

LUARA DA COSTA MORAIS

**SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA FASE SIGMA DURANTE  
ENVELHECIMENTO ISOTÉRMICO DE AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX**

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

São Bernardo do Campo

2017

da Costa Morais, Luara.

Simulação da cinética de formação da fase sigma durante envelhecimento isotérmico de aço inoxidável dúplex / Luara da Costa Morais. São Bernardo do Campo, 2017.

134 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

1. Aço Inoxidável Duplex. 2. Fase Sigma. 3. Simulação Computacional. 4. Dictra . I. Magnabosco, Rodrigo , orient. II. Título.

**Aluno:** Luara da Costa Moraes

**Matrícula:** 215121-5

**Título do Trabalho:** Simulação da cinética de formação da fase sigma durante envelhecimento isotérmico de aço inoxidável dúplex.

**Área de Concentração:** Materiais e Processos

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

**Data da realização da defesa:** 22/02/2017

**ORIGINAL ASSINADA**

**Avaliação da Banca Examinadora:**

---

---

---

---

---

---

---

---

São Bernardo do Campo, 22 / 02 / 2017.

**MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco Ass.: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Júlio César Dutra Ass.: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Cesar Roberto de Farias Azevedo Ass.: \_\_\_\_\_

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

APROVADO

REPROVADO

**VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO**

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

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

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

*Aos meus sobrinhos Arthur, Miguel e  
Valentina.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus por alimentar a minha fé e por me permitir sonhar.

Ao meu marido Wedson pelo apoio incondicional e por se orgulhar desta dissertação junto comigo.

Aos meus pais e irmãos pelo incentivo.

Aos meus sobrinhos, Arthur, Miguel e Valentina, por todos os sorrisos e distrações nos momentos de tensão.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, pelas orientações, direcionamento e por confiar no meu trabalho.

Ao Prof. Dr. André L. V. Costa e Silva por todo suporte prestado durante as simulações.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniella Caluscio pela primeira orientação e amizade.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Centro Universitário FEI pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM-FEI), Centros de Laboratórios Mecânicos (CLM-FEI) e Químicos da FEI (CLQ-FEI), pelo auxílio na parte experimental.

A todos meus amigos pelo apoio emocional.

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

*Devemos mirar na lua, pois se errarmos, ainda  
estaremos entre as estrelas*

Lair Ribeiro

## RESUMO

O objetivo deste trabalho consiste na simulação computacional da cinética de formação da fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido a 940 °C no software DICTRA<sup>®</sup> utilizando a base de dados MOB2. Para este estudo foram conduzidos envelhecimentos até 1.008 h a 940 °C em amostras previamente solubilizadas a temperatura de 1.120 °C por 96 h. A identificação das fases foi realizada utilizando-se microscopia óptica e análises por Espectroscopia por Energia Dispersiva em Microscópio Eletrônico de Varredura (EDS-MEV). Já a determinação da fração volumétrica de fases foi realizada por estereologia quantitativa, a partir de imagens obtidas após ataque eletroquímico em solução 10% KOH e ataque metalográfico por imersão em reagente Beraha Modificado para quantificação da fase sigma ( $\sigma$ ), e Beraha Modificado para quantificação das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ). Foi realizada a simulação no software DICTRA<sup>®</sup> de 3 modelos considerando os elementos Fe-Cr-Ni-Mo-N, e mais 1 com a adição de Mn, buscando a obtenção do modelo que melhor descreve a cinética de formação da fase sigma. O modelo  $\alpha$ - $\sigma$  (inativa) não foi capaz de descrever a cinética de formação da fase intermetálica. Já modelo  $\alpha$ - $\sigma$  (inativa) - $\gamma$  mostrou aderência aos resultados experimentais até 2 horas de simulação, indicando a capacidade do modelo de descrever o estágio inicial de formação desta fase. Os resultados obtidos via simulação do modelo  $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$  (ativa) mostraram boa aderência até 24 h de simulação, contudo o modelo não avança para tempos superiores a 240 horas, devido a saturação de N na austenita e tentativa de formação de nitretos. A adição de Mn na simulação do modelo  $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$  (ativa) aumentou a solubilidade de N na austenita, permitindo o progresso da simulação para tempos superiores a 1.008 h a 940 °C, mas retardou a cinética de formação da fase sigma, quando comparadas as frações volumétricas simuladas e experimentais. Os perfis de composição obtidos a partir da simulação do modelo 2 descreveram melhor o empobrecimento em Cr e Mo nas interfaces ferrita/sigma e austenita/sigma, enquanto os perfis obtidos pela simulação do modelo 3 descreveram melhor a partição dos elementos químicos em função do reequilíbrio das fases austenita e ferrita.

Palavras-Chave: Aços Inoxidáveis Dúplex. Fase Sigma. Simulação Computacional. DICTRA.

## ABSTRACT

This work evaluated the kinetics of sigma phase formation in a UNS S31803 duplex stainless steel aged at 940 °C by computational simulation in DICTRA<sup>®</sup> software, using MOB2 diffusion data base. Isothermal aging treatments were conducted for times up to 1.008h at 940 °C in samples previously annealing for 96 h at 1.120 °C. Phase identification was realized using optical microscopy (OM) and energy dispersive spectroscopy in scanning electron microscopy (SEM-EDS). Phase fractions were determined by quantitative stereology over OM images after electrochemical etching with KOH and modified Beraha etching for measurement of sigma phase ( $\sigma$ ), and modified Beraha etching for ferrite ( $\alpha$ ) and austenite ( $\gamma$ ) quantification. Three models were tested in DICTRA<sup>®</sup> software with the Fe-Cr-Ni-Mo-N elements, and one more including Mn in the composition. The  $\alpha$ - $\sigma$  (inactive) model did not reproduce the sigma phase formation kinetics observed in the experimental results. The volume fraction of sigma and ferrite phases obtained by the simulation of  $\alpha$ - $\sigma$  (inactive)- $\gamma$  model showed adherence up to 2 h of simulation, indicating the ability of the model in the description of early stages of sigma formation. The results obtained by the  $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$  (active) model showed good agreement up to 24h of simulation, however the model does not progress for times greater than 240 hours. The addition of Mn in the simulation of the  $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$  (active) model increased the solubility of N in austenite, allowing the progress of the simulation for time periods up to 1.008 h at 940 °C, but retarded the kinetics of sigma phase formation when experimental volume fraction results are compared to the simulation results. The composition profile obtained by the simulation of  $\alpha$ - $\sigma$  (inactive)- $\gamma$  model represented better the impoverishment in Cr and Mo in ferrite/sigma and austenite/sigma interfaces, while the profiles obtained by the simulation of  $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$  (active) model described better the partition of the chemical elements as a result of the austenite and ferrite phases reequilibrium during sigma formation.

Key-words: Duplex stainless steel. Sigma phase. Computational simulation. DICTRA.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama ternário do sistema Fe – Cr – Ni a 1.200 °C. ....	18
Figura 2 - Diagrama ternário do sistema Fe – Cr – Ni a 1.100 °C .....	18
Figura 3 - Diagrama ternário do sistema Fe – Cr – Ni a 1.000 °C .....	19
Figura 4 – Diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 800 °C.....	20
Figura 5 - Diagrama TTP apresentando as diferentes fases que podem precipitar nos aços inoxidáveis dúplex.....	20
Figura 6 - Mecanismo de formação de fase sigma. ....	22
Figura 7 – Imagens de elétrons retrospalhados do aço UNS S31803 envelhecido a 750 °C.....	23
Figura 8 - Frações de fases em função do tempo de envelhecimento a 950 °C. ....	24
Figura 9 – Mapas EBSD para amostras do aço dúplex UNS S31803 envelhecidos a 800 °C.....	26
Figura 10 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação. ....	28
Figura 11 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação. ....	28
Figura 12 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação. ....	29
Figura 13 – Fração de fase sigma transformada em função do tempo de envelhecimento para diferentes temperatura de solubilização do aço inoxidável dúplex UNS S31803.....	30
Figura 14 – Modelos geométricos possíveis para simulação computacional DICTRA®.....	32
Figura 15 – Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de tratamento.....	34
Figura 16 – Perfil de Cr nas fases ferrita e austenita nas temperaturas de solubilização.....	35
Figura 17 – Temperatura versus tempo para formação de 1% de fase sigma e 1% de fase chi conforme dados reportados por Wessman e Pettersson (2015). ....	36
Figura 18 – Simulação de equilíbrio para aço superdúplex.....	37
Figura 19 – Fração volumétrica de sigma após envelhecimento a 950 °C.....	38
Figura 20 – Perfil de Cr e Mo após diferentes tempos de envelhecimento a 950 °C.....	39

Figura 21 – Imagens do aço UNS S31803 envelhecido por 36 horas a 750 °C.....	39
Figura 22 – Fração mássica das fases em função da temperatura, calculada com auxílio do software ThermoCalc® e a base de dados TCFE8.....	41
Figura 23 – Modelo 1 utilizado para simulação da cinética de formação da fase sigma. ....	45
Figura 24 – Modelo 2 utilizado para simulação da cinética de formação da fase sigma. ....	46
Figura 25 – Modelo 3 utilizado para simulação da cinética de formação da fase sigma. ....	47
Figura 26 – Microscopia óptica da amostra solubilizada a 1.120 °C por 96 horas. ....	50
Figura 27 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 20 minutos. ....	51
Figura 28 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 1 hora. ....	52
Figura 29 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 2 horas. ....	53
Figura 30 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 12 horas. ....	54
Figura 31 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 24 horas. ....	55
Figura 32 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 120 horas. ....	56
Figura 33 - Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 240 horas. ....	57
Figura 34 - Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 504 horas. ....	58
Figura 35 - Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 1.008 horas. ....	59
Figura 36 – Espectro de EDS da fase sigma na amostra envelhecida por 1008 horas a 940 °C.....	61
Figura 37 - Espectro de EDS da fase austenita na amostra envelhecida por 1008 horas a 940 °C. ....	61
Figura 38 – Fração volumétrica da fase ferrita em função do tempo de envelhecimento obtidas via estereologia quantitativa das amostras após ataque com reagente Beraha Modificado. ....	63
Figura 39 - Fração volumétrica da fase sigma em função do tempo de envelhecimento.....	63
Figura 40 – Fração volumétrica da fase austenita em função do tempo de envelhecimento obtido conforme Equação 9, considerando a quantificação da sigma obtida via amostras atacadas com KOH e ferrita com Beraha Modificado. ....	64
Figura 41 – Porcentagem volumétrica da fase sigma após diferentes tempos de simulação a 940 °C.....	67

Figura 42 - Porcentagem volumétrica da fase ferrita após diferentes tempos de simulação a 940 °C.....	68
Figura 43 – Posição das interfaces em diferentes tempos de simulação. ....	69
Figura 44 - Perfil de cromo após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.....	70
Figura 45 - Perfil de molibdênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C..	71
Figura 46 - Perfil de níquel após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.....	72
Figura 47 - Perfil de nitrogênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C. ..	73
Figura 48 – Porcentagem volumétrica da fase sigma após diferentes tempos de simulação a 940 °C.....	74
Figura 49 - Porcentagem volumétrica da fase ferrita após diferentes tempos de simulação a 940 °C.....	74
Figura 50 – Posição das interfaces para diferentes tempos de simulação. ....	75
Figura 51 - Perfil de cromo após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.....	77
Figura 52 - Perfil de molibdênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C..	78
Figura 53 - Perfil de níquel após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.....	79
Figura 54 - Perfil de nitrogênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C. ..	80
Figura 55 - Porcentagem volumétrica da fase sigma após diferentes tempos de simulação.....	81
Figura 56 - Porcentagem volumétrica da fase ferrita após diferentes tempos de simulação a 940 °C.....	81
Figura 57 - Posição das interfaces para diferentes tempos de simulação. ....	82
Figura 58 – Perfil de cromo após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C. ....	83
Figura 59 - Perfil de molibdênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C..	84
Figura 60 - Perfil de níquel após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.....	84
Figura 61 - Perfil de nitrogênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C. ..	85
Figura 62 - Perfil de manganês após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C....	85
Figura 63 - Porcentagem volumétrica da fase sigma após diferentes tempos de simulação a 940 °C.....	86
Figura 64 - Porcentagem volumétrica da fase ferrita após diferentes tempos de simulação a 940 °C.....	87
Figura 65 – Simulação de equilíbrio para o aço UNS S31803.....	88
Figura 66 – Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento a 940 °C.....	90

Figura 67 – Envelhecimento por até 2 horas a 940 °C. ....	91
Figura 68 – Envelhecimento de 2 a 120 horas a 940 °C. ....	92
Figura 69 - Envelhecimento de 120 a 1.008 horas a 940 °C. ....	93
Figura 70 - Comparação das frações volumétricas obtidas via simulação computacional no DICTRA® com as obtidas experimental via estereologia quantitativa. Modelo 1. ....	94
Figura 71 – Comparação das frações volumétricas obtidas via simulação computacional no DICTRA® com as obtidas experimental via estereologia quantitativa. Modelo 2. ....	96
Figura 72 – Modelo 2 utilizado para simulação da cinética de formação da fase sigma no software DICTRA®. ....	97
Figura 73 – Perfil de Cr em função do comprimento do modelo obtido via simulação do modelo 2 no software DICTRA®. ....	98
Figura 74 - Perfil de Mo em função do comprimento do modelo obtido via simulação do modelo 2 no software DICTRA®. ....	99
Figura 75 – Destaque na região da ferrita dos perfis de composição de Ni e N em função do comprimento do modelo. ....	100
Figura 76 – Comparação das frações volumétricas obtidas via simulação computacional no DICTRA® com as obtidas experimental via estereologia quantitativa. Modelo 3. ....	102
Figura 77 – Perfil de composição em função do comprimento do modelo. ....	103
Figura 78 – Posição da interface em função do tempo de simulação obtido via DICTRA. ....	106
Figura 79 - Porcentagem volumétrica da fase sigma em função do tempo de envelhecimento obtidos experimentalmente e após simulação dos modelos 3 e 3.1. ....	107
Figura 80 – Porcentagem volumétrica da fase ferrita em função do tempo de envelhecimento obtidos experimentalmente e após simulação dos modelos 3 e 3.1. ....	108
Figura 81 – Fração volumétrica da fase sigma em função do tempo de envelhecimento a 940 °C. ....	110

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Composição química da fase sigma.....	21
Tabela 2 - Composição química (% em massa) do aço UNS S31803 em estudo. ....	40
Tabela 3 - Parâmetros utilizados para simulação do modelo 1. ....	45
Tabela 4 – Parâmetros utilizados na simulação do modelo 2.....	46
Tabela 5 - Parâmetros utilizados na simulação do modelo 3. ....	47
Tabela 6 - Parâmetros utilizados na simulação do modelo 3.1. ....	48
Tabela 7 – Composição das fases, ferrita e austenita, após solubilização a 1.120 °C por 96 horas, obtidas via análise de energia dispersiva (EDS). ....	60
Tabela 8 – Composição das fases, sigma e austenita, após envelhecimento a 940 °C por 1.008 horas, obtidas via análise de energia dispersiva (EDS). ....	60
Tabela 9 – Análise quantitativa da amostra solubilizada. ....	62
Tabela 10 – Frações de equilíbrio das fases austenita, ferrita e sigma.....	65
Tabela 11 – Composição de equilíbrio para a fase austenita.....	65
Tabela 12 - Composição de equilíbrio para a fase ferrita.....	66
Tabela 13 - Composição de equilíbrio para a fase sigma calculada via ThermoCalc® com a base de dados TCFE8, nas temperaturas de 1.120°C e 940 °C.....	66
Tabela 14 - Composição de equilíbrio para nitreto calculada via ThermoCalc® com a base de dados TCFE8, na temperatura de 940 °C. Na simulação com a fração reduzida não é observada a presença de nitretos.....	66
Tabela 15 – Composição química das fases após 1.000 horas de simulação no DICTRA® e composição química prevista pelo ThermoCalc®. ....	101
Tabela 16 – Comparação da composição das fases, austenita, ferrita e sigma, obtidas no fim da simulação dos modelos 3 e 3.1. ....	109

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>17</b>
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX.....	17
2.2	FORMAÇÃO DE FASES INDESEJADAS .....	19
2.2.1	<b>Mecanismos de formação da fase sigma .....</b>	<b>21</b>
2.2.2	<b>Cinética de formação da fase sigma.....</b>	<b>27</b>
2.3	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	31
2.3.1	<b>DICTRA<sup>®</sup> 31</b>	
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>40</b>
3.1	MATERIAL .....	40
3.2	SIMULAÇÃO DE EQUILÍBRIO .....	40
3.3	TRATAMENTOS TÉRMICOS .....	42
3.4	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	42
3.5	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....	42
3.5.1	<b>Análise quantitativa.....</b>	<b>43</b>
3.5.2	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura.....</b>	<b>44</b>
3.6	SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA FASE SIGMA. ....	44
3.6.1	<b>Descrição do Modelo 1 (<math>\alpha</math>-<math>\sigma_{inativa}</math>).....</b>	<b>44</b>
3.6.2	<b>Descrição do Modelo 2 (<math>\alpha</math>-<math>\sigma_{inativa}</math>-<math>\gamma</math>).....</b>	<b>45</b>
3.6.3	<b>Descrição do Modelo 3 (<math>\gamma</math>-<math>\alpha</math>-<math>\sigma_{ativa}</math>).....</b>	<b>46</b>
3.6.4	<b>Descrição do Modelo 3.1 (<math>\gamma</math>-<math>\alpha</math>-<math>\sigma_{ativa}</math>).....</b>	<b>47</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS .....</b>	<b>49</b>
4.1	MICROSCOPIA ÓPTICA. ....	49
4.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA. ....	60

4.3	CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA. ....	62
4.4	SIMULAÇÃO DE EQUILÍBRIO VIA THERMOCALC®. ....	64
4.5	SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA FASE $\sigma$ VIA DICTRA®.....	66
4.5.1	<b>Modelo 1 (<math>\alpha</math>-<math>\sigma</math>inativa)</b> .....	<b>67</b>
4.5.2	<b>Modelo 2 (<math>\gamma</math>-<math>\sigma</math>inativa-<math>\alpha</math>)</b> .....	<b>68</b>
4.5.3	<b>Modelo 3 (<math>\gamma</math>-<math>\alpha</math>-<math>\sigma</math>ativa)</b> .....	<b>75</b>
4.5.4	<b>Modelo 3.1 (<math>\gamma</math>-<math>\alpha</math>-<math>\sigma</math>ativa)</b> .....	<b>82</b>
<b>5</b>	<b>DISCUSSÃO</b> .....	<b>88</b>
5.1	SIMULAÇÃO DE EQUILÍBRIO .....	88
5.2	FORMAÇÃO DA FASE SIGMA A 940 °C.....	90
5.3	SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA FASE SIGMA. ....	94
5.3.1.	<b>Modelo 1 (<math>\alpha</math>-<math>\sigma</math>inativa)</b> .....	<b>94</b>
5.3.2.	<b>Modelo 2 (<math>\gamma</math>-<math>\sigma</math>inativa-<math>\alpha</math>)</b> .....	<b>95</b>
5.3.3.	<b>Modelo 3 (<math>\gamma</math>-<math>\alpha</math>-<math>\sigma</math>ativa)</b> .....	<b>101</b>
5.3.4.	<b>Influência da adição de Mn na simulação (modelo 3.1)</b> .....	<b>106</b>
5.4	RESUMO DOS COMPORTAMENTOS OBSERVADOS E COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELOS MODELOS SIMULADOS.....	110
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>113</b>
<b>APÊNDICE A – ARQUIVO DE REGISTRO DE COMANDOS UTILIZADO NO SOFTWARE DICTRA® PARA SIMULAÇÃO DO MODELO <math>\alpha</math>-<math>\sigma</math> INATIVA OU MODELO 1.</b> .....		<b>120</b>
<b>APÊNDICE B – ARQUIVO DE REGISTRO DE COMANDOS UTILIZADO NO SOFTWARE DICTRA® PARA SIMULAÇÃO DO MODELO <math>\alpha</math>-<math>\sigma</math>INATIVA-<math>\gamma</math> OU MODELO 2.</b> .....		<b>125</b>
<b>APÊNDICE C – ARQUIVO DE REGISTRO DE COMANDOS UTILIZADO NO SOFTWARE DICTRA® PARA SIMULAÇÃO DO MODELO <math>\gamma</math>-<math>\alpha</math>-<math>\sigma</math>ATIVA OU MODELO 3.</b> .....		<b>130</b>

## 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Aços inoxidáveis são ligas ferrosas que contêm em solução sólida no mínimo 11% de Cr; este elemento forma uma película passiva na superfície do aço responsável pelo aumento na resistência a corrosão (SEDRICKS, 1996). Pertencentes à família dos aços inoxidáveis, os aços inoxidáveis dúplex (AID) são conhecidos por apresentarem uma combinação na estrutura de aproximadamente 50% de ferrita ( $\alpha$ ) e 50% de austenita ( $\gamma$ ) (SOLOMON; DEVINE, 1982; NILSSON, 1992).

A estrutura bifásica e tipicamente de grãos refinados apresentada pelos AID, associada aos altos teores de Cr, Mo e N, conferem boas propriedades mecânicas aliadas a alta resistência a corrosão (SOLOMON; DEVINE, 1982). Desta maneira, estes materiais são utilizados principalmente em aplicações severas, como indústria de óleo e gás, papel e celulose, petroquímicas, químicas, offshore, entre outras. (ALVAREZ – ARMAS, 2008; LO; SHEK; LAI, 2009; CHARLES; CHEMELLE, 2010;).

De acordo com diversos trabalhos, como Solomon e Devine (1982), Nilsson (1992), e Charles e Chemelle (2010), a exposição dos AID a temperaturas entre 650 °C e 1.000 °C pode levar à formação de fases intermetálicas que são prejudiciais à resistência a corrosão destes aços. Elmer, Palmer e Specht (2007) e Magnabosco e Santos (2011) reportaram a presença de fases indesejáveis nos AID com apenas 1 minuto de envelhecimento. As principais fases indesejáveis passíveis de formação nos aços dúplex são as fases chi ( $\chi$ ), sigma ( $\sigma$ ) e nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ).

Segundo Nilsson (1992), dentre as fases indesejáveis que podem se formar, a fase sigma é a mais importante, pois esta fase possui grande influência na tenacidade e no comportamento eletroquímico dos aços inoxidáveis dúplex, além de ser observada em maiores frações volumétricas. Trabalhos anteriores desta autora e de outros autores com o aço dúplex UNS S31803 (NAMURATA; PETERSSON; PAN, 2009; MORAIS; SANTOS; MAGNABOSCO, 2012; MORAIS; SANTOS; MAGNABOSCO, 2013; MORAIS; SANTOS, 2014; CRISTINI et al., 2010; MÉLO; MAGNABOSCO, MOURA-NETO, 2013) confirmaram o empobrecimento em Cr e Mo nas fases ferrita e austenita em decorrência da formação da fase sigma, resultando na ocorrência da sensitização, e conseqüente diminuição da resistência à corrosão deste aço. Além disso, foi verificado um empobrecimento maior nestes elementos na fase ferrita do que na austenita.

Experimentos para avaliar as diferentes microestruturas apresentadas em diferentes ciclos térmicos, e a influência das transformações microestruturais nos comportamentos

mecânico e eletroquímico dos materiais, demandam uma grande quantidade de amostras e tempo de testes. Pesquisas recentes avançam na investigação de microestruturas através de técnicas de simulação computacional: segundo Nilsson, Chai e Kivisäkk (2008), a utilização de ferramentas computacionais é um poderoso avanço na previsão com precisão de microestruturas e dos comportamentos, mecânico e eletroquímico, de materiais bifásicos, como os aços inoxidáveis dúplex.

Estudos a partir de simulação computacional de aços inoxidáveis austeníticos já apresentam boa aderência entre os resultados práticos e teóricos, conforme dados reportados por Perrom et al. (2014). Contudo, para aços bifásicos ainda são necessários avanços nos modelos de simulação, devido às duas fases presentes no material, o que leva a uma complicação no modelo. Dados recentes apresentados por Magnabosco e Pacca (2014) apresentam avanços na avaliação de aços dúplex, com resultados aderentes ao comportamento experimental, mas os modelos testados apresentam boa aderência somente nos instantes iniciais de formação da fase sigma.

Em face do exposto, o objetivo dessa dissertação é a simulação da cinética de formação da fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido a 940 °C, utilizando o software DICTRA<sup>®</sup>. Como será abordado adiante, optou-se pela temperatura de 940 °C pois somente as fases ferrita, austenita e sigma encontram-se presentes, facilitando, portanto, o modelo de simulação adotado. Experimentos foram realizados com o objetivo de validar os resultados obtidos pela simulação computacional.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

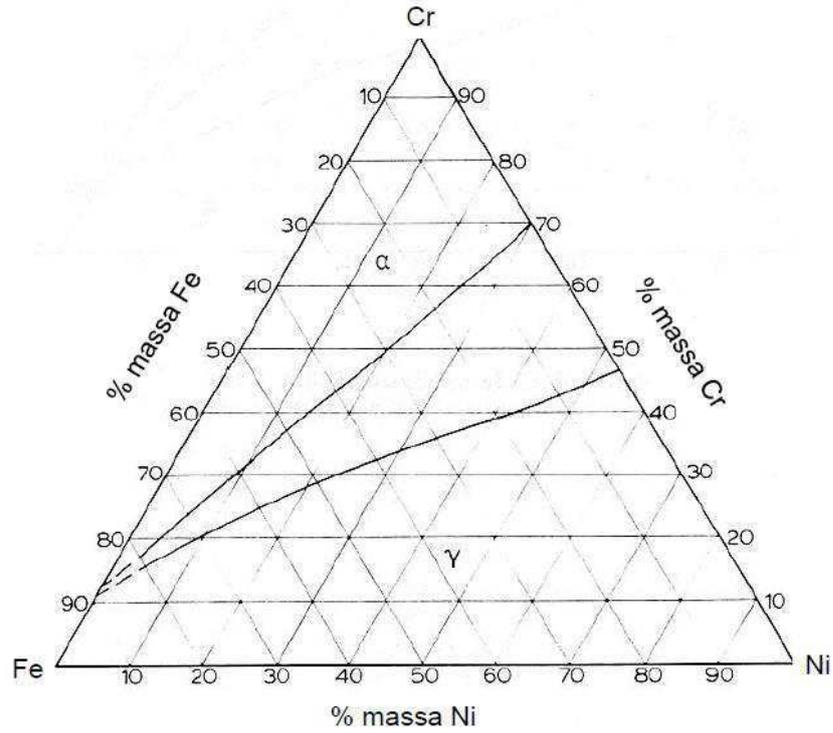
Nos itens subsequentes serão apresentados conceitos necessários para a compreensão da importância do estudo da cinética de transformação de fases presentes nos aços inoxidáveis dúplex. Inicialmente, será abordada a metalurgia física dos AID, seguida da apresentação das fases indesejáveis que podem se formar nestes aços, sendo explorado em detalhe somente a fase sigma, pois este trabalho concentra-se no estudo da cinética de formação somente desta fase. Além disso, apresenta-se a base matemática e fenomenológica para os estudos que envolvem a simulação utilizando o software DICTRA<sup>®</sup> e dados presentes na literatura que suportam a necessidade de desenvolvimento de modelos matemáticos capazes de reproduzir os fenômenos físicos que envolvem as transformações de fases nos AID.

### 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX

Em 1927 Bain e Griffiths, estudando o sistema Fe-Cr-Ni, mencionaram um campo no qual havia a coexistência de duas fases, ferrita e austenita; estes campos podem ser observados nas seções isotérmicas entre 1.000 e 1.200 °C dos diagramas ternários Fe-Cr-Ni apresentados da Figura 1 a Figura 3 (BAIN; GRIFFITHS, 1927). Nota-se nestas imagens que a diminuição da temperatura leva a um aumento no campo de coexistência das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ).

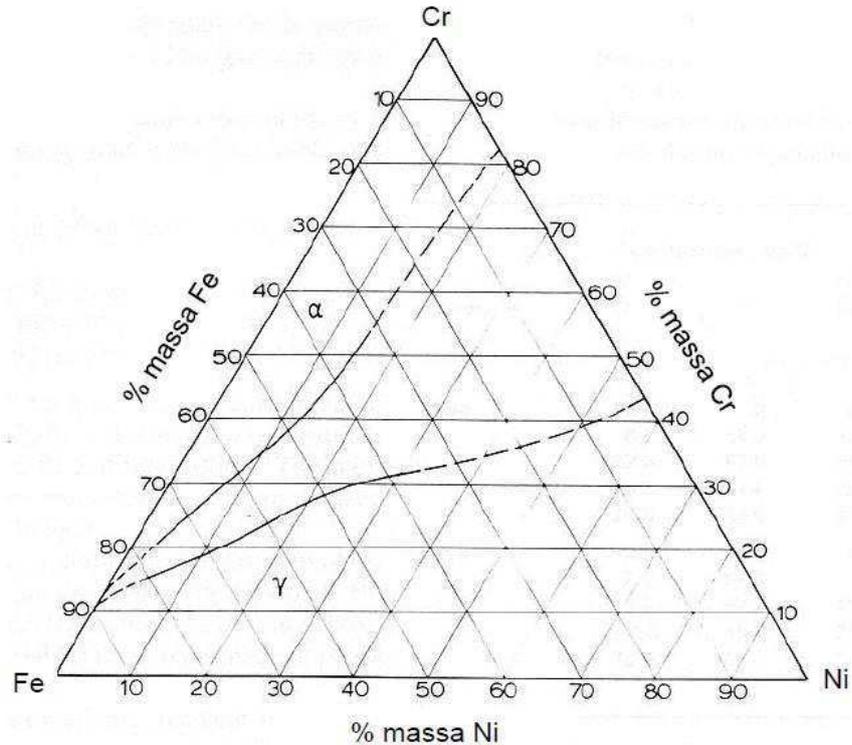
A obtenção de um aço dúplex consiste na correta escolha da composição e temperatura de execução do tratamento térmico de solubilização, seguido de rápido resfriamento, resultando deste modo em uma microestrutura metaestável (MAGNABOSCO, 2001; PORTER; EASTERLING, 1992; BAIN; GRIFFITHS, 1927; LO; SHEK; LAI, 2009). Estes aços são constituídos principalmente por ferro (Fe), cromo (Cr), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e nitrogênio (N), com composição de 20 a 30% de cromo, 5 a 10% de níquel, 1 a 3% de molibdênio, 0,1 a 0,4% de nitrogênio, mantendo-se o teor de carbono menor que 0,03% para evitar a formação de carbonetos (NOBLE, 1993).

Figura 1 - Diagrama ternário do sistema Fe – Cr – Ni a 1.200 °C.



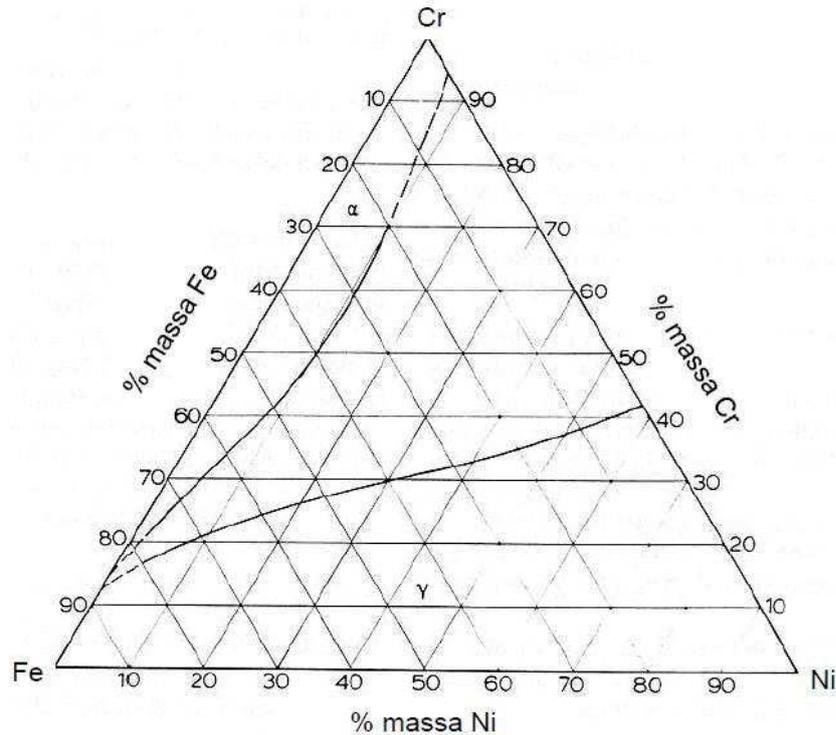
Fonte: Raynor e Rivlin, 1988.

Figura 2 - Diagrama ternário do sistema Fe – Cr – Ni a 1.100 °C



Fonte: Raynor e Rivlin, 1988.

Figura 3 - Diagrama ternário do sistema Fe – Cr – Ni a 1.000 °C



Fonte: Raynor e Rivlin, 1988.

Os aços inoxidáveis dúplex podem ser classificados em grupos distintos de acordo com número equivalente de resistência a corrosão por pite, ou PREN (do inglês Pitting Resistance Equivalent Number); este número está relacionado com a composição química do material de acordo com a (1) (NILSSON, 1992). Para os AID o PREN se encontra entre 30 e 40 (RABECHINI, 2014).

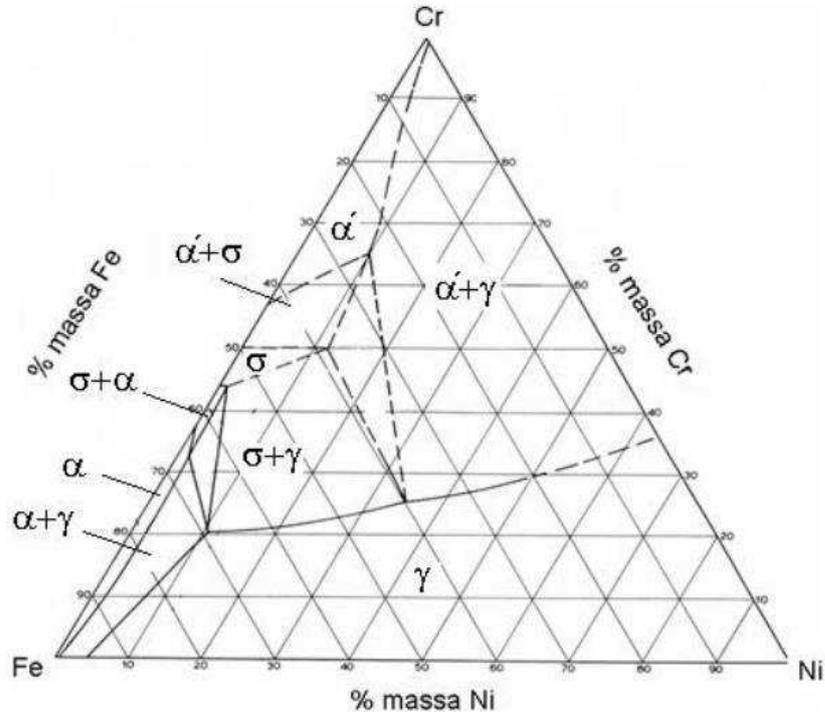
$$\text{PREN} = (\% \text{Cr}) + 3,3 (\% \text{Mo}) + 16 (\% \text{N}) \quad (1)$$

## 2.2 FORMAÇÃO DE FASES INDESEJADAS

Os aços inoxidáveis dúplex quando expostos a temperaturas entre 650 e 1.000 °C podem apresentar a formação de fases indesejadas, por comprometerem tanto a resistência mecânica quanto a resistência a corrosão. As principais fases que podem se formar nestes materiais são as fases sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ), além de nitretos. A Figura 4 apresenta o diagrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 800 °C onde se observa a presença da fase sigma ( $\sigma$ ), bem como a presença da fase alfa linha ( $\alpha'$ ). Apresenta-se ainda uma curva TTP (temperatura-tempo-precipitação) esquemática, Figura 5, destacando os diferentes precipitados que podem

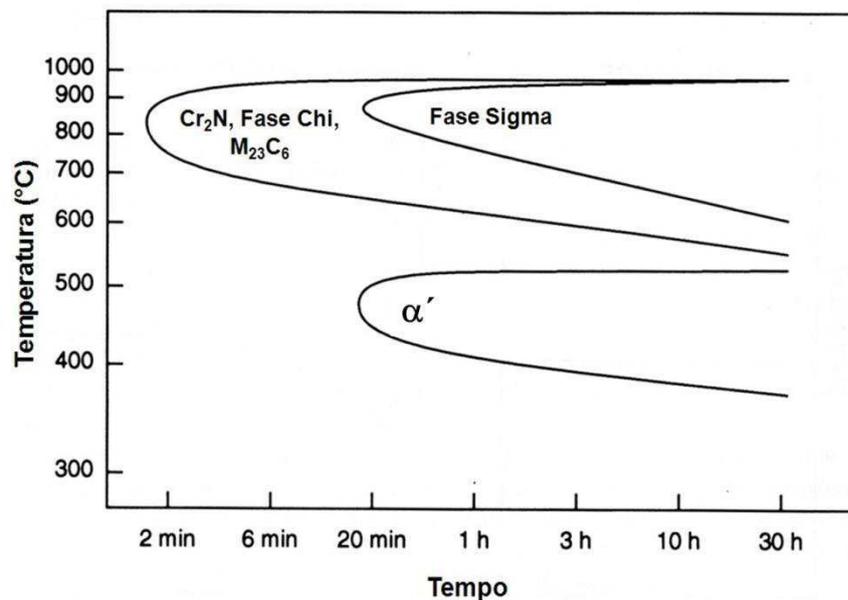
ser encontrados nos aços dúplex a temperaturas entre 300 °C e 1.000 °C (PADILHA; PLAUT, 2009).

Figura 4 – Digrama ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 800 °C.



Fonte: Raynor e Rivlin, 1988.

Figura 5 - Diagrama TTP apresentando as diferentes fases que podem precipitar nos aços inoxidáveis dúplex.



Fonte: Autor, adaptado de Padilha e Plaut, 2009, p.124.

Embora seja possível a precipitação de nitretos, chi e sigma em aços inoxidáveis dúplex, este trabalho irá se concentrar no estudo da influência da fase sigma, pois, segundo

Nilsson (1992), esta fase é encontrada em maiores frações volumétricas nos aços inoxidáveis dúplex e apresenta comportamento mais deletério nas propriedades eletroquímicas, se comparada a outras fases indesejadas passíveis de formação.

### 2.2.1 Mecanismos de formação da fase sigma

A fase sigma é um composto intermetálico de estrutura tetragonal, formado entre 650 °C e 1.000 °C, rico em cromo e molibdênio. Os primeiros registros da formação dessa fase datam de 1907 quando Treitschke e Tammann (1907) apud Hsieh e Wu (2012) reportaram a presença de um constituinte intermetálico, no sistema binário Fe-Cr, com fração de Cr variando entre 30 e 50 % (HSIEH; WU, 2012). Em seguida, Bain e Griffiths (BAIN; GRIFFITHS, 1927) observaram a formação da fase sigma no sistema Fe-Cr-Ni, que à época era chamada de constituinte “B”, dada a sua fragilidade (“brittleness”). Somente em 1936 a fase sigma ganhou oficialmente essa denominação (HSIEH; WU, 2012). A Tabela 1 apresenta a composição média desta fase reportada por diferentes autores.

Tabela 1– Composição química da fase sigma.

Autor	Composição (%) de fase sigma ( $\sigma$ )		
	Mo	Cr	Ni
Jackson, et al., 1993	7	29	Não reportado
Michalska e Sozńska, 2006	7,16	31,66	3,11
Pardal, et al., 2010	6,85	32,13	3,84
Akisanya et al., 2011	6,57	26,25	3,84
Hsieh e Wu, 2012	6,84	25,7	3,46
Morais, 2014	7,18	30,61	3,10

Fonte: Autor.

Legenda: Os resultados reportados pelos diferentes autores foram obtidos a partir de análises por espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS).

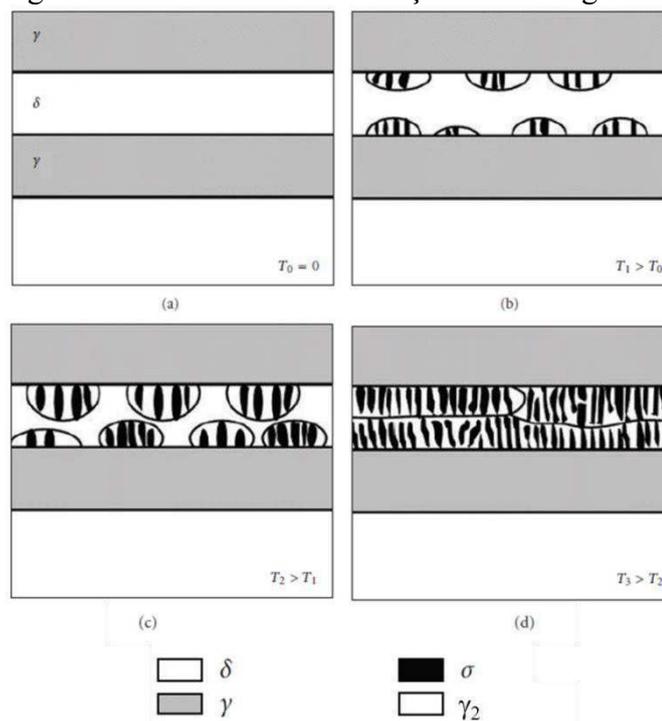
Conforme observado na Tabela 1, a fase sigma é rica em Cr e Mo, desta maneira a formação desta fase leva a um empobrecimento destes elementos nas regiões adjacentes a sua formação. Dados obtidos por espectroscopia de energia dispersiva obtidas em estudos de Llorca-Isern et al. (2016) com o aço UNS S31803 mostraram aumento no teor de Cr com o aumento do tempo de envelhecimento nas fases sigma e chi em paralelo a queda no teor deste

elemento nas fases ferrita e austenita; o autor destaca ainda a queda mais acentuada de Cr na fase  $\alpha$  se comparada a fase  $\gamma$ .

Segundo Solomon e Devine (1982) e Sedriks (1996), a formação de sigma ocorre inicialmente nos contornos ferrita/ferrita e na interface ferrita/austenita, regiões de alta energia de interface, o que facilita o processo de nucleação heterogênea (PORTER; EASTERLING, 1992). Seu crescimento ocorre preferencialmente em direção à ferrita, já que a fase sigma é rica em Cr e Mo, elementos alfacênicos. Além disso, a difusão destes dois elementos é facilitada na fase  $\alpha$ , favorecendo a formação da fase sigma pelo consumo preferencial da ferrita.

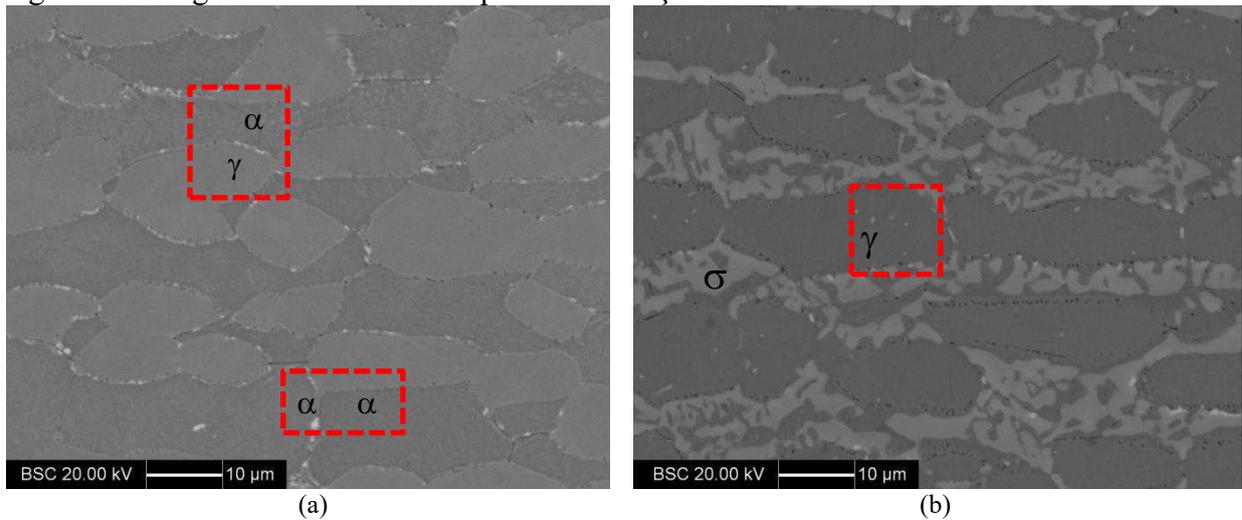
A Figura 6 apresenta um esquema de nucleação heterogênea e crescimento da fase sigma, na Figura 6 (b) é possível verificar a nucleação da fase sigma na interface ferrita/austenita com crescimento preferencial pelo consumo da fase ferrita (indicada na figura como  $\delta$ ). Embora esta imagem apresente a nucleação da fase sigma na interface ferrita/austenita, esta fase também pode nuclear heterogeneamente na interface ferrita/ferrita e homogeneamente no interior do grão da austenita, uma vez que os sítios de nucleação heterogêneos se saturam. Este comportamento pode ser observado na Figura 7, que apresenta micrografias do aço UNS S31803 envelhecido a 750 °C obtidas em trabalhos anteriores desta autora (MORAIS, 2014).

Figura 6 - Mecanismo de formação de fase sigma.



Fonte: Hsieh, Wu, 2012, p. 9

Figura 7 – Imagens de elétrons retrospalhados do aço UNS S31803 envelhecido a 750 °C.



Fonte: Morais, 2014

Legenda: (a) 40 minutos. (b) 240 horas.

Segundo Nilsson (1992) e Magnabosco (2009), a fase sigma pode se formar a partir de três mecanismos, sendo eles:

a) Nucleação e crescimento a partir da ferrita, dando origem a ferrita secundária pobre em cromo e molibdênio.



b) Decomposição eutetóide da ferrita gerando austenita secundária pobre em cromo e molibdênio.



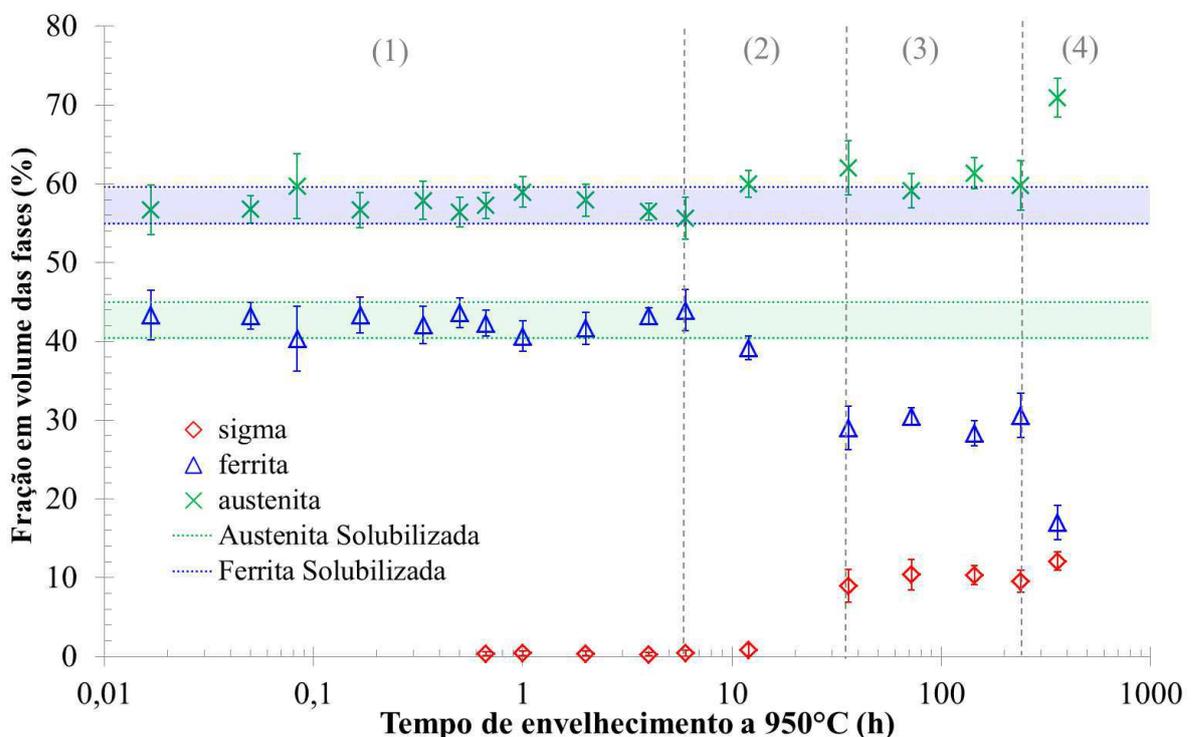
c) Crescimento a partir da austenita após total consumo da ferrita, formando austenita secundária pobre em cromo e molibdênio.



Como a ferrita secundária formada a partir do mecanismo descrito na equação 2 é pobre em cromo e molibdênio, esta pode se desestabilizar, fornecendo potencial termodinâmico para sua transformação em austenita secundária ( $\gamma_2$ ), aumentando a fração de austenita no material (SOLOMON; DEVINE, 1982; NILSSON, 1992). Desta maneira, a diferenciação dos mecanismos descritos nas equações 2 e 3 pela análise das frações volumétricas das fases fica dificultada, já que ambos mecanismos podem levar ao aumento na fração das fases sigma e austenita e queda na fração de ferrita.

Santos (2013) estudou a formação de fase sigma no aço UNS S31803 envelhecido a temperaturas entre 700 °C e 950 °C por tempos de até 360 h, e confirmou a presença destes mecanismos de formação. O estudo foi realizado pelo levantamento das frações de fases formadas a cada temperatura de envelhecimento juntamente com análise das microestruturas do material em cada condição. A Figura 8 apresenta a fração volumétrica obtida por estereologia quantitativa a partir de imagens de elétrons retroespalhados em MEV de amostras envelhecidas a 950 °C, os trechos indicados pelos números (1), (2), (3) e (4) indicam os diferentes mecanismos observados por Santos (2013).

Figura 8 - Frações de fases em função do tempo de envelhecimento a 950 °C.



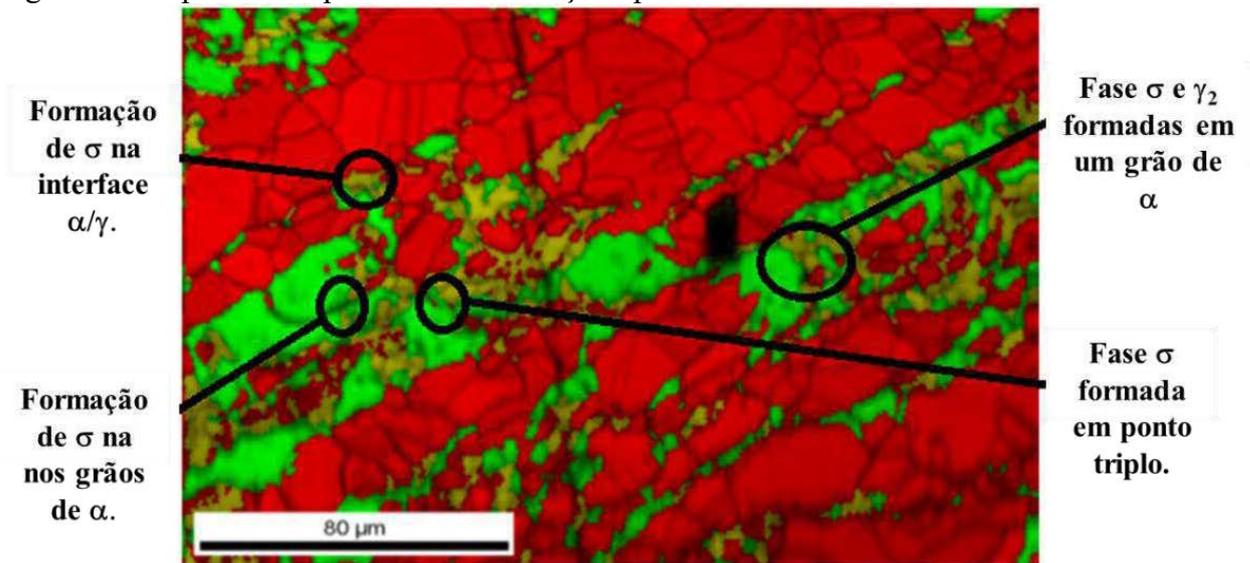
Fonte: Santos, 2013.

