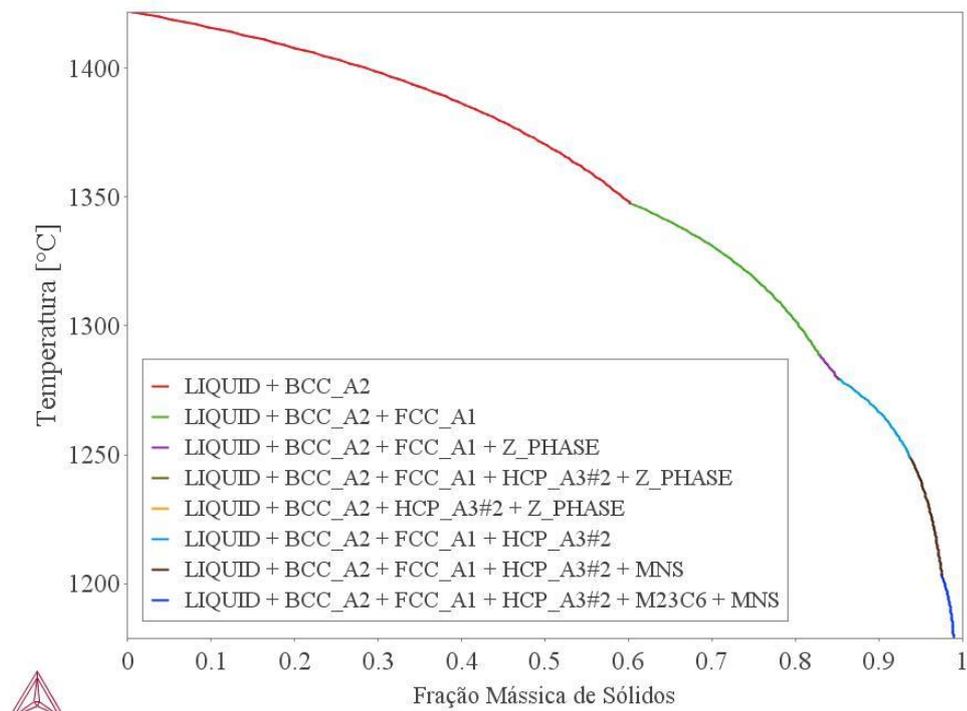
Sabe-se que o ataque de Beraha é influenciado pela textura do material e provoca ataque de película não promovendo a mesma tonalidade sobre a superfície da amostra, e quanto maior o tamanho da amostra este fato é agravado. Este efeito e também as diferenças entre métodos de análise e quantificação de fases é fortemente estudado pela literatura (MAGNABOSCO; SPOMBERG, 2011a; MAGNABOSCO et al., 2011b; BARBOSA; SANTOS; MAGNABOSCO, 2008).

As imagens de elétrons retroespalhados apresentada pelas Figuras 58 e 59 indicam a priori a presença de fase Laves, o que pode ser um fator de interferência na quantificação das fases. No entanto, em aços inoxidáveis contendo Nb é possível notar fases claras na microestrutura visualizadas pela técnica de elétrons retroespalhados que indicam a presença de Nb, porém, a ausência de difratogramas e semiquantificação por EDS destas fases não permitem concluir que se trata de fase Laves ou nitretos de Nb.

A luz dessa literatura e das considerações supracitadas foram realizadas simulações termodinâmica pelo software Thermo-Calc[®] utilizando o banco de dados TFCE7 para determinação das fases em equilíbrio e das fases oriundas da solidificação segundo as premissas de Scheil, utilizando a composição do aço SEW 410 contendo 0,2% Nb e, diferentemente do que reporta Itman et al (2014), as simulações de Scheil não indicam a precipitação de fase Laves, indicando somente a precipitação de fase Z, nitretos de cromo (HCP_A3#2), sulfeto de manganês (MnS) e carbonetos de cromo (M₂₃C₆) conforme apresentado pelo gráfico da Figura 61 a) e b).



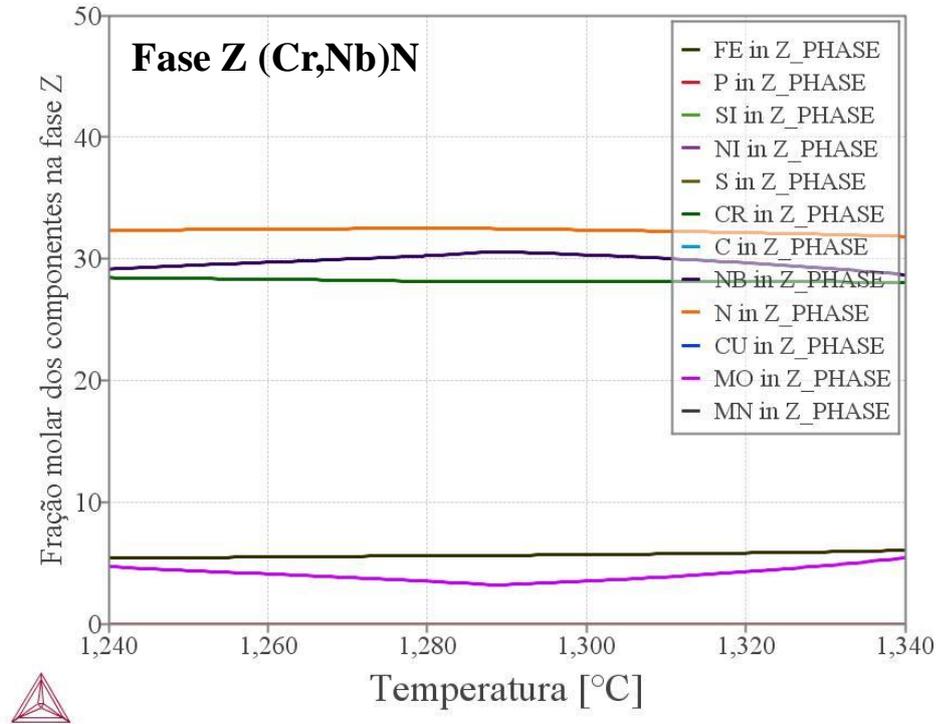
(a)



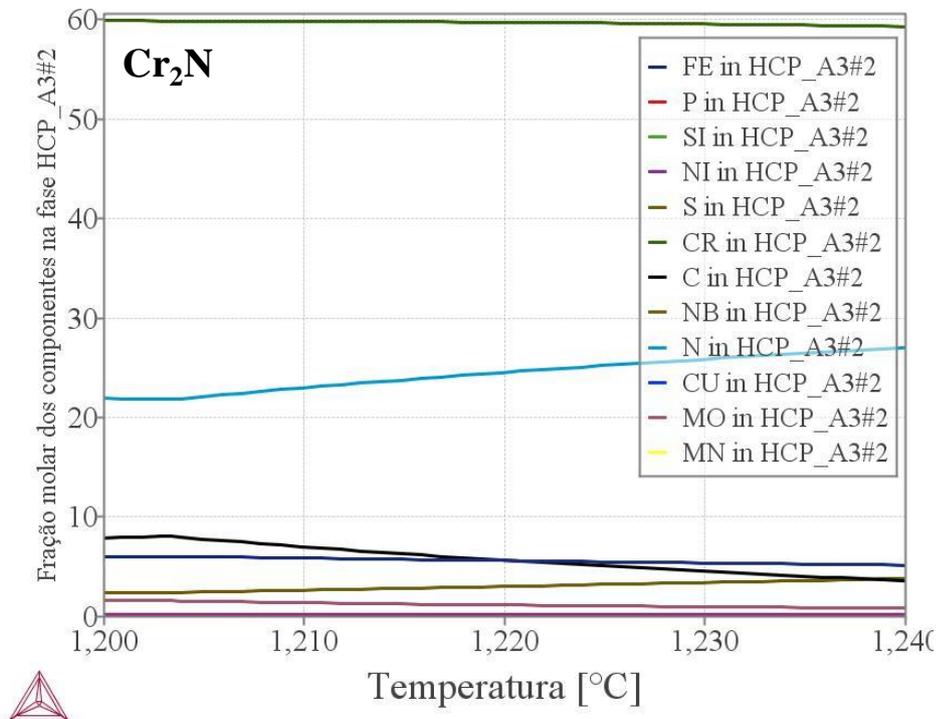
(b)

Figura 61 - Simulação de equilíbrio de fases e Scheil para o aço SEW 410 contendo 0,2%Nb.
 Fonte: Autor

Posteriormente, foram plotados gráficos da fração molar dos componentes nas fases Z e HCP_A3# em função da temperatura para confirmar a caracterização destas fases como nitretos de cromo e nitretos de Nb de acordo com a figura 62 a) e b).



(a)



(b)

Figura 62 - Fração molar dos componentes nas fases Z e HCP_A3#2 em função da temperatura confirmando a caracterização destas fases como nitretos de Cr e Nb.

Fonte: Autor

Logo, a utilização de técnicas de simulação termodinâmica juntamente com as evidências de micrografias e ensaios de difração de raios-X podem auxiliar na conclusão destas possíveis divergências apresentadas anteriormente.

Reis (2013) estudou o efeito do nióbio e do enxofre na trabalhabilidade a quente do aço inoxidável UNS S32304. Para isso, foram elaboradas em forno de indução, três ligas deste aço sendo: a) aço UNS S2304 com composição química convencional, b) adição de nióbio para obtenção de uma liga com 0,10% Nb, c) adição de nióbio para obtenção de uma liga com 0,20% Nb.

Carbonitreto de nióbio foram observados em ambos os aços com adição de Nb. No entanto, este precipitado não foi verificado após deformação isotérmica a 1200°C. Porém, foram observados precipitados identificados como sulfeto de manganês nas interfaces ferrita/austenita (REIS, 2013). Este mesmo autor apresenta a microestrutura do respectivo aço com precipitação de sulfeto de manganês na forma de pontos pretos localizados na interface ferrita/austenita conforme apresentado pela Figura 63.

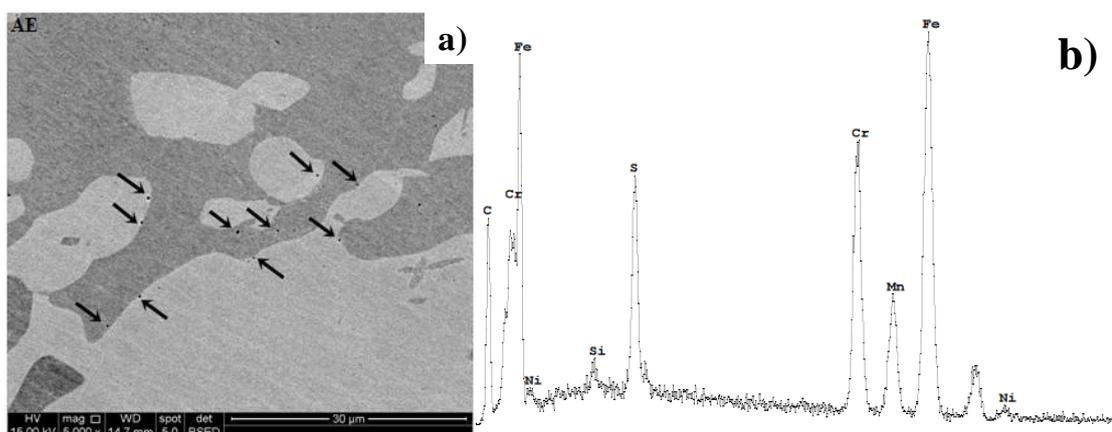


Figura 63 - a) Imagem por elétrons retroespalhados da amostra AE, como recebida e sem ataque. As setas pretas indicam sulfetos de manganês; b) Espectro de EDS do precipitado analisado.
Fonte: Autor, adaptado de REIS (2013).

No entanto, deve-se levar em consideração que os picos de enxofre e do molibdênio oriundos de uma análise de EDS são próximos possuindo energias características com valores muito próximos sendo: $K_{\alpha}^S = 2,307$ keV e $L_{\alpha}^{Mo} = 2,293$ keV. A priori, a quantidade de enxofre (4 a 36 ppm) presente nas ligas elaboradas bem como o tamanho das partículas (precipitados) encontrados, não induziriam à um pico de enxofre tão elevado conforme apresentado pela Figura 63. Em contrapartida, o teor de molibdênio (0,46% e 0,44%) presente nas ligas, por

possuir uma maior fração mássica, teoricamente possui uma maior influência para ocorrência de um pico de energia equivalente ao pico de energia do enxofre.

Além disso, sabe-se que o pico de energia do carbono muitas vezes presente em um espectro de EDS pode ser oriundo da preparação metalográfica. Porém, em função das informações supracitadas, o pico de carbono apresentado pode estar relacionado à precipitação de carbonetos ou até mesmo nitretos, uma vez que o pico de energia do nitrogênio é muito próximo do pico de energia do carbono ($K_{\alpha 1}^N = 0,392$ keV e $K_{\alpha 1}^C = 0,277$ keV), porém, são elementos químicos com limitações para sua detecção por meio do EDS. Caso o espectro de EDS fosse apresentado com suas respectivas energias seria possível, a priori, compará-las com os valores de K_{α}^S e L_{α}^{Mo} citados anteriormente.

Por fim, deve-se considerar o volume de geração de raios-X oriundo do feixe do EDS na amostra analisada, o qual corresponderia uma área circular de diâmetro que varia entre 5 μm e 15 μm e, portanto, partículas ou precipitados com dimensões menores ou localizados entre esta faixa podem não ter picos de energia característicos da partícula ou precipitado e sim, sofrer interferências de elementos químicos da matriz. Deste modo, assumir que os pontos pretos observados são sulfetos de manganês pode ser contestado, sendo que estas partículas poderiam ser, por exemplo, carbonetos/nitretos/carbonitretos contendo molibdênio e cromo.

3 PROJETO DA LIGA

Os aços inoxidáveis *lean* dúplex mesmo não possuindo as características de um aço dúplex “standard” superam as propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos convencionais, possuindo uma melhor resistência mecânica e melhor resistência a corrosão por pite, além de possuir preços inferiores em função da presença de menores teores de níquel e, portanto, seu estudo torna-se fundamental na busca de otimização e alternativa de materiais e suas aplicações. Quando comparado aos aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 316 tem-se ganhos relativos à resistência a corrosão por pite por possuir maior valor de PREN, maior resistência mecânica e tenacidade por possuir um tamanho de grão reduzido, e a adição de nióbio poderia levar a uma redução na temperatura de solubilização, dada a maior estabilidade da ferrita, o que também contribuiria para que não haja um crescimento excessivo do grão.

Sendo assim, foi projetado a partir de sucatas disponíveis no Centro Universitário da FEI um aço inoxidável *lean* dúplex com os teores objetivados de nióbio pré-estabelecidos em 0,4% Nb verificando primeiramente o seu efeito por meio de simulações termodinâmicas realizadas no Thermo-Calc[®], que serão apresentadas na sequência.

3.1 Materiais

A composição química do material foi planejada por meio da combinação de sucatas de aços inoxidáveis dúplex, disponíveis no Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM) da FEI, juntamente com ferro-ligas (Fe-Cr, Fe-Cr alto N, Fe-Nb e Mn Puro) apresentadas pela Figura 63, cujas composições químicas encontram-se na Tabela 20, juntamente com a liga prevista com teor de Nb de 0,4%.

Sendo a capacidade do forno de indução igual a 25 kg, estabeleceu-se uma carga de 21,65 kg visando obter um teor de Nb igual a 0,40%, para a produção de lingotes. Posteriormente, a composição química real obtida foi analisada por meio de combustão direta, espectrometria por fluorescência de raios-X e espectrometria por emissão de plasma acoplado (ICP).



Figura 64 - Carga para a fusão.

Tabela 19 - Composição química (% massa) das ligas em estudo (dados do fornecedor). Liga 0,40% Nb

	1.4509 Chapa	Barra	Mn Puro	2507	Liga Fe-Cr	Liga Fe-Nb	Liga Fe-Cr- N	LIGA ELABORADA
Cr	18,71	14,63		22,72	66	0	63,3	21,03
Ni	0,19	0,32		6,05		0	0	1,56
Mo	0,014	0,021		3,3		0	0	0,78
N				0,27		0,0399	5,92	0,23
C	0,03	0,03	0,01	0,018		0,1	0,096	0,03
Mn	0,23	1,15	99,6	0,44		0	0	5,18
Si	1,7	0,39	0,33	0,27		1,4	0,59	0,83
P	0,04	0,04	0,002	0,023		0,1	0,028	0,03
S	0,015	0,015	0,01	0,008		0,1	0,003	0,01
Cu				0,29		0	0	0,07
Nb	0,77			0,1		65,6		0,40
Co				0,06		0		0,01
V				0,05		0		0,01
W				0,03		0		0,01
S				0,007		0		0,00
B				0,0021		0		0,00
Ca				0,0008		0		0,00
Al				0		0,7		0,00
Ta				0		0,1		0,00
Ti	0,09							0,03
Fe	78,21	83,40	0,33	66,36	33	30,03	30,06	71,40
Qtde (kg)	8,02	5,96	1,02	5,03	1,00	0,030	0,60	21,65

Fonte: Autor

3.2 Simulações termodinâmicas exploratórias

Para um estudo exploratório das ligas elaboradas, foram realizadas simulações termodinâmicas no software Thermo-Calc[®] utilizando o banco de dados TCFE7 baseando-se nas composições químicas pré-definidas pelo balanço de massas estabelecido anteriormente pela Tabela 19, considerando todos os elementos químicos cuja fração mássica foi maior que 0,05% , Tabela 20, e que devem contribuir efetivamente para o equilíbrio de fases global da liga, uma vez que, a priori, não é possível prever se haverá oxidação da carga de fusão e possivelmente perdas destes elementos de fração mássica irrisória.

Tabela 20 - Elementos químicos definidos para as simulações no Thermo-Calc[®].

Elementos	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	Cu	Nb	Fe
%massa	21,03	1,56	0,78	0,23	5,18	0,83	0,07	0,40	Bal.

Fonte: Autor

Sendo assim, é possível avaliar pelas simulações fatores como a temperatura para solubilização do material, os efeitos produzidos pela adição de nióbio à liga, a quantidade das fases presentes e suas variações, temperaturas de surgimento de precipitados e fases intermetálicas (sigma e nitretos). Para efeito de comparação e reforçar os resultados indicados pelas simulações, também foram realizadas simulações termodinâmicas dobrando o teor de Nb para 0,8% a fim de identificar esses efeitos.

Baseando-se nas simulações apresentadas pela Figura 65 a 72 notou-se:

- Não foi possível obter uma estrutura dúplex composta apenas por 50% de ferrita e 50% de austenita uma vez que ocorreram as precipitações de nitretos (FCC_A1#2) e da fase Z a partir das temperaturas de 1394°C e 1260°C, para a liga com 0,4% Nb e, 1397°C e 1330°C para a liga com 0,8% Nb (Figuras 65 e 66 (a) e (b)). No entanto, o aumento do teor de Nb reduziu a temperatura de solubilização para frações equivalentes de ferrita e austenita sendo: $T_{\text{Solubilização } 0,40\% \text{ Nb}} = 1040^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{Solubilização } 0,80\% \text{ Nb}} = 950^{\circ}\text{C}$. Logo, a adição de nióbio permite reduzir a temperatura de solubilização e conseqüentemente evitar o crescimento de grão durante este tratamento térmico.
- Verificou-se que a fase Z possui o nitrogênio, nióbio e o cromo como elementos majoritários, possuindo fração molar (atômica) média destes elementos correspondente à 33, 31 e 27%, respectivamente, e, portanto, caracteriza-se como

nitreto cuja estequiometria se dá na forma CrNbN de acordo com a literatura (JACK, JACK, 1972, apud LO; SHEK, LAI, 2009; BINDER, 1950; ANDREN, 1985; SCHANABEL, 1987, apud DANIELSEN, HALD, 2007) para ambas as ligas de acordo com as Figuras 67 e 68.

- Verificou-se que a fase HCP_A3#2 possui cromo e o nitrogênio como elementos majoritários, possuindo fração molar (atômica) média destes elementos correspondente à 61% e 33%, respectivamente, e, portanto, caracteriza-se em um nitreto de cromo cuja estequiometria se dá na forma Cr₂N, de acordo com as Figuras 69 e 70.
- O aumento da fração mássica de nitretos (FCC_A1#2) com a diminuição da temperatura em ambas as ligas (Figura 71 e 72);
- Verificou-se que a fase FCC_A1#2 possui o nitrogênio e o nióbio como elementos majoritários, possuindo fração molar (atômica) média destes elementos correspondente à 49% e 38%, respectivamente, e, portanto, caracteriza-se em um nitreto de nióbio. O cromo se apresenta também na fase FCC_A1#2, porém, com uma fração molar (atômica) média menor correspondente à 12%, de acordo com as Figuras 71 e 72. Logo, baseado nestas frações molares de cada elemento tem-se:

$$38\% \text{ Nb} + 12\% \text{ Cr} = 50\% (\text{Nb} + \text{Cr})$$

Portanto, trata-se de um nitreto de tipo MN sendo: M = Nb ou Cr.

- O início da precipitação de fase σ se deu na temperatura de 750°C em ambas as ligas e, portanto, o teor de nióbio não interferiu no equilíbrio desta fase (Figura 65 e 66).

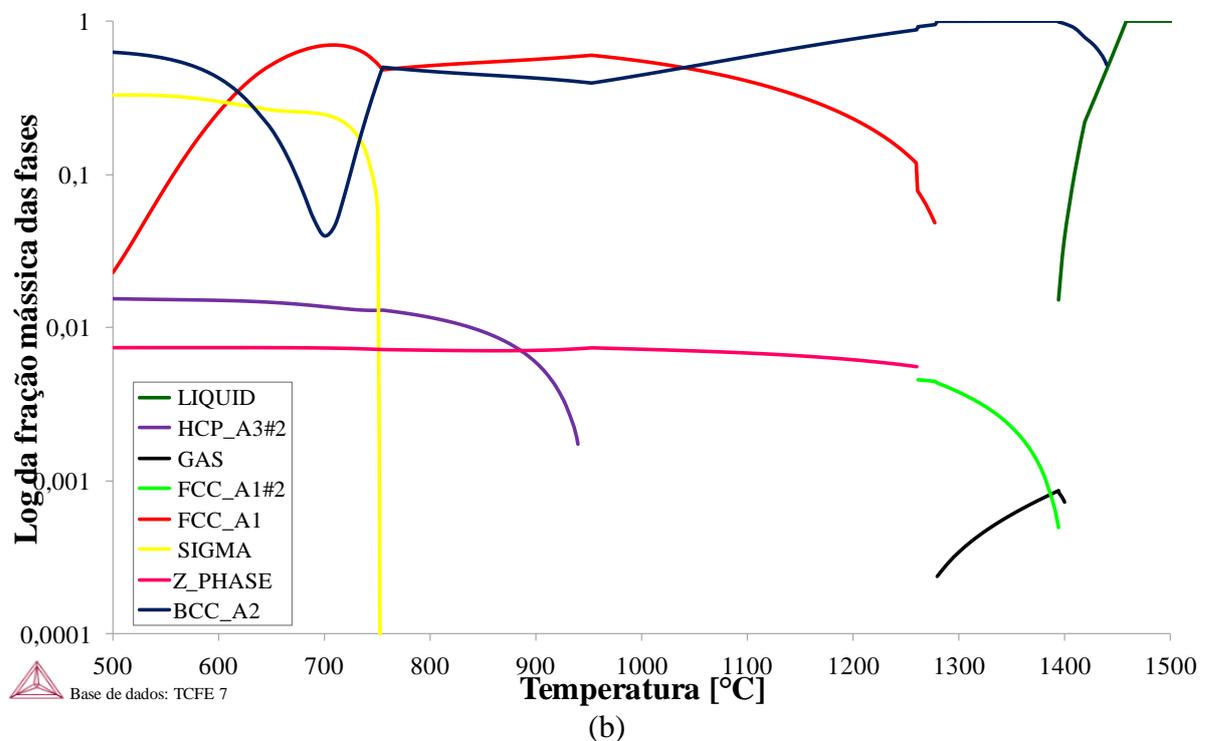
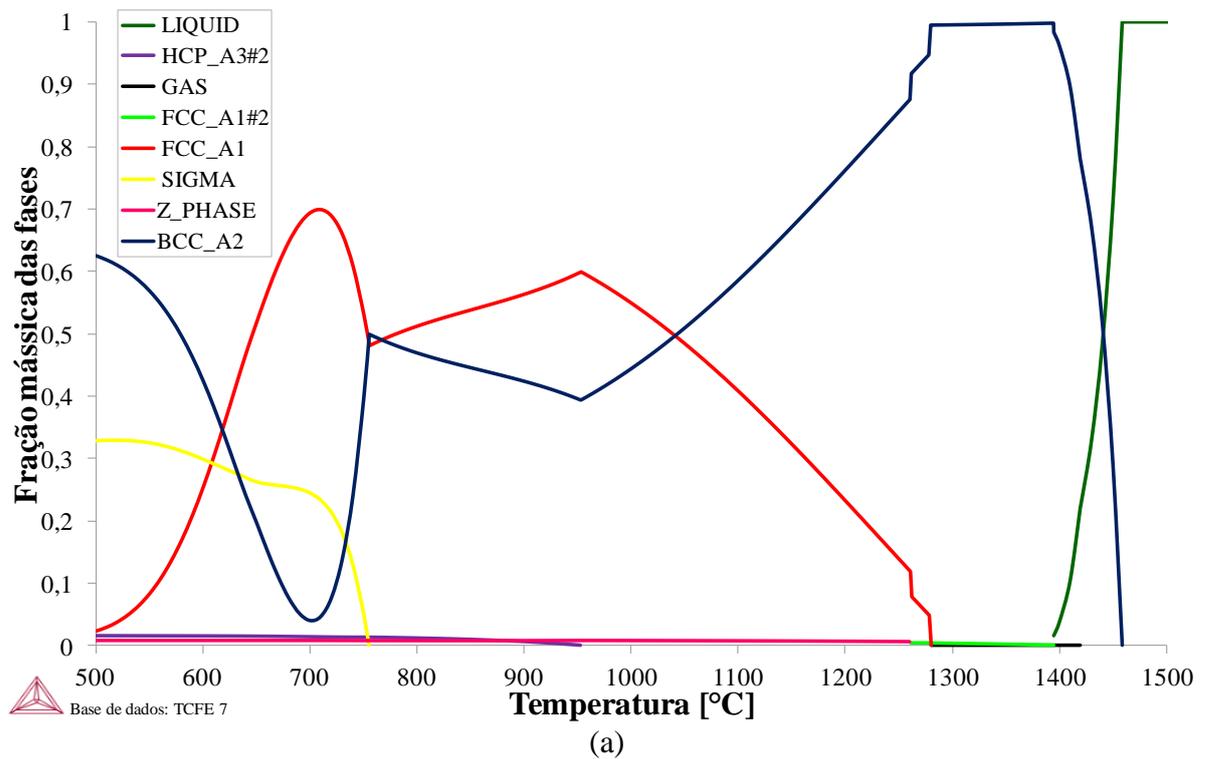


Figura 65 - (a) Simulação de equilíbrio das fases para a liga contendo 0,40% Nb. $T_{\text{Solub.}} = 1040 \text{ } ^\circ\text{C}$; (b) Simulação de equilíbrio das fases para a liga contendo 0,40% Nb em escala logarítmica.

Fonte: Autor

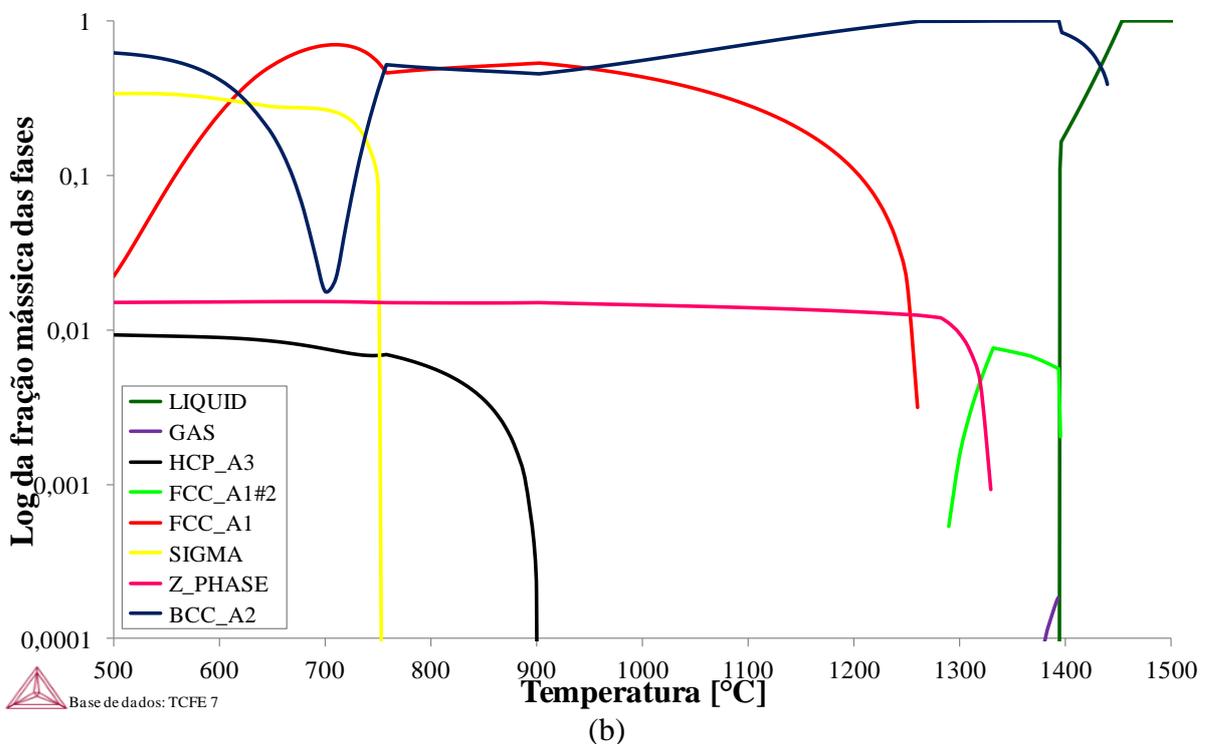
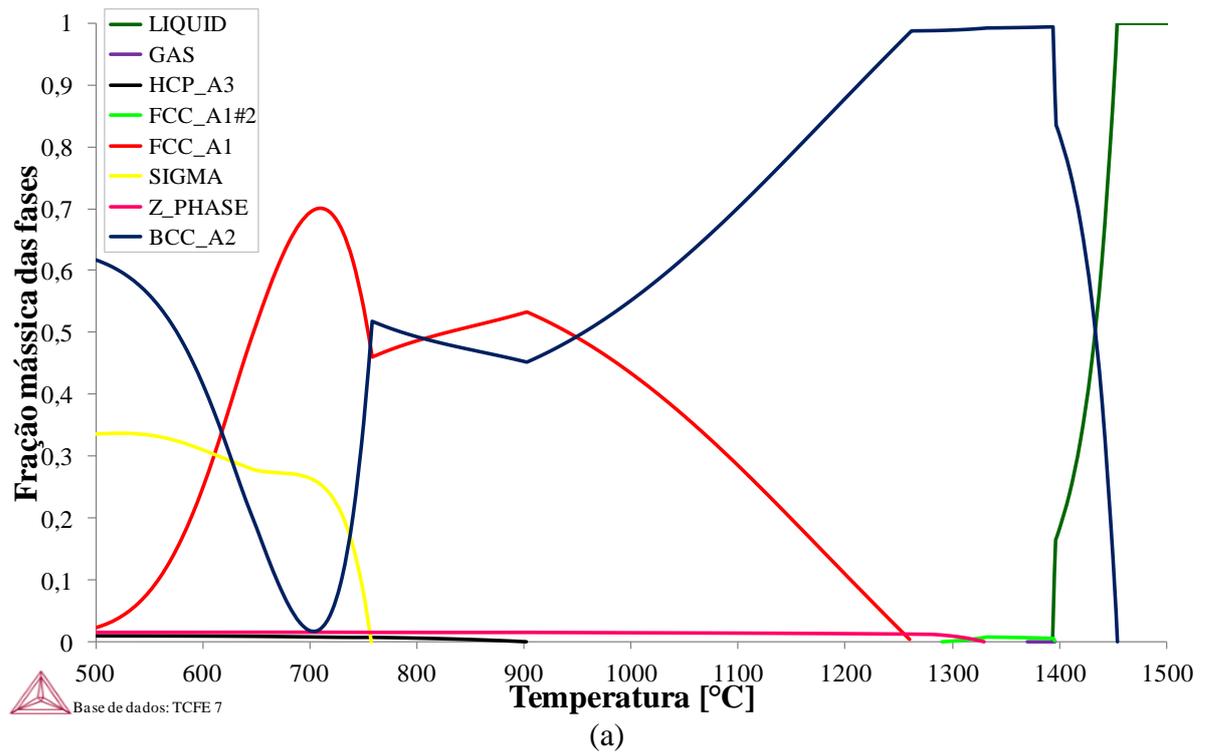


Figura 66 - (a) Simulação de equilíbrio das fases para a liga contendo 0,80% Nb. $T_{\text{Solub.}} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$; (b) Simulação de equilíbrio das fases para a liga contendo 0,80% Nb em escala logarítmica.

Fonte: Autor

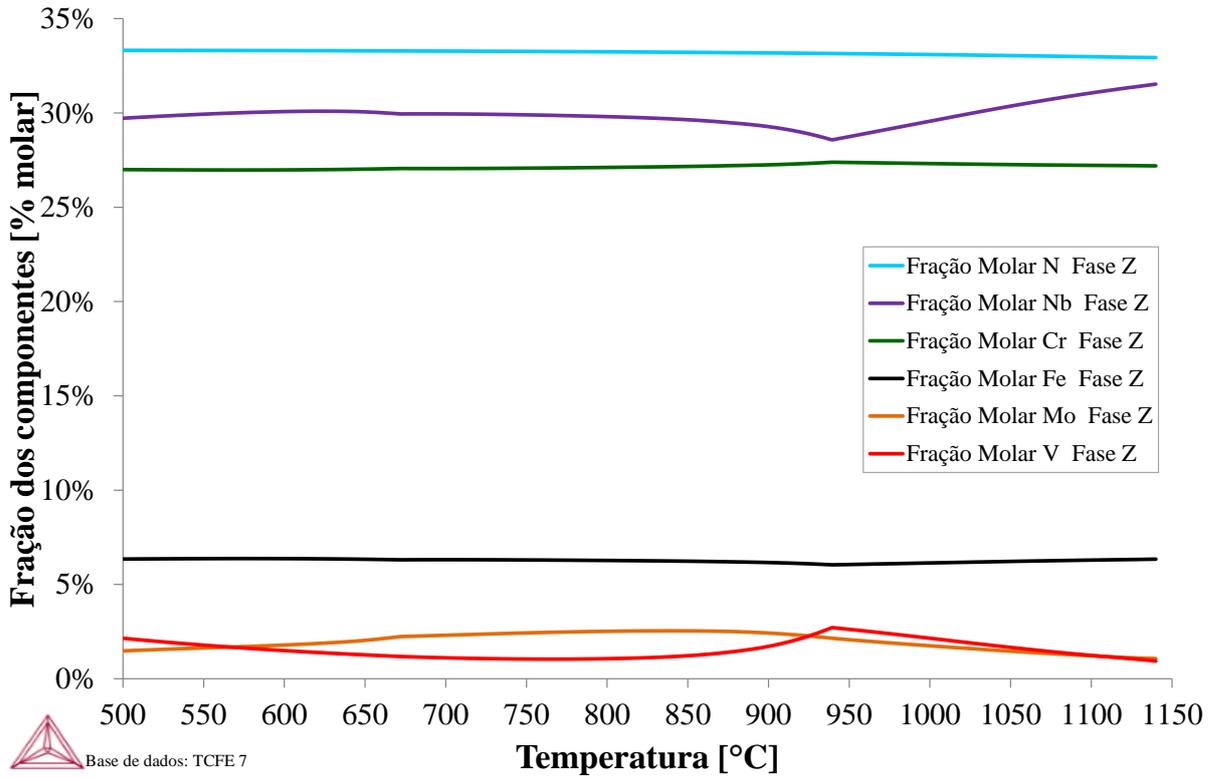


Figura 67 - Fração molar dos elementos químicos na fase Z. Liga 0,40%Nb.

Fonte: Autor

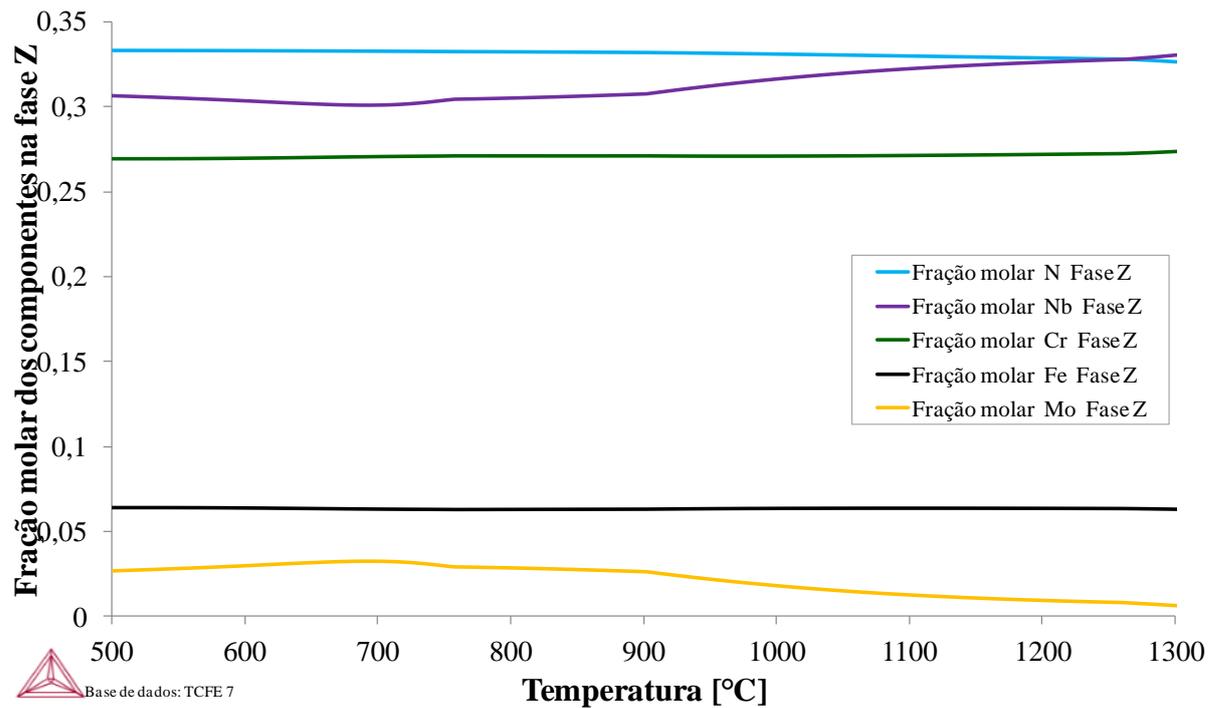


Figura 68 - Fração molar dos elementos químicos na fase Z. Liga 0,80%Nb.

Fonte: Autor

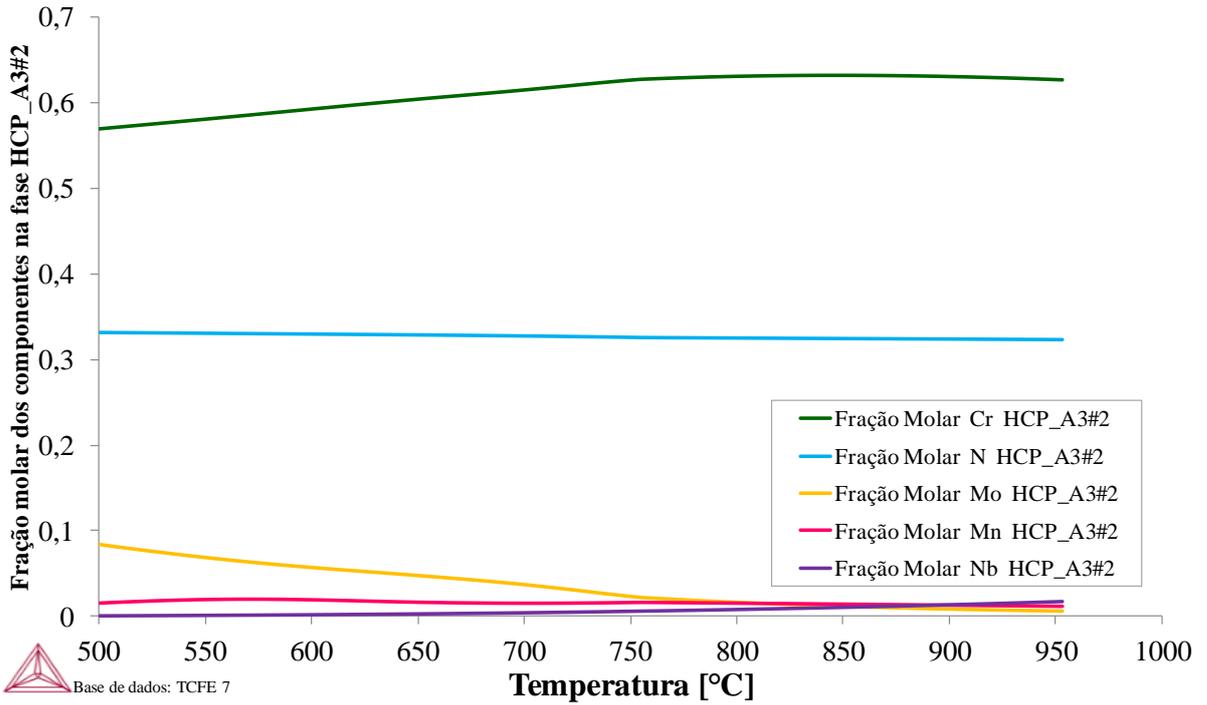


Figura 69 - Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3#2. Liga 0,40%Nb.
 Fonte: Autor

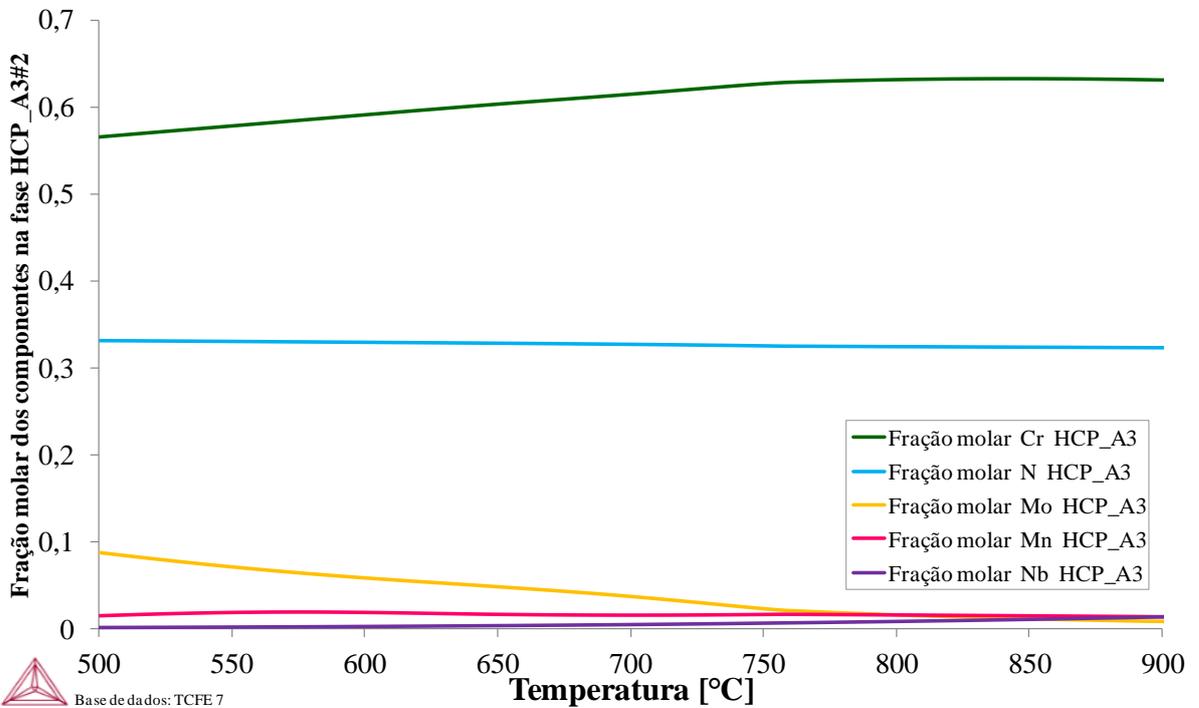


Figura 70 - Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3#2. Liga 0,80%Nb.
 Fonte: Autor

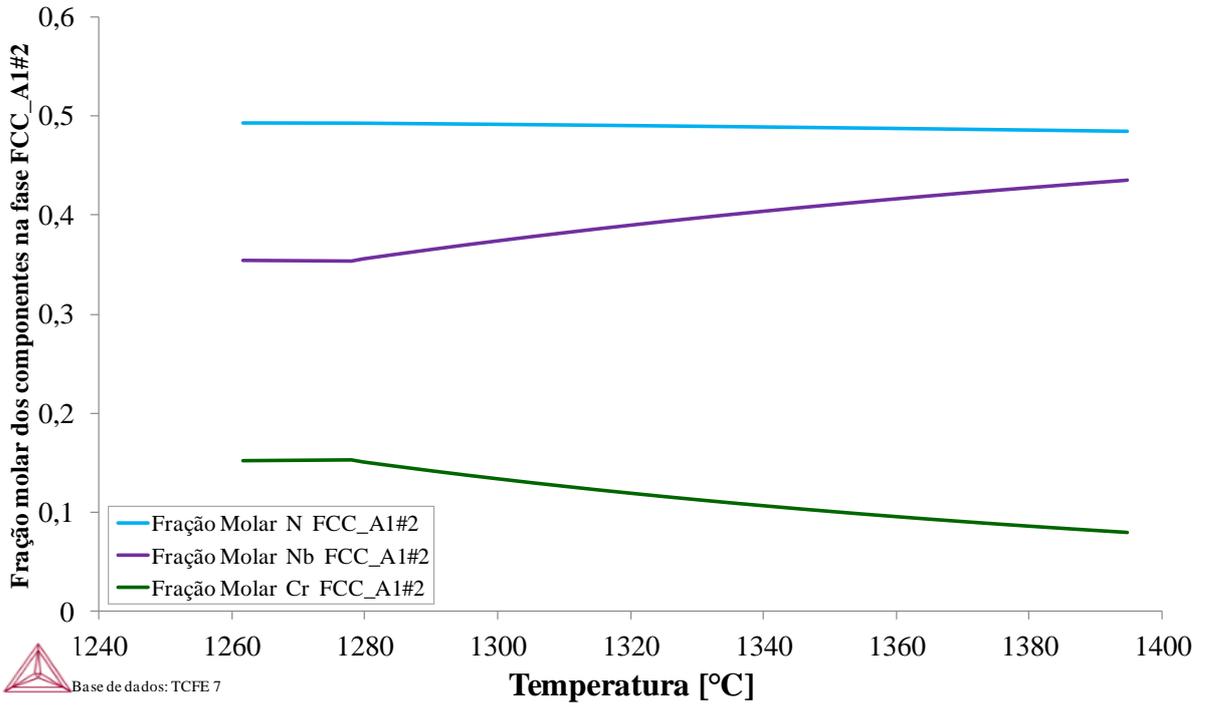


Figura 71 - Fração mássica dos elementos químicos na fase FCC_A1#2. Liga 0,40%Nb.
 Fonte: Autor

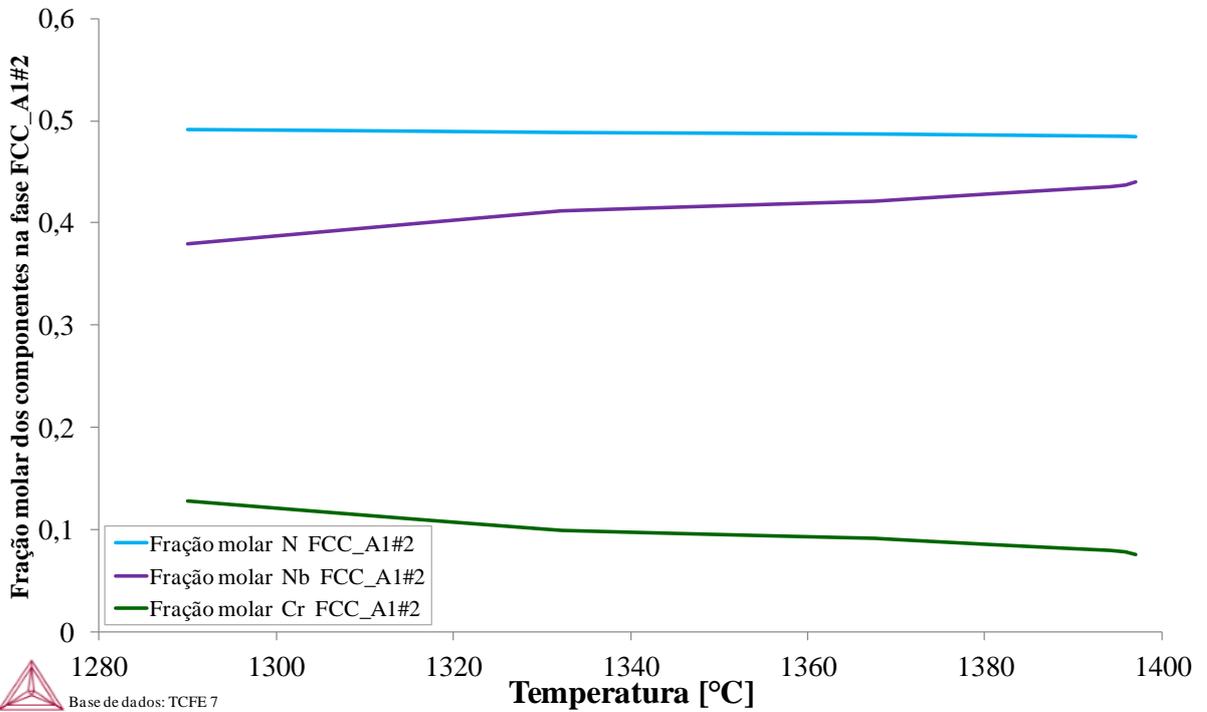


Figura 72 - Fração mássica dos elementos químicos na fase FCC_A1#2. Liga 0,80%Nb.
 Fonte: Autor

Por fim, para reforçar a premissa estabelecida anteriormente na qual a adição de nióbio permite reduzir a temperatura de solubilização e conseqüentemente evitar o crescimento de grão durante este tratamento térmico, foi realizado uma simulação termodinâmica exploratória baseando-se na composição química da liga objetivada, porém, variando os teores de nióbio de 0,1 a 1%. Logo, este efeito pode ser observado pela Figura 73 que apresenta a redução da temperatura para obtenção de microestruturas com frações equivalentes de ferrita e austenita em função do teor de nióbio presente na liga.

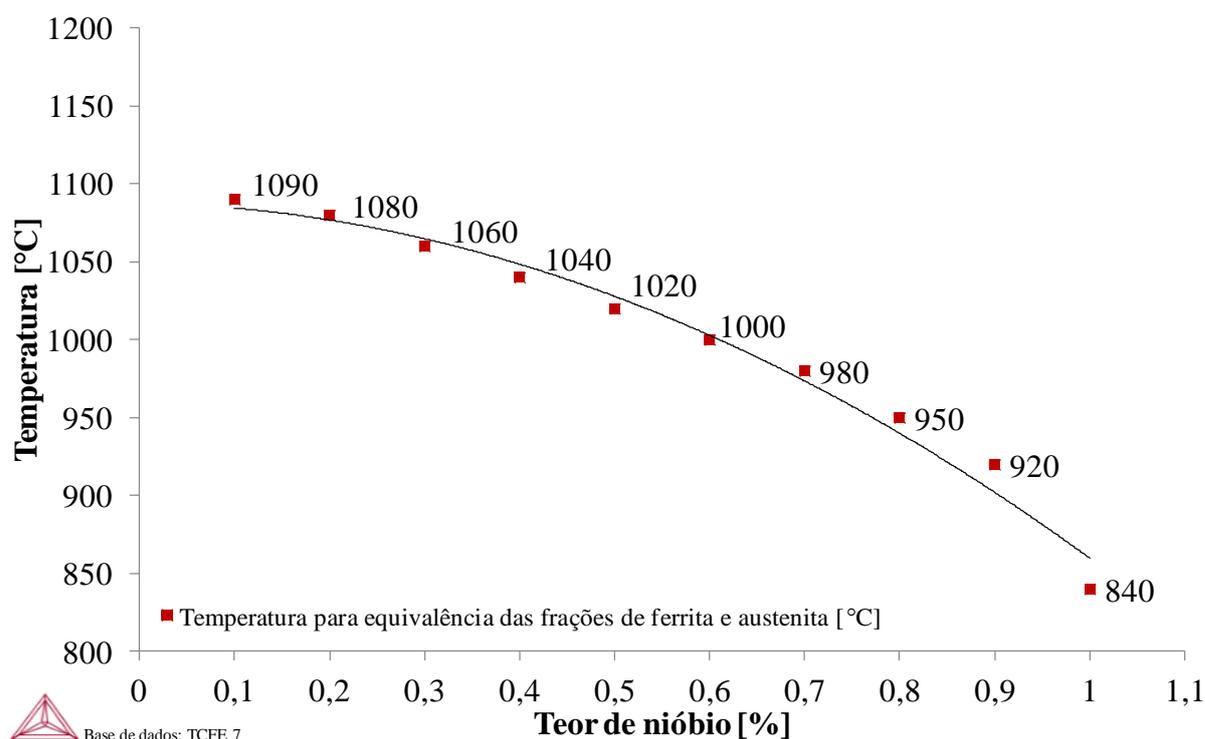


Figura 73 - Temperatura para obtenção de microestruturas com frações equivalentes de ferrita e austenita em função do teor de nióbio presente na liga.

De posse dessas evidências fornecidas pelas simulações termodinâmicas de fases em equilíbrio, foi dada seqüência na elaboração do aparato de fundição para efetivamente realizar a fusão da liga projetada.

4 PRODUÇÃO DA LIGA

A moldagem do molde para fundição foi feita em cura a frio utilizando areia base de sílica com módulo de finura 45/50, obtendo-se o molde conforme modelo descrito na Figura 74.

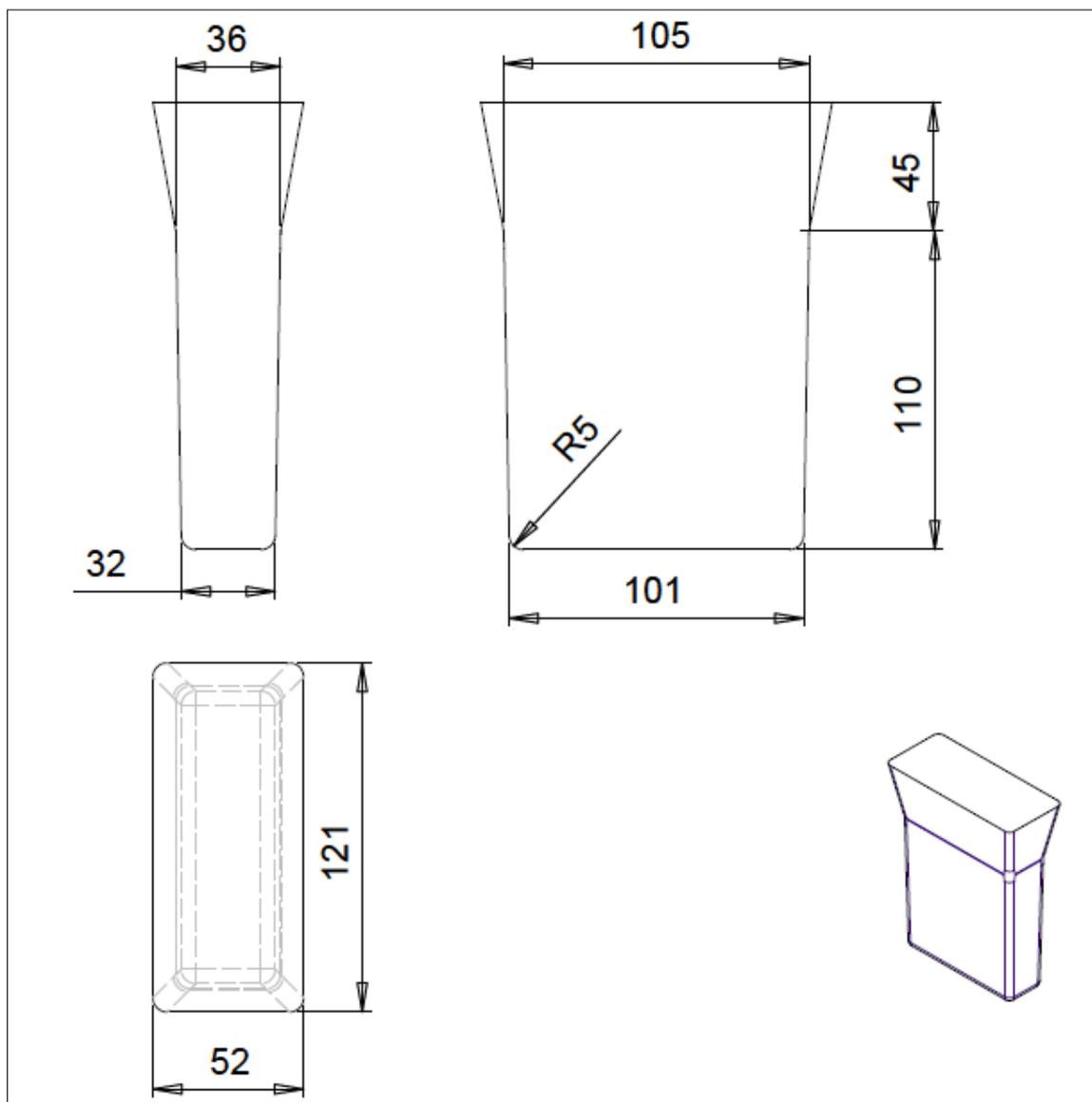


Figura 74 - Modelo de fundição projetado.

Foi estabelecida uma sequência de montagem da caixa de moldagem apresentada pelas Figuras 75 (a) a (f) e realizado uma adaptação para fixação do termopar que será utilizado posteriormente em trabalhos futuros para a aquisição de temperatura durante a etapa de vazamento do metal líquido.

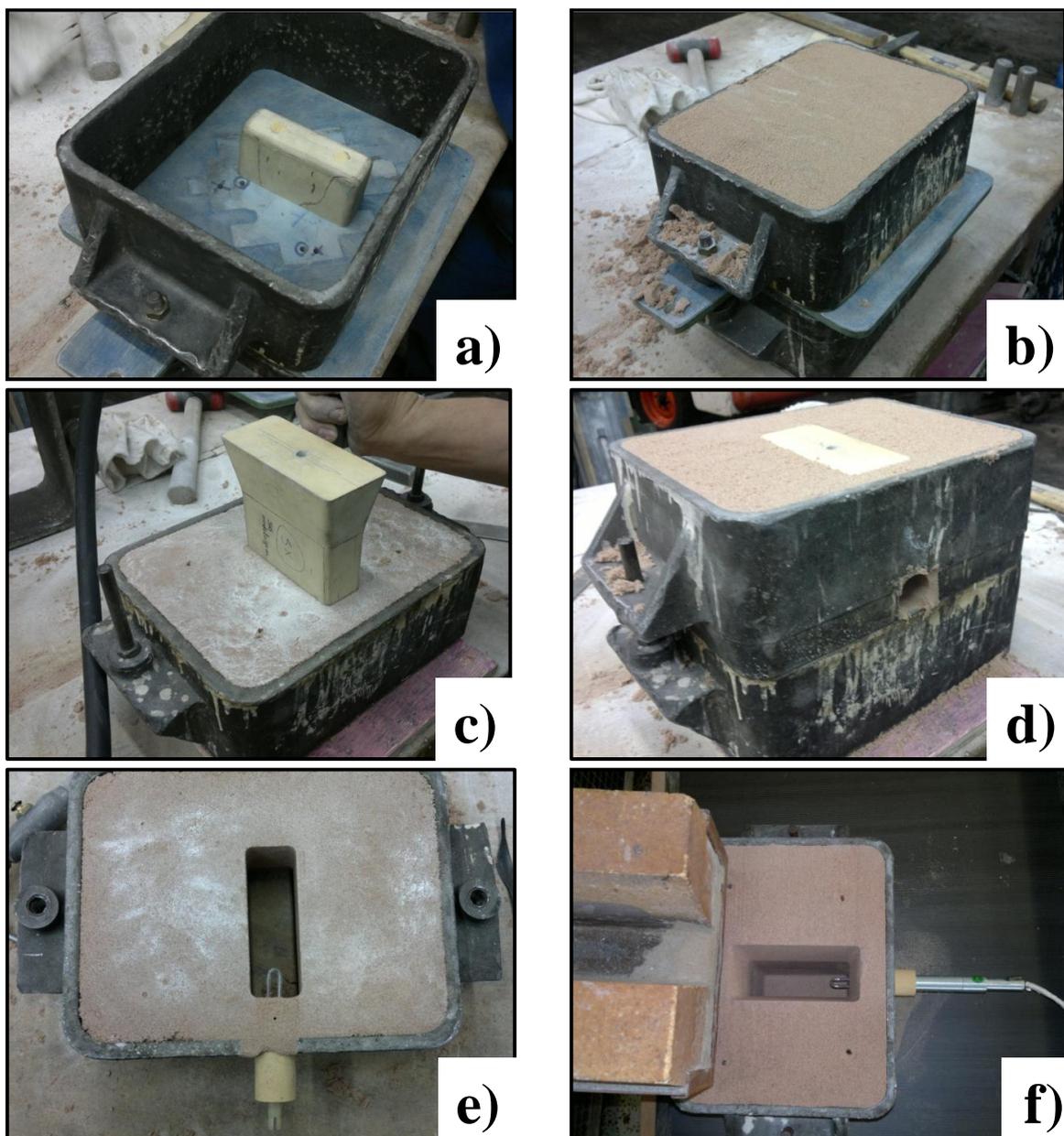


Figura 75 - Sequência de montagem caixa de moldagem para fundição.

Uma vez que o forno de indução utilizado não possui um sistema à vácuo, foi utilizado um dispositivo para injeção de argônio para minimizar efeitos de oxidação do banho conforme apresentado pela Figura 76. No entanto, durante a fusão do material foi identificado uma oxidação excessiva da liga fundida, Figura 77, o que foi comprovado após a realização da análise química do material realizada pela Villares Metals pelos métodos de combustão direta, espectrometria por fluorescência de Raios-X, espectrometria de emissão por plasma acoplado (ICP) e análise via úmida, apresentada na Tabela 21, prejudicando os teores de Mn, Si e Nb. Em função disso, foi possível obter apenas um terço do lingote pretendido. Notou-se, apesar disso, que mesmo com essa oxidação, os teores dos outros elementos químicos foram aderentes quando comparado à composição da liga objetivada inicialmente.



Figura 76 - Aparato montado para realização da fundição.



Figura 77 - Obtenção de um terço do lingote projetado em função da oxidação ocorrida.

Tabela 21 - Comparação entre a composição química (% massa) objetivada e real da liga em estudo.

	Objetivada	Real
Cr	21,03	18,67
Ni	1,56	1,59
Mo	0,78	0,79
N	0,23	0,26
C	0,03	0,049
Mn	5,18	2,89
Nb	0,4	0,21
Si	0,83	0,26
P	0,03	0,031
S	0,01	0,005
Co	0,01	0,03
Cu	0,07	0,1
V	0,01	0,03
Al	0	0,012
Ti	0,03	<0,005
W	0,01	<0,01
B	0	<0,0005

Fonte: Autor

Baseado nesta composição química obtida (Tabela 21), os dois próximos capítulos destinarão à caracterização da liga por meio das simulações termodinâmica de fases em equilíbrio e Scheil, o que possibilitará reforçar e confrontar as premissas estabelecidas anteriormente e que de fato indicarão o comportamento efetivo da liga durante a solidificação. Na sequência, a metodologia experimental de avaliação de microestrutura será descrita, para por fim ser apresentada a discussão dos resultados aqui obtidos.

5 SIMULAÇÃO DE EQUILÍBRIO DE FASES DA LIGA OBTIDA PARA DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO

Baseado na composição química obtida (Tabela 21) foi realizada a simulação termodinâmica de equilíbrio de fases no software Thermo-Calc[®] utilizando o banco de dados TCFE7 para possibilitar a identificação a temperatura de solubilização da liga, conforme apresentado pela Figura 78 e assim estruturar a metodologia experimental realizada. A priori, as simulações indicaram duas temperaturas, 730 e 1250°C, na qual se tem frações equivalentes entre ferrita e austenita e, portanto, definidas como as temperaturas de solubilização.

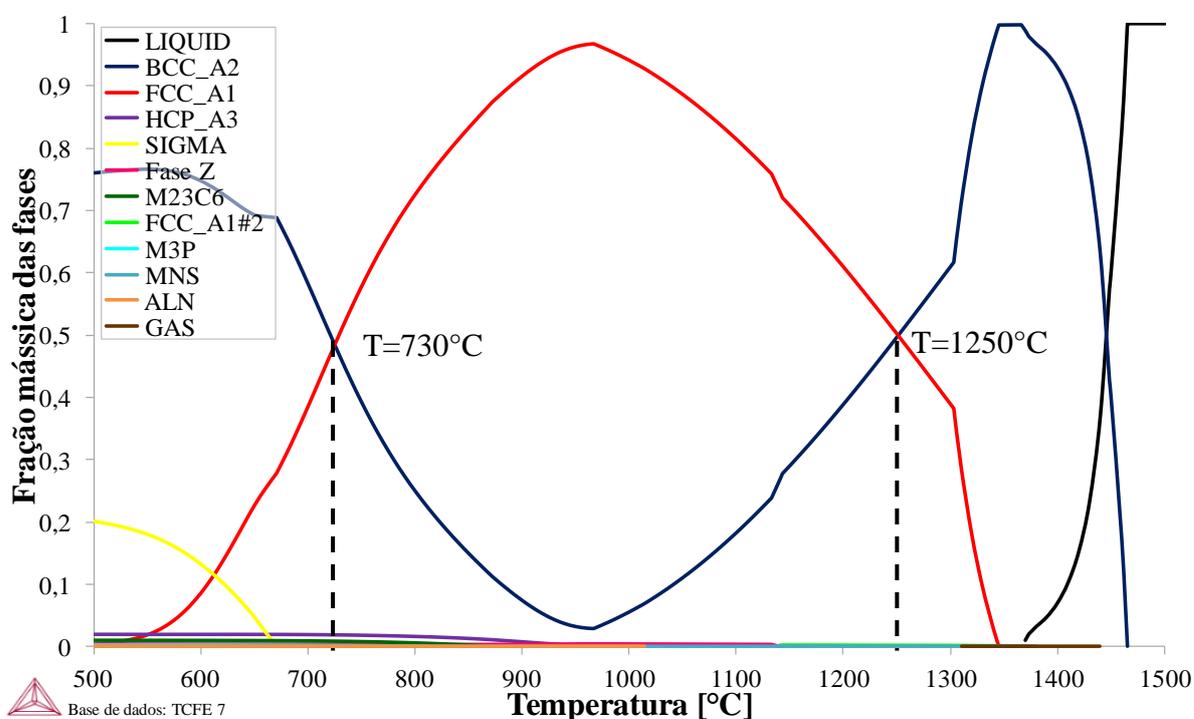


Figura 78 - Fases em equilíbrio – Liga obtida com 0,21% Nb. Indicação de 2 temperaturas com frações equivalentes entre ferrita e austenita: 730°C e 1250°C.

No entanto, observou-se que as temperaturas de solubilização indicadas neste caso não indicam uma microestrutura composta apenas de 50% ferrita e 50% austenita e por isso a utilização do termo fração equivalente de ferrita e austenita, uma vez que as simulações indicaram a precipitação de fases intermetálicas (FCC_A1#2, HCP_A3, Fase Z, $M_{23}C_6$) nestas temperaturas.

6 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A liga obtida descrita no item 4 foi preparada de acordo com os itens seguintes para possibilitar a análise da microestrutura e assim compreender as transformações de fase envolvidas na solidificação, e durante a solubilização, comparando os resultados obtidos com os estimados pelas simulações termodinâmicas.

6.1 Preparação dos corpos de prova

A partir do lingote produzido foram seccionadas 7 amostras para os subsequentes tratamentos de solubilização. Foram definidas 4 amostras para solubilização a 730°C por 30min, 1h, 4h e 24h em forno tubular (com variação máxima de temperatura de 2°C), sendo que logo após o carregamento do forno, foi efetuado o vácuo e, com a injeção nitrogênio puro (99,9% N₂) promoveu-se uma atmosfera capaz de evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos com tempos mais longos. Outras 3 amostras foram definidas para solubilização a 1250°C por 30min, 1h e 4h em forno tipo mufla. A utilização de dois diferentes tipos de forno foi devido à limitação de temperatura indicada pelo forno tubular de 1100°C, não alcançando a temperatura de solubilização pretendida de 1250°C. Em ambos os casos as amostras foram resfriadas em água com o objetivo de obter uma estrutura homogênea predominantemente de ferrita e austenita. Estes tratamentos foram realizados no Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI).

6.2 Microscopia óptica

Todas as amostras foram embutidas em baquelite e preparadas metalograficamente com lixamento até granulometria de 600 *mesh* e, em seguida, polidas utilizando pasta de diamante de granulação 6 µm, 3 µm, 1 µm e 0,25µm utilizando álcool etílico como lubrificante, em equipamento de polimento semiautomático Struers Abramin do CDMatM-FEI. Para a revelação da microestrutura utilizou-se ataque eletrolítico com ácido oxálico 10 % com 5 Vcc durante 15s para as amostras brutas de fusão e 10 s para as amostras solubilizadas. As amostras foram observadas num microscópio óptico modelo LEICA DMLM do CDMatM-FEI.

6.3 Microscopia eletrônica de varredura

A análise e caracterização microestrutural das amostras obtidas por microscopia eletrônica de varredura foi realizada em microscópio eletrônico CAMSCAN CS3200LV do CDMatM-FEI, onde foi possível utilizar a técnica de elétrons retroespalhados das amostras polidas e sem ataque química para a obtenção das imagens.

Em seguida, foi realizada análise semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para auxílio na identificação das fases presentes utilizando o software Oxford-INCA, dispositivo que é acoplado ao MEV CAMSCAN. Levou-se em consideração o volume de geração de raios-X oriundo do feixe do EDS na amostra analisada, o qual corresponderia uma área circunferencial de diâmetro que varia entre 5 μm e 15 μm e, portanto, partículas ou precipitados com dimensões menores ou localizados entre esta faixa podem não ter picos de energia característicos da partícula ou precipitado e sim, sofrer interferências de elementos químicos da matriz.

6.4 Quantificação da microestrutura

A fração volumétrica de ferrita ($\% \alpha$) foi obtida com ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com o auxílio de padrões, com limite de detecção 0,1% de ferrita. Foram realizadas dez medições na amostra bruta de fusão e nas amostras solubilizadas.

6.5 Difração de raios-X

Para a realização dos ensaios de difração de raios X foi utilizado o difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD-7000 do CDMatM-FEI. Foram utilizadas radiação Cu-K α , gerada com tensão de aceleração de 30 kV, corrente de filamento de 30 mA, taxa de varredura (scan speed) de 1°/min, passo de 0,02°, e varredura 30° < 2 θ < 90°.

7 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nos itens subsequentes são apresentadas as micrografias das amostras solubilizadas nas temperaturas de 730°C e 1250°C indicadas pelas simulações termodinâmicas. Além das micrografias realizadas por microscopia óptica, são apresentadas imagens de elétrons retroespalhados da amostra bruta de fusão e das amostras solubilizadas. A apresentação destas micrografias possibilita a análise da evolução microestrutural do material após solubilização nas diferentes temperaturas estudadas, mostrando principalmente a formação das possíveis fases intermetálicas indicadas nas simulações destacando-se o efeito do nióbio sobre estas fases. São apresentados ainda difratogramas de raios X para a confirmação da identificação das fases presentes durante o processo de solubilização nas temperaturas de 730°C e 1250°C. Por fim, as micrografias foram quantificadas por ferritoscópio para verificar e investigar se foi possível a obtenção de uma estrutura dúplex para ambas as temperaturas estudadas.

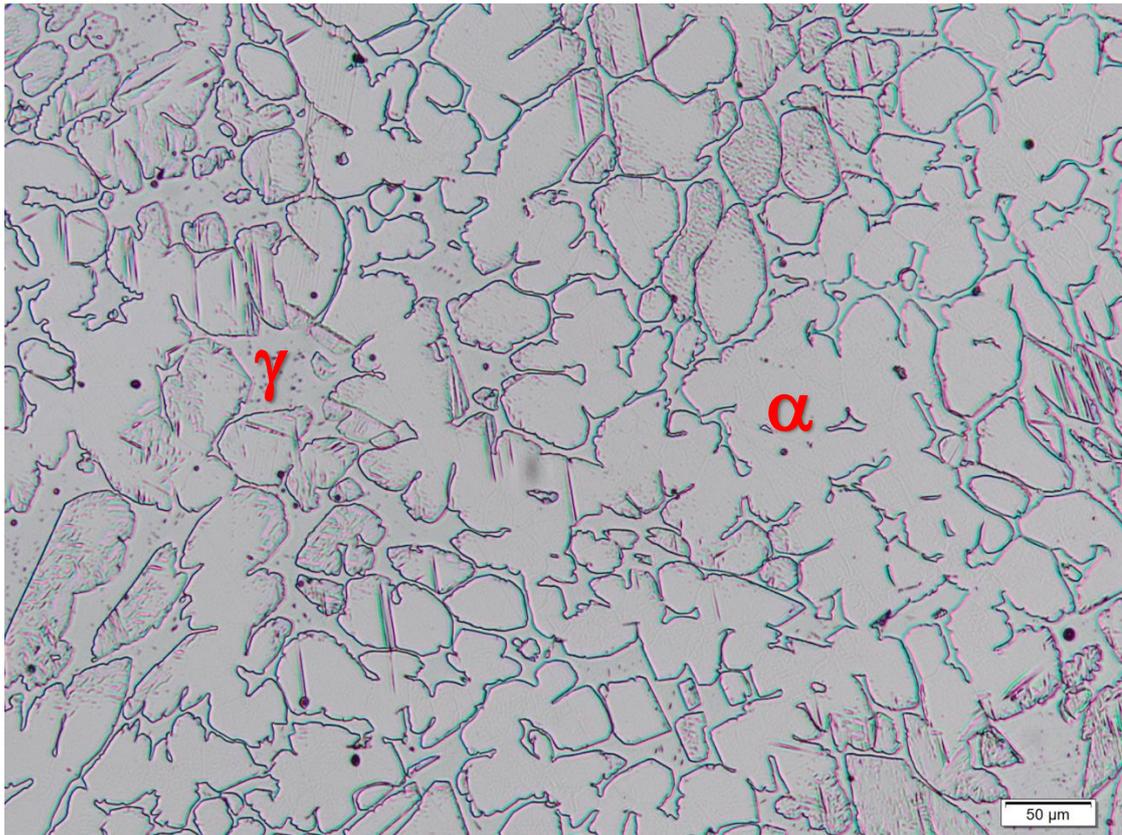
7.1 Microscopia óptica e eletrônica de varredura

Após a preparação metalográfica descrita no item 6 desta dissertação, foram obtidas micrografias da amostra bruta de fusão e solubilizada contendo 0,21% Nb nas temperaturas de 730°C e 1250°C, para os tempos de 30 min, 1h, 4h e 24h mostrando as diferenças microestruturais entre elas. Apresentam-se micrografias das amostras atacadas com reagente eletrolítico de ácido oxálico 10% a 5 Vcc por 10 s, a fim de revelar os contornos de grão e interfaces ferrita-austenita e além destas, são apresentadas micrografias das mesmas amostras obtidas em MEV retroespalhados, onde se observam as fases ferrita (escura) e austenita (clara). Notou-se também, a presença de nitretos de nióbio, óxidos de manganês e nitretos de cromo (Cr_2N), identificados através de análises pontuais de EDS, em contornos de grão em todas as amostras.

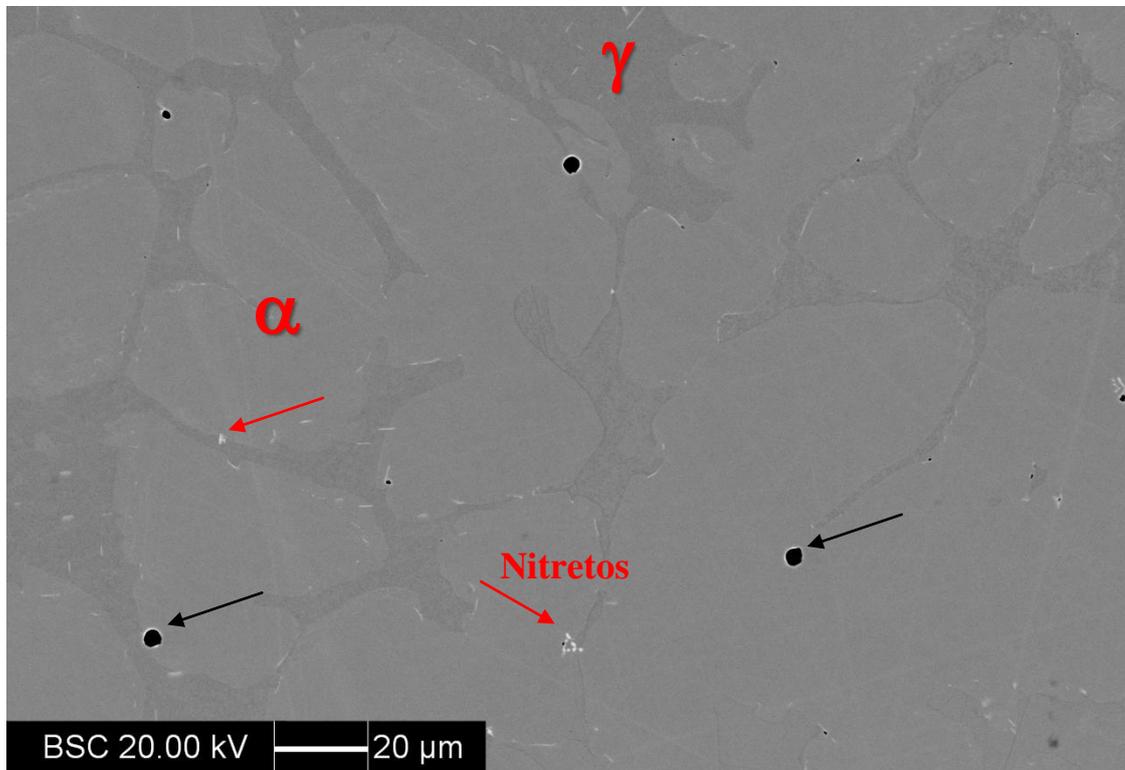
Em função da presença de fases de coloração clara localizadas entre os braços dendríticos de ferrita apresentadas pelas imagens de elétrons retroespalhados, pode-se dizer que esta fase é mais rica em elementos como o nióbio, que são elementos com elevado peso atômico, que por sua vez provocam esta coloração mais clara nas imagens obtidas pela técnica de elétrons retroespalhados. Esta fase pode ser associada à nitretos de Nb e Fase Z. Entretanto, devido às baixas frações em volume normalmente registradas para estas fases, a análise por EDS pode não fornecer resultados precisos para a determinação da composição química das fases formadas, já que ocorreriam interferências da matriz na quantificação, já

que deve se considerar o volume de geração de raios-X oriundo da interação entre o feixe de elétrons e o ponto da amostra analisada, o qual corresponderia a um volume de diâmetro que varia entre 5 μm e 15 μm e, portanto, partículas ou precipitados com dimensões menores ou desta faixa de dimensões podem não ter picos de energia característicos da partícula ou precipitado e sim, sofrer interferências de elementos químicos da matriz. Os nitretos localizados preferencialmente nos contornos de grão ferrita/austenita, que por sua vez, aparecem escuros nas imagens de elétrons retroespalhados, são devido à presença de cromo e nitrogênio em sua composição química, que por serem elementos que na média apresentarão massa atômica para a fase menor que a da matriz, faz com que a fase apresente coloração escurecida nas imagens.

Na Figura 79 apresentada tem-se a micrografia da amostra bruta de fusão onde: (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados, em que os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos de Mn). Análises por EDS realizadas nesta amostra, Figura 80 e 81, revelam a presença de nitrogênio e nióbio nos nitretos e oxigênio e manganês nos óxidos observados. Estes resultados são apresentados nas Tabelas 22 e 23.



(a)



(b)

Figura 79 - Amostra bruta de fusão: (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos de Mn).

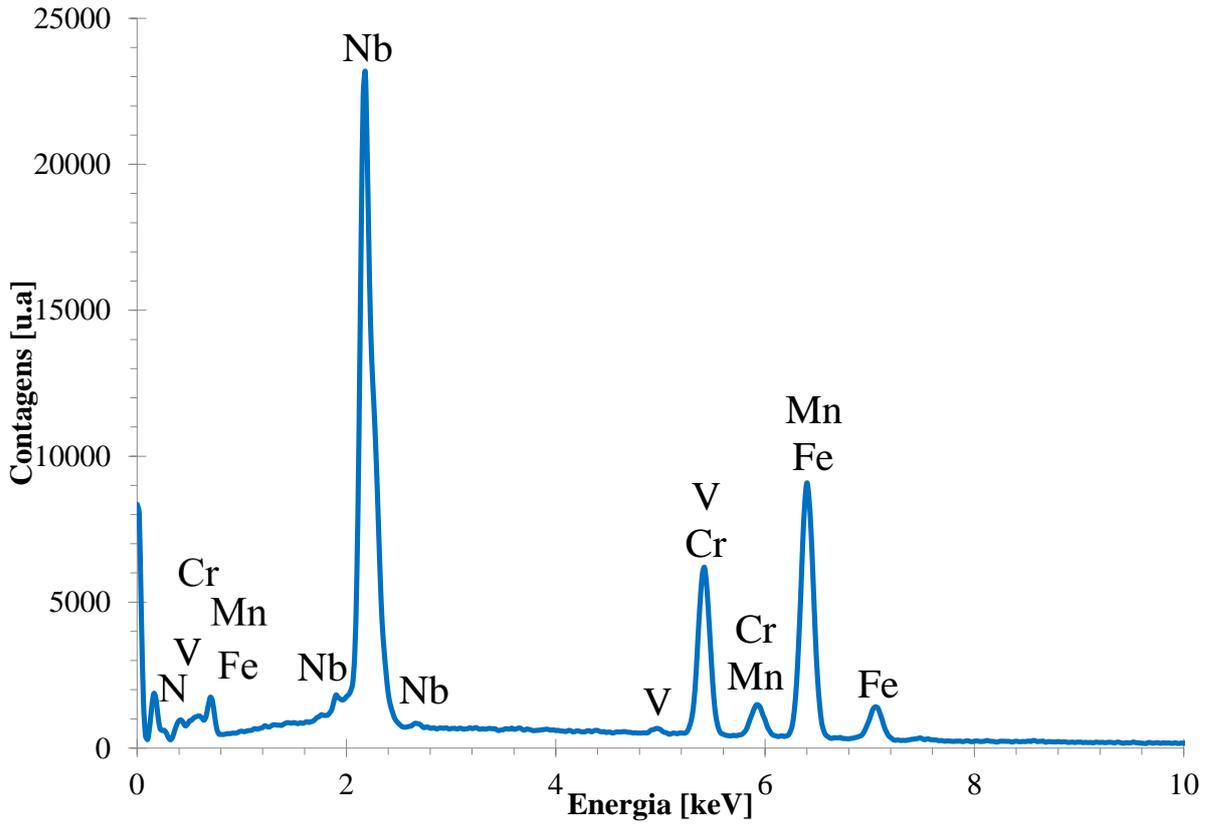


Figura 80 - Espectro de EDS do nitreto de Nb apresentado na Figura 7.1 da amostra bruta de fusão.

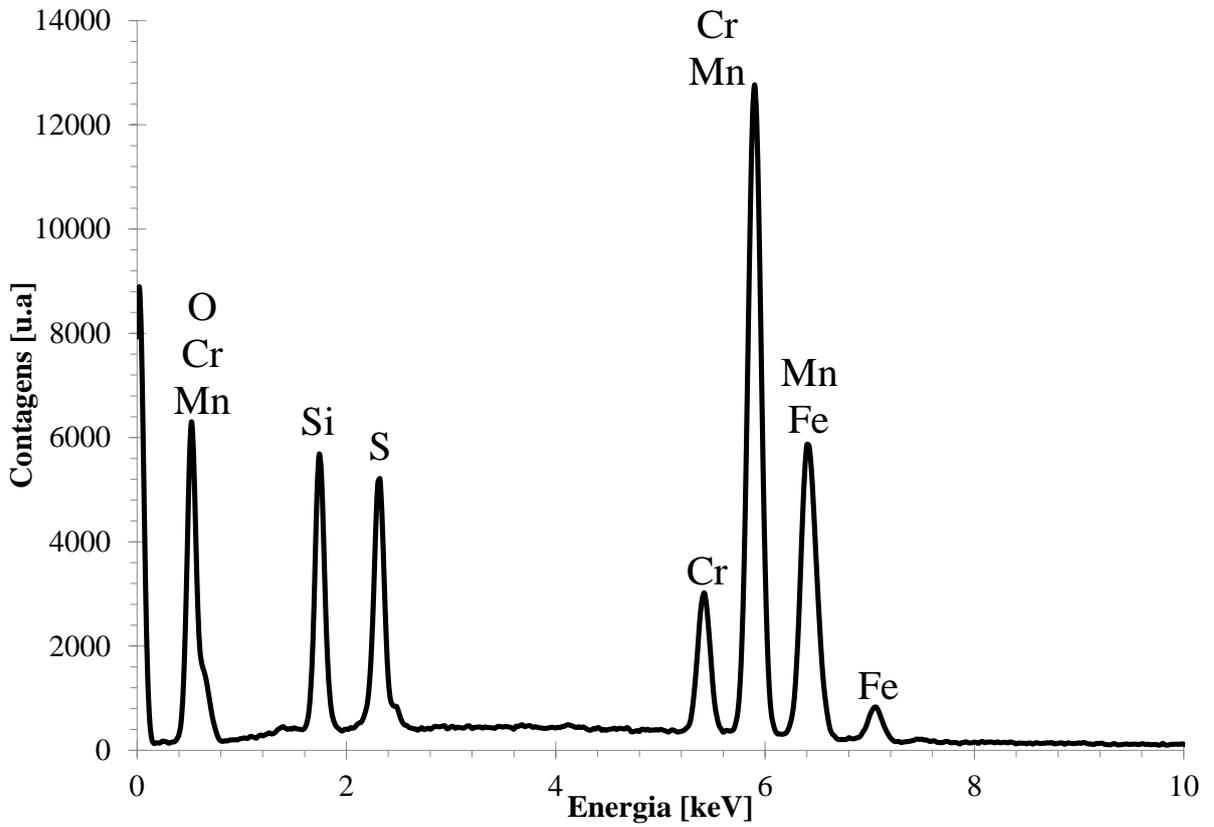


Figura 81 - Espectro de EDS das inclusões de óxidos apresentado na Figura 7.1 da amostra bruta de fusão.

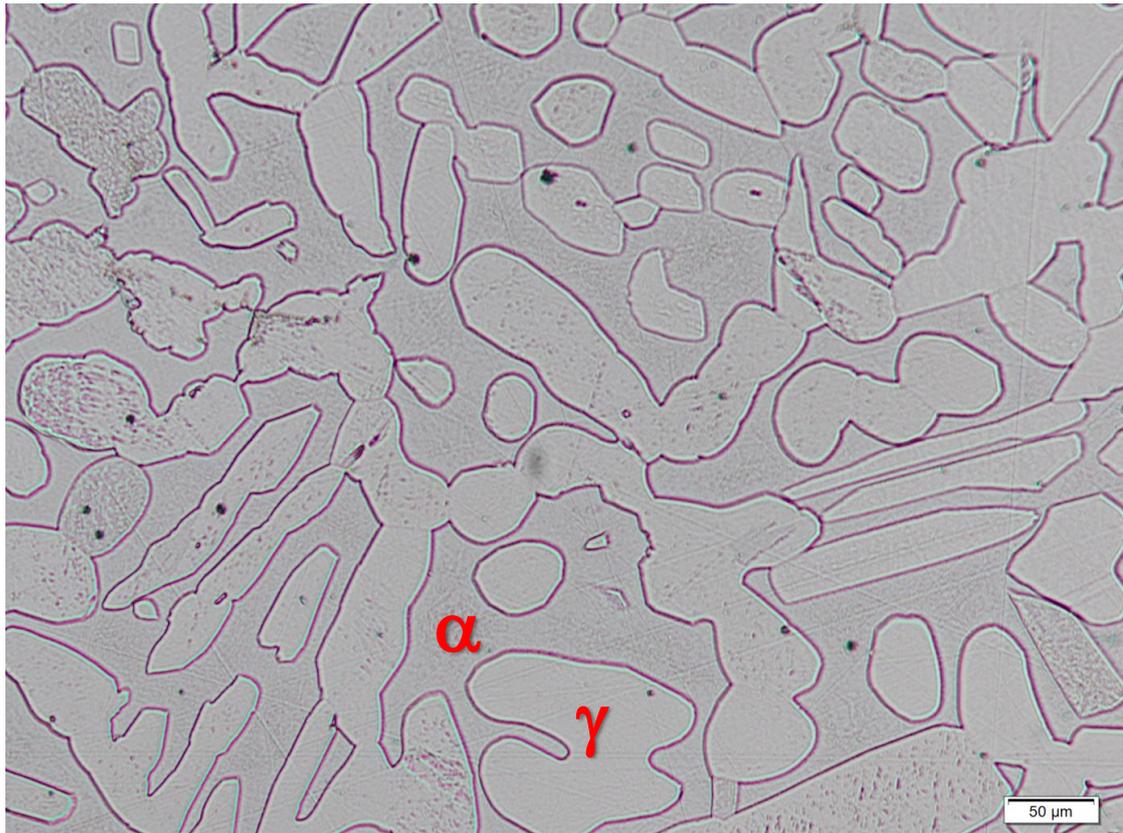
Tabela 22 - EDS dos nitretos na amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.

Elemento	N	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb
%Atômica	8,84	0,37	13,14	1,36	28,36	0,23	47,92

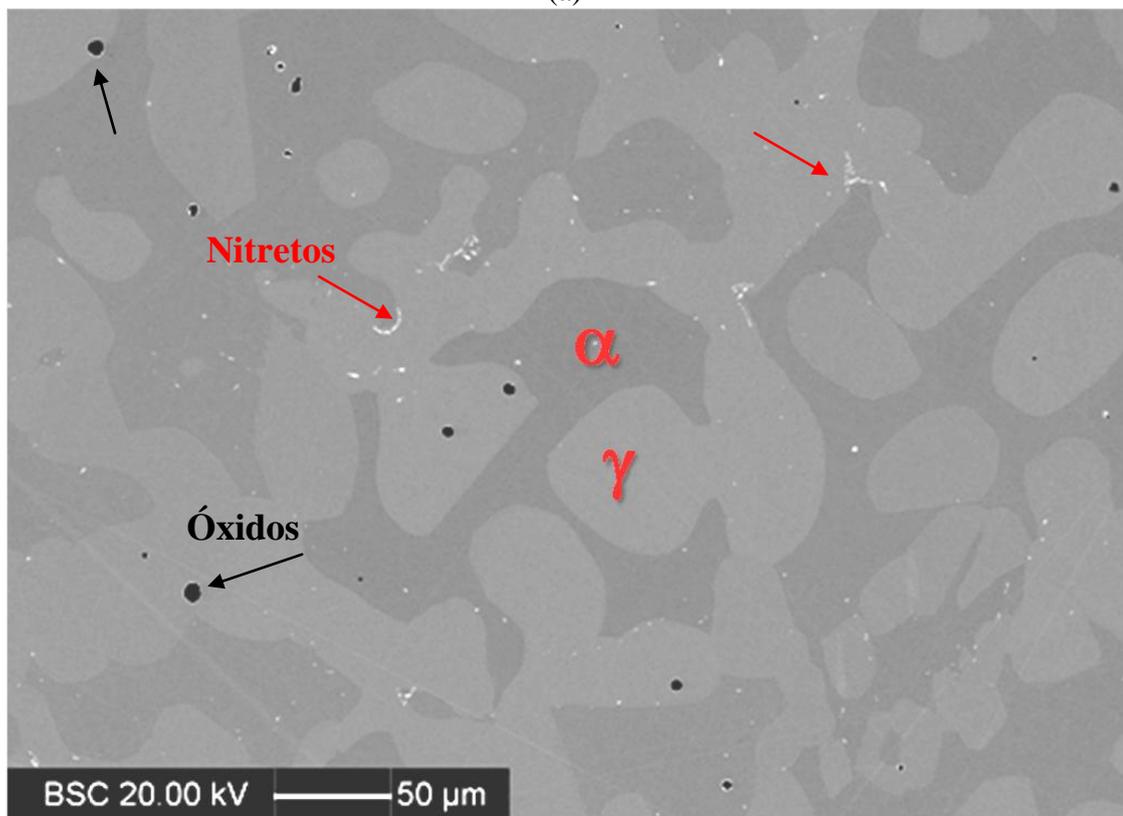
Tabela 23 - EDS dos óxidos na amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.

Elemento	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni
%Atômica	19,36	7,06	6,18	7,15	40,52	19,38	0,35

A Figura 82 (a) apresenta a micrografia da amostra solubilizada por 30 min na temperatura de 1250°C atacada com reagente eletrolítico de ácido oxálico 10% a 6 Vcc por 10 s, a fim de revelar os contornos de grão e interfaces ferrita-austenita. Já na micrografia obtida por elétrons retroespalhados, Figura 82 (b) a presença de nitretos metálicos e óxidos tornam-se evidentes. Análises por EDS realizadas nesta amostra, Figura 83, revelam a presença de nitrogênio e nióbio nos nitretos e oxigênio e manganês nos óxidos observados. Estas análises são apresentadas na Figura 84 e 85 e nas Tabelas 24 e 25.



(a)



(b)

Figura 82 - Amostra solubilizada a 1250°C por 30 min : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos de Mn).

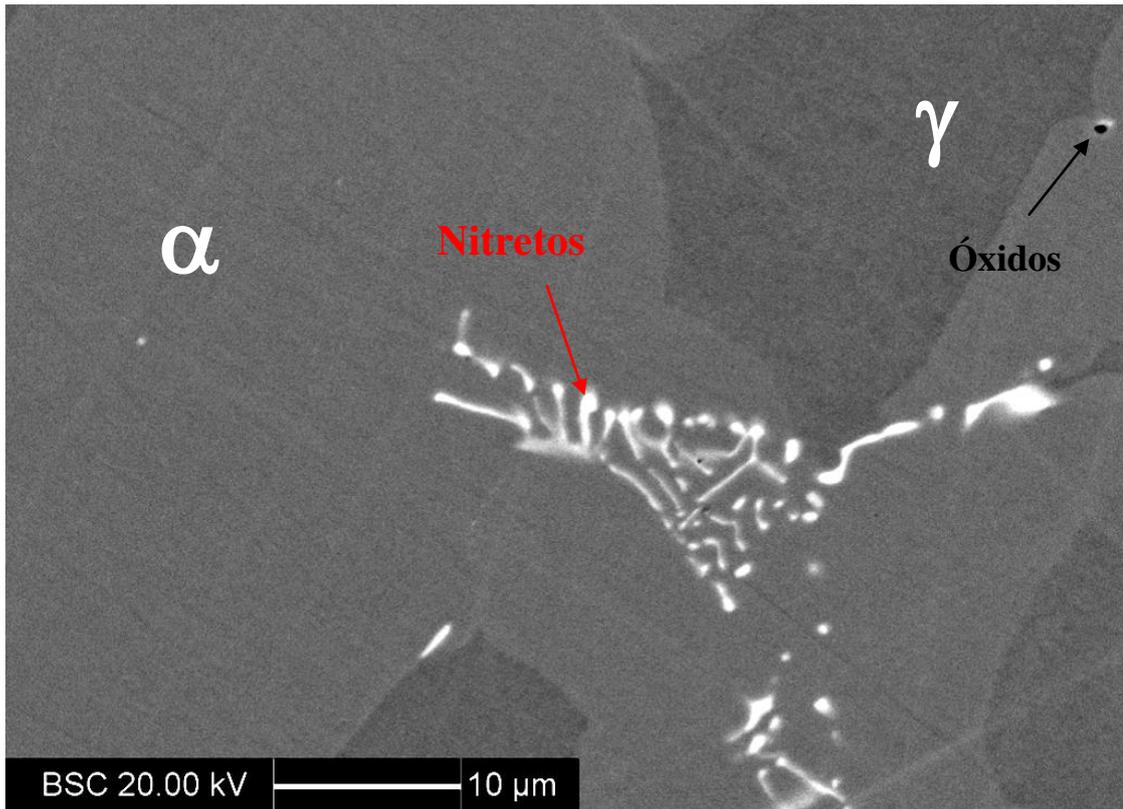


Figura 83 - Amostra solubilizada a 1250°C por 30 min: (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. . Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb).