No trecho (1) da Figura 8, como não houve aumento significativo da fração de fase sigma, a autora atribuiu a ocorrência de reequilíbrio entre  $\alpha$  e  $\gamma$ , uma vez que a fração de equilíbrio das fases nesta temperatura é diferente da temperatura de solubilização, 1.175 °C. Já no trecho (2) foi observado um aumento considerável das fases sigma e austenita, em paralelo a diminuição da ferrita, indicando a ocorrência da decomposição eutetóide (Equação 3), e no trecho (3) a manutenção da fração volumétrica das fases presentes indica a ocorrência de um novo reequilíbrio provavelmente relacionado às diferenças de composição geradas em função da formação da fase sigma. No quarto e último trecho novo aumento das fases sigma e

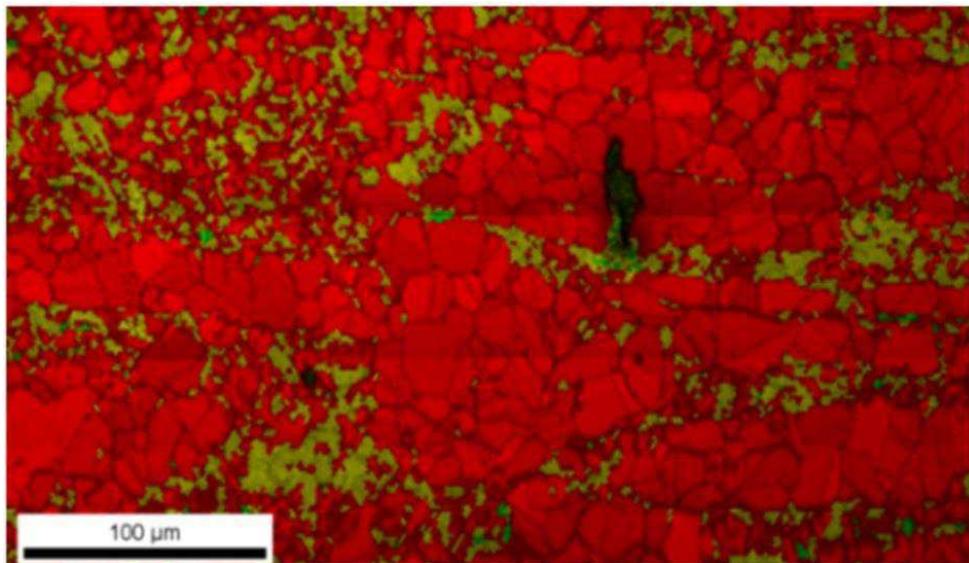
austenita é observado, paralelamente a queda da ferrita, indicando a formação da fase pela decomposição eutetóide da última.

Warren et al. (2015) estudaram a formação da fase sigma a temperaturas entre 750 °C e 850 °C no aço inoxidável dúplex UNS S31803. Os dados de fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento, obtidos via difração de elétrons retroespalhados (EBSD, do inglês “electron backscatter diffraction”), mostraram que a fase sigma se forma preferencialmente pela decomposição eutetóide da ferrita, formando austenita secundária empobrecida em Cr e Mo. Além disso, os autores observaram que a fase sigma não apresenta orientação preferencial em relação aos grãos de ferrita, indicando que os benefícios decorrentes da minimização de energia interfacial devido a nucleação de uma nova fase não é um fator de controle para a formação desta fase, nas condições de envelhecimento estudadas pelo autor. A Figura 9 mostra o mapa obtido via EBSD para a amostra envelhecida a 800 °C por 1 e 100 horas: nota-se que para 100 horas de envelhecimento praticamente 100% da ferrita foi consumida para formação da fase sigma.

Figura 9 – Mapas EBSD para amostras do aço dúplex UNS S31803 envelhecidos a 800 °C.



(a)



(b)

Fonte: Warren et al., 2015.

Legenda: (a) 1h de envelhecimento. (b) 100h de envelhecimento. Região vermelha, austenita; região verde, ferrita; região amarela, sigma.

Nos trabalhos de Santos (2013) e Warren et al. (2015) nota-se que uma grande quantidade de amostras foi necessária para o levantamento dos mecanismos de formação da fase sigma, além de um grande período de tempo dedicado aos experimentos. A partir disso, é possível verificar a importância de modelos que sejam capazes de prever por simulação computacional as transformações de fases de aços inoxidáveis dúplex a diferentes temperaturas e ciclos térmicos.

### 2.2.2 Cinética de formação da fase sigma.

Estudos de Elmer, Palmer e Specht (2007), Magnabosco (2009) e Santos e Magnabosco (2016) mostram que a cinética de formação da fase sigma pode ser descrita pelo modelo K-J-M-A (Kolgomorov-Johnson-Mehl-Avrami), apresentado na (5).

$$f = 1 - e^{-(k.t^n)} \quad (5)$$

Onde f representa a fração da fase sigma formada, k uma constante relacionada com a energia de ativação para a formação da fase sigma, t o tempo de transformação e o expoente n está relacionado ao mecanismo (de nucleação e/ou crescimento) de formação da fase sigma. Quando  $0,5 < n < 2,5$  o crescimento é controlado principalmente por difusão, quando o mesmo expoente apresenta valores entre 1 e 4 o crescimento é controlado por interface, e entre 1 e 2,5 ambos os mecanismos de crescimento podem estar ocorrendo (AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940; KOLMOGOROV, 1937).

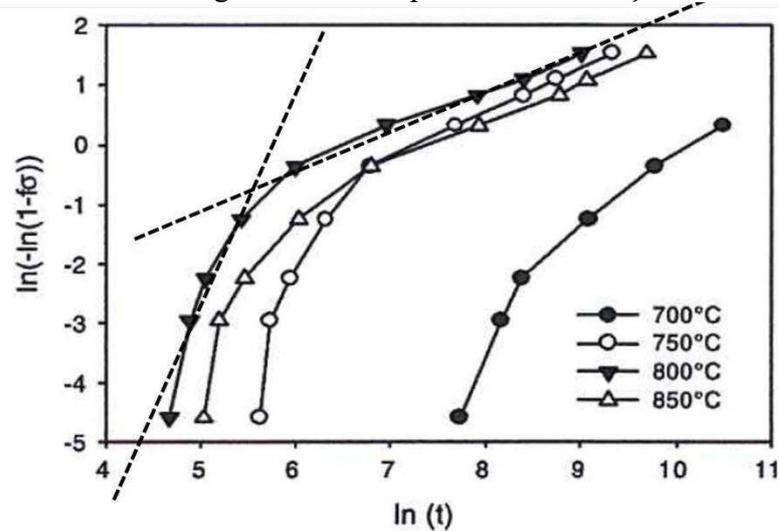
A constante k depende do número de núcleos formados e da taxa de crescimento das partículas e pode ser descrita pela (6).

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-Q}{R.T}\right)} \quad (6)$$

Onde  $k_0$  é uma constante pré-exponencial, Q a energia de ativação necessária para formação da fase sigma extensivada por mol, T a temperatura absoluta e R a constante universal dos gases (AVRAMI, 1939; AVRAMI, 1940; KOLMOGOROV, 1937).

Elmer, Palmer e Specht (2007) avaliaram a cinética de formação da fase sigma no aço UNS S31803 solubilizado a 1.065 °C por 2 horas, e posteriormente envelhecido a temperaturas entre 700 °C e 850 °C. Os autores realizaram o levantamento das frações volumétricas das fases via difração com radiação síncrotron. Os resultados obtidos via equação K-J-M-A linearizada, Figura 10, mostraram valores de n de aproximadamente 7 nos instantes iniciais de transformação, indicando que neste estágio a formação da fase sigma é controlada principalmente por nucleação em interfaces, em tempos maiores de transformação foi observado valores de n próximos a 0,75 indicando que neste estágio o processo, predominantemente de crescimento, é controlado por difusão.

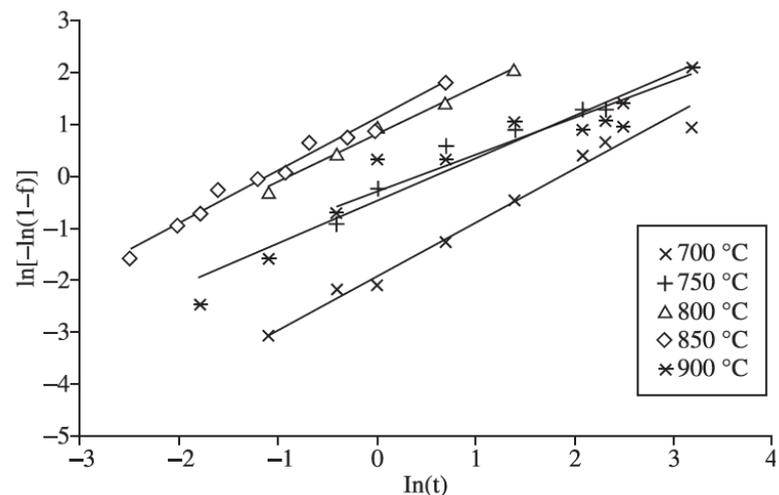
Figura 10 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação.



Fonte: Elmer, Palmer e Specht, 2007.

Dados apresentados por Magnabosco (2009) em estudos com o aço UNS S31803 solubilizado a 1.120 °C por 30 minutos e envelhecido entre 700 e 850 °C mostraram uma única inclinação nos estudos a partir da equação K-J-M-A linearizada. A fração das fases foi obtida via estereologia quantitativa de imagens obtidas via microscopia óptica. O valor de  $n$  observado foi de 0,9 indicando nucleação em contorno de grão após a saturação, ou controle por difusão. Magnabosco (2009) apresentou ainda a energia de ativação para a formação da fase sigma, 185  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que segundo o autor apresenta valores próximos a energia de ativação para a difusão de Cr (218  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) na ferrita, supondo desta forma que a nucleação da fase sigma é controlada pela difusão deste elemento.

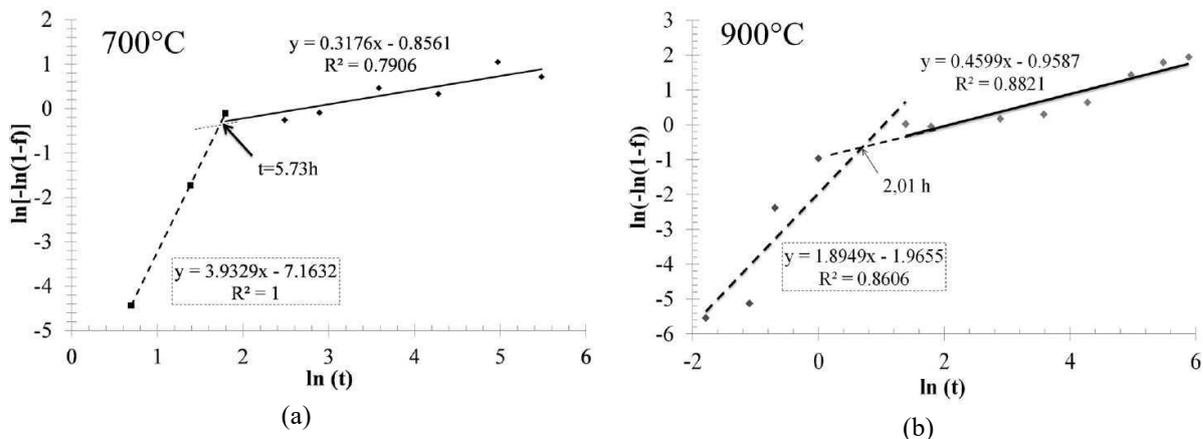
Figura 11 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação.



Fonte: Magnabosco, 2009.

Estudos recentes de Santos e Magnabosco (2016) com o aço UNS S31803 solubilizado a 1.175 °C por 30 minutos e envelhecido a temperaturas entre 700 °C e 900 °C mostram duas inclinações nos estudos da cinética de formação da fase sigma por equações de K-J-M-A. As frações volumétricas das fases foram obtidas via estereologia quantitativa de imagens obtidas por MEV, no modo de elétrons retrospalhados. Os valores de  $n$  se apresentaram entre 2 e 4 no início da transformação, confirmando que para menores tempos a transformação é controlada principalmente por nucleação em interfaces, e para maiores tempos foi obtido valores de  $n$  entre 0,3 e 0,5 indicando a difusão como principal mecanismo de crescimento em tempos maiores de envelhecimento. Santos e Magnabosco (2016) também determinaram a energia de ativação para formação da fase sigma como sendo 341 kJ.mol<sup>-1</sup> e 24 kJ.mol<sup>-1</sup>, onde o primeiro valor representa a energia de ativação para o trecho inicial, onde predomina a nucleação, e o segundo para crescimento, nos trechos finais estudados; os dados mostram que a energia necessária para a nucleação é próxima à difusão de molibdênio na ferrita (289±13 kJ.mol<sup>-1</sup>) indicando que a difusão deste elemento controlaria o processo de nucleação da fase sigma.

Figura 12 - Gráfico de K-J-M-A da formação de sigma em função do logaritmo do tempo de transformação.



Fonte: Santos e Magnabosco, 2016.

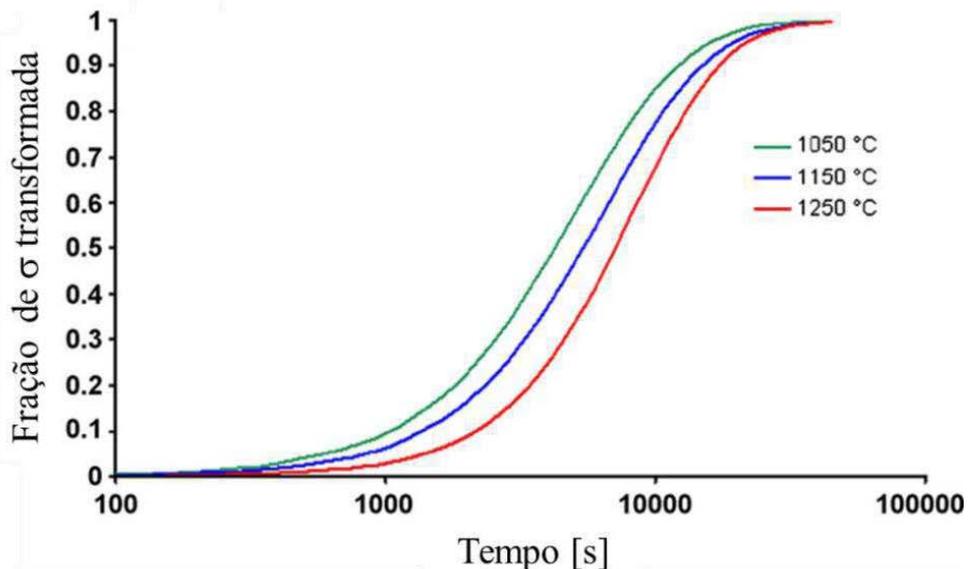
Legenda: (a) Envelhecimento a 700 °C. (b) Envelhecimento a 900 °C.

Na comparação dos resultados obtidos pelos autores nota-se divergências no número de inclinações obtidas, valor de  $n$  e também na energia de ativação para formação da fase sigma. As diferenças observadas podem estar relacionadas à condição inicial do material de trabalho, pois os tempos de solubilização e temperaturas utilizadas por cada autor são distintas (Elmer, Palmer e Specht (2007) – 1.065 °C por 2 horas; Magnabosco (2009) – 1.120 °C por 30 minutos; Santos e Magnabosco (2016) – 1.175 °C por 30 minutos), levando a frações, composições e tamanho de grão diferentes, e portanto gerando condições distintas para nucleação e crescimento de fases intermetálicas. Além disso, a técnica de quantificação

utilizada por cada autor difere, podendo também ser um fator influente nas discrepâncias observadas.

Badji et al. (2008) demonstrou a influência das condições iniciais de solubilização na cinética de formação da fase sigma do aço inoxidável dúplex UNS S31803, realizando o tratamento térmico de solubilização nas temperaturas de 1.050 °C, 1.150 °C e 1.250 °C por 1 hora, e posteriormente realizando envelhecimento isotérmico a 850 °C por vários tempos; tais estudos foram conduzidos via análise da equação de K-J-M-A. A Figura 13 mostra que o aumento na temperatura de solubilização levou a uma queda na fração de fase sigma formada para o mesmo tempo de envelhecimento: este comportamento é observado já que o aumento da temperatura de solubilização levou a um aumento no tamanho de grão, diminuindo portanto os sítios de nucleação heterogênea e retardando o tempo de transformação. Além disso, foi observado pelos autores que o aumento da temperatura de solubilização afeta a composição química das fases, ferrita e austenita, de maneira que a concentração de Cr na ferrita diminui, podendo também ser um influente fator na formação da fase sigma.

Figura 13 – Fração de fase sigma transformada em função do tempo de envelhecimento para diferentes temperatura de solubilização do aço inoxidável dúplex UNS S31803.



Fonte: Badji et al., 2008.

Este cenário, aliado com as diferenças de resultados apresentadas por Elmer, Palmer e Specht (2007), Magnabosco (2009) e Santos e Magnabosco (2016), evidenciam novamente a necessidade do desenvolvimento de modelos matemáticos que sejam capazes de reproduzir as transformações de fases de diferentes sistemas (composição, tamanho de grão e fração de

fases) permitindo análise da evolução microestrutural via simulação computacional em diferentes ciclos térmicos.

## 2.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

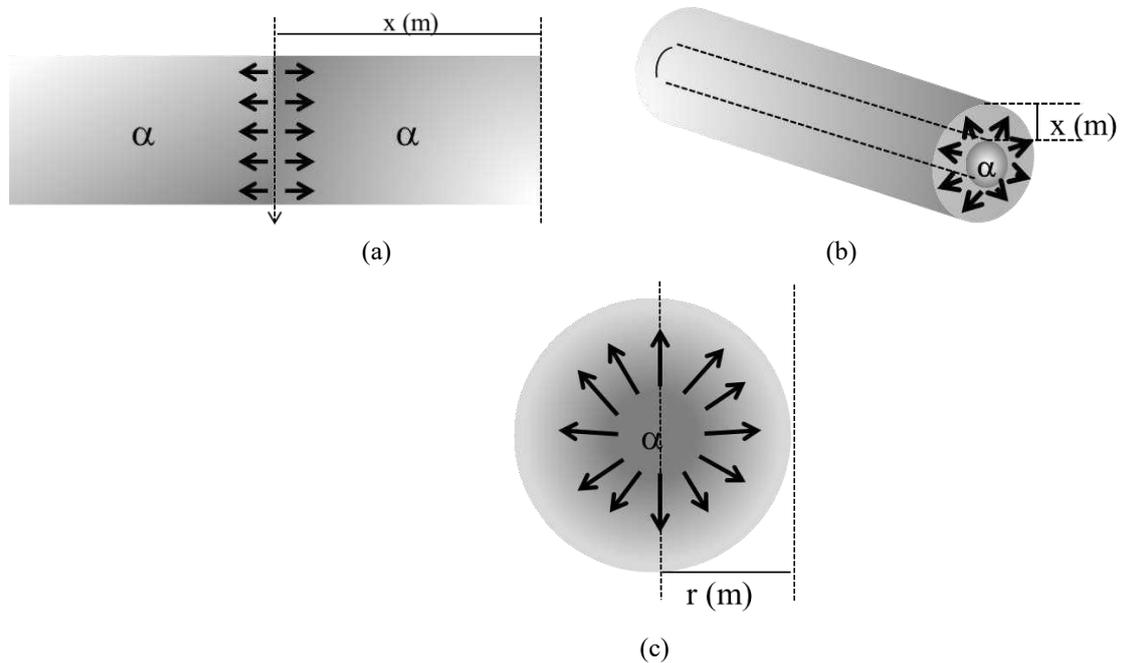
O desenvolvimento de modelos matemáticos para a simulação de processos físicos tem se tornado uma ferramenta importante no avanço tecnológico de materiais de engenharia. O uso da simulação oferece avanços em projetos e otimização das propriedades de materiais. Na engenharia metalúrgica e de materiais, o desenvolvimento do software Thermo-Calc<sup>®</sup> (1985) permitiu o aprimoramento na previsão de equilíbrio de fases, possibilitando a geração de diagramas de equilíbrio para diversos tipos de materiais. Contudo, este software não é capaz de tratar situações em que o equilíbrio não foi atingido. No mesmo grupo em que foi desenvolvido o Thermo-Calc<sup>®</sup> (Royal Institute of Technology in Stockholm em conjunto com Max Planck Institut fur Eisenforschung) desenvolveu-se um software capaz de investigar processos que não estão no equilíbrio e que são controlados por difusão chamado DICTRA<sup>®</sup> (diffusion-controlled transformations). (BORGENTAM et al., 2000).

### 2.3.1 DICTRA<sup>®</sup>

O software DICTRA<sup>®</sup> é capaz de simular transformações controladas por difusão de ligas contendo vários elementos, considerando processos como homogeneização, cementação, coalescimento, entre outros. Contudo, o mesmo resolve sistemas que consideram simples geometrias, o que se torna uma limitação no desenvolvimento do modelo para simulação (ANDERSSON et al., 2002).

As geometrias que podem ser admitidas são planar, cilíndrica e esférica. A Figura 14 apresenta um esquema das geometrias citadas e indica-se por setas o fluxo de difusão em cada geometria. A geometria planar pode ser utilizada no estudo da migração de interface ao longo do tempo, já a geometria cilíndrica no estudo da precipitação de partículas de segunda fase que apresentam esta geometria e por fim, a geometria esférica pode ser aplicada em estudos de coalescimento, precipitação ou dissolução de carbonetos de segunda fase numa matriz, entre outras (ANDERSSON et al., 2002).

Figura 14 – Modelos geométricos possíveis para simulação computacional DICTRA<sup>®</sup>.



Fonte: Autor.

Legenda: (a) planar. (b) cilíndrico. (c) esférico.

A base matemática para obtenção dos diferentes resultados apresentados pelo software DICTRA<sup>®</sup> é a lei que caracteriza os fenômenos de difusão. Considerando um sistema com vários elementos e havendo diferença de potencial químico destes elementos no sistema, o mesmo buscará igualar o potencial termodinâmico e isto ocorrerá pela difusão dos elementos presentes (PORTER; EASTERLING, 1992; BORGENTAM et al., 2000). Este fenômeno foi equacionado por Adolf Eugen Fick (1829 – 1901) através da relação entre o fluxo e gradiente de concentração dos elementos, e a (7) ficou conhecida como a primeira lei de Fick, desenvolvida para sistemas onde o fluxo de elementos que entram e saem do sistema é o mesmo, e neste caso diz-se que a difusão ocorre em estado estacionário.

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (7)$$

Sendo:

$J_i$  = O fluxo de difusão do determinado elemento  $i$  [ $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ].

$D$  = Coeficiente de difusão [ $\text{m}^2/\text{s}$ ].

$\frac{\partial C_i}{\partial x}$  = Gradiente de composição do elemento em função da distância [ $\text{kg}/\text{m}^4$ ].

Em condições onde a concentração do elemento varia com a distância e com o tempo (mais comum) a difusão ocorre em estado não-estacionário, fazendo com que a (7) não tenha mais validade. Para estes casos Fick desenvolveu sua segunda lei ((8)), sendo  $t$ , o tempo [s] (PORTER; EASTELING, 1992).

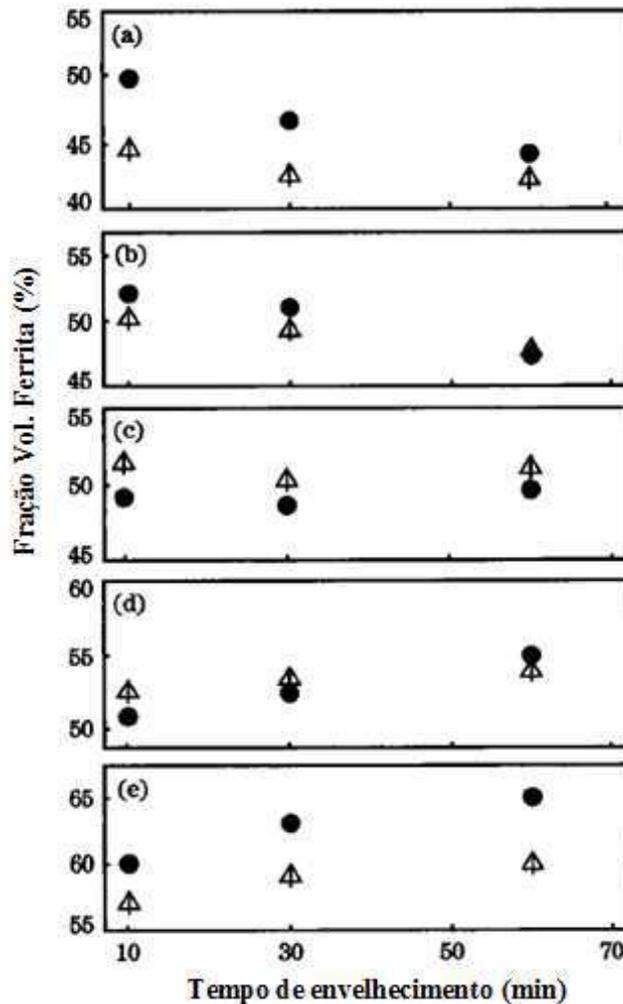
$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (8)$$

A solução da segunda lei de Fick, (8), depende de condições de contorno para simplificação. O software DICTRA<sup>®</sup>, no entanto, realiza o cálculo do equilíbrio local do sistema em cada intervalo de tempo,  $t$ , assumindo dados de equilíbrio termodinâmico local na interface entre fases, quando o caso assim necessitar, fornecidos pelo Thermo-Calc (BORGENTAM et al., 2000).

Alimentando no software a geometria do sistema, composição, fases presentes, tamanho do sistema e a base de dados difusional a ser utilizada, é possível obter propriedades como por exemplo, fração das fases presentes após um determinado tempo, perfil de um determinado elemento químico ao longo do comprimento do modelo, posição de uma dada interface entre fases, coeficiente de difusão, dentre outras.

Xiong et al. (2010) avaliaram a migração da interface  $\alpha/\gamma$  no aço dúplex UNS S31803 durante tratamentos isotérmicos em temperaturas entre 1.000 °C e 1.200 °C, onde se observa somente as fases ferrita e austenita. Foi realizada a medição da fração volumétrica da ferrita das amostras obtidas experimentalmente a partir de medidas por estereologia quantitativa, após ataque eletroquímico utilizando reagente KOH, e os valores obtidos foram comparados com os reportados pela simulação utilizando a base de dados MOB2, conforme apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Fração volumétrica de ferrita em função do tempo de tratamento.



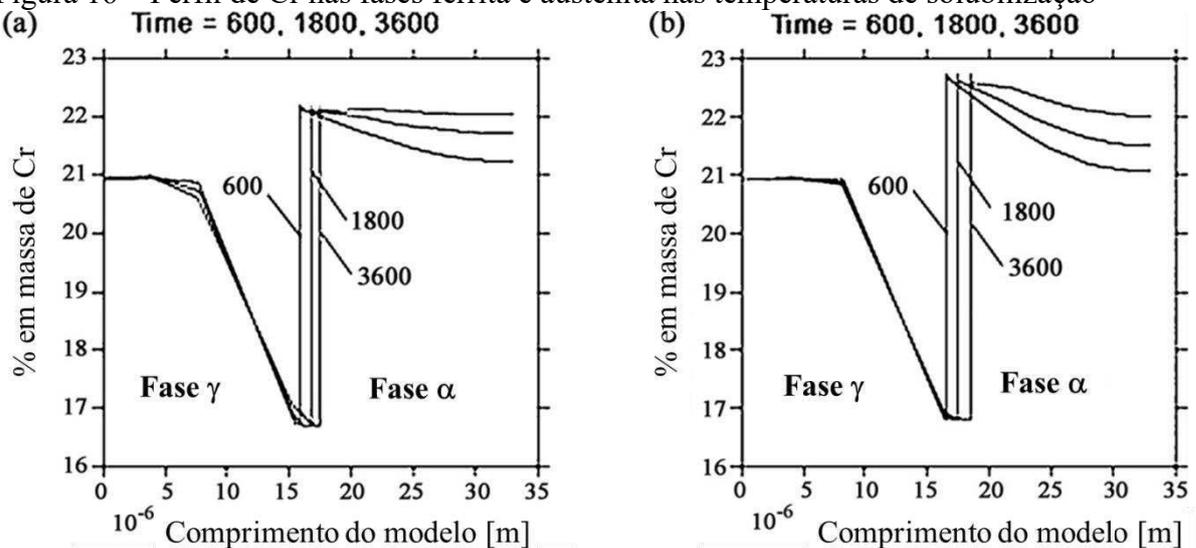
Fonte: Xiong et al., 2010.

Legenda: (a) 1.000 °C (b) 1.050 °C (c) 1.100 °C (d) 1.150 °C (e) 1.200 °C. Os triângulos representam os resultados experimentais e os círculos os obtidos por simulação.

Embora seja possível notar a diferença de 5 pontos percentuais na fração de ferrita experimental e simulada, Figura 15, nas temperaturas de 1.000 °C e 1.200 °C, os dados obtidos via simulação apresentam boa aderência na representação do comportamento experimental observado, principalmente nas temperaturas entre 1.050 °C e 1.150 °C. Além disso, nota-se que até 1.050 °C a fase ferrita apresenta uma tendência de queda em sua fração volumétrica com o aumento do tempo de solubilização, contudo este comportamento é revertido a partir de 1.150 °C, onde se observa o crescimento da fração volumétrica desta fase com o aumento do tempo de tratamento. Ressalta-se ainda que a simulação computacional descreveu a tendência observada pelos pontos experimentais, mostrando que os modelos são capazes de prever a partição de elementos entre as fases ferrita e austenita

Em complemento aos dados publicado por Xiong et al. (2010), He et al. (2010) acrescentaram os perfis de Cr e Mo, nas fases ferrita e austenita, nas temperaturas de 1.000 °C e 1.050 °C em tempos de até 1 hora de tratamento. Os perfis obtidos pelo software DICTRA<sup>®</sup> seguem apresentados na Figura 16, a linha vertical mostra a posição da interface  $\alpha/\gamma$ . Observa-se um deslocamento da interface em direção à ferrita, resultando na diminuição da fração volumétrica desta fase; nota-se ainda um aumento na % em massa de Cr com o aumento do tempo de tratamento, indicando a migração deste elemento da austenita em direção à ferrita, buscando o equilíbrio termodinâmico na temperatura de tratamento.

Figura 16 – Perfil de Cr nas fases ferrita e austenita nas temperaturas de solubilização



Fonte: He et al., 2010.

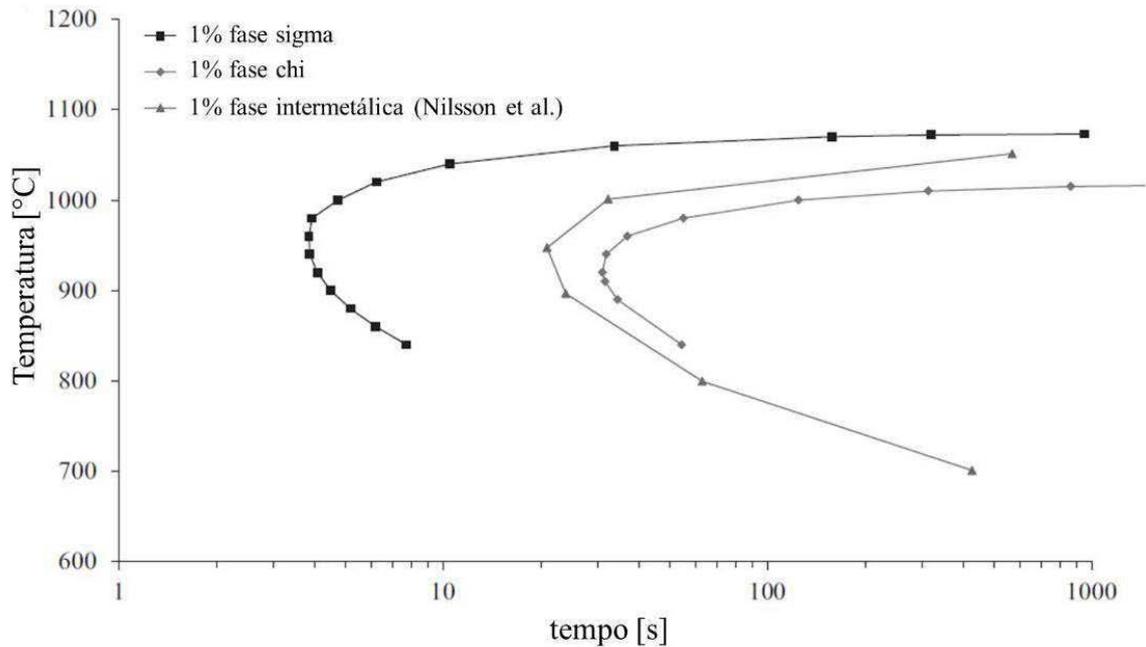
Legenda: (a) 1.000 °C e (b) 1.050 °C para tempos de tratamento de até 1 hora. Aço em estudo UNS S31803.

Os trabalhos de Xiong et al. (2010) e He et al. (2010) mostram a simulação de aços inoxidáveis em temperaturas onde somente duas fases estão presentes, o que simplifica o modelo. Já Wessman e Pettersson (2015) utilizaram simulação computacional para avaliar o crescimento das fases intermetálicas, chi e sigma, em aços inoxidáveis superdúplex. Os cálculos foram realizados com auxílio do software DICTRA<sup>®</sup> assumindo que as fases chi e sigma se formam a partir da ferrita. Os autores plotaram curvas TTT para 1% de fase sigma e chi e compararam com os resultados publicados para 1% de fase intermetálica de Nilsson et al. (1992) obtidos pela equação de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA).

A Figura 17 apresenta o resultado obtido por Wessman e Pettersson (2015) para a liga Fe-25,47%Cr-9,82%Ni-3,60%Mo-0,268%N-0,92%W: nota-se o formato C da curva apresentada, o que está de acordo com o reportado por Nilsson et al (1992), e Santos e Magnabosco (2016); a explicação para o formato C das curvas TTT é uma combinação entre

mobilidade e a força motriz para precipitação, já que com a diminuição da temperatura a força motriz para precipitação de fases intermetálicas aumenta, mas por outro lado, a mobilidade diminui, e o “nariz” da curva indica a máxima cinética de precipitação de fases intermetálicas (PORTER; EASTELING, 1992).

Figura 17 – Temperatura versus tempo para formação de 1% de fase sigma e 1% de fase chi conforme dados reportados por Wessman e Pettersson (2015).



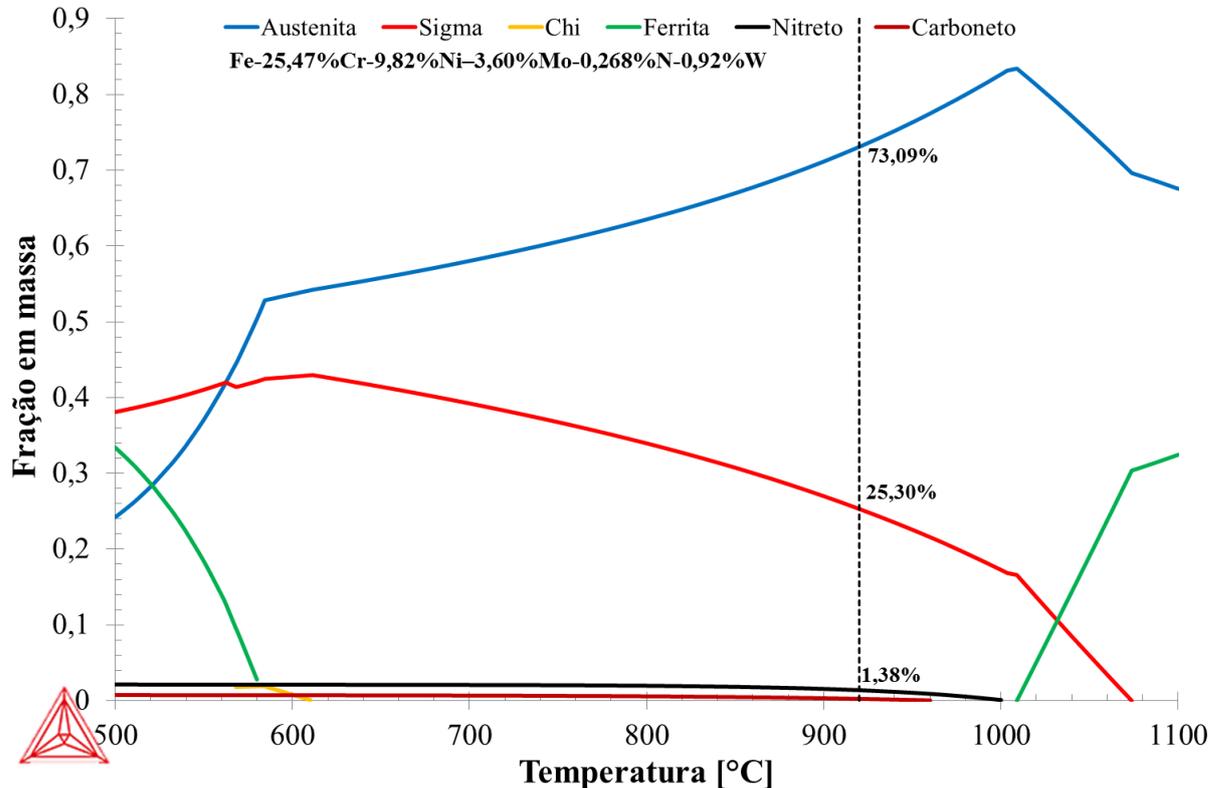
Fonte: Wessman e Petterson, 2015.

Legenda: Dados de 1% vol. de fases intermetálicas experimental obtidos por Nilsson et al (1992).

Na análise dos dados reportados por Wessman e Pettersson (2015), Figura 17, nota-se que o modelo adotado prevê a formação da fase sigma muito antes do que os dados experimentais obtidos por Nilsson et al. (1992): este comportamento se replica para outras ligas estudadas no mesmo trabalho, indicando a necessidade de considerar o processo de nucleação, que pode influenciar no tempo de incubação para formação de fases intermetálicas. Além disso, o modelo adotado despreza a fase austenita, de maneira que o mesmo não permite a redistribuição de elementos como Cr e Mo, principais elementos para formação da fase sigma, entre ferrita e austenita e sigma e austenita. Ressalta-se ainda que os autores realizaram a leitura do tempo para a formação de 1% de fase sigma e 1% de chi, que provavelmente refere-se aos instantes iniciais de transformação. Foi realizada pela autora desta dissertação a simulação de equilíbrio no software ThermoCalc<sup>®</sup> para o aço estudado por Wessman e Pettersson (2015), apresentada na Figura 18, onde se nota que para a temperatura de 920 °C,

por exemplo, a fração de equilíbrio da fase sigma é cerca de 25,3% indicando que os dados reportados pelos autores provavelmente são referentes aos instantes iniciais de simulação, não sendo possível verificar a aderência do modelo para maiores tempos de envelhecimento.

Figura 18 – Simulação de equilíbrio para aço superdúplex.

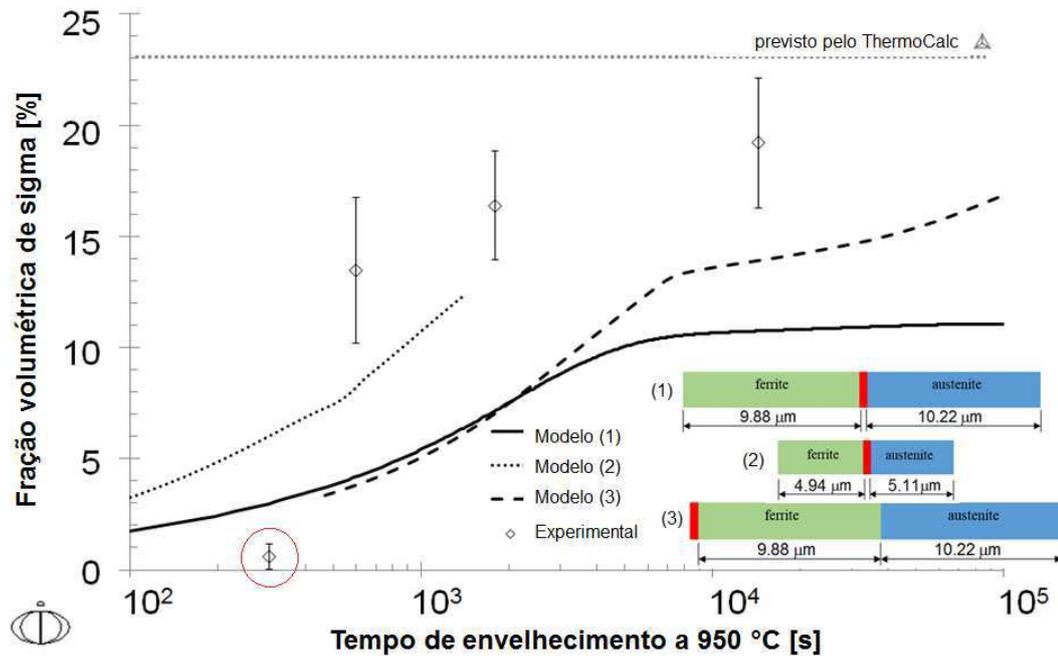


Fonte: Autor.

Legenda: Composição química Fe-25,47%Cr-9,82%Ni-3,60%Mo-0,268%N-0,92%W no software ThermoCalc® e a base de dados TCFE8.

Magnabosco (2015) avança no estudo da cinética de formação da fase sigma pela simulação computacional utilizando o aço superdúplex UNS S32750 (Fe-24,95%Cr-6,91%Ni-3,79%Mo-0,26%N) envelhecido a 950 °C. O autor levantou a fração de fase sigma prevista pela simulação computacional, utilizando o software DICTRA® e a base de dados MOB2, e comparou com os resultados experimentais obtidos por estereologia quantitativa de amostras obtidas por elétrons retroespalhados. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Figura 19: nota-se que nenhum dos modelos utilizado apresentou boa aderência entre os resultados experimentais e os simulados, contudo, observa-se que o modelo 1 representa qualitativamente o modelo de crescimento da fase sigma. Segundo Magnabosco (2015) o problema mais acentuado nos resultados é a incapacidade de descrever o aumento acentuado na fração da fase sigma em tempos entre 300 e 600 segundos.

Figura 19 – Fração volumétrica de sigma após envelhecimento a 950 °C.

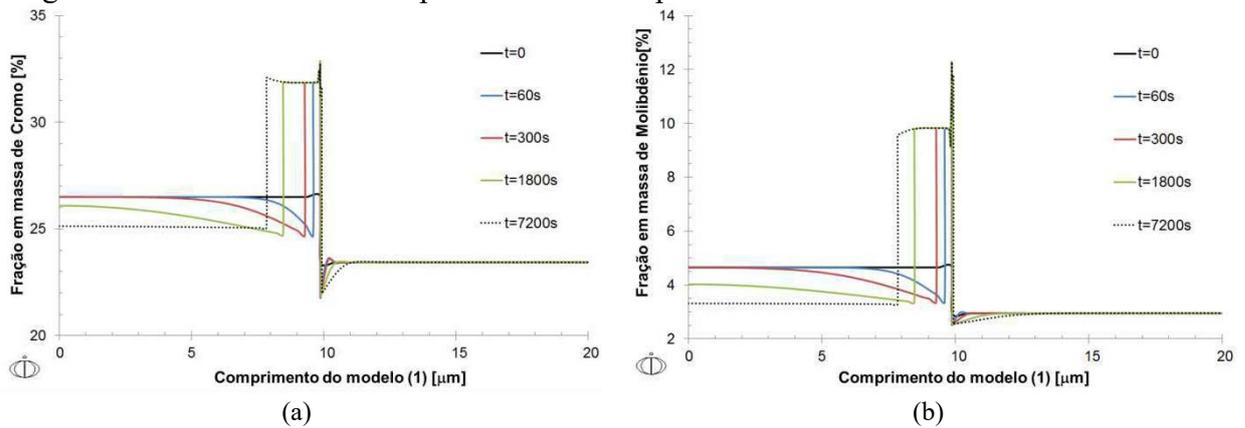


Fonte: Autor, modificado de Magnabosco, 2015.

Legenda: Simulação realizada no software DICTRA<sup>®</sup> utilizando as bases de dados TCFE6 e MOB2 nos três modelos estudados.

Apesar dos dados de fração volumétrica não apresentarem um bom ajuste com os experimentais, os perfis de Cr e Mo levantados para o modelo 1, apresentados na Figura 20, mostram uma boa representação dos fenômenos experimentais, observados por esta autora em trabalhos anteriores (MORAIS, 2014). Nota-se na Figura 20 um gradiente mais suave e longo dos elementos Cr e Mo na interface ferrita/sigma e um mais acentuado na interface sigma/austenita: este comportamento está relacionado à maior facilidade de difusão destes elementos na fase ferrita se comparado com a austenita.

Figura 20 – Perfil de Cr e Mo após diferentes tempos de envelhecimento a 950 °C.

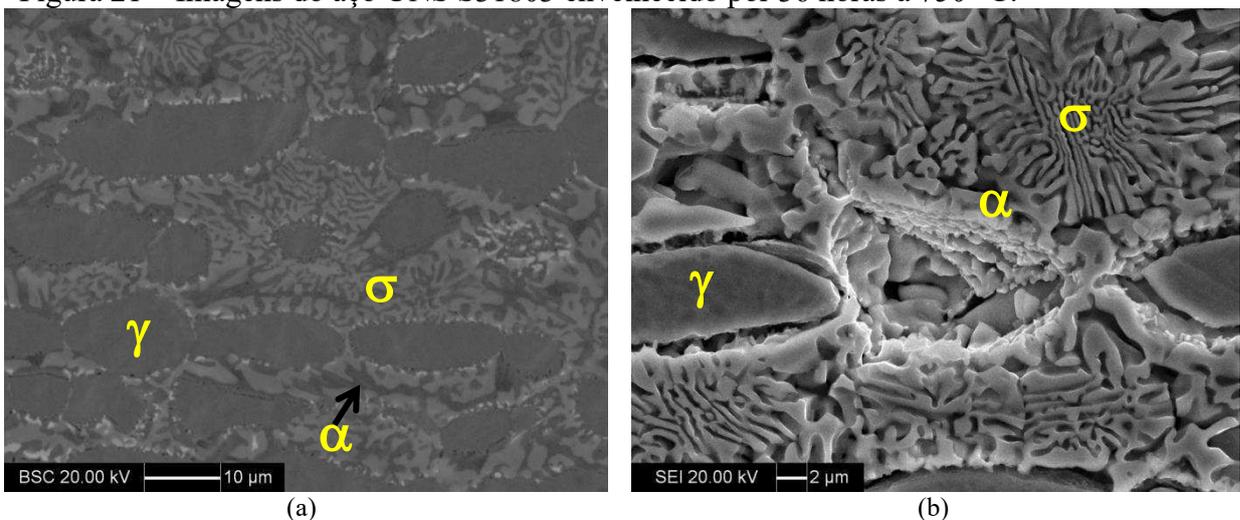


Fonte: Magnabosco, 2015.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup>, utilizando as bases de dados TCFE6 e MOB2, modelo 1. (a) Cromo. (b) Molibdênio.

Micrografias obtidas por esta autora em estudos anteriores (Morais, 2014) com o aço inoxidável dúplex UNS S31803, envelhecido a 750 °C, mostraram após o ensaio eletroquímico de reativação de duplo-loop (DL-EPR) um ataque mais generalizado na fase ferrita e um ataque localizado nas periferias dos grãos de austenita, conforme pode ser observado na Figura 21. Os gradientes de Cr e Mo, obtidos por simulação computacional no software DICTRA<sup>®</sup>, reportados por Magnabosco (2015) justifica o comportamento experimental observado na micrografia apresentada na Figura 21, mostrando que há potencial no uso de simulações computacionais para previsão do comportamento experimental de aços inoxidáveis dúplex.

Figura 21 – Imagens do aço UNS S31803 envelhecido por 36 horas a 750 °C.



Fonte: Morais, 2014.

Legenda: (a) imagem de elétrons retrospalhados antes do ensaio DL-EPR. (b) imagem de elétrons secundários após ensaio DL-EPR, a letra  $\alpha$  indica a região ocupada pela ferrita antes do ensaio eletroquímico.

### 3 METODOLOGIA

Para o desenvolvimento do presente trabalho, a metodologia adotada será dividida em duas etapas, sendo a primeira etapa experimental e a segunda de simulação computacional, conforme descrito nos itens subsequentes.

#### 3.1 MATERIAL

O material em estudo foi adquirido como chapa de 3 mm de espessura, laminada a 1.100 °C e resfriada por jato de ar forçado e água. A composição é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química (% em massa) do aço UNS S31803 em estudo.

<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Mn</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Fe</b>
22,07	5,68	3,20	1,38	0,17	0,017	0,34	0,15	0,13	Bal.

Fonte: Autor

Legenda: Composição química oriunda de análise química realizada pela Villares Metals S. A.

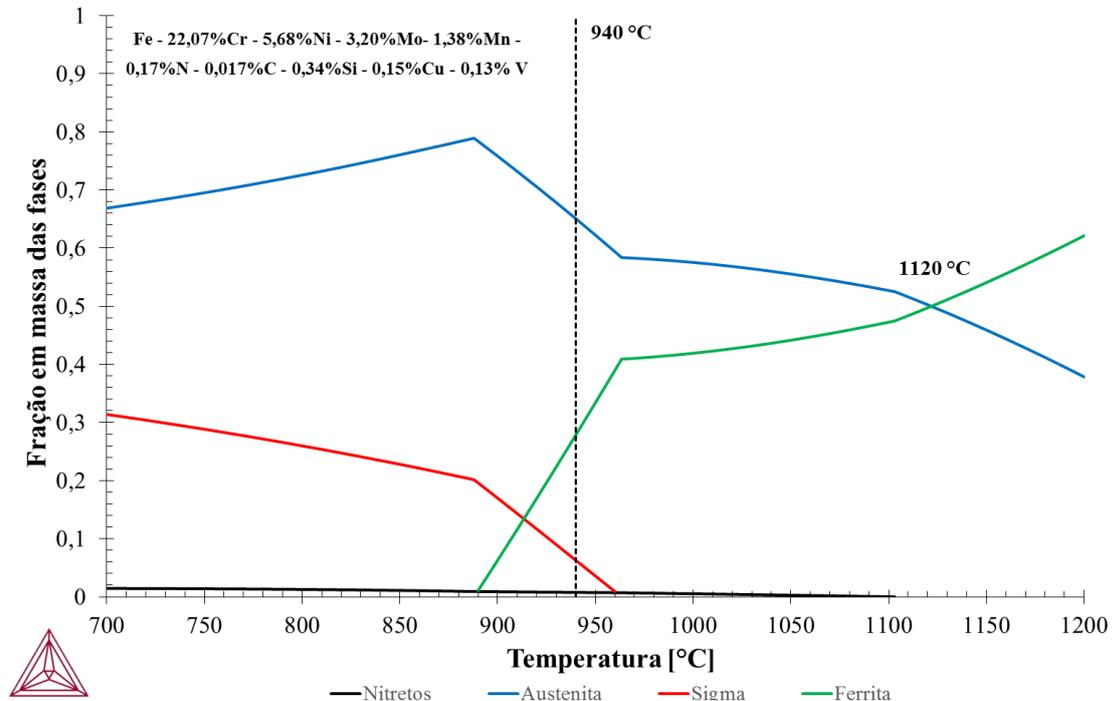
#### 3.2 SIMULAÇÃO DE EQUILÍBRIO

Foi realizada a simulação de equilíbrio utilizando o software Thermo-Calc buscando determinar a temperatura para o tratamento térmico de solubilização que corresponda a uma fração de aproximadamente 50%  $\alpha$  e 50%  $\gamma$ , visando uma microestrutura homogênea, e a determinação de temperatura de envelhecimento isotérmico com a presença preponderante somente das fases ferrita, austenita e sigma, buscando a simplificação do modelo a ser utilizado no software DICTRA<sup>®</sup>. Além disso, obteve-se desta simulação termodinâmica as composições de equilíbrio das fases ferrita e austenita na temperatura de solubilização e das fases ferrita, austenita e sigma na temperatura de envelhecimento.

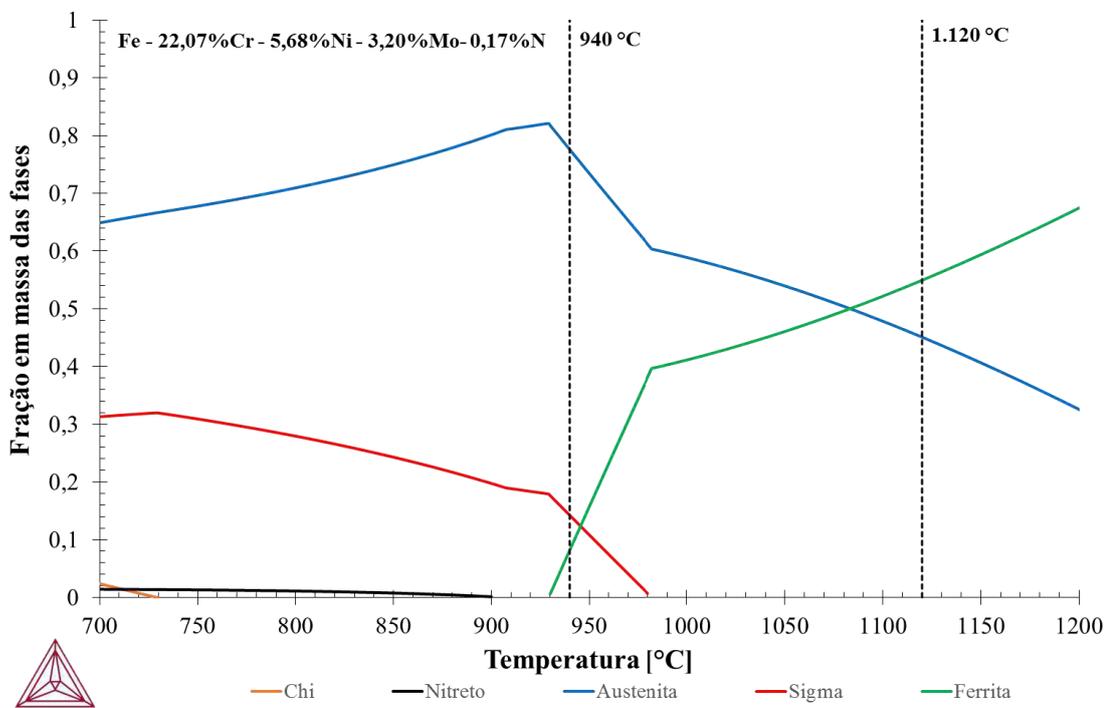
A simulação foi realizada com auxílio da base de dados TCFE8 com a composição química apresentada na Tabela 1 e encontra-se apresentada na Figura 22(a). A partir dessa simulação foi determinada a temperatura de solubilização de 1.120 °C, e de envelhecimento isotérmico de 940 °C. Além disso, foi realizado uma simulação de equilíbrio apenas com os principais elementos de liga envolvidos na transformação de interesse (Fe - 22,07%Cr - 5,68%Ni - 3,20%Mo- 0,17%N), que serão os elementos utilizados na simulação no DICTRA<sup>®</sup>

apresentada na Figura 22(b). As diferenças entre simulações decorrentes da composição química do material serão abordadas mais adiante no item 5 desta dissertação.