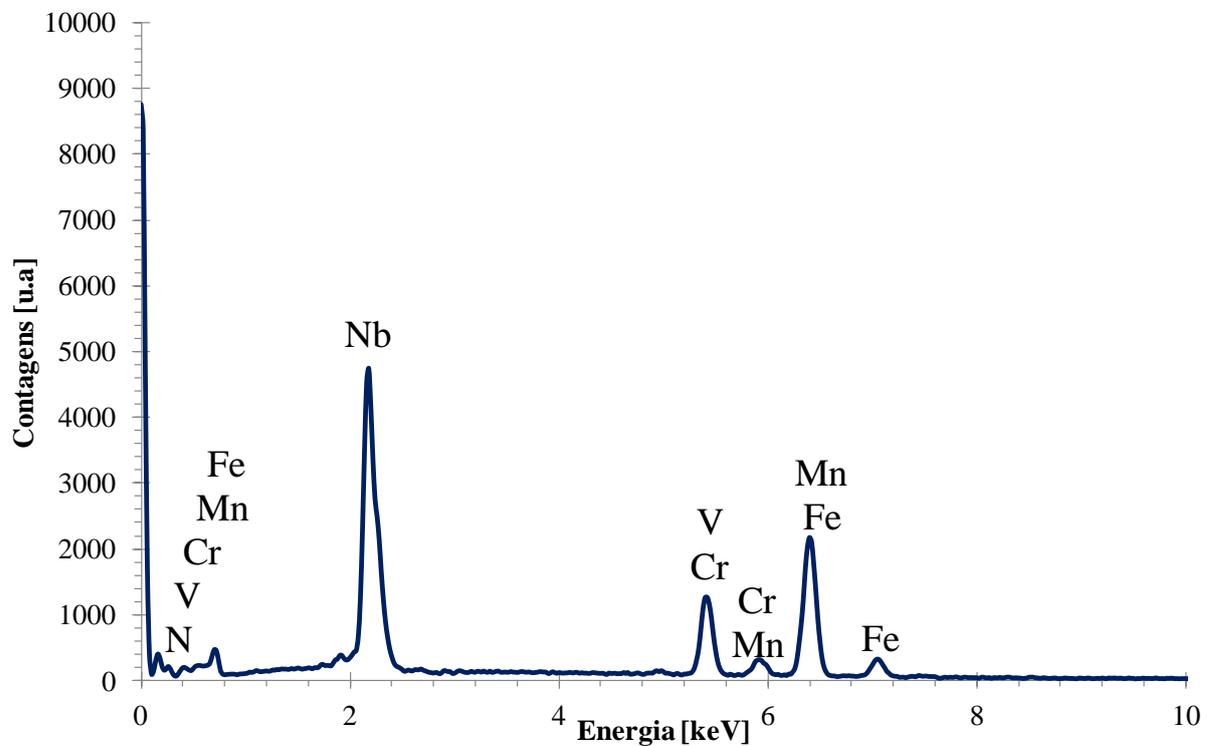


Figura 84 - Espectro de EDS do nitreto de Nb apresentado na Figura 7.5 da amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.

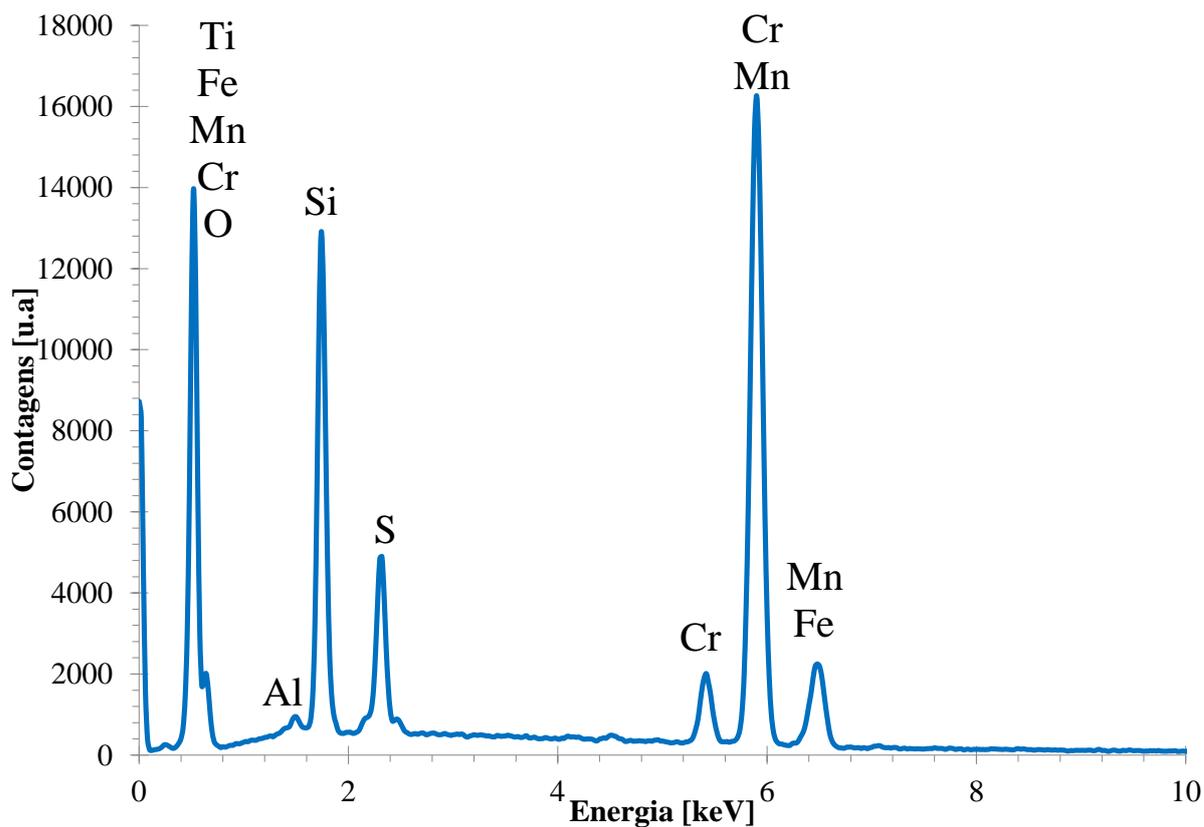


Figura 85 - Espectro de EDS do nitreto de Nb apresentado na Figura 7.5 da amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.

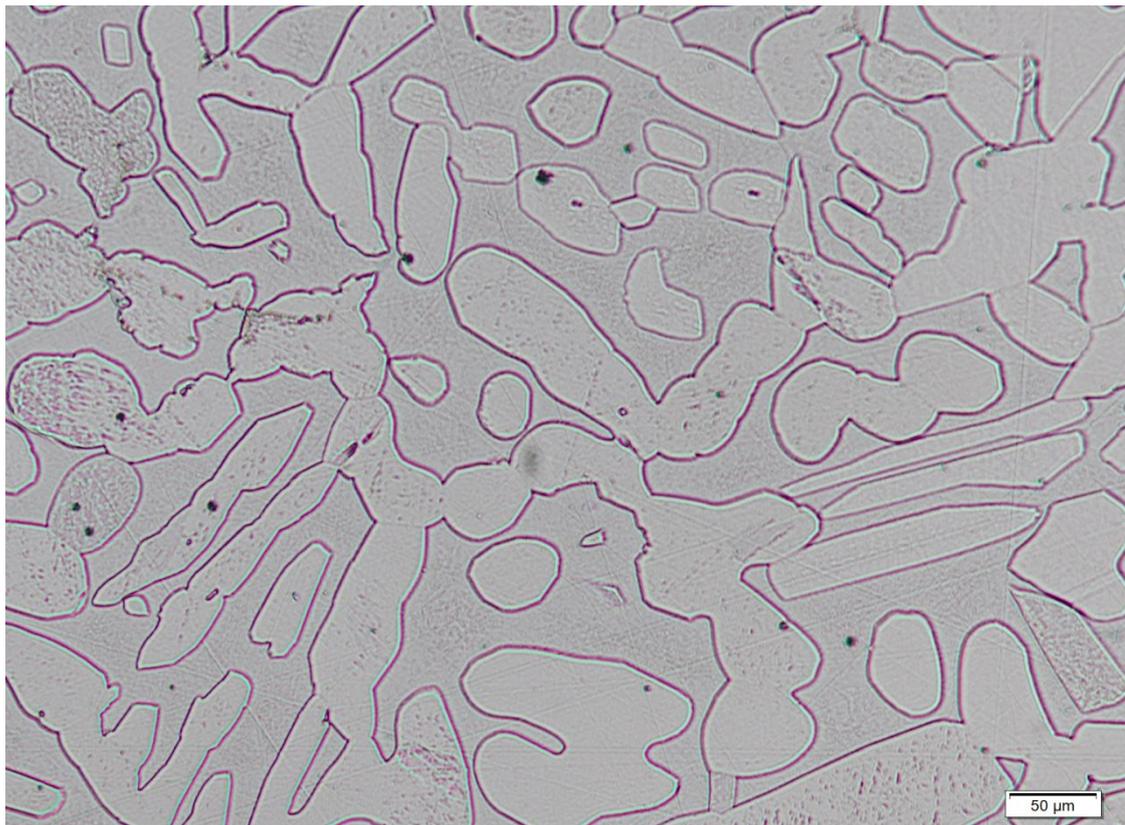
Tabela 24 - EDS do nitreto na amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.

elemento	N	V	Cr	Mn	Fe	Nb
%Atômica	7,41	0,47	12,64	1,63	31,73	46,13

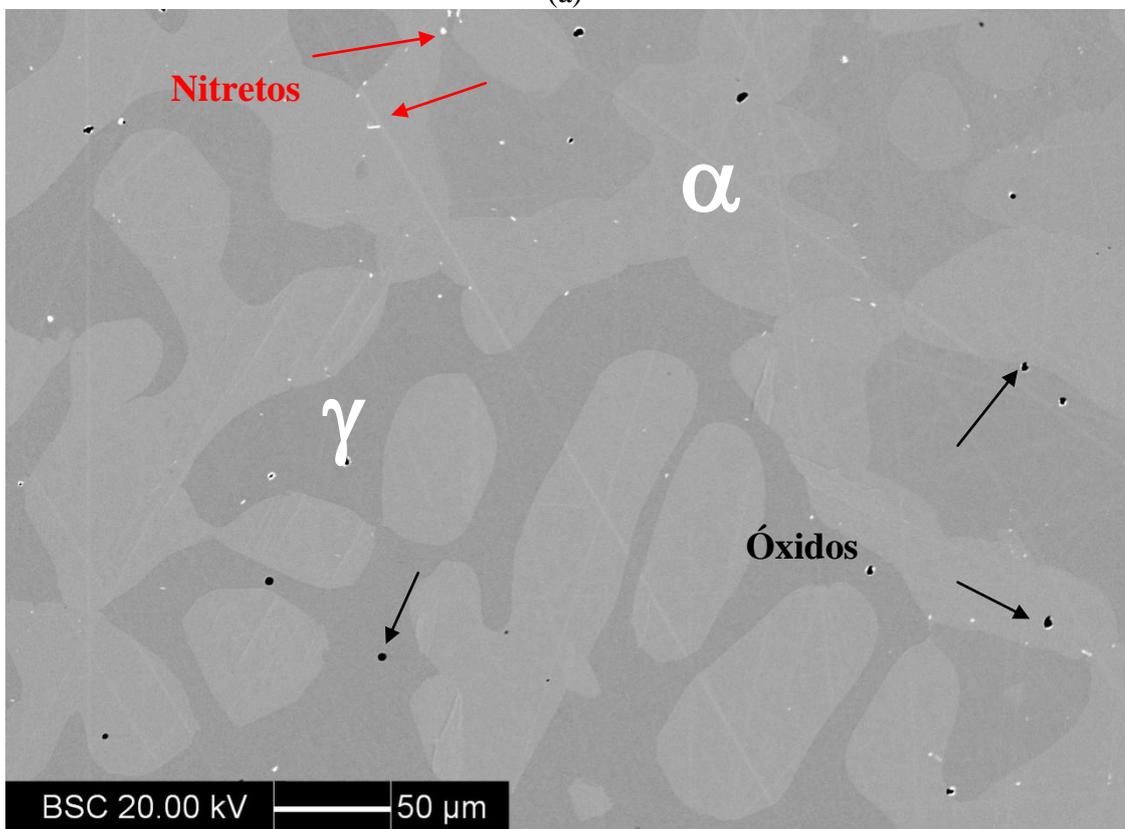
Tabela 25 - EDS da inclusão de óxido na amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.

elemento	O	Al	Si	S	Ti	Cr	Mn	Fe
%Atômica	32,55	0,28	11,91	4,50	0,22	4,03	45,27	1,23

O mesmo pode ser observado para as amostras solubilizadas a 1250°C por 1h e 4h conforme apresentado pelas Figuras 86 (a) e (b) e 87 (a) e (b).

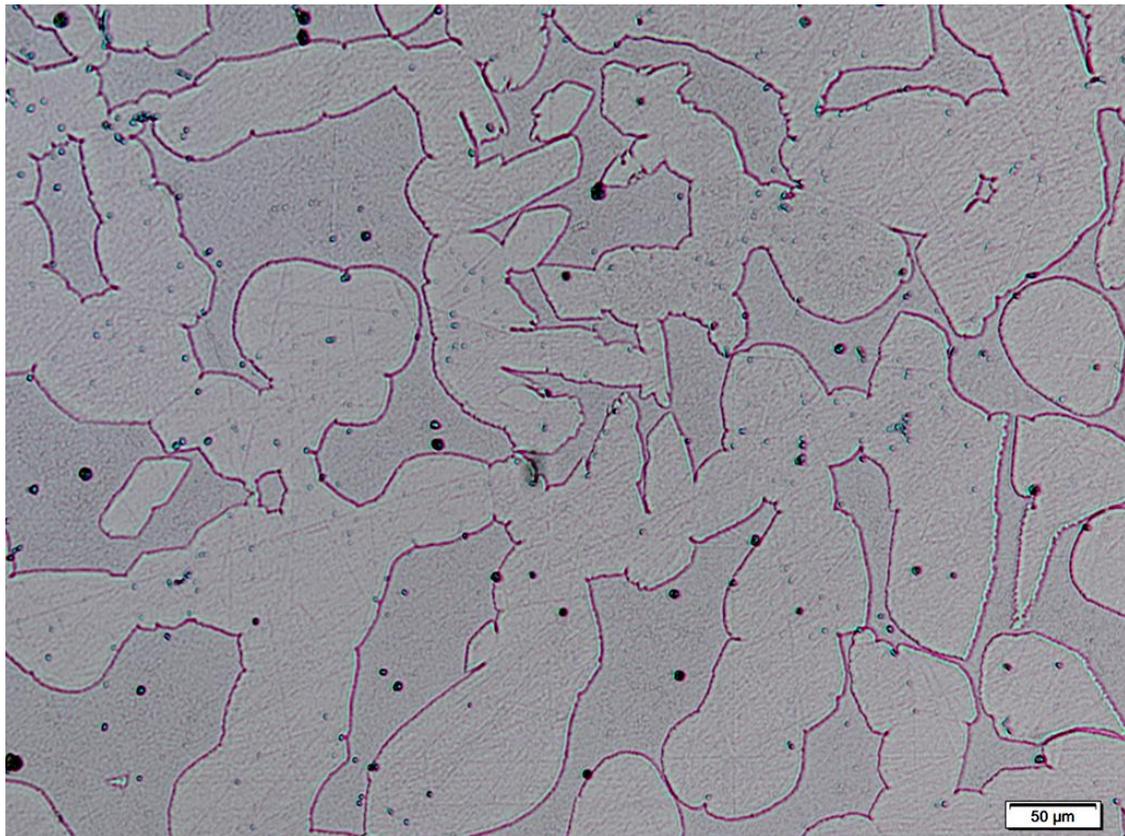


(a)

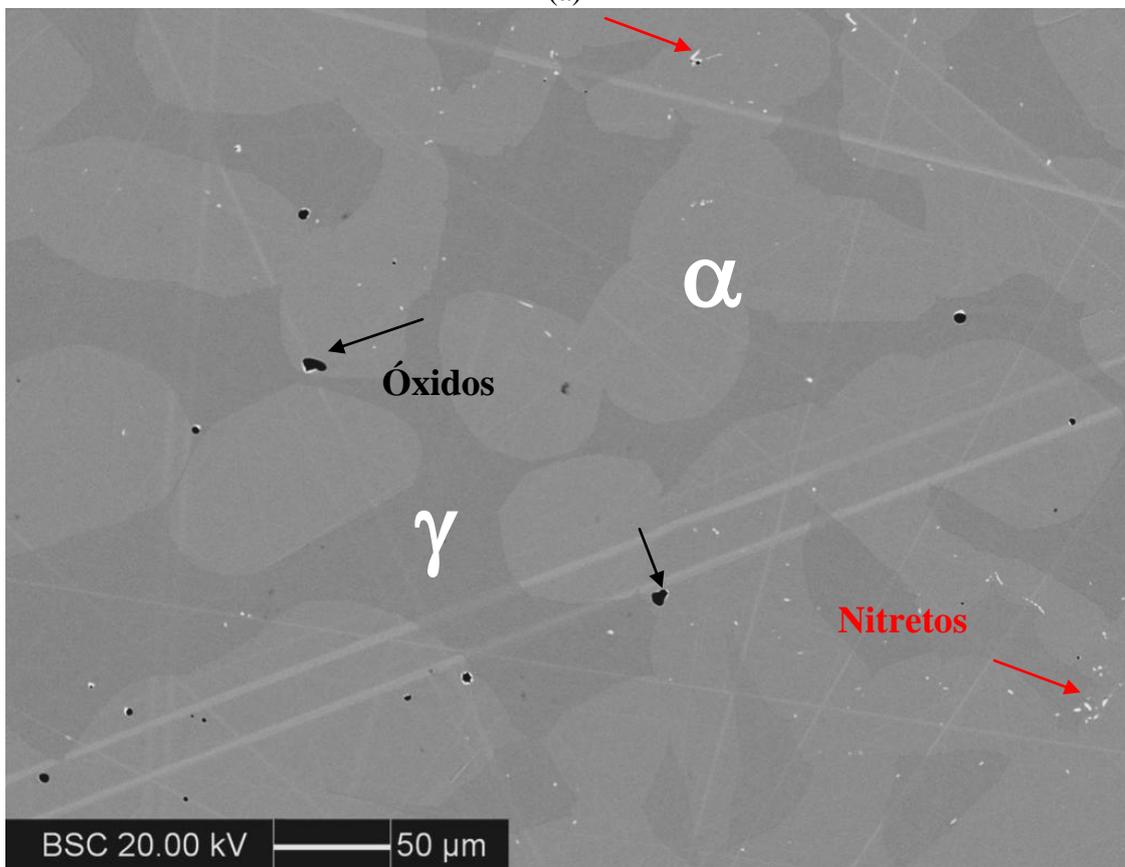


(b)

Figura 86 - Amostra solubilizada a 1250°C por 1h : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos de Mn).



(a)

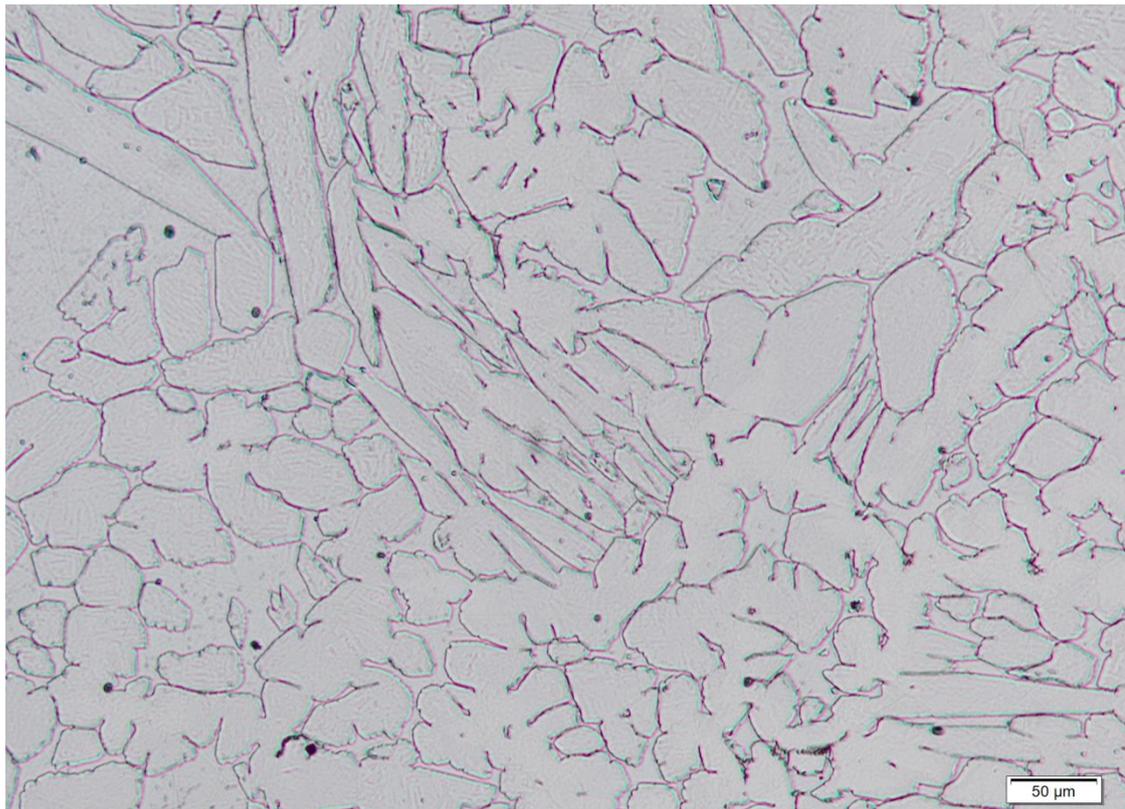


(b)

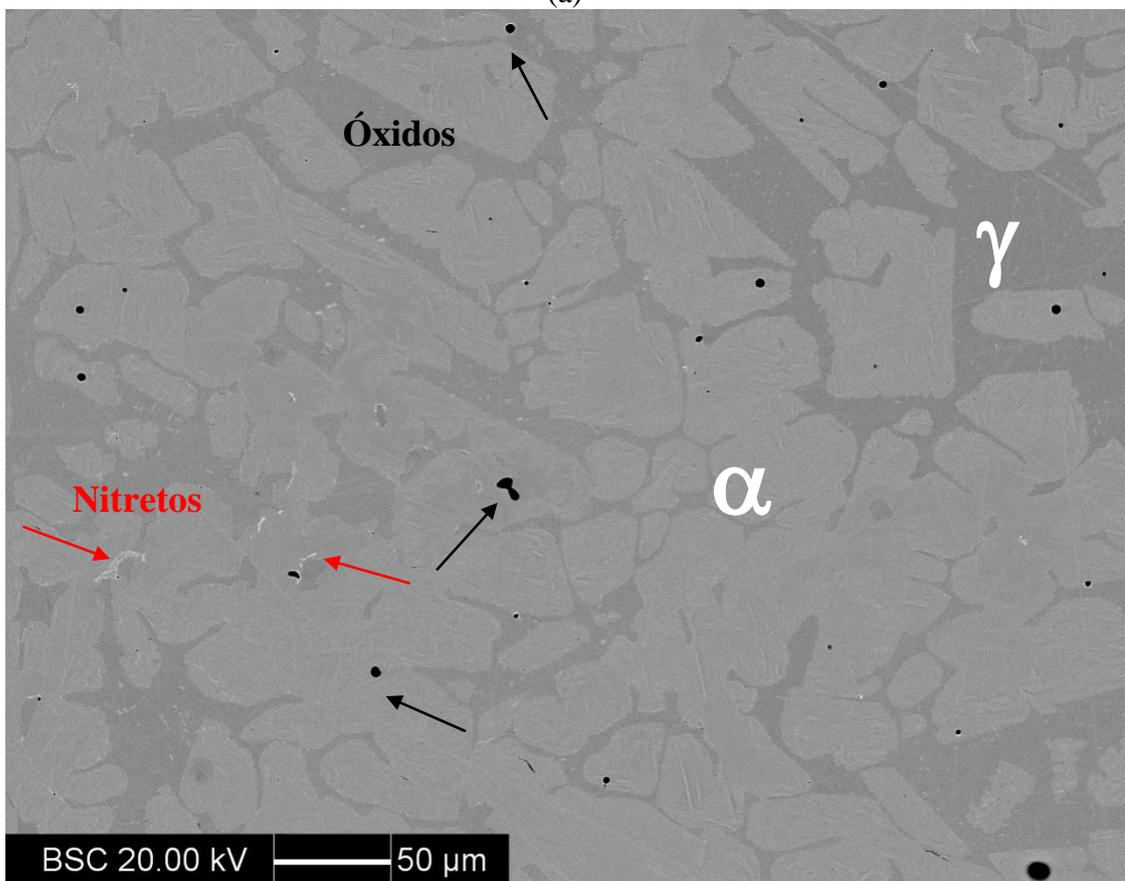
Figura 87 - Amostra solubilizada a 1250°C por 4h : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb).

Com relação às amostras solubilizadas a 730°C nos tempos de 30 min, 1h, 4h e 24h também foram identificadas nitretos e óxidos conforme apresentados na sequência. As micrografias apresentadas pelas Figuras 88 (a) e (b), 89 (a) e (b) e 90 (a) e (b) tem-se as amostras solubilizadas a 730°C por 30 min, 1h e 4h onde foram evidenciados a priori uma fase identificada como nitreto de nióbio ou fase Z, nitretos de cromo e óxidos metálicos.

Análises por EDS realizadas na amostra solubilizada a 730°C por 4h, Figuras 90 (b) e 91, revelam a presença de nitrogênio e nióbio nos nitretos e oxigênio e manganês nos óxidos observados. Estas análises são apresentadas na Figura 92 e 93 e nas Tabelas 26 e 27. Estes resultados podem indicar não só a presença de nitretos de nióbio, mas também de fase Z na estrutura ((Cr,Nb)N) onde segundo Orghagen et al (1996) apud Lo, Shek e Lai (2009) o ferro (Fe) e o molibdênio (Mo) podem substituir o cromo (Cr) e (Nb) na estrutura cristalina, respectivamente. Além disso, foram evidenciados nitretos de cromo (Cr₂N) nas interfaces ferrita-austenita, porém, em função de seu tamanho diminuto, sua identificação pela técnica de EDS não é precisa em função do volume de geração de raios-X gerado. No entanto, esta mesma morfologia foi identificada em outros trabalhos (ALVES, MAGNABOSCO, 2013; SANTOS, 2013). Estas mesmas evidências são observadas na amostra solubilizada a 730°C por 24h, Figuras 94 e 95, e os resultados são apresentadas pela Figura 96 e Tabela 28.

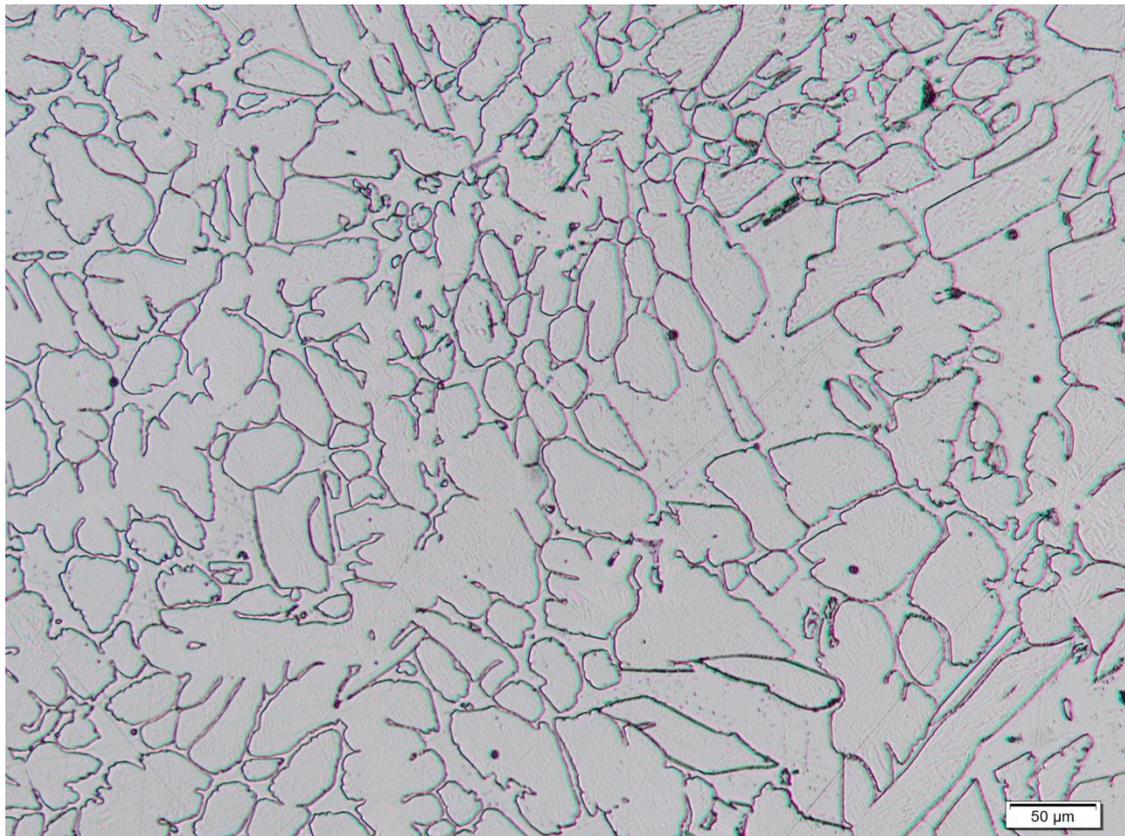


(a)

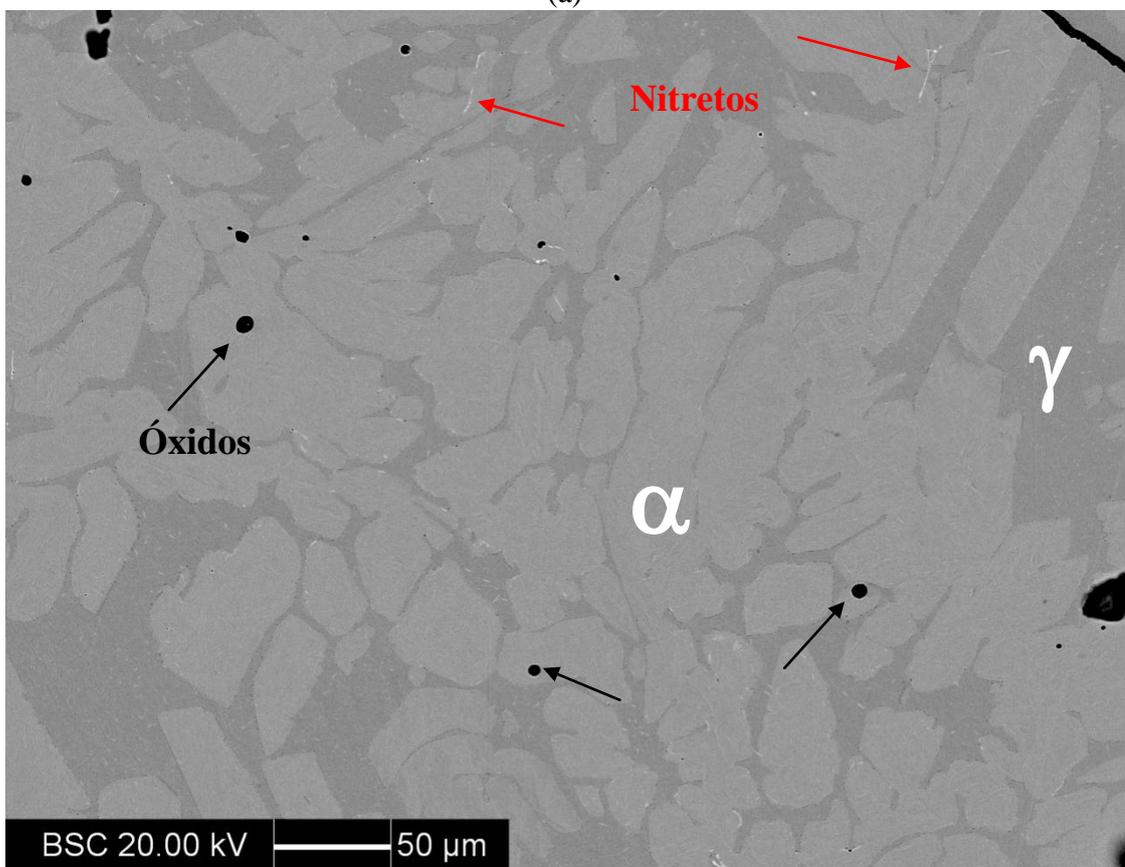


(b)

Figura 88 - Amostra solubilizada a 730°C por 30min : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos).

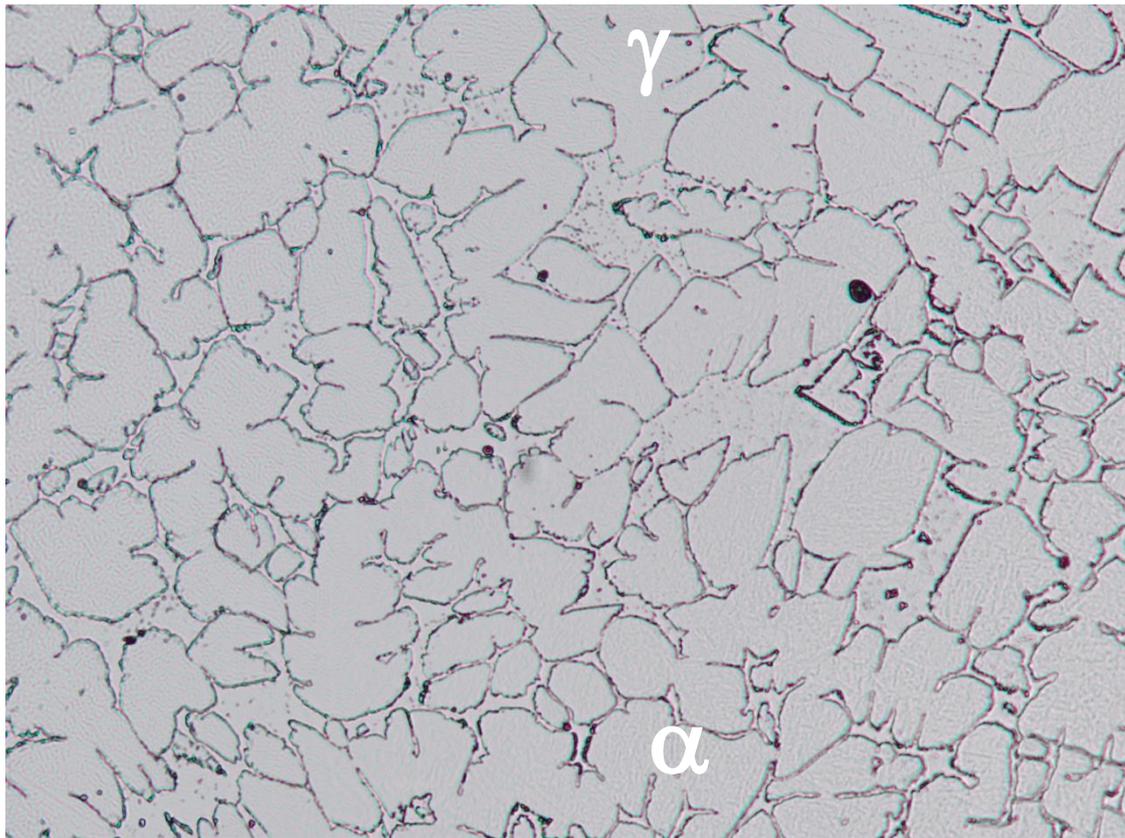


(a)

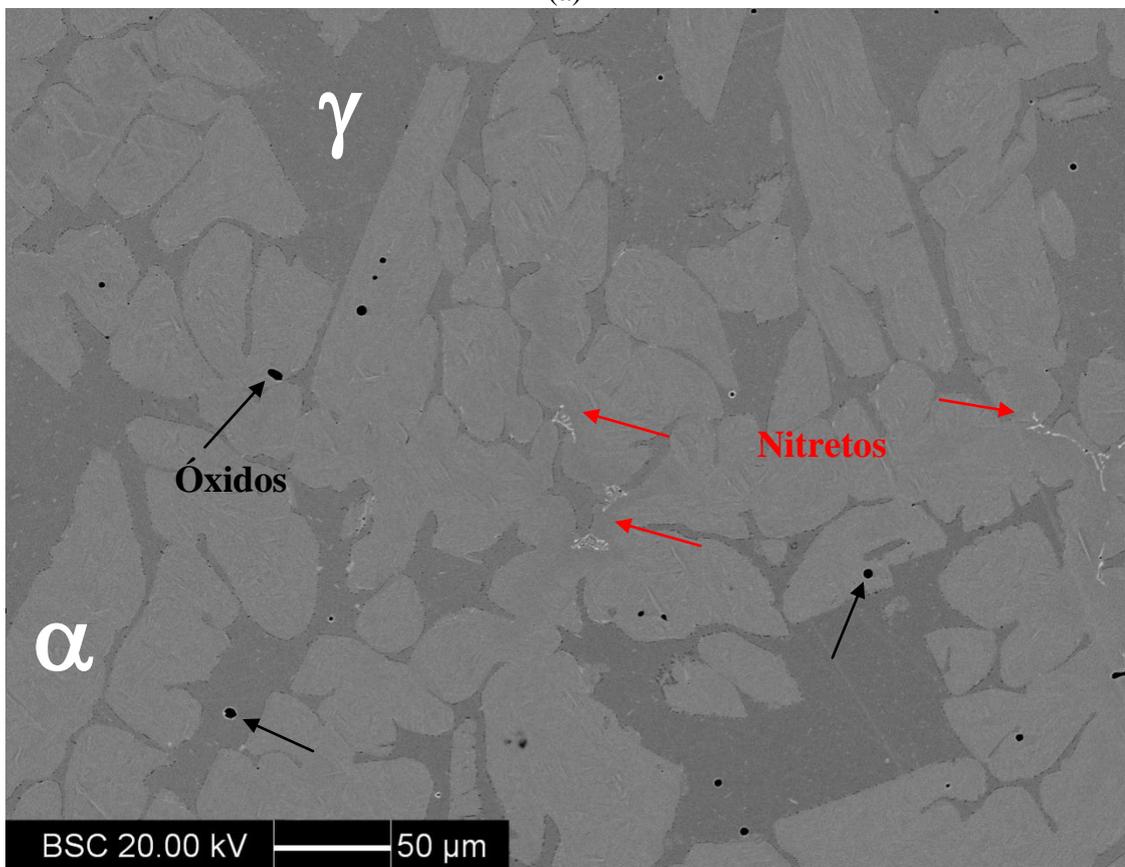


(b)

Figura 89 - Amostra solubilizada a 730°C por 1h : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos).



(a)



(b)

Figura 90 - Amostra solubilizada a 730°C por 4h : (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos).

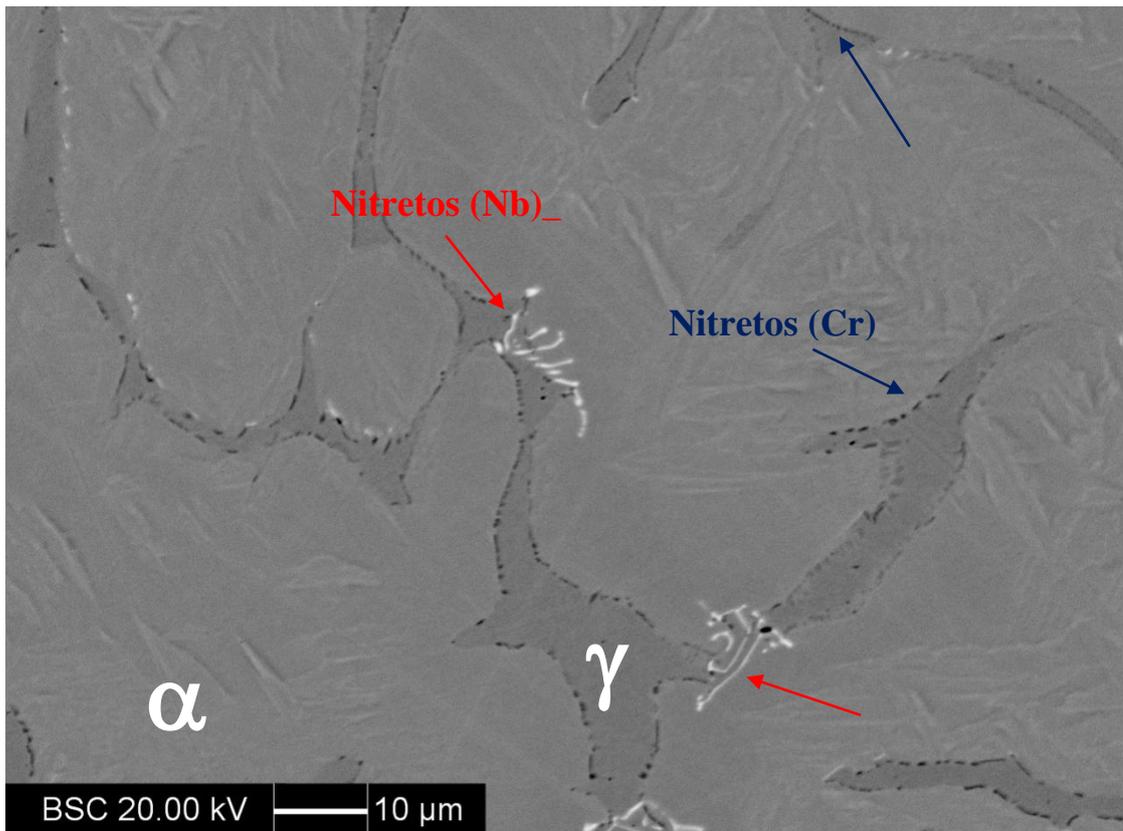


Figura 91 - Amostra solubilizada a 730°C por 4h. Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas azuis (nitretos de Cr).

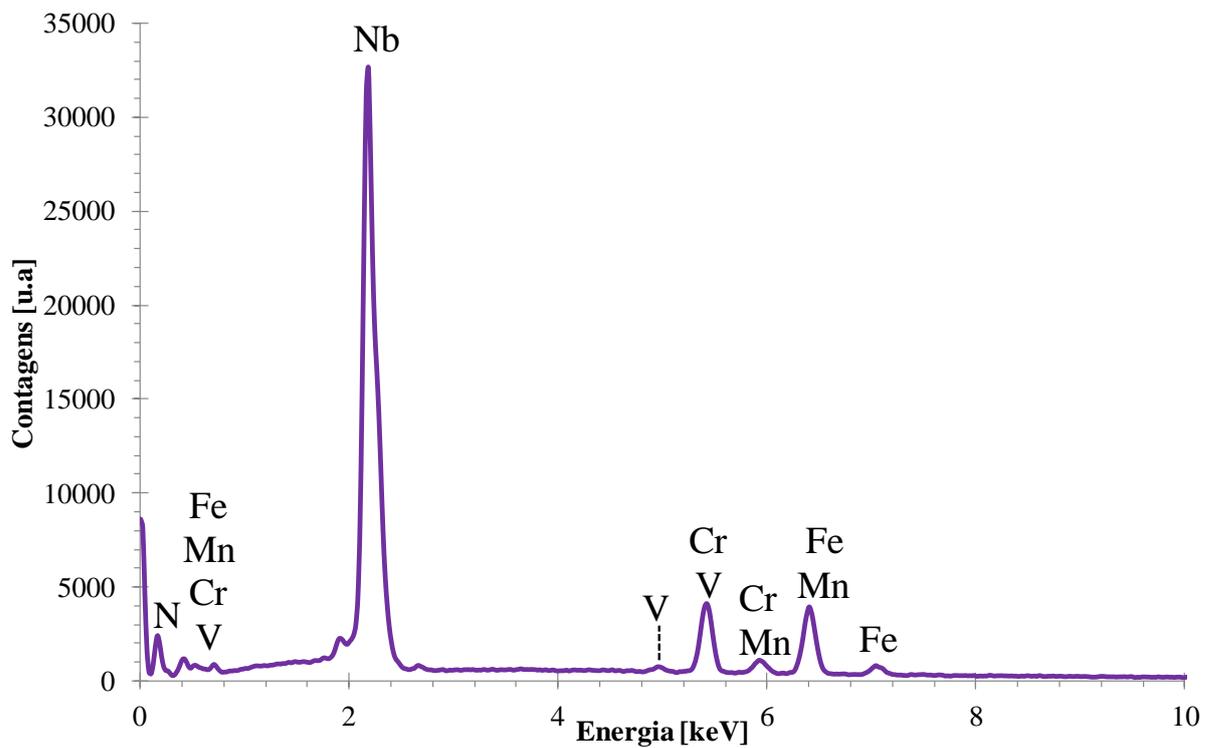


Figura 92 - Espectro de EDS do nitreto de Nb apresentado na Figura 7.13 da amostra solubilizada a 730°C por 4h.

Tabela 26 - EDS do nitreto de nióbio na amostra solubilizada a 730°C por 4h.

%Peso	N	V	Cr	Mn	Fe	Nb
(1)	12,92	0,59	9,00	0,78	11,66	65,06

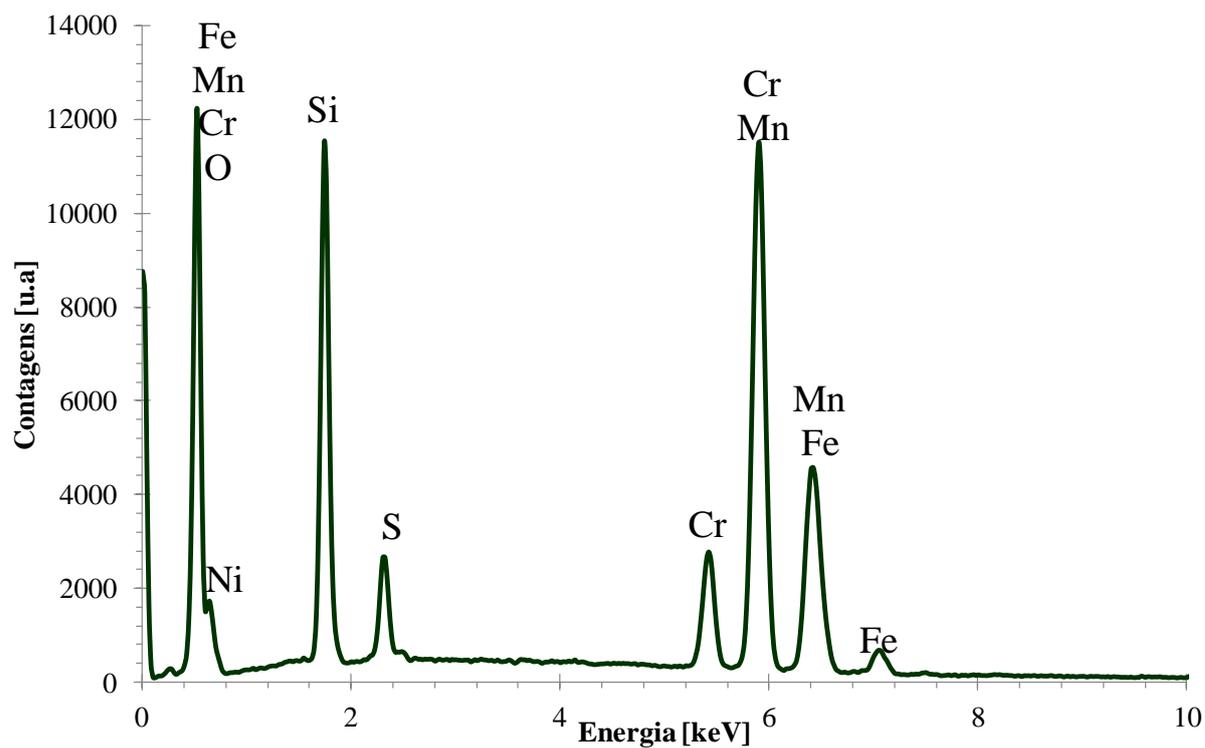
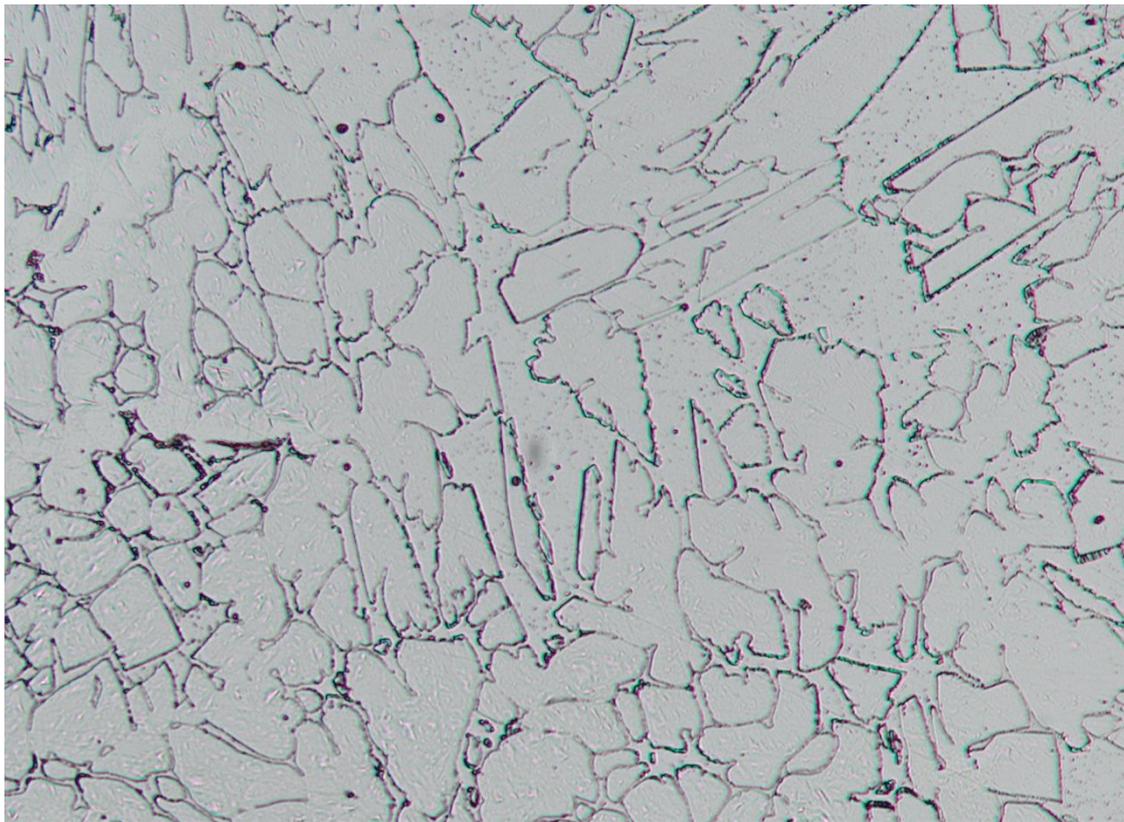


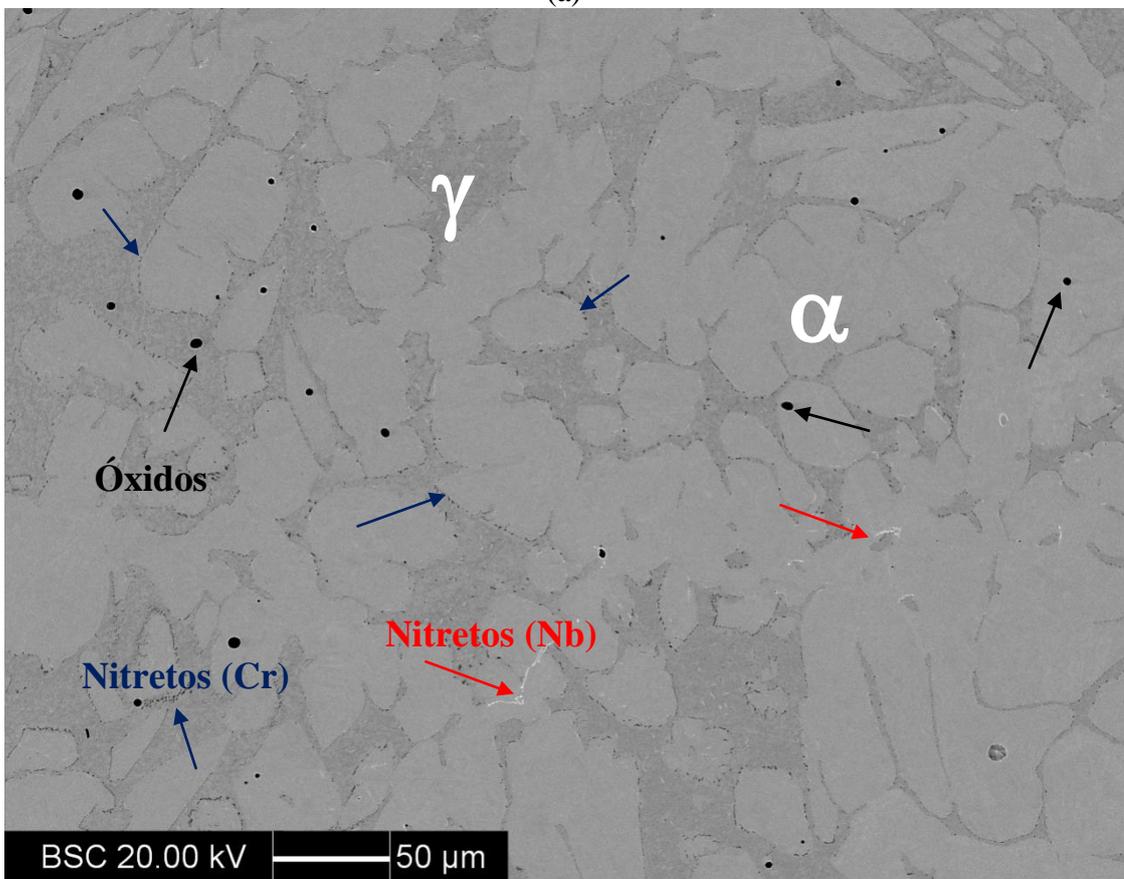
Figura 93 - Espectro de EDS do óxido de manganês apresentado na Figura 7.12 (b) da amostra solubilizada a 730°C por 4h.

Tabela 27 - EDS do óxido de manganês na amostra solubilizada a 730°C por 4h.

%Peso	O	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni
(1)	30,22	12,09	2,66	6,23	34,38	14,16	0,26



(a)



(b)

Figura 94 - Amostra solubilizada a 730°C por 24h: (a) imagem obtida por ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% 2Vcc; (b) Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas pretas (óxidos de Mn).

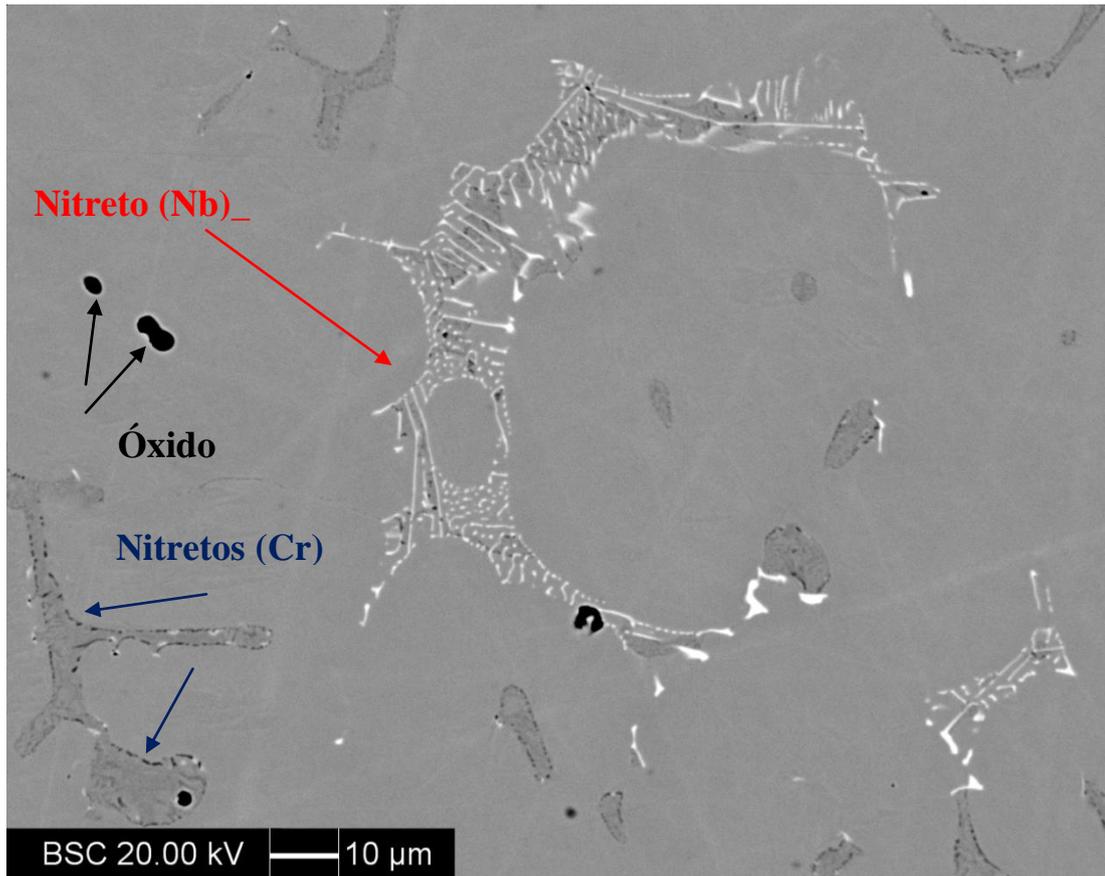


Figura 95 - Amostra solubilizada a 730°C por 24h. Imagem obtida pela técnica de elétrons retroespalhados. Os precipitados são indicados pelas setas vermelhas (nitretos de Nb) e setas azuis (nitretos de Cr) e setas pretas (óxidos).

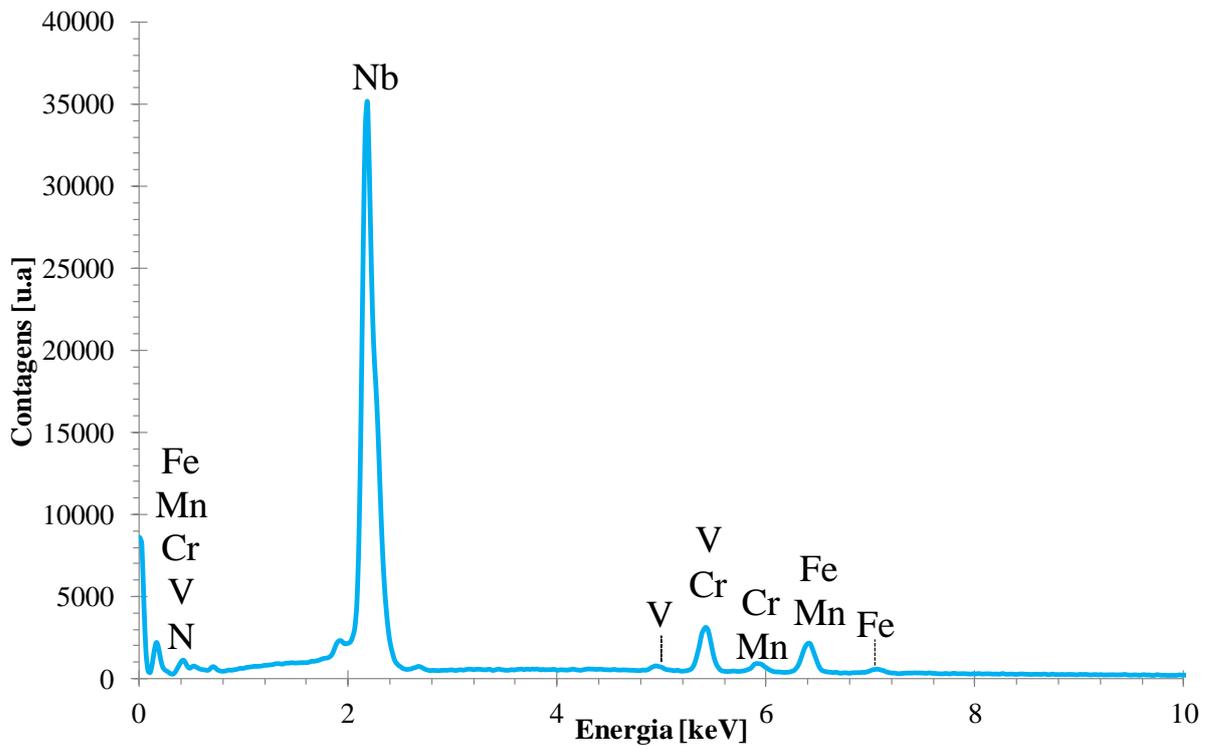


Figura 96 - Espectro de EDS do nitreto de nióbio apresentado na Figura 7.17 da amostra solubilizada a 730°C por 24h.

Tabela 28 - EDS do nitreto de nióbio na amostra solubilizada a 730°C por 4h.

%Peso	N	V	Cr	Mn	Fe	Nb
(1)	13,25	0,66	7,07	0,71	6,33	71,97

Por fim, análises de EDS foram realizadas nas amostras solubilizadas para verificação da composição e confirmação das fases ferrita (α) e austenita (γ). Para isto a amostra solubilizada por 30 min a 1250°C foi analisada nas regiões (1) a (4), apresentadas na Figura 97, sendo determinadas as composições químicas apresentadas na Tabela 29. Logo, foi possível a identificação da ferrita (fase clara) e austenita (fase escura).

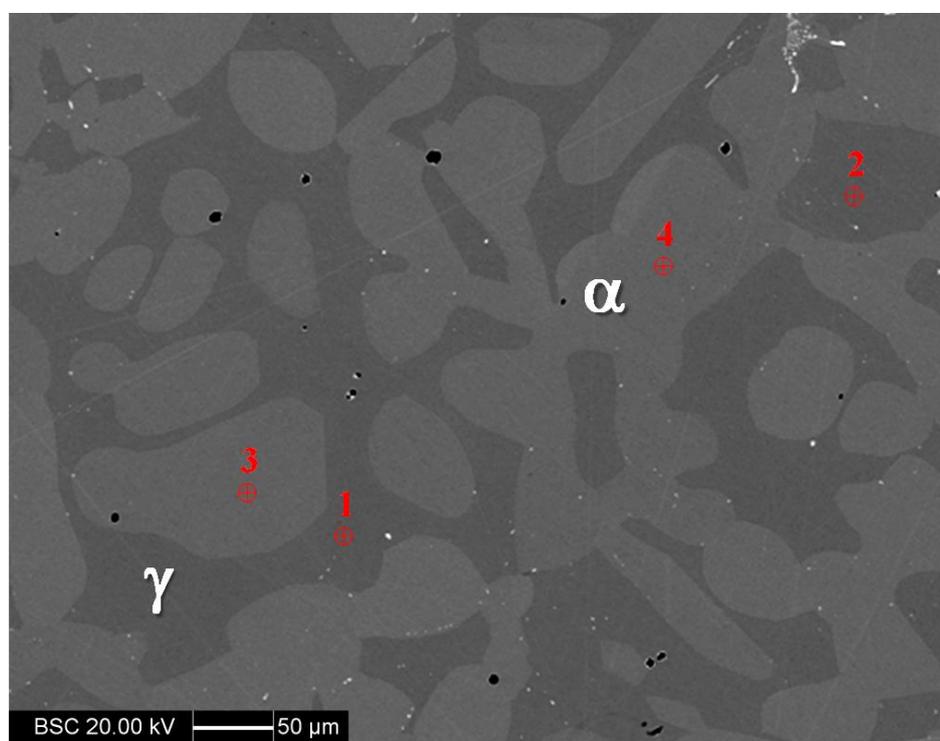


Figura 97 - Identificação das fases ferrita e austenita por EDS. Amostra solubilizada por 30 min a 1250°C.

Tabela 29. EDS amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.

% Mássica	AUSTENITA (Fase escura) (1) e (2)	FERRITA (Fase Clara) (3) e (4)
Si	0,31 ± 0,04	0,36 ± 0,06
Cr	19,49 ± 0,5	20,03 ± 0,11
Mn	3,03 ± 0,18	2,85 ± 0,10
Fe	74,4 ± 0,43	74,1 ± 0,25
Ni	1,70 ± 0,29	1,52 ± 0,06
Nb	0,18 ± 0,09	0,21 ± 0,04
Mo	0,92 ± 0,31	1,0 ± 0,06

Por fim, a análise das frações de ferrita para as temperaturas estudadas neste trabalho foram obtidas por meio de análises magnéticas com auxílio de ferritoscópio calibrado com auxílio de padrões. Sendo assim, a Figura 98 apresenta o a fração volumétrica de ferrita em ambas as temperaturas de solubilização utilizadas, 730°C e 1250°C. Ressalta-se apenas que os valores de ferrita para a amostra solubilizada a 1250°C por 24h não são apresentados abaixo pois não foi realizado o tratamento de solubilização nesta temperatura devido à oxidação excessiva da amostra no forno tipo mufla.

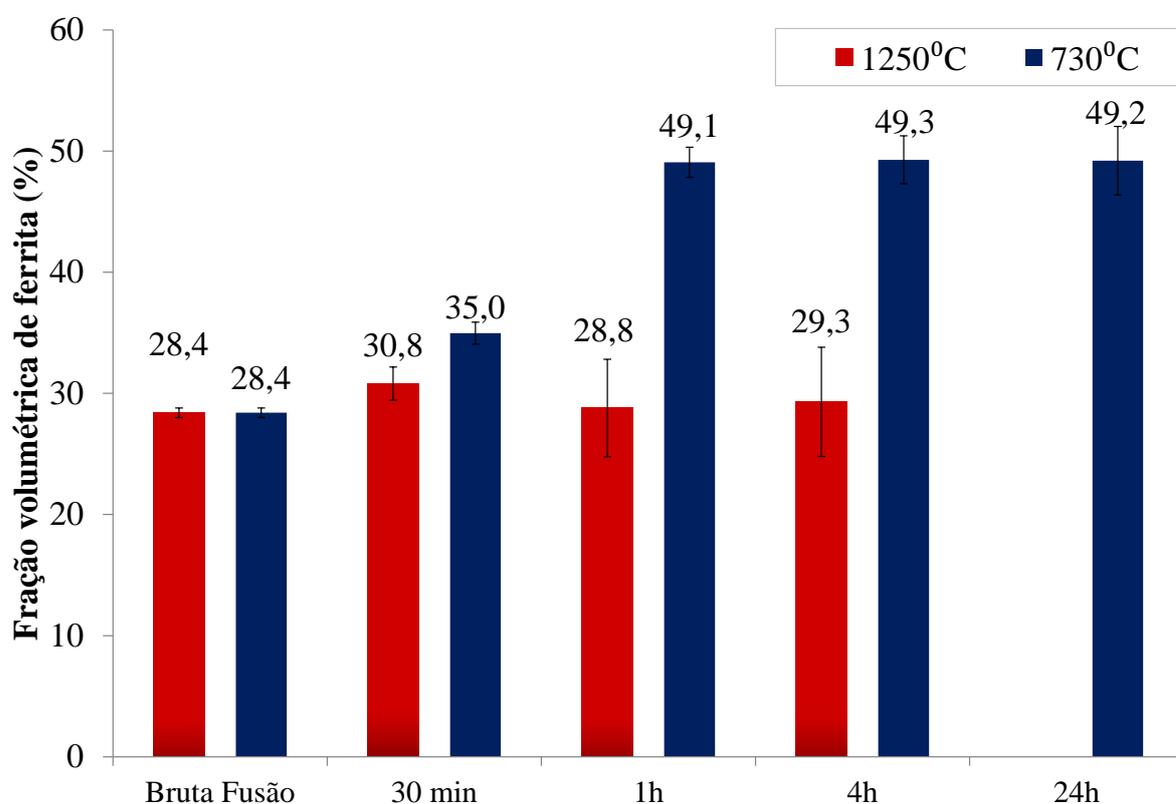


Figura 98 - Comparação entre as frações volumétricas de ferrita obtida para as amostras analisadas.

7.2 Difração de raios-X

Na Figura 99 é apresentado o difratograma de raios X da amostra bruta de fusão, onde se nota apenas a presença de ferrita (α) e austenita (γ), sem a presença de fases intermetálicas ou nitretos formados nesta amostra. No entanto, para análise dos difratogramas das amostras solubilizadas a 730°C e 1250°C por 30 min, 1h, 4h e 24h, Figuras 100 a 106, deve-se considerar que os picos de difração dos nitretos de cromo (Cr_2N) presentes na microestrutura são em sua maioria coincidentes com a austenita. Além disso, os nitretos de nióbio e cromo evidenciados no item anterior possuem uma baixa fração volumétrica e, portanto, sua

identificação pela técnica de difração de raios-X não é indicada. Logo, a análise deste trabalho será conduzida com a comparação destes difratogramas com as micrografias obtidas para as condições estudadas.

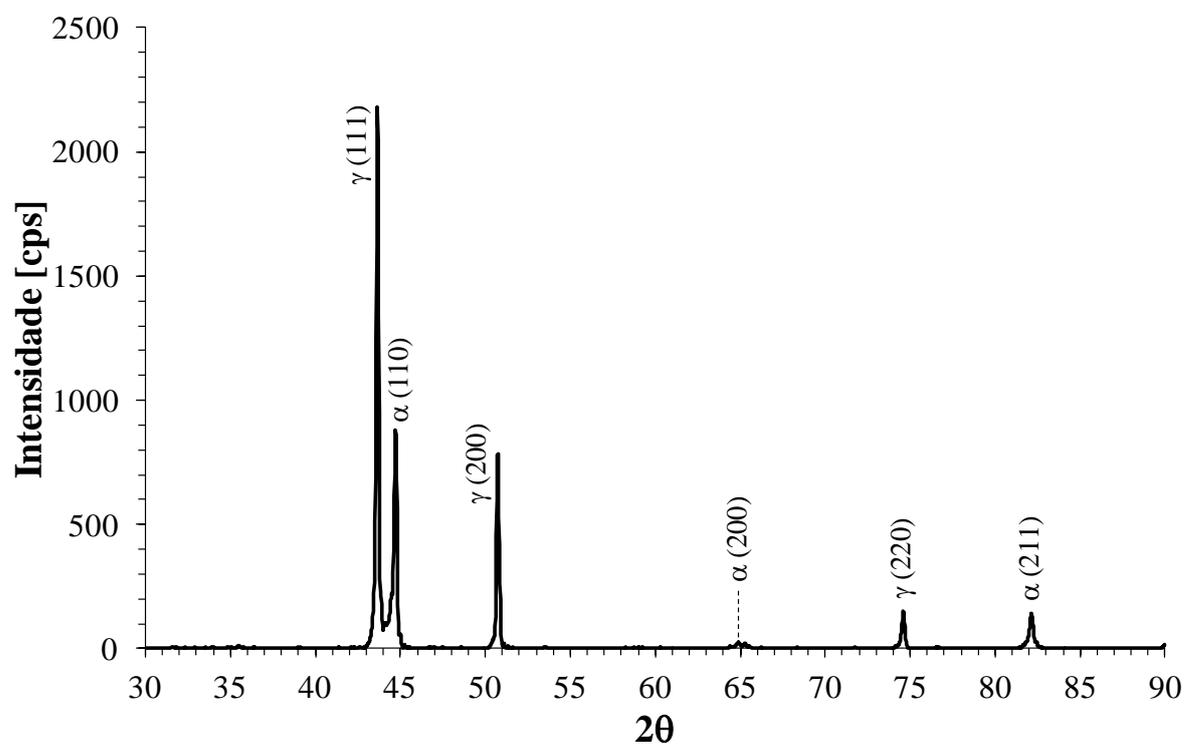


Figura 99 - Difratograma de raios X da amostra bruta de fusão.

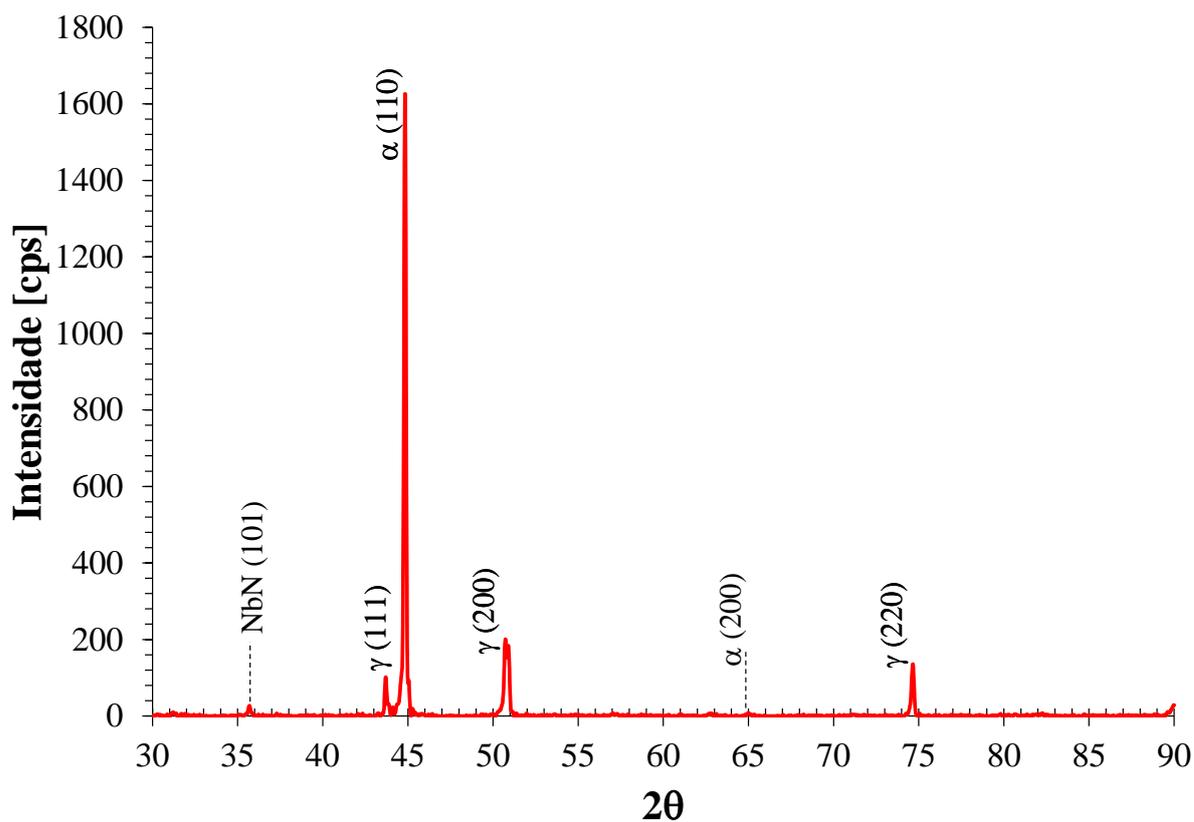


Figura 100 - Difratograma de raios X da amostra solubilizada a 1250°C por 30 min.

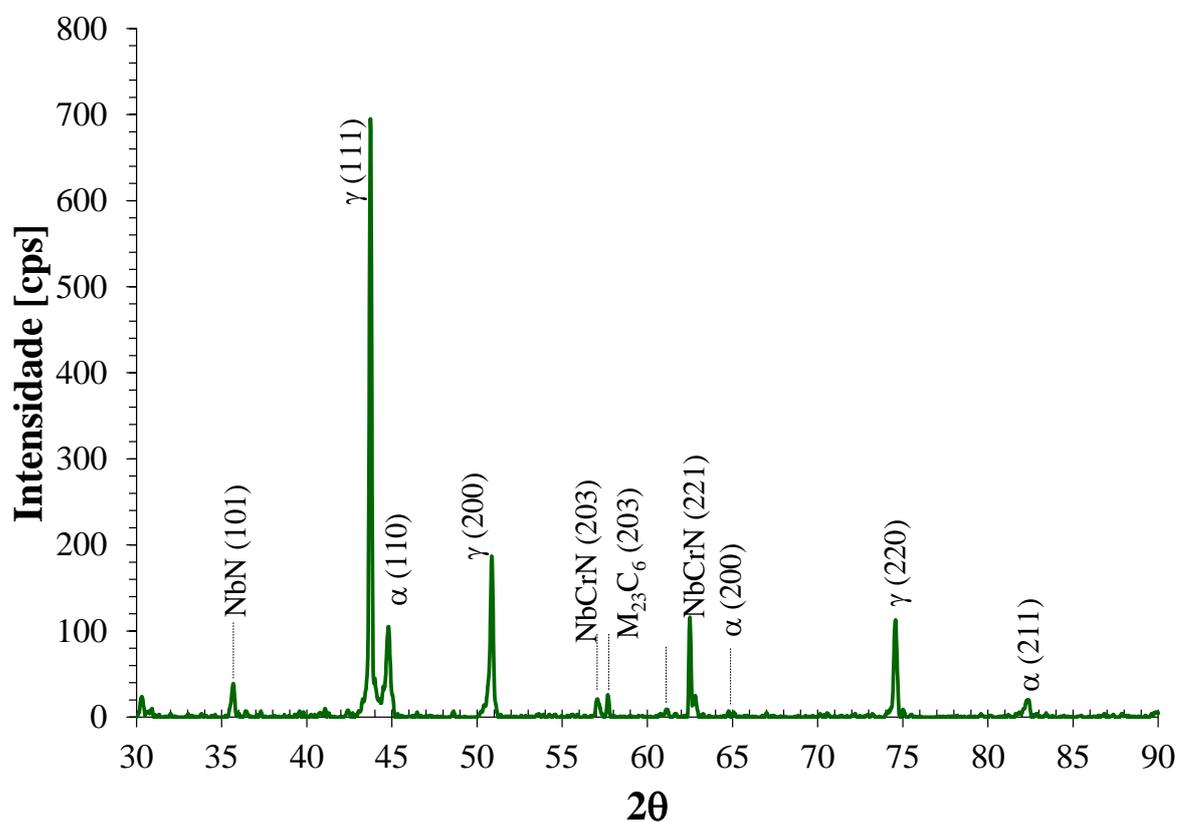


Figura 101 - Difratograma de raios X da amostra solubilizada a 1250°C por 1h.

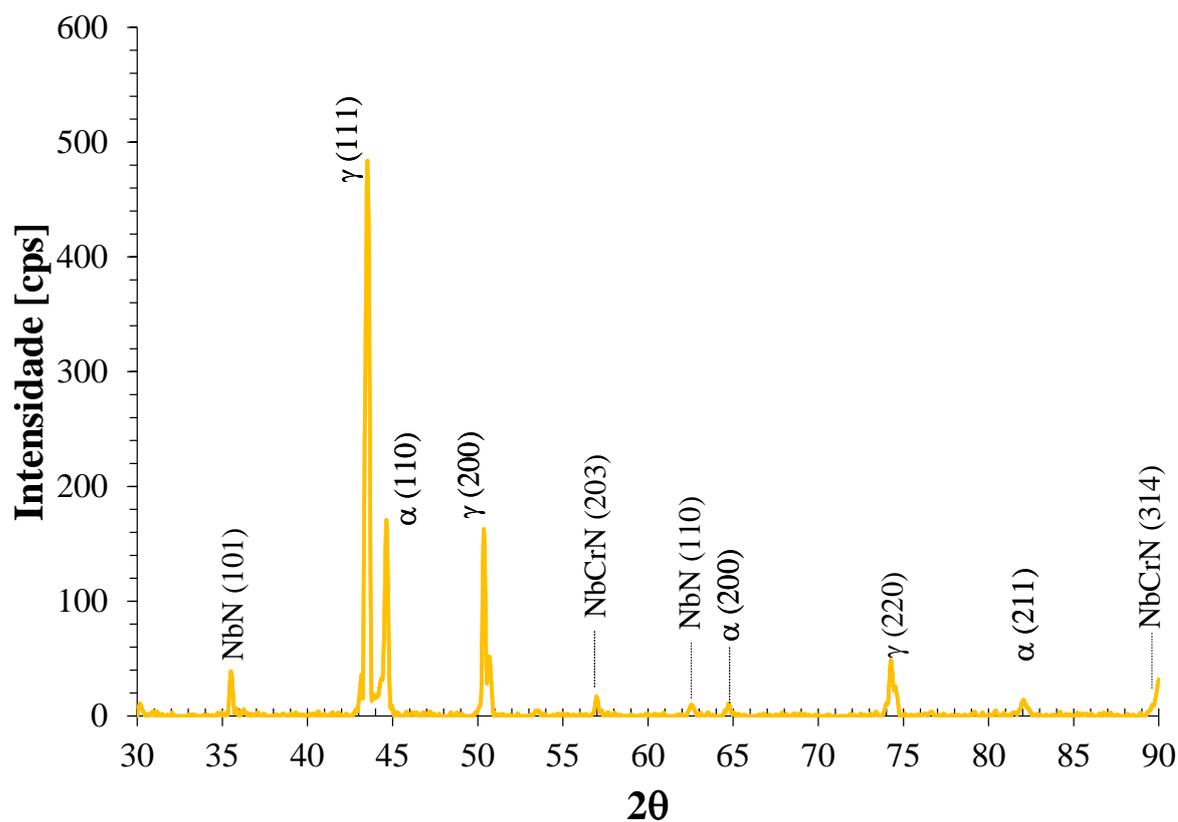


Figura 102 - Difratoograma de raios X da amostra solubilizada a 1250°C por 4h.

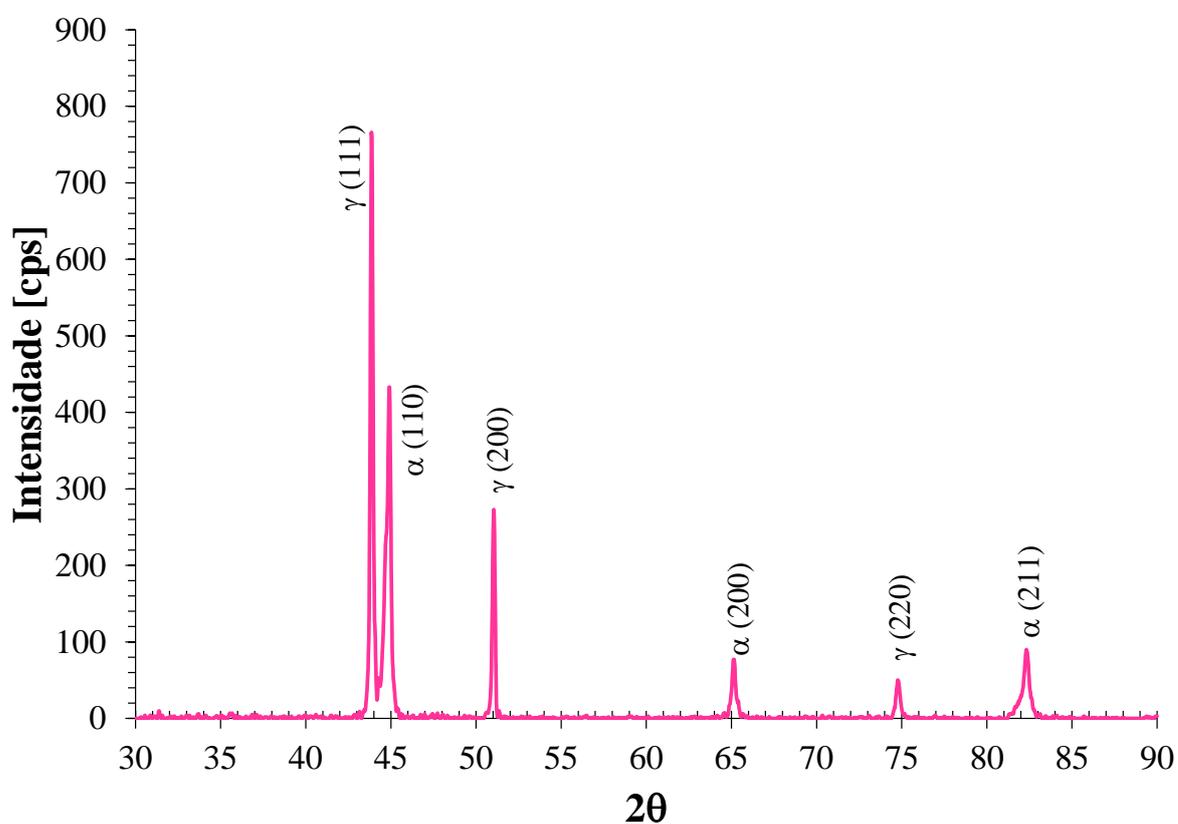


Figura 103 - Difratoograma de raios X da amostra solubilizada a 730°C por 30 min.

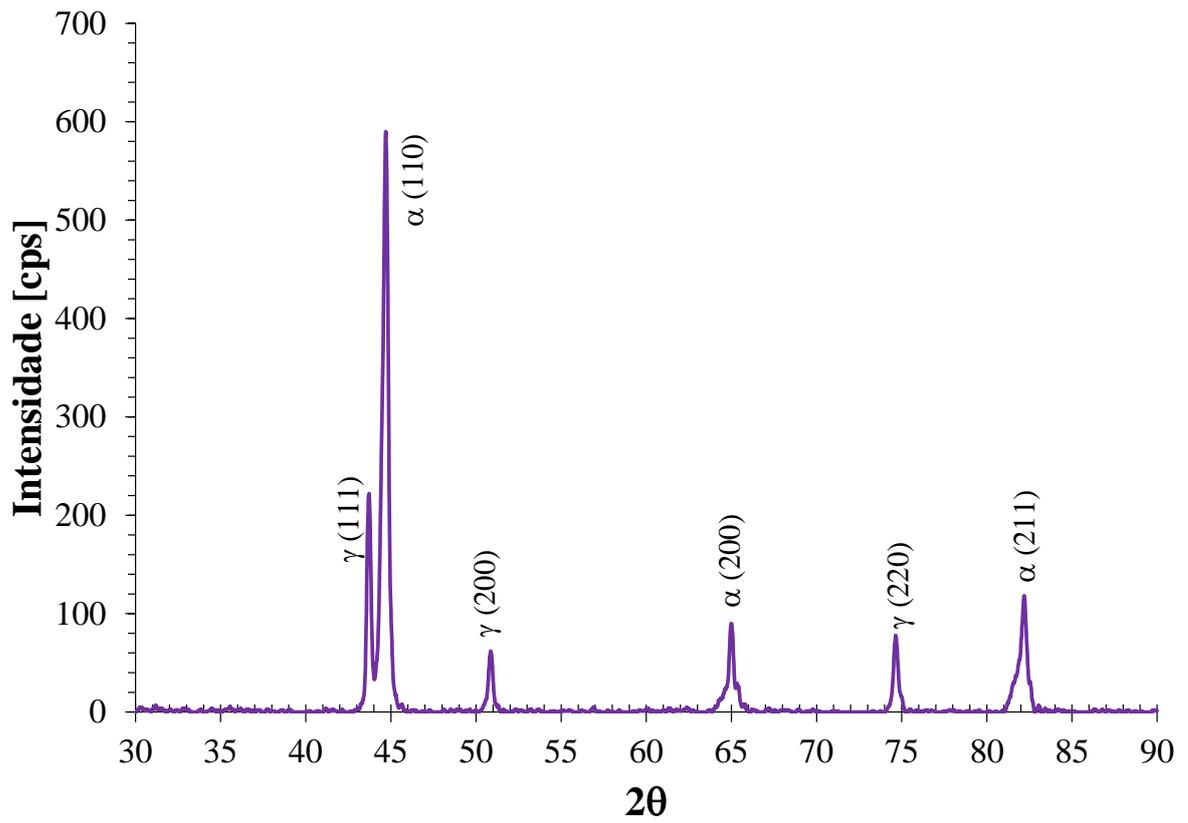


Figura 104 - Difratoograma de raios X da amostra solubilizada a 730°C por 1h.

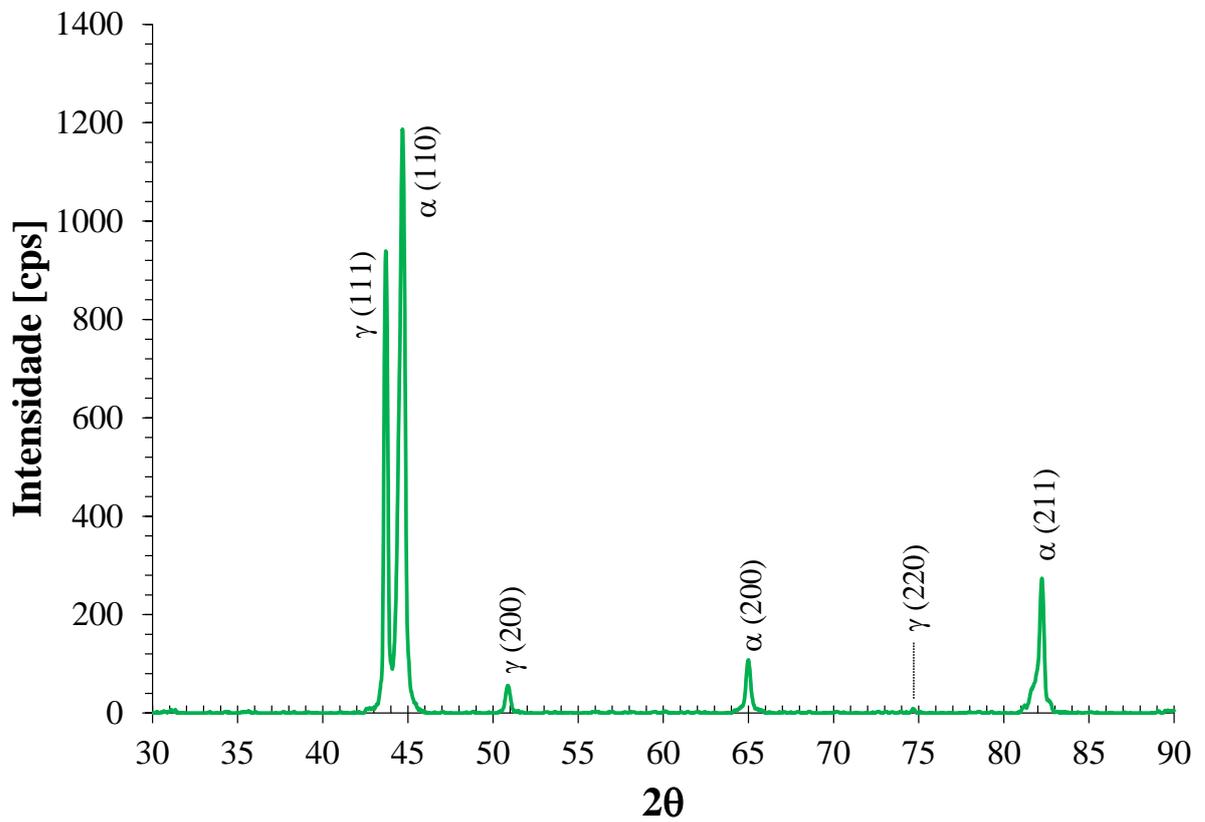


Figura 105 - Difratoograma de raios X da amostra 730°C por 4h.

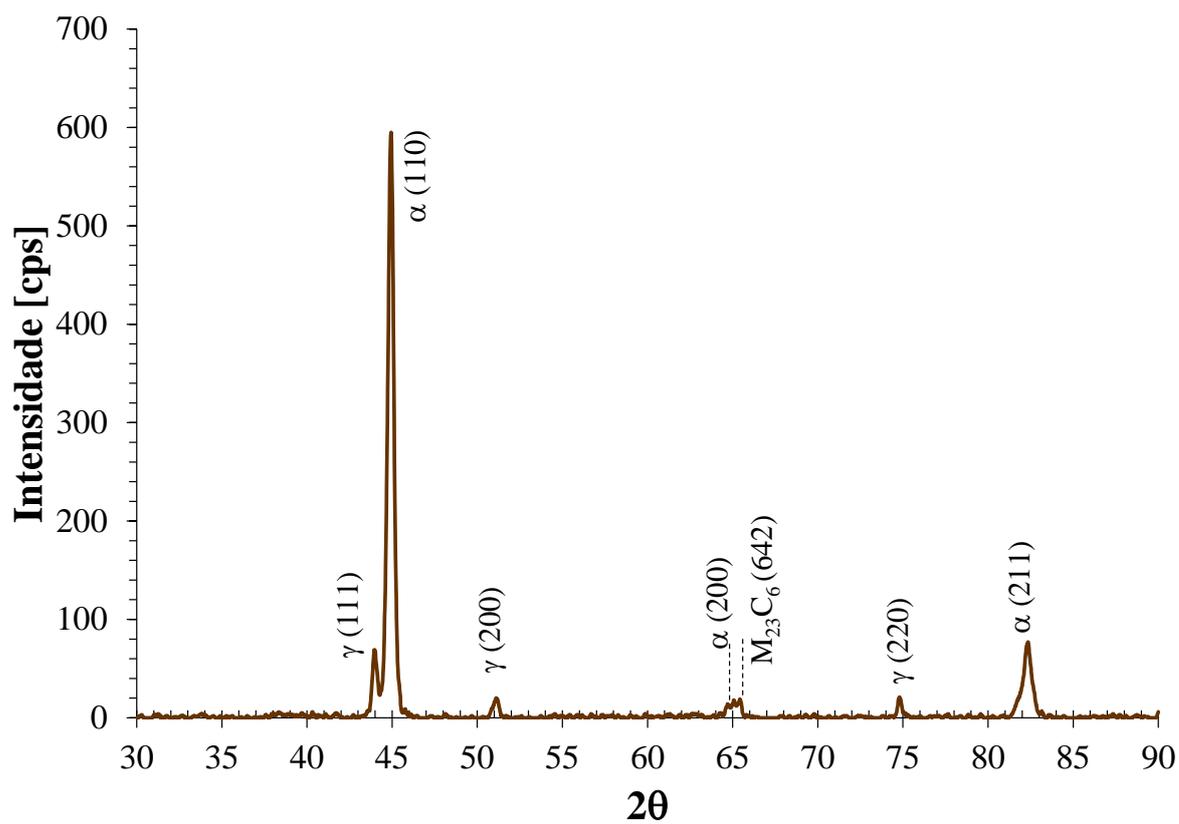


Figura 106 - Difratoograma de raios X da amostra 730°C por 24 h.

8 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo apresentará os resultados indicados pelas simulações termodinâmicas sobre a composição química apresentada na Tabela 21 da liga produzida nesta dissertação, com teor de 0,21% Nb. Posteriormente serão discutidos à luz das simulações termodinâmicas de equilíbrio de fases e Scheil o efeito da variação do teor de Nb sobre a composição química da liga produzida. Por fim, será analisada a relação entre as fases identificadas pelas técnicas estudadas e as simulações termodinâmicas.

8.1 Simulações de equilíbrio de fases da liga obtida

Após a obtenção da composição química real da liga obtida, foram realizadas simulações termodinâmicas baseando-se nesta composição conforme apresentado anteriormente pela Tabela 21, desprezando os elementos W, Ti e B uma vez que em função dos valores obtidos possivelmente tratam-se de traços destes elementos e, portanto, não contribuem efetivamente para o equilíbrio de fases global da liga.

Baseando-se na simulação apresentada anteriormente pela Figura 78 notou-se uma região que pode ser definida como uma estrutura dúplex composta por aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita, porém, ocorreu a precipitação de MnS a partir da temperatura de 1370°C e da fase FCC_A1#2 a partir de 1370°C conforme pode ser mais facilmente evidenciado pelo gráfico da Figura 107. No entanto, em termos gerais pode-se considerar esta uma estrutura duplex uma vez que, para de fato, caracteriza-la, seriam necessários ensaios eletroquímicos para confirmar o mesmo comportamento entre as fases ferrita e austenita. No entanto, o MnS não foi evidenciado nas micrografias do item 7.1 para ambas as temperaturas (730°C e 1250°C) e tempos (30 min, 1h, 4h e 24h) de solubilização, ocorrendo somente a presença de óxidos de manganês. Assim como o MnS, as simulações indicaram o surgimento da fase FCC_A1#2 a partir do líquido ocorrendo o aumento da fração mássica desta fase com a diminuição da temperatura (Figura 107). A fase FCC_A1#2 está presente no intervalo de temperaturas entre 1360 a 1140°C, possuindo o nitrogênio e o nióbio como elementos majoritários, possuindo fração molar (atômica) média destes elementos correspondente à 40% e 40%, respectivamente, e, portanto, caracterizando-se como um nitreto de nióbio (NbN) de acordo com a Figura 108. Logo, baseado nestas frações molares, trata-se

de um nitreto de tipo MN sendo: M = Nb. O cromo também apresenta na fase FCC_A1#2, porém, com uma fração molar (atômica) média menor correspondente à 12%.