Figura 22 – Fração mássica das fases em função da temperatura, calculada com auxílio do software ThermoCalc<sup>®</sup> e a base de dados TCFE8.



(a)



(b)

Fonte: Autor

Legenda: (a) Composição química completa: Fe - 22,07%Cr - 5,68%Ni - 3,20%Mo - 1,38%Mn - 0,17%N - 0,017%C - 0,34%Si - 0,15%Cu - 0,13%V. (b) Composição reduzida: Fe - 22,07%Cr - 5,68%Ni - 3,20%Mo - 0,17%N

### 3.3 TRATAMENTOS TÉRMICOS

A partir do material como recebido foi realizado a 1.120 °C por 96 horas o tratamento térmico de solubilização, seguido de resfriamento em água. Em seguida foi realizado o envelhecimento isotérmico na temperatura de 940 °C, por tempos variando entre 20 min e 1.008 h, seguido de resfriamento em água. Os tratamentos térmicos até 120 h foram conduzidos em forno tubular Combustol (com variação máxima de  $\pm 1$  °C), e os tratamentos a partir deste tempo, até 1.008 h, em forno tubular Grion (com variação máxima de  $\pm 2$  °C). Logo após o carregamento do forno, foi retirado o ar com o auxílio de bomba de vácuo e em seguida foi injetado nitrogênio puro (99,9 % N<sub>2</sub>) buscando promover uma atmosfera capaz de evitar a oxidação excessiva da superfície.

### 3.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A amostra de material solubilizado e as amostras envelhecidas tiveram todas as suas faces lixadas com lixas de granulometria de 80 mesh. A seguir, as amostras foram cortadas e embutidas com superfície de observação correspondente a seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação, em resina fenólica de cura a quente.

As amostras embutidas foram lixadas até granulometria de 600 mesh e, em seguida, polidas utilizando pasta de diamante de granulação de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , utilizando álcool etílico como lubrificante das etapas de polimento, em equipamento semi-automático Struers Abramin do CDMatM-FEI.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

O corpo-de-prova da amostra solubilizada foi submetido a dois diferentes tipos de ataque, primeiramente foi realizado ataque eletrolítico utilizando como reagente ácido oxálico 10%, submetendo a amostra por 10 segundos a 6 Vcc, visando revelar os contornos de grão, maclas na austenita e interfaces ferrita-austenita. Posteriormente, em outras amostras foi realizado ataque utilizando o reagente Beraha modificado, cuja composição é de 20 mL de ácido clorídrico (HCl) e 80 mL de água destilada e deionizada; a esta solução de estoque foi adicionado 1 g de metabissulfito de potássio e 2 g de bifluoreto de amônio; este ataque foi

realizado buscando revelar as fases ferrita e austenita. As amostras atacadas foram observadas em microscópio Olympus do CDMatM-FEI.

Para a revelação das fases intermetálicas nas amostras envelhecidas, foram realizados dois ataques diferentes: ataque eletrolítico utilizando como reagente solução aquosa de 10% de hidróxido de potássio (KOH), submetendo a amostra por 60 s a 2 Vcc, e ataque utilizando o reagente Beraha modificado para revelação das fases austenita, ferrita e sigma.

### 3.5.1 Análise quantitativa.

A partir da imagem obtida por microscopia óptica da amostra solubilizada e atacada eletroliticamente com ácido oxálico 10%, foram realizadas medidas manuais do intercepto médio das fases austenita e ferrita: 10 imagens foram analisadas para a obtenção do intercepto médio de cada fase.

A fração volumétrica de ferrita na amostra solubilizada foi obtida de duas maneiras. Primeiramente foi feita com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM – FEI, calibrado com auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições foram realizadas em cada uma das séries das amostras. A quantificação de ferrita da amostra solubilizada também foi realizada por estereologia quantitativa após ataque metalográfico com reagente de Beraha modificado utilizando o microscópio óptico Olympus, com o auxílio do software Olympus AnalySis. Foram realizadas medições em 30 campos escolhidos aleatoriamente. A fração da ferrita nas amostras envelhecidas foi obtida somente via estereologia quantitativa das amostras atacadas com reagente Beraha modificado.

A fração volumétrica de sigma também foi determinada por estereologia quantitativa, após ataque eletrolítico em KOH, já descrito, e também após ataque metalográfico de Beraha modificado. Para ambas as condições, foram analisados 30 campos escolhidos aleatoriamente através do software Olympus AnalySis.

De posse desses dados, e assumindo somente a presença de ferrita e austenita (amostra solubilizada) e ferrita, austenita e sigma (amostras envelhecidas), foi estimada a porcentagem de austenita (% $\gamma$ ) através da relação descrita pela (9):

$$\% \gamma = 100 - \% \alpha - \% \sigma \quad (9)$$

### 3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.

O corpo de prova da amostra solubilizada (atacada com ácido oxálico 10%) e da amostra envelhecida por 1.008 horas (sem ataque) foram submetidos à análise por microscopia eletrônica de varredura utilizando microscópio CAMSCAN CS3200LV do CDMatM-FEI, com o objetivo de indentificar a composição química das fases presentes pela análise semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). A análise foi realizada com auxílio do software Oxford-INCA que é parte integrante do conjunto MEV CAMSCAN. Na amostra solubilizada foi realizada a medição de 20 campos escolhidos aleatoriamente na fase ferrita e 20 na fase austenita, já na amostra envelhecida por 1.008 horas foi realizada a medição de 5 campos em cada fase presente, também escolhidos aleatoriamente.

### 3.6 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA FASE SIGMA.

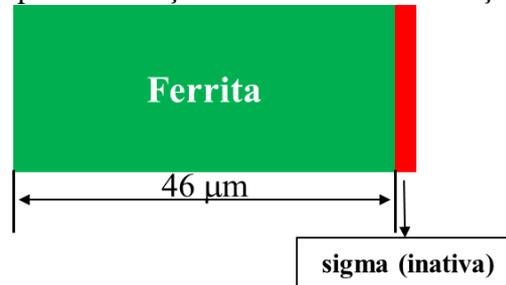
Foi realizada a simulação de 3 modelos no software DICTRA<sup>®</sup>, a fim de verificar o modelo que melhor representa o comportamento experimental. As larguras iniciais das fases, ferrita e austenita, foram obtidas a partir da medição do intercepto médio, e a composição química a partir da simulação de equilíbrio realizada no ThermoCalc<sup>®</sup> na temperatura de 1.120 °C. A simulação foi realizada com os elementos Fe-Cr-Ni-Mo-N, buscando a simplificação do modelo, uma vez que um número maior de elementos químicos leva a maior complexidade dos cálculos, aumento no tempo de simulação e em alguns casos problemas na armazenagem dos dados. As diferenças em relação a fração e composição das fases no uso da composição completa ou reduzida é discutida no item 5.1 desta dissertação.

#### 3.6.1 Descrição do Modelo 1 ( $\alpha$ - $\sigma$ inativa)

A Figura 23 apresenta o modelo geométrico utilizado para simulação do modelo 1, elaborado com base no trabalho de Wessman e Pettersson (2015), e é o modelo mais simples utilizado nesta dissertação para simulação da cinética de formação da fase sigma. Os parâmetros utilizados seguem descritos na Tabela 3 e o arquivo de registro de comandos

encontra-se no Apêndice A. A fase sigma foi considerada inativa, o que significa que para um tempo  $t=0$  a mesma não está presente na simulação.

Figura 23 – Modelo 1 utilizado para simulação da cinética de formação da fase sigma.



Fonte: Autor.

Tabela 3 - Parâmetros utilizados para simulação do modelo 1.

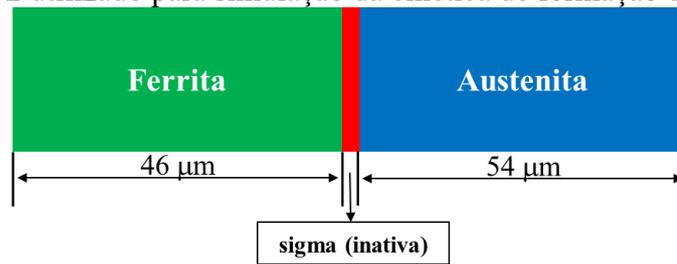
<b>Base de dados Termodinâmica</b>	TCFE8	<b>Perfil de variação dos elementos nas fases</b>	Linear 400
<b>Base de dados difusional</b>	MOB2	<b>Largura inicial da fase sigma</b>	1 nm
<b>Composição Química (Ferrita)</b>	Fe-23,93%Cr-4,33%Ni-3,87%Mo-0,04%N	<b>Largura inicial da fase ferrita</b>	46 µm
<b>Tempo de simulação</b>	1.000 horas	<b>Temperatura</b>	940 °C

Fonte: Autor.

### 3.6.2 Descrição do Modelo 2 ( $\alpha$ - $\sigma_{inativa}$ - $\gamma$ )

A Figura 24 apresenta o esquema do Modelo 2 utilizado para simulação, elaborado com base nos trabalhos de Magnabosco e Pacca (2015), os parâmetros utilizados encontram-se apresentados na Tabela 4. O arquivo de registro de comandos encontra-se apresentado no Apêndice B. De maneira similar ao modelo 1, a fase sigma foi adotada como inativa, o que significa que para um tempo  $t=0$  a mesma não está presente, o que permite o equilíbrio inicial das fases ferrita e austenita.

Figura 24 – Modelo 2 utilizado para simulação da cinética de formação da fase sigma.



Fonte: Autor

Tabela 4 – Parâmetros utilizados na simulação do modelo 2.

<b>Base de dados Termodinâmica</b>	TCFE8	<b>Perfil de variação dos elementos nas fases</b>	Linear 400
<b>Base de dados difusional</b>	MOB2	<b>Largura inicial da fase sigma</b>	0,1μm
<b>Composição Química (Ferrita)</b>	Fe-23,93%Cr-4,33%Ni-3,87%Mo-0,04%N	<b>Composição Química (Austenita)</b>	Fe-20,23%Cr-7,02%Ni-2,53%Mo-0,3%N
<b>Tempo de simulação</b>	1.000 horas	<b>Temperatura</b>	940 °C
<b>Largura inicial da fase ferrita</b>	46 μm	<b>Largura inicial da fase austenita</b>	54 μm

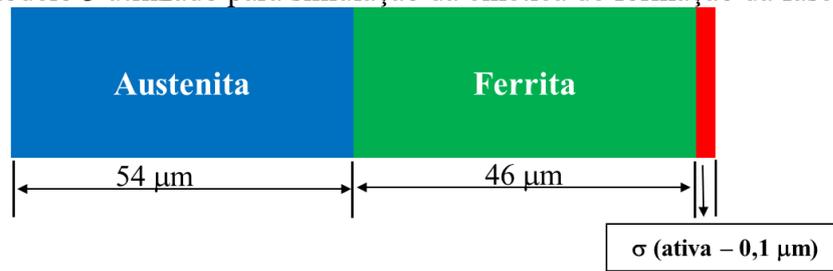
Fonte: Autor.

### 3.6.3 Descrição do Modelo 3 ( $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$ ativa)

O esquema geométrico utilizado no modelo 3 segue apresentado na Figura 25. Diferentemente dos modelos 1 e 2, foi considerado neste modelo a fase sigma ativa, com uma largura inicial de 0,1 μm. A Tabela 5 apresenta os parâmetros utilizados na simulação e o arquivo de registro de comandos pode ser visto no Apêndice C.

A simulação deste modelo foi dividida em 2 etapas, pois como este modelo permite o contato das fases ferrita e austenita, os instantes iniciais de simulação geraram um grande número de dados buscando o equilíbrio destas duas fases, e este excessivo conjunto de dados impedia o progresso da simulação. Desta maneira, a fim de diminuir o número de dados, foi realizada a simulação até 1.800 s (30 min), recolhidos os perfis de composição e posição de interface entre fases, e posteriormente nova simulação foi realizada entre 1.800 s (30 min) e 864.000 s (240 h).

Figura 25 – Modelo 3 utilizado para simulação da cinética de formação da fase sigma.



Fonte: Autor

Tabela 5 - Parâmetros utilizados na simulação do modelo 3.

<b>Base de dados Termodinâmica</b>	TCFE8	<b>Perfil de variação dos elementos nas fases</b>	Linear 400
<b>Base de dados difusional</b>	MOB2	<b>Largura inicial da fase sigma</b>	0,1µm
<b>Composição Química (Ferrita)</b>	Fe-23,93%Cr-4,33%Ni-3,87%Mo-0,04%N	<b>Composição Química (Austenita)</b>	Fe-20,23%Cr-7,02%Ni-2,53%Mo-0,3%N
<b>Composição Química (Sigma)</b>	Fe-31,14%Cr-2,55%Ni-11,33%Mo-0%N		
<b>Tempo de simulação</b>	240 horas	<b>Temperatura</b>	940 °C
<b>Largura inicial da fase ferrita</b>	46 µm	<b>Largura inicial da fase austenita</b>	54 µm

Fonte: Autor

### 3.6.4 Descrição do Modelo 3.1 ( $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma_{ativa}$ )

Para a simulação do modelo 3.1 foi utilizado o mesmo esquema geométrico do modelo 3, Figura 25, além dos mesmos parâmetros de simulação, exceto pela adição de manganês na composição química.

O modelo 3.1 foi proposto uma vez que o modelo 3 não apresentou evolução a partir de 240 horas de simulação, não sendo possível a comparação dos dados experimentais e simulados no trecho entre 240 e 1.008 horas. Além disso, o erro apresentado pelo software na simulação do modelo 3 em 240 h simuladas indicou a tentativa de formação de nitretos. Assim, foi adicionado Mn na composição química buscando o aumento da solubilidade do N na austenita (GAVRILJUK; BERNS, 1999; MERELLO, et al. 2003).

Os parâmetros utilizados na simulação do modelo 3.1 seguem apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros utilizados na simulação do modelo 3.1.

<b>Base de dados Termodinâmica</b>	TCFE8	<b>Perfil de variação dos elementos nas fases</b>	Linear 400
<b>Base de dados difusional</b>	MOB2	<b>Largura inicial da fase sigma</b>	0,1µm
<b>Composição Química (Ferrita)</b>	Fe-23,93%Cr-4,33%Ni-3,87%Mo-0,04%N-1,12%Mn	<b>Composição Química (Austenita)</b>	Fe-20,23%Cr-7,02%Ni-2,53%Mo-0,3%N-1,57%Mn
<b>Composição Química (Sigma)</b>	Fe-31,14%Cr-2,55%Ni-11,33%Mo-0%N-0,87%Mn		
<b>Tempo de simulação</b>	1000 horas	<b>Temperatura</b>	940 °C
<b>Largura inicial da fase ferrita</b>	46 µm	<b>Largura inicial da fase austenita</b>	54 µm

Fonte: Autor.

## 4 RESULTADOS

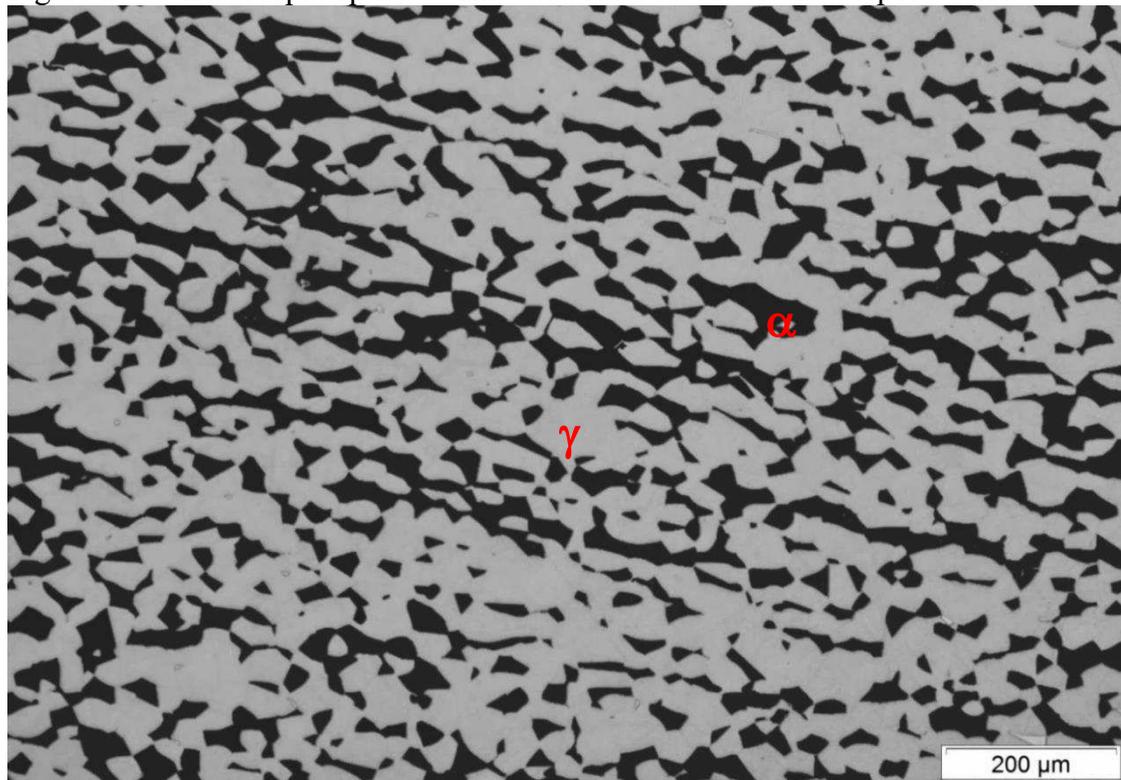
Nos itens subsequentes são apresentadas as micrografias da amostra solubilizada a 1.120 °C e das envelhecidas a 940 °C. Apresenta-se também as frações volumétricas das fases obtidas por estereologia quantitativa e ferritoscópio (ferrita). Na sequência, apresenta-se os resultados da simulação de equilíbrio obtidos via ThermoCalc<sup>®</sup> juntamente com a fração volumétrica das fases ferrita e sigma, obtidas a partir da simulação computacional via software DICTRA<sup>®</sup>. A apresentação das micrografias e dos dados de quantificação permite uma análise da evolução microestrutural do material durante o envelhecimento, que posteriormente será comparada com os dados obtidos via simulação computacional.

### 4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA.

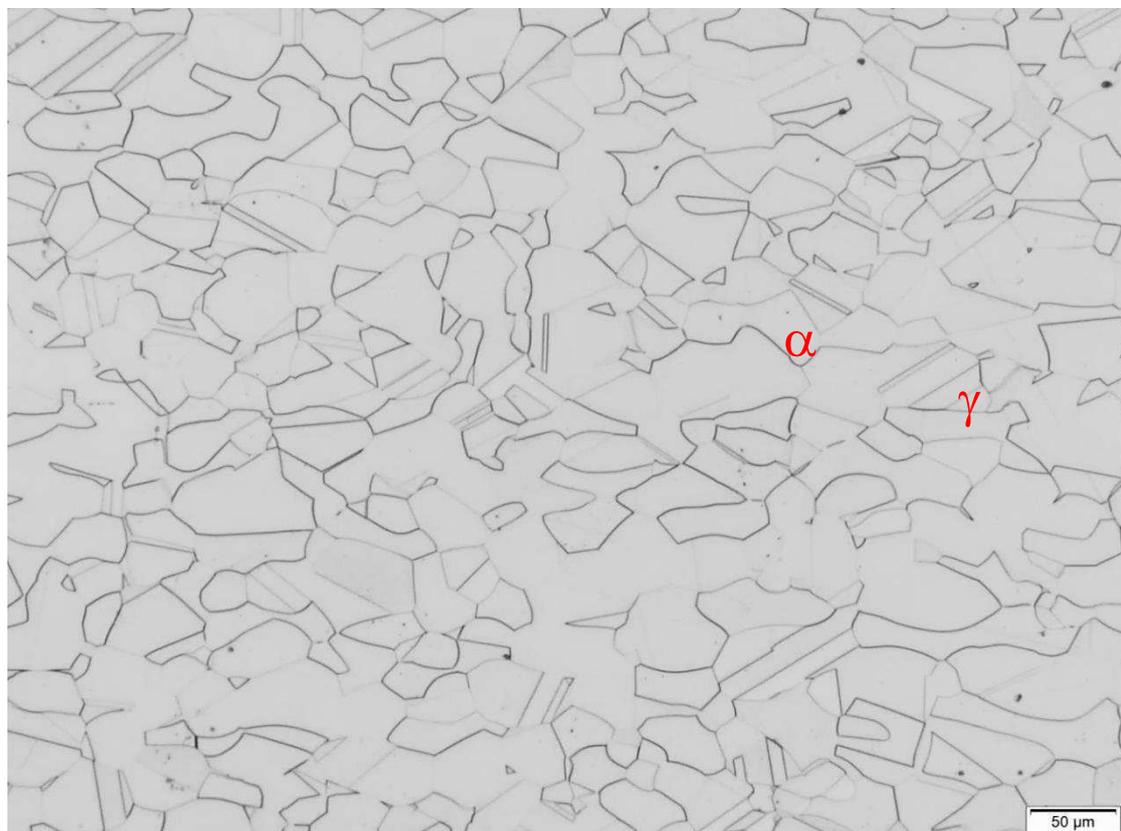
Após preparação metalográfica descrita no item 3.5 desta dissertação, foram obtidas micrografias das amostras solubilizada e envelhecidas. Na Figura 26 apresenta-se a imagem da amostra solubilizada após ataque com Beraha Modificado (Figura 26(a)) onde se observa a fase ferrita (escura) e a fase austenita (clara), além disso apresenta-se a amostra solubilizada após ataque eletrolítico com ácido oxálico (Figura 26(b)), onde se observa as maclas presentes na fase austenita, contornos de fase ferrita/austenita e os contornos de grão. O tamanho de intercepto obtido para amostra solubilizada foi  $46 \pm 8 \mu\text{m}$  para a ferrita e  $54 \pm 16 \mu\text{m}$  para a austenita.

As imagens obtidas por microscopia óptica das amostras envelhecidas seguem apresentadas da Figura 27 a Figura 34. Nas amostras atacadas com reagente Beraha modificado as regiões ricas em Cr e Mo apresentam-se sem ataque, de maneira que se observa a fase sigma com coloração branca, ferrita cinza escuro e austenita cinza claro. Já o reagente KOH realiza um ataque seletivo nas regiões ricas em Cr e Mo, de maneira que somente são observadas as fases sigma e nitretos. A análise das imagens mostra aumento na fração da fase sigma com o aumento do tempo de envelhecimento; nota-se ainda que a formação inicial desta fase ocorre preferencialmente nas interfaces ferrita/austenita e nos contornos ferrita/ferrita, com crescimento preferencial em direção à ferrita. Nas amostras envelhecidas por mais de 12 horas (Figura 30) é possível observar a morfologia maciça da fase sigma. Ressalta-se ainda que não é possível identificar a presença da fase ferrita nas amostras envelhecidas a partir de 504 horas.

Figura 26 – Microscopia óptica da amostra solubilizada a 1.120 °C por 96 horas.



(a)

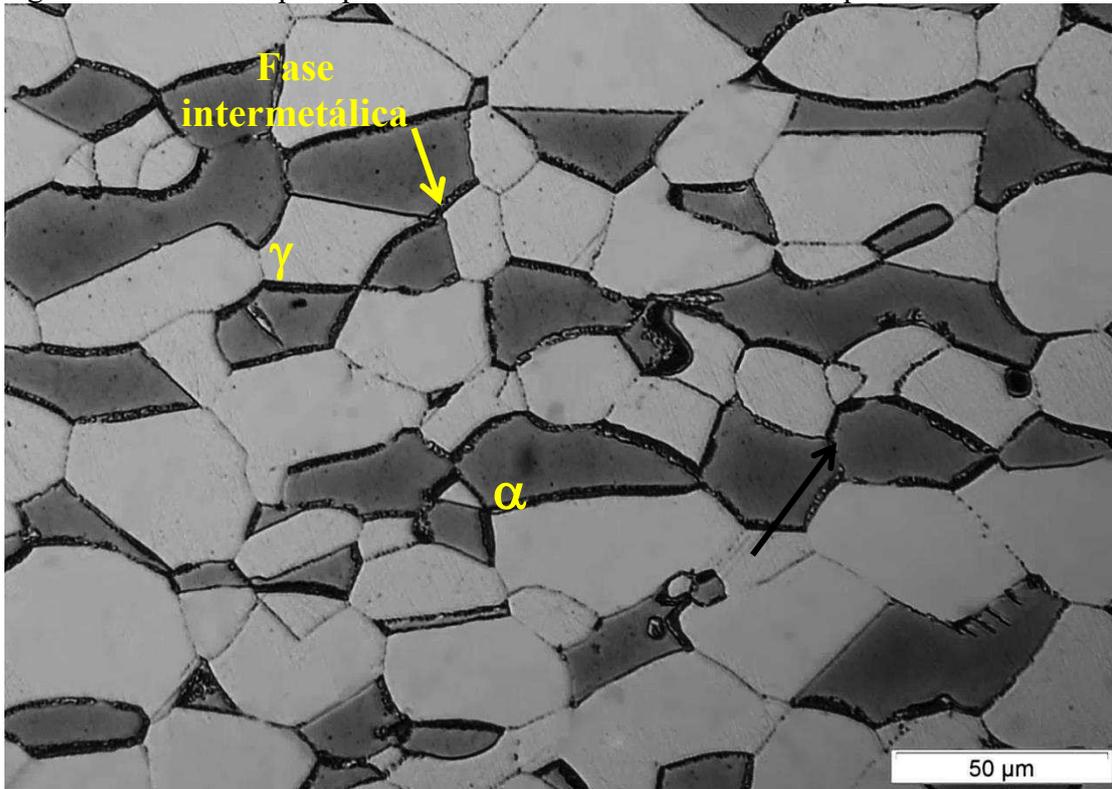


(b)

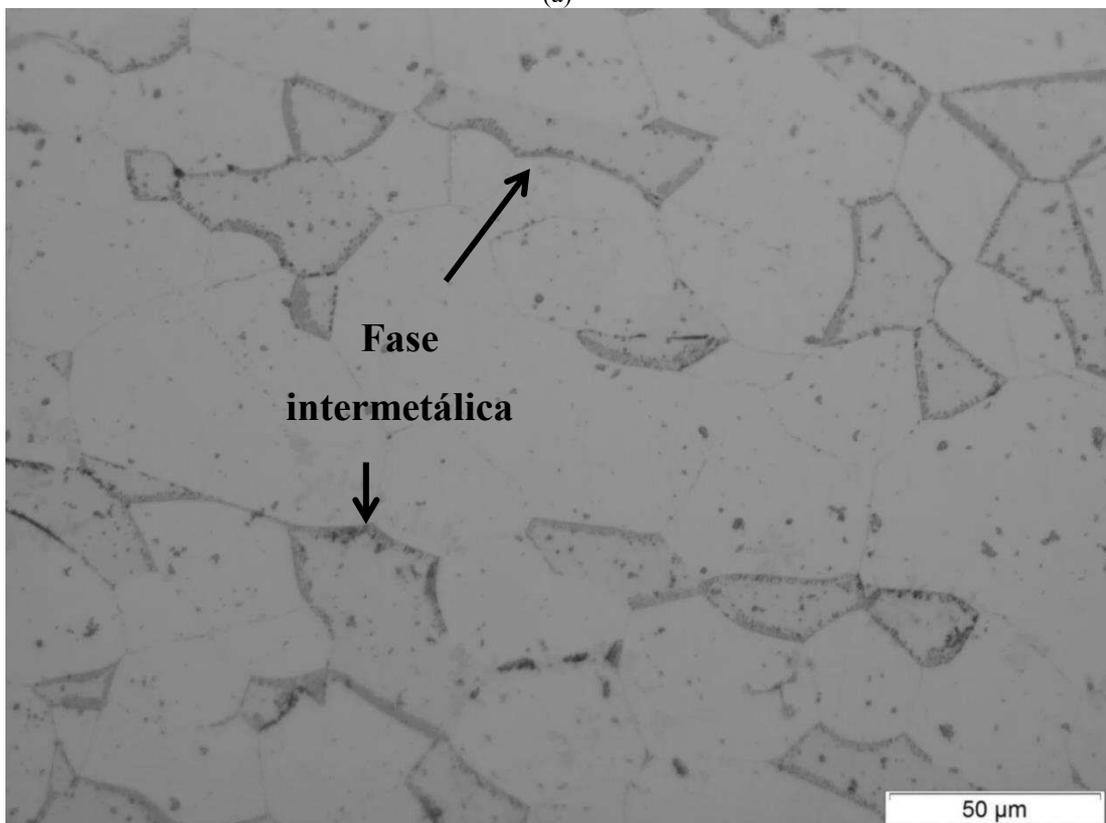
Fonte: Autor.

Legenda: (a) ferrita (escura), austenita (clara). Ataque Beraha modificado.  
(b) contornos de grão, interfaces ferrita/austenita e maclas na austenita.  
Ataque eletrolítico com reagente oxálico 10% 2Vcc.

Figura 27 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 20 minutos.



(a)

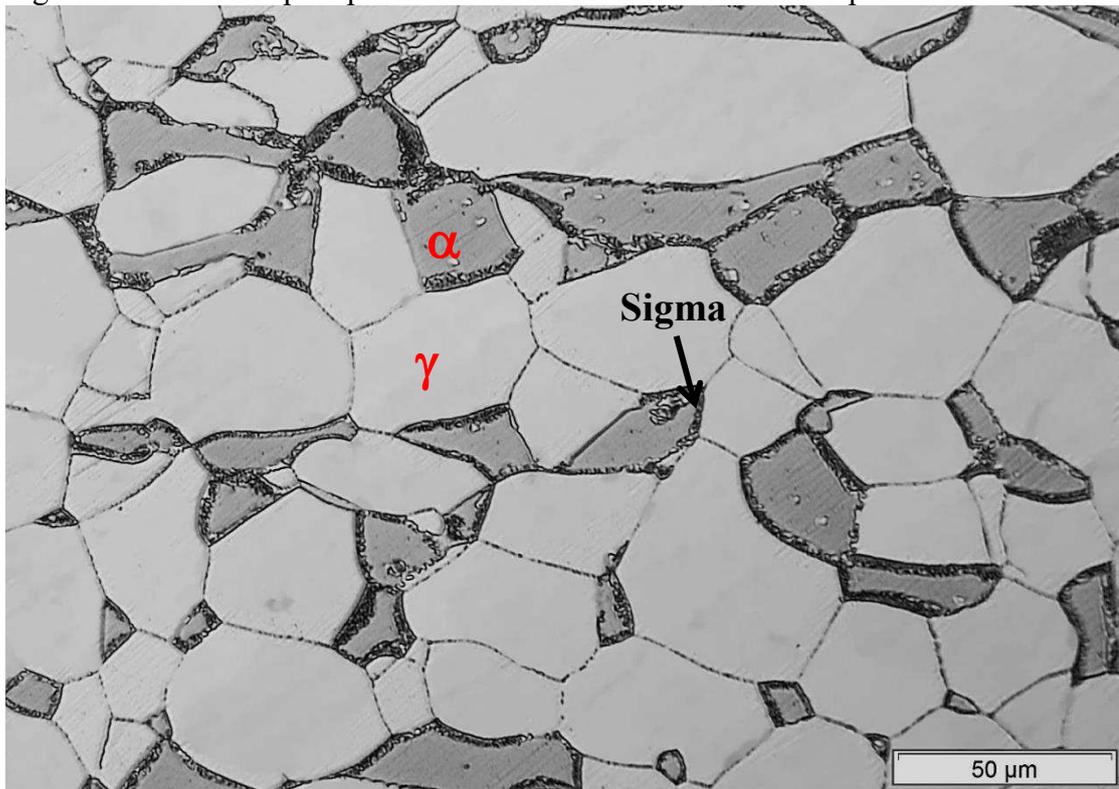


(b)

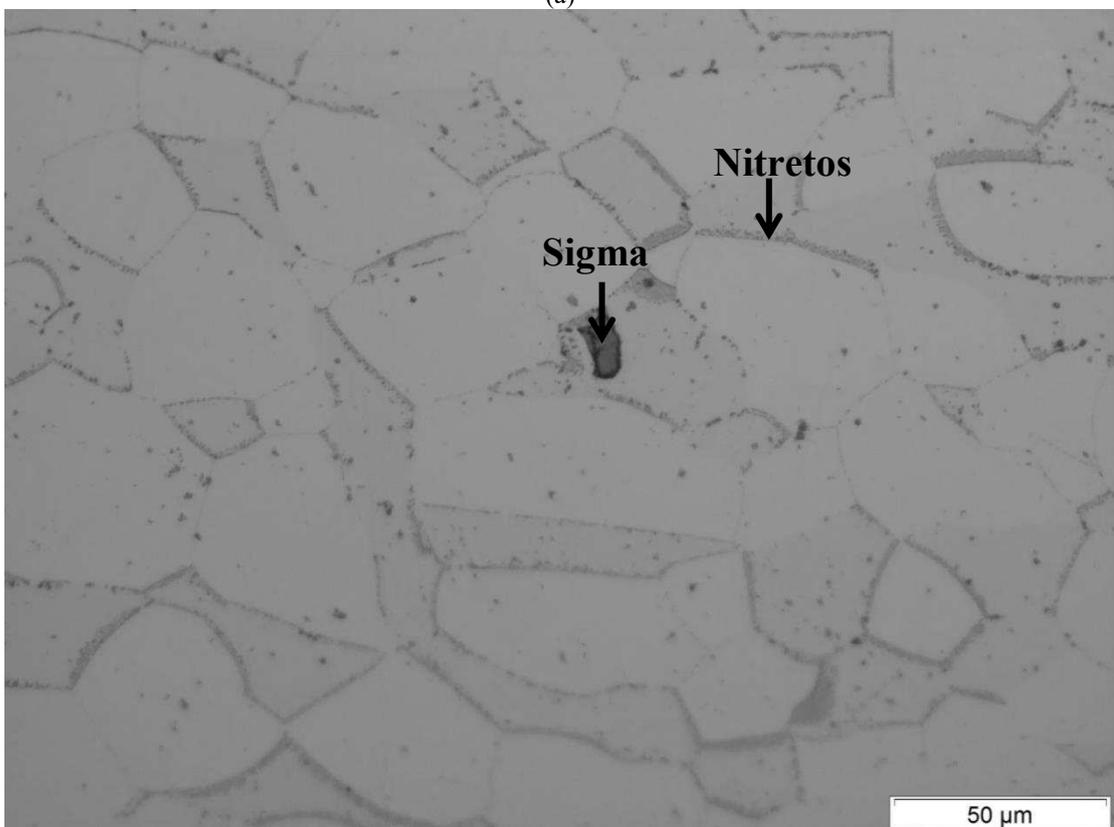
Fonte: Autor

Legenda: (a) ferrita (cinza escuro), austenita (cinza clara) e fase intermetálica (branca). Ataque Beraha modificado. (b) fases intermetálicas (escura) e matriz (sem ataque). Ataque eletrolítico KOH.

Figura 28 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 1 hora.



(a)

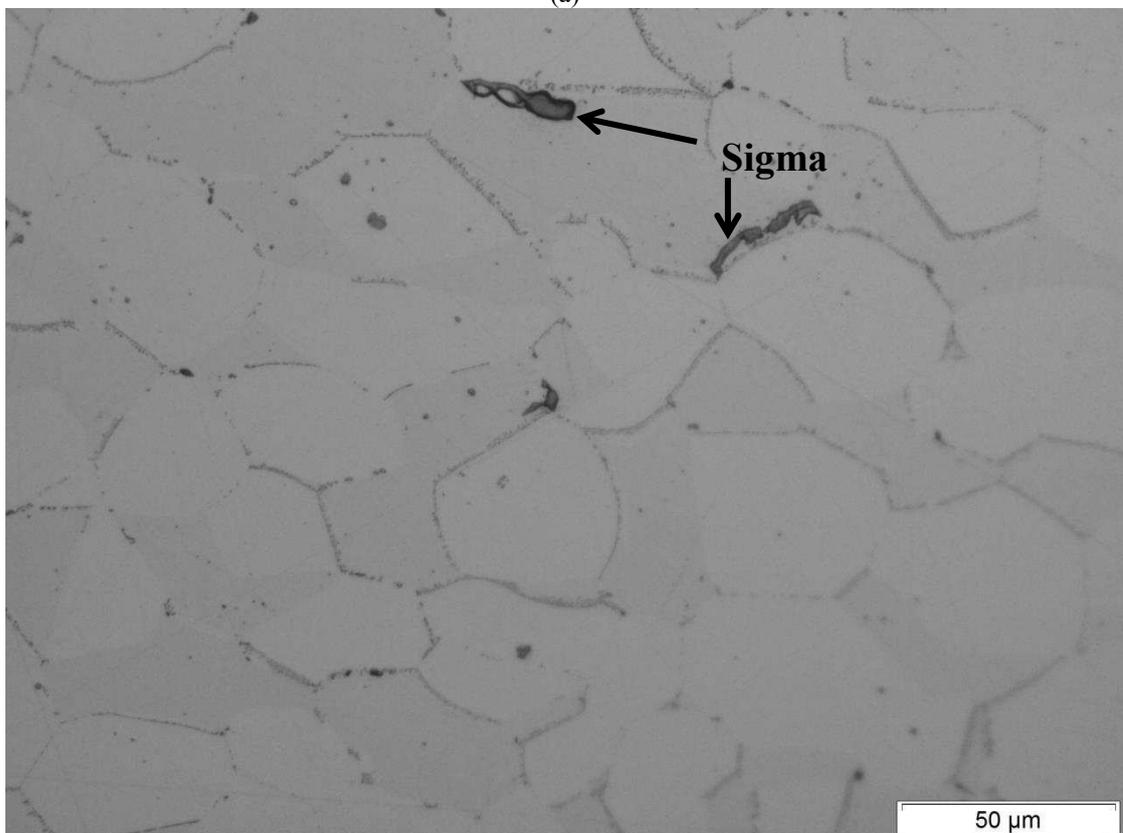
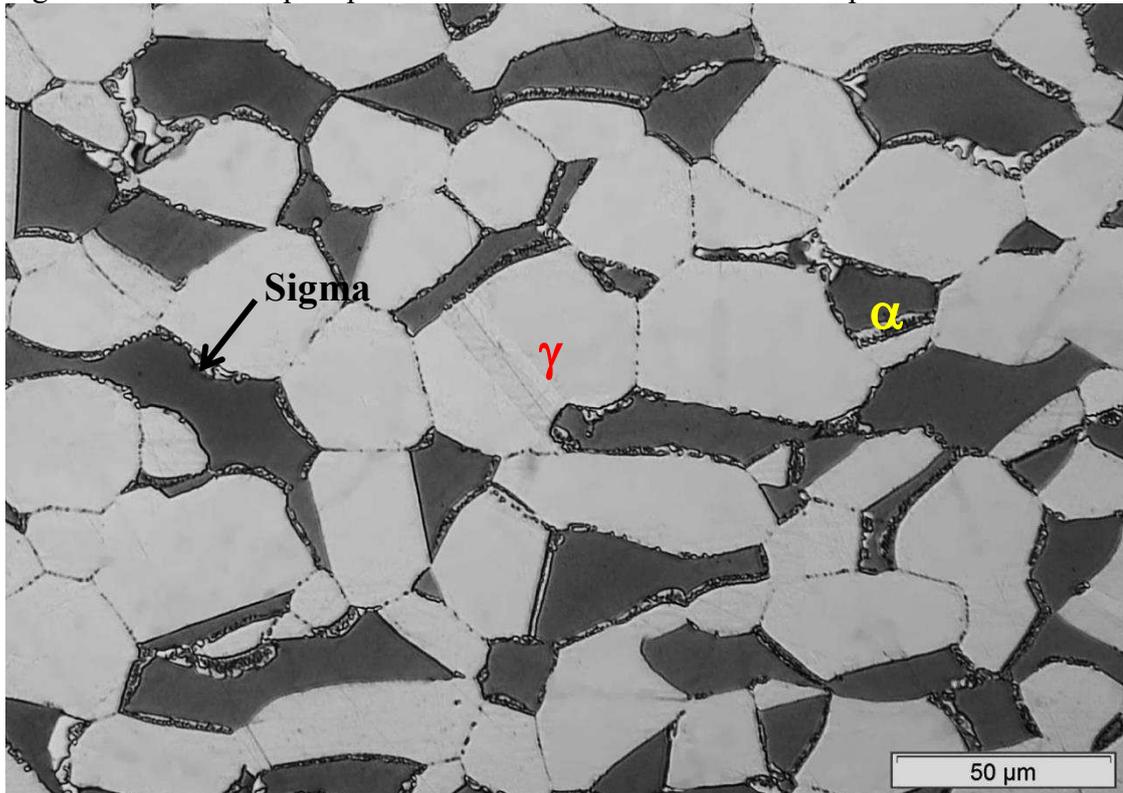


(b)

Fonte: Autor.

Legenda: (a) ferrita (cinza escuro), austenita (cinza clara) e fase intermetálica (branca). Ataque Beraha modificado. (b) fases intermetálicas (escura) e matriz (sem ataque). Ataque eletrolítico KOH.

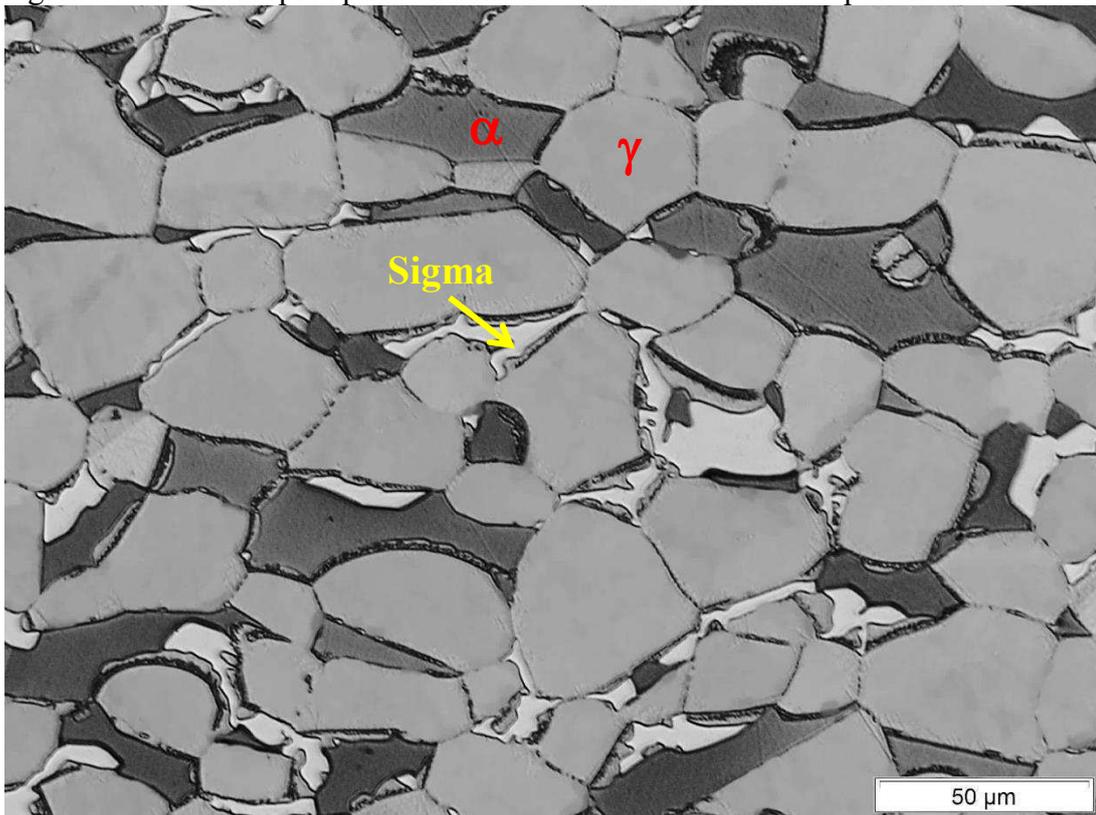
Figura 29 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 2 horas.



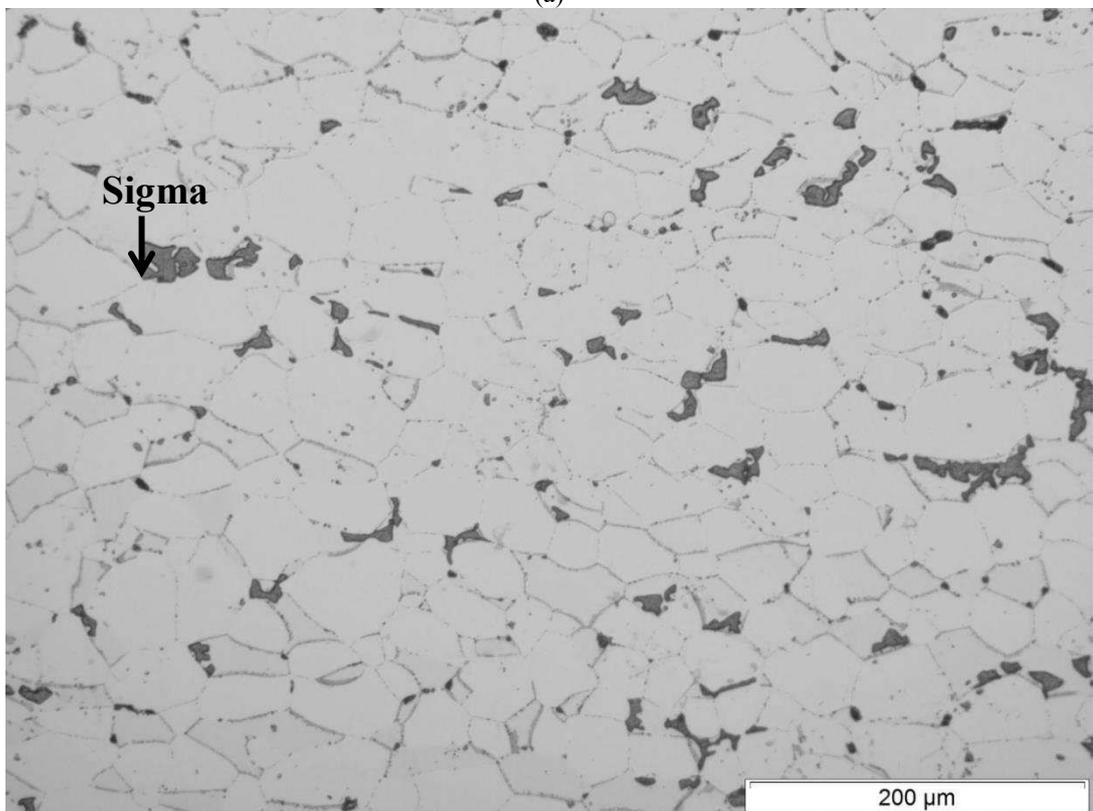
Fonte: Autor

Legenda: (a) ferrita (cinza escuro), austenita (cinza clara) e fase intermetálica (branca). Ataque Beraha modificado. (b) fases intermetálicas (escura) e matriz (sem ataque). Ataque eletrolítico KOH.

Figura 30 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 12 horas.



(a)

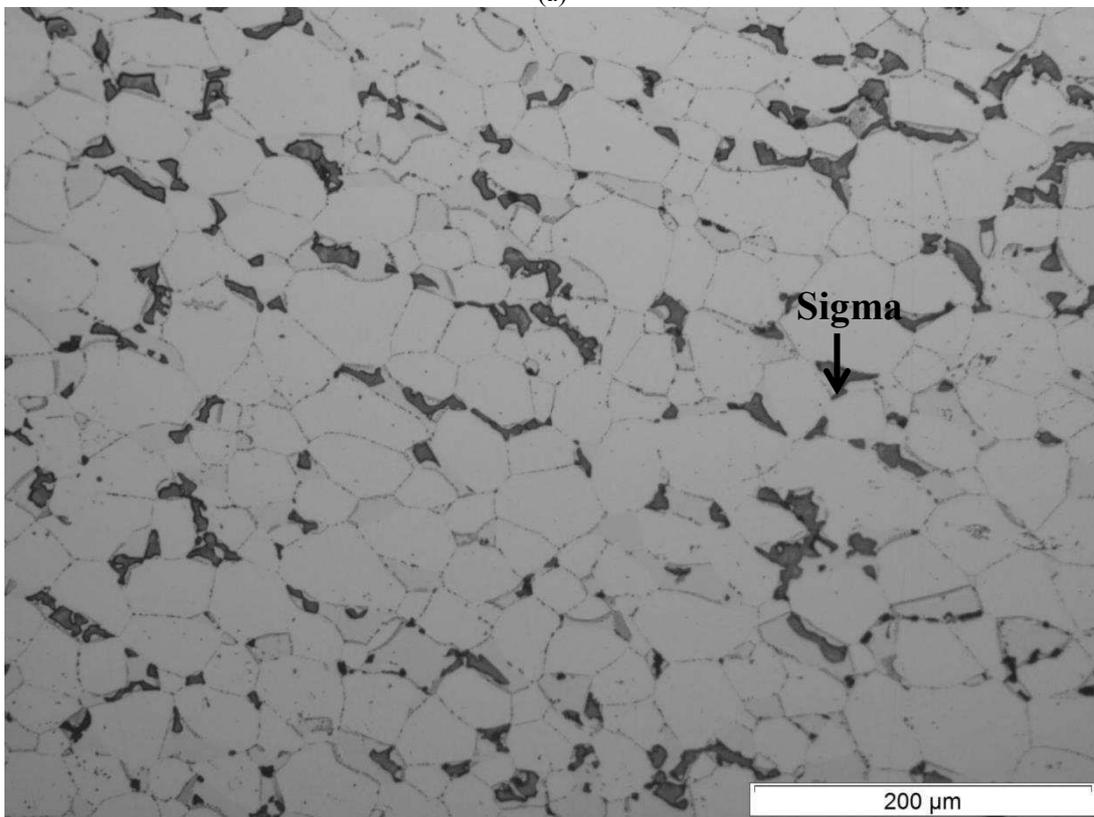
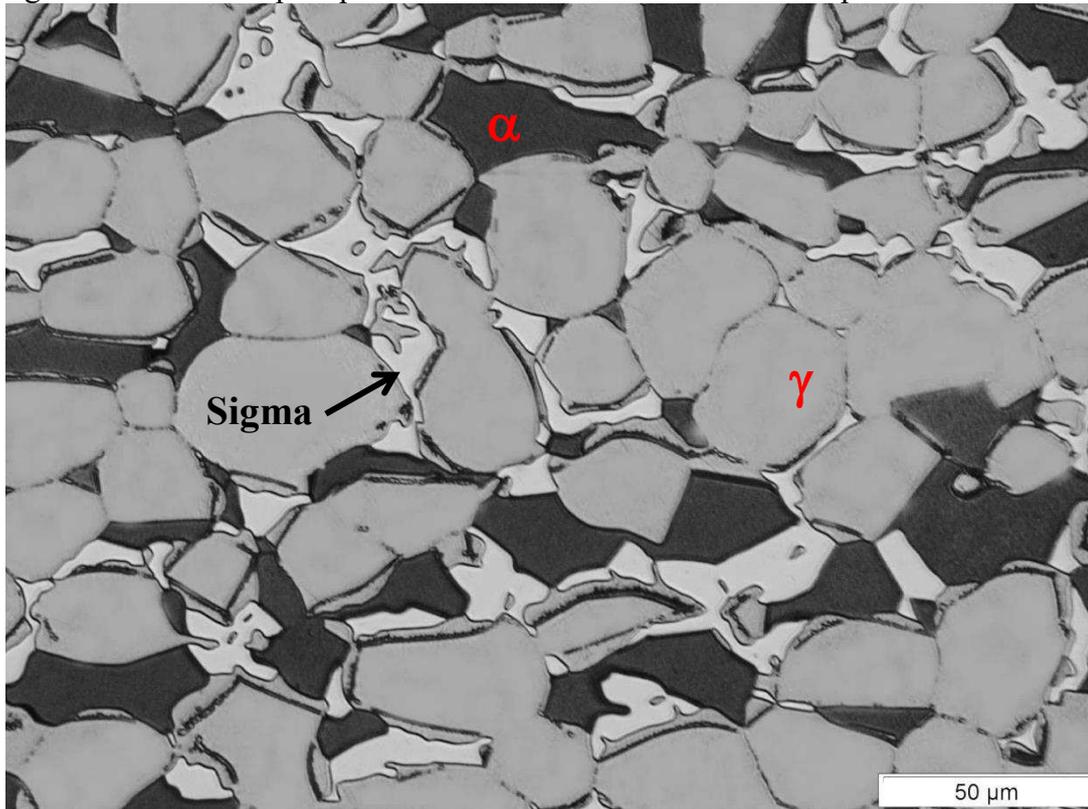


(b)

Fonte: Autor.

Legenda: (a) ferrita (cinza escuro), austenita (cinza clara) e fase intermetálica (branca). Ataque Beraha modificado. (b) fases intermetálicas (escura) e matriz (sem ataque). Ataque eletrolítico KOH.