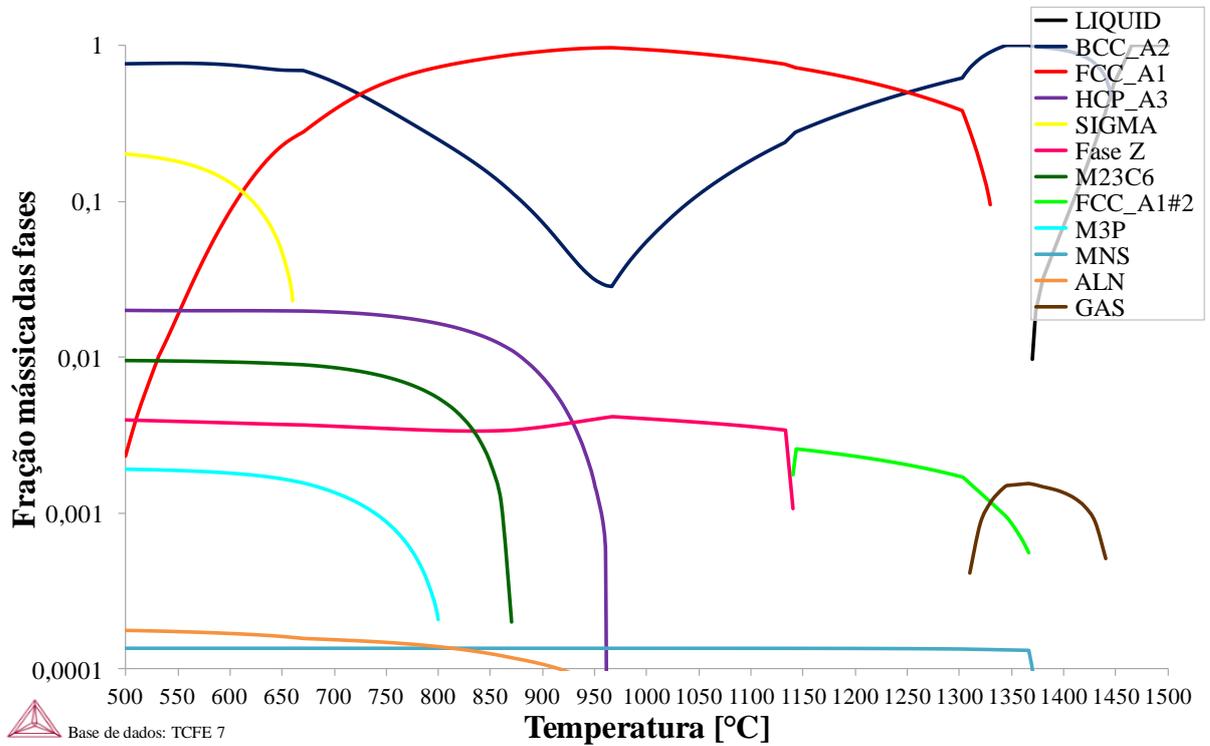


Figura 107 - Fases em equilíbrio – Liga 0,21%Nb. Escala logarítmica.

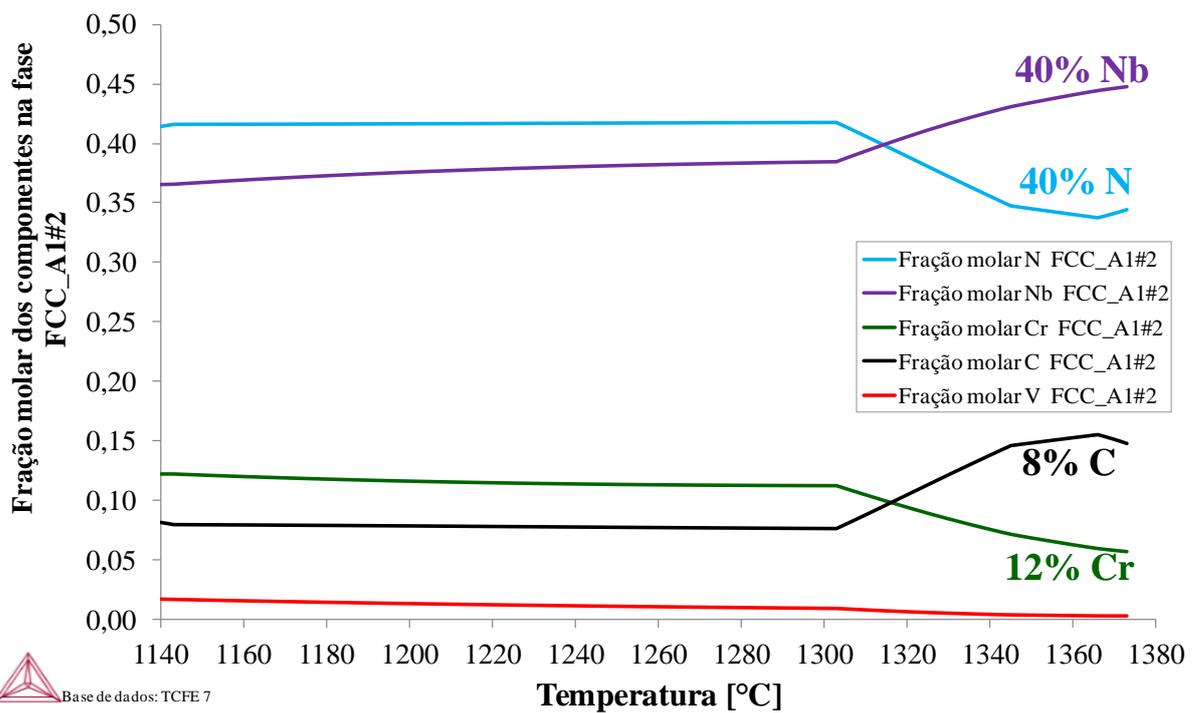


Figura 108 - Fração molar dos elementos químicos na fase FCC_A1#2. Liga 0,21%Nb. Intervalo entre 1380°C a 1140°C.

As simulações indicaram a fase HCP_A3#2 possuindo cromo e o nitrogênio como elementos majoritários, possuindo fração molar (atômica) média destes elementos correspondente à 61% e 32%, respectivamente, e, portanto, caracteriza-se em um nitreto de cromo cuja estequiometria se dá na forma Cr_2N , de acordo com a Figura 109. Sua precipitação se deu inicialmente na temperatura de 960°C.

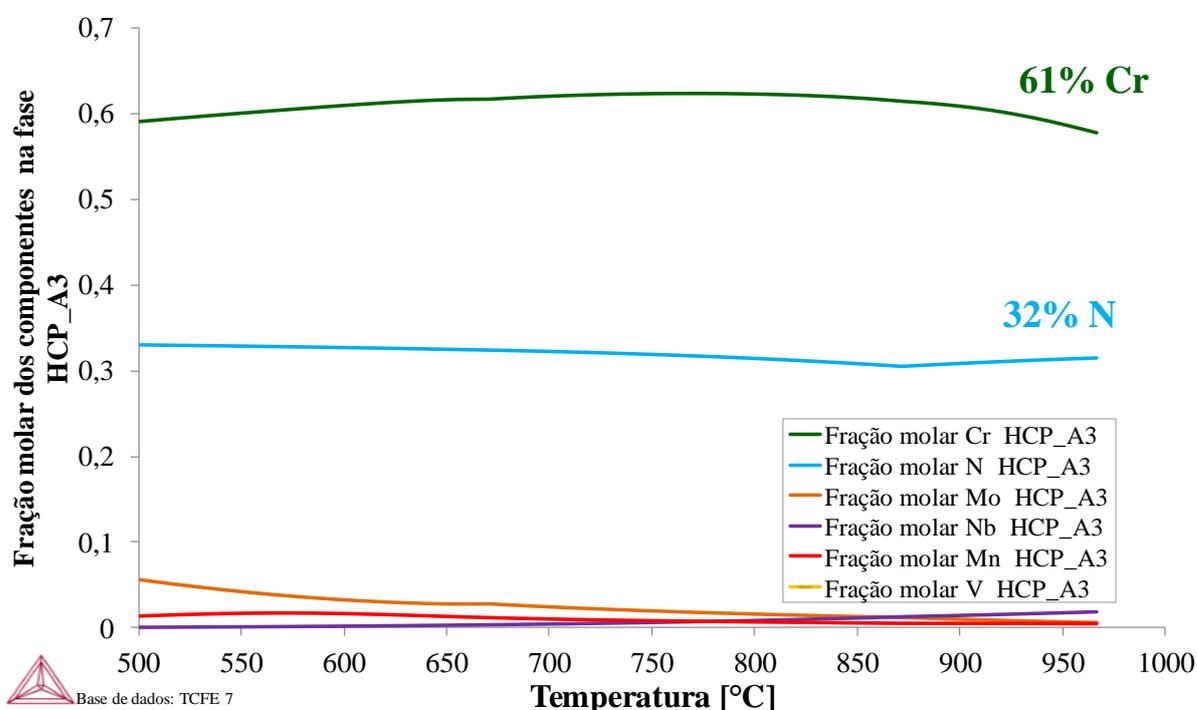


Figura 109 - Fração molar dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0,21%Nb.

Com relação à composição química média (% molar) da fase Z indicada pela simulação apresentada pela Figura 110, tem-se o nitrogênio, nióbio e o cromo como elementos majoritários, possuindo fração molar (atômica) média destes elementos correspondente à 33, 31 e 27%, respectivamente, e, portanto, caracteriza-se como nitreto cuja estequiometria se dá na forma CrNbN de acordo com a literatura (JACK, JACK, 1972, apud LO, SHEK, LAI, 2009). Notou-se também que as simulações indicaram a presença de Fe, V e Mo mesmo em frações médias molares inferiores que convergem para relatos da literatura (ORGHAGEN et al., 1996 apud LO, SHEK E LAI, 2009), onde o Fe e Mo podem substituir o

Cr e Nb na estrutura cristalina. Já com relação ao vanádio, este elemento pode ser encontrado na fase Z modificada (DANIELSEN E HALD, 2007).

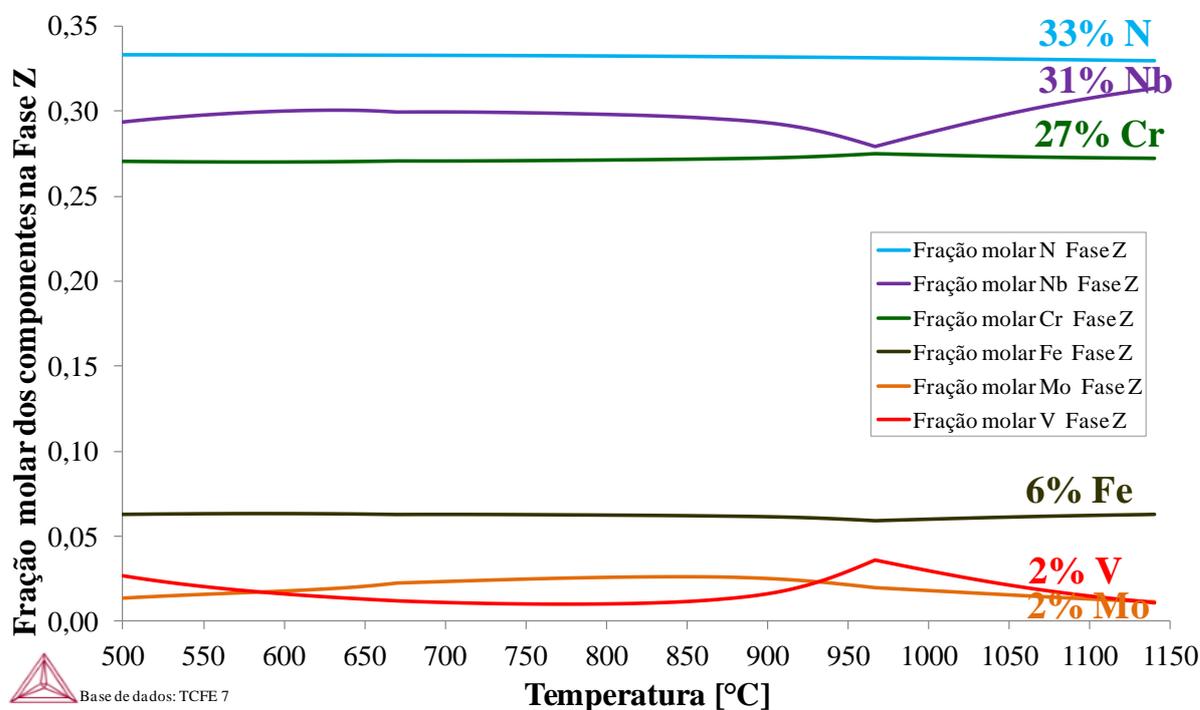


Figura 110 - Fração molar dos elementos químicos na fase Z. Liga 0,21%Nb..

Por fim, o início da precipitação de fase σ se deu na temperatura de 670°C (Figura 107) e o início da precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ se deu na temperatura de 870°C. Porém, os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ possuem uma fração mássica mínima sendo de 0,02% a 870°C e 0,9% a 500°C e, portanto, esta prerrogativa de presença desta fase de acordo com a simulação termodinâmica deve ser analisada juntamente com as micrografias apresentadas no item 7.1.

8.2 Simulações de Scheil da liga obtida

Para a liga com 0,21% Nb a simulação apresentada pela Figura 111 indicou que a solidificação se iniciou apenas com formação de ferrita (BCC_A2) a partir do líquido na temperatura de 1459°C e continuou até a temperatura de 1380°C atingindo uma fração mássica de sólidos correspondente a 78%. Posteriormente, originou-se a austenita (FCC_A1) seguida do surgimento de nitretos de Nb (FCC_A1#2), nitretos de cromo (Cr_2N) e por fim o sulfeto de manganês (MnS). Porém, nas micrografias apresentadas no item 7.1 ficou

evidenciada apenas a presença de óxidos de manganês uma vez que durante a produção da liga (item 4) foi apresentado o fato da oxidação da liga que induziu o aumento da viscosidade do banho metálico devido à formação de óxido de manganês e outros óxidos, reduzindo o teor de Cr e Nb esperados no projeto da liga (item 3). Tal assertiva indica que as inclusões de óxidos de manganês ficaram retidas no metal líquido e, portanto, nas amostras obtidas, enquanto que o enxofre oxidou uma vez que não foram identificados traços destes elementos nos espectros de EDS apresentados no item 7.1.

Para evidenciar as assertivas supracitadas foram plotados gráficos de fração molar (atômica) dos componentes na fase FCC_A1#2 e HCP_A3 2 conforme apresentado pela Figuras 112 (a) e (b) possibilitando identificar os principais elementos que constituem essas fases, concluindo-se mais uma vez que estas fases são nitretos do tipo MN (FCC_A1#2) sendo M = Nb e nitretos do tipo Cr₂N (HCP_A3#2) já previstas nas simulações de equilíbrio do item anterior. Essas mesmas evidências foram indicadas pelas simulações termodinâmicas para os teores de 0 a 1% Nb e podem ser observadas no Apêndice I.

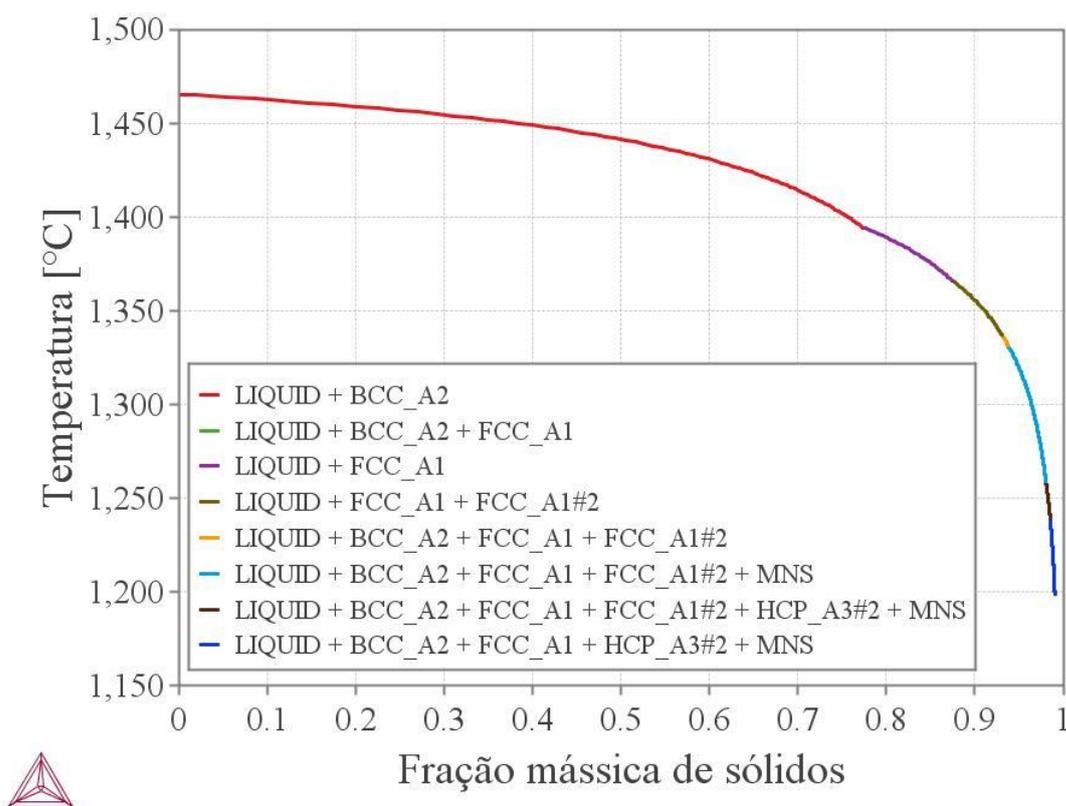


Figura 111 - Simulação de Scheil para a liga 0,21% Nb.

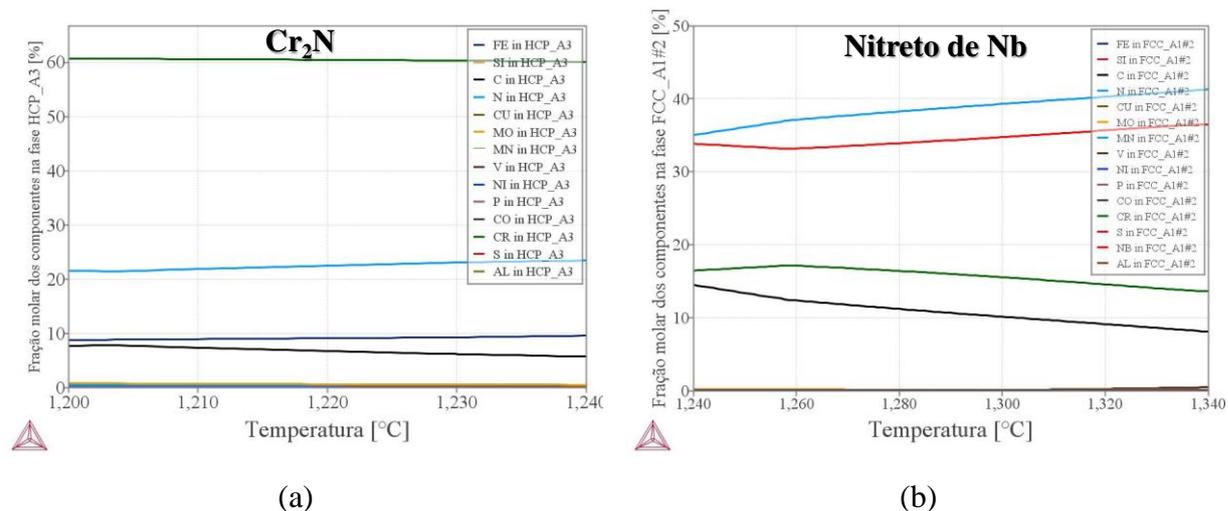


Figura 112 - (a) Identificação das fases HCP_A3 (Cr_2N) e (b) FCC_A1#2 (Nitreto de Nb) para a liga 0,21% Nb.

Logo, com relação às simulações de Scheil tem-se um modo de solidificação do tipo “FA” (ferrítico/austenítico) com formação de austenita a partir do líquido enriquecido em nitrogênio, já que esse nitrogênio foi segregado para o líquido quando da formação da ferrita. Diferentemente das simulações de equilíbrio de fases apresentadas no item anterior, não há indicação de formação de fase Z a partir do líquido conforme possibilidade relatada por Giordani, Jorge e Balancin (2006). Um dos possíveis motivos para esta ausência da fase Z pode estar relacionado à formação das fases FCC_A1#2 (Nitreto de Nb) e HCP_A3#2 (Cr_2N) a partir do líquido e, portanto, pode ser uma evidência de que o consumo de elementos como cromo, nitrogênio e nióbio para a formação destas fases não permitirá a formação de fase Z no estado sólido. Por fim, assim como nas simulações de equilíbrio de fases, conclui-se que as fases FCC_A1#2 são nitretos do tipo MN sendo $M = \text{Nb}$ e a fase HCP_A3 são nitretos do tipo Cr_2N

8.3 Simulações de Equilíbrio de Fases e Scheil da liga variando o teor de Nb avaliando sua influência

Com o objetivo de investigar o efeito da adição de nióbio sobre a microestrutura da liga obtida, foram realizadas simulações termodinâmicas no software Thermo-Calc[®] utilizando o banco de dados TCFE7, usando a composição química da Tabela 21 mas variando o teor de nióbio da liga em: 0% Nb, 0,1% Nb, 0,21% Nb, 0,3% Nb, 0,4% Nb, 0,5% Nb e 1% Nb para identificar os efeitos provocados por este elemento. Sendo assim, foi possível avaliar fatores como a temperatura para solubilização do material, os efeitos

produzidos pelos diferentes teores de nióbio adicionados à liga, tais como a quantidade das fases presentes e suas variações, temperaturas de surgimento de precipitados e fases intermetálicas (sigma e nitretos).

Baseando-se nas simulações apresentadas anteriormente pela Figura 107 e pelas Figuras 113 a 118 notou-se que não foi possível obter uma estrutura dúplex composta apenas por 50% de ferrita e 50% de austenita uma vez que as simulações indicaram a precipitação de MnS para todos os teores de Nb. Segundo estas mesmas simulações, existem duas temperaturas de solubilização da liga para obtenção de frações equivalentes das fases ferrita e austenita, 1250°C e 730°C. O aumento do teor de Nb, contudo, não promove variação da temperatura de solubilização para a liga produzida.

Na liga sem adição de Nb, Figura 113 não foi verificada a formação da fase Z, reforçando o fato de que esta fase está diretamente relacionada à presença de Nb conforme já reportado pela literatura (JACK, JACK, 1972, apud LO, SHEK, LAI, 2009). O início da precipitação de fase Z não foi alterado pelo aumento do teor de nióbio se dando a partir da temperatura de 1140°C (Figura 5.12). As simulações indicaram que a fase Z possui o nitrogênio, nióbio e o cromo como elementos majoritários, possuindo fração molar (atômica) média destes elementos correspondente à 33, 31 e 27%, respectivamente, e, portanto, reforça a caracterização desta fase como um nitreto cuja estequiometria se dá na forma CrNbN de acordo com a literatura (JACK, JACK, 1972, apud LO, SHEK, LAI, 2009); as simulações referentes a composição química da fase Z encontram-se apresentadas pelo Apêndice II.

Com relação à fase HCP_A3#2 as simulações indicaram esta fase possuindo o cromo e o nitrogênio como elementos majoritários, possuindo fração molar (atômica) média destes elementos correspondente à 61% e 32%, respectivamente, e, portanto, caracteriza-se em um nitreto de cromo cuja estequiometria se dá na forma Cr₂N, de acordo com as simulações apresentadas pelo Apêndice II.

Já a fase FCC_A1#2 se apresentou como uma fase que possui o nitrogênio e o nióbio como elementos majoritários, possuindo fração molar (atômica) média destes elementos correspondente à 39,4% e 39,7%, respectivamente, e, portanto, caracteriza-se em um nitreto de nióbio para os diferentes teores de Nb. O cromo se apresenta também na fase FCC_A1#2, porém, com uma fração molar (atômica) média menor correspondente à 9,9%, de acordo com as simulações indicadas no Apêndice II, assim como os elementos carbono (9,9%) e vanádio (1%). Logo, baseado nestas frações molares dos principais elementos tem-se: 39,7% Nb + 9,9% Cr \approx 49,6% (Nb + Cr). Portanto, trata-se de um nitreto de tipo MN sendo: M = Nb ou

Cr. Esta mesma assertiva pode ser adotada para os outros teores de Nb uma vez que as frações molares apresentadas pelo Apêndice I.

O início da precipitação de fase σ se deu na temperatura de 660°C na simulação sem adição de nióbio e com 0,1% Nb e 670°C para os teores de 0,3 a 0,5%Nb e, portanto, o teor de nióbio não interferiu de modo significativo no equilíbrio desta fase. Estas informações são apresentadas no Apêndice II.

Os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ possuem uma fração mássica mínima sendo de 0,02% a 870°C e 0,9% a 500°C e, portanto, esta prerrogativa de presença desta fase de acordo com a simulação termodinâmica deve ser analisada juntamente com micrografias que possam indicar algum tipo de indício desta fase. A mesma premissa pode ser considerada para a fase AlN uma sua fração mássica é da ordem de 0,01%.

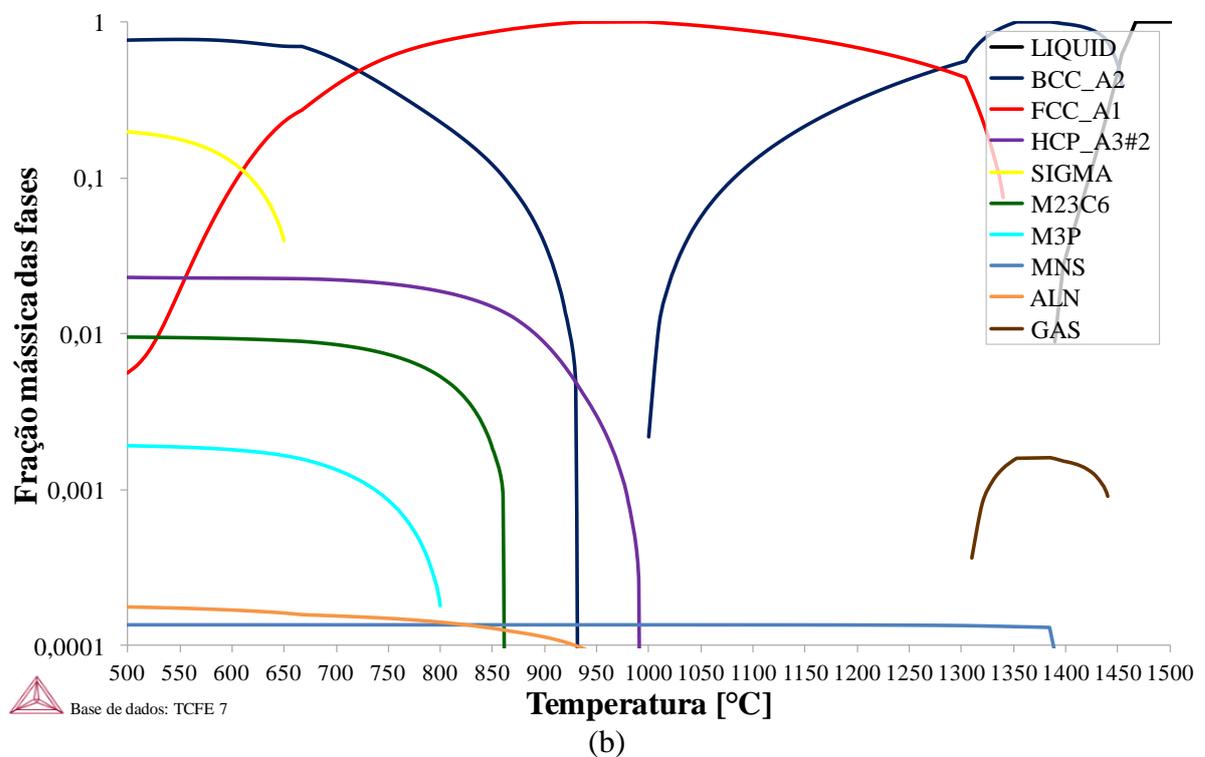
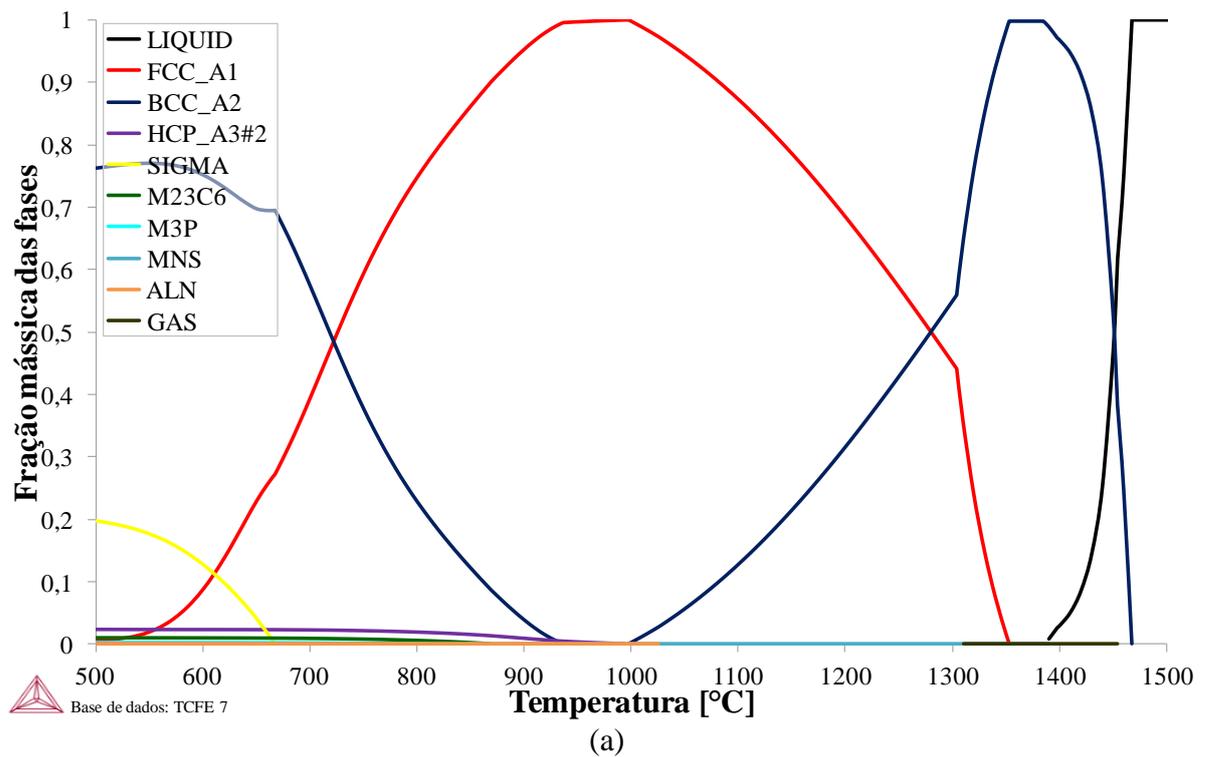
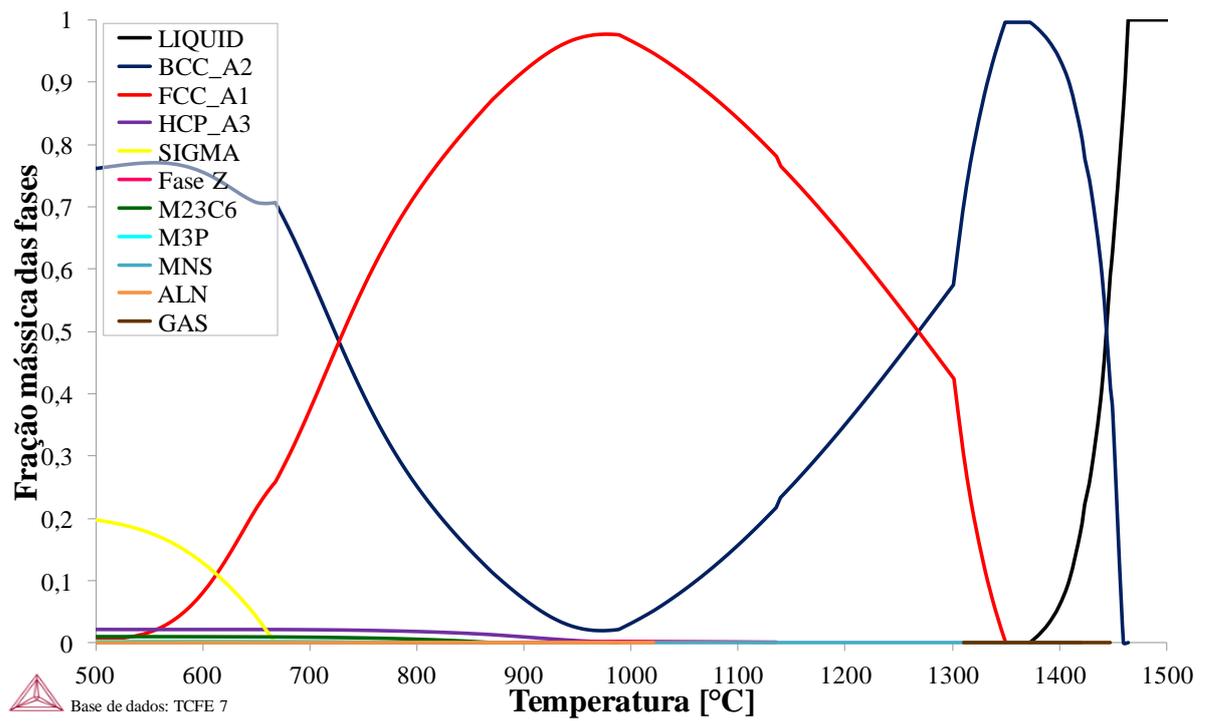
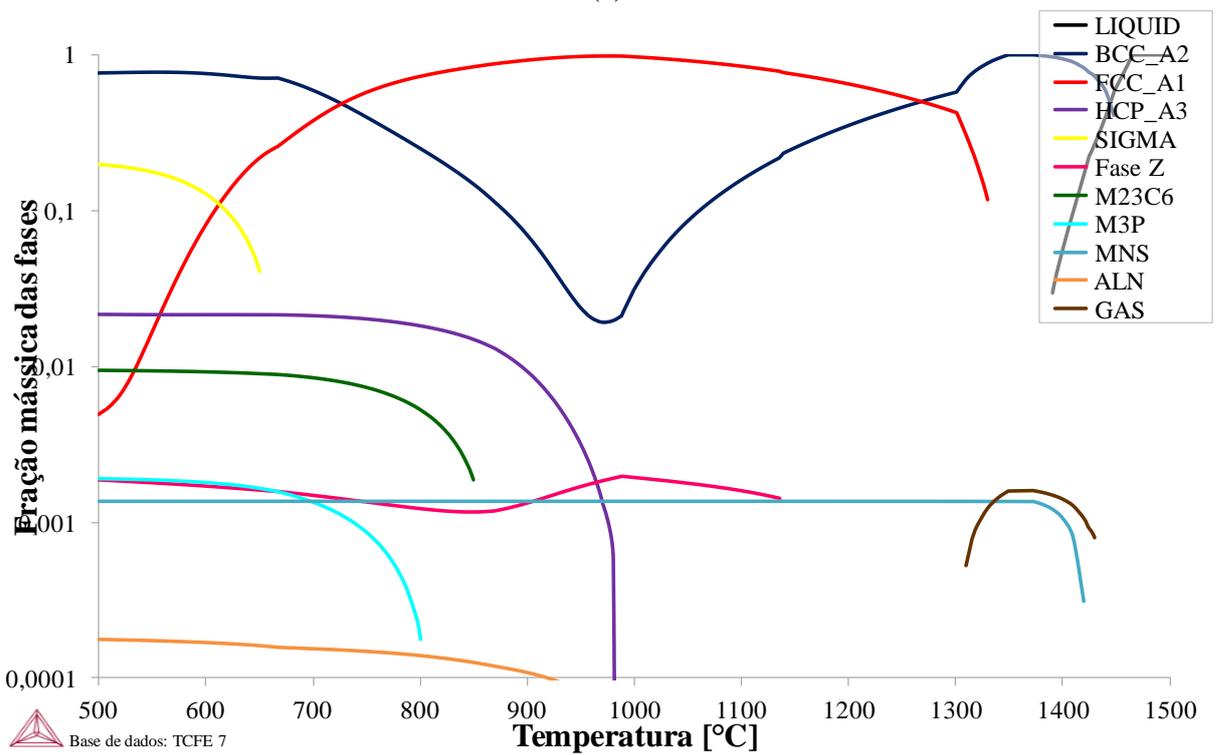


Figura 113 - Fases em equilíbrio – Liga 0% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica.



(a)



(b)

Figura 114 - Fases em equilíbrio – Liga 0,1% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica.

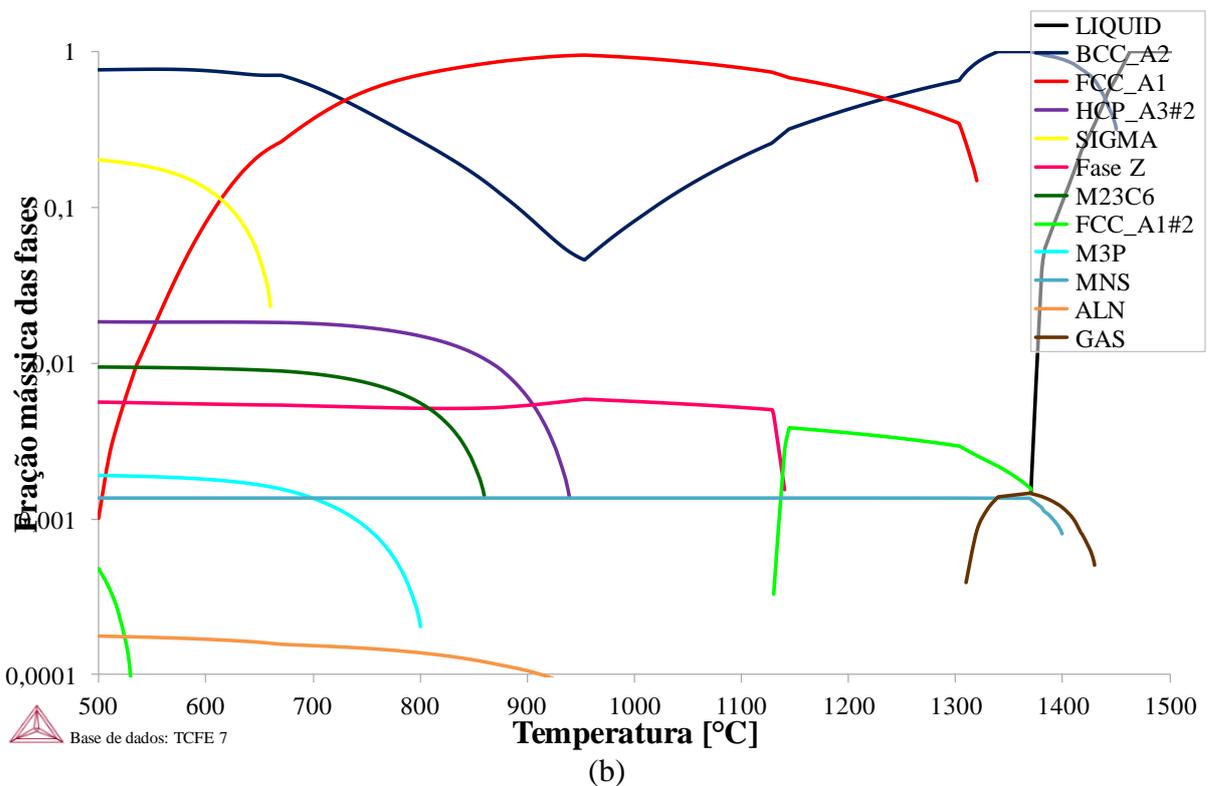
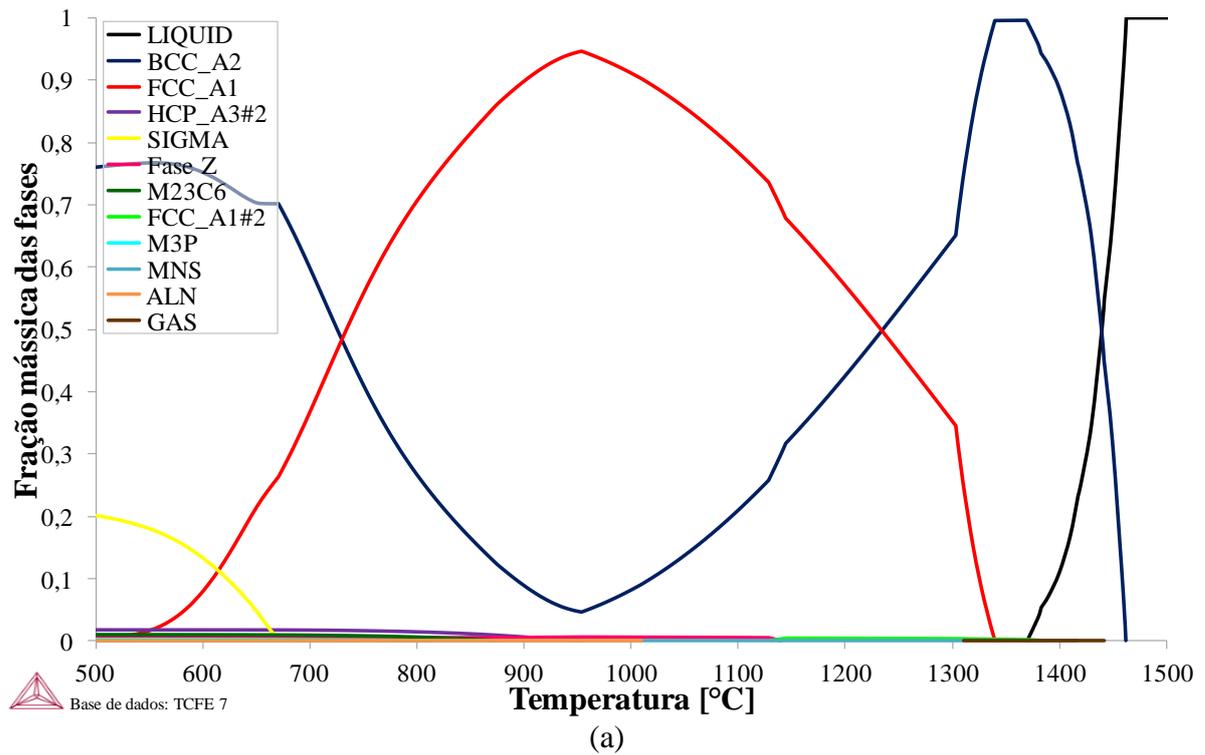
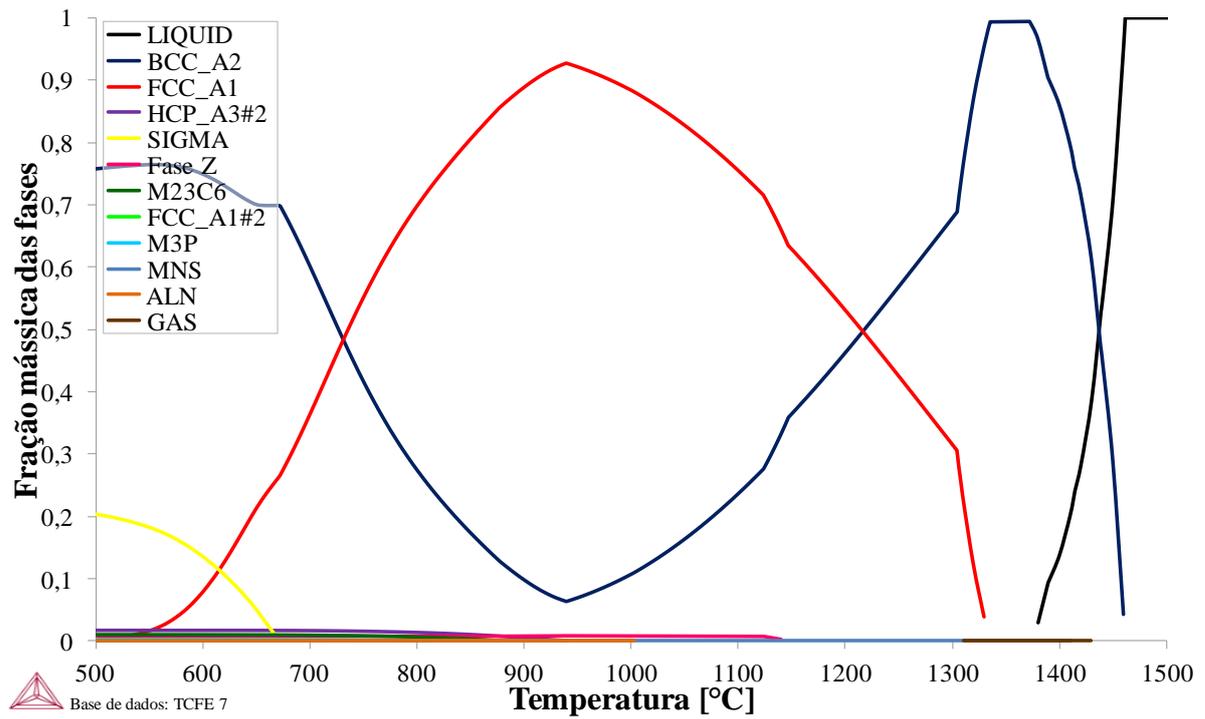
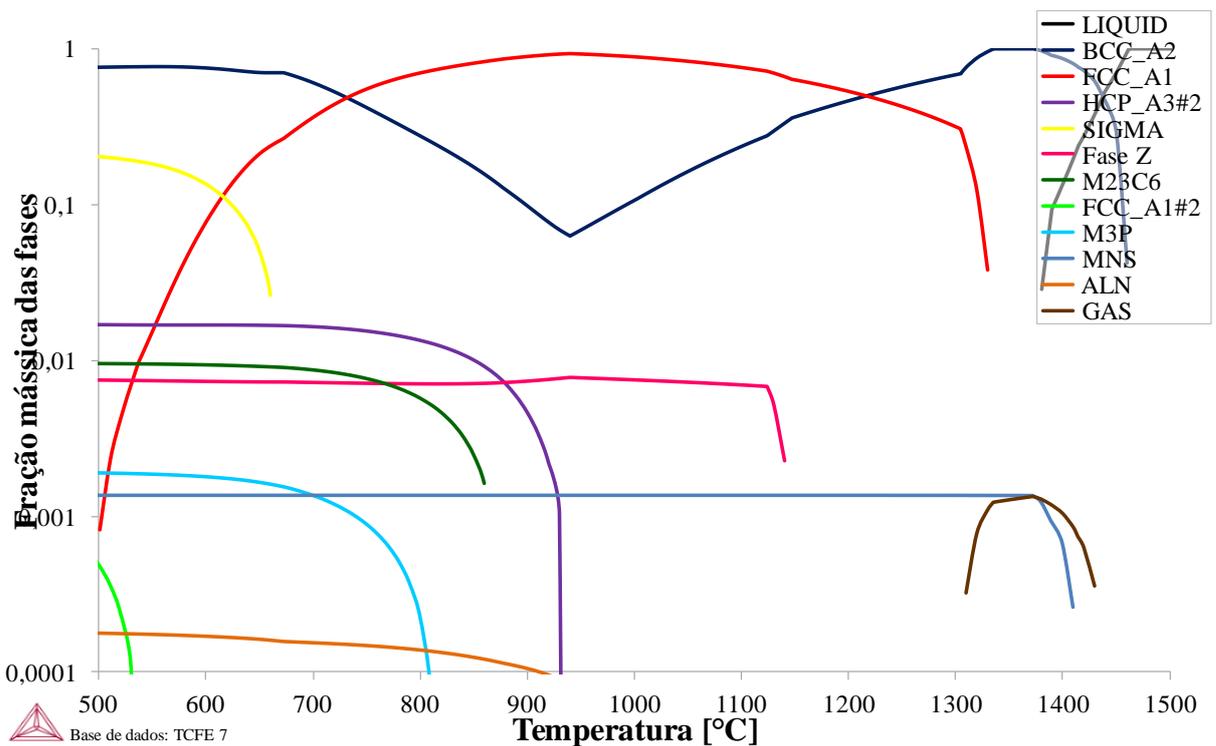


Figura 115 - Fases em equilíbrio – Liga 0,3% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica. A fase FCC_A1#2 neste caso se apresenta em dois intervalos de temperatura sendo esta fase constituída de aproximadamente 95%Cu na faixa entre 500 e 600°C e não um nitreto de Nb na faixa entre 1100 e 1400°C (Apêndice 1).

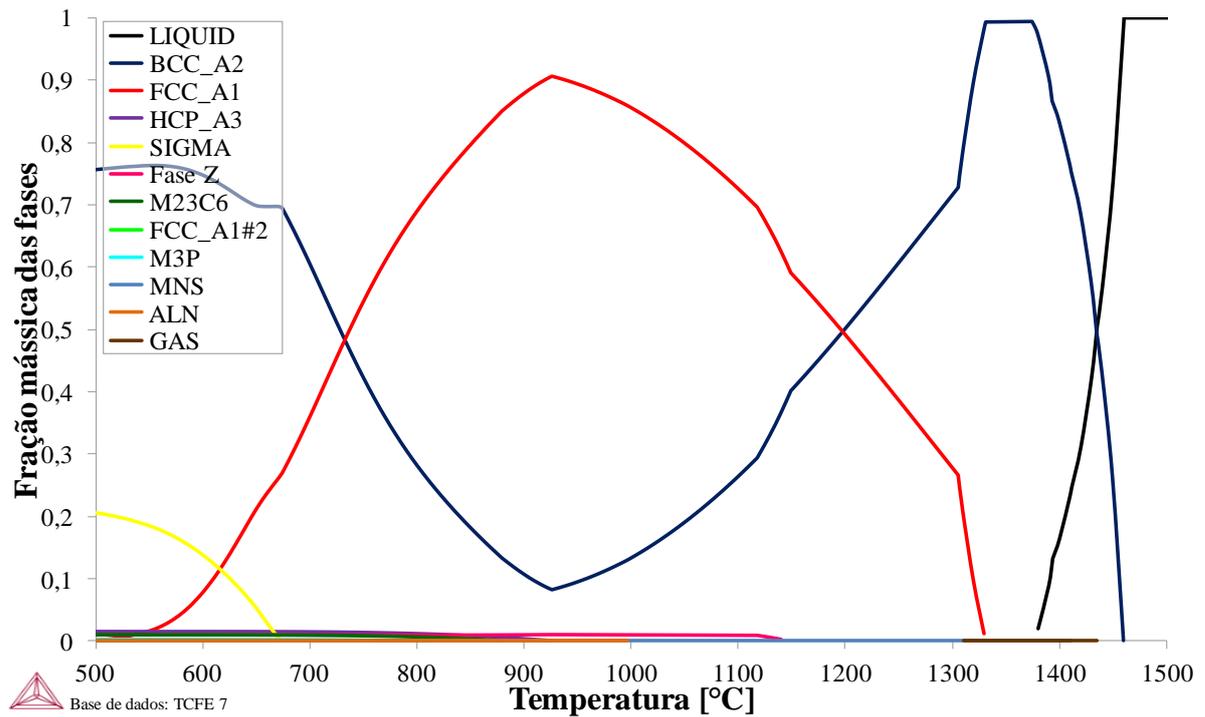


(a)

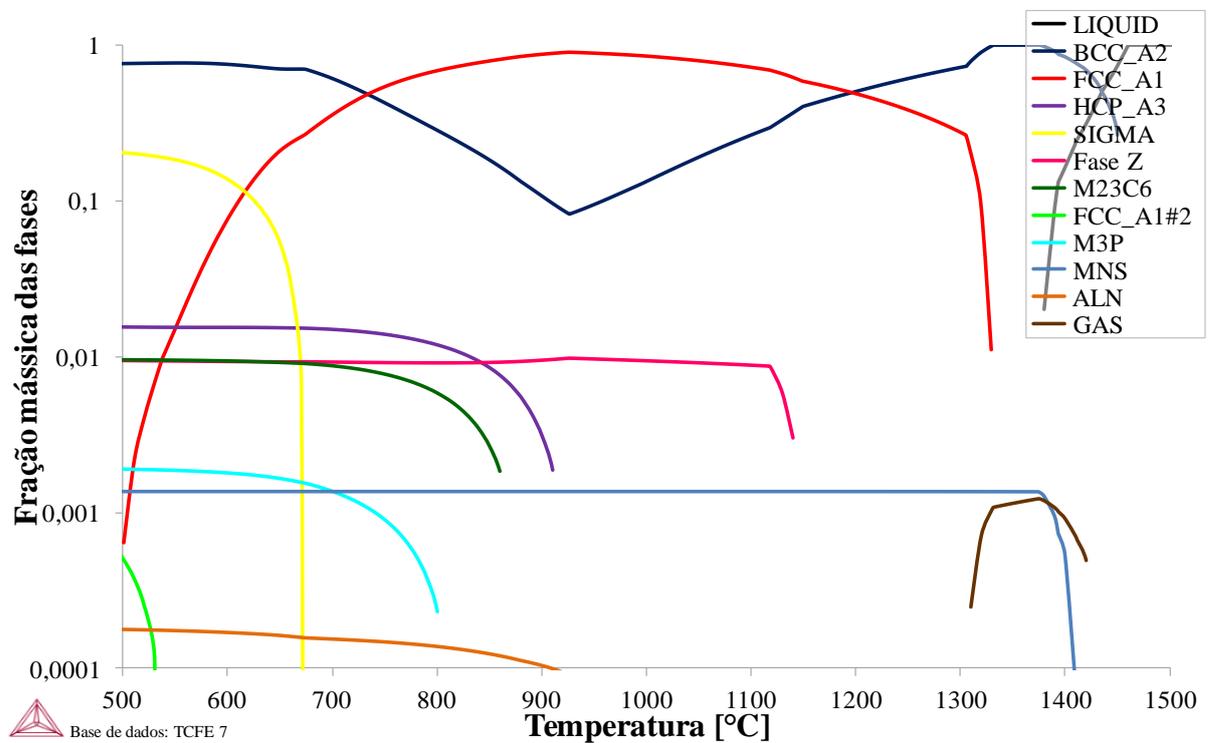


(b)

Figura 116 - Fases em equilíbrio – Liga 0,4% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica. A fase FCC_A1#2 neste caso se apresenta como uma fase constituída de aproximadamente 95%Cu na faixa entre 500 e 600°C e não um nitreto de Nb (Apêndice 1).



(a)



(b)

Figura 117 - Fases em equilíbrio – Liga 0,5% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica. A fase FCC_A1#2 neste caso se apresenta como uma fase constituída de aproximadamente 95%Cu na faixa entre 500 e 600°C e não um nitreto de Nb (Apêndice 1).

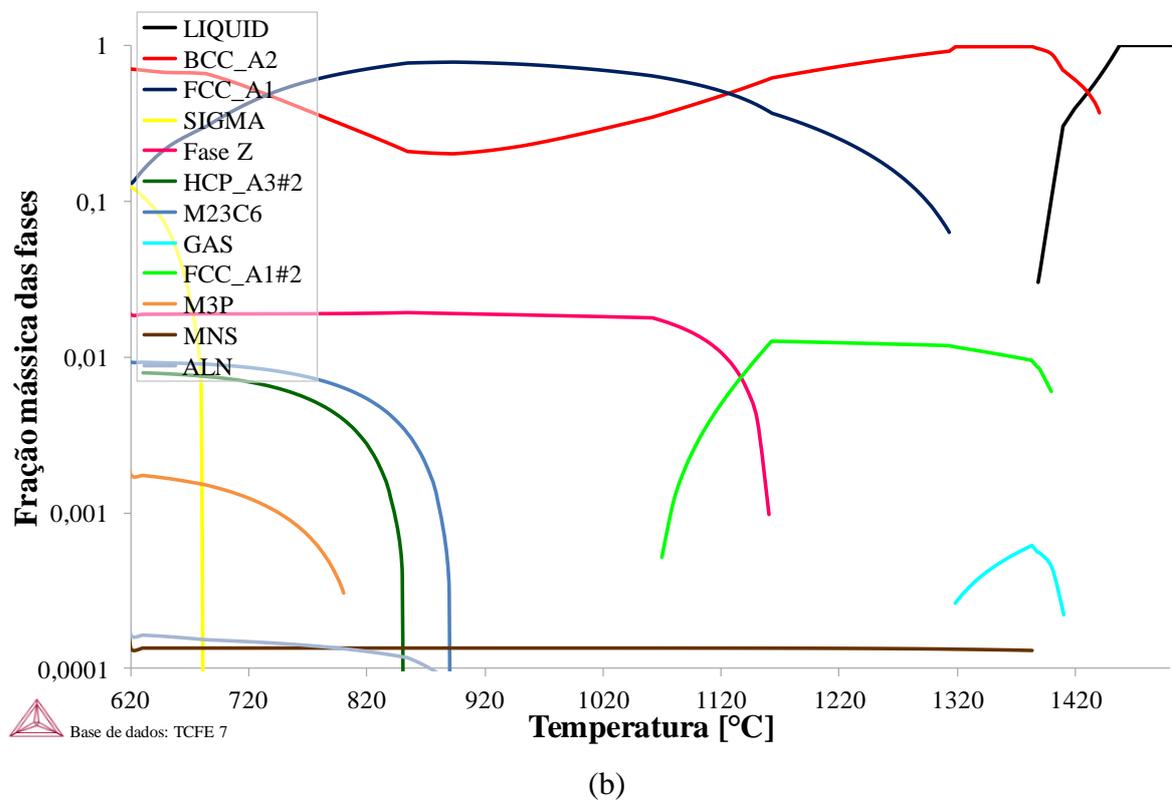
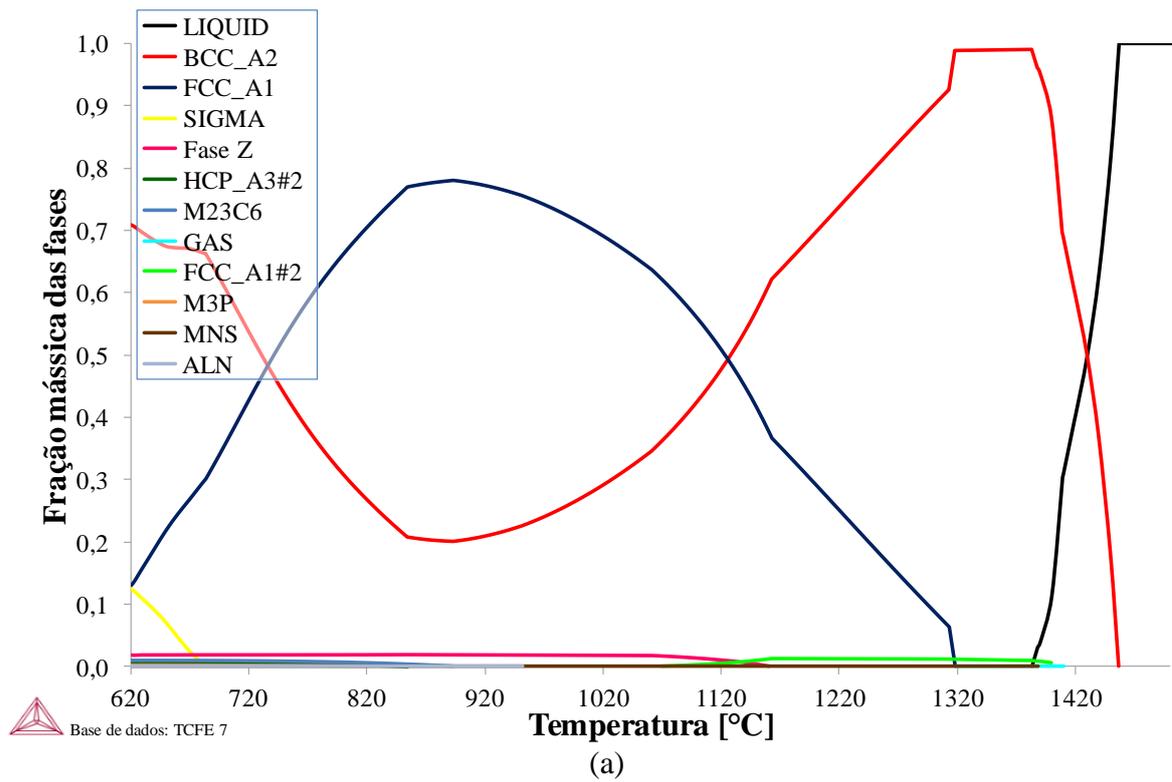


Figura 118 - Fases em equilíbrio – Liga 1% Nb. a) Escala linear; b) Escala Logarítmica.

Foi plotado o gráfico da Figura 119 que apresenta o efeito da temperatura de solubilização, ou seja, a temperatura para obtenção de frações equivalentes de ferrita e austenita neste caso, em função do teor de Nb. Nesta dissertação, foram utilizadas 2 temperaturas de solubilização conforme apresentado no item 5 e estão indicadas na Figura 119 como $T_{Sol.1} = 1250^{\circ}C$ e $T_{Sol.2} = 730^{\circ}C$.

Assim como foi observado nas simulações exploratórias apresentadas no item 3.2, o Nb tende a promover efeitos de redução da primeira temperatura de solubilização ($T_{Sol.1}$) de acordo o gráfico apresentado pela Figura 119, partindo de $1280^{\circ}C$ para uma liga sem adição de Nb até $1130^{\circ}C$ para uma liga com 1% Nb. Porém, tratam-se de temperaturas de solubilização elevadas e, portanto, mesmo com a redução desta temperatura de solubilização, afirmar que somente o nióbio evitará um crescimento de grão excessivo pode não ser conclusivo. Porém, não houve alterações da segunda temperatura de solubilização ($T_{Sol.2}$) em função do teor de Nb mantendo-se em $730^{\circ}C$.

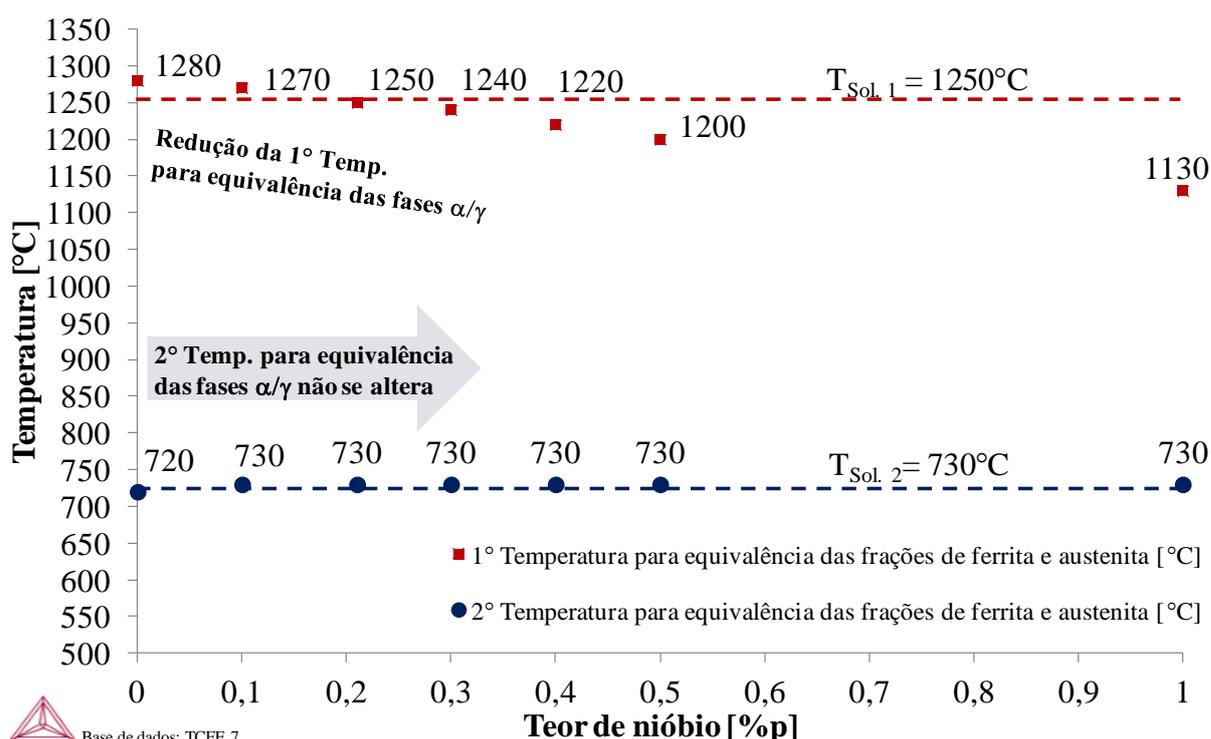


Figura 119 - Variação da temperatura para equivalência das frações de ferrita e austenita em função do teor de Nb.

Já a temperatura de início de precipitação das fases intermetálicas em função do teor de Nb pode ser observada na Figura 120 onde foi evidenciado que apenas a fase HCP_A3 (nitreto de cromo do tipo Cr_2N) tende a sofrer uma redução em sua temperatura de precipitação em função do aumento do teor de Nb.

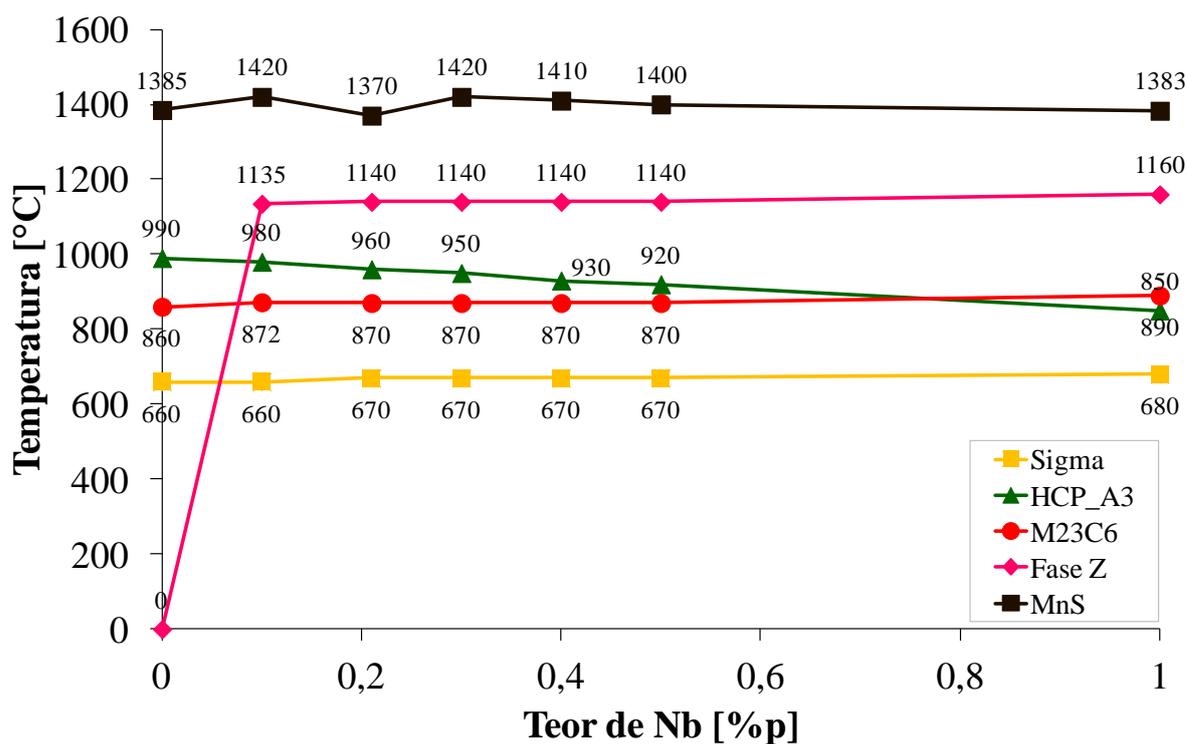


Figura 120 - Variação da temperatura de precipitação das fases em função do teor de Nb.

Considerando o conceito de solidificação de Scheil e partindo-se da premissa de uma mistura completa de soluto no líquido sem difusão no sólido (ou movimento por difusão do soluto no sólido mínimo a ponto de ser desconsiderado) foram estabelecidas as simulações termodinâmicas fora da condição de equilíbrio. Logo, assim como nas simulações termodinâmicas de equilíbrio de fases, baseando-se na composição química real da liga obtida apresentada anteriormente pela Tabela 21, foi estudado o efeito da adição de nióbio sobre a solidificação desta liga, realizando simulações termodinâmicas no software Thermo-Calc[®] utilizando o banco de dados TCFE7 conforme apresentado pela sequência de Figuras 121 (a) a (f).

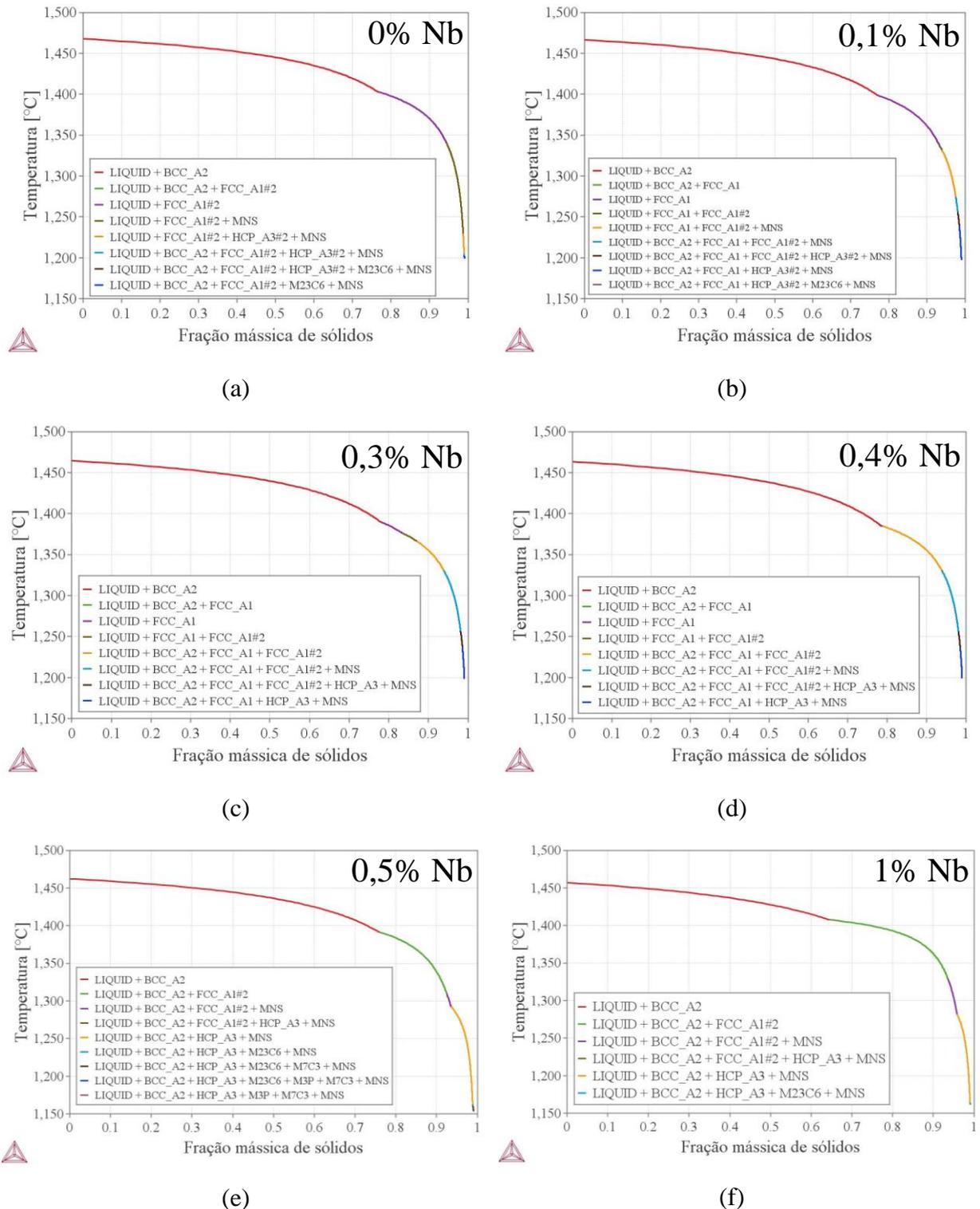


Figura 121 - Simulações de Scheil variando o teor de nióbio e verificando o efeito no modo de solidificação precipitação das fases secundárias.

As simulações com teor de Nb de 0 a 0,4% (fração mássica), Figuras 121 (a) a (d), indicaram a sequência de solidificação como modo FA pela formação inicial de dendritas de ferrita, na qual a formação de austenita se dará a partir do líquido enriquecido em nitrogênio,

já que esse nitrogênio foi segregado para o líquido quando da formação da ferrita. Dependendo da evolução microestrutural em função da segregação dos elementos durante a solidificação, este modo “FA” pode originar uma microestrutura com menor ou maior fração de ferrita conforme apresentando anteriormente pela Figura 35.

No entanto, as simulações com 0% Nb indicaram a ocorrência de fase FCC_A1#2 que a priori pode ser caracterizada como um nitreto de Nb seguindo as indicações das simulações de equilíbrio de fases apresentadas no item anterior. Porém, em alguns casos o Thermo-Calc[®] apresenta a austenita com nomenclatura FCC_A1#2. Para identificar qual a fase indicada nesta simulação foi plotado um gráfico de fração atômica dos elementos na fase FCC_A1#2 em função da temperatura de acordo com a Figura 122 onde se confirmou que especificamente para esta simulação a fase FCC_A1#2 se trata da austenita e, portanto, confirmando a premissa de solidificação como modo “FA” citada anteriormente.

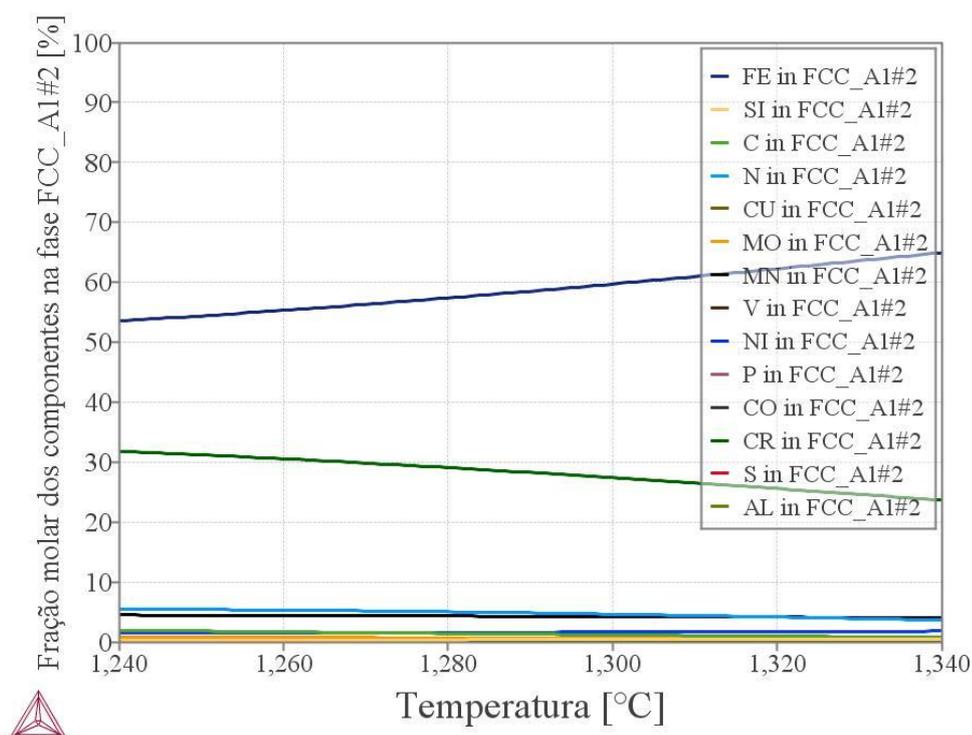


Figura 122 - Simulação de fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 indicando se tratar de austenita e não nitreto de Nb em função do alto teor de Fe, e baixo teor de N se comparada a nitretos, em sua composição.

No caso das simulações com teor de 0,5 e 1% Nb a solidificação se deu como modo “F” caracterizado pela formação única e exclusiva da ferrita na solidificação, onde a nucleação da austenita se dá somente no estado sólido. Segundo Pohl, Storz e Glogowski (2007) esse seria o modo de solidificação tipicamente encontrado nos aços inoxidáveis dúplex. Neste caso, as simulações das Figuras 121 (e) e (f) podem indicar uma supersaturação

de Nb na ferrita fazendo com que haja segregação deste elemento para o líquido induzindo diretamente a precipitação de nitretos de Nb (FCC_A1#2) uma vez que este líquido já está enriquecido em nitrogênio devido sua segregação para a formação de ferrita, não permitindo com que haja a formação de austenita.

Já as simulações de Scheil indicam que a $T_{liquidus}$ praticamente não se altera e converge para as temperaturas encontradas nas simulações de equilíbrio de fases conforme apresentado pelo gráfico da Figura 123.

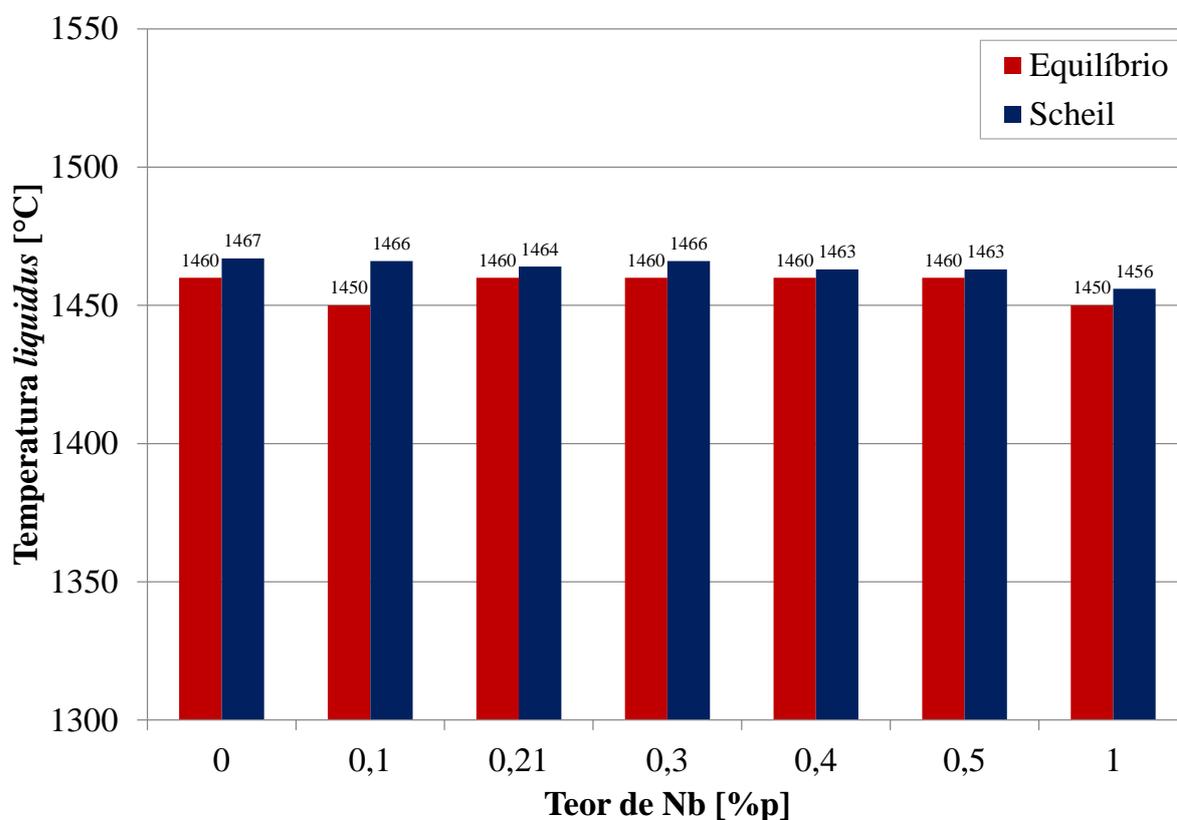


Figura 123 - Temperatura *liquidus* em função do teor de Nb. Não há alterações significativas entre as temperaturas encontradas no equilíbrio de Scheil.

Em contrapartida, quando se compara as temperaturas *solidus* (assumida como a temperatura onde a fração de sólidos atinge ~1) de equilíbrio e Scheil nota-se que as temperaturas *solidus* de equilíbrio são superiores aquelas encontradas nas simulações de Scheil conforme apresentado pela Figura 124. Além disso, as temperaturas *solidus* encontradas nas simulações de Scheil para teores de até 0,4% Nb (1200 e 1340°C) são superiores às encontradas para os teores de 0,5% Nb (1151°C) e 1% Nb (1161°C).

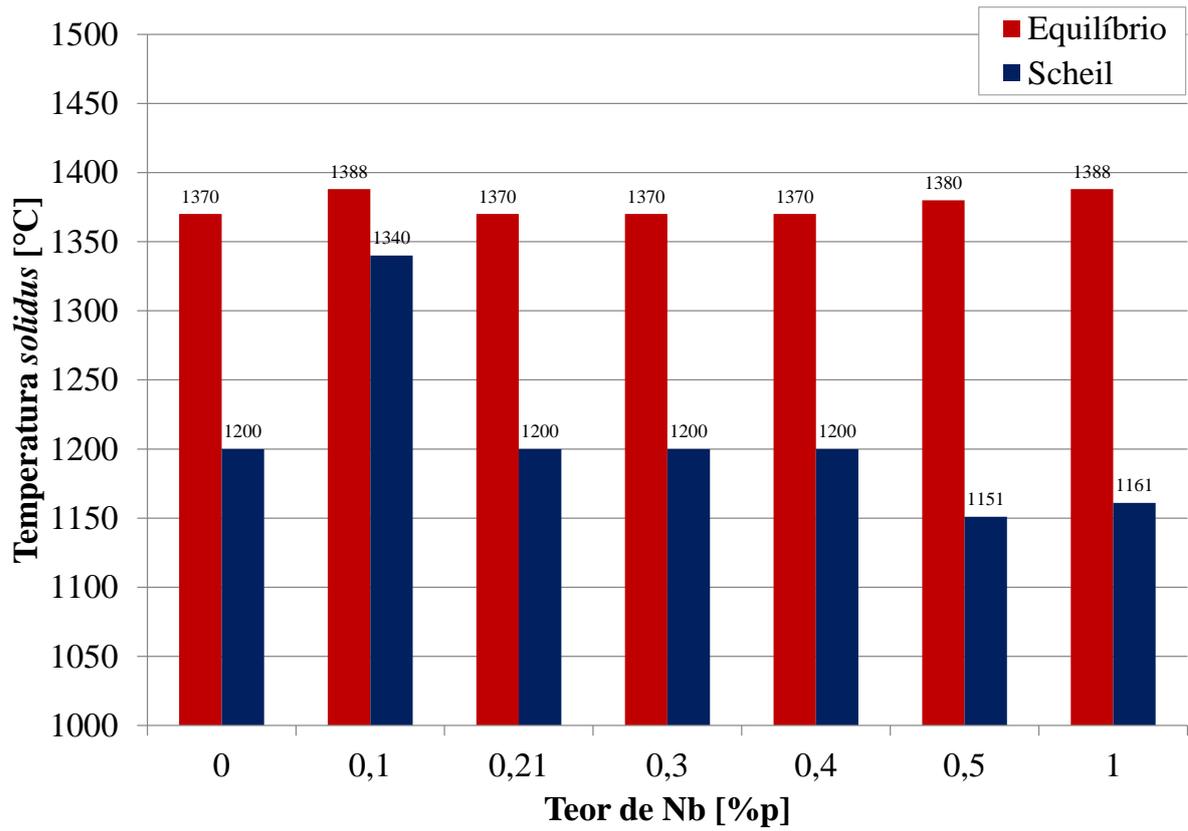


Figura 124 - Temperatura *solidus* em função do teor de Nb. Nota-se alterações significativas entre as temperaturas encontradas no equilíbrio de Scheil.

8.4 Relação entre as fases identificadas pelas técnicas estudadas e as simulações termodinâmicas.

Baseando-se na Figura 125, foi identificada uma fase clara de morfologia eutética localizada entre os braços dendríticos de ferrita. O aparecimento desta fase clara na imagem de elétrons retroespalhados é oriunda de elementos com elevado peso atômico, que por sua vez, provocam esta coloração mais clara. Considerando as simulações de equilíbrio e de Scheil para a liga com 0,21% Nb que indicam a precipitação de nitretos de Nb (FCC_A1#2) de acordo com a Figura 125 e 126 (a) e (b), foi analisada por EDS a região (1) para identificação da composição química e os principais elementos que compõem esta fase.

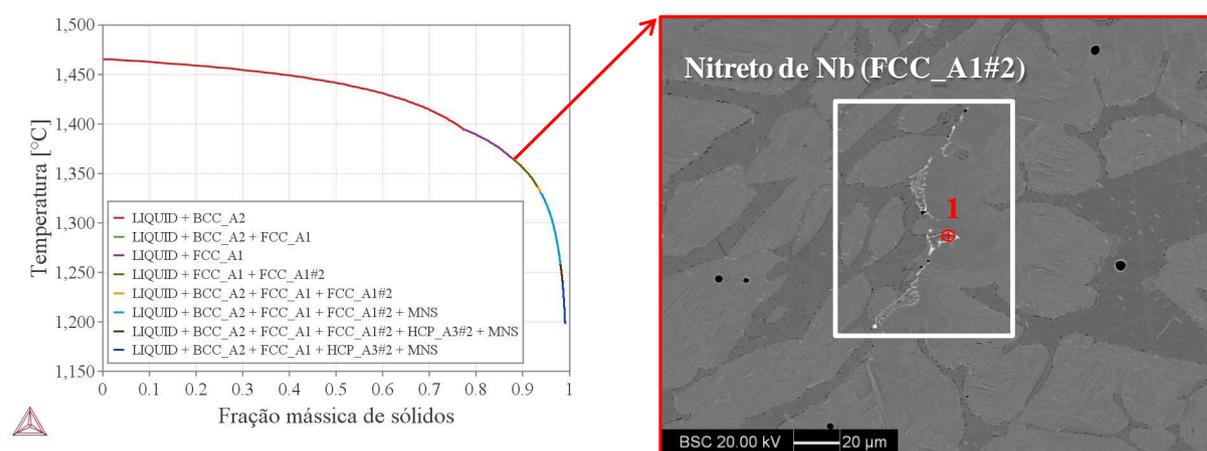


Figura 125 - Presença de nitretos de Nb originados a partir do líquido conforme simulações termodinâmicas de Scheil.

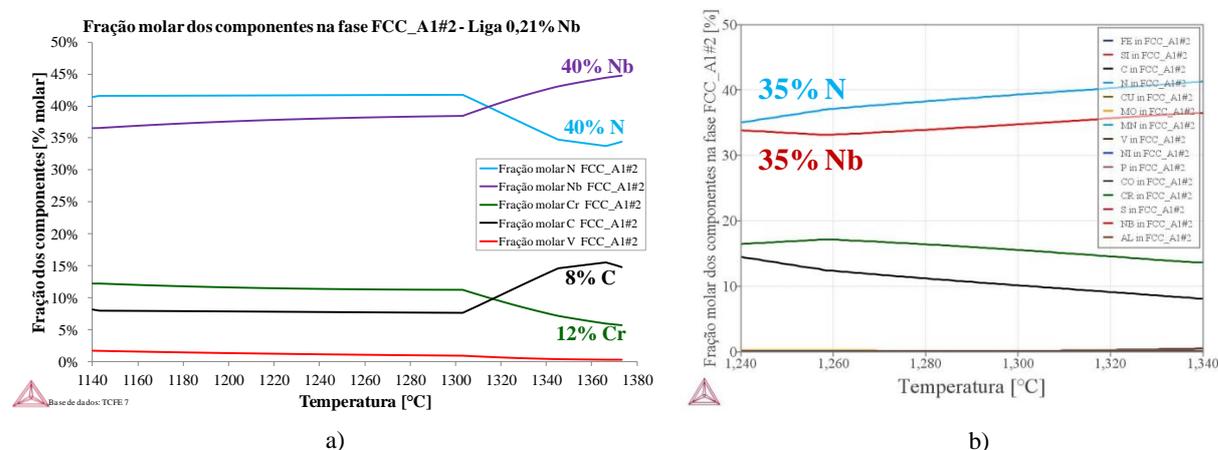


Figura 126 - Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 caracterizando o nitreto de Nb: a) Simulação termodinâmica de equilíbrio, b) Simulação termodinâmica de Scheil.

A semiquantificação do nitreto de Nb (FCC_A1#2) indicada pelo EDS e seu respectivo espectro para a amostra solubilizada a 730°C por 4h pode ser observada na Figura 127 e Tabela 30 onde são confirmadas as frações atômicas dos elementos químicos. Os valores convergem para os resultados indicados pelas simulações termodinâmicas, Figura 126 (a) e (b), que indicaram uma composição média de 35-40% N e 35-40% Nb, próxima dos resultados de EDS (45,43% N e 34,59% Nb).

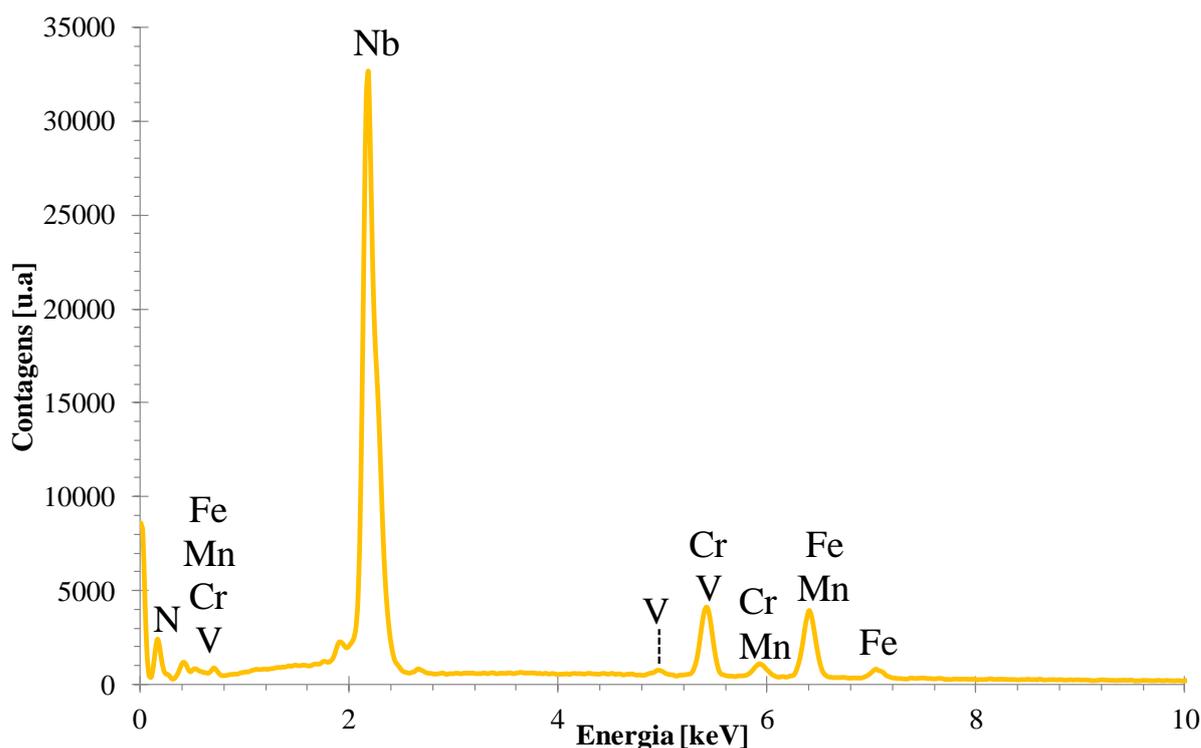
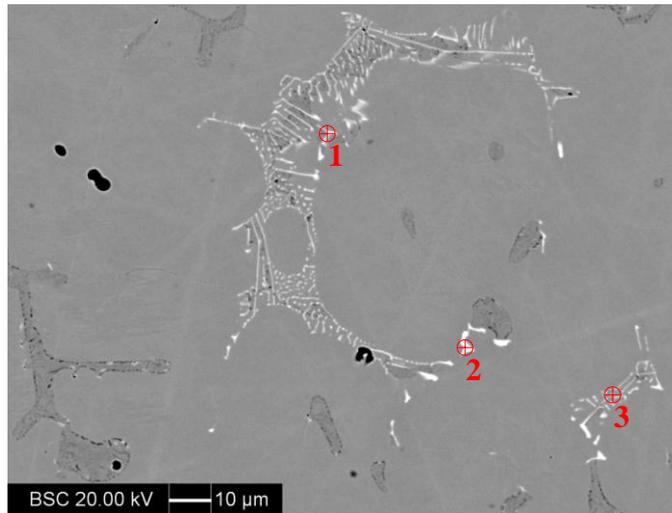


Figura 127 - Espectro de EDS da região (1) analisada. Identificação dos nitretos de Nb de acordo com o previsto nas simulações termodinâmicas. Amostra solubilizada a 730°C por 4h.

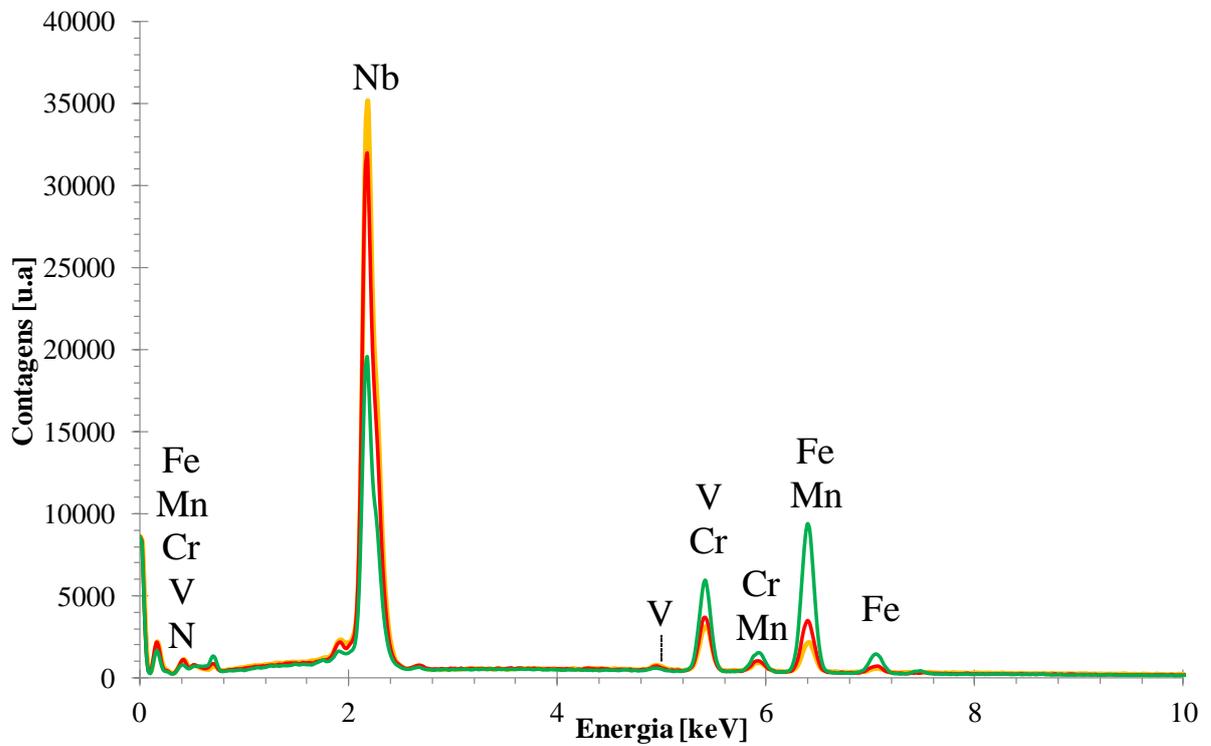
Tabela 30 - EDS amostra solubilizada a 730°C por 4 h

Elementos	N	V	Cr	Mn	Fe	Nb
%Atômica	45,43	0,58	8,52	0,69	10,29	34,49

Para reforçar essa evidência analisou-se a amostra solubilizada a 730°C por 24h onde também foi identificado precipitados de mesma morfologia da amostra solubilizada a 730°C por 4h conforme apresentado pela Figura 128 (a). A semiquantificação do nitreto de Nb (FCC_A1#2) é indicada pelo espectro do EDS, Figura 128 (b), e pode ser observada na Tabela 31, evidenciando mais uma vez a convergência de resultados entre as simulações termodinâmicas e a análise microestrutural. Por fim, a Figura 129 (a) à (f) apresenta as demais amostras solubilizadas e bruta de fusão indicando a precipitação de nitretos de Nb para as outras condições estudadas.