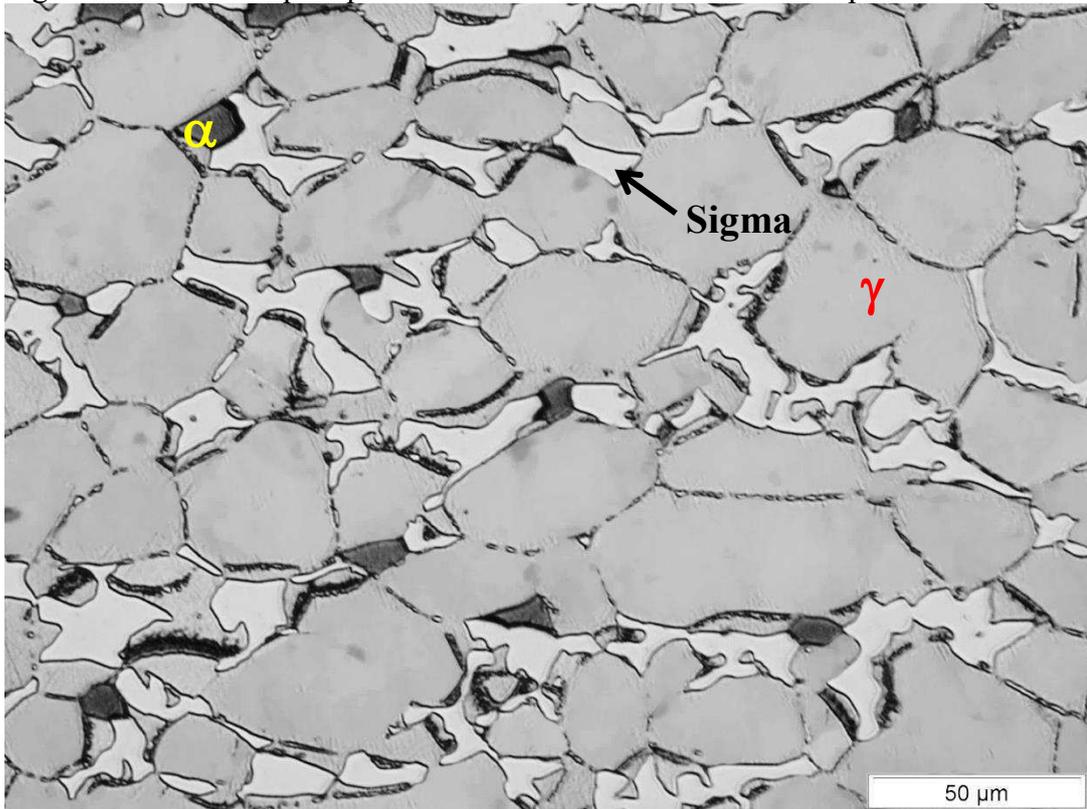
Figura 31 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 24 horas.



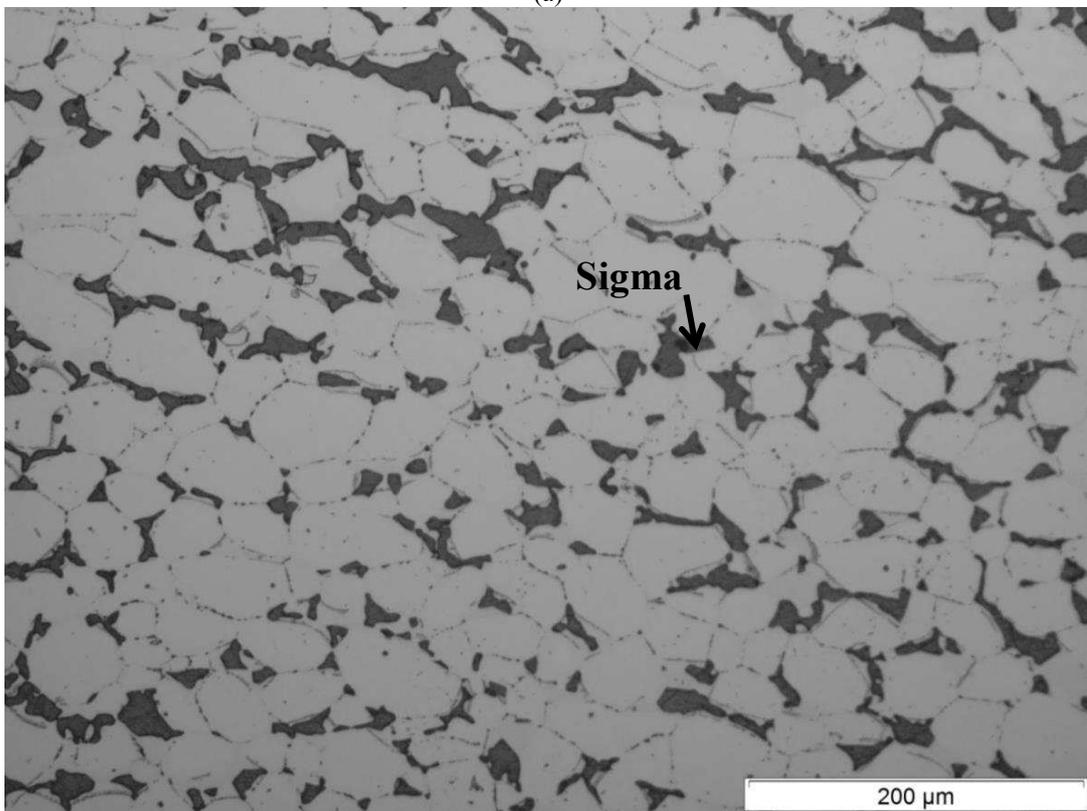
Fonte: Autor.

Legenda: (a) ferrita (cinza escuro), austenita (cinza clara) e fase intermetálica (branca). Ataque Beraha modificado. (b) fases intermetálicas (escura) e matriz (sem ataque). Ataque eletrolítico KOH.

Figura 32 – Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 120 horas.



(a)

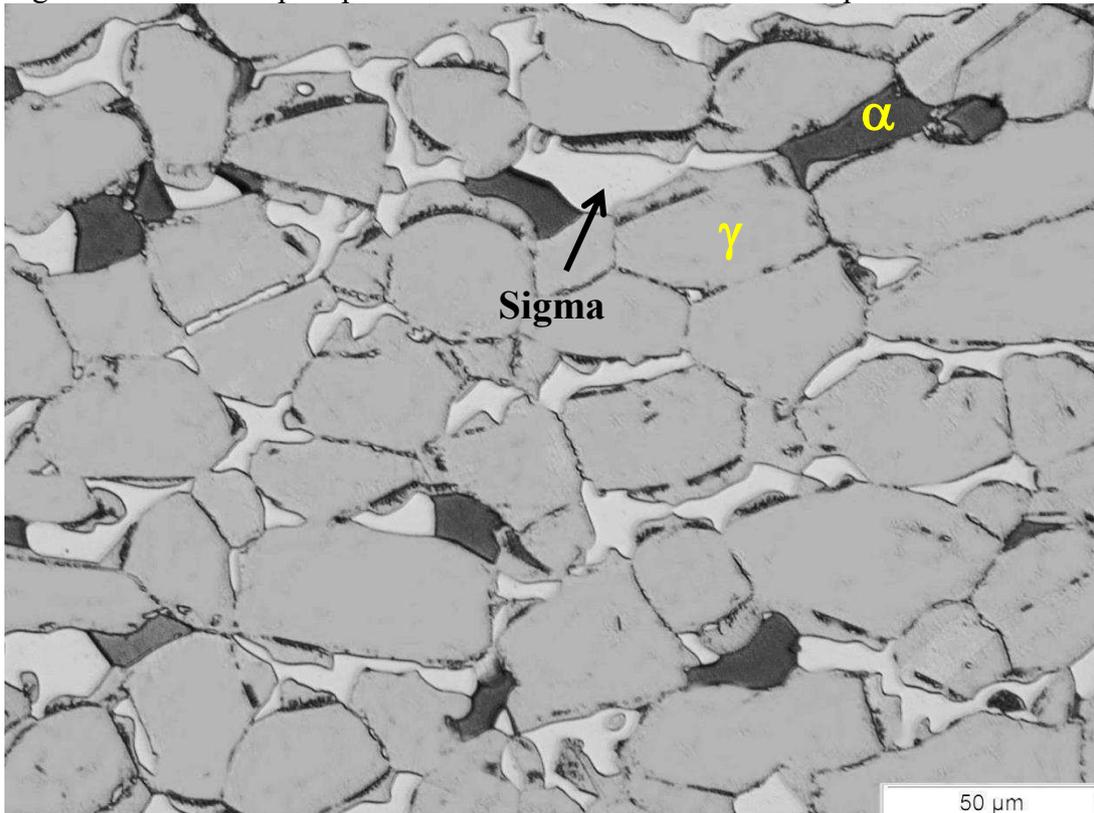


(b)

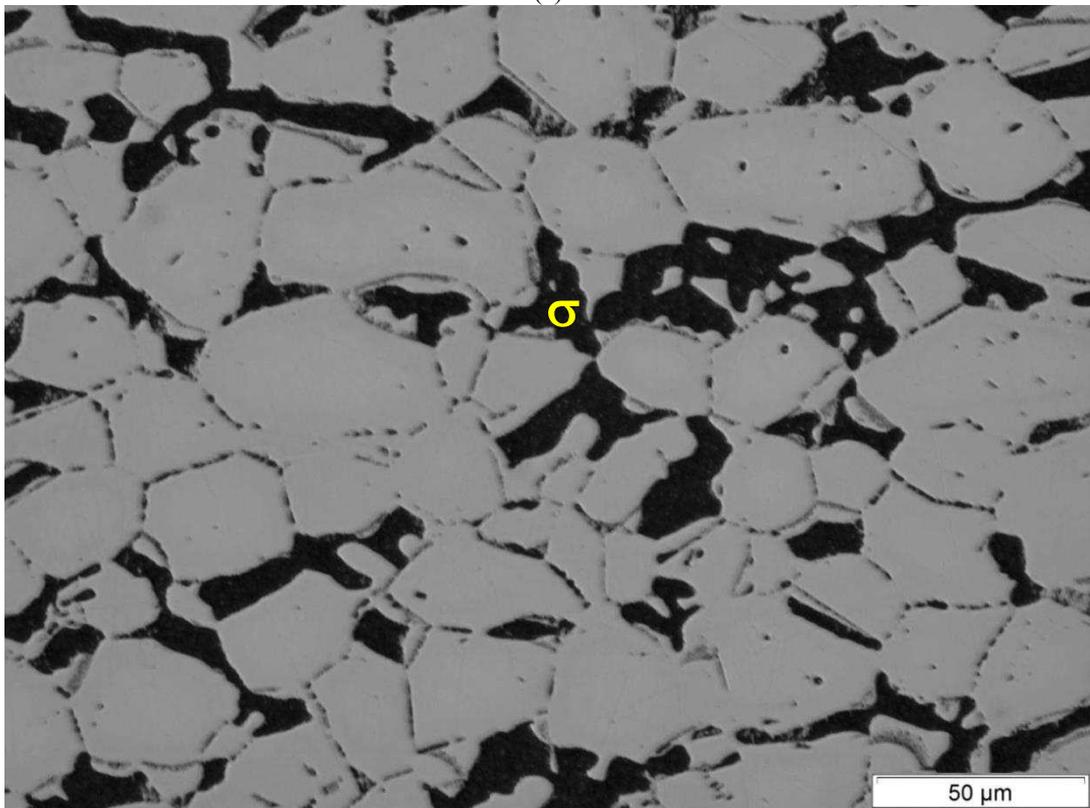
Fonte: Autor.

Legenda: (a) ferrita (cinza escuro), austenita (cinza clara) e fase intermetálica (branca). Ataque Beraha modificado. (b) fases intermetálicas (escura) e matriz (sem ataque). Ataque eletrolítico KOH.

Figura 33 - Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 240 horas.



(a)

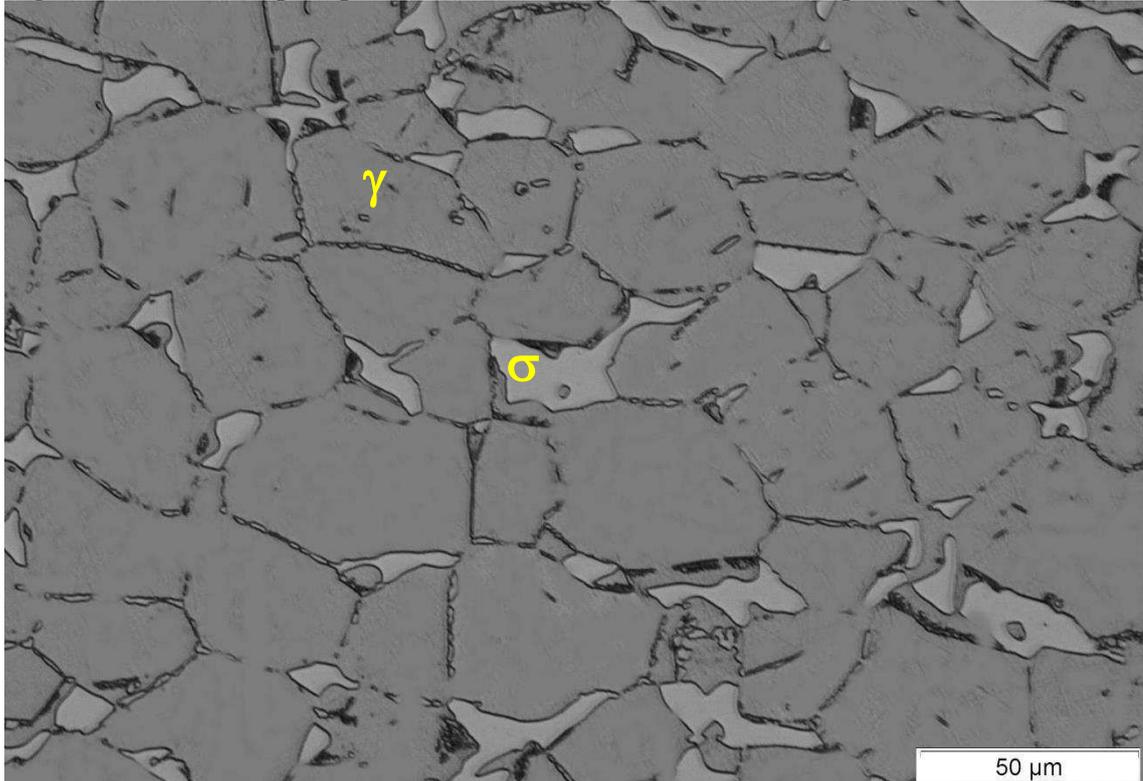


(b)

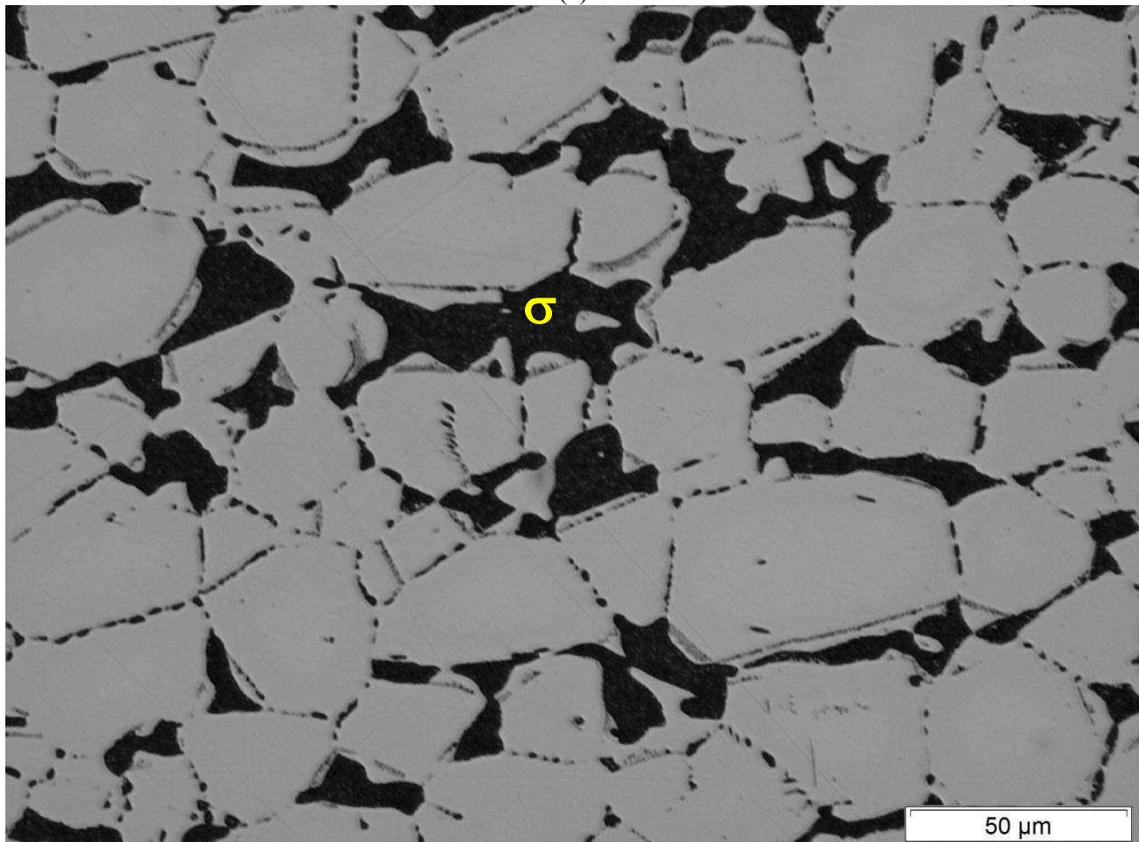
Fonte: Autor.

Legenda: (a) ferrita (cinza escuro), austenita (cinza clara) e fase intermetálica (branca). Ataque Beraha modificado. (b) fases intermetálicas (escura) e matriz (sem ataque). Ataque eletrolítico KOH.

Figura 34 - Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 504 horas.



(a)

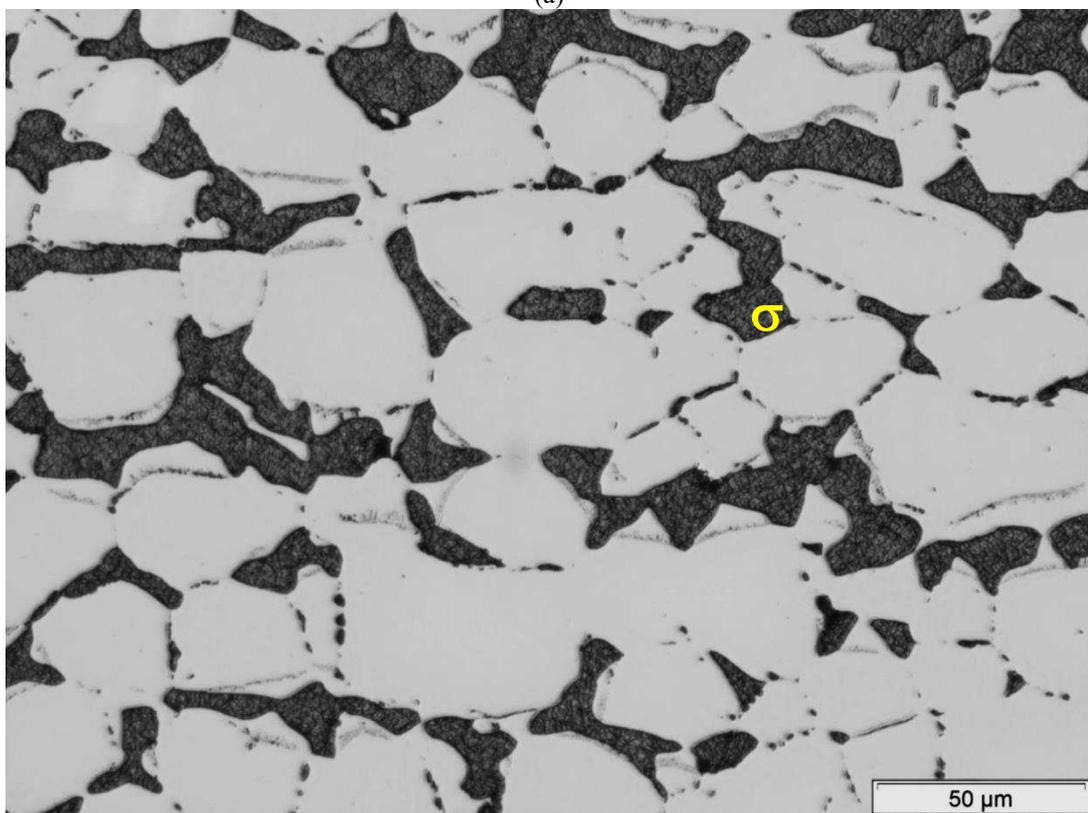
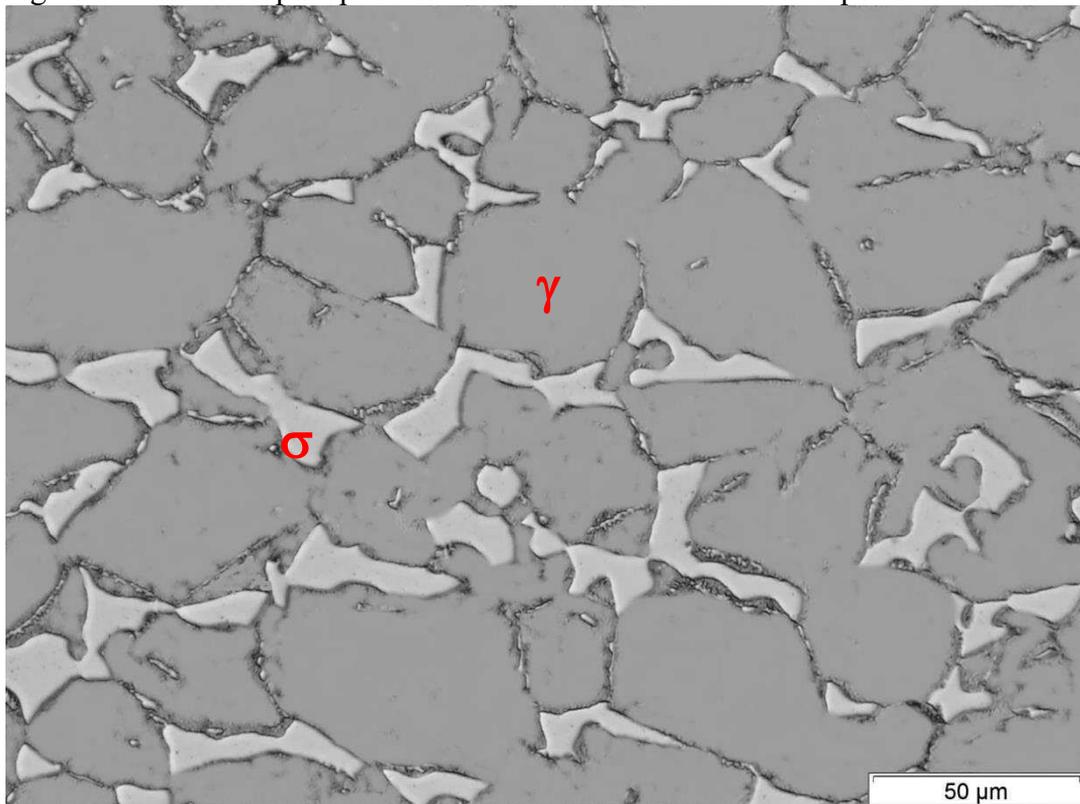


(b)

Fonte: Autor.

Legenda: (a) austenita (cinza clara) e fase intermetálica (branca). Ataque Beraha modificado. (b) fases intermetálicas (escura) e matriz (sem ataque). Ataque eletrolítico KOH.

Figura 35 - Microscopia óptica da amostra envelhecida a 940 °C por 1.008 horas.



Fonte: Autor.

Legenda: (a) austenita (cinza clara) e fase intermetálica (branca). Ataque Beraha modificado. (b) fases intermetálicas (escura) e matriz (sem ataque). Ataque eletrolítico KOH.

## 4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

A partir da análise por EDS da amostra solubilizada a 1.120 °C por 96 horas, conforme descrito no item 3.5.2, foram obtidas as composições das fases ferrita e austenita apresentadas na Tabela 7. Nota-se os maiores teores de Cr e Mo na ferrita e de Ni na austenita.

Tabela 7 – Composição das fases, ferrita e austenita, após solubilização a 1.120 °C por 96 horas, obtidas via análise de energia dispersiva (EDS).

(% em massa)	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
<b>Ferrita</b>	25,3±0,1	3,96±0,08	4,6±0,1	1,68±0,08	0,51±0,03	Bal.
<b>Austenita</b>	22,1±0,2	6,3±0,1	2,9±0,1	1,76±0,08	0,45±0,04	Bal.

Fonte: Autor.

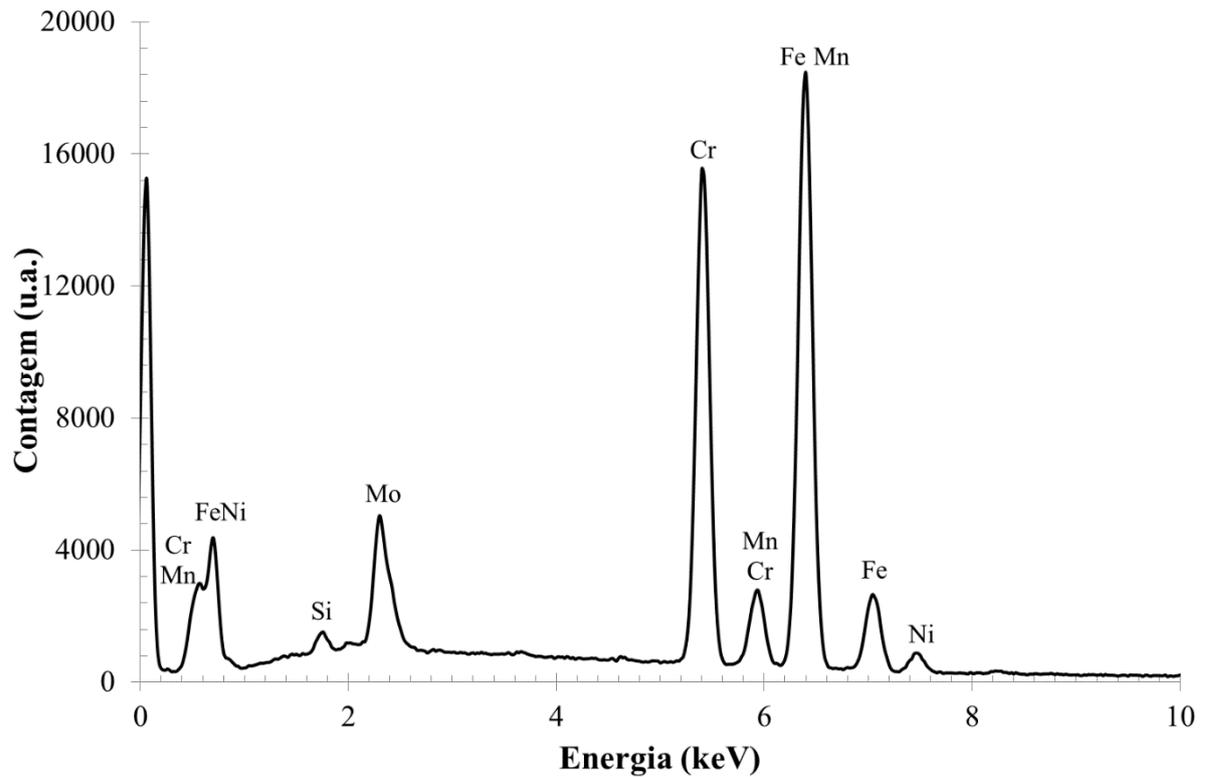
A Tabela 8 apresenta a composição química obtida a partir da análise por EDS da amostra envelhecida por 1.008 horas das fases sigma e austenita. Além disso, apresenta-se nas Figuras 36 e 37 o espectro de EDS característico de cada fase. Ressalta-se os maiores teores de Cr e Mo presentes na fase na fase sigma, e o empobrecimento nestes dois elementos na austenita, se comparadas as composições desta fase na condição solubilizada (Tabela 7) e envelhecida por 1.008 h (Tabela 8). Os teores de Ni, Mn e Si da austenita, no entanto, praticamente permanecem inalterados.

Tabela 8 – Composição das fases, sigma e austenita, após envelhecimento a 940 °C por 1.008 horas, obtidas via análise de energia dispersiva (EDS).

(% em massa)	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
<b>Sigma</b>	29,9±0,2	2,7±0,1	9,8±0,1	1,5±0,1	0,69±0,05	Bal.
<b>Austenita</b>	21,4±0,2	6,3±0,1	2,2±0,1	1,7±0,1	0,43±0,01	Bal.

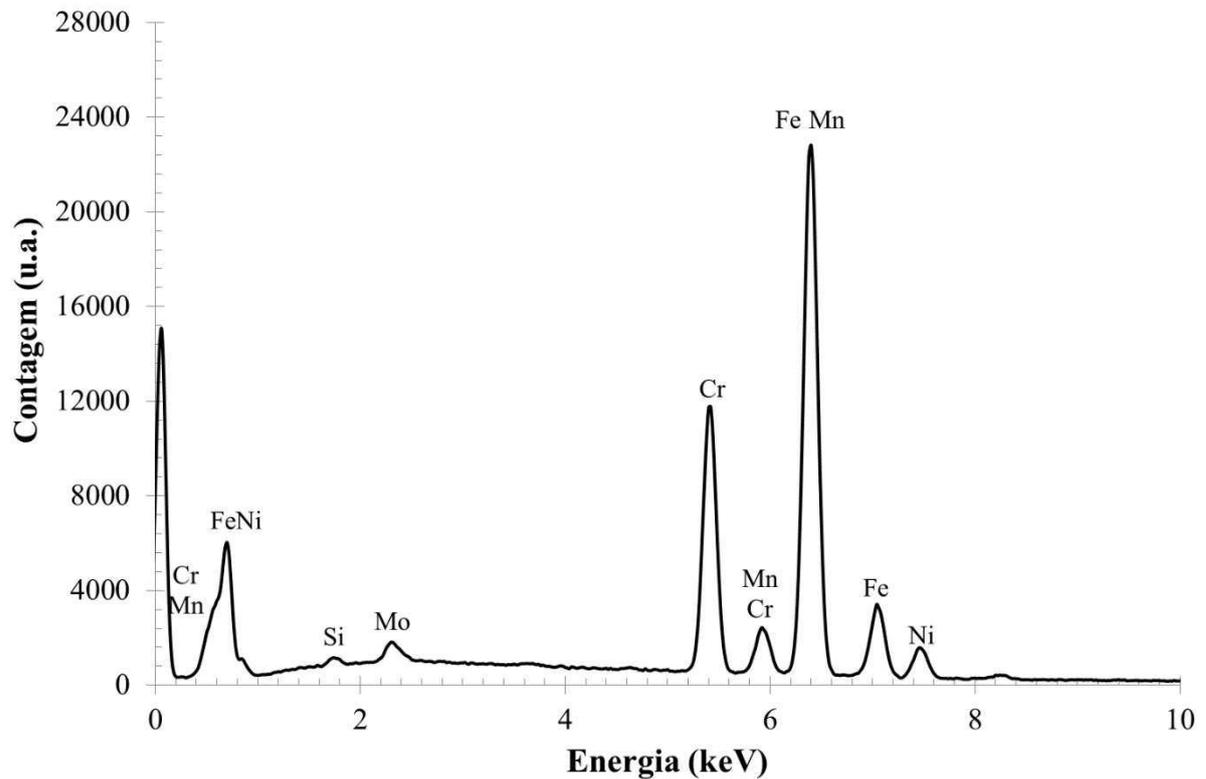
Fonte: Autor.

Figura 36 – Espectro de EDS da fase sigma na amostra envelhecida por 1008 horas a 940 °C.



Fonte: Autor.

Figura 37 - Espectro de EDS da fase austenita na amostra envelhecida por 1008 horas a 940 °C.



Fonte: Autor.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO QUANTITATIVA.

A partir da metodologia descrita no item 3.5.1 desta dissertação, foi obtida a fração volumétrica das fases, ferrita e austenita, na amostra solubilizada, e os valores seguem apresentados na Tabela 9. Nota-se que os valores obtidos por ambos os métodos não apresentam diferenças expressivas, desta maneira foi adotado como referência os valores obtidos por estereologia quantitativa para posterior discussão dos resultados, o mesmo método de quantificação utilizado para a medição de fase sigma.

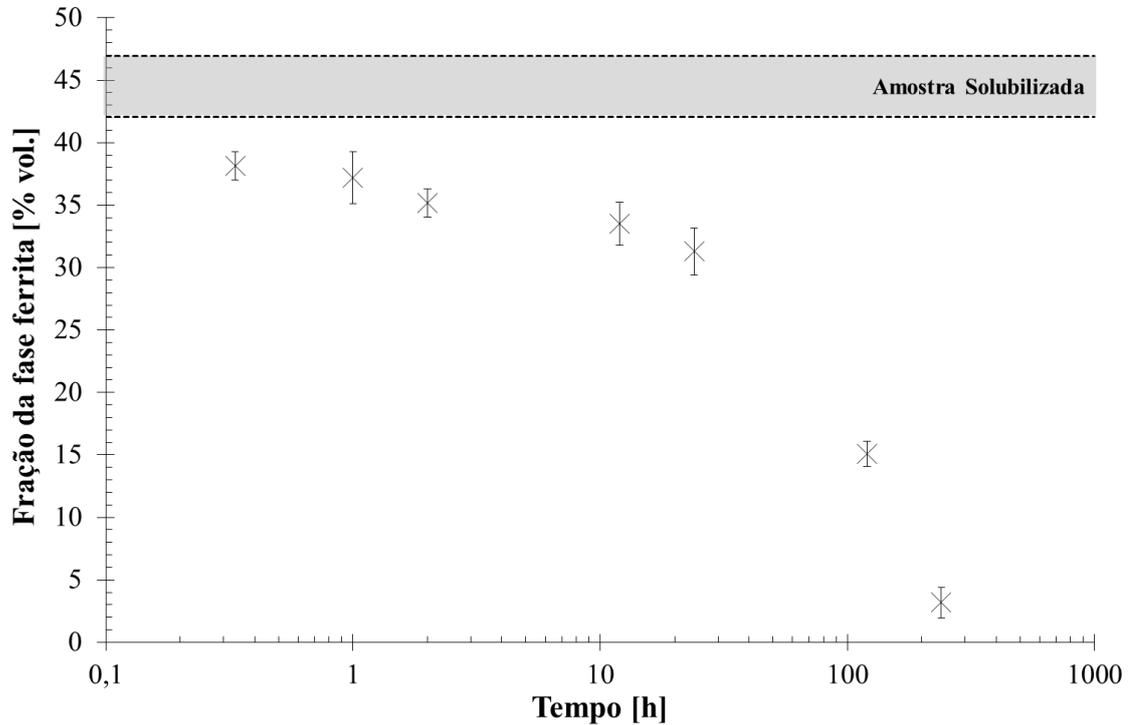
Tabela 9 – Análise quantitativa da amostra solubilizada.

	<b>Ferrita (%vol.)</b>	<b>Austenita (%vol.)</b>
<b>Ferritoscópio</b>	45 ± 2	55 ± 2
<b>Estereologia</b>	44 ± 2	56 ± 2

Fonte: Autor.

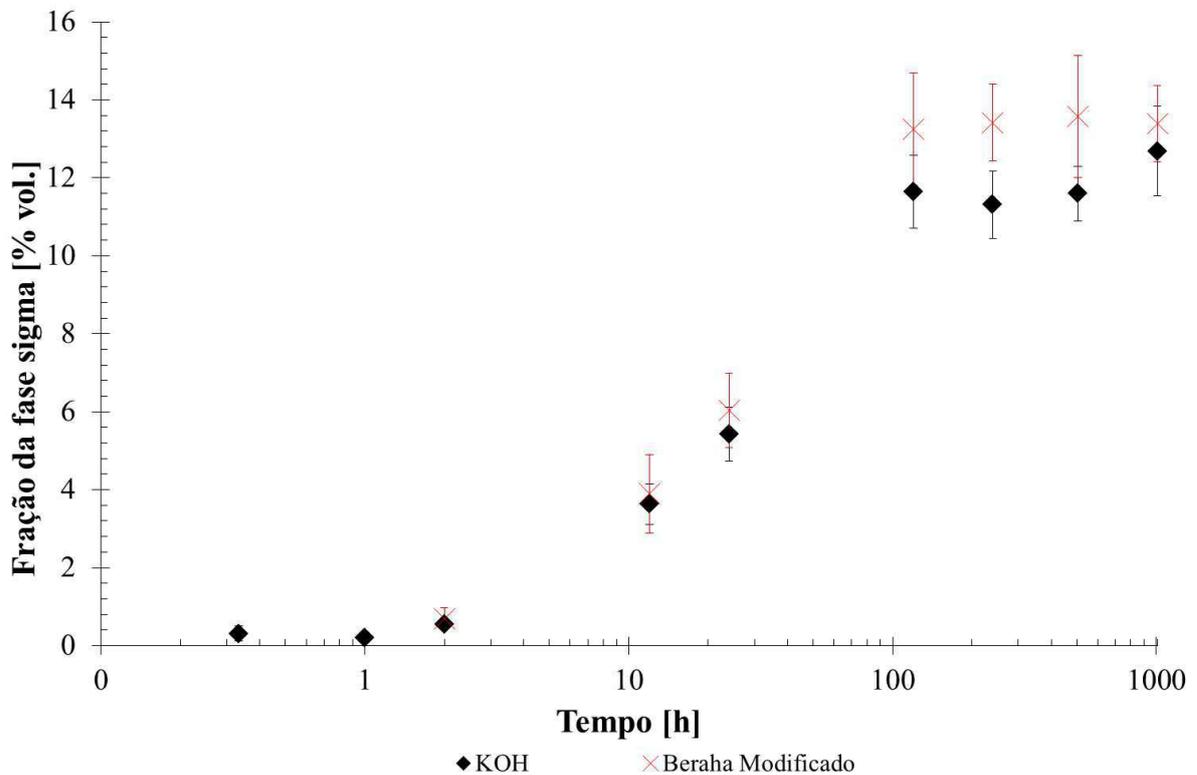
A fração das fases ferrita, austenita e sigma presente nas amostras envelhecidas a 940 °C segue apresentada da Figura 38 a 40. Nota-se na quantificação das amostras envelhecidas um aumento da fase sigma concomitante a diminuição da ferrita, conforme observado nas micrografias apresentadas previamente (Figura 27 a Figura 35), indicando que a formação desta fase intermetálica ocorre preferencialmente pelo consumo da fase  $\alpha$ . Observa-se que não houve grandes diferenças na fração de sigma obtida em decorrência dos diferentes ataques químicos realizados, Beraha modificado e KOH. Assim, foram adotados como referência, para posterior comparação com os resultados obtidos por simulação computacional, os valores obtidos via amostras atacada com reagente KOH. Na análise da fração da austenita, nota-se uma tendência de aumento no início do envelhecimento, manutenção entre 12 e 24 horas seguido de novo aumento até 504 h, e considerando o desvio padrão das medidas a fração de austenita não apresenta variações até 1.008 horas de envelhecimento.

Figura 38 – Fração volumétrica da fase ferrita em função do tempo de envelhecimento obtidas via estereologia quantitativa das amostras após ataque com reagente Beraha Modificado.



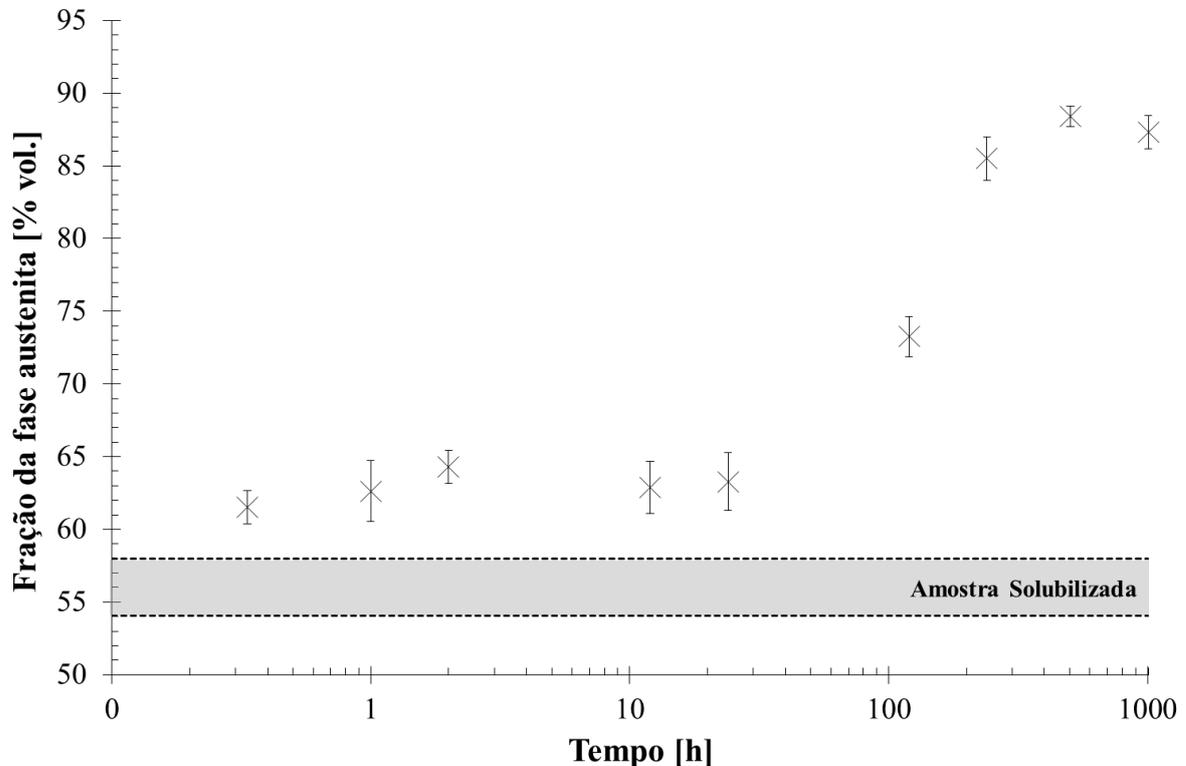
Fonte: Autor.

Figura 39 - Fração volumétrica da fase sigma em função do tempo de envelhecimento.



Fonte: Autor.

Figura 40 – Fração volumétrica da fase austenita em função do tempo de envelhecimento obtido conforme (9, considerando a quantificação da sigma obtida via amostras atacadas com KOH e ferrita com Beraha Modificado.



Fonte: Autor.

#### 4.4 SIMULAÇÃO DE EQUILÍBRIO VIA THERMOCALC®.

A partir das simulações de equilíbrio realizadas no software ThermoCalc® e a base de dados TCFE8, descrito previamente no item 3.2 desta metodologia, foram gerados os dados que serão apresentados a seguir.

Para facilitar a visualização dos dados de equilíbrio obtidos a partir da fração em massa das fases em função da temperatura, previamente apresentada na Figura 22 (a) e (b), foi gerada a Tabela 10 que apresenta as frações de equilíbrio das fases ferrita e austenita na temperatura de 1.120 °C e das fases ferrita, austenita e sigma na temperatura de 940 °C. Observa-se na Tabela 10 que na temperatura onde foi realizado o tratamento térmico de envelhecimento, 940 °C, a simulação de equilíbrio utilizando a composição química completa prevê a formação de 0,7% de nitreto, diferente da simulação com a composição química reduzida que não prevê a presença desta fase. As diferenças presentes entre as simulações de equilíbrio serão discutidas posteriormente no item 5.1 desta dissertação.

Tabela 10 – Frações de equilíbrio das fases austenita, ferrita e sigma.

Temperatura e composição utilizada para simulação	Ferrita [%]	Austenita [%]	Sigma [%]	Nitreto [%]
<b>1.120 °C</b> Fe - 22,07%Cr - 5,68%Ni - 3,20%Mo- 1,38%Mn - 0,17%N - 0,017%C - 0,34%Si - 0,15%Cu - 0,13%V	50	50	-	-
<b>1.120 °C</b> Fe - 22,07%Cr - 5,68%Ni - 3,20%Mo-0,17%N	54,9	45,1	-	-
<b>940 °C</b> Fe - 22,07%Cr - 5,68%Ni - 3,20%Mo- 1,38%Mn - 0,17%N - 0,017%C - 0,34%Si - 0,15%Cu - 0,13%V	27,9	65,1	6,3	0,7
<b>940 °C</b> Fe - 22,07%Cr - 5,68%Ni - 3,20%Mo-0,17%N	8,2	77,6	14,2	-

Fonte: Autor.

Legenda: Dados obtidos via simulação de equilíbrio com o auxílio do software ThermoCalc<sup>®</sup> e a base de dados TCFE8.

Além das frações de equilíbrio, foram determinadas também via simulação no ThermoCalc<sup>®</sup> as composições das fases nas temperaturas de 1.120 e 940 °C, os dados para cada fase seguem apresentados da Tabela 11 a Tabela 14 . Na comparação das % em massa dos elementos, em relação ao uso da composição completa ou reduzida na simulação, a maior diferença observada foi de 1,7 pontos percentuais (Mo na fase sigma, Tabela 13), o que não deve inviabilizar o uso da composição química reduzida para simulação no software DICTRA<sup>®</sup>.

Tabela 11 – Composição de equilíbrio para a fase austenita.

Austenita (% em massa)	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	V	Fe
<b>1.120 °C</b> Composição Completa	20,23	7,02	2,53	1,57	0,30	0,03	0,31	0,18	0,12	Bal.
<b>1.120 °C</b> Composição Reduzida	20,44	7,92	2,44	-	0,33	-	-	-	-	Bal.
<b>940 °C</b> Composição Completa	19,15	6,99	2,27	1,58	0,13	0,02	0,35	0,19	0,03	Bal.
<b>940 °C</b> Composição Reduzida	20,05	6,47	2,01	-	0,22	-	-	-	-	Bal.

Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo realizado no software ThermoCalc<sup>®</sup> com a base de dados TCFE8, nas temperaturas de 1.120 °C e 940 °C.

Tabela 12 - Composição de equilíbrio para a fase ferrita.

<b>Ferrita</b> (% em massa)	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Mn</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Fe</b>
<b>1.120 °C</b> Composição Completa	23,93	4,33	3,87	1,12	0,04	0,006	0,37	0,12	0,14	Bal.
<b>1.120 °C</b> Composição Reduzida	23,40	4,52	3,82	-	0,04	-	-	-	-	Bal.
<b>940 °C</b> Composição Completa	25,48	3,48	3,53	1,07	0,01	0,004	0,39	0,09	0,05	Bal.
<b>940 °C</b> Composição Reduzida	24,73	3,48	3,23	-	0,01	-	-	-	-	Bal.

Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via ThermoCalc® com a base de dados TCFE8, nas temperaturas de 1.120 °C e 940 °C.

Tabela 13 - Composição de equilíbrio para a fase sigma calculada via ThermoCalc® com a base de dados TCFE8, nas temperaturas de 1.120°C e 940 °C.

<b>Sigma</b> (% em massa)	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Mn</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Fe</b>
<b>940 °C</b> Composição Completa	31,14	2,55	11,33	0,87	0	0	0,006	0	0,03	Bal.
<b>940 °C</b> Composição Reduzida	31,54	2,67	9,67	-	0	-	-	-	-	Bal.

Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via ThermoCalc® com a base de dados TCFE8, nas temperaturas de 1.120 °C e 940 °C.

Tabela 14 - Composição de equilíbrio para nitreto calculada via ThermoCalc® com a base de dados TCFE8, na temperatura de 940 °C. Na simulação com a fração reduzida não é observada a presença de nitretos.

<b>Nitreto</b> (% em massa)	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Mn</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Cu</b>	<b>V</b>	<b>Fe</b>
<b>940 °C</b> Composição Completa	71,37	0,05	3,46	0,22	11,10	0	0	0	12,33	Bal.

Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via ThermoCalc® com a base de dados TCFE8, nas temperaturas de 1.120 °C e 940 °C.

#### 4.5 SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA FASE $\sigma$ VIA DICTRA®.

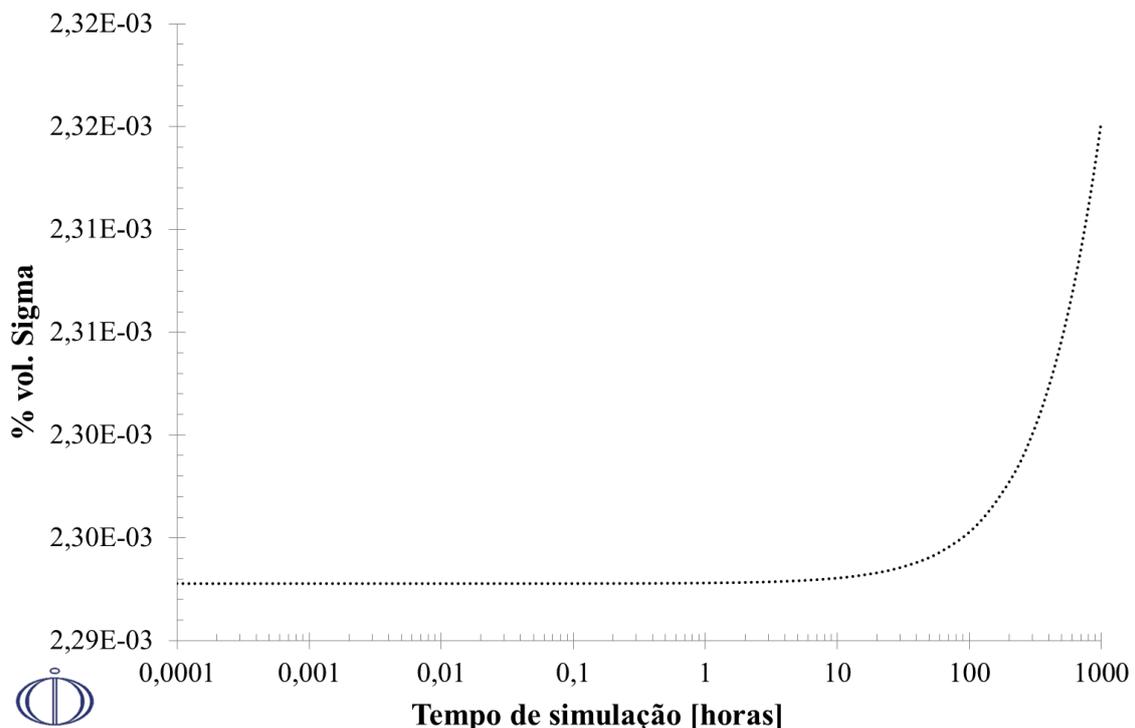
Os itens subsequentes apresentam os perfis de Cr, Mo Ni, e N em função do comprimento do modelo adotado para simulação no software DICTRA®, além da fração de fase sigma formada e a fração da ferrita remanescente em função do tempo de simulação, para cada modelo simulado e previamente descrito no item 3.6 desta dissertação.

#### 4.5.1 Modelo 1 ( $\alpha$ - $\sigma$ inativa)

Após a simulação do Modelo 1 foi obtido a porcentagem volumétrica das fases ferrita e sigma em função do tempo de simulação, apresentadas nas Figuras 41 e 42, respectivamente. O perfil da fase sigma mostra uma tendência de crescimento entre 100 e 1.000 horas de simulação, contudo, se observado a escala nota-se que o aumento é incipiente frente a porcentagem volumétrica de ferrita observada na Figura 42. O tempo necessário para formação da fase sigma observado para este modelo foi de  $0,25 \cdot 10^{-7}$  segundos, a largura inicial da mesma foi de 1 nm e no fim de 1.000 horas de simulação a fase sigma apresentou a mesma largura de 1 nm, indicando que houve potencial para surgimento da fase intermetálica, contudo, não houve potencial para crescimento. Por este motivo, não serão apresentados os perfis de composição de fase sigma, já que a simulação pelo Modelo 1 não foi capaz de prever a cinética de formação desta fase.

O modelo consumiu aproximadamente 50 minutos de processamento de um computador com processador do tipo Intel(R) Core(TM) i7-4770 CPU @ 3.40 GHz 3.40 GHz, e 8 núcleos, apesar da simulação em DICTRA ocupar apenas um dos núcleos de processamento, dada a arquitetura do software.

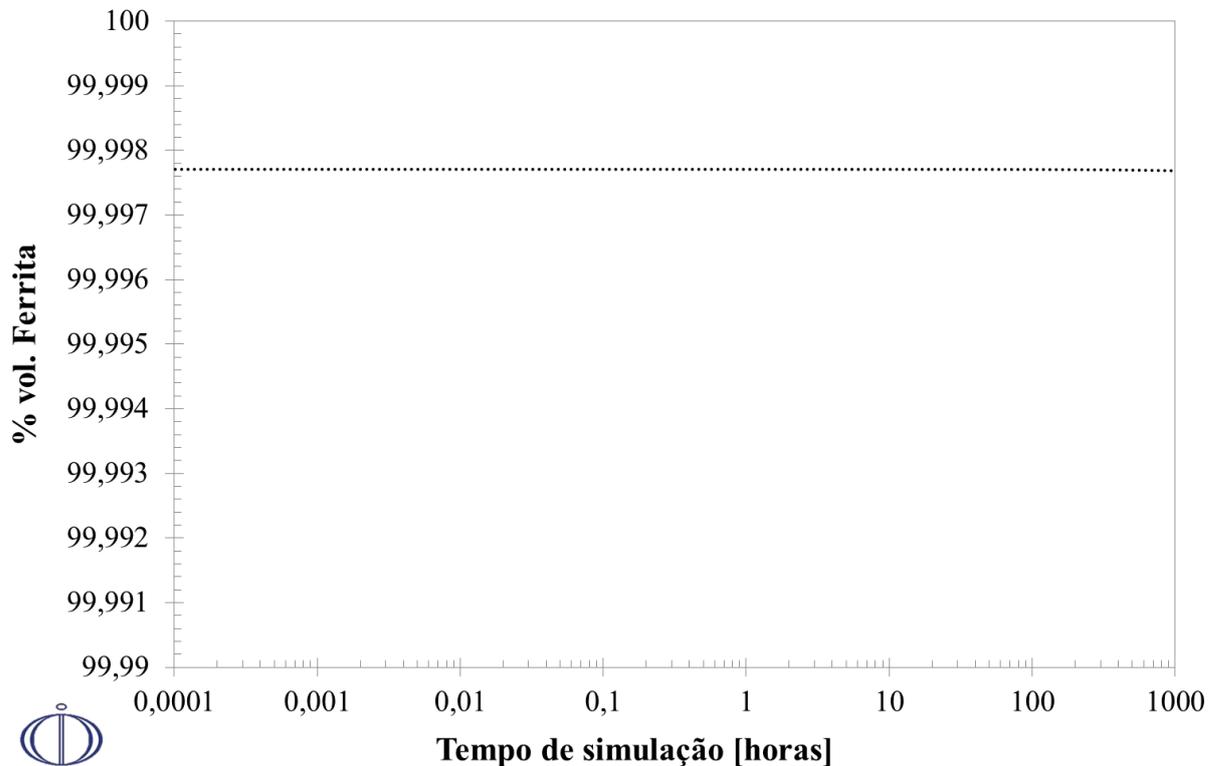
Figura 41 – Porcentagem volumétrica da fase sigma após diferentes tempos de simulação a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA® usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 1.