(a)



(b)

Figura 128 - Identificação dos nitretos de Nb de acordo com o previsto nas simulações termodinâmicas. Amostra solubilizada a 730°C por 24h; a) Região analisada; b) Espectro de EDS obtido.

Tabela 31. EDS amostra solubilizada a 730°C por 24 h.

% Atômica	(1) (2) (3)
N	46,07 ± 2,29
V	0,62 ± 0,05
Cr	7,30 ± 0,83
Mn	0,74 ± 0,15
Fe	7,17 ± 2,57
Nb	38,11 ± 1,21

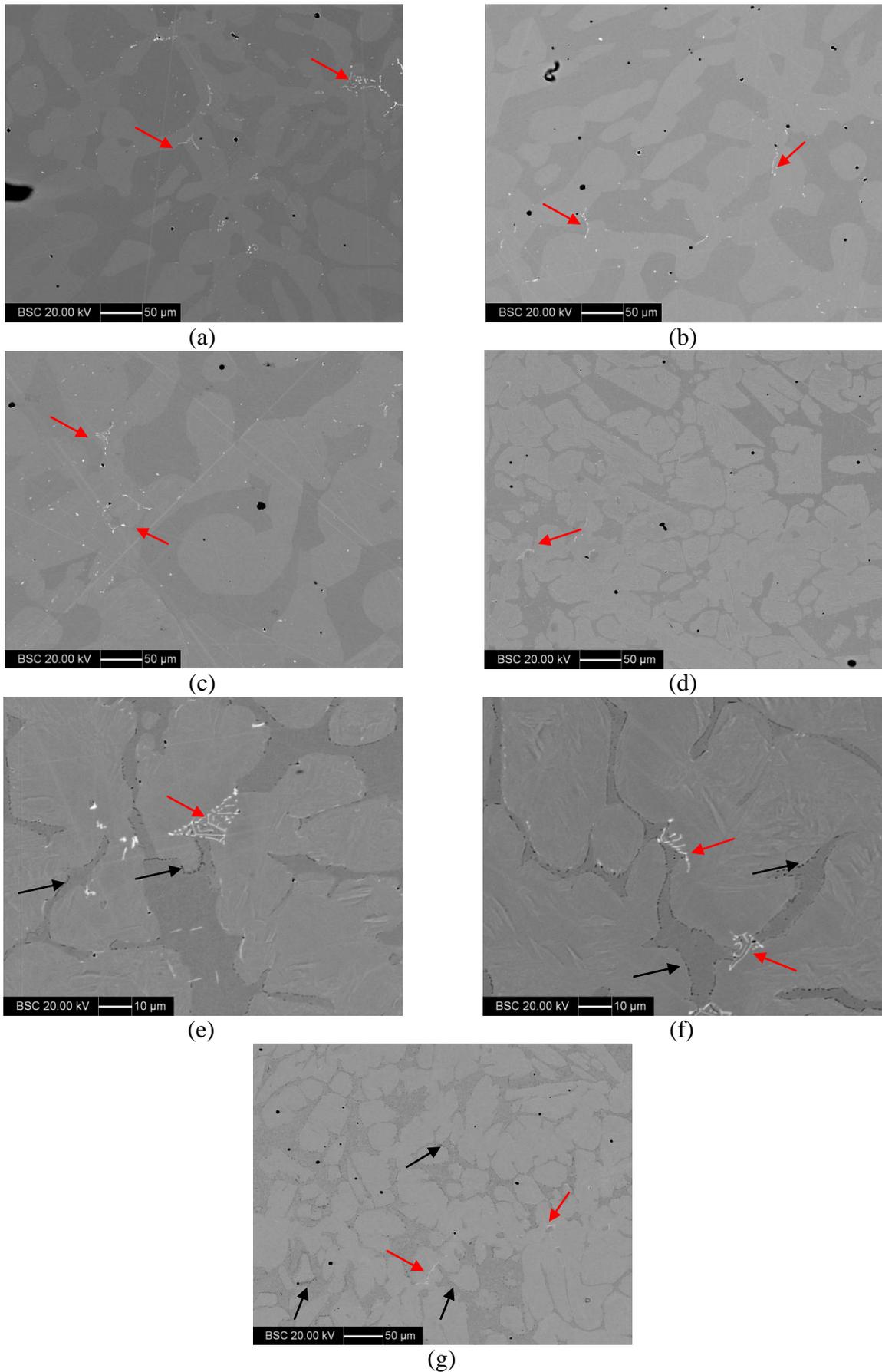


Figura 129 - Presença de nitretos de Nb (seta vermelha) e Cr (seta preta) nas amostras solubilizadas: a) 1250°C / 30 min; b) 1250°C / 1h; c) 1250°C / 4h; d) 730°C / 30 min; e) 730°C / 1h; f) 730°C / 4h; g) 730°C / 24h.

Como a solidificação se iniciou com a formação de ferrita, conforme apresentando anteriormente pela Figura 8.19, possivelmente houve segregação de nitrogênio para o líquido promovendo sua supersaturação induzindo a precipitação de nitretos de Nb entre os braços dendríticos da ferrita como pode ser observado nas Figuras 129 (a) a (e).

Porém, existem diversos estudos na literatura relacionados a Fase Z desde sua descoberta no ano de 1950 (BINDER, 1950; ORGHAGEN et al, 1996 apud LO, SHEK E LAI, 2009; GIORDANI et al, 2004 apud LO, SHEK E LAI, 2009; DANIELSEN, HALD, 2009; DANIELSEN, HALD, 2007) e ainda não há conclusões contundentes sobre sua caracterização. Sabe-se que se trata de uma fase composta principalmente por Cr, Nb e N sofrendo algumas variações de acordo com a composição química do aço sendo sua fórmula empírica reportada por Danielsen e Hald (2007) como aproximadamente $(Cr_{0.8}Fe_{0.2})(Nb_{0.9}Mo_{0.1})N$, enquanto que para a fase Z modificada é aproximadamente $(Cr_{0.9}Fe_{0.1})(V_{0.8}Nb_{0.2})N$.

Os resultados dos principais elementos químicos que compõem esta fase convergiram para os resultados apresentados na simulação termodinâmica de equilíbrio de acordo com a Figura 110 e análises de EDS conforme Figuras 80, 84, 92 e 96 e Tabelas 22, 24, 26 e 28, exceto pela menor fração mássica de cromo (~8%) quando comparado à fração indicada pela simulação de equilíbrio de fases (~27%). Porém, como as simulações de Scheil não indicam a precipitação de fase Z, torna-se mais provável que realmente a fase identificada nas amostras estudadas seja denominada nitreto de Nb (FCC_A1#2) e não Fase Z.

Este fato é reforçado quando se compara as diversas simulações termodinâmicas de Scheil variando o teor de Nb de 0 até 1% (fração mássica), Figura 8.15, onde ficou evidenciado que diferentemente das simulações de equilíbrio de fases apresentadas neste mesmo item, não houve a indicação de formação de fase Z a partir do líquido, conforme possibilidade relatada por Giordani, Jorge e Balancin (2006). Um dos possíveis motivos para esta ausência da fase Z pode estar relacionado à formação das fases FCC_A1#2 (Nitreto de Nb) e HCP_A3#2 (Cr_2N) a partir do líquido e, portanto, pode ser uma evidência de que o consumo de elementos como cromo, nitrogênio e nióbio para a formação destas fases não permitirá a formação de fase Z no estado sólido uma vez que foi constatada principalmente a queda do teor de Cr entre as análises de EDS (~8%) e as simulações termodinâmicas (~27%).

Por fim, foi realizado um estudo comparativo a partir dos difratogramas de raios X, Figura 130, das amostras solubilizadas e bruta de fusão em todas as temperaturas e tempos estudados onde foram verificados picos referentes à formação de CrNbN (ou NbCrN), Figuras 101 e 102, que a priori poderia indicar a presença de fase Z nas microestruturas. Porém,

mesmo em função dos argumentos supracitados relativos à caracterização da Fase Z e, principalmente, devido à evidência do baixo teor de Cr encontrado (~8%), a fase Cr-Nb-N possui estrutura cristalina tetragonal convergindo para estudos da literatura (BINDER, 1950; ORGHAGEN et al, 1996 apud LO, SHEK E LAI, 2009; GIORDANI et al, 2004 apud LO, SHEK E LAI, 2009; DANIELSEN, HALD, 2009; DANIELSEN, HALD, 2007) conforme indicado no cartão ICDD (Anexo I). Entretanto, como essas composições químicas semi-quantitativas da fração atômica dos elementos foram obtidas por análises de EDS, deve-se considerar a influência do volume de geração de raios-X e conseqüentemente devido ao tamanho diminuto destes precipitados, possivelmente houve interferência da matriz relativo ao teor de cromo obtido. Logo, devido sua baixa fração volumétrica possivelmente alguns difratogramas não indicaram a presença desta fase e talvez, a técnica de difração de raios X não seja indicada para a sua identificação neste caso. Caso possuíssem estrutura hexagonal, poderiam ser uma variante dos nitretos de cromo do tipo Cr_2N .

O mesmo pode ocorrer com relação aos nitretos (Cr_2N) de cromo onde os picos de difração presentes na microestrutura são em sua maioria coincidentes com a austenita conforme evidenciado pela literatura (DOS SANTOS, 2013). Porém, devido à sua baixa fração volumétrica associada ao seu tamanho diminuto, conforme evidenciado pelas microestruturas das amostras solubilizadas a 730°C pelos tempos de 1h, 4h e 24h (Figuras 88 a 91 e 94, 95), sua identificação pela técnica de difração de raios não é indicada.

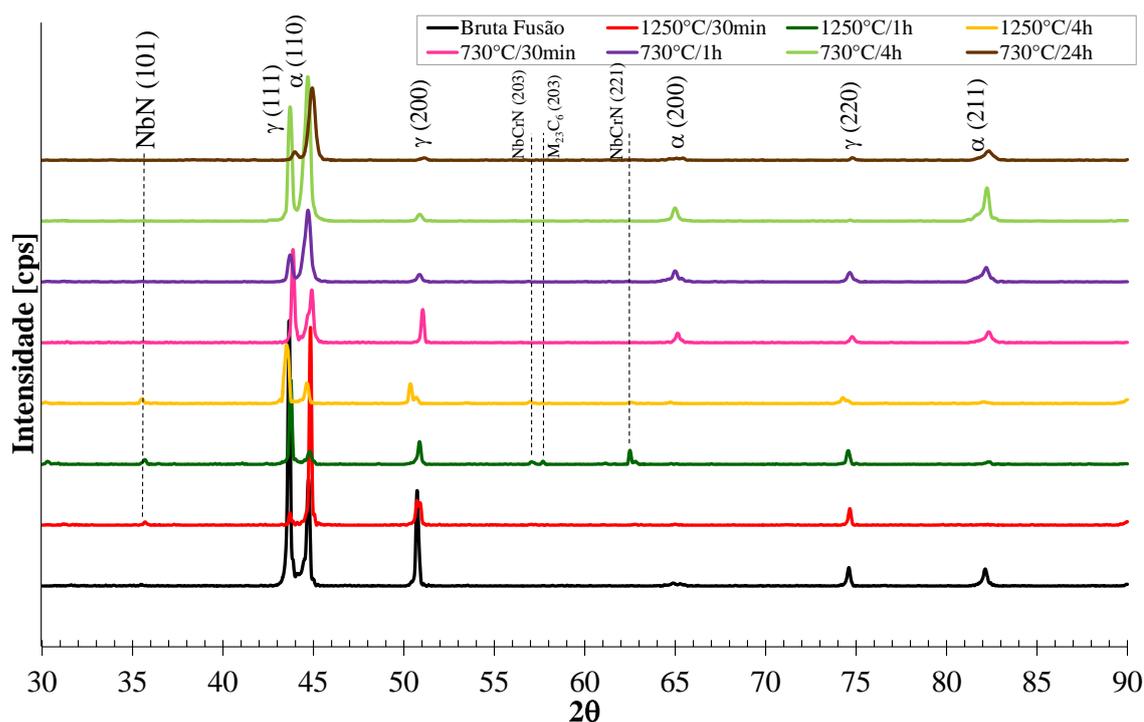


Figura 130 - Comparação entre os difratogramas de raios X obtidos para a identificação das fases presentes.

À luz desta discussão a Figura 131 (a) apresenta os resultados indicados pelas simulações termodinâmicas de Scheil para amostra solubilizada a 730°C por 24h reforçando as evidências de presença de nitretos de Nb e nitretos de cromo (Cr_2N). Já a Figura 131 (b) indica em detalhe a precipitação de nitretos de cromo localizados preferencialmente nas interfaces ferrita/austenita e o nitreto de Nb entre as dendritas de ferrita.

Porém, a identificação dos nitretos de cromo por meio de análises de EDS não é indicada em função do tamanho diminuto desta fase associado à sua baixa fração volumétrica, que por sua vez, sofre a interferência da matriz em função do volume de geração de raios X conforme abordado anteriormente na revisão bibliográfica desta dissertação. Logo, a identificação desta fase foi realizada em função da observação das microestruturas associado às indicações das simulações termodinâmicas de equilíbrio (Figura 109) e de Scheil (Figura 126 (b)) que revelaram a composição desta fase contendo aproximadamente 60% Cr e 30% N.

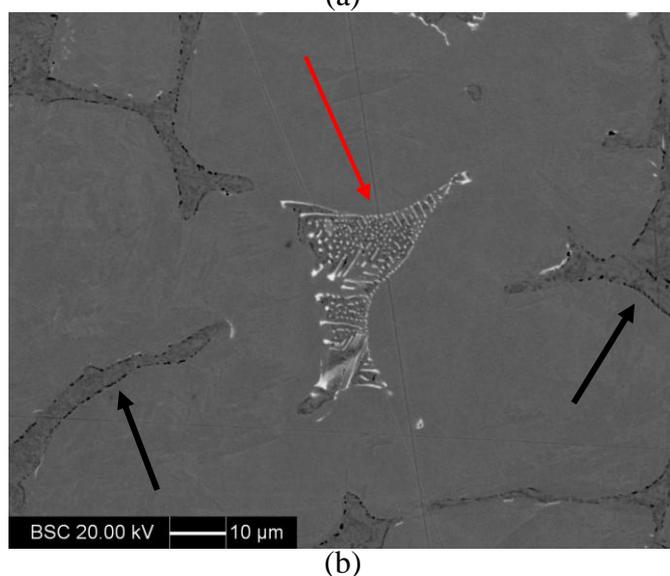
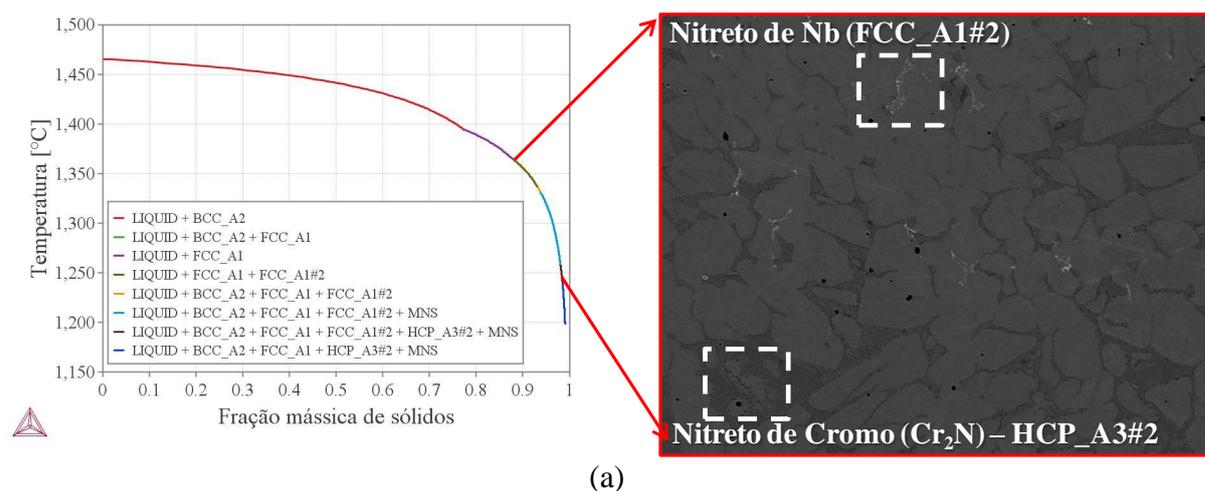


Figura 131 - (a) Presença de nitretos de Nb e nitretos de cromo (Cr_2N) originados a partir do líquido de acordo com as simulações termodinâmicas de Scheil; (b) Detalhe do nitreto de Nb (seta vermelha) e nitretos de cromo finamente dispersos nas interfaces ferrita/austenita (setas pretas). Amostra solubilizada a 730°C por 24h.

Por fim, devido a oxidação do banho conforme justificado anteriormente, notou-se precipitados arredondados e após a análises de EDS apresentadas anteriormente pela Figura 93 e Tabela 27 foi confirmada a presença de inclusões de óxido de manganês.

Com relação às frações volumétricas de ferrita obtidas para as amostras estudadas conforme apresentado na Figura 98, notaram-se variações significativas. A obtenção da fração volumétrica de ferrita correspondente a aproximadamente a 50% foi observada apenas nas amostras solubilizadas a 730°C para os tempos de 1h, 4h e 24h sendo: 49,1%, 49,3% e 49,2%, respectivamente. Estes resultados convergem para o resultado obtido na simulação termodinâmica de equilíbrio de fases apresentada no item 5 correspondente a 49,6%. Porém, a priori estas divergências podem ser justificadas pelo fato do software basear seus cálculos em condições termodinâmicas de equilíbrio o que não torna representativo na prática quando se compara com os resultados obtidos pelo ferritoscópio.

9 CONCLUSÕES

O presente trabalho apresentou os efeitos da adição de Nb sobre um aço lean dúplex produzido bem como identificando seus possíveis efeitos por meio de simulações termodinâmicas, que por sua vez, foram o arcabouço conceitual para a discussão das microestruturas obtidas. São apresentadas a seguir as principais conclusões encontradas neste trabalho:

1. Assim como foi observado nas simulações exploratórias, o Nb tende a promover efeitos de redução da primeira temperatura de solubilização (1250°C), partindo de 1280°C para uma liga sem adição de Nb até 1130°C para uma liga com 1% Nb. Porém, trata-se de temperaturas de solubilização elevadas para este caso e, portanto, mesmo com a redução desta temperatura de solubilização, afirmar que somente o nióbio evitará um crescimento de grão excessivo pode não ser conclusivo tendo a necessidade de fato, de realizar a medição do tamanho de grão. No entanto, não houve alterações da segunda temperatura de solubilização em função do teor de Nb mantendo-se em 730°C .
2. Foi possível obter uma estrutura dúplex composta por aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita, porém foram identificadas precipitações de nitretos de Nb (FCC_A1#2) e nitretos de cromo do tipo Cr_2N (HCP_A3 e HCP_A3#2) conforme evidenciado nas microestruturas.
3. O modo de solidificação foi o modo “FA” (ferrítico/austenítico) para as ligas contendo de 0 a 0,4% Nb com formação de austenita devido a segregação de nitrogênio para o líquido em função da formação de ferrita e modo “F” para as ligas contendo 0,5 e 1% Nb onde a austenita será originada por meio de transformação no estado sólido.
4. Diferentemente das simulações de equilíbrio de fases, não há indicação de formação de fase Z a partir do líquido nas amostras estudadas segundo as simulações de Scheil. Um dos possíveis motivos para esta ausência da fase Z pode estar relacionado à formação das fases FCC_A1#2 (Nitreto de Nb) e HCP_A3#2 (Cr_2N) a partir do líquido, como apontado nas simulações de Scheil e, portanto, pode ser uma evidência de que o consumo de elementos como cromo, nitrogênio e nióbio para a formação destas fases não permitirá a formação de fase Z no estado sólido. Porém, a partir do estudo comparativo dos difratogramas de raios X

das amostras solubilizadas e bruta de fusão em todas as temperaturas e tempos estudados, foi verificado picos referentes à formação de CrNbN (ou NbCrN), que a priori pode indicar a presença de fase Z por possuir estrutura cristalina tetragonal além de nitretos de Nb (NbN).

10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Produzir ligas com outros teores de Nb para efeito de comparação com as simulações termodinâmicas de equilíbrio de fases e de Scheil.
2. Obter as curvas de solidificação de liga elaboradas com diferentes teores de Nb por meio de sistema de aquisição de temperaturas, o que permitirá a discussão sobre os modos de solidificação dos aços inoxidáveis dúplex produzidos, relacionando com a sequência de formação e transformação das fases.
3. Identificar e evidenciar os possíveis efeitos sinérgicos entre os elementos químicos que podem promover a redução da temperatura de solubilização e evitar um crescimento de grão excessivo.

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, I.; DEGALLAIX, S. **Duplex stainless steels**. London: ISTE-Wiley, 2009. 437 p.
- ALVES, J.R.O.; MAGNABOSCO, R. Estudo de uma rota de processamento para obtenção de aços inoxidáveis duplex. In: Congresso anual da ABM, 68., 2013, [S.l]. **Anais...**
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1999). ASTM A800/A800M – 01. **Standards Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof**. Annual book of ASTM standards. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloys. p. 458-463.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INOXIDÁVEL. Site institucional, disponível em: <<http://www.nucleoinox.org.br>>. Acesso em: 07 Setembro 2011.
- BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C.; BELKESSA, B.; MAZA, H. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Characterization**. n.59. 2008. p.447-453.
- BARBOSA, C. A.; SOKOLOWSKI, A.; FARINA, A. B. **Superdúplex stainless steel UNS 32760 production in large diameter rolled bars**. 7th European Stainless Steel Conference, 2011, Italy.
- BINDER, W. O. Some notes on the structure and impact resistance of columbium-bearing 18-8 steels after exposure to elevated temperatures. **Symposium on the nature, occurrence and effect of sigma phase, ASTM STP 110, American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, p. 146-164, 1950.
- BIRKS, S.; ROBERTS, S. **Producing duplex stainless steel casting**. Stainless Steel Europe, p.47-49, 1992.
- BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. **Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura dúplex**. INOX'90 (seminário), p. 135- 52, 1990.

CARLSON, K. D.; BECKERMANN, C. Determination of solid fraction–temperature relation and latent heat using full scale casting experiments: application to corrosion resistant steels and nickel based alloys. **International Journals of Cast Metals Research**, vol. 25, p. 75-92, 2012.

CHARLES, J. **Dúplex Stainless Steels**, A Review After DSS '07 held in Grado, p. 1-22, 2007.

_____. BERNHARDSON, S. **The dúplex stainless steels: materials to meet your needs**. p. 3-48, 1991.

_____. CHEMELLE, P. **The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends**. 8th Dúplex Stainless Steels Conference, France, 2010

CHEN, H., et al. A new economical sigma-free duplex stainless steel 19Cr-6Mn-1.0Mo-0.5Ni-0.5W-0.5Cu-0.2N. **Journal of Iron and Steel Research**. v.18(4), p.52-57, 2011.

CHOLET, R.J.; CHAN, A.H.; PATIL, B.V. **Refining of Stainless Steel**. In: FRUEHAN, R.J.. Making, Shaping and Treating of Steel. 11^o Ed. Pittsburg, Estados Unidos: The AISE Foundation, 1998, p.715.

COLPAERT, Hubertus. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2008. 652 p.

DANIELSEN, H. K.; HALD, J. A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V, Nb)N. **Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry**, 31, p. 505-514, 2007.

_____. HALD, J. On the nucleation and dissolution process of Z-phase Cr(V,Nb)N in martensitic 12%Cr steels. **Materials Science and Engineering A 505**, p. 169-177, 2009.

DAVIS, J.R. Preface. **ASM Specially Handbook-Stainless Steels**, Estados Unidos, piii, 1994.

DeLONG W. T. **A modified phase diagram for stainless steel weld metals**. Metal Progress, vol. 77, p. 98-100, 1960.

DULIEU, D. **The role of Nb austenitic and duplex stainless steels**. Disponível em: <http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/science techno/table_content/sub_5/images/pdfs/050.pdf> Acesso em 09/07/2013.

ELMER, J. W.; ALLEN, S. M.; EAGAR, T. W. Microstructural development during solidification of stainless steel alloys. Metallurgical Transactions, v.20A, n.4, p. 2117-2131, 1989.

_____. PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. **Materials and Science Engineering A459**, 2007.

ESCRIBA, D.M.; PADILHA, A.F.; MORRIS-MATERNA, E.; PLAUT, R.L. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials characterization 60**, p. 1214-1219, 2009.

FREDRIKSSON H. The solidification sequence in an 18-8 stainless steel, investigated by directional solidification, **Metallurgical Transactions**, vol. 3, p. 2989- 2997, Nov.1972.

GARFIAS-MESIAS, L.F.; SKYES, J.M. **The effect of phase composition on the pitting resistance of 25Cr duplex stainless steel in chloride solutions**. Corrosion Science 3, p.1319-1330, 1996.

GIORDANI, E. J.; JORGE, A. M.; BALANCIN, O. Proportion of recovery and recrystallization during interpass times at high temperatures on a Nb- and N-bearing austenitic stainless steel biomaterial. **Scripta Materialia**, vol. 55, p.743-746, 2006.

HAMMAR O.; SVENSSON U. **Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steel**. In: Solidification and casting of metals. London: The Metals Society, p. 401-410, 1979.

HERTZMAN, S.; ROBERTS, W.; LINDENMO, M. Microstructure and properties of nitrogen alloyed duplex stainless steel after welding treatment. In: DUPLEX STAINLESS STEEL 86, International Conference, **Proceedings Stockholm**, p. 257-267, 1986.

HULL, F.C. *Welding Journal*, v.52, p.1045, 1973.

IMOA. **Practical guidelines for fabrication of duplex stainless steel**. Editado por International Molybdenum Association, London, 64 p, 2009.

INFO MINE. Site institucional, disponível em: <www.infomine.com>. Acesso em: 07 Setembro 2011.

INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM – *ISSF*. **Anuário Estatístico do Fórum Internacional de Aços Inoxidáveis**. Site institucional, disponível em <www.worldstainless.org>. Acesso em 07 Setembro 2011.

_____. **Anuário Estatístico do Fórum Internacional de Aços Inoxidáveis**. Site institucional, disponível em <www.worldstainless.org>. Acesso em 27/10/2014.

ITMAN, A. et al. Austenitic-ferritic stainless steel containing niobium. *Revista Escola de Minas*, vol. 66, n.4, Ouro Preto, Out/Dez, 2013. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0370-44672013000400010&script=sci_arttext> Acesso em 01/06/2014.

_____. et al. Effect of niobium in the phase transformation and corrosion resistance of one austenitic-ferritic stainless steel. *Materials Research* [online], vol. 17, n.4, Jul/Ago, 2014. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-14392014005000113&script=sci_arttext>. Acesso em 01/08/2014.

JIANG, D. 22Cr High-Mn-N Low-Ni economical duplex stainless steels. **Journal of Iron and Steel Research**. v.19(2), p.50-56, 2012.

KEOWN, S.R.; PICKERING, F.B. Niobium in stainless steels. In : NIOBIUM INTERNATIONAL SYMPOSIUM, S. Francisco, 1981. **Proceedings**. Warrendale, The Metallurgical Society of AIME, p.1137-1141, 1982.

KOTECKI, D.J. . Extension of the WRC ferrite number system. **Welding Journal**, v.11, n.61, p.352s-361s, 1982.

LEFEBVRE, J. **Guidance on specifications of ferrite in stainless steel weld metal**. *Welding in the World*, n°31. v.6, p.390–407, 1993.

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

MAGNABOSCO, R., TAVARES, D., FORGAS. A., MOURA, C. **Ferrite-to-austenite transformation during cold working of a duplex stainless steel**. In: 7th European Stainless Steel Conference Science and Market – 21 to 23 september 2011b – Italy.

_____. **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. 131 p.

_____. Kinetics of Sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Materials Research**, n. 3, 2009.

_____. SPOMBERG, S. **Comparative study of ferrite quantification methods applied to duplex stainless steels**. In: 7th European Stainless Steel Conference - Science and Market, 2011, Como. 7th European Stainless Steel Conference - Science and Market: Proceedings. Milão: AIM, 2011a.

_____. ALONSO-FALLEIROS, N. Formação de fase sigma em aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF2205) durante envelhecimento a 850°C. In: CONFERÊNCIA BRASILEIRA DE TEMAS DE TRATAMENTO TÉRMICO, 1., 2003, Indaiatuba. **Anais...** São Paulo: ABM, 2003.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Aços inoxidáveis duplex e super duplex – obtenção e caracterização. **Revista Fundação e Serviços**, n. 169, Janeiro 2007.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure. **Materials characterization** **55**, p. 225-233, 2005a.

_____. CASTELETTI, L. C. Caracterização do aço inoxidável super dúplex ASTM A890 GRAU 6A. 12° CONAF – Congresso de Fundição, São Paulo – SP, Brasil, 27 a 30 de Setembro de 2005b.

_____. CASTELETTI, L. C. Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel. **Materials characterization** **60**, p. 792-795, 2009.

_____. BONAVINA, L. F. Efeito da temperatura do ASTM A890 GR 6A. 58° Congresso Internacional Anual da ABM, 2003, Rio de Janeiro.

_____. CASTELETTI, L. C.; TAKAHAMA, P. L. Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox super dúplex ASTM A890 GR 6A. 2004.

MARTORANO, M; TAVARES, C. F.; PADILHA, A. F. **Predicting Delta Ferrite Content in Stainless Steel Castings**. ISIJ International, Vol. 52, No. 6, p. 1054–1065, 2012.

MIETTINEN, J; LOUHENKILPI, S. Determination of solid fraction–temperature relation and latent heat using full scale casting experiments: application to corrosion resistant steels and nickel based alloys. **Metallurgical Transactions B**, **25 B**, p. 909-916, 1994.

NAYAL G. El.; BEECH J. Relationship between composition, impurity content, cooling rate and solidification in austenitic stainless steels. **Materials Science and Technology**, vol. 2, p. 603-610, 1986.

NILSSON, J. O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super dúplex stainless steel SAF 2507. **Materials Science and Technology**, v. 9, p. 545-54, jul. 1993.

_____. Super dúplex stainless steel. **Materials Science and Technology**, v.8, p. 685-700, Ago, 1992.

NITTA, H.; MIURA, K.; IJIMA, Y. **Self-diffusion in iron-based Fe-Mo alloys**. Acta Materialia, v.54, 2006.

NÚCLEO INOX, Núcleo de Desenvolvimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável. Site institucional, disponível em: <<http://www.nucleoinox.org.br>>. Acesso em: 27 Outubro 2014a.

NÚCLEO INOX, Núcleo de Desenvolvimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável. Site institucional, disponível em: <<http://www.nucleoinox.org.br>>. Acesso em: 27 Outubro 2014b.

ÖRNHAGEN, C.; NILSSON, J. O.; VANNEVIK, H. Characterization of a nitrogen-rich austenitic stainless steel used for osteosynthesis devices. **Journal of Biomedical Materials Research**, vol. 31, p. 97-103, 1996.

OUTOKUMPU. Site institucional, disponível em: <<http://www.outokumpu.com/en/stainless-steel/grades/duplex/Pages/default.aspx>>. Acesso em: 10/08/2013.

_____. Site institucional, disponível em: <https://www.outokumpu.com/SiteCollectionDocuments/Duplex_Stainless_Brochure.pdf>. Acesso em: 19 Julho 2014.

PARAYIL, T.R.; BERGSTROM, D.S. **Characterization of duplex stainless steels**. 7th European Stainless Steel Conference, 2011, Italy.

PARK, Y.H.; LEE, Z.H. The effect of nitrogen and heat treatment on the microstructure and tensile properties of 25Cr – 7Ni – 1,5Mo – 3W – xN duplex stainless steel castings; **Materials Science & Engineering A297**, p. 78 – 84, 2001.

PEQUENAS EMPRESAS GRANDES NEGÓCIOS. Site institucional, disponível em: <<http://revistapegn.globo.com>> Acesso em 02 Novembro 2011.

PICKERING, F. B. **Physical metallurgy and the design of steels: austenitic stainless steels**. London: Applied Science Publishers, 1978.

PING, L; et. al. Effect of nitrogen addition on microstructure and erosion-corrosion behavior of stainless steel in acidic slurry. **China Foundry**, v.3, p. 197-201, 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.

RABECHINI, F. M. **Investigação das transformações de fase durante envelhecimento isotérmico de um aço inoxidável hiperdúplex**. 2014. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica com ênfase em Materiais e Processos) – Centro Universitário da FEI. 104 p.

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.

REIS, A. G. **Efeito do nióbio na trabalhabilidade a quente do aço inoxidável UNS S32304**. 2013. Tese. (Mestrado em Engenharia) – Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Minas Gerais. 77 p.

RITONI, E.; MARTINS, M.; MEI, P. R. **Efeito da adição de nitrogênio na fração volumétrica de ferrita de um aço inoxidável duplex**. Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, Rio de Janeiro-RJ, 2010.

ROBERGE, P. R. Materials Selection. Handbook of corrosion engineer, New York: Mc Graw-Hill, Introduction, p.725-727, 1999.

ROSSITI, S. M. **Efeito do nióbio na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável superduplex fundido SEW 410W.Nr.1.4517**. 2000. Tese. (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. 150 p.

SÁNCHEZ, R.; MORENO, I.; ALMAGRO, J.; BOTELLA, J.; LLOVET, X. **Effects of Composition and Thermal History on the Phase Balance and Elements Distribution of Standard and Modified Duplex Stainless**, Fourth Stainless Steel Science and Market Congress, Paris, 2002.

SANTOS, Daniella Caluscio. **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

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L**. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 2007, pg 175-181. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rem/v60n1/v60n1a27.pdf>> Acesso em 28/10/2011.

SIEURIN, H.; SANDSTROM, R.; WESTIN, E.M. **Fracture toughness of the lean duplex stainless steel LDX 2101**. Metall Mater Trans 37A, p.2975-2981, 2006.

SIEWERT, T.A.; McCOWAN, C.N.; OLSON, D.L. Ferrite number prediction to 100 FN in stainless steel weld metal. **Welding Journal**, v.67, n.12, p.289s-298s, 1988.

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

STRADOMSKA, J.; STRADOMSKI, Z.; SOINSKI, M. S.; The analysis of solidification process of ferritic-austenitic cast steel. **Archives of Foundry Engineering**, vol. 9, p. 83-86, Jan. 2009.

STRANG, A; VODAREK, V. Z-phase formation in a martensitic 12CrMoVNb steel. **Materials Science Technology**, vol. 12, p. 552-556, 1996.

SUUTALA, N. Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steel. **Metallurgical Transactions A**, vol. 14, p.191-197, Feb.1983.

_____. TAKALO T.; MOISIO T. Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**, vol. 11, p.717 - 725, Mai, 1980.

_____. TAKALO, T.; MOISIO, T. Single-phase ferritic solidification mode in austenitic-ferritic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions**, v.10A, n.8, p. 1183-1190, 1979(b).

_____. TAKALO, T.; MOISIO, T. The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions**, v.10A, n.4, p. 512-514, 1979(a).

TAVARES, C. F. Influência da composição química e da espessura da peça fundida na quantidade e distribuição de ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos. 2008. Tese. (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo. 77 p.

THORVALDSSON, T. ERIKSSON, H. KUTKA, J. SALWÉN, A. Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel. In: STAINLESS STEELS`84 CONFERENCE, 1984, London. **Proceedings...** London: The Institute of Metals, 1985. p. 101-105.

WANG, Z. B.; TAO, N. R.; TONG, W. P.; LU, J.; LU, K. Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment. **Acta Materialia** 51, 2003.

ZHANG, L.; ZHANG, W.; JIANG, Y.; DENG, B.; SUN, D.; LI, J. Influence of annealing treatment on the corrosion resistance of lean duplex stainless steels 2101. **Electrochimica Acta** 54, p.5387-4392, 2009(a).

ZHANG, W.; LAIZHU, J.; JINCHENG, H.; HONGMEI, S. Effect of ageing on precipitation and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel. **Materials Characterization** 60, p.50-55, 2009(b).

ZHANG, Z.; HAN, D.; JIANG, Y.; SHI, C.; LI, J. Microstructural evolution and pitting resistance of annealed lean duplex stainless steel UNS S32304. **Nuclear Engineering and Design** 243, p.56-62, 2012.

APÊNDICE I

SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS DE SCHEIL PARA IDENTIFICAÇÃO DAS FASES HCP_A3 E FCC_A1#2 PARA DIFERENTES TEORES DE NIÓBIO SOBRE A COMPOSIÇÃO REAL DA LIGA OBTIDA.

LIGA 0% Nb

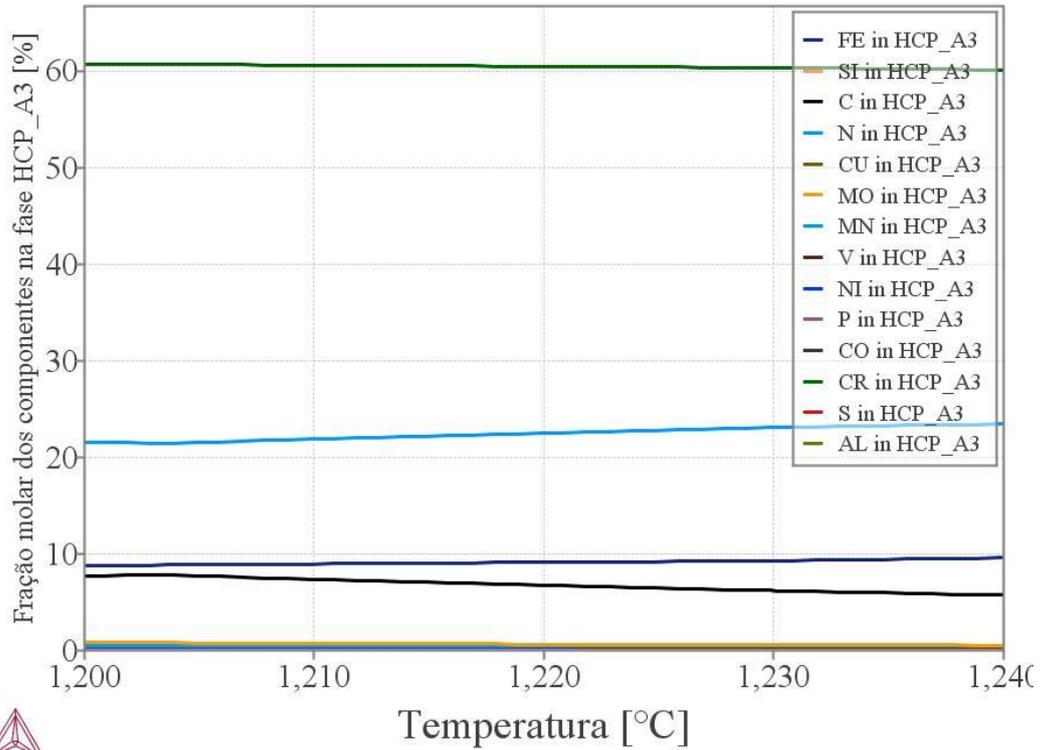


Figura II. 1 Fração molar dos componentes na fase HCP_A3 - Liga 0%Nb.

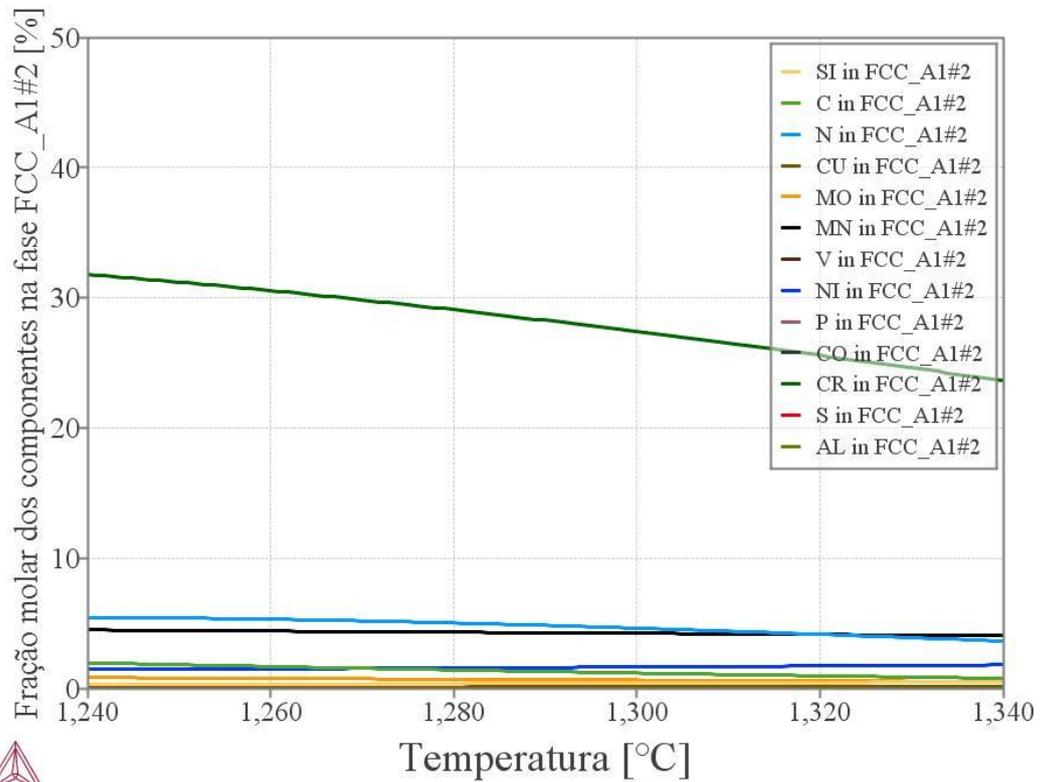


Figura II. 2 Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 - Liga 0%Nb.

LIGA 0,3% Nb

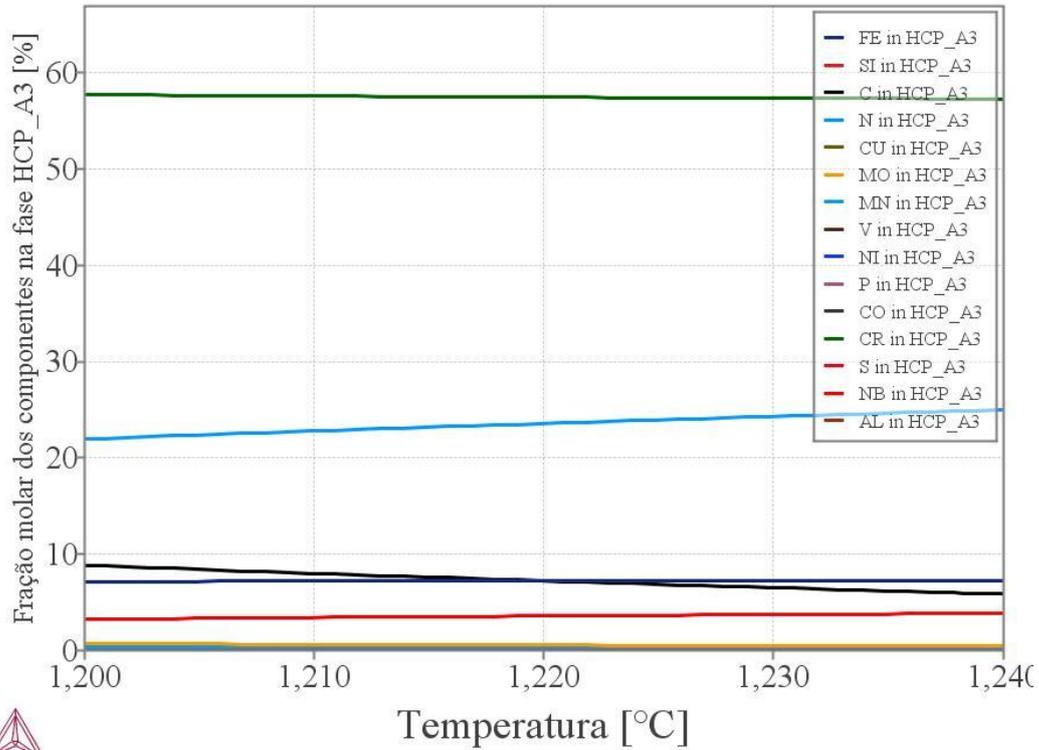


Figura II. 3 Fração molar dos componentes na fase HCP_A3 - Liga 0,21%Nb.

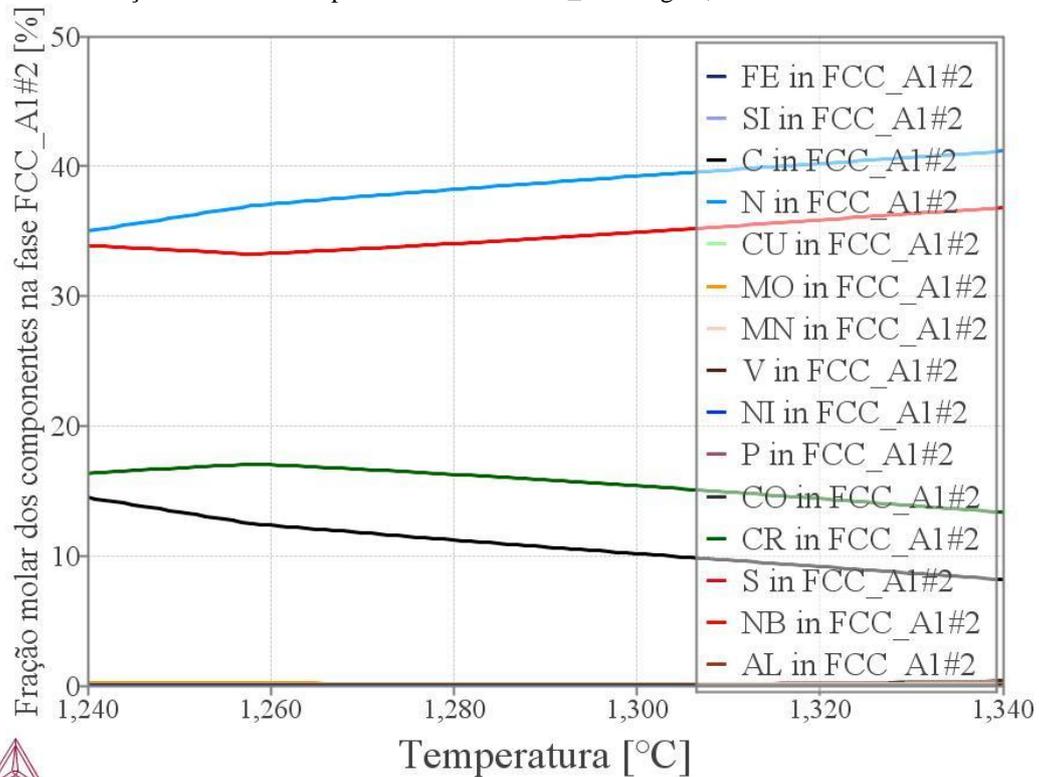


Figura II. 4 Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 - Liga 0,21%Nb.