Figura 42 - Porcentagem volumétrica da fase ferrita após diferentes tempos de simulação a 940 °C.



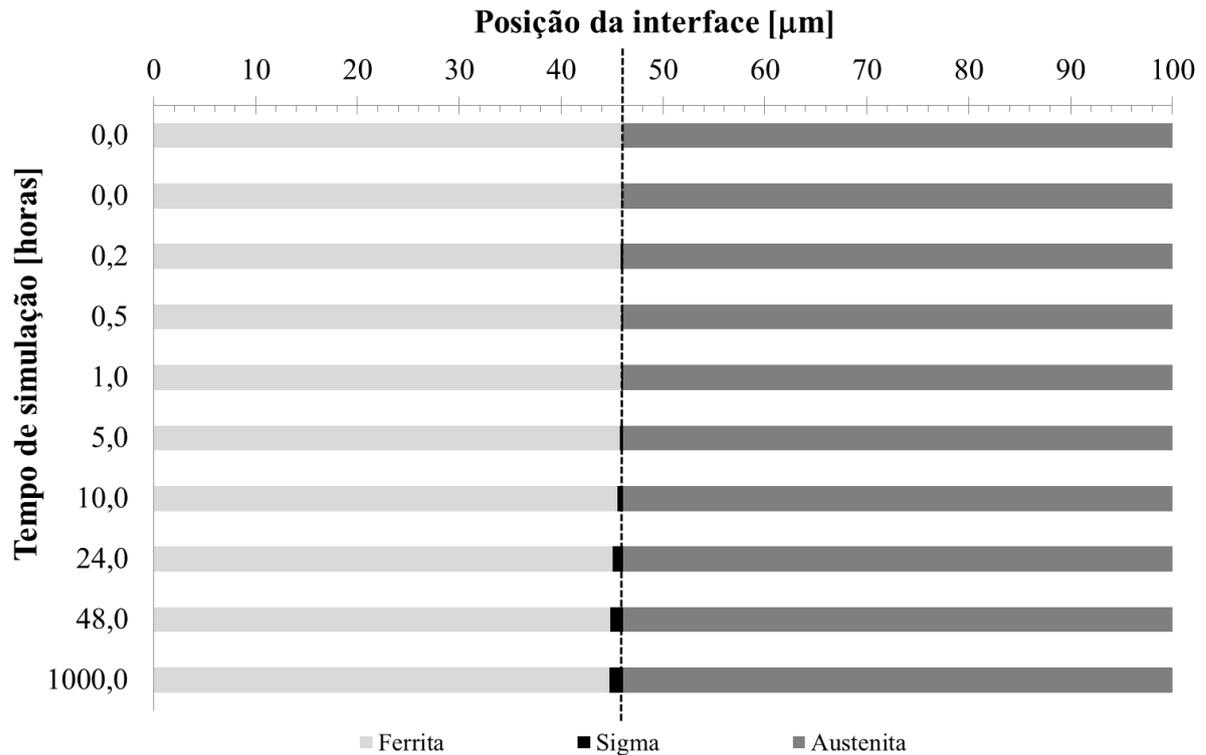
Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 1.

#### 4.5.2 Modelo 2 ( $\gamma$ - $\sigma$ inativa- $\alpha$ )

Após a simulação do modelo 2 (Figura 24) foi obtida a Figura 43, que apresenta a posição das interfaces ferrita/sigma e sigma/austenita em diferentes tempos de simulação. A linha tracejada representa a interface ferrita/austenita no tempo  $t=0$ . Nota-se o aumento da largura da fase sigma com a aumento do tempo de simulação, e observa-se que a interface  $\alpha/\sigma$  avança mais para esquerda do que a interface  $\sigma/\gamma$  para direita, indicando a formação preferencial da fase sigma pelo consumo da ferrita.

Figura 43 – Posição das interfaces em diferentes tempos de simulação.

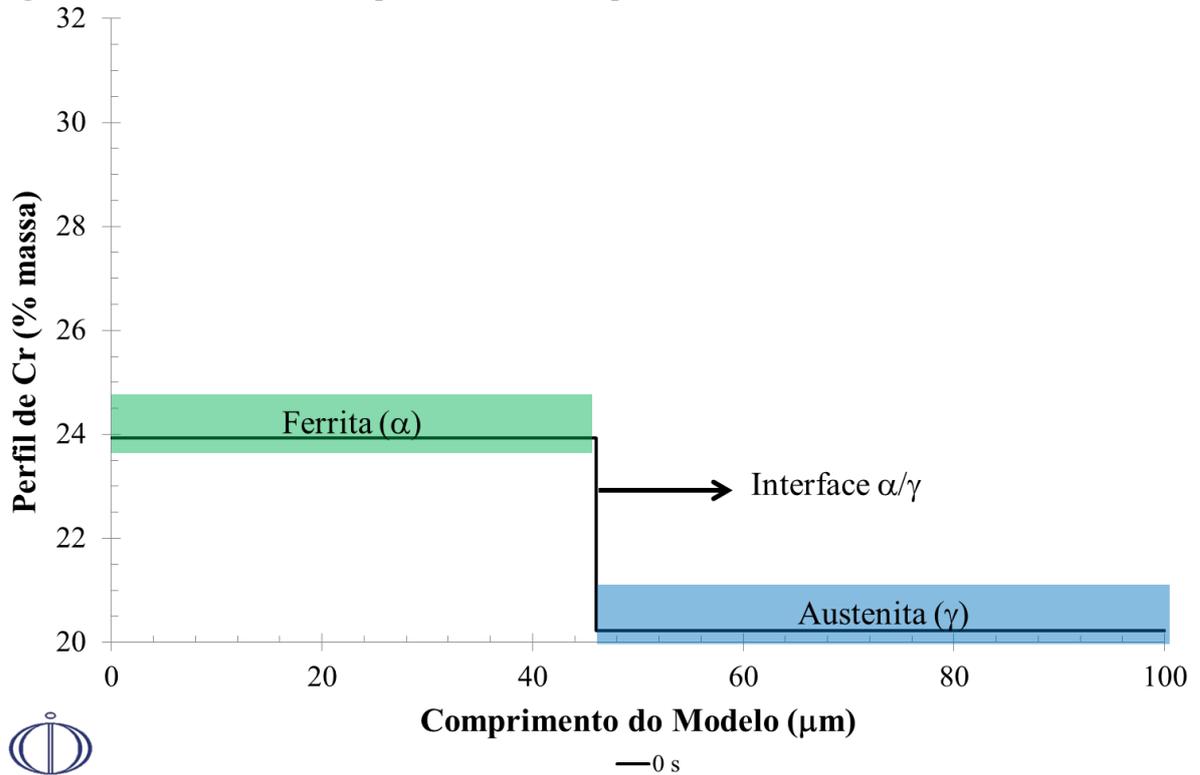


Fonte: Autor.

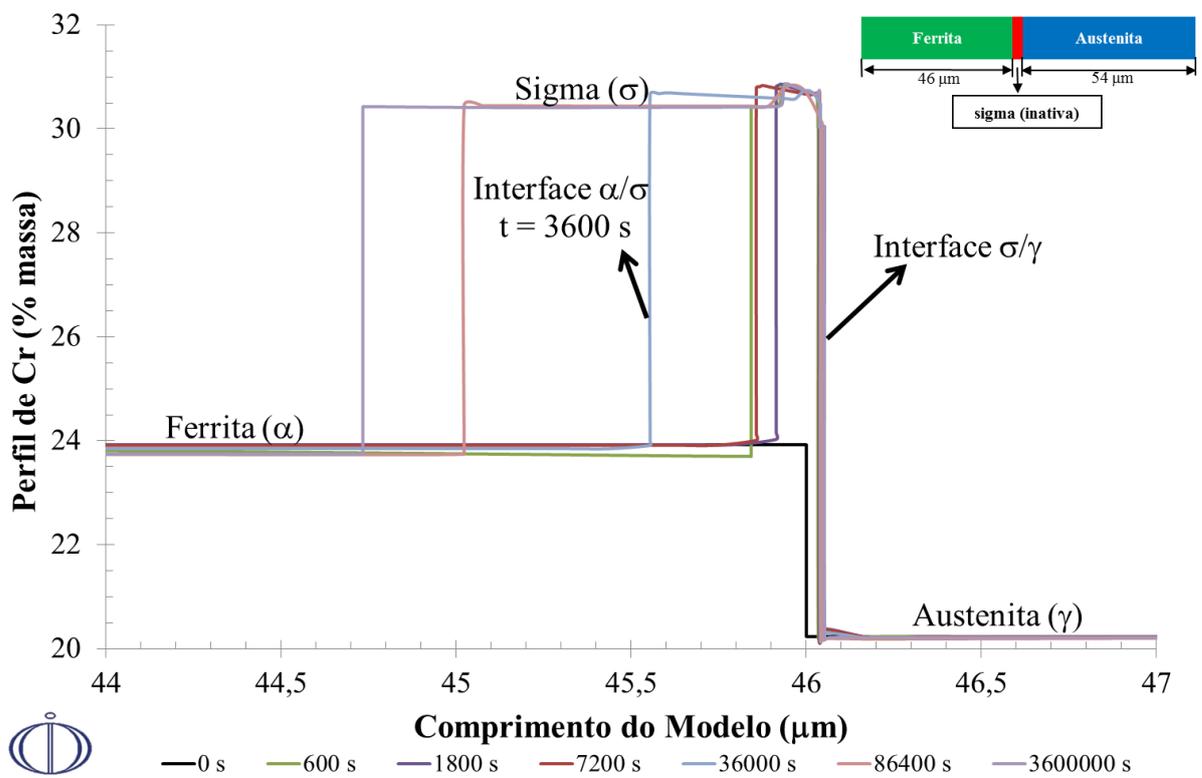
Legenda: Cálculo via DICTRA® usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 2.

Foram obtidos os perfis de composição em função do comprimento do modelo simulado. A Figura 44 (a) apresenta o perfil de Cr para um tempo de simulação  $t=0$ , e numa análise da esquerda para direita nota-se no primeiro patamar horizontal o perfil de composição ao longo da fase ferrita, a linha vertical representa a interface  $\alpha/\gamma$  e por fim o segundo patamar horizontal representa o perfil de Cr ao longo da austenita. A medida que a simulação prossegue e a fase sigma inicia seu crescimento, nota-se a formação de duas novas interfaces,  $\alpha/\sigma$  e  $\sigma/\gamma$ , representadas pelas duas linhas verticais observadas na Figura 44 (b).

Figura 44 - Perfil de cromo após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.



(a)



(b)

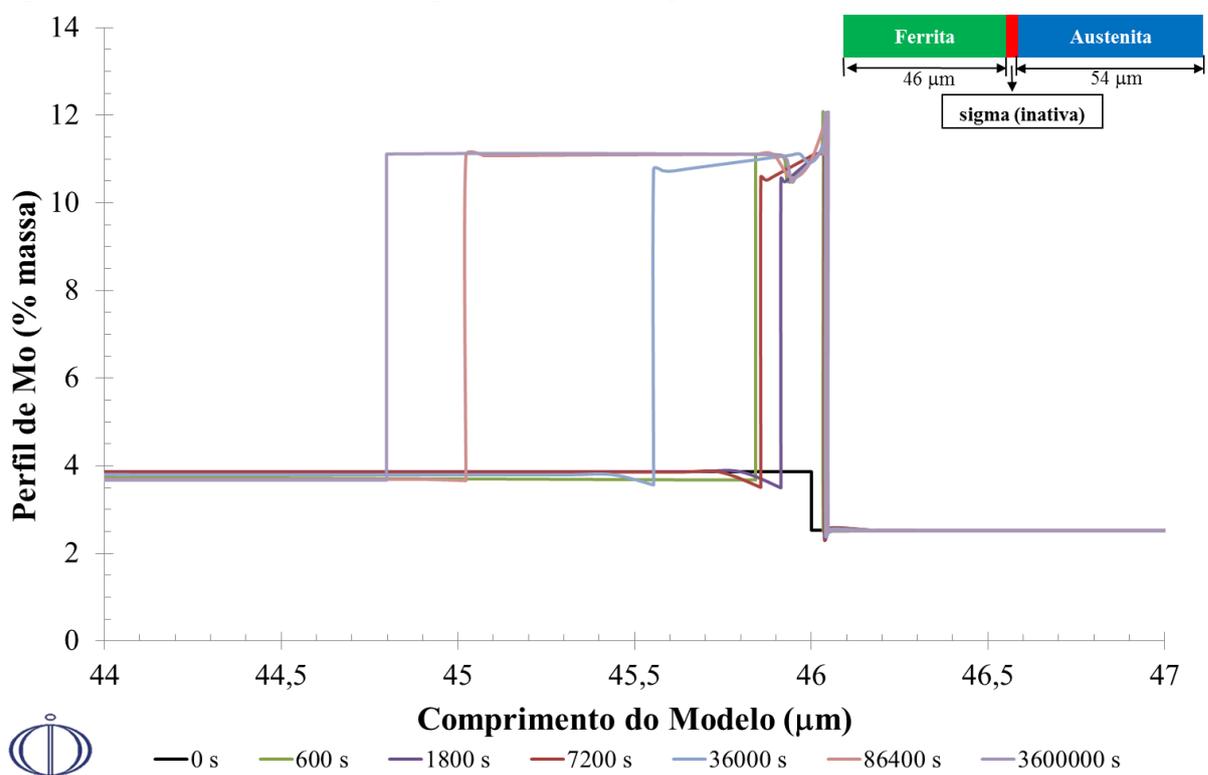
Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 2. Tempo em segundos.

Na avaliação do perfil de Cr em função do comprimento do modelo, Figura 44, nota-se que com base no perfil para curva  $t=0$  a fase  $\sigma$  avança preferencialmente em direção a  $\alpha$ , uma vez que a interface  $\alpha/\sigma$  se desloca para esquerda em distâncias maiores que a interface  $\alpha/\gamma$  para direita num mesmo tempo simulado.

O comportamento observado para o perfil de Mo, apresentado na Figura 45, é semelhante ao observado para o Cr, um avanço maior da interface  $\alpha/\sigma$  a em direção a  $\alpha$ , contudo, nota-se um perfil de Mo mais acentuado na região da interface  $\alpha/\sigma$ , evidenciando o empobrecimento deste elemento na ferrita, na região da interface, causado em decorrência da formação da fase sigma. A partir de 86.400 s, contudo, nota-se a inexistência de gradiente de concentração na ferrita, mas seu empobrecimento com relação a composição inicial.

Figura 45 - Perfil de molibdênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.

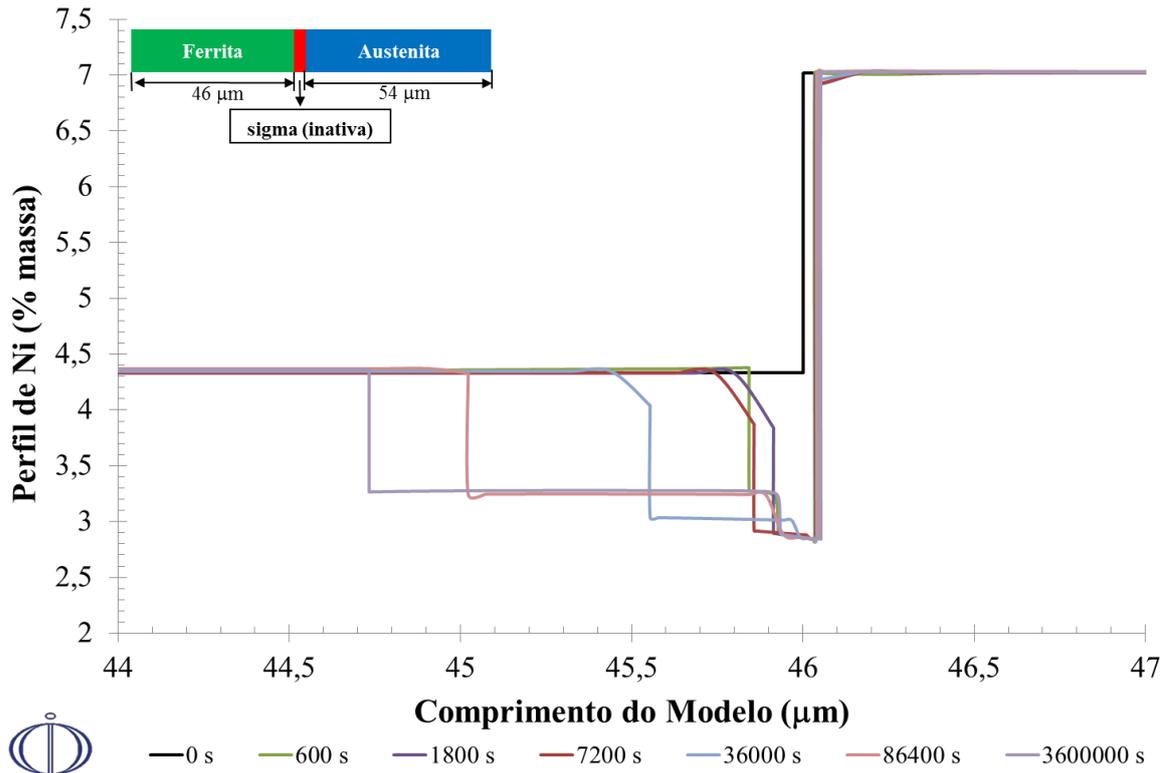


Em relação ao perfil de Ni, Figura 46, nota-se um leve enriquecimento deste elemento a medida que se aproxima da interface ferrita/sigma, confirmando novamente o crescimento da fase sigma em função do consumo da ferrita, e o baixo teor de Ni da fase sigma.

Já o perfil de N, Figura 47, mostra que a solubilidade deste elemento na fase sigma é nula, uma vez que se observa uma linha horizontal no zero na região desta fase. A partir de 600 segundos, à medida que se aproxima da interface ferrita/ austenita, nota-se um leve

enriquecimento em N: como para este modelo a fase sigma foi considerada inativa, as fases ferrita e austenita estavam em contato no início da simulação, o que permitiu o reequilíbrio das fases, de maneira que o enriquecimento em Ni e N observado pode estar relacionado a tentativa de transformação da ferrita em austenita, no qual foi impedido pela formação da fase sigma entre estas duas fases.

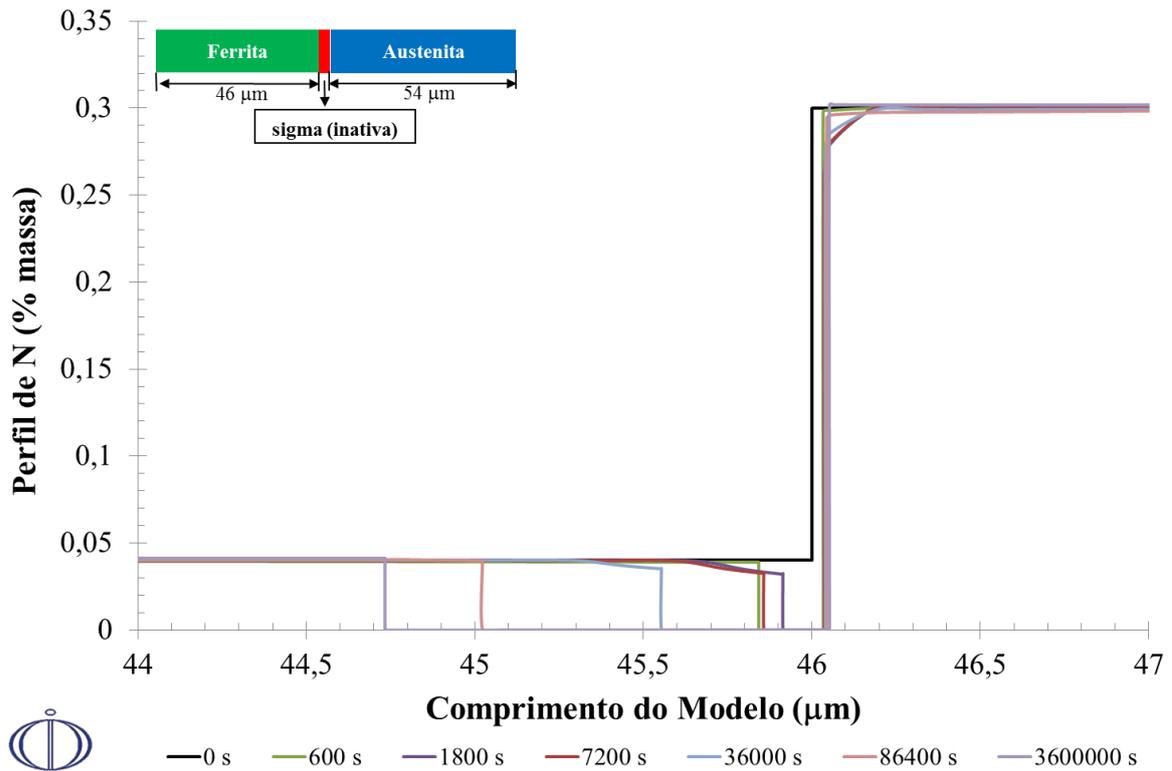
Figura 46 - Perfil de níquel após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.



Fonte: Autor.

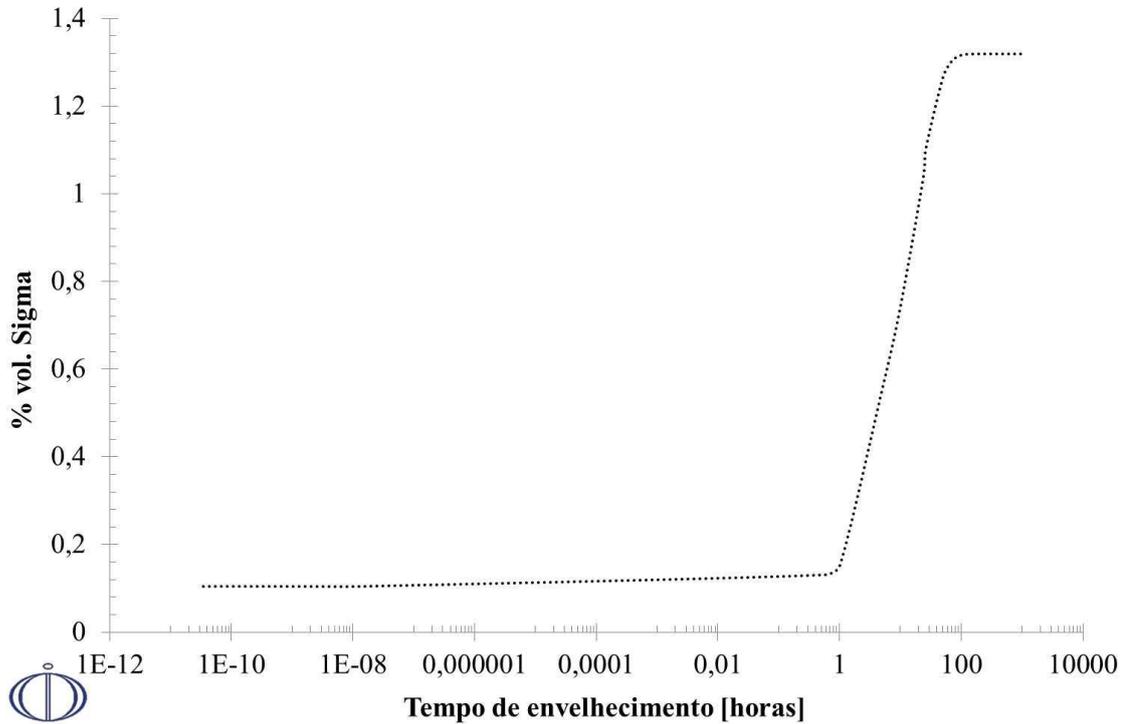
Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 2. Tempo em segundos.

Figura 47 - Perfil de nitrogênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.



As frações das fases sigma e ferrita seguem apresentadas nas Figuras 48 e 49, respectivamente. A curva obtida para a fase sigma apresenta formato sigmoidal, como esperado pela cinética de KJMA, e nota-se um aumento na porcentagem volumétrica desta fase com o aumento do tempo de envelhecimento, e ressalta-se um aumento acentuado na faixa de 1 e 100 horas de simulação. A máxima fração volumétrica de sigma obtida por este modelo foi de 1,32% que foi atingida em aproximadamente 100 horas de simulação.

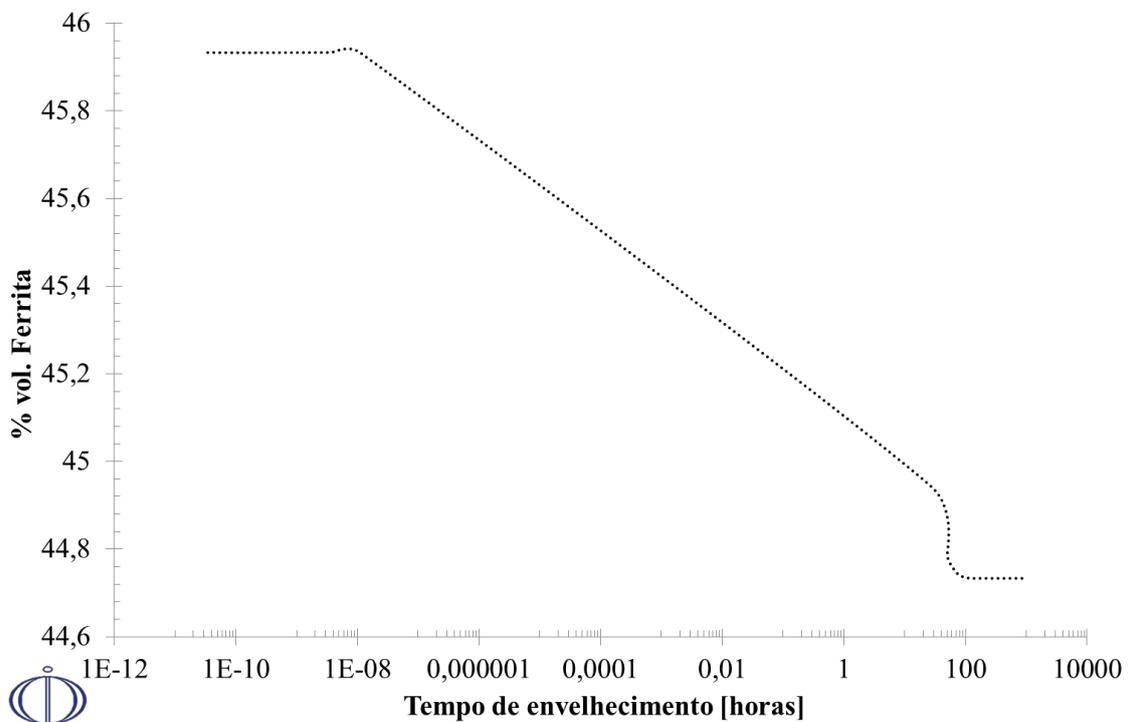
Figura 48 – Porcentagem volumétrica da fase sigma após diferentes tempos de simulação a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA® usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 2.

Figura 49 - Porcentagem volumétrica da fase ferrita após diferentes tempos de simulação a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA® usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 2.

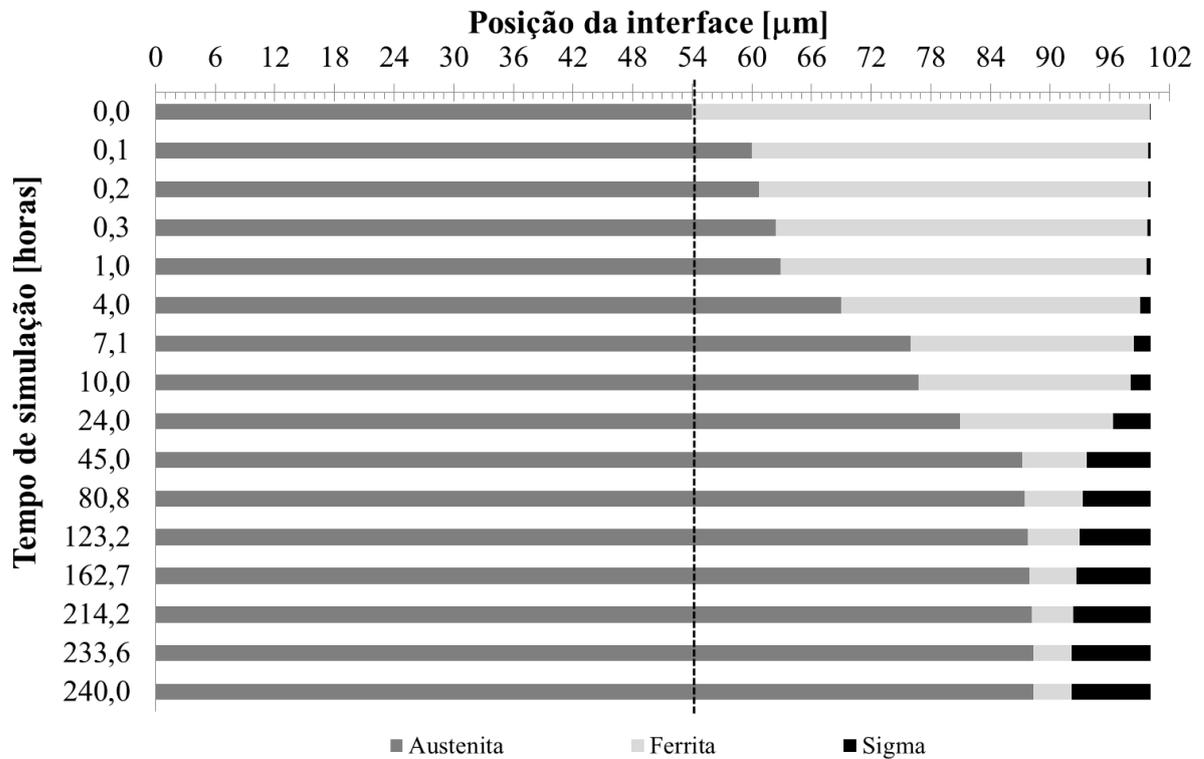
Em relação a ferrita nota-se comportamento oposto, queda na fração da ferrita em função do aumento do tempo de simulação. Observou-se uma queda na fração de ferrita de 46% (fração de sigma para um tempo  $t=0$  de simulação) para 44,73% (fração de ferrita para 1.000 horas de simulação).

O tempo de incubação para formação da fase sigma por este modelo foi de  $0,25 \cdot 10^{-7}$  segundos, semelhante ao modelo 1 e o tempo de simulação foi de aproximadamente 7 horas em computador com a mesma capacidade computacional já mencionada no modelo 1.

#### 4.5.3 Modelo 3 ( $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$ ativa)

De maneira similar ao apresentado no Modelo 2, foi obtida a posição da interface para diferentes tempos de simulação, como apresentado na Figura 50. Nota-se aumento na largura das fases austenita e sigma, à medida que o tempo de simulação aumenta, e em contrapartida nota-se que a largura da fase  $\alpha$  diminui. A linha tracejada indica a posição da interface  $\alpha/\gamma$  em um tempo de simulação  $t=0$ .

Figura 50 – Posição das interfaces para diferentes tempos de simulação.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA® usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3.

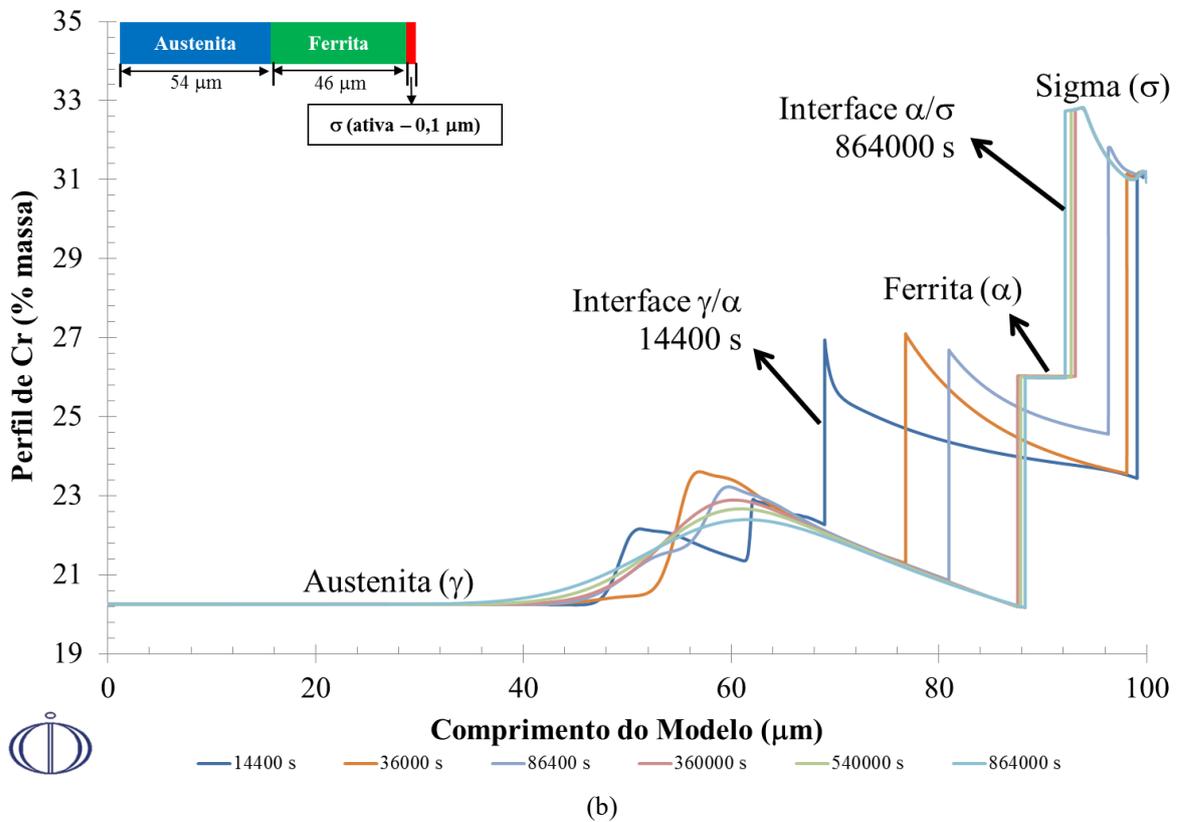
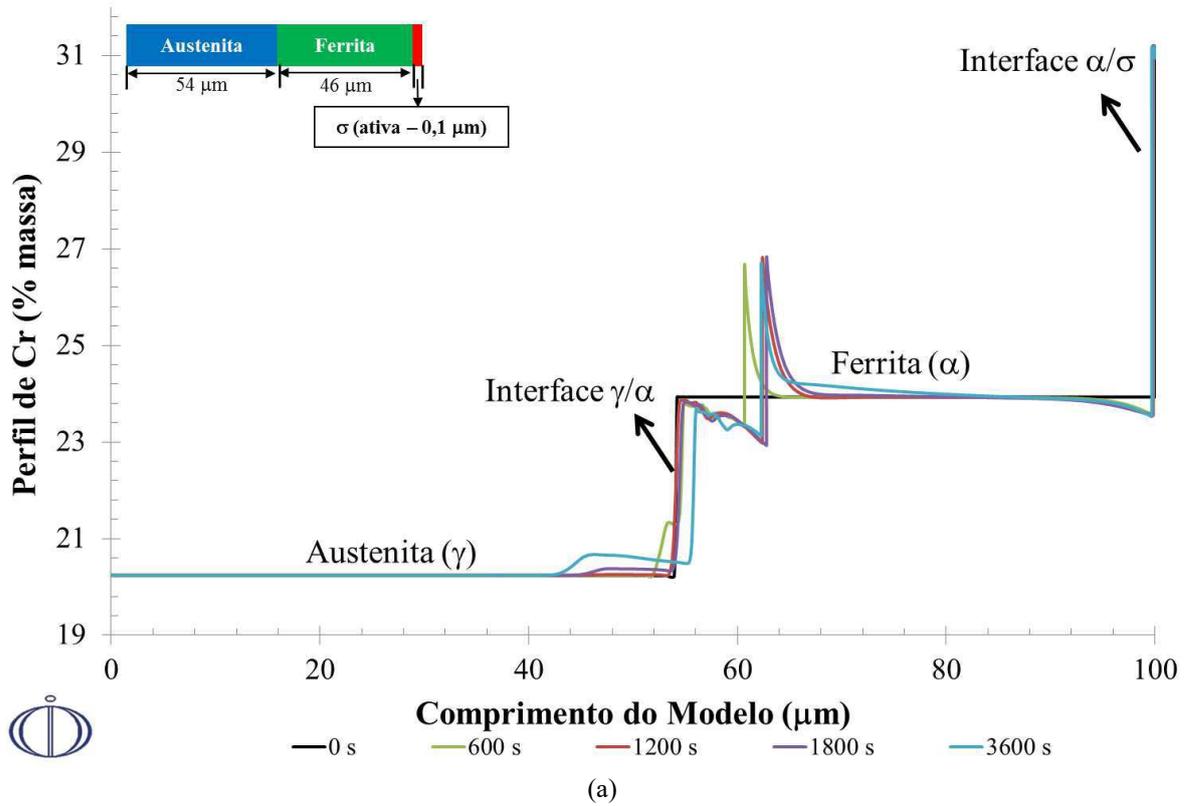
Os perfis dos elementos em função do comprimento do modelo seguem apresentados da Figura 51 a Figura 54. Contudo, no modelo 3, a primeira linha vertical da esquerda para a direita representa a interface austenita/ferrita e a segunda linha vertical a interface ferrita/sigma.

Para uma melhor visualização do perfil de Cr em função do comprimento do modelo, estes resultados foram divididos em dois gráficos, o primeiro apresenta os perfis até 3.600 s (1 h), Figura 51(a), e o segundo até 864.000 s (240 h), Figura 51 (b). Até 3.600 s, nota-se na austenita uma tendência de aumento no teor de Cr a medida que se aproxima da interface austenita/ferrita. Já na fase ferrita, observam-se grandes oscilações no teor de Cr. Nas proximidades da interface austenita/ferrita é possível notar uma queda no teor deste elemento, provavelmente relacionado ao reequilíbrio das fases ferrita e austenita, em seguida observa-se um pico no teor de Cr com uma diminuição gradual até finalmente a região da interface ferrita/sigma, no qual o gradiente de composição nesta região indica o empobrecimento deste elemento em decorrência da formação da fase  $\sigma$ . O perfil de Cr observado na ferrita mostra a tendência de formação de uma região composta por uma ferrita mais pobre em Cr em torno da interface austenita/ferrita.

No segundo trecho, indicado na Figura 51 (b), nota-se um aumento na largura da região da austenita, uma vez que analisando a figura da esquerda para direita nota-se um deslocamento da linha vertical que representa a interface austenita/ferrita para a direita. Além disso, é possível verificar que a região que foi identificada no trecho anterior como ferrita empobrecida em Cr se transformou em austenita. Com o aumento do tempo de simulação observa-se diminuição da ferrita, tanto pelo crescimento da austenita (deslocamento da primeira linha vertical para direita) quanto pelo crescimento da fase sigma (deslocamento da segunda linha vertical para esquerda). Ressalta-se ainda que o equilíbrio nas fases austenita e sigma não foi atingido, uma vez que se observa gradiente no teor de Cr nestas duas fases.

Em seguida, apresenta-se o perfil de Mo, Figura 52, no qual se nota comportamento similar ao observado na análise do perfil de Cr: nos instantes iniciais de simulação (até 3.600 segundos) nota-se um aumento no teor de Mo na austenita à medida que se aproxima da interface austenita/ferrita e novamente a tendência de formação de uma ferrita pobre em Mo, que em tempos maiores de simulação se transforma em austenita. A presença de um gradiente de Mo nas fases austenita e sigma, no fim da simulação, mostra que o equilíbrio nestas duas fases não foi atingido, conforme observado anteriormente nos perfis de Cr.

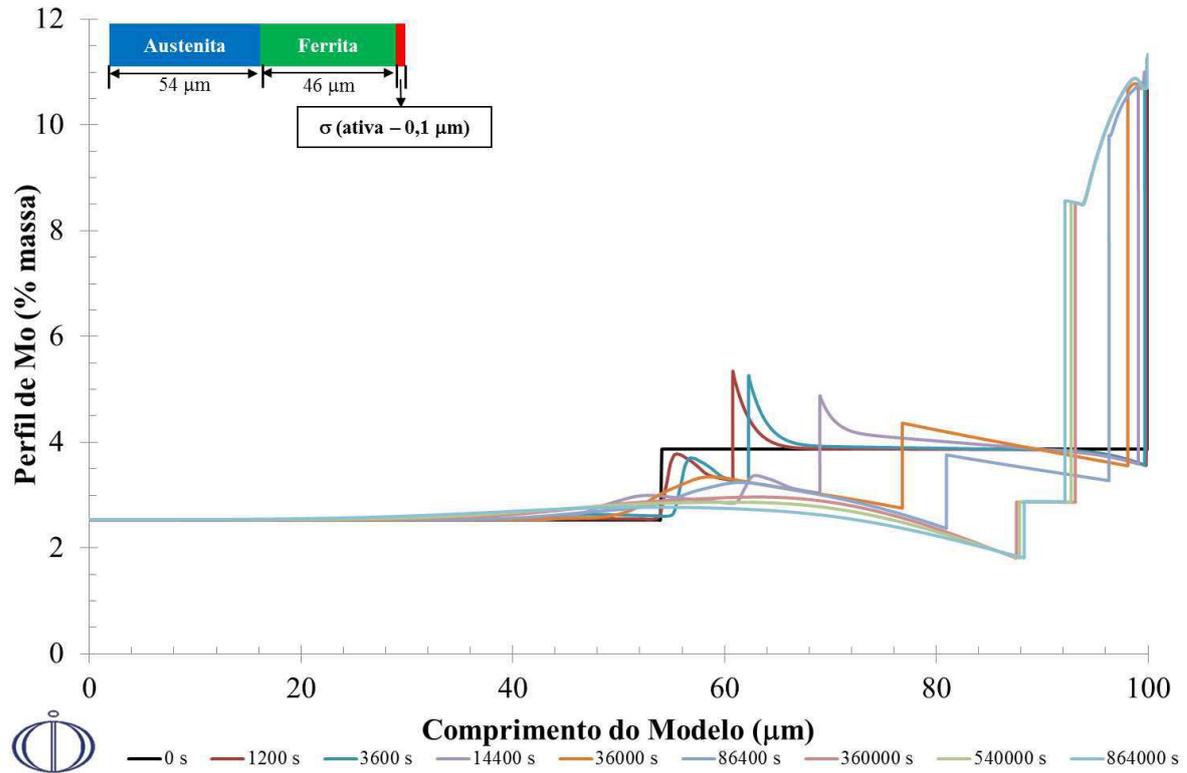
Figura 51 - Perfil de cromo após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3. Tempo em segundos.

Figura 52 - Perfil de molibdênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.

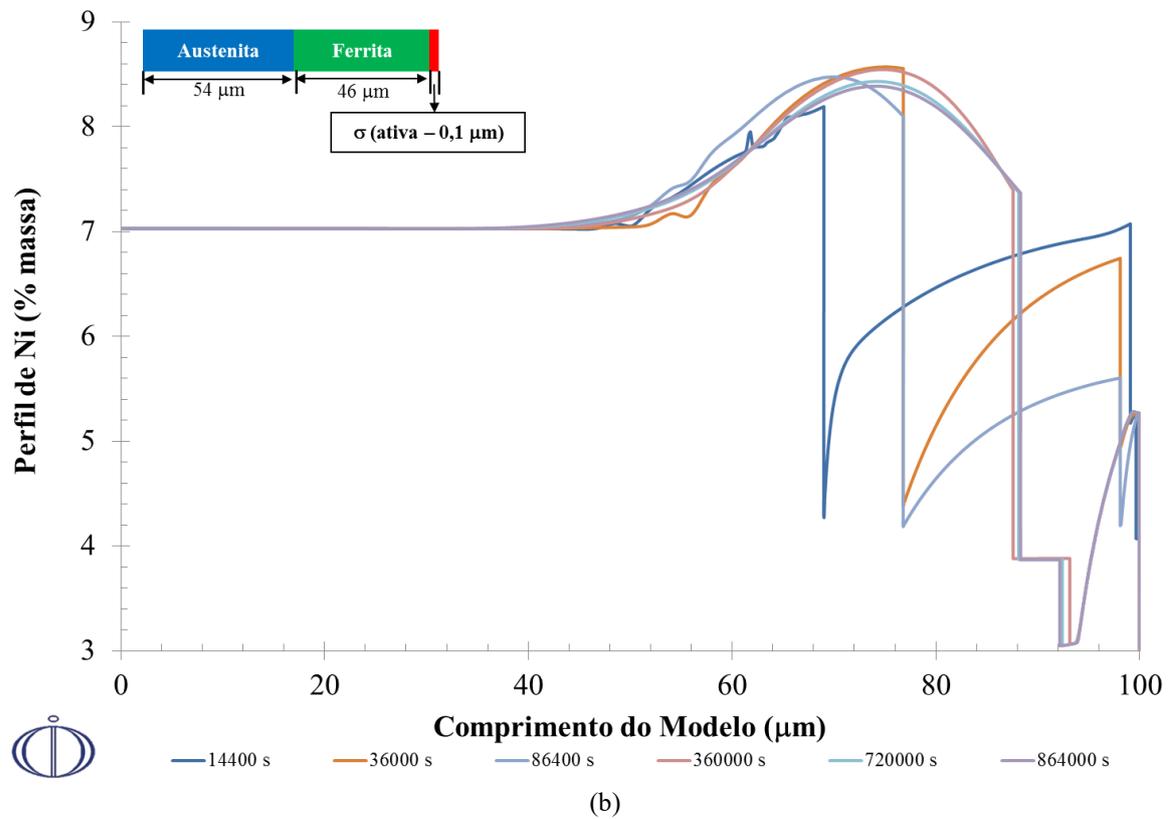
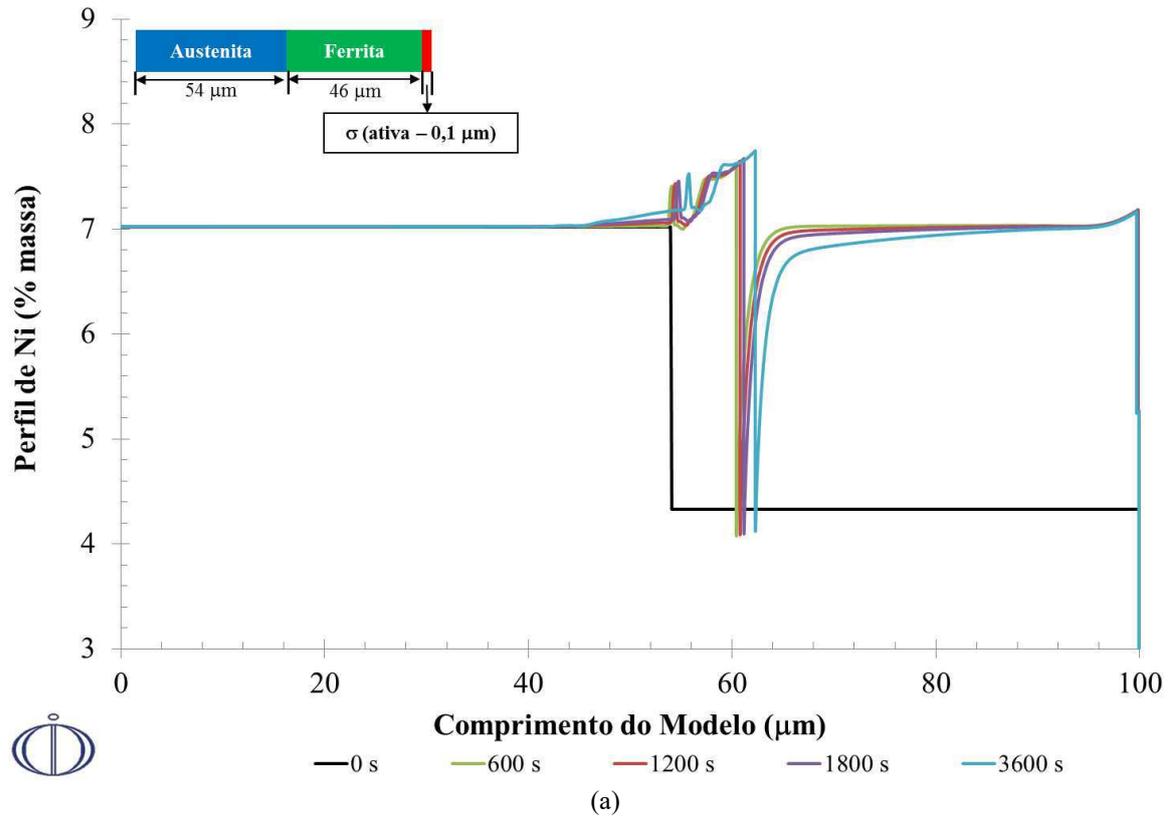


Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3. Tempo em segundos.

O perfil de Ni também foi dividido em dois trechos para melhor visualização dos dados. O primeiro trecho, apresentado na Figura 53 (a), compreende os perfis obtidos até 3600 segundos de simulação, e neste se nota na região da interface austenita/ferrita um enriquecimento em níquel provavelmente devido o reequilíbrio destas fases. Além disso, os perfis apresentados sugerem a presença de uma ferrita enriquecida em Ni, que conforme visto na revisão da literatura pode se transformar em austenita secundária ( $\gamma_2$ ). Para tempos superiores a 3600 segundos, Figura 53 (b) nota-se novamente um aumento considerável no comprimento da fase austenita, e além disso, o perfil de Ni indica que houve transformação de parte da ferrita em austenita. Conforme observado na análise dos perfis de Cr e Mo, confirma-se ainda que as fases austenita e sigma não atingiram o equilíbrio em 240 horas de simulação.

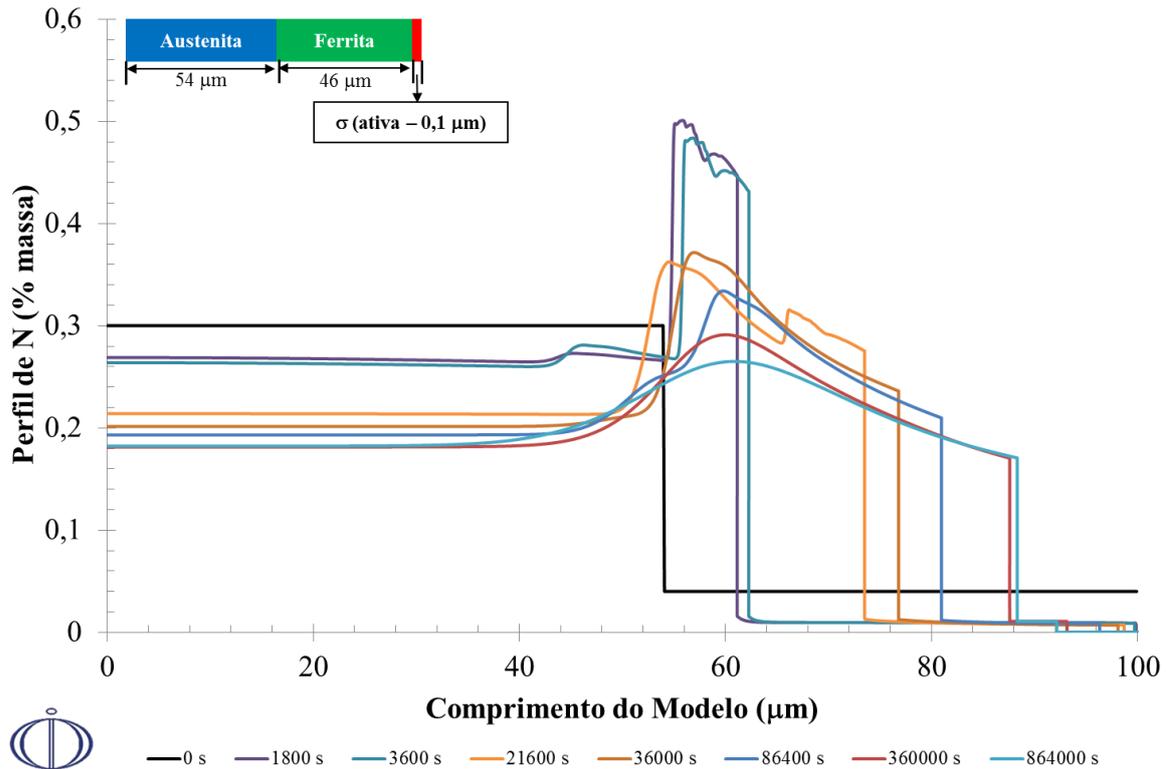
Figura 53 - Perfil de níquel após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3. Tempo em segundos.

Figura 54 - Perfil de nitrogênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.



Fonte: Autor.

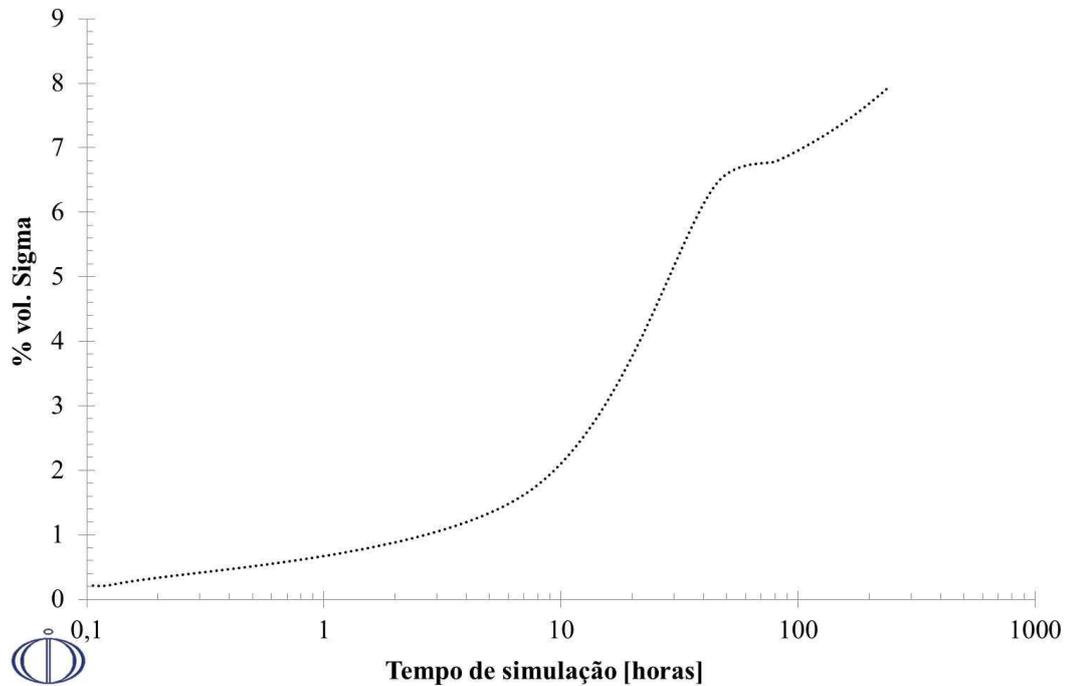
Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3. Tempo em segundos.

O perfil de N, apresentado na Figura 54, confirma o comportamento observado pelos elementos Cr, Mo e Ni apresentados previamente. Para menores tempos de simulação observa-se o reequilíbrio das fases ferrita e austenita, e à medida que o tempo de simulação aumenta nota-se diminuição no comprimento da ferrita tanto pela transformação desta fase em austenita, tanto pelo consumo para formação da fase sigma. Observa-se ainda que a austenita não atingiu o equilíbrio a 240 horas de simulação uma vez que há gradiente de N neste tempo de simulação. Ressalta-se ainda o pico apresentado entre 1.800 e 3.600 segundos por este elemento, e a medida que o tempo de simulação aumenta esse pico diminui e o N difunde ao longo da austenita formada a partir da ferrita.

Além dos perfis dos elementos químicos, foram obtidas as frações das fases, sigma e ferrita, em função do tempo de simulação, apresentadas na Figura 55 e Figura 56. A curva obtida para a fase sigma apresenta formato sigmoidal, com aumento na porcentagem volumétrica desta fase com o aumento do tempo de envelhecimento, notadamente na faixa de 10 e 100 horas de simulação. A fração de fase sigma obtida em 240 horas de simulação foi de 7,89%. Já fração volumétrica de ferrita em função do tempo de simulação mostra queda na

fração desta fase a medida que o tempo aumenta. Os dados no fim da simulação mostram que o equilíbrio não foi atingido, uma vez que não é observado estabilização na fração volumétrica das fases no fim da simulação.

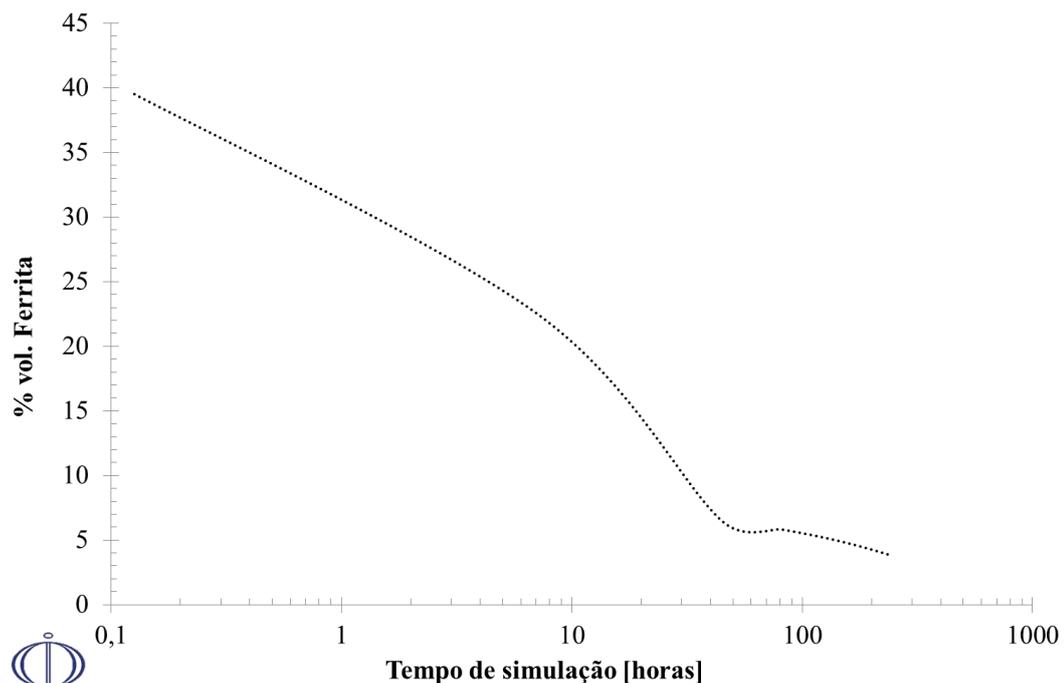
Figura 55 - Porcentagem volumétrica da fase sigma após diferentes tempos de simulação.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3.

Figura 56 - Porcentagem volumétrica da fase ferrita após diferentes tempos de simulação a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3.

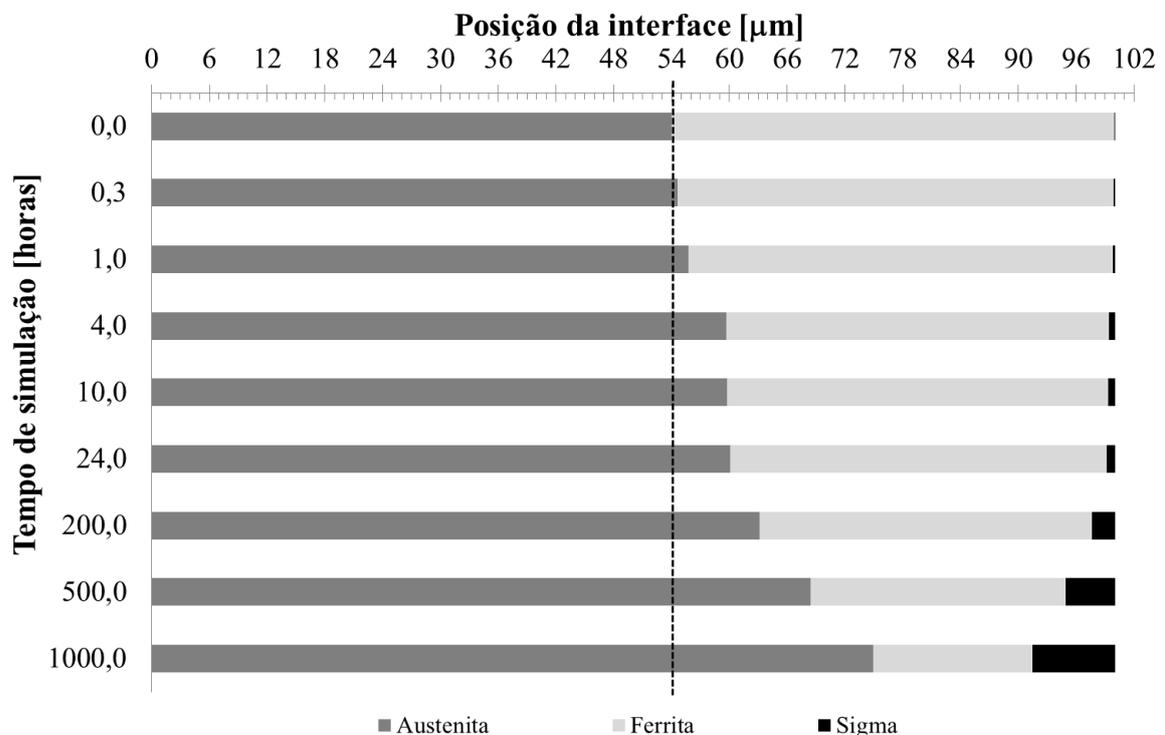
O tempo de simulação do modelo 3, em computador com a mesma configuração já mencionada, foi de aproximadamente 72 horas.

#### 4.5.4 Modelo 3.1 ( $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$ ativa)

Conforme citado na seção de metodologia desta dissertação, a simulação do modelo 3 não evoluiu para tempos superiores a 240 horas, provavelmente devido a saturação de N na austenita e tentativa de formação de nitretos. Assim, foi realizada uma nova simulação do modelo 3 com a adição de manganês, denominada modelo 3.1, que permitiu o avanço da simulação até 1.000 horas de envelhecimento. Os dados apresentados a seguir referem-se os resultados obtidos a partir da simulação do modelo 3.1.

De maneira similar aos modelos anteriores, foi obtida a posição da interface para diferentes tempos de simulação, como apresentado na Figura 57. Nota-se aumento na largura das fases austenita e sigma, à medida que o tempo de simulação aumenta, e em contrapartida nota-se que a largura da fase  $\alpha$  diminui, comportamento similar àquele observado no modelo 3.

Figura 57 - Posição das interfaces para diferentes tempos de simulação.



Fonte: Autor.

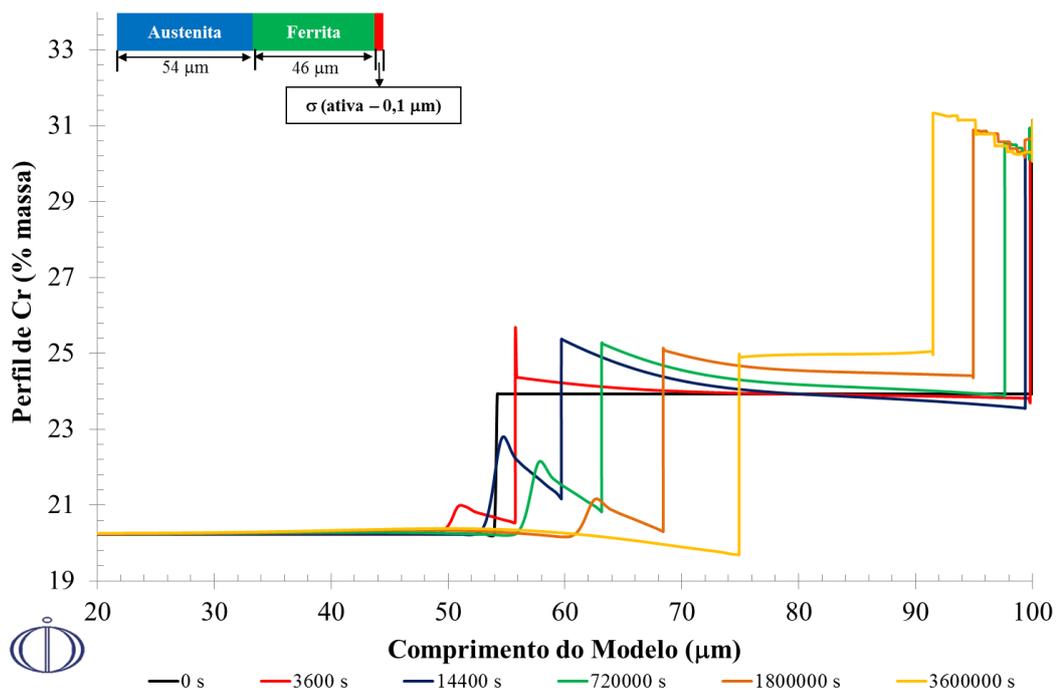
Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3.1.

Os perfis dos elementos em função do comprimento do modelo seguem apresentados da Figura 58 a 62. De maneira similar ao modelo 3, a primeira linha vertical da esquerda para a direita representa a interface austenita/ferrita e a segunda linha vertical a interface ferrita/sigma.

Nota-se nos perfis de composição o avanço da interface austenita/sigma para direita paralelamente ao avanço para esquerda da interface ferrita/sigma, resultando no crescimento das fases austenita e sigma e diminuição da fase ferrita, conforme já observado na Figura 57. Além disso, é possível notar um gradiente de composição na região da interface austenita/ferrita decorrente do reequilíbrio destas duas fases. À medida que o tempo de simulação aumenta, e a fase austenita cresce pelo consumo da ferrita, observa-se uma atenuação no gradiente de composição. No fim da simulação (1.000 horas) o equilíbrio nas fases sigma e austenita não foi atingido, já que ainda são observadas oscilações na composição química destas fases.

Além dos perfis dos elementos Cr, Mo, Ni e N, para o modelo 3.1 foi obtido o perfil de Mn em função do comprimento do modelo, Figura 62. O comportamento apresentado é semelhante ao observado pelos elementos químicos já apresentados no modelo 3. Contudo, destaca-se o severo gradiente deste elemento na ferrita até 3.600 segundos (1 hora), atenuado a partir de 14.400 segundos (4 horas).

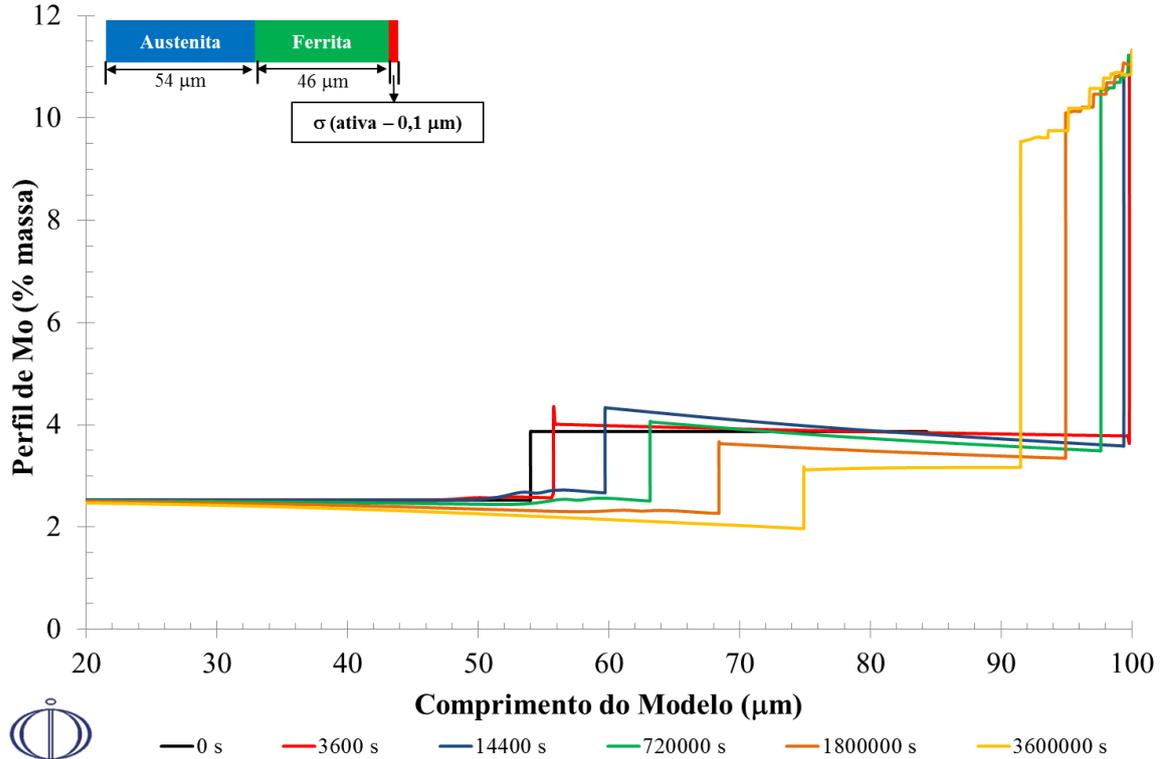
Figura 58 – Perfil de cromo após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3.1. Tempo em segundos.

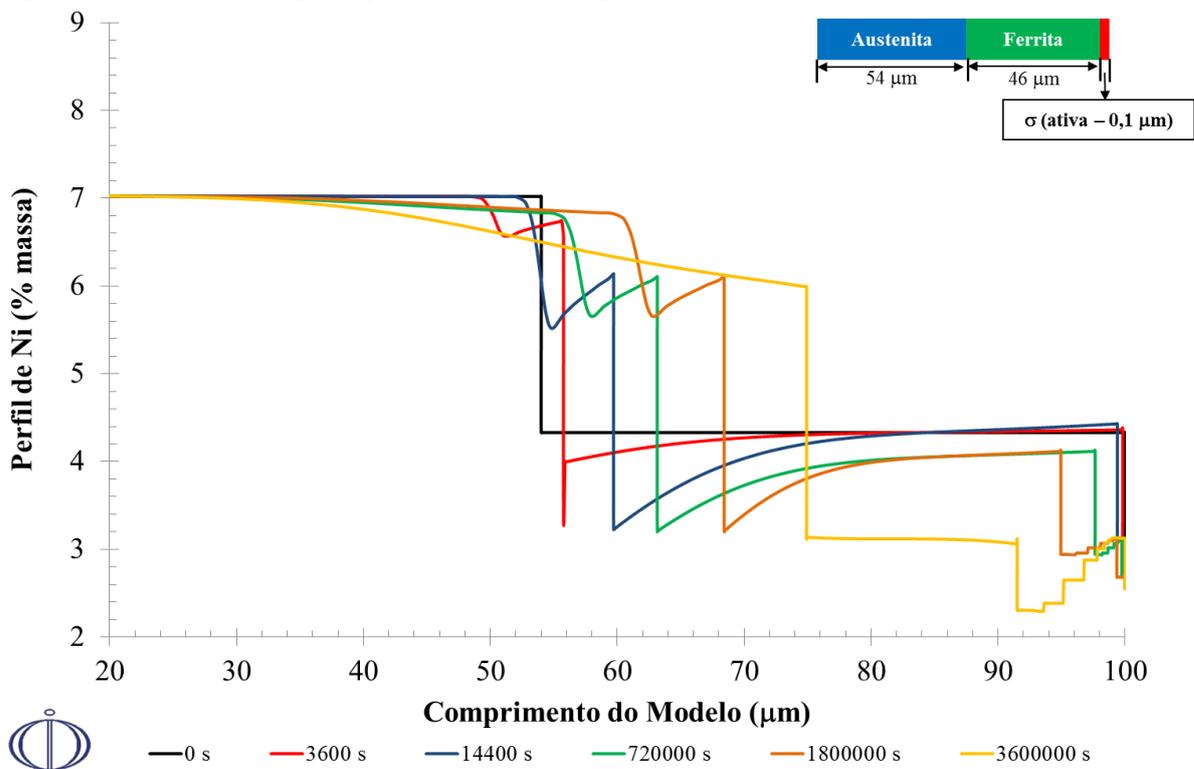
Figura 59 - Perfil de molibdênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3.1. Tempo em segundos.

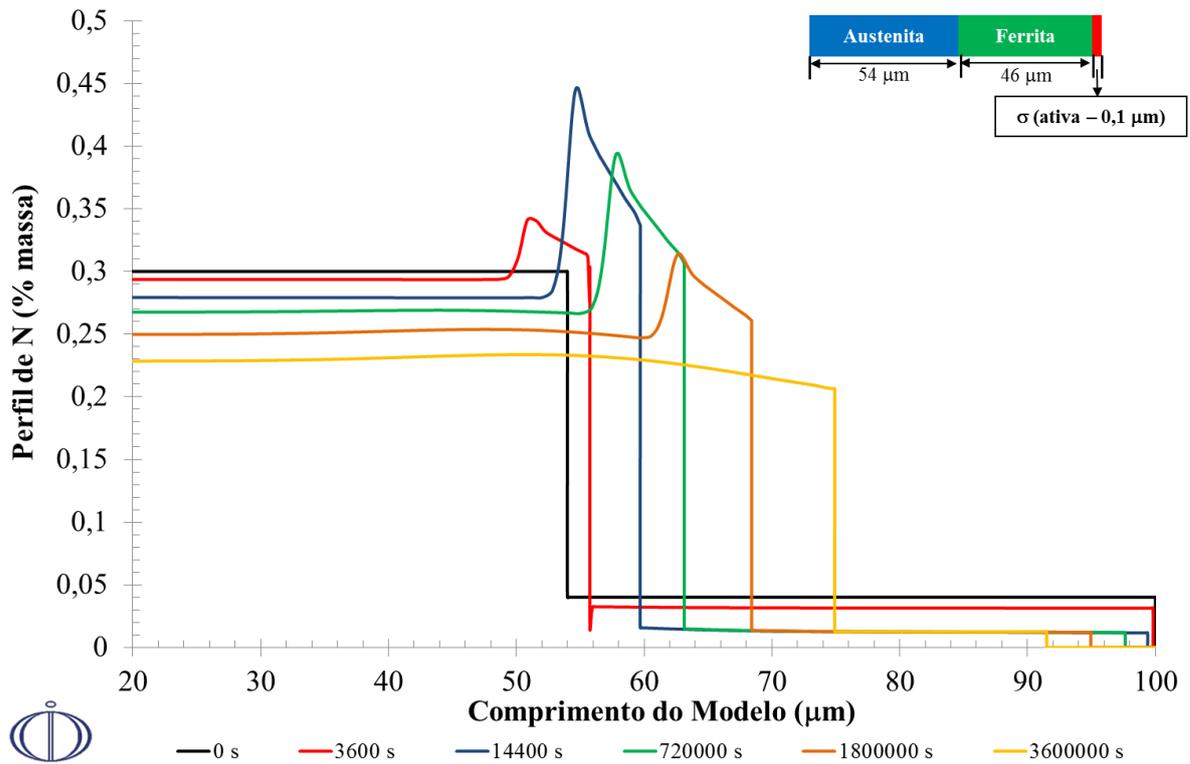
Figura 60 - Perfil de níquel após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3.1. Tempo em segundos.

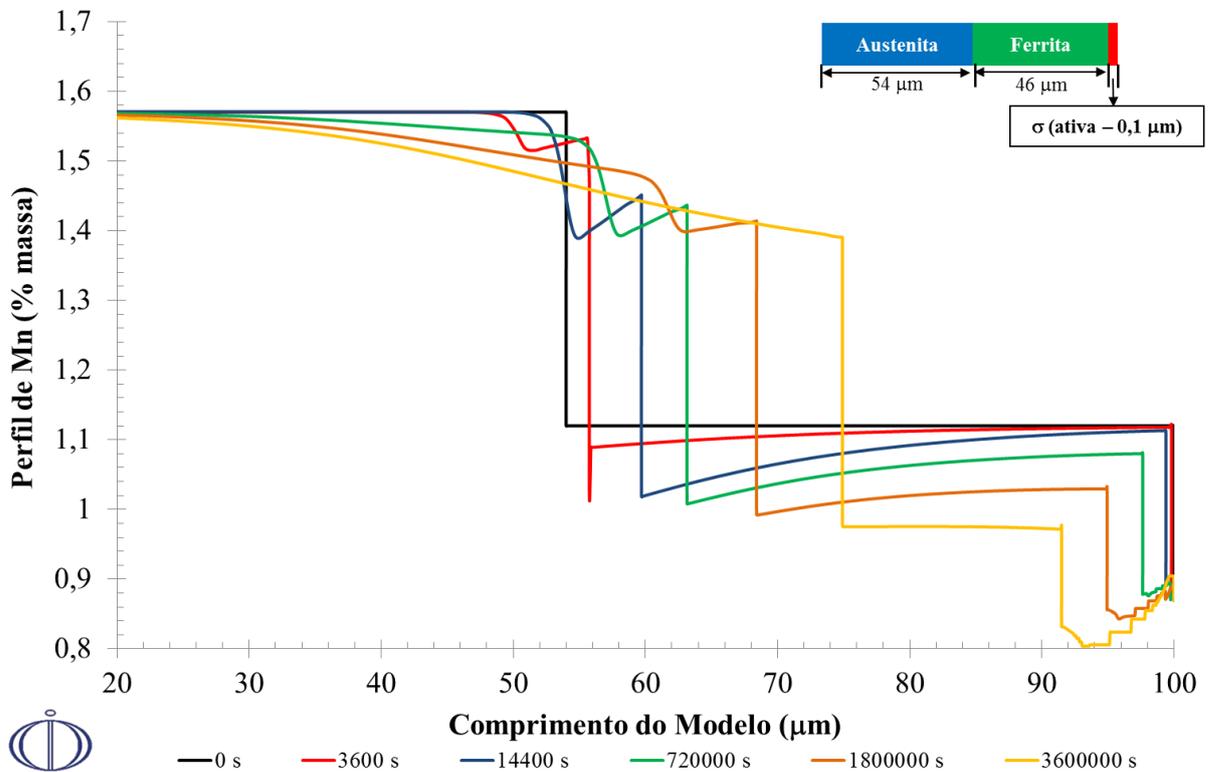
Figura 61 - Perfil de nitrogênio após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3.1. Tempo em segundos.

Figura 62 - Perfil de manganês após diferentes tempos de envelhecimento a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3.1. Tempo em segundos.

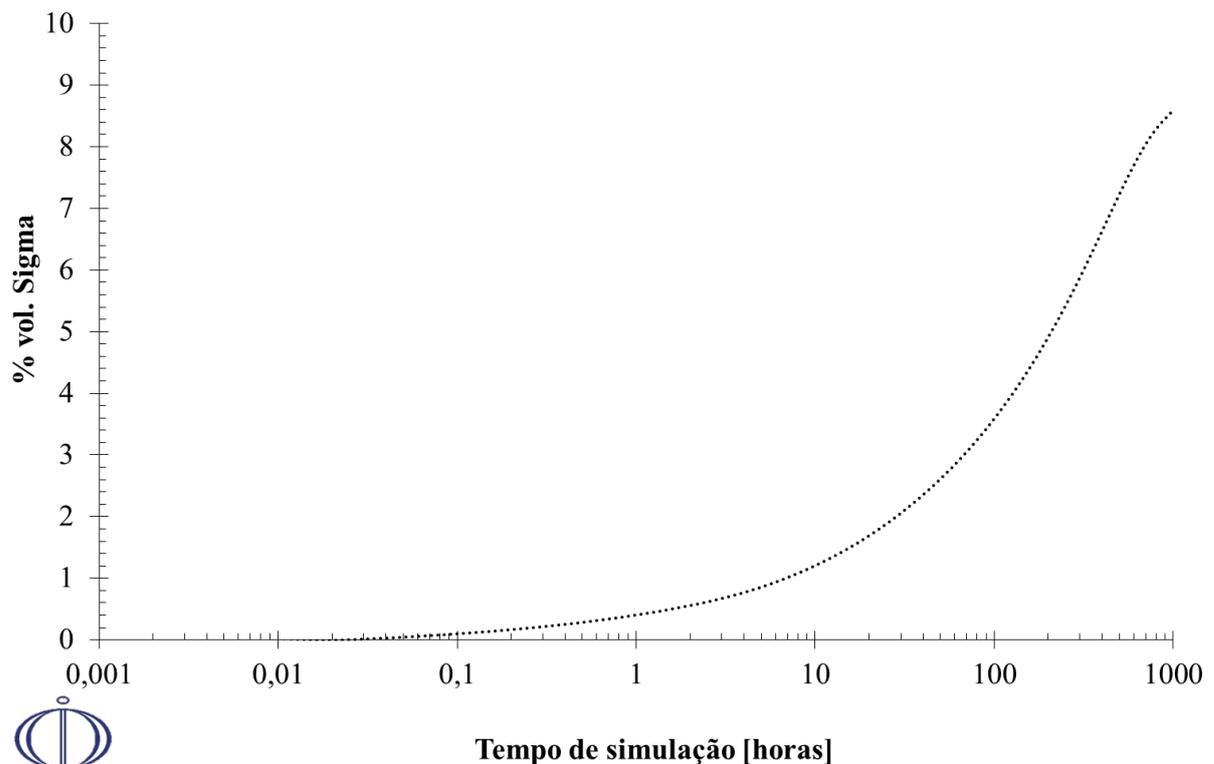
As frações das fases, sigma e ferrita, em função do tempo de simulação seguem apresentadas nas Figura 63 e 64.

A curva obtida para a fase sigma apresenta formato sigmoidal, com aumento na porcentagem volumétrica desta fase com o aumento do tempo de envelhecimento, e ressalta-se ainda o aumento acentuado na faixa de 10 e 100 horas de simulação, de maneira similar aos dados obtidos pela simulação do modelo 3. A fração de fase sigma obtida em 240 horas de simulação foi de 5,9%, e em 1.000 horas 8,6%.

Já fração volumétrica de ferrita em função do tempo de simulação mostra queda na fração desta fase a medida que o tempo aumenta, a fração de ferrita no fim da simulação foi de 16,57%. Os dados no fim da simulação confirmam mais uma vez que o equilíbrio não foi atingido, uma vez que não é observado estabilização na fração volumétrica das fases no fim da simulação.

O tempo de simulação do modelo 3.1 foi de aproximadamente 96 horas.

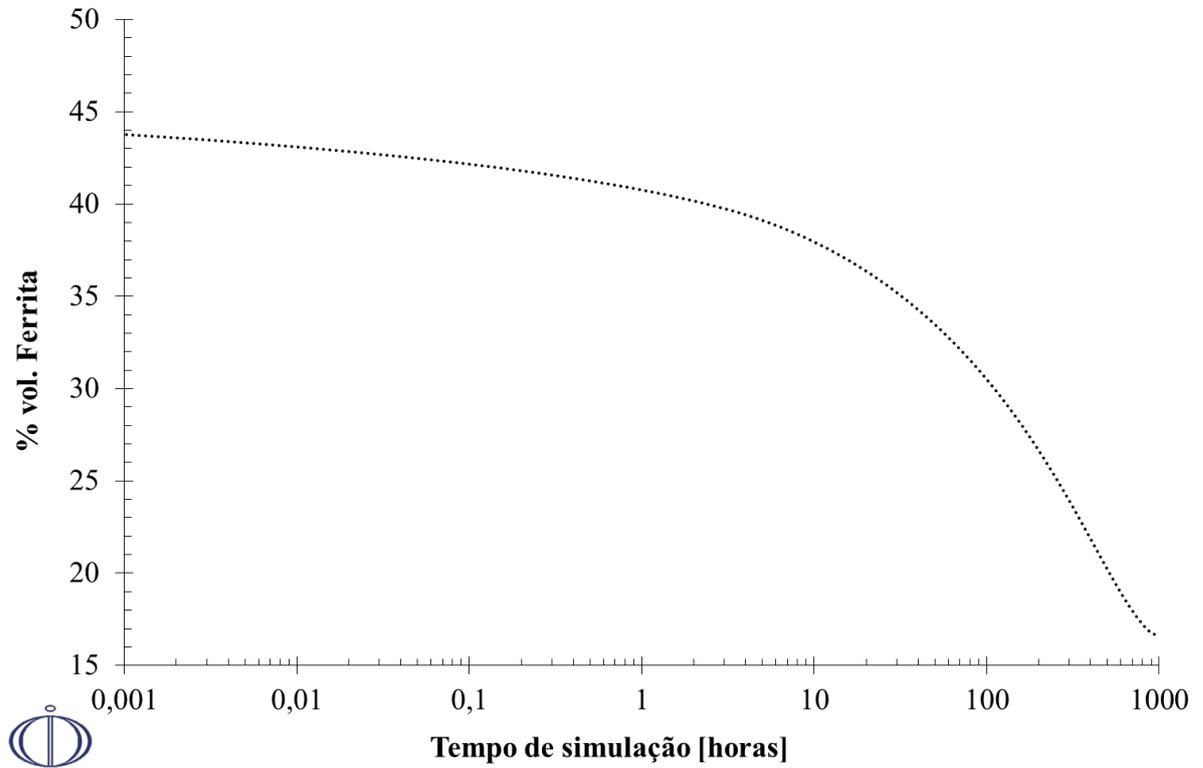
Figura 63 - Porcentagem volumétrica da fase sigma após diferentes tempos de simulação a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3.1.

Figura 64 - Porcentagem volumétrica da fase ferrita após diferentes tempos de simulação a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Cálculo via DICTRA<sup>®</sup> usando a base de dados TCFE8 e MOB2, modelo 3.1.

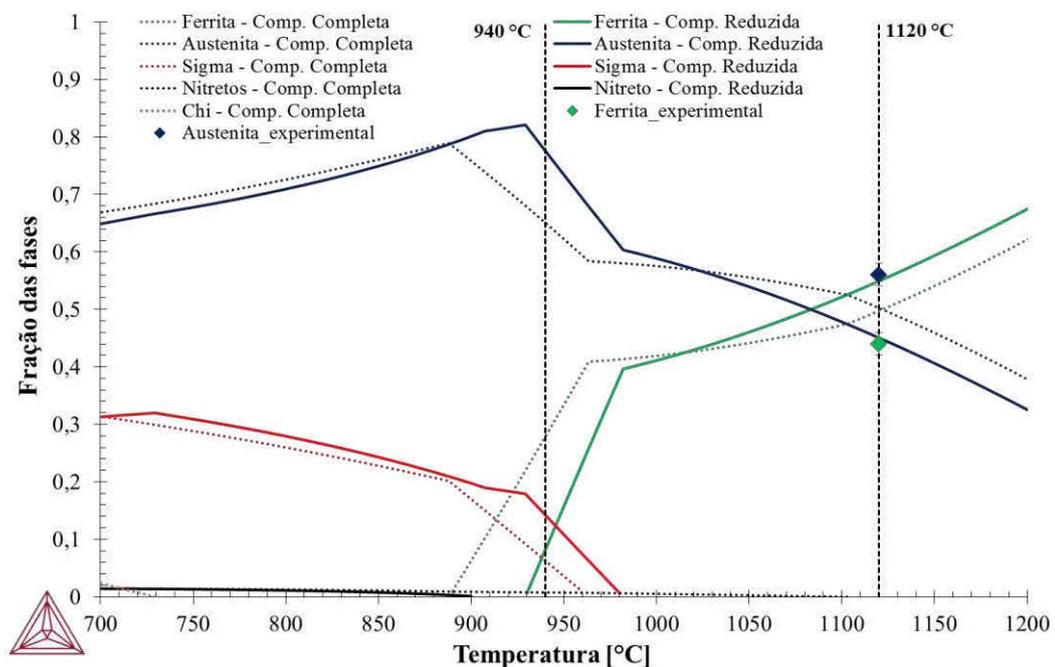
## 5 DISCUSSÃO

De posse dos resultados anteriormente apresentados, inicia-se a discussão abordando as simulações de equilíbrio realizadas. Em seguida, é discutida a formação da fase sigma a 940 °C e, finalmente a comparação entre os dados obtidos via simulação computacional no DICTRA<sup>®</sup> e os obtidos experimentalmente.

### 5.1 SIMULAÇÃO DE EQUILÍBRIO

Na metodologia da presente dissertação foram apresentadas na Figura 22 as frações das fases em função da temperatura, simuladas via software ThermoCalc<sup>®</sup> utilizando a base de dados TCFE8. Reapresenta-se na Figura 65 as simulações realizadas utilizando a composição completa do material, apresentada na Tabela 2, e a composição reduzida, com os elementos Fe-Cr-Ni-Mo-N, além de indicar as frações das fases, ferrita e austenita, na amostra solubilizada a 1.120 °C obtida por estereologia quantitativa de amostras atacadas com reagente Beraha modificado.

Figura 65 – Simulação de equilíbrio para o aço UNS S31803.



Fonte: Autor.

Legenda: Simulação realizada no software ThermoCalc<sup>®</sup> utilizando a base de dados TCFE8. Os dados na linha pontilhada representam a fração obtida com a composição completa do e a linha contínua os dados obtidos via simulação com a composição reduzida. Indica-se as frações das fases austenita e ferrita obtidas experimentalmente para amostra solubilizada.

Nota-se na Figura 65 que a redução dos elementos presentes na simulação de equilíbrio levou a uma alteração nas frações das fases previstas pelo software ThermoCalc<sup>®</sup>. A simulação com a composição completa prevê a presença de pequenas frações de nitretos até aproximadamente 1.100 °C, contudo Nilsson (1992) reporta que os nitretos do tipo Cr<sub>2</sub>N são estáveis a temperaturas entre 700 e 900 °C, indicando que algum elemento pode estar influenciando na formação dos nitretos. Já a simulação de equilíbrio com a composição reduzida apresentou nitretos até a temperatura de aproximadamente 900 °C, o que está de acordo com Nilsson (1992). Observando a composição química do nitreto presente na temperatura de 940 °C, previamente apresentada na Tabela 14, nota-se a presença de 12,33% de vanádio, indicando que este elemento pode estar tornando-o estável a maiores temperaturas, o que de fato ocorre, como já apontado por Magnabosco (2001) e Santos (2013).

Na análise da fração prevista na temperatura de 1.120 °C, nota-se que para a simulação com a composição completa a previsão é de 50%  $\alpha$  e 50%  $\gamma$ , já para simulação com a composição reduzida espera-se 54,93%  $\alpha$  e 45,07%  $\gamma$ , enquanto os valores obtidos experimentalmente foram de 43,98% de ferrita e 56,02% de austenita. As diferenças de frações volumétricas observadas para as simulações com as composições completas e reduzidas são de no máximo 5 pontos percentuais, e os valores obtidos experimentalmente apresentam diferenças significativas do esperado pelo ThermoCalc<sup>®</sup>, indicando que o equilíbrio pode não ter sido atingido durante o tratamento térmico de 96 horas de solubilização.

Os valores de intercepto médio observados, 46  $\mu\text{m}$  para ferrita e 54  $\mu\text{m}$  para austenita, apresentados previamente na seção de resultados, mostram que a razão destas medidas apresenta relação com a razão das frações volumétricas obtidas.

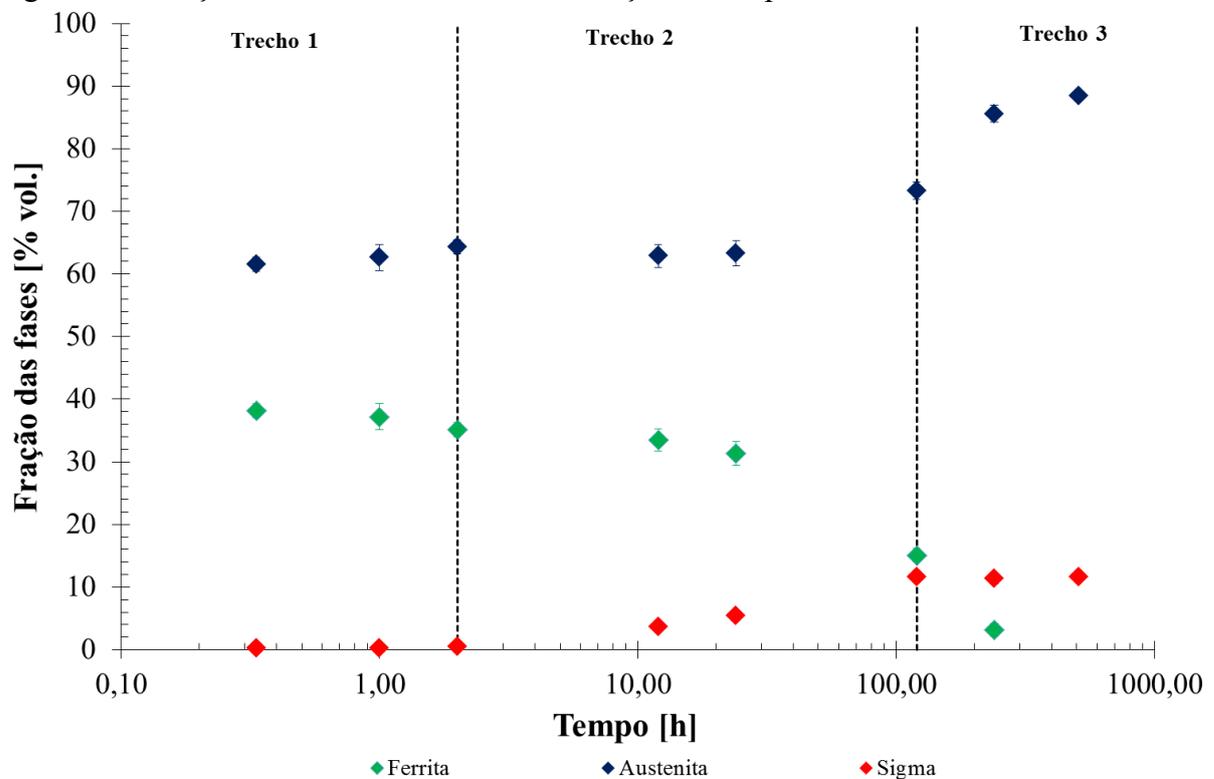
Embora sejam notadas diferenças nas simulações de equilíbrio em função da composição química adotada, os dados aqui apresentados mostram viabilidade no uso dos elementos Fe-Cr-Ni-Mo-N buscando a simplificação das simulações no software DICTRA<sup>®</sup>, uma vez que a retirada dos elementos Si, Mn, Cu, V e C não afetou a tendência de comportamento, conforme pode ser visto na Figura 65, mudando apenas a formação dos nitretos hexagonais do tipo Cr<sub>2</sub>N. Ressalta-se ainda que a estratégia de uso da composição química reduzida para simulações em DICTRA<sup>®</sup> já foi reportado por outros autores como Wessman e Pettersson (2015), Magnabosco (2015) e Xiong et al. (2010).

## 5.2 FORMAÇÃO DA FASE SIGMA A 940 °C.

Para o estudo da formação da fase sigma na temperatura de envelhecimento empregada, foi elaborada a Figura 66 com a fração das fases ferrita, austenita e sigma.

No trecho indicado como 1, nota-se um aumento na fração da austenita (de 55%, amostra solubilizada, para 64,3%, amostra envelhecida por 2 horas), concomitante a diminuição da ferrita (de 45%, amostra solubilizada, para 35%, amostra envelhecida por 2 horas), e não se observa formação de frações significativas da fase sigma, indicando que neste trecho inicial, provavelmente, a transformação principal que ocorre é o reequilíbrio das fases ferrita e austenita. Conforme observado previamente nas Tabelas 11 e 12 as composições de equilíbrio da ferrita e austenita a 940 °C diferem das obtidas a 1.120 °C, além das frações de equilíbrio que para 1.120 °C são 50%  $\alpha$  50%  $\gamma$  e para 940 °C 28%  $\alpha$  e 65%  $\gamma$ , desta maneira inicialmente pode estar ocorrendo a redistribuição dos elementos entre as fases austenita e ferrita e novo balanço nas frações de fases presentes, para que o material então esteja na condição favorável para a formação da fase sigma.

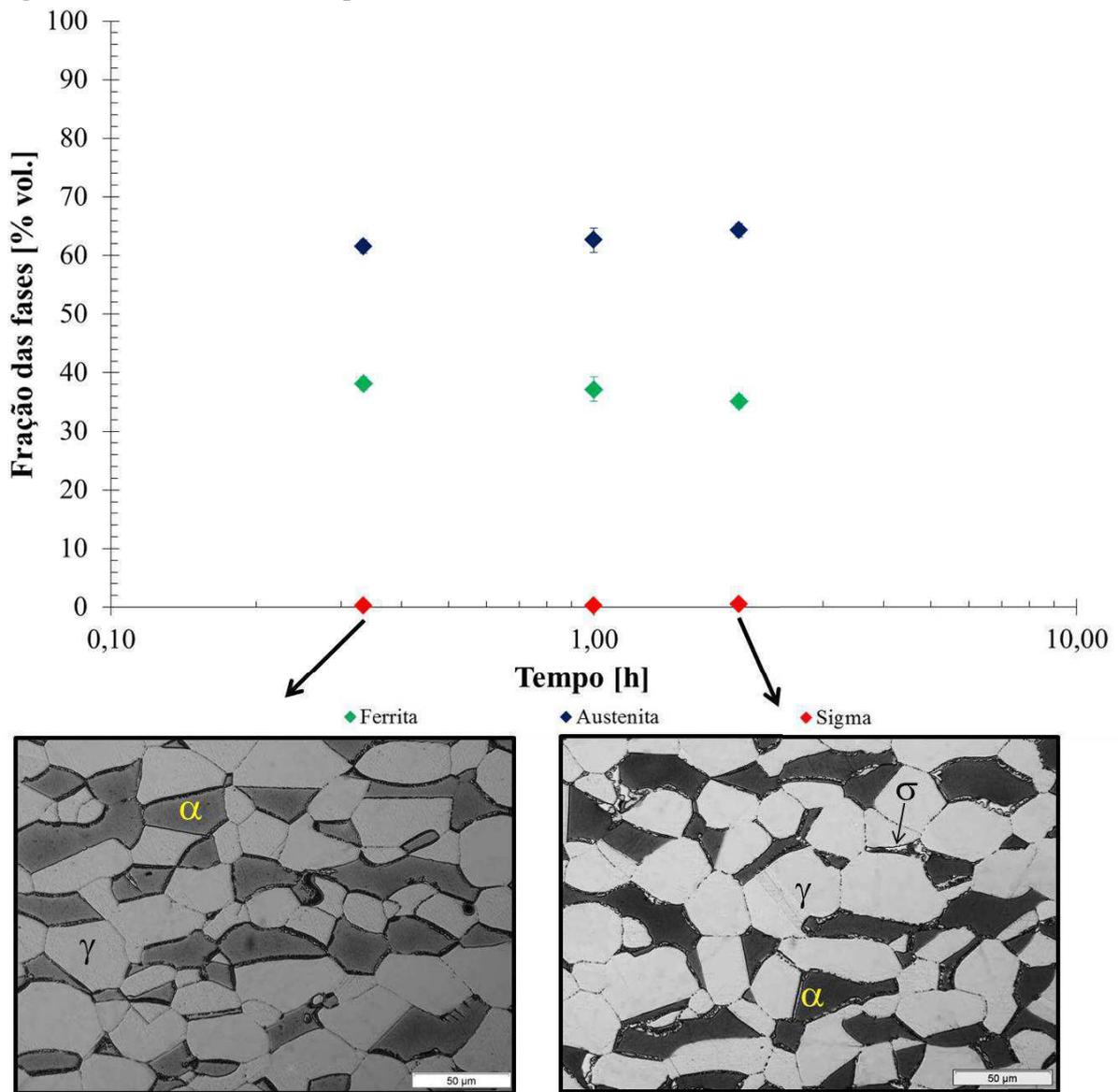
Figura 66 – Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento a 940 °C.



Fonte: Autor.

As micrografias obtidas nos tempos de envelhecimento indicados no trecho 1, apresentadas na Figura 67, mostram que somente alguns núcleos da fase sigma se formam antes de 2 horas de envelhecimento, indicando novamente que as oscilações nas frações das fases, ferrita e austenita, estão relacionadas ao reequilíbrio destas fases já que a fração de fase sigma é incipiente ( $0,56\% \pm 0,16$ , para 2 horas de envelhecimento) frente as frações das fases ferrita e austenita.

Figura 67 – Envelhecimento por até 2 horas a 940 °C.



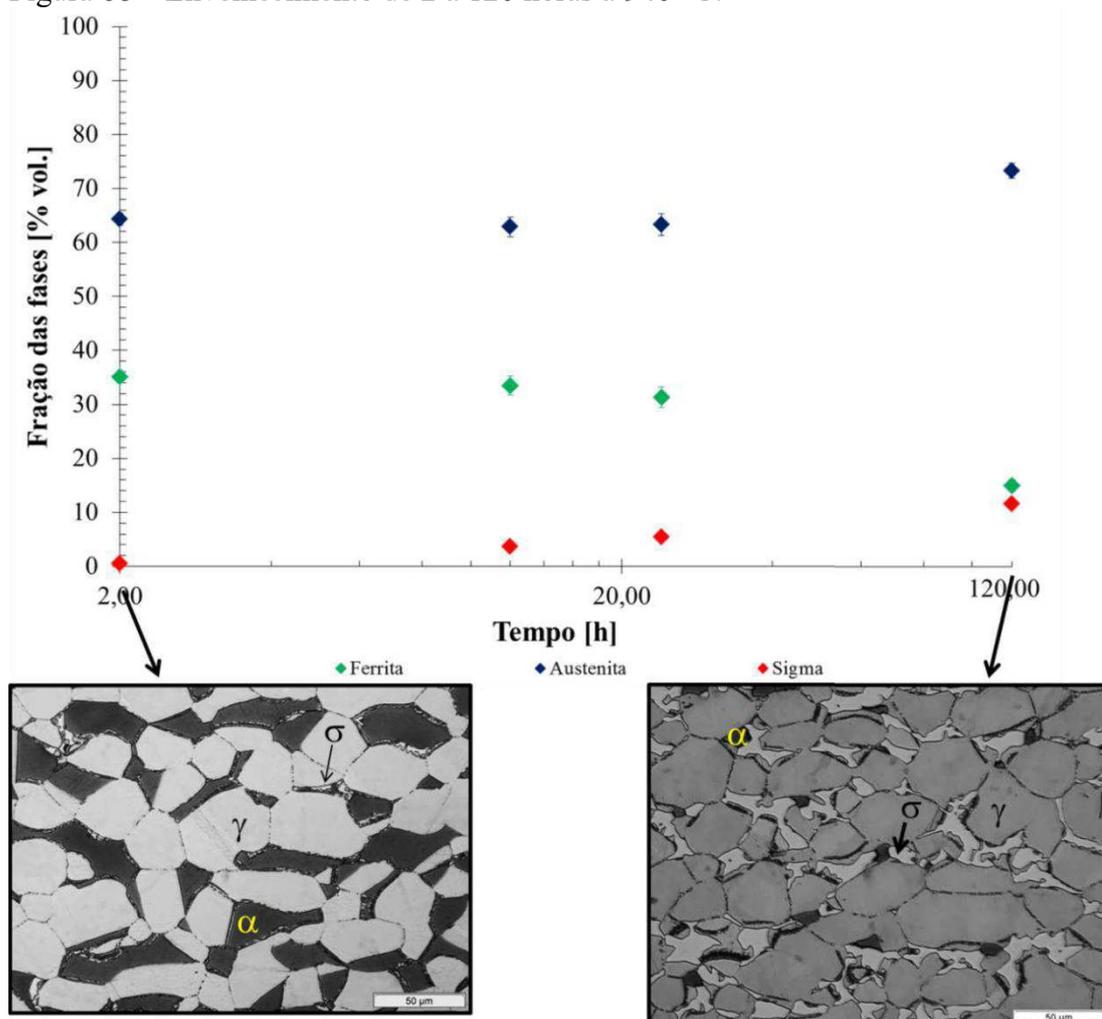
Fonte: Autor.

No segundo trecho indicado na Figura 66 nota-se aumento na fração de fase sigma (de 0,56%, amostras envelhecida por 2 horas, para 11,65%, amostra envelhecida por 120 horas), paralelo a diminuição da ferrita e aumento na fração de austenita, que pode estar relacionado a

dois diferentes mecanismos. Num deles, a fase sigma pode estar se formando a partir da ferrita e tornando essa fase pobre em Cr e Mo e rica em Ni, desta maneira a fase  $\alpha$  pode se transformar em  $\gamma$ , levando ao aumento observado. Noutro, pode ocorrer a continuidade do reequilíbrio das fases ferrita e austenita observado no trecho anterior. Contudo, é preciso destacar a possibilidade de que ambos os mecanismos podem ocorrer simultaneamente, mostrando a importância de modelos de simulação permitirem a partição de elementos de liga entre ferrita e austenita durante a formação de fase sigma.

A evolução microestrutural neste trecho pode ser observada na Figura 68: observa-se aumento considerável da fase sigma pelo consumo preferencial da fase ferrita, e é possível observar a morfologia maciça desta fase, provavelmente relacionada a baixa taxa de nucleação e alta taxa de difusão no extremo superior de temperaturas onde é possível a formação de fase sigma, fazendo com que poucos núcleos se formem e tenham facilitado crescimento.