LIGA 0,4% Nb

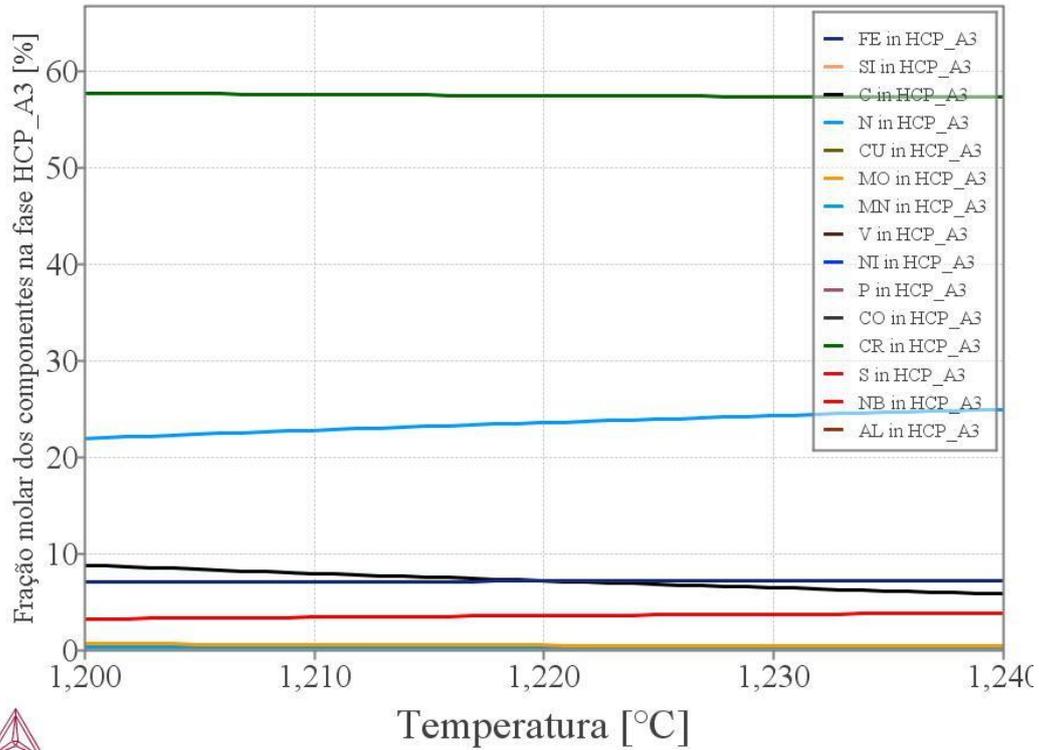


Figura II. 5 Fração molar dos componentes na fase HCP_A3 - Liga 0,4%Nb.

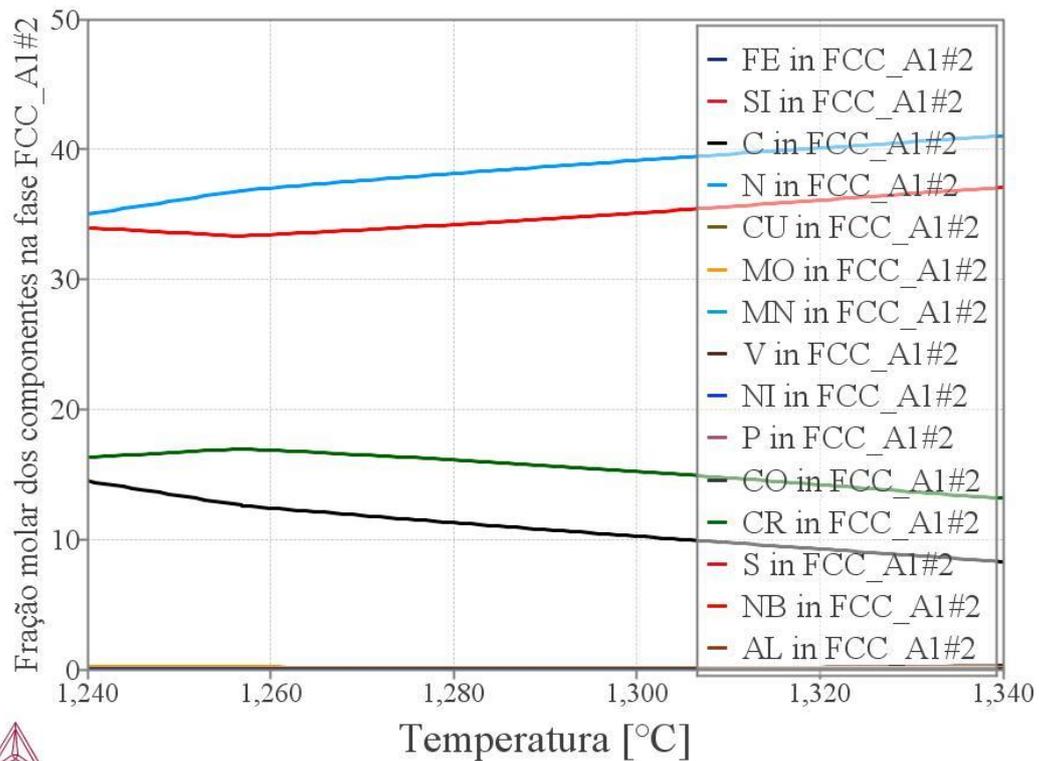


Figura II. 6 Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 - Liga 0,4%Nb.

LIGA 0,5% Nb

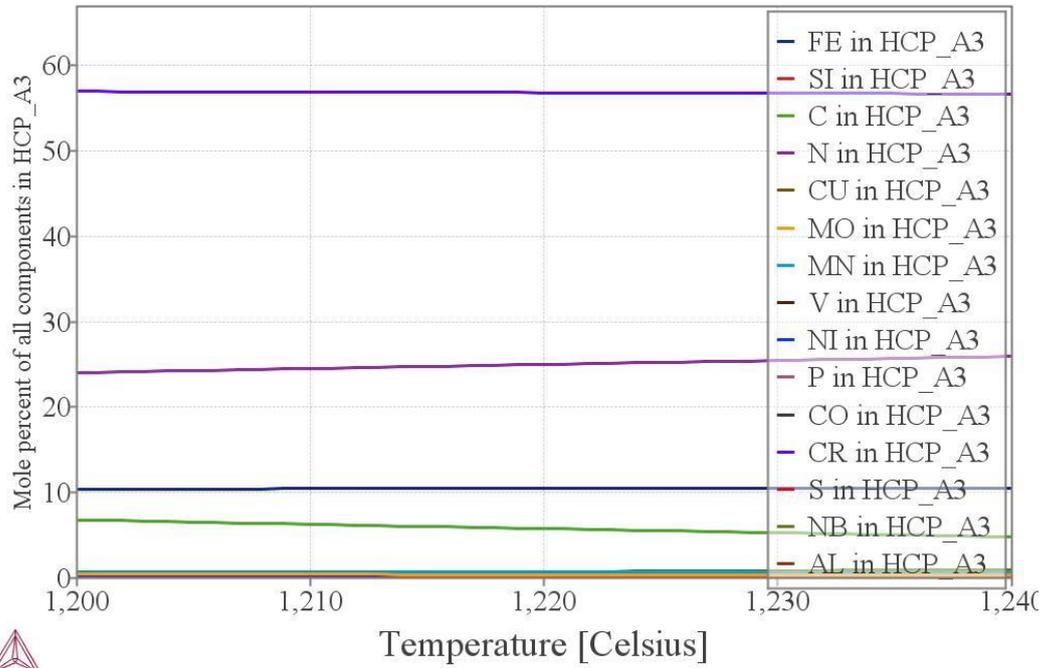


Figura II. 7 Fração molar dos componentes na fase HCP_A3 - Liga 0,5%Nb.

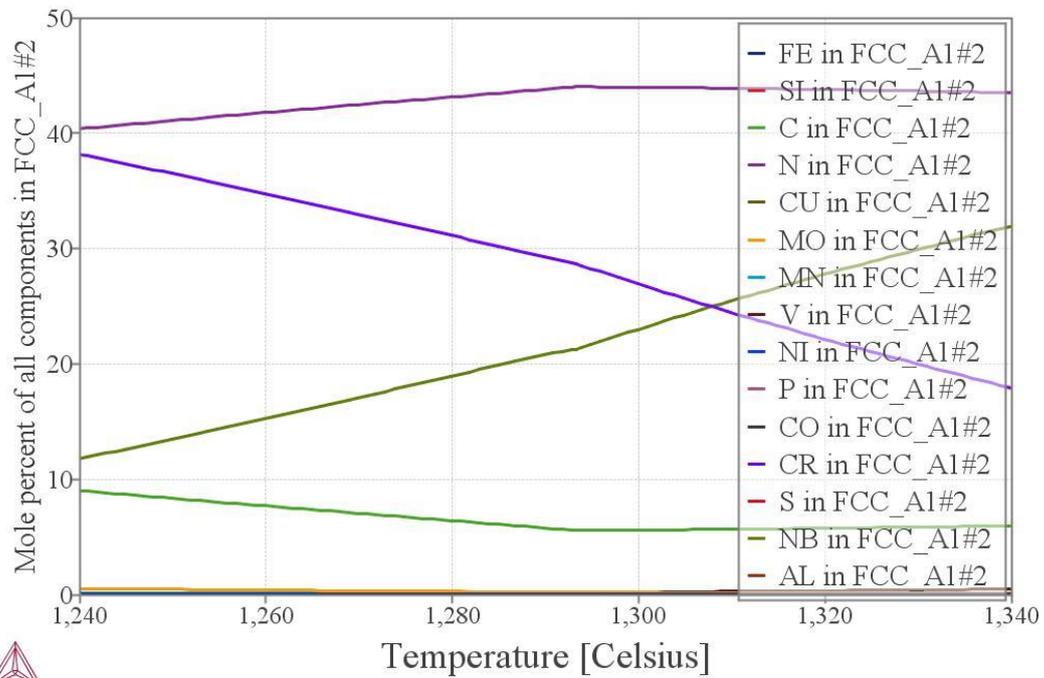


Figura II. 8 Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 - Liga 0,5%Nb.

LIGA 1% Nb

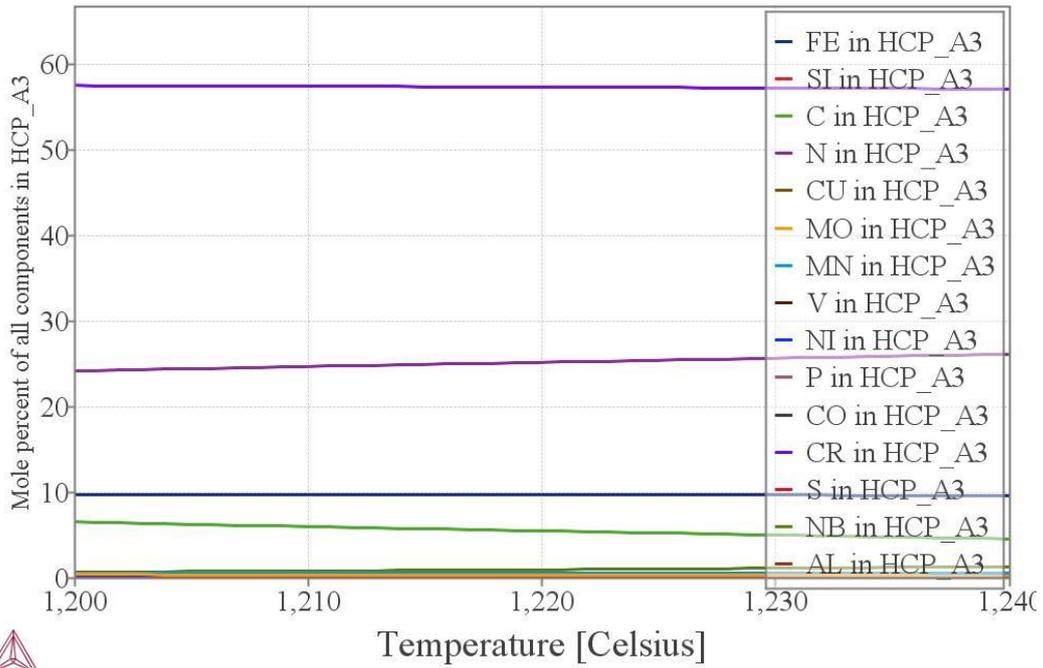


Figura II. 9 Fração molar dos componentes na fase HCP_A3 - Liga 1% Nb.

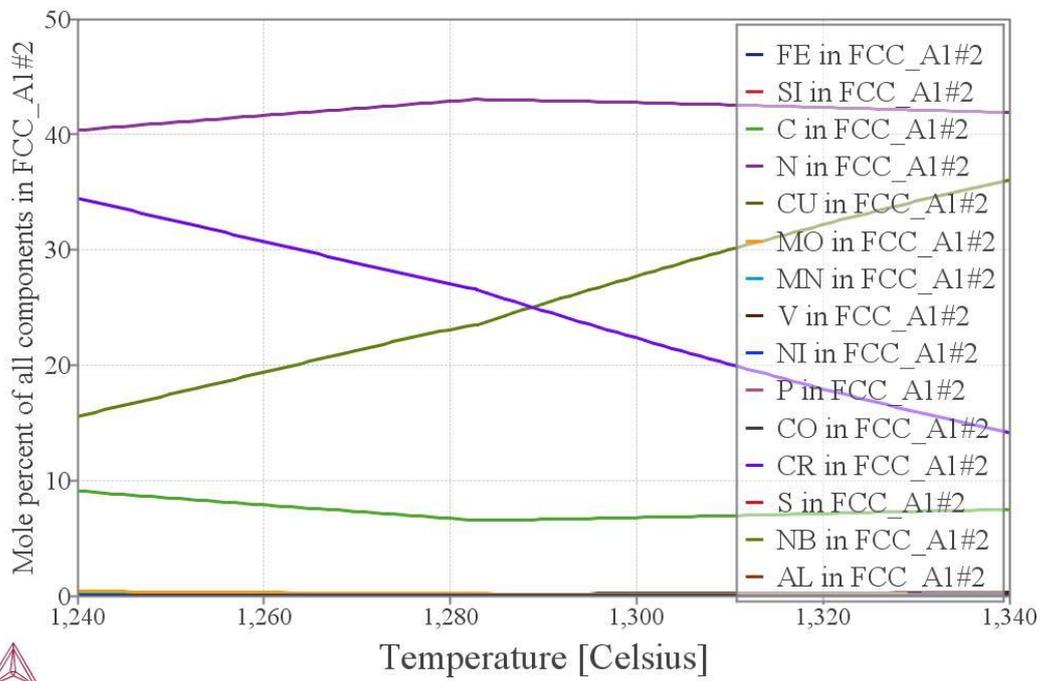


Figura II. 10 Fração molar dos componentes na fase FCC_A1#2 - Liga 1% Nb.

APÊNDICE II

SIMULAÇÕES TERMODINÂMICAS DE FASES EM EQUILÍBRIO PARA IDENTIFICAÇÃO DAS FASES HCP_A3, FASE Z E FCC_A1#2 PARA DIFERENTES TEORES DE NIÓBIO SOBRE A COMPOSIÇÃO REAL DA LIGA OBTIDA.

FASE HCP_A3

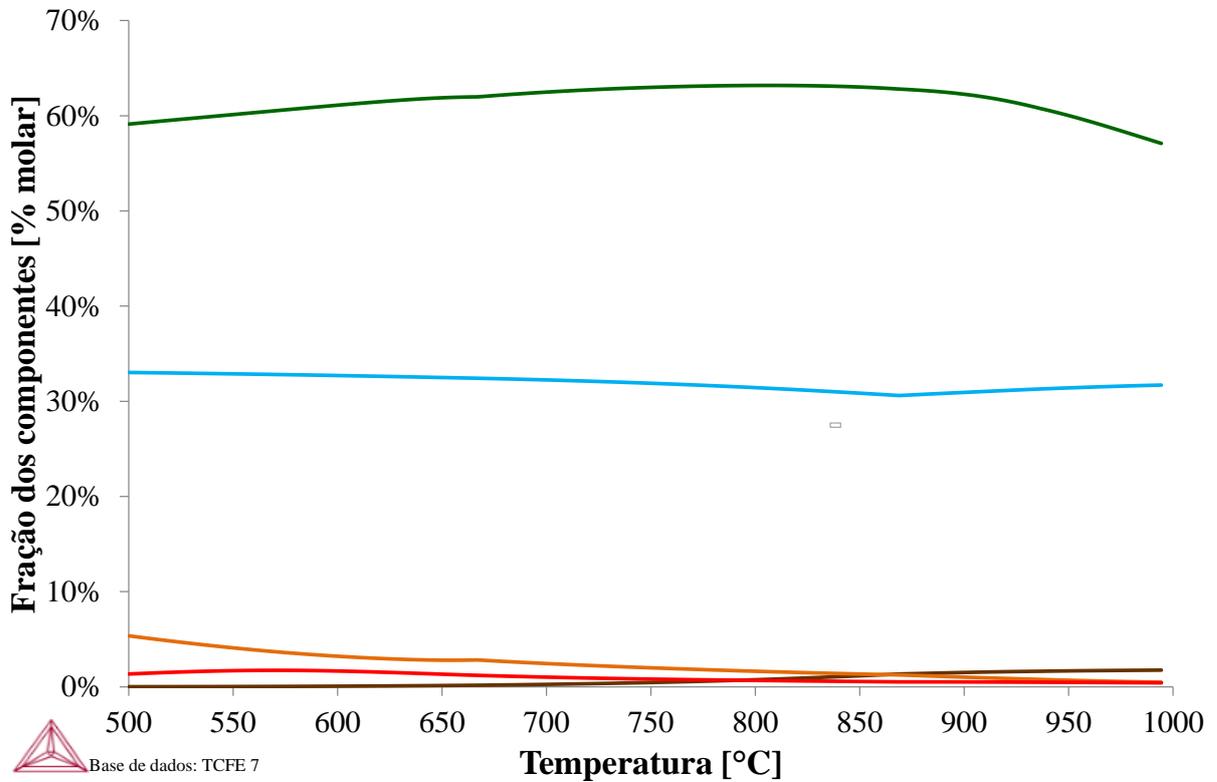


Figura I. 7 Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0%Nb.

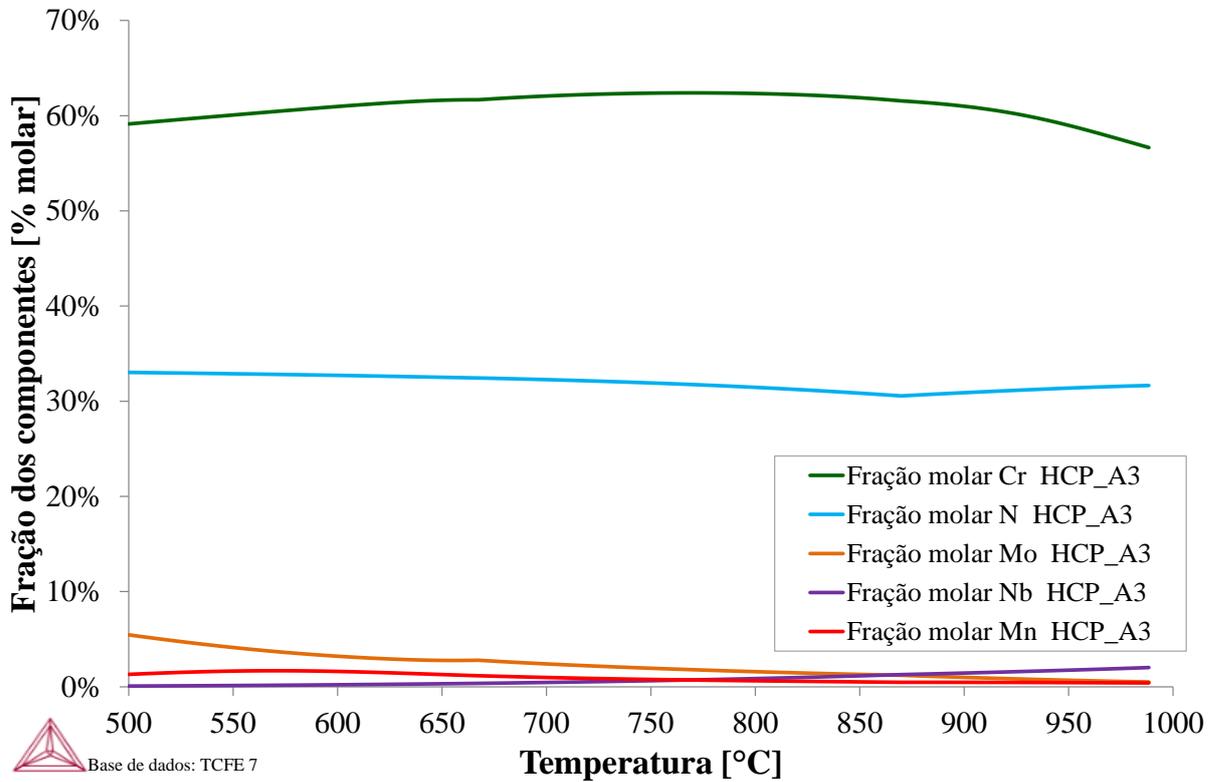


Figura I. 8 Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0,1%Nb.

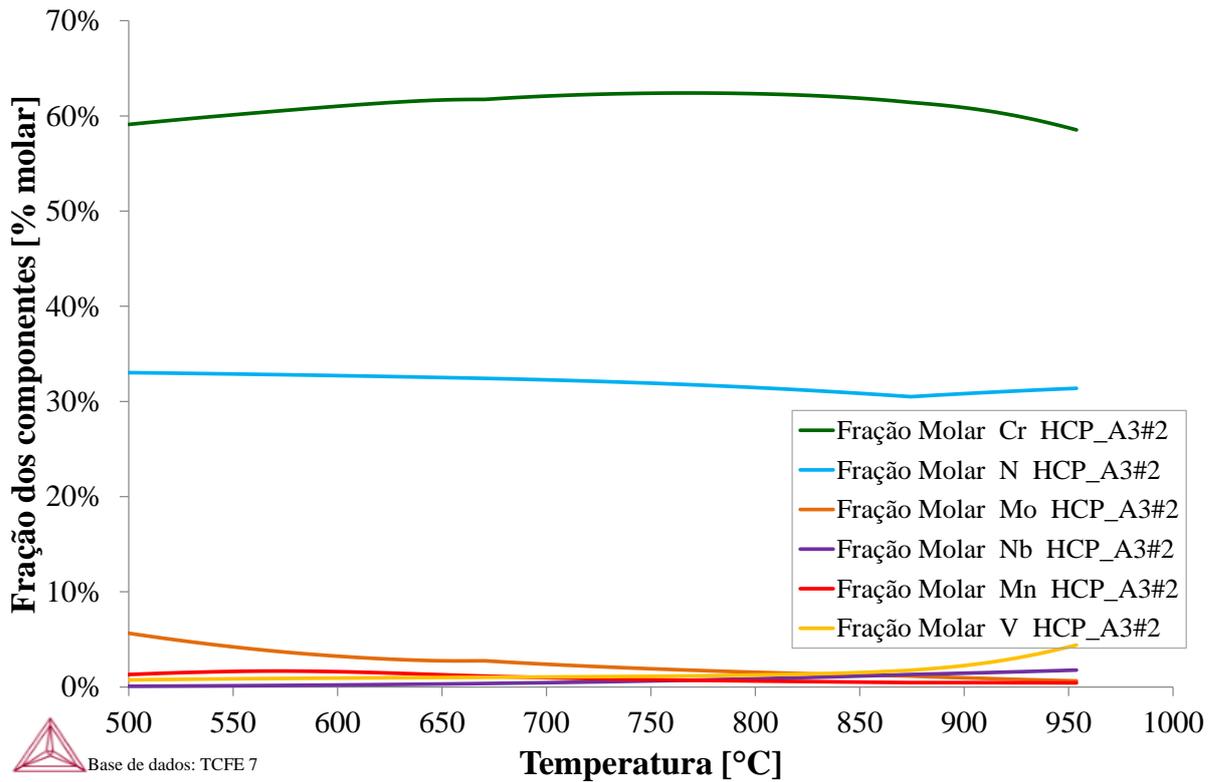


Figura I. 9 Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0,3%Nb.

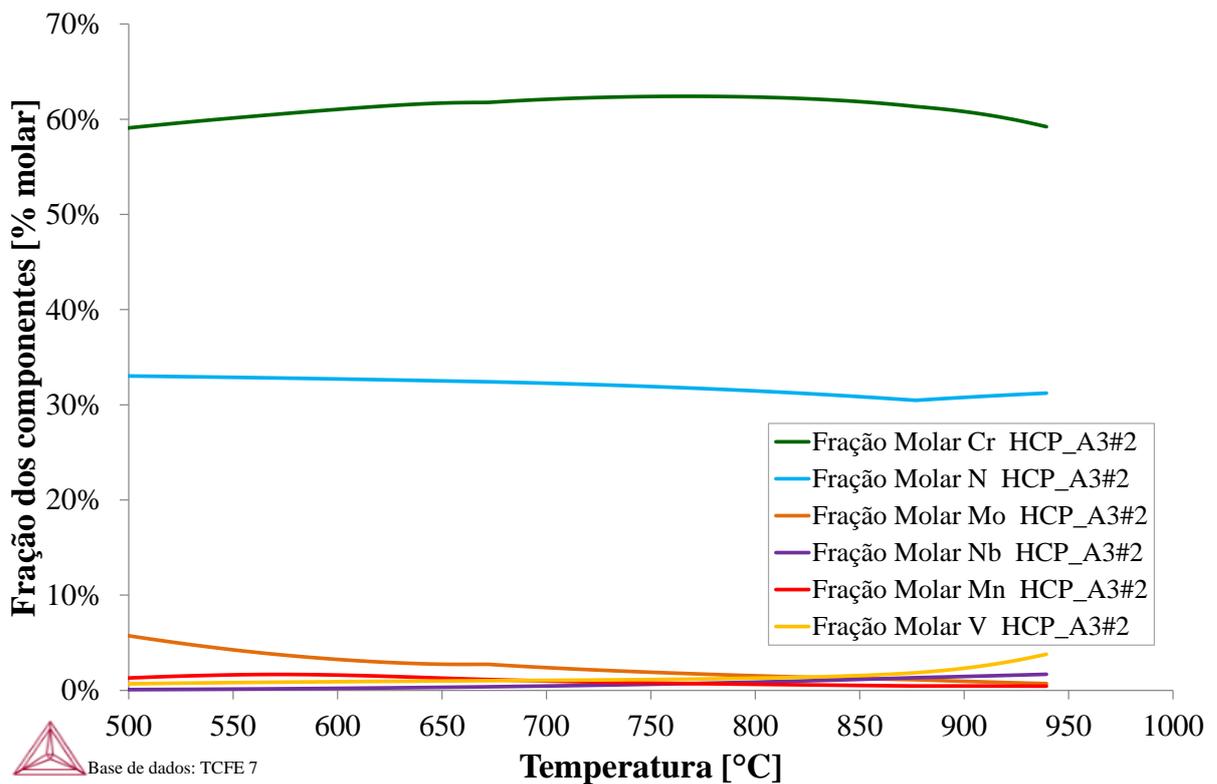


Figura I. 10 Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0,4%Nb.

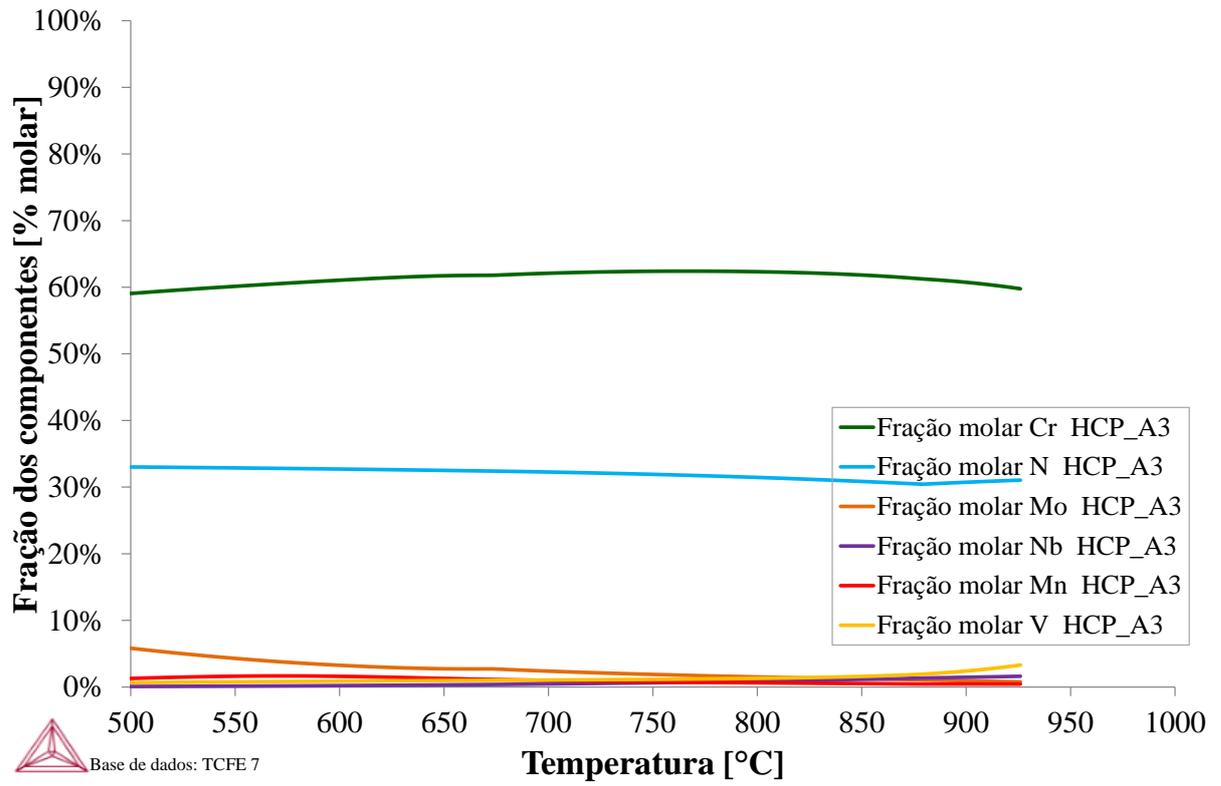


Figura I. 11 Fração mássica dos elementos químicos na fase HCP_A3. Liga 0,5%Nb.

FASE Z

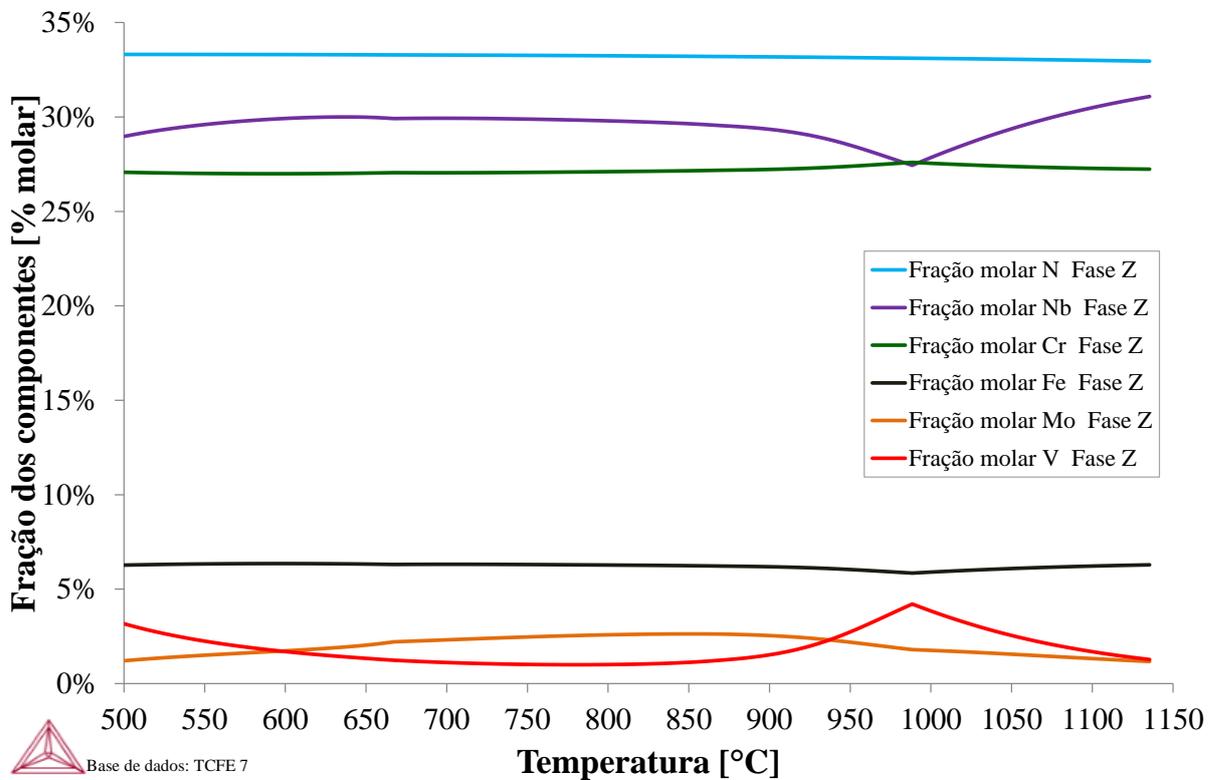


Figura I. 12 Fração mássica dos elementos químicos na fase Fase Z. Liga 0,1%Nb.

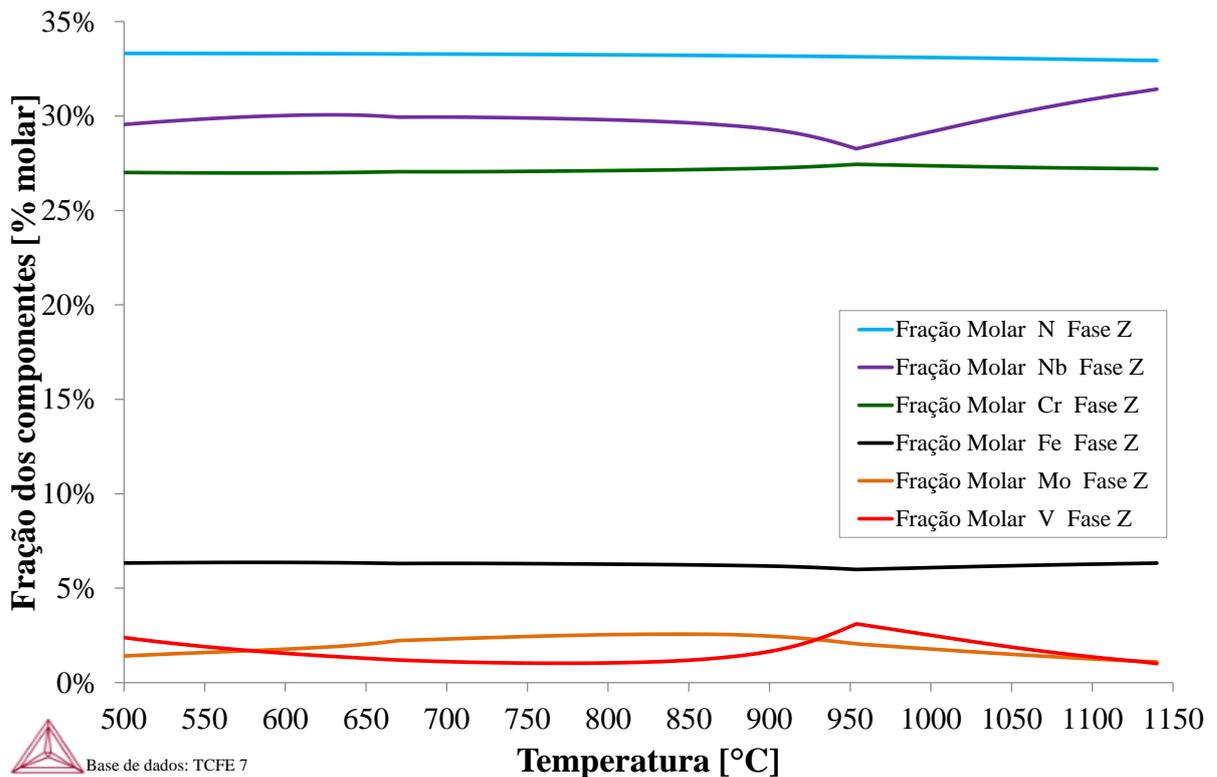


Figura I. 13 Fração mássica dos elementos químicos na fase Fase Z. Liga 0,3%Nb.

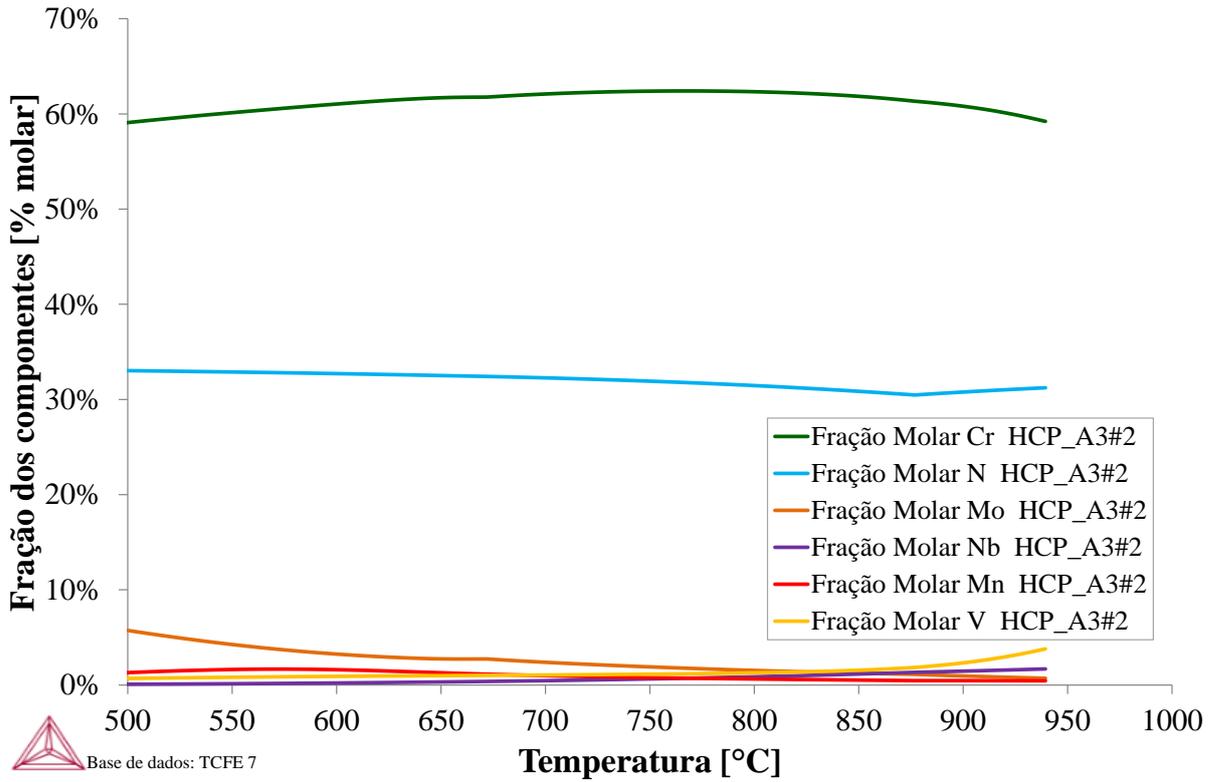


Figura I. 14 Fração mássica dos elementos químicos na fase Fase Z. Liga 0,4%Nb.

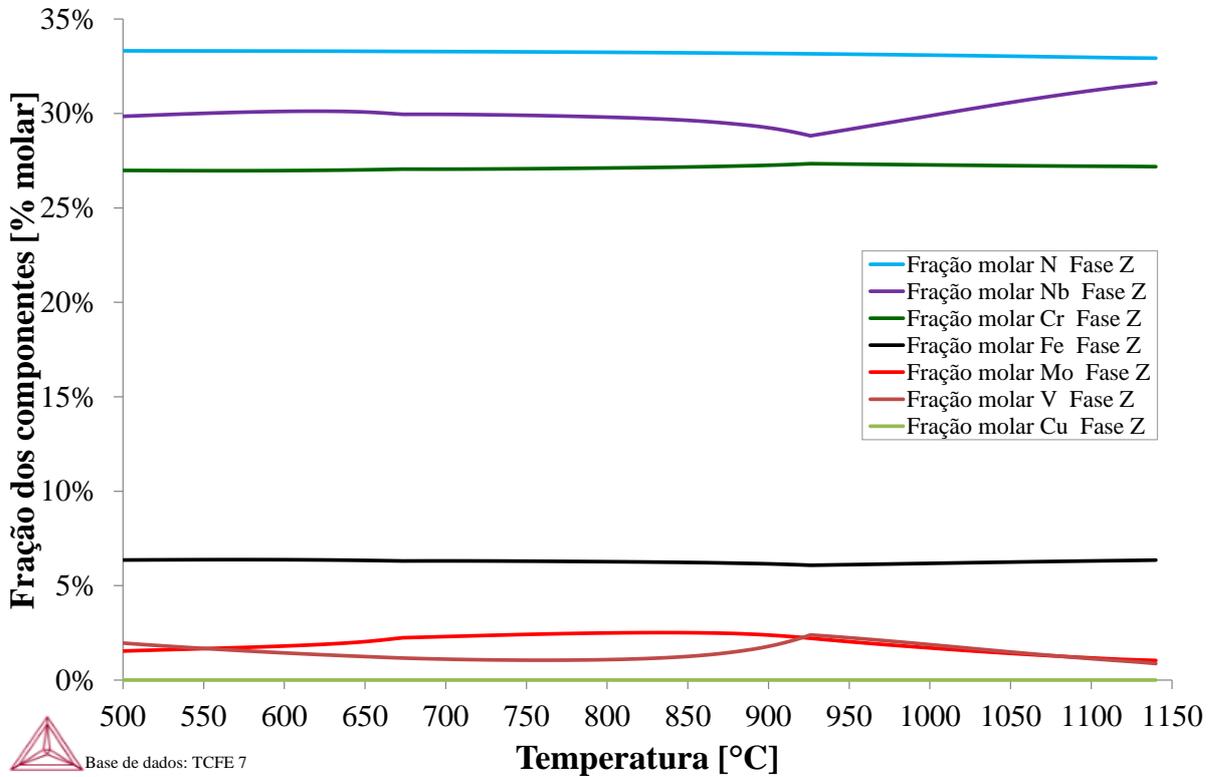


Figura I. 15 Fração mássica dos elementos químicos na fase Fase Z. Liga 0,5%Nb.

FASE FCC_A1#2

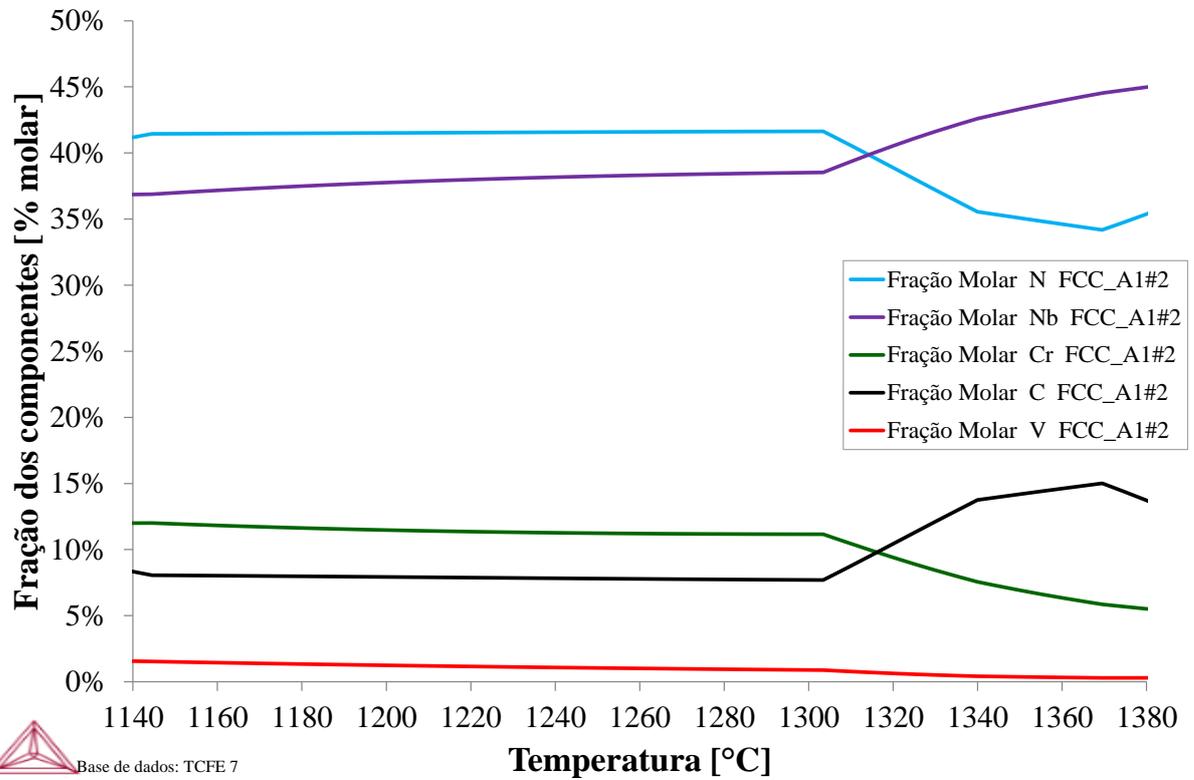


Figura I. 16 Fração mássica dos elementos químicos na fase FCC_A1#2. Liga 0,3%Nb.

ANEXO I

CARTÕES DE REFERÊNCIA ICDD

AUSTENITA

00-033-0397

Dec 17, 2014 1:22 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 α λ : 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: 46.31Å³] Dcalc: 11.623g/cm³
 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. α : 90.00° XtlCell. β : 90.00°
 XtlCell. γ : 90.00° XtlCellVol: 46.31Å³]
 Reduced Cell [RedCell-a: 2.539Å RedCell-b: 2.539Å RedCell-c: 2.539Å RedCell. α : 60.00°
 RedCell. β : 60.00° RedCell. γ : 60.00° RedCellVol: 11.58Å³]

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 K α 1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	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	

FERRITA

00-054-0331

Dec 17, 2014 1:23 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 α λ : 1.5418 \AA d-Spacing: Diff. Intensity: Diffractometer I/Ic: 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) \AA AuthCellVol: 23.65 \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 \AA XtlCell-b: 2.870 \AA XtlCell-c: 2.870 \AA XtlCell. α : 90.00 $^\circ$ XtlCell. β : 90.00 $^\circ$
 XtlCell. γ : 90.00 $^\circ$ XtlCellVol: 23.65 \AA^3]
 Reduced Cell [RedCell-a: 2.486 \AA RedCell-b: 2.486 \AA RedCell-c: 2.486 \AA RedCell. α : 109.47 $^\circ$
 RedCell. β : 109.47 $^\circ$ RedCell. γ : 109.47 $^\circ$ RedCellVol: 11.83 \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 α 1 1.54056 \AA

2θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2θ	d(\AA)	I	h	k	l	*	2θ	d(\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	0.826600	14	2	2	2	

NbN

00-020-0801

Jan 30, 2015 2:20 PM (XRD-7000)

Status: Primary QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: NbN
 Weight %: N13.10 Nb86.90 Atomic %: N50.00 Nb50.00 Compound Name: Niobium Nitride

Radiation: CuK α λ : 1.5418Å Intensity: Visual Reference: Terao. Jpn. J. Appl. Phys. 4, 353 (1965).

SYS: Hexagonal SPGR: P63/mmc (194) AuthCellVol: 85.51 Z: 4.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 2.96Å AuthCell-c: 11.27Å AuthCellVol: 85.51Å³] Dcalc: 8.304g/cm³
 SS/FOM: F(18) = 12.8(0.050, 28) Reference: Ibid.

Space Group: P63/mmc (194) Z: 4.00 Molecular Weight: 106.91
 Crystal Data [XtlCell-a: 2.960Å XtlCell-b: 2.960Å XtlCell-c: 11.270Å XtlCell.a: 90.00°
 XtlCell.b: 90.00° XtlCell.y: 120.00° XtlCellVol: 85.51Å³] Crystal Data Axial Ratio [c/a: 3.8074]
 Reduced Cell [RedCell-a: 2.960Å RedCell-b: 2.960Å RedCell-c: 11.270Å RedCell.a: 90.00°
 RedCell.b: 90.00° RedCell.y: 120.00° RedCellVol: 85.51Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: hP8.00 Prototype Structure: TiAs Prototype Structure (Alpha Order): AsTi
 Subfile(s): Inorganic, Metals & Alloys, Primary Pattern Last Modification Date: 01/29/2008
 Cross-Ref PDF #'s: 00-006-0719 (Deleted), 04-003-1488, 04-004-3004, 04-004-5184, 04-004-7644

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-006-0719. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-020-0801 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
31.7381	2.817000	100	0	0	4		54.2311	1.690000	20	1	0	5		75.9387	1.252000	10	2	0	2	
34.9658	2.564000	40	1	0	0		62.7263	1.480000	40	1	1	0		77.2490	1.234000	10	1	0	8	
35.9058	2.499000	100	1	0	1		66.2798	1.409000	40	0	0	8		78.7657	1.214000	10	2	0	3	
38.5235	2.335000	40	1	0	2		68.7658	1.364000	20	1	0	7		82.6073	1.167000	20	2	0	4	
42.6109	2.120000	60	1	0	3		72.0305	1.310000	40	1	1	4		86.3276	1.126000	20	1	0	9	
47.9409	1.896000	60	1	0	4		74.0628	1.279000	40	2	0	0		97.9523	1.021000	20	1	1	8	