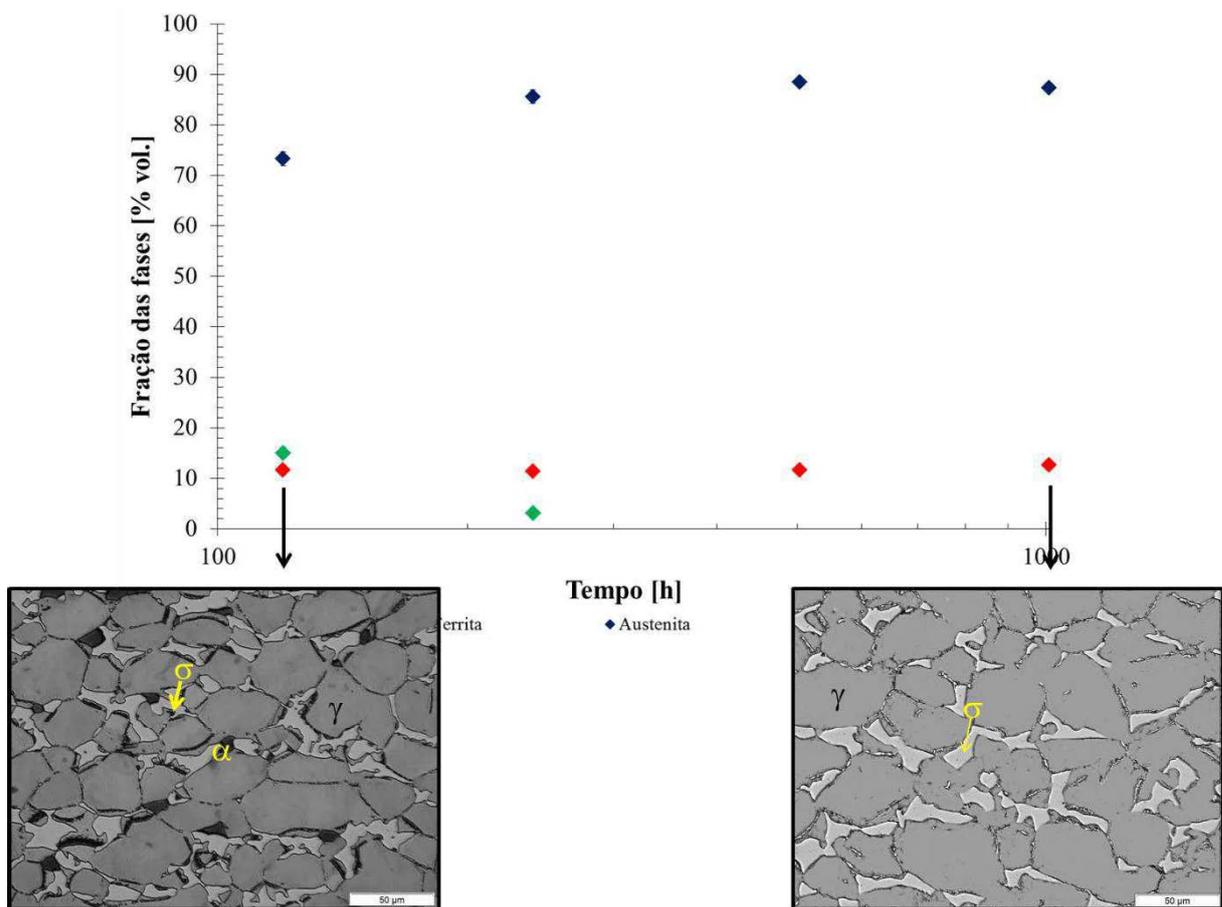
Figura 68 – Envelhecimento de 2 a 120 horas a 940 °C.



Fonte: Autor.

No último trecho indicado na Figura 66 nota-se estabilização na fração volumétrica da fase sigma, aumento na fração de austenita e queda na fração de ferrita, ressaltando inexistência de ferrita na amostra envelhecida a partir de 504 horas. Este comportamento indica que a queda na fração de ferrita observada provavelmente está relacionada com a sua transformação em austenita, mostrando mais uma vez a necessidade de partição de elementos entre ferrita e austenita durante o envelhecimento a 940 °C. A evolução microestrutural para este trecho segue apresentada na Figura 69, nota-se que praticamente toda a ferrita foi consumida, não sendo possível observar a presença desta fase em 1.008 horas de envelhecimento.

Figura 69 - Envelhecimento de 120 a 1.008 horas a 940 °C.



Fonte: Autor.

As frações das fases sigma, ferrita e austenita no fim do envelhecimento (1.008 horas) foram de, respectivamente, 12,68% ± 1,15; 0%; 87,32% ± 1,15, e segundo a simulação realizada no ThermoCalc®, apresentada previamente na Tabela 10, os dados de equilíbrio mostram uma fração de 6,3% de sigma, 27,9% de ferrita e 65,1% de austenita para a simulação completa e 14,2% de sigma, 8,2% de ferrita e 77,6% de austenita para a simulação

com a composição reduzida. As frações volumétricas obtidas experimentalmente apresentam valores superiores para as frações de sigma e austenita do que o previsto pela simulação no ThermoCalc com a composição química completa, e ausência de ferrita, indicando que provavelmente o equilíbrio termodinâmico previsto pelo ThermoCalc<sup>®</sup> ainda não foi atingido.

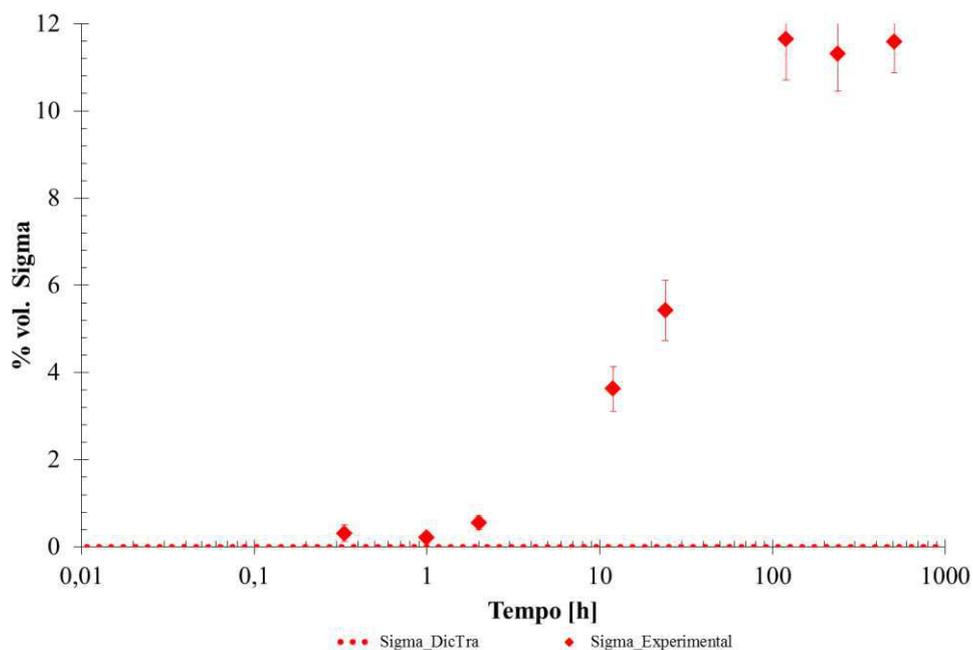
### 5.3 SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA FASE SIGMA.

Para verificar a capacidade de representação do comportamento experimental dos modelos adotados para simulação no DICTRA<sup>®</sup> foi realizada comparação dos resultados obtidos experimentalmente com os previstos pela simulação, previamente apresentados na seção de resultados desta dissertação. A discussão é realizada modelo por modelo para melhor compreensão dos dados expostos.

#### 5.3.1. Modelo 1 ( $\alpha$ - $\sigma$ inativa)

Foi realizada na Figura 70 a comparação dos dados obtidos via simulação computacional do modelo 1 com os observados experimentalmente. Nota-se que o modelo falhou na descrição da cinética de formação da fase sigma, apresentando praticamente 0% de fase sigma mesmo após 1.000 horas de simulação.

Figura 70 - Comparação das frações volumétricas obtidas via simulação computacional no DICTRA<sup>®</sup> com as obtidas experimental via estereologia quantitativa. Modelo 1.



Fonte: Autor.

Embora a formação da fase sigma ocorra preferencialmente pelo consumo da ferrita, a falta de aderência dos dados experimentais com os simulados mostram a necessidade de considerar a fase austenita no modelo, de maneira que o reequilíbrio das fases  $\alpha/\gamma$  seja permitido, e o sistema atinja condições termodinâmicas para crescimento da fase sigma, indicando que o modelo utilizado por Wessman e Pettersson (2015) não é o ideal para o estudo da cinética de formação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex.

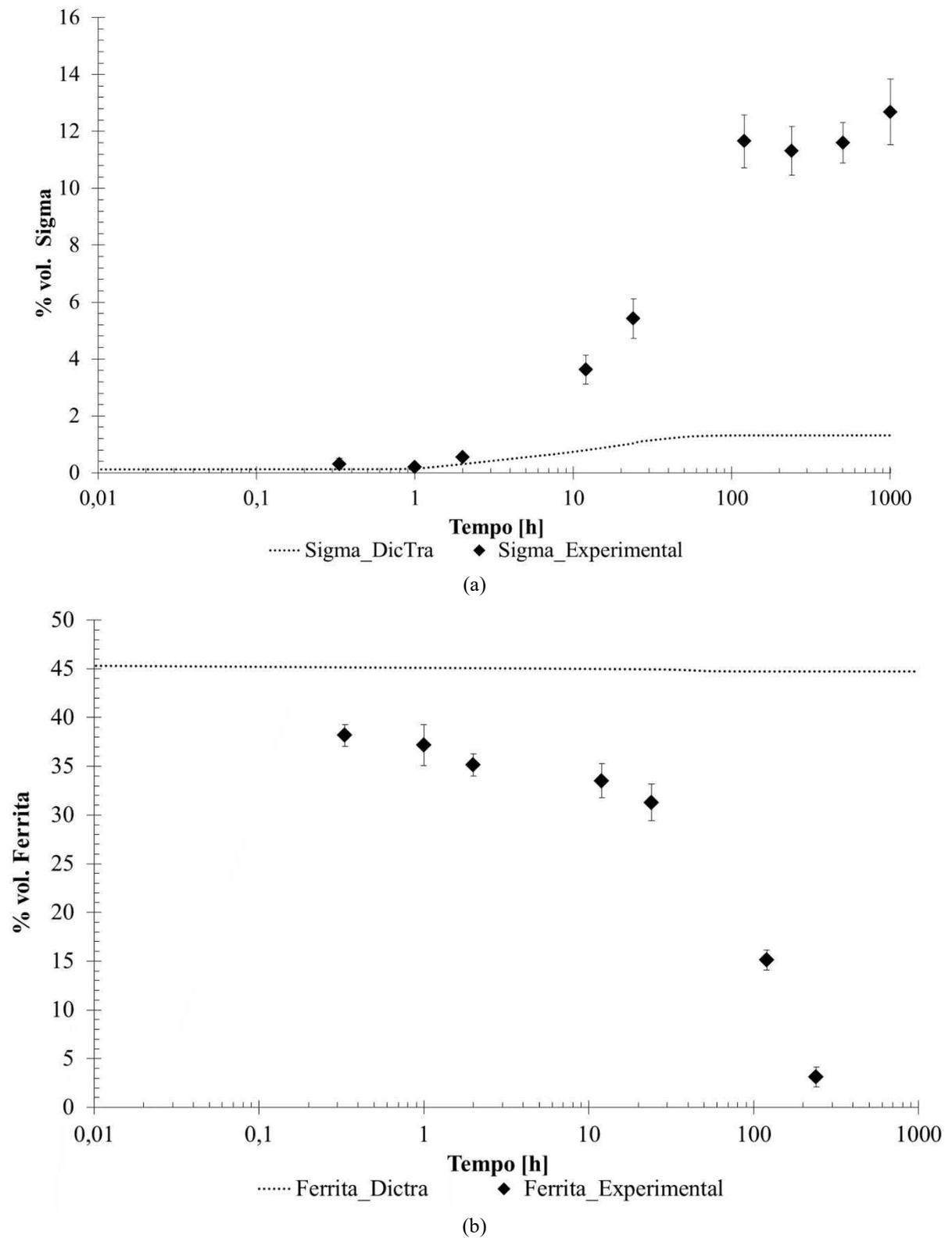
### 5.3.2. Modelo 2 ( $\gamma$ - $\sigma$ inativa- $\alpha$ )

A Figura 71 mostra as frações volumétricas das fases ferrita e sigma obtidas experimentalmente e via simulação computacional em um único gráfico.

Na análise da fase sigma, Figura 71 (a) nota-se que os resultados obtidos pelo modelo 2 apresentam aderência com os dados experimentais no início do envelhecimento, precisamente até 2 horas, indicando que este modelo é capaz de prever os instantes iniciais de formação desta fase. Vale ressaltar que a quantificação por estereologia quantitativa de pequenas frações da fase sigma é um procedimento experimental delicado, que muitas vezes não apresenta valores precisos. Desta maneira, um modelo computacional que seja capaz de prever os instantes iniciais de formação da fase sigma é de grande importância na avaliação do efeito de pequenas frações desta fase nos comportamentos mecânico e eletroquímico dos aços inoxidáveis dúplex. A partir de 2 horas observa-se que o modelo falhou na descrição do aumento significativo da fase sigma até 1.008 horas, a fração observada experimentalmente para 1.008h é de 12,7% enquanto o modelo 2 apresenta uma fração máxima de 1,32% atingida em 100 horas de simulação.

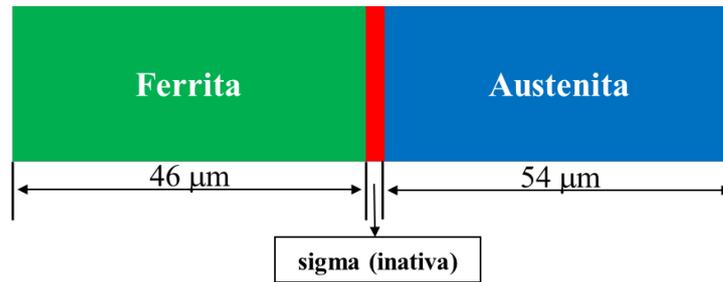
Embora o modelo 2 seja capaz de descrever a formação da fase sigma até 2 horas de envelhecimento, observando a fração volumétrica da ferrita, nota-se que os dados da simulação apresentam valores superiores aos obtidos experimentalmente. Este comportamento provavelmente está relacionado à impossibilidade de reequilíbrio das fases, austenita e ferrita, pois, conforme esquema reapresentado na Figura 72, após a nucleação da fase sigma fica impedido o contato das fases  $\alpha$  e  $\gamma$ , não permitindo que o reequilíbrio destas fases, proposto na Figura 67, ocorra.

Figura 71 – Comparação das frações volumétricas obtidas via simulação computacional no DICTRA<sup>®</sup> com as obtidas experimental via estereologia quantitativa. Modelo 2.



Fonte: Autor.

Figura 72 – Modelo 2 utilizado para simulação da cinética de formação da fase sigma no software DICTRA<sup>®</sup>.



Fonte: Autor

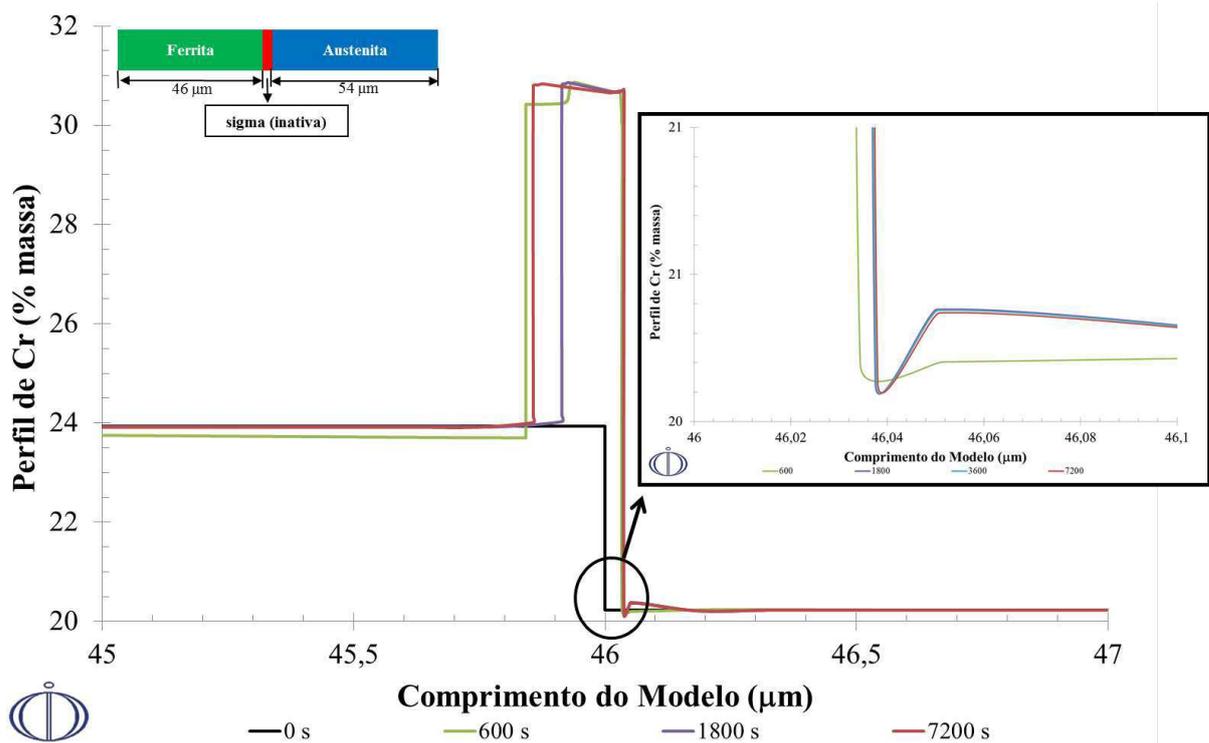
A limitação do modelo 2 em relação ao reequilíbrio das fases, austenita e ferrita, provavelmente apresenta relação com a falha na descrição da evolução microestrutural da fase sigma a partir de 2 horas, e conseqüentemente na fração da ferrita, de maneira que a ferrita, após empobrecimento inicial em decorrência da formação da fase  $\sigma$ , não possui condições de reequilibrar sua composição química para continuação da formação desta fase intermetálica, já que o contato entre a ferrita e austenita para difusão de elementos como Cr e Mo está impedido.

Conforme observado na análise microestrutural, discutida no item 5.2, a fase sigma se forma preferencialmente na interface  $\alpha/\gamma$  e nos contornos  $\alpha/\alpha$ , com crescimento preferencial pelo consumo da ferrita. Além disso, foi visto na Tabela 1 que a fase sigma é rica em Cr e Mo, elementos alfacênicos, que possuem maior velocidade de difusão na fase ferrita. Desta maneira, espera-se na análise dos perfis de composição destes elementos, um maior consumo na ferrita do que na austenita. O Modelo 2 foi capaz de prever qualitativamente o perfil de empobrecimento destes elementos, conforme pode ser visto na Figura 73 que apresenta os perfis de composição no trecho de validade do modelo, até 2 horas de simulação. Observa-se que a primeira linha vertical, que representa a interface ferrita/ sigma, cresce para esquerda com o aumento do tempo de simulação, além disso, observa-se na escala que a primeira linha vertical avança mais para esquerda do que a segunda (que representa a interface sigma/austenita) para direita, confirmando o crescimento preferencial da fase sigma pelo consumo da ferrita.

Analisando as regiões próximas às interfaces da fase sigma, nota-se para menores tempos de envelhecimento um gradiente na composição de Cr, mostrando o empobrecimento causado nas regiões adjacentes a formação da fase sigma. Além disso, se comparado o gradiente presente na ferrita com o apresentado na austenita (quadro aumentado), nota-se que embora o consumo preferencial seja da fase ferrita, o gradiente de composição formado é

mais acentuado na austenita. Este comportamento é observado pois, conforme mencionado a difusão de Cr na ferrita é mais facilitada do que na austenita: segundo Magnabosco (2009) a energia de ativação para difusão volumétrica de Cr da ferrita é cerca de  $235 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e na austenita  $278 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , desta maneira provavelmente o Cr difundiu mais rapidamente na primeira fase atenuando este gradiente.

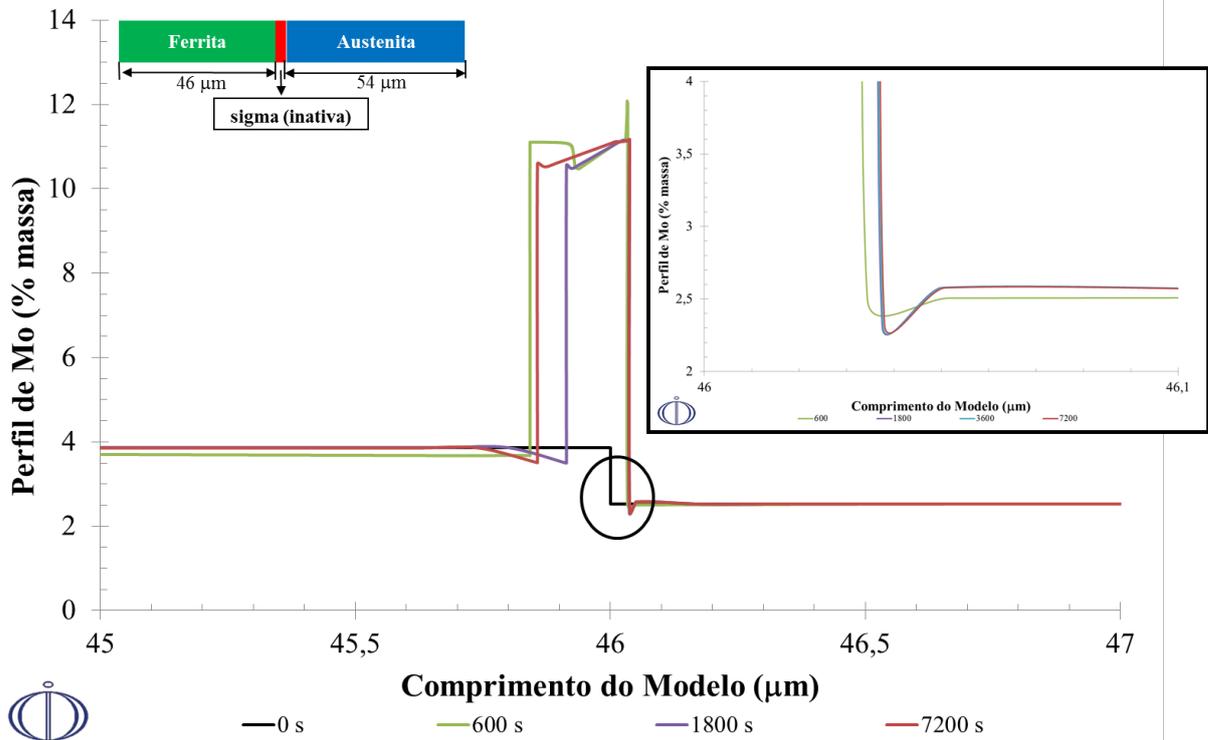
Figura 73 – Perfil de Cr em função do comprimento do modelo obtido via simulação do modelo 2 no software DICTRA®.



Fonte: Autor.

Na análise do perfil de Mo, nota-se na Figura 74, comportamento semelhante ao perfil de Cr, a fase sigma cresce preferencialmente pelo consumo da ferrita. Contudo, se observa-se que o gradiente apresentado por este elemento na ferrita é mais acentuado do que o gradiente observado pelo elemento Cr. A energia de ativação para difusão de Mo na ferrita é  $289 \pm 13 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (SANTOS e MAGNABOSCO, 2016) maior que a observada para a difusão de Cr ( $235 \pm 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), e esta diferença pode ter resultado em um maior gradiente na composição de Mo na interface ferrita/sigma se comparado com o gradiente apresentado pelo elemento Cr. Vale ressaltar que o empobrecimento em Mo nas fases ferrita e austenita influenciam negativamente na resistência a corrosão do material, já diminuída pelos gradientes de Cr.

Figura 74 - Perfil de Mo em função do comprimento do modelo obtido via simulação do modelo 2 no software DICTRA<sup>®</sup>.



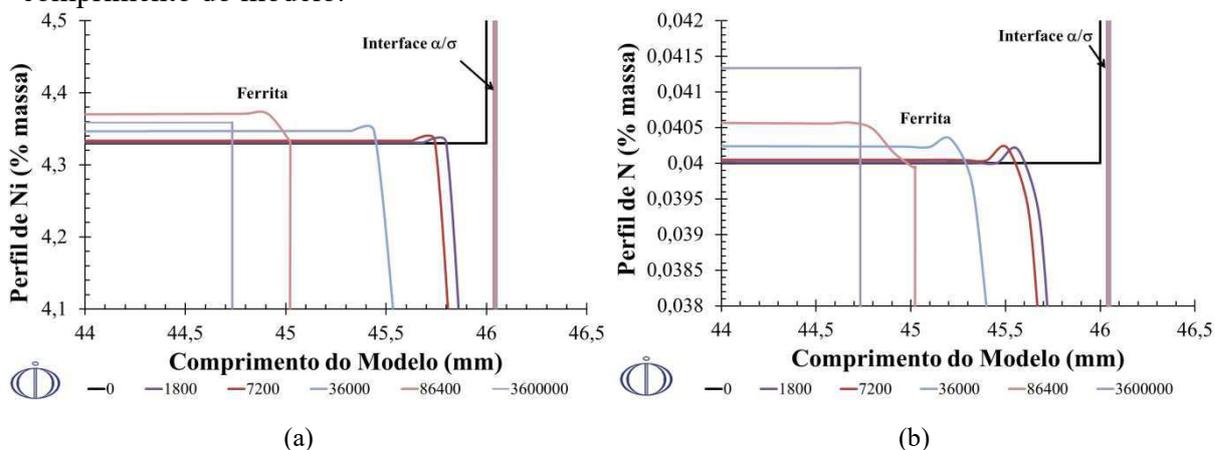
Fonte: Autor.

Os perfis de Ni e N, apresentados na Figura 46 e 47 confirmam o observado para os elementos Cr e Mo, o avanço preferencial da fase sigma pelo consumo da ferrita. Conforme mencionado na seção de resultados desta dissertação, foi observado nos perfis dos elementos Ni e N um leve enriquecimento destes elementos a medida que se aproxima da interface ferrita/sigma, este comportamento segue destacado na Figura 75.

O leve enriquecimento em Ni e N observado na ferrita provavelmente está relacionado ao reequilíbrio das fases ferrita e austenita antes da presença da fase sigma, de maneira que o aumento de Ni e N na ferrita levaria a uma desestabilização desta fase, e resultaria na sua transformação em austenita. Contudo, este mecanismo foi impedido devido a formação da fase sigma entre a ferrita e austenita, impedindo o contato entre elas e consequentemente o reequilíbrio.

O aumento de N na interface ferrita/austenita (antes da formação da fase sigma) também poderia resultar em condições termodinâmicas para formação de nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) na interface (SANTOS, 2013).

Figura 75 – Destaque na região da ferrita dos perfis de composição de Ni e N em função do comprimento do modelo.



Fonte: Autor.

Legenda: (a) perfil de níquel. (b) perfil de nitrogênio. Tempo em segundos

Embora o modelo 2 não apresente boa aderência entre os resultados experimentais de fração volumétrica das fases e simulados para longos tempos de envelhecimento, os perfis de composição descrevem qualitativamente o comportamento experimental observado. É possível verificar o empobrecimento mais extenso de Cr na ferrita e o empobrecimento mais localizado na austenita, justificando os ataques mais generalizados na ferrita e mais pontuais na austenita observados em trabalhos anteriores desta autora e apresentados na Figura 21 desta dissertação.

Foi realizada comparação das composições das fases no fim da simulação (1.000 horas) com as previstas pelo ThermoCalc<sup>®</sup> e obtidas via EDS da amostras envelhecida por 1.008 horas, apresentada na Tabela 15. Nota-se que após 1.000 horas de simulação as composições obtidas pelo DICTRA<sup>®</sup> não são as mesmas previstas pela simulação de equilíbrio do ThermoCalc<sup>®</sup> e nem as obtidas experimentalmente. Os teores de Ni e N na fase  $\alpha$ , Cr, Mo e N na fase  $\gamma$  e Ni na fase  $\sigma$ , obtidos no modelo 2, são superiores ao esperado pela simulação de equilíbrio e observado experimentalmente. Provavelmente o impedimento de contato das fases ferrita e austenita, gerado pela nucleação da fase sigma, impediu a redistribuição destes elementos, e, portanto, impediu a obtenção da composição próxima ao observado experimentalmente.

Tabela 15 – Composição química das fases após 1.000 horas de simulação no DICTRA® e composição química prevista pelo ThermoCalc®.

(% em massa)	Cr	Ni	Mo	N	Fe
<b><math>\alpha</math> - ThermoCalc</b>	25,48	3,48	3,53	0,01	Bal.
<b><math>\alpha</math> - DICTRA</b>	23,64	4,35	3,68	0,04	Bal.
<b><math>\gamma</math> - ThermoCalc</b>	19,15	6,99	2,27	0,13	Bal.
<b><math>\gamma</math> - Experimental 1.008h</b>	21,4±0,2	6,3±0,1	2,2±0,1	-	Bal.
<b><math>\gamma</math> - DICTRA</b>	20,22	7,02	2,53	0,3	Bal.
<b><math>\sigma</math> - ThermoCalc</b>	31,14	2,55	11,33	0	Bal.
<b><math>\sigma</math> - Experimental 1.008h</b>	29,9±0,2	2,7±0,1	9,8±0,1	-	Bal.
<b><math>\sigma</math> - DICTRA</b>	30,43	3,27	11,15	0	Bal.

Fonte: Autor.

Legenda: dados de simulação de DICTRA referem-se ao modelo 2.

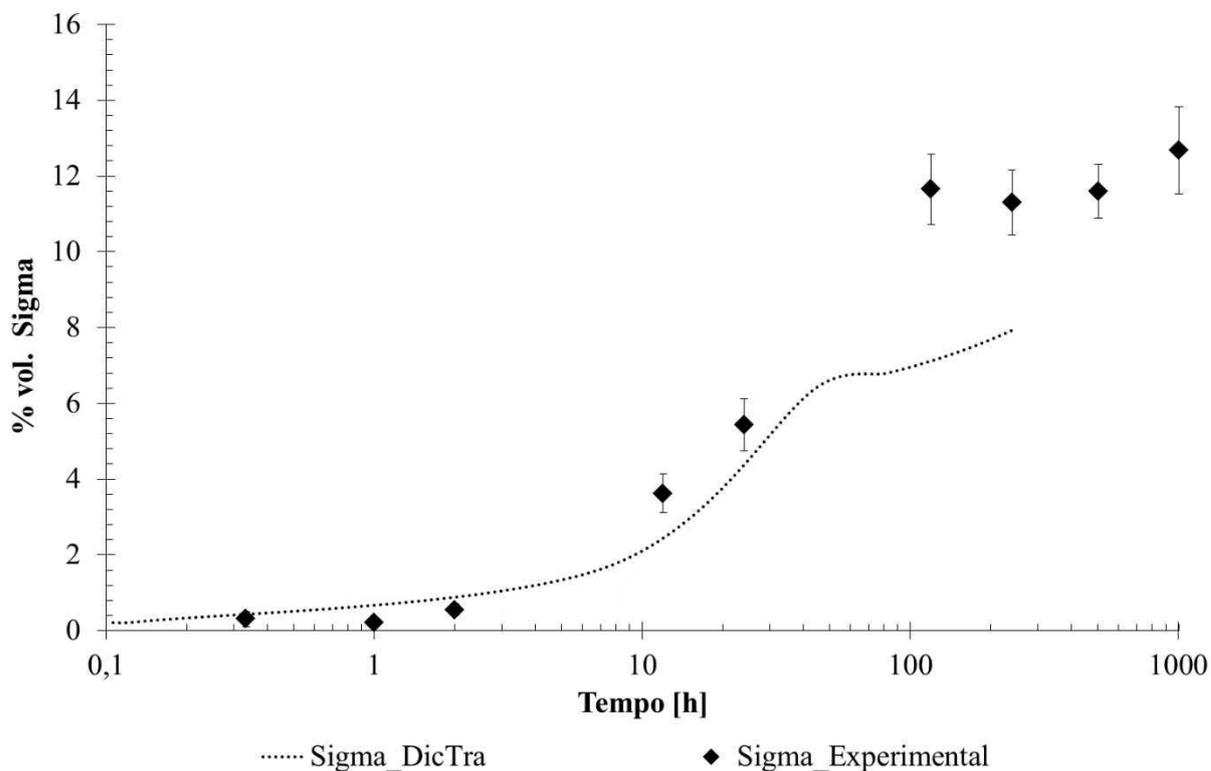
### 5.3.3. Modelo 3 ( $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$ ativa)

Apresenta-se na Figura 76 a fração das fases ferrita e sigma obtidas experimentalmente e via a simulação computacional no DICTRA®.

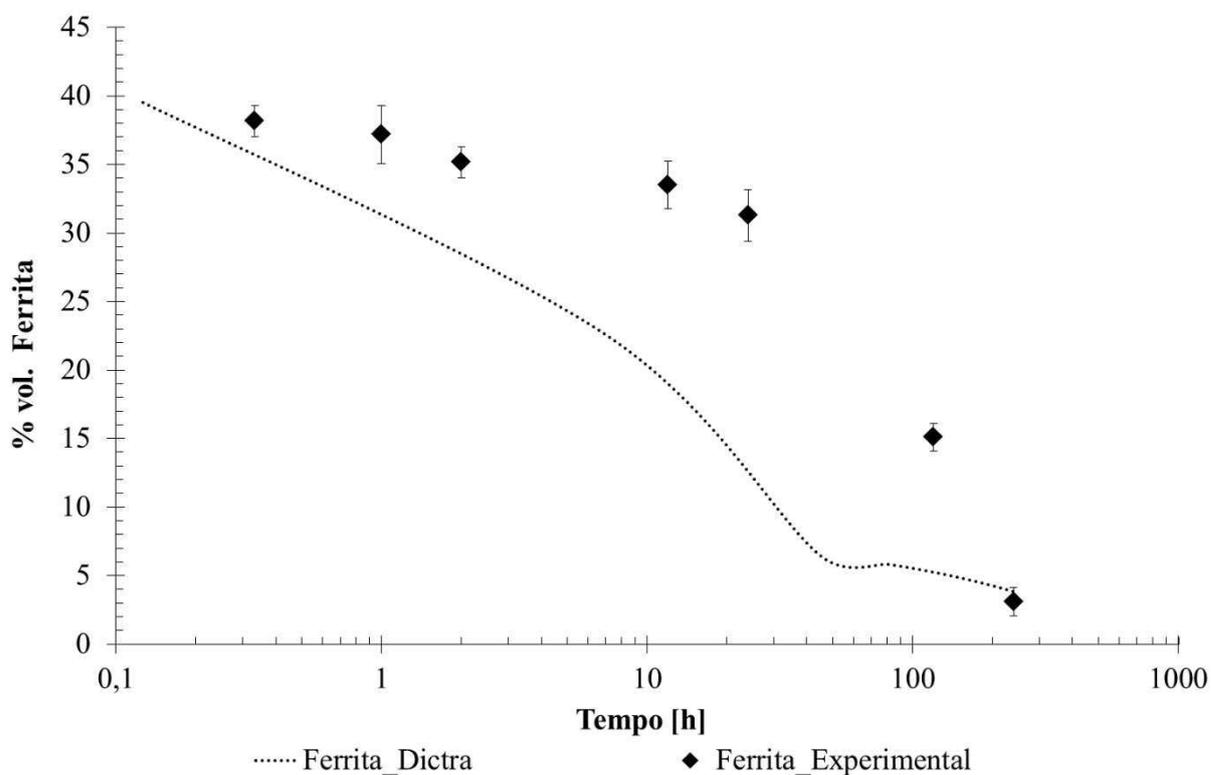
Nota-se que o modelo apresenta ótima aderência na descrição da formação da fase sigma, Figura 76 (a), até aproximadamente 24 horas de simulação. A fração de fase sigma presente em 1 hora de simulação é de 0,6%, valor incipiente se comparado às frações das fases ferrita e austenita, 32% e 67,4%, respectivamente, desta maneira a queda na fração de ferrita (de 46% para 32%), observada nos instantes iniciais de simulação, provavelmente está relacionada à transformação da ferrita, pobre em Cr e Mo e rica em N e Ni, em austenita, levando à queda na fração volumétrica da primeira fase e aumento na fração da segunda, comportamento similar ao observado experimentalmente.

A evolução na fração volumétrica da ferrita obtida via simulação, Figura 76 (b), mostra uma queda mais acentuada do que a observada experimentalmente; em 240 horas de simulação foi obtida uma fração de 3,84% de ferrita, valor similar ao obtido experimentalmente (3,12%) e abaixo do esperado via simulação de equilíbrio no ThermoCalc® utilizando a composição química reduzida, 8,2%.

Figura 76 – Comparação das frações volumétricas obtidas via simulação computacional no DICTRA<sup>®</sup> com as obtidas experimental via estereologia quantitativa. Modelo 3.



(a)



(b)

Fonte: Autor.

Os perfis de composição até 3.600 segundos rerepresentados na Figura 77 mostram grandes oscilações nas composições químicas (região indicada por um círculo), de maneira que se observa um empobrecimento em Cr e Mo e enriquecimento em Ni e N, indicando que o mecanismo de transformação principal nos instantes iniciais de simulação é o reequilíbrio termodinâmico entre as fases ferrita e austenita, o que está de acordo com o observado experimentalmente e discutido no item 5.2 desta dissertação.

Figura 77 – Perfil de composição em função do comprimento do modelo.

(Continua)

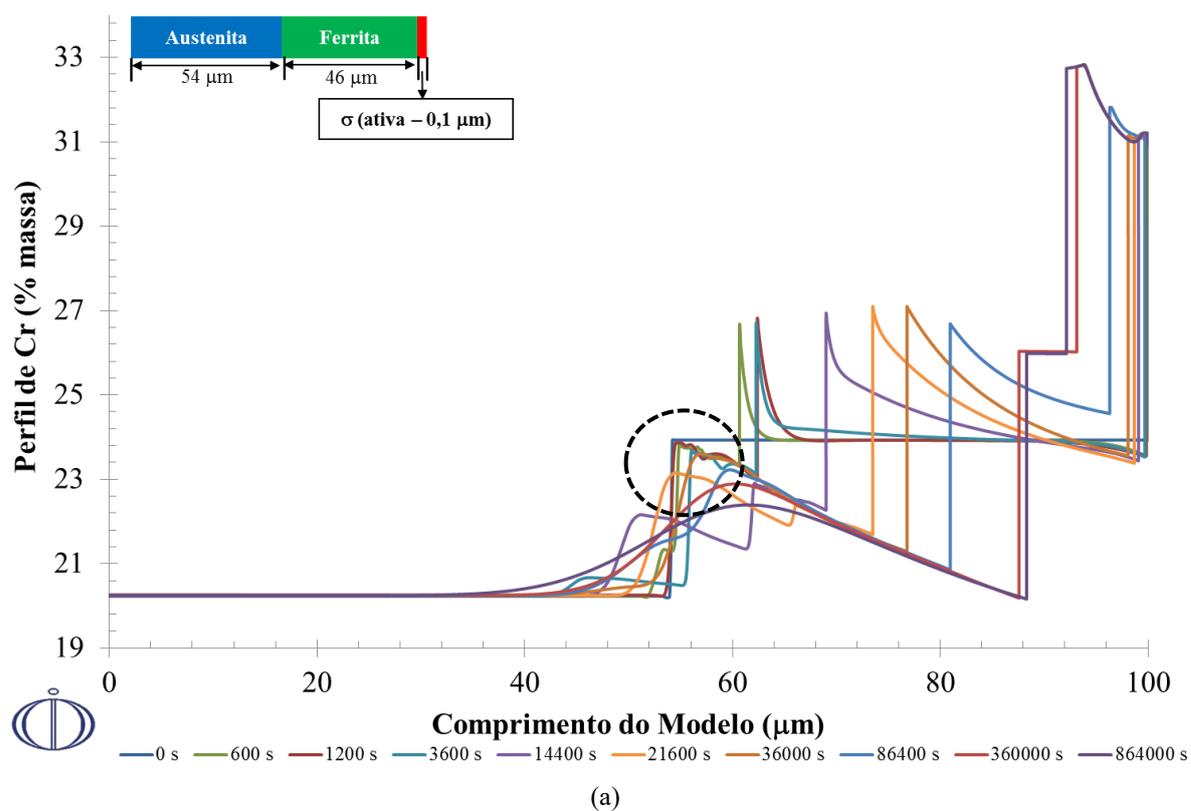
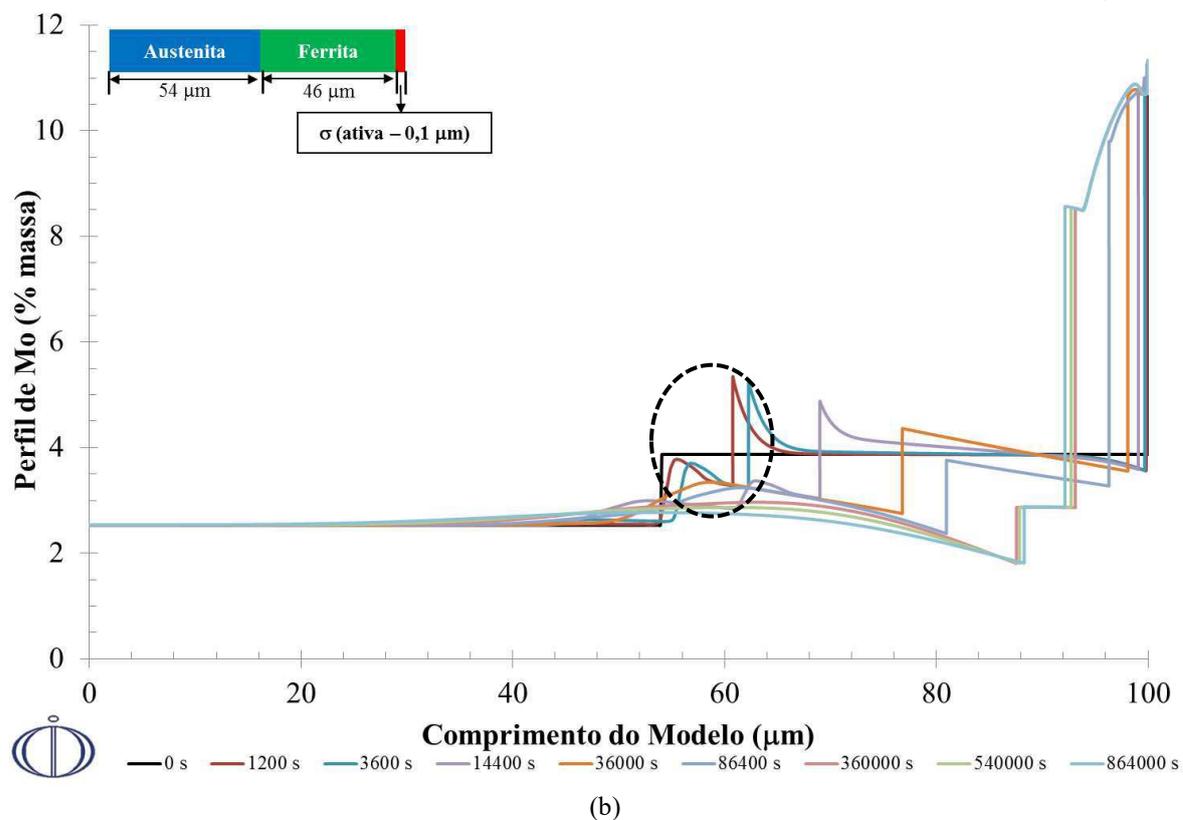
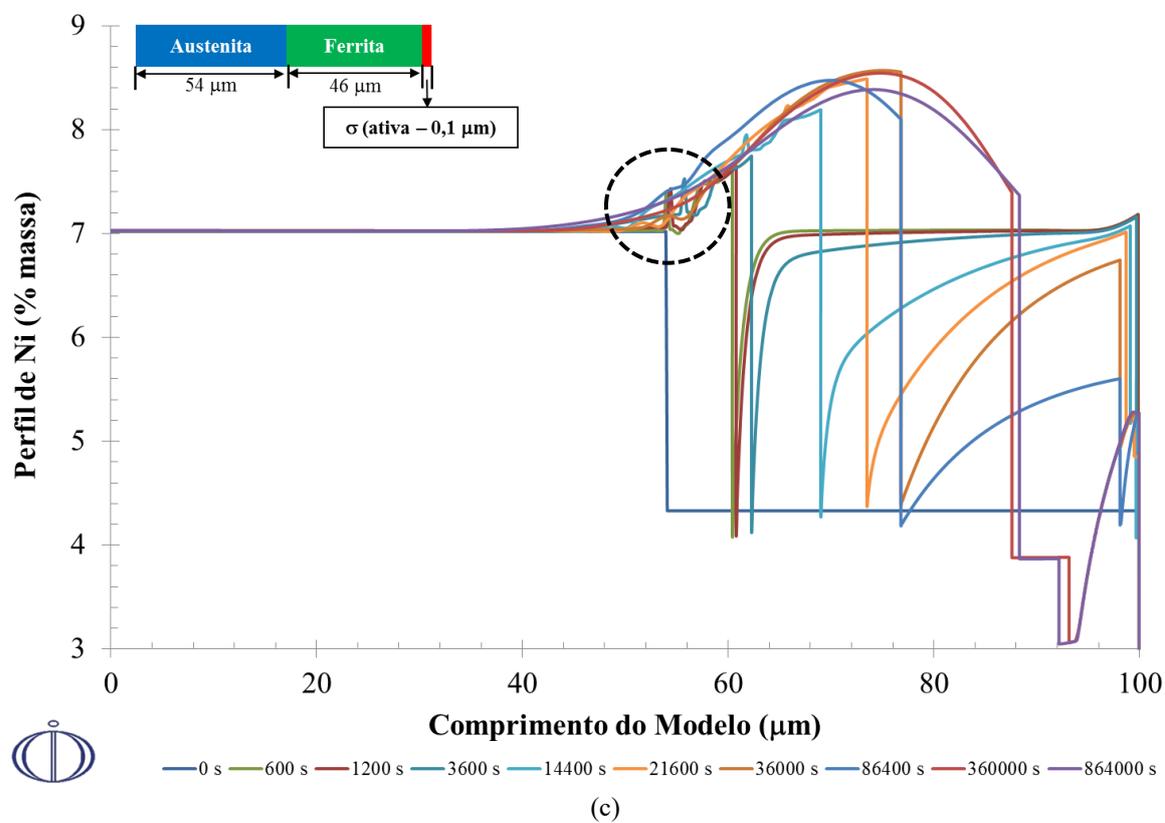


Figura 77 - Perfil de composição em função do comprimento do modelo.

(Continua)



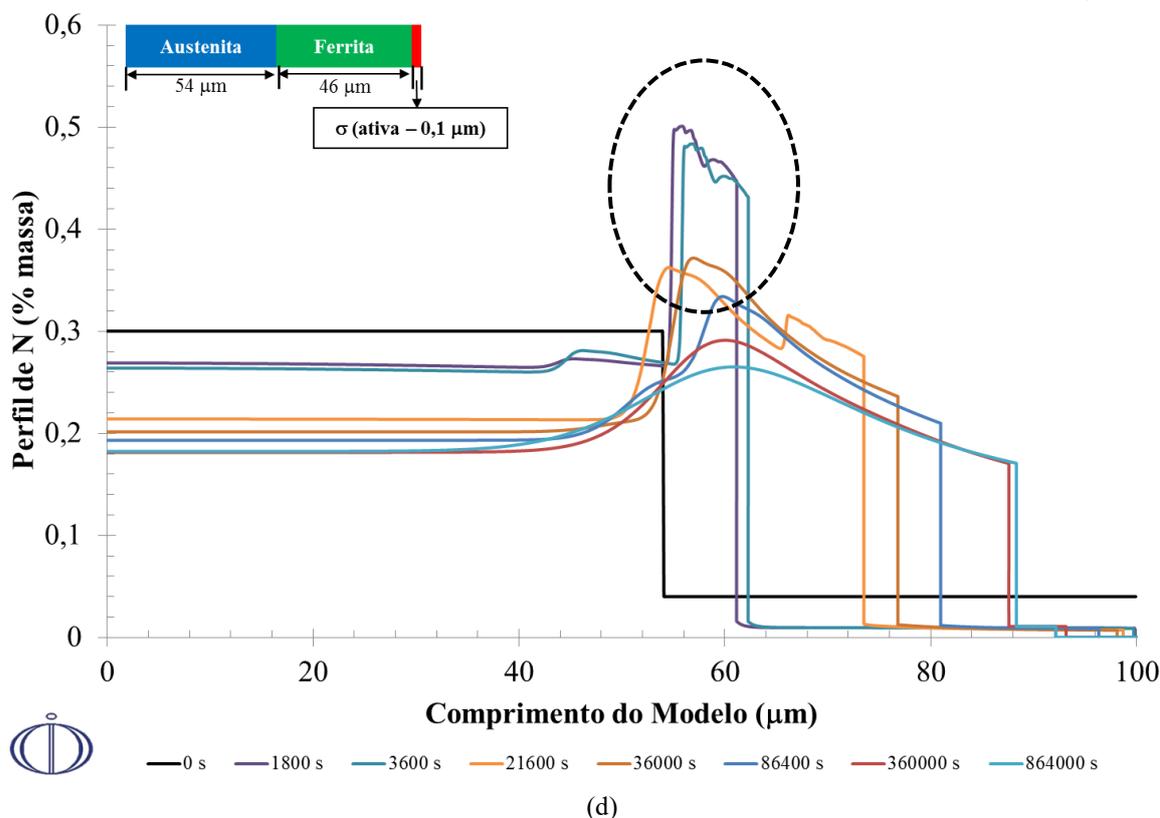
(b)



(c)

Figura 77 - Perfil de composição em função do comprimento do modelo.

(Conclusão)



Fonte: Autor.

Legenda: Dados obtidos via simulação computacional utilizando o software DICTRA<sup>®</sup> e a base de dados MOB2. Modelo 3. (a) Cr. (b) Mo. (c) Ni. (d) N.

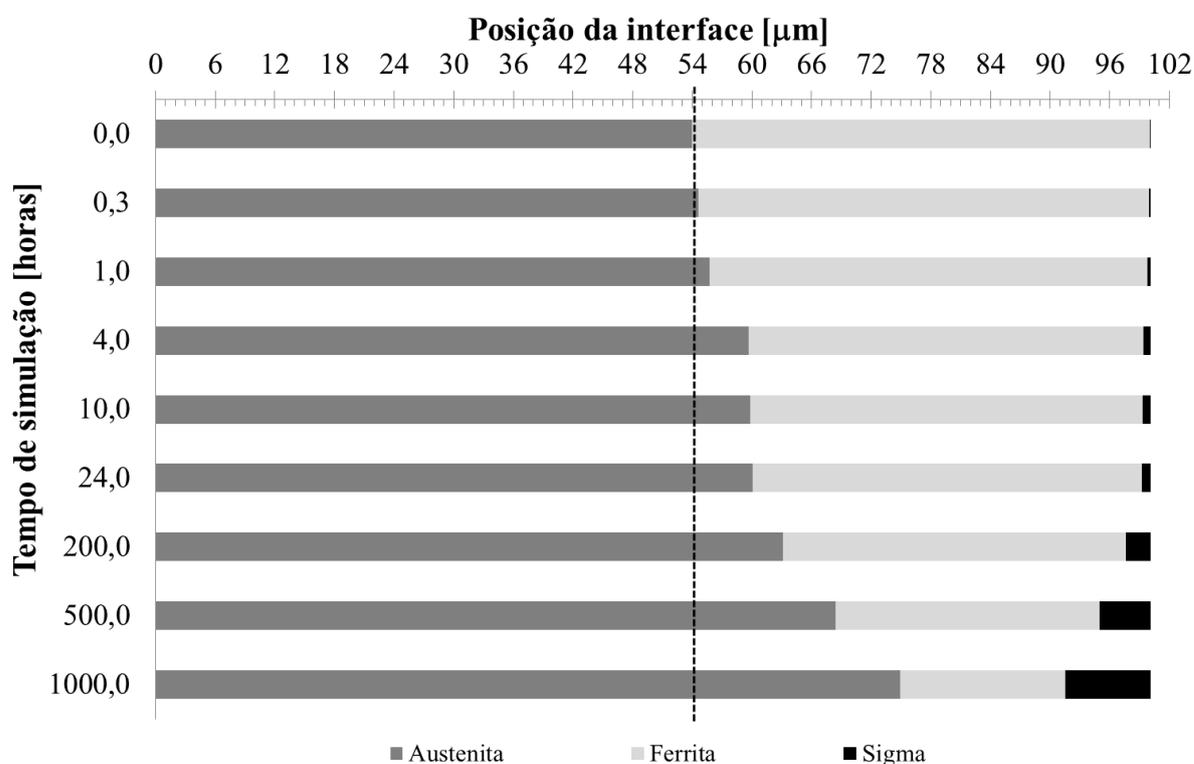
Para tempos mais longos de simulação, os perfis de composição comprovam a transformação da ferrita em austenita, e além disso se observa a ocorrência de dois mecanismos simultâneos: a formação da fase sigma a partir da ferrita e a continuidade do reequilíbrio das fases ferrita e austenita, hipótese não descartada anteriormente na discussão do comportamento experimental (item 5.2). Além disso, nota-se que no final da simulação existe um gradiente de composição nas fases austenita e sigma, indicando que o equilíbrio do sistema não foi atingido. Assim para este modelo não foi realizada comparação com a composição prevista pelo ThermoCalc<sup>®</sup>.

Embora os perfis de composição obtidos a partir da simulação do modelo 3 representam a partição de elementos entre as fases ferrita e austenita, e também descreve melhor a cinética de formação da fase sigma, vale ressaltar que esse modelo é incapaz de descrever o severo gradiente de Cr na interface austenita/ sigma, e conforme visto na discussão do modelo 2, este gradiente pode influenciar na resistência a corrosão do material.

A análise da fração das fases em função do tempo de envelhecimento e dos perfis de composição previamente rerepresentados nas Figura 76 e Figura 77, mostram que o consumo

acentuado da ferrita está fortemente relacionado a transformação desta fase em austenita. Isto pode ser melhor visto na análise da posição de interface em diferentes tempos de simulação, reapresentada na Figura 78. O perfil de N mostra um pico deste elemento entre 600 e 3.600 segundos, que diminui à medida que o tempo de simulação aumenta. Desta maneira, o aumento significativo na área da austenita pode estar relacionado a necessidade de diluição de N, uma vez que a formação de nitretos neste modelo é impedido, e assim a diluição deste elemento somente é possível pelo crescimento da região da austenita, consumindo a ferrita presente e explicando a cinética mais acentuada de consumo de ferrita quando comparada com os resultados experimentais, apresentada na Figura 76(b).

Figura 78 – Posição da interface em função do tempo de simulação obtido via DICTRA.



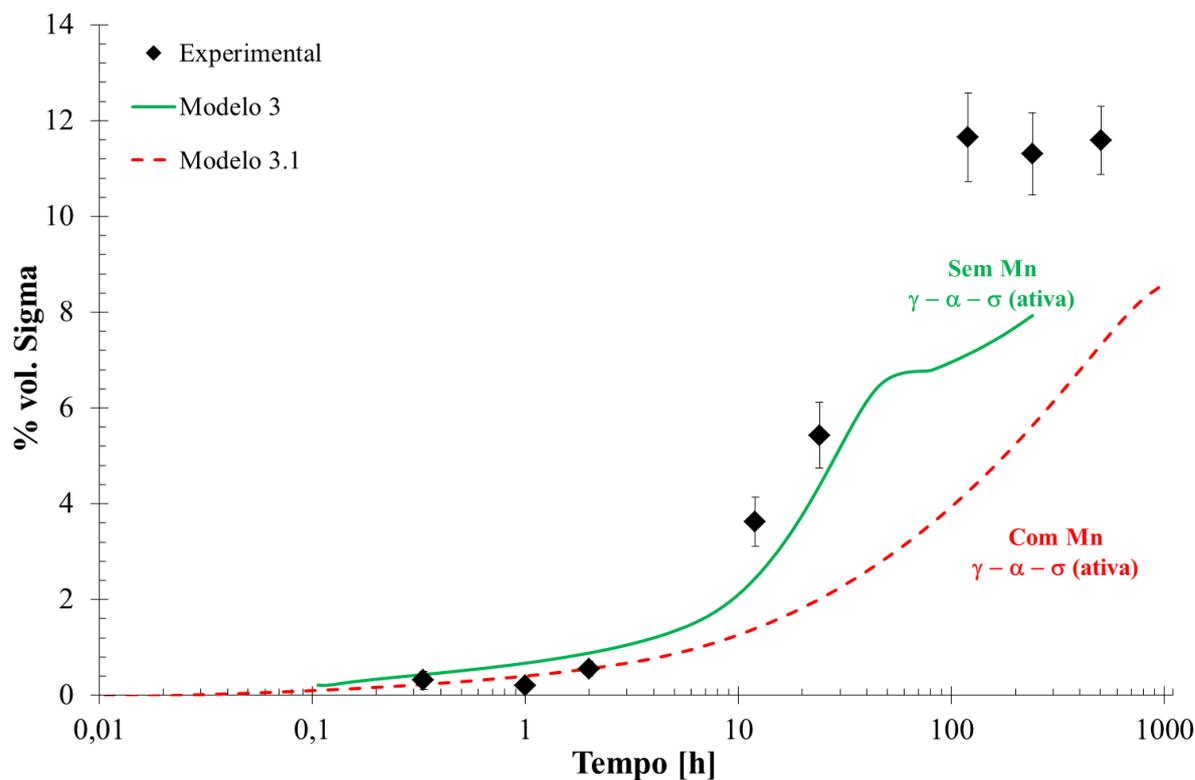
Fonte: Autor.

#### 5.3.4. Influência da adição de Mn na simulação (modelo 3.1)

A simulação do modelo 3 para tempos a partir de 240 horas foi impedida pelo software, com o sistema apresentando erro relacionado a tentativa de formação de nitretos. Desta maneira, foi realizada a simulação do modelo 3.1 com a adição de Mn buscando o aumento da solubilidade do N na austenita. Assim, apresenta-se a seguir a comparação dos modelos 3 e 3.1 visando verificar a influência da adição de Mn nas simulações.

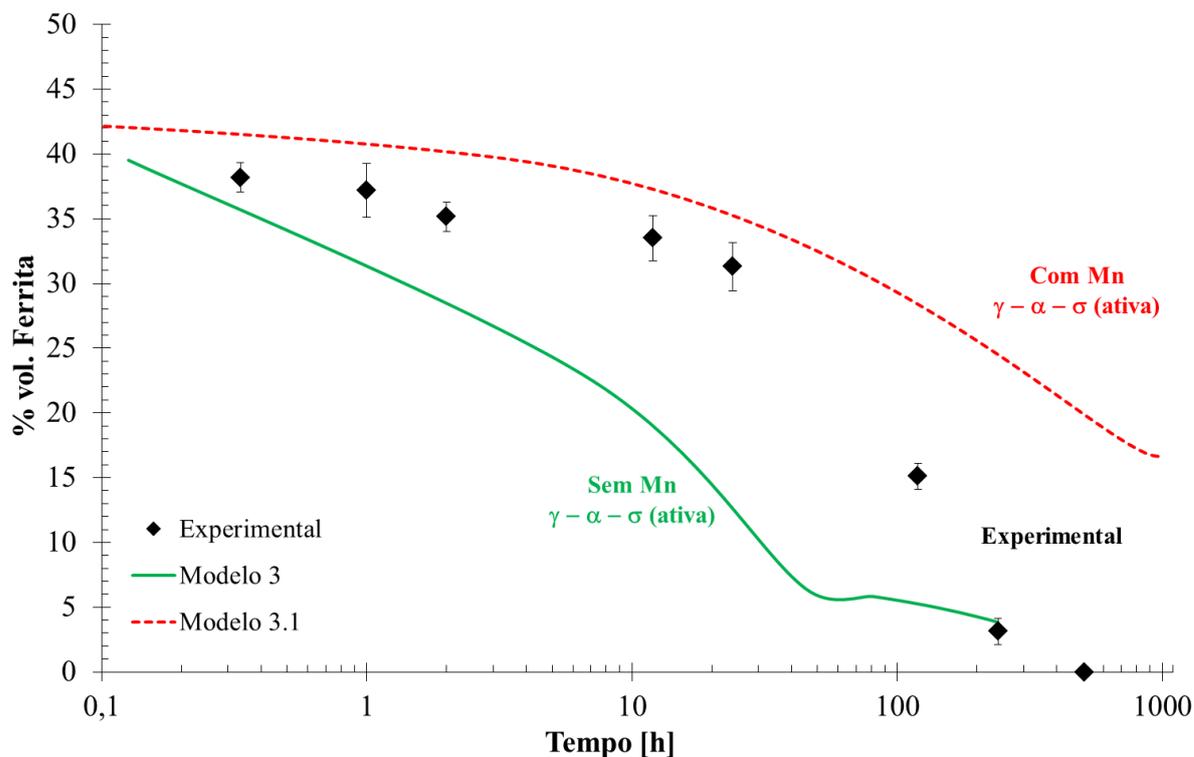
A Figura 79 apresenta a porcentagem de fase sigma em função do tempo de tratamento para condição experimental, simulada a partir do modelo 3 e simulada a partir do modelo 3.1. É possível notar que a adição de Mn retardou a formação de fase sigma, uma vez que se observa claramente o deslocamento para direita da curva vermelha. Já os dados de porcentagem de ferrita em função do tempo de tratamento, apresentados na Figura 80, mostram que a adição de Mn melhorou a representação do comportamento experimental até 12 horas de simulação, contudo o modelo falha na queda acentuada observada experimentalmente entre 12 e 120 horas, e apresenta uma fração de 16% em 1.000 horas de simulação contra 0% observado experimentalmente no mesmo tempo.

Figura 79 - Porcentagem volumétrica da fase sigma em função do tempo de envelhecimento obtidos experimentalmente e após simulação dos modelos 3 e 3.1.



Fonte: Autor.

Figura 80 – Porcentagem volumétrica da fase ferrita em função do tempo de envelhecimento obtidos experimentalmente e após simulação dos modelos 3 e 3.1.



Fonte: Autor.

Segundo dados reportados por Gavriljuk e Berns (1999) e Merello et. Al (2003) a presença de elementos como Cr e Mn aumentam a solubilidade do nitrogênio na austenita, desta maneira, a atividade deste elemento diminui fazendo com que ele diminua a tendência de formação de nitretos e no caso dos modelos simulados, diminua a necessidade de crescimento da austenita para diluição do N ali presente. Contudo, as micrografias da Figura 27 a 35 mostram a presença de nitretos, provavelmente do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$ , como simulado por ThermoCalc e discutido por outros autores (LO et al., 2009; SANTOS, 2013;). Assim, avanços nestas áreas de pesquisa devem prever a simulação de modelos que permitam a formação não só de sigma, mas também de nitretos, durante o envelhecimento isotérmico a  $940\text{ }^\circ\text{C}$ , numa demonstração de que também a partição de N e a formação de nitretos afetam a formação de fase sigma.

As influências observadas nas frações de ferrita e sigma podem estar relacionadas a necessidade de difusão do Mn para que as transformações de fase ocorram, de maneira que a difusão deste elemento pode ter resultado no retardo de formação da fase sigma observado na Figura 79.

Por fim, apresenta-se na Tabela 16 a comparação da composição química das fases obtidas experimentalmente e via simulação dos modelos 3 e 3.1. Nota-se que se considerado o desvio padrão das medidas, os dados obtidos a partir da simulação do modelo 3.1 encontram-se coerentes com os observados experimentalmente, mas ressalta-se que o modelo 3.1 não atingiu o equilíbrio termodinâmico em 1.000 horas de simulação, já que não foi visto a estabilização da fração volumétrica das fases no fim do tempo de simulação.

Tabela 16 – Comparação da composição das fases, austenita, ferrita e sigma, obtidas no fim da simulação dos modelos 3 e 3.1.

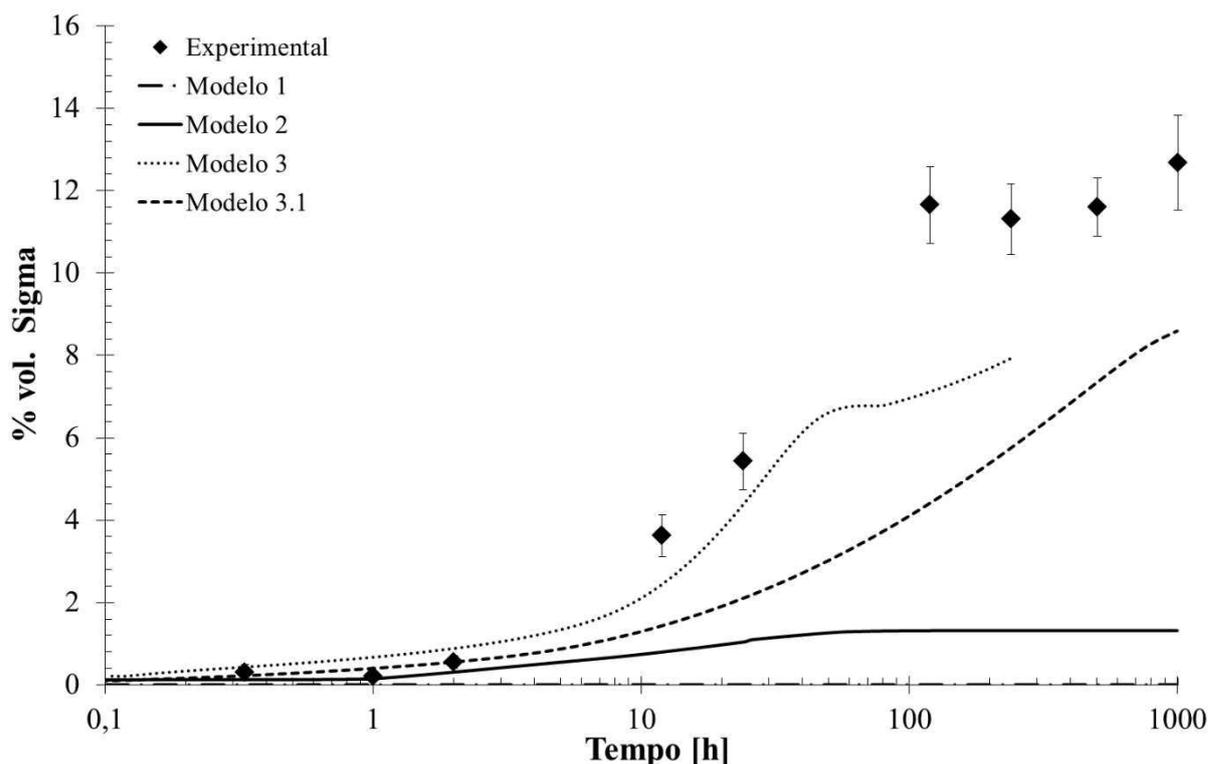
(% em massa)	Cr	Ni	Mo	N	Fe
<b><math>\alpha</math> - ThermoCalc</b>	25,48	3,48	3,53	0,01	Bal.
<b><math>\alpha</math> - DICTRA</b> Modelo 3.1 – 1.000h	24,98	3,11	3,15	0,01	Bal.
<b><math>\alpha</math> - DICTRA</b> Modelo 3 – 240h	25,99	3,11	2,88	0,01	Bal.
<b><math>\alpha</math> - DICTRA</b> Modelo 3.1 – 240h	24,36	3,85	3,75	0,01	Bal.
<b><math>\gamma</math> - ThermoCalc</b>	19,15	6,99	2,27	0,13	Bal.
<b><math>\gamma</math> - Experimental</b> 1008h	21,4 $\pm$ 0,2	6,3 $\pm$ 0,1	2,2 $\pm$ 0,1	-	Bal.
<b><math>\gamma</math> - DICTRA</b> Modelo 3.1 – 1000h	20,20	6,75	2,34	0,23	Bal.
<b><math>\gamma</math> - DICTRA</b> Modelo 3 – 240h	20,59	7,43	2,32	0,19	Bal.
<b><math>\gamma</math> - DICTRA</b> Modelo 3.1 – 240h	20,69	6,54	2,52	0,30	Bal.
<b><math>\sigma</math> - ThermoCalc</b>	31,14	2,55	11,33	0	Bal.
<b><math>\sigma</math> - Experimental</b> 1008h	29,9 $\pm$ 0,2	2,7 $\pm$ 0,1	9,8 $\pm$ 0,1	-	Bal.
<b><math>\sigma</math> - DICTRA</b> Modelo 3.1 – 1000h	30,74	2,72	10,46	0	Bal.
<b><math>\sigma</math> - DICTRA</b> Modelo 3 – 240h	31,86	4,00	9,73	0	Bal.
<b><math>\sigma</math> - DICTRA</b> Modelo 3.1 – 240h	30,58	2,91	10,78	0	Bal.

Fonte: Autor.

#### 5.4 RESUMO DOS COMPORTAMENTOS OBSERVADOS E COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PELOS MODELOS SIMULADOS.

A Figura 81 apresenta a comparação da fração volumétrica de fase sigma obtida experimentalmente, com os resultados obtidos pela simulação dos 4 modelos no software DICTRA<sup>®</sup>. Os dados obtidos pela simulação do modelo 1 mostraram que o esquema  $\alpha$ - $\sigma$  (inativa) não é capaz de representar a cinética de formação da fase sigma, uma vez que o modelo não apresentou potencial de crescimento desta fase embora tenha permitido a nucleação, conforme pode ser visto na Figura 81. A falha na descrição provavelmente está relacionada à ausência da fase austenita, impedindo a partição de elementos como Cr e Mo.

Figura 81 – Fração volumétrica da fase sigma em função do tempo de envelhecimento a 940 °C.



Fonte: Autor.

Legenda: Comparação dos dados obtidos experimentalmente com os resultados oriundos da simulação computacional dos 4 modelos em estudo. Base de dados termodinâmica TCFE8 e difusional MOB 2

A simulação computacional da cinética de formação da fase sigma pelo modelo 2 permitiu a descrição da formação da fase sigma nos instantes iniciais, contudo falha na descrição da evolução microestrutural a partir de 2 horas de simulação. A máxima fração da fase sigma encontrada por este modelo foi de 1,32% atingida em 100 horas. A falha na

descrição do comportamento experimental a partir de 2 horas é atribuída, mais uma vez, ao impedimento do reequilíbrio das fases ferrita e austenita, o que não permite a redistribuição dos elementos químicos para continuação do crescimento da fase sigma. Contudo, os perfis de composição apresentados por este modelo descrevem qualitativamente o comportamento experimental esperado, mostrando os gradientes de Cr mais suaves e largos na ferrita e mais acentuado na austenita, permitindo a correlação com o comportamento eletroquímico deste material observado em trabalhos anteriores desta autora (Morais, 2014).

O Modelo 3 apresentou ótima aderência entre os resultados experimentais e simulados até 24 horas de simulação, conforme observado na Figura 81. A fração de fase sigma obtida em 240 horas de simulação foi de 7,93% mostrando que esse modelo permitiu o crescimento da fase intermetálica. Os perfis de composição obtidos mostraram que nos instantes iniciais de simulação o principal mecanismo é o reequilíbrio das fases ferrita e austenita, como observado nos resultados experimentais, e que este mecanismo continua em tempos maiores paralelamente à formação da fase sigma, ajudando no entendimento da partição dos elementos de liga entre as fases durante envelhecimento, e sua influência nas transformações de fase. Contudo, este modelo é incapaz de descrever o intenso gradiente na interface sigma/austenita causado em decorrência da formação da fase intermetálica. O equilíbrio do sistema não foi atingido em 240 horas, e o software não foi capaz de prosseguir com a simulação para tempos maiores devido a tentativa de formação de nitretos.

O modelo 3.1 foi simulado com o objetivo de aumentar a solubilidade de N na austenita. Os dados obtidos mostraram que a adição de Mn retardou a cinética de formação da fase sigma e diminuiu a fração de austenita formada a partir da ferrita, sem contudo trazer melhores definições na cinética de formação da fase sigma. Além disso, a partir da simulação do modelo 3.1 foi possível verificar a viabilidade na descrição da cinética de formação da fase sigma com modelos simples que consideram somente os elementos Fe, Cr, Mo, Ni e N, já que a adição de Mn afetou negativamente a aderência entre os resultados experimentais e simulados.

Finalmente, a partir dos dados reportados foi possível verificar a importância do modelo 2 no estudo da relação dos gradientes de composição, gerados em função da formação da fase sigma, no comportamento eletroquímico, tanto da austenita quanto da ferrita. Já o modelo 3 apresentou bons resultados para estudos envolvendo transformações em tempos mais longos, descrevendo o reequilíbrio entre as fases ferrita e austenita e mostrando a partição dos elementos devido esta transformação, que pode afetar por exemplo, o comportamento mecânico do material (BADJI; BRAHIM; KHERROUBA; BRACOIX,

2014). Vale ressaltar que ambos modelos precisam de melhores desenvolvimentos, a fim de aumentar a aderência entre os resultados experimentais e simulados. Contudo, os resultados aqui apresentados mostram a viabilidade do uso de simulação computacional para a previsão do comportamento de aços dúplex no envelhecimento isotérmico.

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho realizou o estudo da cinética de formação da fase sigma a 940 °C por modelos computacionais simulados nos softwares DICTRA<sup>®</sup>, base dados MOB2 e ThermoCalc<sup>®</sup>, base de dados TCFE8, e foram realizados ensaios experimentais visando a validação dos modelos estudados. As principais conclusões encontradas seguem apresentadas nos itens abaixo:

- a) As micrografias das amostras envelhecidas mostraram que a fase sigma se forma inicialmente nos contornos ferrita/ferrita e na interface ferrita/austenita, com crescimento preferencial pelo consumo da fase  $\alpha$ .
- b) A fração volumétrica das fases em função da temperatura mostrou que até 2 horas de envelhecimento a transformação principal é o reequilíbrio das fases  $\alpha$  e  $\gamma$ .
- c) O modelo  $\alpha$ - $\sigma$ (inativa), ou Modelo 1, não foi capaz de representar a cinética de formação da fase sigma. Houve nucleação da fase intermetálica, mas não houve potencial de crescimento da fase sigma, provavelmente devido à ausência da fase austenita, não sendo possível a redistribuição de elementos como Cr e Mo.
- d) O modelo  $\alpha$ - $\sigma$ (inativa)- $\gamma$ , ou Modelo 2, é capaz de descrever os instantes iniciais de formação da fase sigma. Até 2 horas de envelhecimento é observada aderência dos dados simulados com os experimentais. Contudo, a partir deste tempo, o impedimento de reequilíbrio das fases, austenita e ferrita, pode não ter permitido a continuação do crescimento da fase sigma, fazendo com que o modelo preveja frações significativamente menores que as obtidas experimentalmente.
- e) Os perfis de Cr, Mo, Ni e N obtidos pela simulação do modelo  $\alpha$ - $\sigma$ (inativa)- $\gamma$  (Modelo 2) representaram qualitativamente o comportamento experimental, mostrando o empobrecimento dos elementos Cr e Mo nas regiões adjacentes à formação da fase sigma. O modelo  $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$ (ativa), ou Modelo 3, apresentou boa

aderência na previsão da evolução da fração de fase sigma até 24 horas de simulação. A fração volumétrica de sigma apresentou valor abaixo do obtido experimentalmente, provavelmente porque o equilíbrio do sistema não foi atingido nos tempos simulados nem nos tempos de envelhecimento explorados experimentalmente.

- f) Os perfis de Cr, Ni, Mo e N obtidos pelo modelo  $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$ (ativa) (Modelo 3) mostraram que nos instantes iniciais de simulação o principal mecanismo é o reequilíbrio das fases austenita e ferrita, confirmando as observações experimentais, e para tempos maiores de simulação foi observada a continuidade deste mecanismo paralelamente ao consumo da ferrita para a formação da fase sigma, também em aderência às observações experimentais. Contudo, este modelo não permite o estudo do intenso gradiente de Cr na interface sigma/austenita, visto nos dados obtidos a partir da simulação do modelo 2.
- g) A adição de Mn (modelo 3.1) retardou a cinética de formação da fase sigma, necessitando de mais tempo para formar a mesma fração observada experimentalmente e pela simulação do modelo 3.
- h) O modelo 2 representou melhor os gradientes de composição presente na interface  $\alpha/\sigma$  e  $\gamma/\sigma$  em decorrência da formação da fase sigma, permitindo a correlação com o comportamento eletroquímico das fases austenita e ferrita. Já o modelo 3 apresenta boa representação da fração volumétrica da fase sigma, mas não é capaz de descrever os gradientes na interface  $\gamma/\sigma$ .
- i) Para a descrição da formação de fase sigma em AID, os modelos de cinética da transformação de fases devem permitir o equilíbrio entre as fases ferrita e austenita, pois a partição destes elementos entre as fases originais gera as diferenças de potencial termodinâmico necessárias para nucleação e crescimento desta fase.

## 6.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Simulação do modelo 3 com a composição química completa a fim de verificar a influência na cinética de formação da fase sigma.
- b) Simulação de modelo  $\text{Cr}_2\text{N}-\gamma-\alpha-\sigma$  permitindo a presença de nitretos e verificar a influência na cinética de formação da fase sigma.
- c) Simulação de modelo  $\gamma-\alpha-\sigma-\gamma-\alpha$  buscando obter boa descrição não só da fração de sigma como dos gradientes de composição química na interface sigma/austenita.

## REFERÊNCIAS

- ALVAREZ – ARMAS, I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. **Recents Patents on Mechanical Engineering**. v. 1, p. 51 – 57, 2008.
- ANDERSSON, J-O.; HELANDER, T.; HOGLUND, L.; SHI, P.; SUNDMAN. Thermo-Calc & Dictra, computational tools for materials science. **Calphad**. v. 26, n° 2, p. 273 – 312, 2002.
- AKISANYA, R. A.; OBI, U.; RENTON, N. C. Effect of ageing on phase evolution and mechanical properties of a high tungsten super-duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**, 2011.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change I. **Journal of Chemical Physics**, v.7, p.1103 a 1112, dez. 1939.
- AVRAMI, M. Kinetics of phase change II: transformation –time relations for random distribution of nuclei. **Journal of Chemical Physics**, v. 8, p.212-224, fev. 1940
- BADJI, R; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C.; BETTAHAR, K.; KHERROUBA, N. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinect of  $\sigma$ -phase in 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering A**. 496, 2008, p. 447 - 454.
- BADJI, R.; BRAHIM, M.; KHERROUBA, N.; BACROIX, L. B. Precipitation kinects and mechanical behavior in a solution treated and aged dual phase stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, 148, p. 664-672. Dezembro-2014.
- BAIN, E.C; GRIFFITHS, W.E. An Introduction to the Iron-Chromium Nickel Alloys **Trans. AIME**, n.75, p.166-213, 1927.
- BORGENSTAM et al. DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys. **Journal of Phase Equilibria**. v. 21, n°3, p. 269 – 280. Fevereiro – 2000.
- CHARLES, J.; CHEMELLHE, P. The history of dúplex developments, nowadays DSS properties and dúplex market future trends. In: **8<sup>th</sup> Dúplex Stainless Steels conference**, Beaune, França, 2010.
- CRISTINI, S. I. et al. Detection of sigma phase in 22% Cr duplex stainless steel by electrochemical methods. **Russian Journal of Electrochemistry**. v.46, p.1168 – 1175, 2010.
- ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. Direct observation of sigma phase formation in duplex stainless steel using in-situ synchrotron X-Ray diffraction. **Metallurgical and materials transactions A**. v. 38A, p. 464-475, March, 2007.
- GAVRILJUK, V. G.; BERNS, Ing. H. **High Nitrogen Steels: structure, properties, manufacture, application**. 1 ed. New York: Springer, 1999.
- HE, Y.; ZHU, N.; LU, X.; LIN, L. Experimental and computational study os microstructural evolution in 2205 duplex stainless steel during high temperature aging. **Materials Science and Engineering A**, 528, 2010, p. 721 – 729.

HSIEH, C.; WU, W. Overview of intermetallic sigma ( $\sigma$ ) phase precipitation in stainless steels. **ISRN Metallurgy**, v. 2012, p. 1- 16.

JACKSON, E. M. L. E. M.; VISSER, P. E.; CORNISH, L. A. Distinguishing between chi and sigma phases in duplex stainless steels using potentiostatic etching. **Material Characterization**, v. 31, p. 185 – 90, 1993.

KOLMOGOROV, A. A statistical theory for the recrystallization of metals. **Izvestiya Akademii Nauk SSSR Seriya Matematicheskaya**, v. 1, p. 355-359, 1937.

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

LLORCA-ISEM, N.; LÓPEZ-LUQUE, H.; LÓPEZ, JIMÉNEZ, I.; BIEZMA, M. V. Identification of sigma and chi phase in duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v. 112, 2016, p. 20 – 29.

MÉLO, MAGNABOSCO, MOURA-NETO. Influence of the Microstructure on the Degree of Sensitization of a Duplex Stainless Steel UNS S318003 Aged at 650 °C. **Materials Research**, 2013.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. Tese. (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo. 131 p.

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

MAGNABOSCO, R.; SANTOS, D. C. Formação de fases intermetálicas em envelhecimentos rápidos entre 850 e 950 °C em aço inoxidável superdúplex. In: **66º Congresso Internacional Anual da ABM**. São Paulo, SP. 2011.

MAGNABOSCO, R.; PACCA, R. Simulação de formação de fase sigma durante envelhecimento isotérmico a 950 °C de aço inoxidável superdúplex. In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 69, 2014, São Paulo. **Anais...**

MAGNABOSCO, R. Modelling of sigma phase formation during isothermal aging of superduplex stainless steel. In: European Stainless Steel Conference – Science & Market, 8, 2015, Praga.

MERELLO, R. et al. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 45, p. 909 – 921, 2003.

MICHALSKA, J.; SOZÁNSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v.56, p. 355 – 362, 2006.

MORAIS, L. C. **Estudo do grau de sensitização do aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido entre 750 e 850 °C**. 2014. Trabalho Final de Curso (Engenharia de Materiais) – Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo. 138p.

MORAIS, L. C.; SANTOS, D. C.; MAGNABOSCO, R. Estudo do grau de sensitização do aço inoxidável UNS S31803 através da técnica de reativação potenciodinâmica de duplo loop. In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 67, 2012, Rio de Janeiro. **Anais...**

MORAIS, L. C.; SANTOS, D. C.; MAGNABOSCO, R. Exploratory study of degree sensitization of duplex stainless steel UNS S31803 aged at 800 °C by double loop potentiokinetic reactivation method (DL – EPR). In: EUROCORR - Nice, 2013. **Anais...**

MORAIS, L. C.; SANTOS, D. C. Estudo do grau de sensitização do aço inoxidável UNS S31803 envelhecido a 750 °C. In: CONGRESSO INTERNACIONAL ANUAL DA ABM, 69, 2014, São Paulo. **Anais...**

MORAIS, L.C. **Estudo do grau de sensitização do aço inoxidável duplex uns s31803 envelhecido entre 750 e 850 °C.** 2014. (Trabalho de conclusão de curso). Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo.

NAMURATA, S; PETTERSSON, R; PAN, J. Depletion effects at boundary in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS. **Corrosion Science**, v. 51. 2009, p.1850 – 1860.

NILSSON, J.O. Super Duplex Stainless Steel. **Materials Science and Technology**. v.8, p. 685-700. ago. 1992.

NILSSON, J. O.; CHAI, G.; KIVISÄKK, U. Recent development of duplex stainless steels. In: **6<sup>th</sup> European Stainless Steel Conference**. Helsink, Finlândia, Jun – 2008.

NOBLE, D. N. **Welding, Brazing and Soldering**. In: ASM Metals Handbook, 1993. v.6, p. 1206.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. **Phase Transformation and Microstructure**. In: Duplex Stainless Steels. Hoboken – NJ. 2009. p.115-139.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. N.; FONSECA, M. C.; SOUZA, J. A.; VIEIRA, L. M.; ABREU, H. F. G. Deleterious Phases Precipitation on Superduplex Stainless Steel UNS S32750 Characterization buy Light Optical and Scanning Electron Microscopy. **Materials Research**. v. 13, 2010, p. 401 – 407.

PERRON, A. et al. Understanding sigma-phase precipitation in stabilized austenitic stainless steel (316Nb) through complementary CALPHAD-based and experimental investigation. **Acta Materialia**. v. 79, p. 16 – 29. Jul - 2014.

PORTER, D.A; EASTERLING, K.E. **Phase transformations in metals and alloys**. 2 ed. New York: Taylor & Francis, 1992, 514p.

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

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

RIBEIRO, LAIR. **Pensamentos**. Disponível em: <[http://pensador.uol.com.br/autor/lair\\_ribeiro/](http://pensador.uol.com.br/autor/lair_ribeiro/)>. Acesso em: 13 jul. 2016.

SANTOS, D. C.. **Estudo das transformações de fase isotérmica do aço UNS S31803 envelhecido entre 700 e 950 °C**. 2013. Tese. (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica). Instituto de Tecnologia de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 303p.

SANTOS, C. D.; MAGNABOSCO, R. Kinect study to predict sigma phase formation in duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials transactions A**. 2016

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of Stainless Steels**. 2 ed., Wiley, 1996.

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

XIONG, L; XIU-PING, D; YAN-LIN, H; LIN, L; HONG-MEI, S; CHENG, H. Experimental study and kinetic calculation on migration of  $\alpha/\beta$  interface boundary during high temperature aging for 2205 duplex stainless steel. **Journal of iron and steel research**. v.17, p. 45-49. 2010.

WARREN, A. D.; HARNIMAN, R. I.; GUO, Z.; YOUNES, C. M.; FLEWIT, P. E. J.; SCOTT, T. B. Quantification of sigma-phase evolution in thermally aged 2205 duplex stainless steel. **J Mater Sci**. nov. 2015.

WESSMAN, S.; PETTERSSON, R. Application of computational thermodynamics to predict growth of intermetallic phases in superduplex stainless steels. **Steel Research International**. v. 86, n° 9999, p. 1 -11. 2015

**APÊNDICE A – ARQUIVO DE REGISTRO DE COMANDOS UTILIZADO NO SOFTWARE DICTRA® PARA SIMULAÇÃO DO MODELO  $\alpha$ - $\sigma$  INATIVA OU MODELO 1.**

### Modelo 1\_ $\alpha$ - $\sigma$ inativa

Apresenta-se em negrito o que foi digitado no software, os comentários antecidos por @@ foram adicionados a fim de esclarecer as etapas de simulação.

Thermo-Calc / DICTRA

Only for use at 10213: Centro Universitario da FEI, Dept. de Metallurgia e Materials is Local contact Prof. Rodrigo Magnabosco Inst-100828

SYS: @@ **O comando log file foi utilizado para criação da uma Macro (.DCM) que salva o comando de texto utilizado na simulação.**

SYS: **set-log-file**

SYS: LOGFILE GENERATED ON PC/WINDOWS NT DATE 2016- 5-31

SYS: **Model1\_LM\_lin400**

SYS: **go da**

THERMODYNAMIC DATABASE module

Current database: Steels/Fe-Alloys v8.0

VA DEFINED

L12\_FCC B2\_BCC B2\_VACANCY

HIGH\_SIGMA DICTRA\_FCC\_A1 REJECTED

**TDB\_TCFE8: @@ Definição dos elementos a serem utilizados na simulação, e posteriormente as fases que estarão presentes no modelo.**

TDB\_TCFE8: **def\_sys fe cr ni mo n**

FE CR NI

MO N DEFINED

TDB\_TCFE8: **rej ph \***

GAS:G LIQUID:L BCC\_A2

FCC\_A1 HCP\_A3 CEMENTITE

MC\_ETA MC\_SHP A1\_KAPPA

KAPPA Z\_PHASE FE4N\_LP1

FECN\_CHI PI SIGMA

MU\_PHASE P\_PHASE R\_PHASE

CHI\_A12 LAVES\_PHASE\_C14 CR3SI

NBNI3 NI3TI CRZN17

NIZN\_TP2 BETA1 GAMMA

AL5FE4 REJECTED

TDB\_TCFE8: **rest ph bcc sigma**

BCC\_A2            SIGMA

RESTORED

TDB\_TCFE8: **get**

TDB\_TCFE8: **:@@ Adição da base de dados de mobilidade e definição do sistema de maneira similar a definição na base termodinâmica.**

TDB\_TCFE8: **app Mob2**

Current database: Alloys Mobility v2.4

VA DEFINED

GAS:G REJECTED

APP: def\_sys fe cr ni mo n

FE                CR                NI

MO                N DEFINED

APP: **rej ph \***

BCC\_A2            CEMENTITE            FCC\_A1

FE4N              HCP\_A3              LAVES\_PHASE

LIQUID:L            MC\_ETA              MU\_PHASE

P\_PHASE            R\_PHASE              SIGMA

REJECTED

APP: **rest ph bcc sigma**

BCC\_A2            SIGMA

RESTORED

APP: **get**

'Estimated from data presented in Landholt-Bornstein, Volume

26, ed. H. Mehrer, springer (1990); Impurity diffusion of Ni in bcc Mo.'

-OK-

APP:**@@ Mudança para o módulo DICTRA-monitor para definição do modelo geométrico; posicionamento, dimensão e composição das fases; temperatura e tempo de simulação;**

APP: **go d-m**

NO TIME STEP DEFINED

\*\*\* ENTERING SIGMA AS A DIFFUSION NONE PHASE

DIC> **set-cond global T 0 1213; \* N**

DIC> **enter-region ferrita**

DIC> @@ **A fase ferrita terá uma dimensão de 46e-6 metros divididos em 400 incrementos.**

DIC> **enter-grid ferrita 46e-6 lin 400**

DIC> **enter-phase act ferrita matrix bcc**

DIC> @@ **Definição da fase sigma, considerada inativa pois, para um tempo de 0 s a mesma não está presente no modelo.**

DIC> **enter-phase inact**

ATTACH TO REGION NAMED /FERRITA/: **ferrita**

ATTACHED TO THE RIGHT OF FERR /YES/: **yes**

PHASE NAME: /NONE/: **sigma**

DEPENDENT COMPONENT ? /NI/: **fe**

REQUIRED DRIVING FORCE FOR PRECIPITATION: /1E-05/: **1E-05**

DIC> @@ **Os elementos quimicos variam linearmente dentro da fase.**

DIC> **enter-comp ferrita**

PHASE NAME: /BCC\_A2/: **BCC\_A2**

DEPENDENT COMPONENT ? /NI/: **fe**

COMPOSITION TYPE /MOLE\_FRACTION/: **w-p**

PROFILE FOR /CR/: **cr lin 23.93 23.93**

PROFILE FOR /MO/: **mo lin 3.87 3.87**

PROFILE FOR /N/: **n lin 0.04 0.04**

PROFILE FOR /NI/: **ni lin 4.33 4.33**

DIC> @@ **Geometria linear.**

DIC> **enter-geo 0**

DIC> @@ **Definição do intervalo em que os dados devem ser salvos. Este intervalo deve ser definido pois, caso seja mantido o padrão do software será salvo todos os tempos o que levará a um grande número de dados à ser armazenado e resultará em problemas na geração dos resultados. Para está simulação será usado um intervalo (save workspace) de 600.**

DIC> **set-sim-cond**

NS01A PRINT CONTROL : /0/: **0**

FLUX CORRECTION FACTOR : /1/: **1**

NUMBER OF DELTA TIMESTEPS IN CALLING MULDIF: /2/: **2**

CHECK INTERFACE POSITION /NO/: **NO**

VARY POTENTIALS OR ACTIVITIES : /ACTIVITIES/: ACTIVITIES  
ALLOW AUTOMATIC SWITCHING OF VARYING ELEMENT : /YES/: YES  
SAVE WORKSPACE ON FILE (YES,NO,0-999) /YES/: **600**  
DEGREE OF IMPLICITLY WHEN INTEGRATING PDEs (0 -> 0.5 -> 1): /.5/: .5  
MAX TIMESTEP CHANGE PER TIMESTEP : /2/: 2  
USE FORCED STARTING VALUES IN EQUILIBRIUM CALCULATION /NO/: NO  
ALWAYS CALCULATE STIFFNES MATRIX IN MULDF /YES/: YES  
CALCULATE RESIDUAL FOR DEPENDENT COMPONENT /NO/: NO  
DIC>@@ **Tempo de simulação 1000 horas (3600000 segundos)**  
DIC> **set-sim-time**  
END TIME FOR INTEGRATION /.1/: **3600000**  
AUTOMATIC TIMESTEP CONTROL /YES/: YES  
MAX TIMESTEP DURING INTEGRATION /360000/: 360000  
INITIAL TIMESTEP : /1E-07/: 1E-07  
SMALLEST ACCEPTABLE TIMESTEP : /1E-07/: 1E-07  
DIC>  
DIC> **set-inter**  
--OK--

**APÊNDICE B – ARQUIVO DE REGISTRO DE COMANDOS UTILIZADO NO SOFTWARE DICTRA® PARA SIMULAÇÃO DO MODELO  $\alpha$ - $\sigma$ INATIVA- $\gamma$  OU MODELO 2.**

### Modelo 2\_α-σ<sub>inativa</sub>-γ

Apresenta-se em negrito o que foi digitado no software, os comentários antecidos por @@ foram adicionados a fim de esclarecer as etapas de simulação.

Thermo-Calc / DICTRA

Only for use at 10213: Centro Universitario da FEI, Dept. de Metallurgia e Materials is Local contact Prof. Rodrigo Magnabosco Inst-100828

SYS: @@ **O comando log file foi utilizado para criação da uma Macro (.DCM) que salva o comando de texto utilizado na simulação.**

SYS: **set-log-file**

SYS: LOGFILE GENERATED ON PC/WINDOWS NT DATE 2016- 5-31

SYS: **Model1\_LM\_lin400**

SYS: **go da**

THERMODYNAMIC DATABASE module

Current database: Steels/Fe-Alloys v8.0

VA DEFINED

L12\_FCC B2\_BCC B2\_VACANCY

HIGH\_SIGMA DICTRA\_FCC\_A1 REJECTED

**TDB\_TCFE8: @@ Definição dos elementos a serem utilizados na simulação, e posteriormente as fases que estarão presentes no modelo.**

TDB\_TCFE8: **def\_sys fe cr ni mo n**

FE CR NI

MO N DEFINED

TDB\_TCFE8: **rej ph \***

GAS:G LIQUID:L BCC\_A2

FCC\_A1 HCP\_A3 CEMENTITE

MC\_ETA MC\_SHP A1\_KAPPA

KAPPA Z\_PHASE FE4N\_LP1

FECN\_CHI PI SIGMA

MU\_PHASE P\_PHASE R\_PHASE

CHI\_A12 LAVES\_PHASE\_C14 CR3SI

NBNI3 NI3TI CRZN17

NIZN\_TP2 BETA1 GAMMA

AL5FE4 REJECTED

TDB\_TCFE8: **rest ph bcc fcc sigma**

BCC\_A2            FCC\_A1            SIGMA

RESTORED

TDB\_TCFE8: **get**

TDB\_TCFE8: :@@ **Adição da base de dados de mobilidade e definição do sistema de maneira similar a definição na base termodinâmica.**

TDB\_TCFE8: **app Mob2**

Current database: Alloys Mobility v2.4

VA DEFINED

GAS:G REJECTED

APP: def\_sys fe cr ni mo n

FE                CR                NI

MO                N DEFINED

APP: **rej ph \***

BCC\_A2            CEMENTITE            FCC\_A1

FE4N            HCP\_A3            LAVES\_PHASE

LIQUID:L            MC\_ETA            MU\_PHASE

P\_PHASE            R\_PHASE            SIGMA

REJECTED

APP: **rest ph bcc fcc sigma**

BCC\_A2            FCC\_A1            SIGMA

RESTORED

APP: **get**

'Estimated from data presented in Landholt-Bornstein, Volume

26, ed. H. Mehrer, springer (1990); Impurity diffusion of Ni in bcc Mo.'

-OK-

APP:@@ **Mudança para o módulo DICTRA-monitor para definição do modelo geométrico; posicionamento, dimensão e composição das fases; temperatura e tempo de simulação;**

APP: **go d-m**

NO TIME STEP DEFINED

\*\*\* ENTERING SIGMA AS A DIFFUSION NONE PHASE

DIC> **set-cond global T 0 1213; \* N**

DIC> **enter-region ferrita**

DIC> @@ A fase ferrita terá uma dimensão de 46e-6 metros divididos em 400 incrementos.

DIC> **enter-grid ferrita 46e-6 lin 400**

DIC> **enter-phase act ferrita matrix bcc**

DIC> **enter-region austenita**

ATTACH TO REGION NAMED /FERRITA/: **FERRITA**

ATTACHED TO THE RIGHT OF FERRITA /YES/: **YES**

DIC> **enter-grid austenita 54e-6 lin 400**

DIC> **enter-phase act austenita matrix fcc**

COMPOSITION SET /1/: 1

DIC> @@ Definição da fase sigma, considerada inativa pois, para um tempo de 0 s a mesma não está presente no modelo.

DIC> **enter-phase inact**

ATTACH TO REGION NAMED /FERRITA/: **ferrita**

ATTACHED TO THE RIGHT OF FERR /YES/: **yes**

PHASE NAME: /NONE/: **sigma**

DEPENDENT COMPONENT ? /NI/: **fe**

REQUIRED DRIVING FORCE FOR PRECIPITATION: /1E-05/: **1E-05**

DIC> @@ Os elementos quimicos variam linearmente dentro da fase.

DIC> **enter-comp ferrita**

PHASE NAME: /BCC\_A2/: **BCC\_A2**

DEPENDENT COMPONENT ? /NI/: **fe**

COMPOSITION TYPE /MOLE\_FRACTION/: **w-p**

PROFILE FOR /CR/: **cr lin 23.93 23.93**

PROFILE FOR /MO/: **mo lin 3.87 3.87**

PROFILE FOR /N/: **n lin 0.04 0.04**

PROFILE FOR /NI/: **ni lin 4.33 4.33**

DIC> **enter-comp austenita**

PHASE NAME: /FCC\_A1/: **FCC\_A1**

COMPOSITION SET /1/: 1

DEPENDENT COMPONENT ? /NI/: **fe**

COMPOSITION TYPE /MOLE\_FRACTION/: **w-p**

PROFILE FOR /CR/: **cr lin 20.23 20.23**

PROFILE FOR /MO/: **mo lin 2.53 2.53**

PROFILE FOR /N/: **n lin 0.3 0.3**

PROFILE FOR /NI/: **ni lin 7.02 7.02**

DIC>@@ **Geometria linear.**

DIC> **enter-geo 0**

DIC>@@ **Definição do intervalo em que os dados devem ser salvos. Este intervalo deve ser definido pois, caso seja mantido o padrão do software será salvo todos os tempos o que levará a um grande número de dados à ser armazenado e resultará em problemas na geração dos resultados. Para está simulação será usado um intervalo (save workspace) de 600.**

DIC> **set-sim-cond**

NS01A PRINT CONTROL : /0/: 0

FLUX CORRECTION FACTOR : /1/: 1

NUMBER OF DELTA TIMESTEPS IN CALLING MULDIF: /2/: 2

CHECK INTERFACE POSITION /NO/: NO

VARY POTENTIALS OR ACTIVITIES : /ACTIVITIES/: ACTIVITIES

ALLOW AUTOMATIC SWITCHING OF VARYING ELEMENT : /YES/: YES

SAVE WORKSPACE ON FILE (YES,NO,0-999) /YES/: **600**

DEGREE OF IMPLICITY WHEN INTEGRATING PDEs (0 -> 0.5 -> 1): /.5/: .5

MAX TIMESTEP CHANGE PER TIMESTEP : /2/: 2

USE FORCED STARTING VALUES IN EQUILIBRIUM CALCULATION /NO/: NO

ALWAYS CALCULATE STIFFNES MATRIX IN MULDIF /YES/: YES

CALCULATE RESIDUAL FOR DEPENDENT COMPONENT /NO/: NO

DIC>@@ **Tempo de simulação 1000 horas (3600000 segundos)**

DIC> **set-sim-time**

END TIME FOR INTEGRATION /.1/: **3600000**

AUTOMATIC TIMESTEP CONTROL /YES/: YES

MAX TIMESTEP DURING INTEGRATION /360000/: 360000

INITIAL TIMESTEP : /1E-07/: 1E-07

SMALLEST ACCEPTABLE TIMESTEP : /1E-07/: 1E-07

DIC>

DIC> **set-inter**

--OK---

**APÊNDICE C – ARQUIVO DE REGISTRO DE COMANDOS UTILIZADO NO SOFTWARE DICTRA® PARA SIMULAÇÃO DO MODELO  $\gamma$ - $\alpha$ - $\sigma$ ATIVA OU MODELO 3.**

**Modelo 3\_γ-α-σ<sub>ativa</sub>**

Apresenta-se em negrito o que foi digitado no software, os comentários antecidos por @@ foram adicionados a fim de esclarecer as etapas de simulação.

Thermo-Calc / DICTRA

Only for use at 10213: Centro Universitario da FEI, Dept. de Metallurgia e Materialsis

Local contact Prof. Rodrigo Magnabosco Inst-100828

**SYS:macro**

SYS: LOGFILE GENERATED ON PC/WINDOWS NT DATE 2016- 5-31

NO SUCH COMMAND, USE HELP

**SYS: Model2\_LM\_lin400**

NO SUCH COMMAND, USE HELP

SYS:

**SYS: go da**

THERMODYNAMIC DATABASE module

Current database: Steels/Fe-Alloys v8.0

VA DEFINED

L12\_FCC            B2\_BCC            B2\_VACANCY

HIGH\_SIGMA            DICTRA\_FCC\_A1 REJECTED

TDB\_TCFE8: **def\_sys fe cr ni mo n**

FE            CR            NI

MO            N DEFINED

TDB\_TCFE8: **rej ph \***

GAS:G            LIQUID:L            BCC\_A2

FCC\_A1            HCP\_A3            CEMENTITE

MC\_ETA            MC\_SHP            A1\_KAPPA

KAPPA            Z\_PHASE            FE4N\_LP1

FECN\_CHI            PI            SIGMA

MU\_PHASE            P\_PHASE            R\_PHASE

CHI\_A12            LAVES\_PHASE\_C14            CR3SI

NBNI3            NI3TI            CRZN17

NIZN\_TP2            BETA1            GAMMA

AL5FE4 REJECTED

TDB\_TCFE8: **rest ph bcc fcc sigma**

BCC\_A2            FCC\_A1            SIGMA  
 RESTORED

TDB\_TCFE8: **get**

REINITIATING GES5 .....

ELEMENTS .....

SPECIES .....

PHASES .....

PARAMETERS ...

FUNCTIONS ....

-OK-

TDB\_TCFE8: **app Mob2**

Current database: Alloys Mobility v2.4

VA DEFINED

GAS:G REJECTED

APP: **def\_sys fe cr ni mo n**

FE                CR                NI

MO                N DEFINED

APP: **rej ph \***

BCC\_A2            CEMENTITE            FCC\_A1

FE4N            HCP\_A3            LAVES\_PHASE

LIQUID:L            MC\_ETA            MU\_PHASE

P\_PHASE            R\_PHASE            SIGMA

REJECTED

APP: **rest ph bcc fcc sigma**

BCC\_A2            FCC\_A1            SIGMA

RESTORED

APP: **get**

ELEMENTS .....

SPECIES .....

PHASES .....

PARAMETERS ...

FUNCTIONS ....

-OK-

APP: **go d-m**

NO TIME STEP DEFINED

\*\*\* ENTERING SIGMA AS A DIFFUSION NONE PHASE

DIC> **set-cond global T 0 1213; \* N**

DIC> **enter-region austenita**

DIC> **enter-grid austenita 54e-6 lin 400**

DIC> **enter-phase act austenita matrix fcc**

COMPOSITION SET /1/: 1

DIC> **enter-region ferrita**

ATTACH TO REGION NAMED /AUSTENITA/: **AUSTENITA**

ATTACHED TO THE RIGHT OF AUSTENITA /YES/: **YES**

DIC> **enter-grid ferrita 46e-6 lin 400**

DIC> **enter-phase act ferrita matrix bcc**

DIC> **enter-region intermetalica**

ATTACH TO REGION NAMED /FERRITA/: **FERRITA**

ATTACHED TO THE RIGHT OF FERRITA /YES/: **YES**

DIC> **enter-grid intermetalica 0.1E-6 lin 400**

DIC> **enter-phase act intermetalica matrix sigma**

DIC> **enter-comp austenita**

PHASE NAME: /FCC\_A1/: **FCC\_A1**

COMPOSITION SET /1/: 1

DEPENDENT COMPONENT ? /NI/: **fe**

COMPOSITION TYPE /MOLE\_FRACTION/: **w-p**

PROFILE FOR /CR/: **cr lin 20.23 20.23**

PROFILE FOR /MO/: **mo lin 2.53 2.53**

PROFILE FOR /N/: **n lin 0.3 0.3**

PROFILE FOR /NI/: **ni lin 7.02 7.02**

DIC> **enter-comp ferrita**

PHASE NAME: /BCC\_A2/: **BCC\_A2**

DEPENDENT COMPONENT ? /NI/: **fe**

COMPOSITION TYPE /MOLE\_FRACTION/: **w-p**

PROFILE FOR /CR/: **cr lin 23.93 23.93**

PROFILE FOR /MO/: **mo lin 3.87 3.87**

PROFILE FOR /N/: **n lin 0.04 0.04**  
PROFILE FOR /NI/: **ni lin 4.33 4.33**  
DIC> **enter-comp intermetalica**  
PHASE NAME: /SIGMA/: **SIGMA**  
DEPENDENT COMPONENT ? /NI/: **fe**  
COMPOSITION TYPE /MOLE\_FRACTION/: **w-p**  
PROFILE FOR /CR/: **cr lin 31.14 31.14**  
PROFILE FOR /MO/: **mo lin 11.33 11.33**  
PROFILE FOR /NI/: **ni lin 2.55 2.55**  
DIC> **enter-geo 0**  
DIC> **set-sim-cond**  
NS01A PRINT CONTROL : /0/: 0  
FLUX CORRECTION FACTOR : /1/: 1  
NUMBER OF DELTA TIMESTEPS IN CALLING MULDIF: /2/: 2  
CHECK INTERFACE POSITION /NO/: NO  
VARY POTENTIALS OR ACTIVITIES : /ACTIVITIES/: ACTIVITIES  
ALLOW AUTOMATIC SWITCHING OF VARYING ELEMENT : /YES/: YES  
SAVE WORKSPACE ON FILE (YES,NO,0-999) /YES/: **950**  
DEGREE OF IMPLICITY WHEN INTEGRATING PDEs (0 -> 0.5 -> 1): /.5/: .5  
MAX TIMESTEP CHANGE PER TIMESTEP : /2/: 2  
USE FORCED STARTING VALUES IN EQUILIBRIUM CALCULATION /NO/: NO  
ALWAYS CALCULATE STIFFNES MATRIX IN MULDIF /YES/: YES  
CALCULATE RESIDUAL FOR DEPENDENT COMPONENT /NO/: NO  
DIC> **set-sim-time**  
END TIME FOR INTEGRATION /.1/: **864000**  
AUTOMATIC TIMESTEP CONTROL /YES/: YES  
MAX TIMESTEP DURING INTEGRATION /86400/: **86400**  
INITIAL TIMESTEP : /1E-07/: 1E-07  
SMALLEST ACCEPTABLE TIMESTEP : /1E-07/: 1E-07  
DIC>  
DIC> **set-inter**  
--OK--