

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI  
JEFFERSON SILVA PEREIRA DOS SANTOS

**ESTUDO DA EQUAÇÃO DE JMAK MODIFICADA NA CINÉTICA DE  
PRECIPITAÇÃO DA FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX**

São Bernardo do Campo

2021

JEFFERSON SILVA PEREIRA DOS SANTOS

**ESTUDO DA EQUAÇÃO DE JMAK MODIFICADA NA CINÉTICA DE  
PRECIPITAÇÃO DA FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais. Orientado pela Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniella Caluscio dos Santos.

São Bernardo do Campo

2021

Santos, Jefferson Silva Pereira dos.

Estudo da equação de JMAK modificada na cinética de precipitação da fase sigma em aços inoxidáveis dúplex / Jefferson Silva Pereira dos Santos. São Bernardo do Campo, 2021.

144 p. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso - Centro Universitário FEI.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Daniella Caluscio dos Santos.

1. Sigma. 2. JMAK. 3. cinética. 4. precipitação. 5. ImageJ© . I. Santos, Daniella Caluscio dos, orient. II. Título.

JEFFERSON SILVA PEREIRA DOS SANTOS

**ESTUDO DA EQUAÇÃO DE JMAK MODIFICADA NA CINÉTICA DE  
PRECIPITAÇÃO DA FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais. Orientado pela Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daniella Caluscio dos Santos.

Comissão julgadora

---

Daniella Caluscio dos Santos (Orientadora)

---

Rodrigo Magnabosco

---

Luara da Costa Morais

São Bernardo do Campo

2021

Aos meus pais Geraldo e Maria Neide a  
minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Daniella Caluscio  
dos Santos e a todos que me acompanharam  
nessa jornada.

## AGRADECIMENTOS

A Deus em primeiro lugar, pela minha vida, e por me ajudar a ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo do curso.

Aos meus pais Geraldo e Maria Neide e aos meus irmãos Jéssica e Jackson, que me incentivaram nos momentos difíceis e compreenderam a minha ausência enquanto me dedicava à realização deste trabalho.

A minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daniella Caluscio dos Santos, que tanto contribui para o meu amadurecimento como profissional e como ser humano, sempre acreditando no meu trabalho.

A banca examinadora, pelas valiosas contribuições.

Aos meus colegas de graduação Rayanne Araujo Andrade, Renata Caroline Mota Santos, Gustavo Luiz Bueno Cardoso e Suellen Cristina dos Reis pela amizade e companheirismo, ao longo de toda essa jornada.

A todos os professores do departamento de engenharia de materiais do Centro Universitário FEI, pelos momentos inesquecíveis. Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMat-M) e Centro de Laboratórios Mecânicos (CLM-FEI).

A todos os meus amigos pelo apoio emocional e compreensão.

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

“Foco é a capacidade de aproveitar as condições naturais disponíveis a qualquer um e produzir poder e gerar mudanças ao concentrar-se em um único ponto”

(Paulo Vieira)

## RESUMO

Os aços inoxidáveis dúplex desempenham um papel de destaque em diversas aplicações industriais. Sua microestrutura, composta por frações em volume aproximadamente iguais de austenita e ferrita, propicia uma excelente combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Todavia, quando esta liga é exposta a um intervalo de temperaturas entre 600°C e 1000°C, pode ocorrer a formação de fases intermetálicas, que reduzem substancialmente a ductilidade e a resistência à corrosão do material. Das fases passíveis de precipitação em uma liga dúplex, a mais prejudicial e que tem maior fração volumétrica é a fase sigma. Dessa forma, ferramentas como diagramas TTP (Tempo-Temperatura- Precipitação) e modelos matemáticos, que aumentem a previsibilidade de formação dessa fase deletéria, com o objetivo de evitá-la, são de extrema importância para indústria. De acordo com a literatura, a Equação de JMAK (Jonhson-Mehl-Avrami-Kolgomorov), pode ser aplicada para descrever a cinética de precipitação da fase sigma. Entretanto, o modelo não se ajusta perfeitamente aos dados experimentais. Sendo assim, objetivo do presente trabalho é avaliar a possibilidade de uso do modelo de JMAK modificado, que relaciona o expoente “c”, sendo possivelmente mais sensível aos fenômenos complexos que ocorrem durante a nucleação e crescimento. Durante a presente pesquisa, os dados de fração volumétrica de sigma, quantificados a partir de imagens de elétrons retroespalhados, foram ajustados ao modelo de JMAK modificado. A fim de comparar e validar os dados, as mesmas imagens foram quantificadas com o ImageJ ©, software este que tem como vantagem ser de domínio público apresentando uma acurácia elevada dos dados quantificados, fato já atestado pelo presente autor em trabalhos anteriores. Os dados desta nova quantificação foram trabalhados com o modelo de JMAK modificado, comparando ao final com os resultados presentes na literatura. Por fim, uma análise dos resultados obtidos, mostra que o modelo de JMAK modificado aplicado à liga UNS S31803, aumenta a previsibilidade dos dados experimentais em relação aos dados teóricos, para as curvas de cinética de transformação. Após análise dos resultados obtidos e das micrografias apresentadas, torna-se razoável a suposição de que o parâmetro “c” guarda relação com os mecanismos de formação e morfologia de sigma formada, e fenômenos interfaciais que ocorrem durante sua precipitação.

Palavras-chave: Fase Sigma, JMAK, cinética, precipitação, ImageJ©.

## ABSTRACT

Duplex stainless steels play a prominent role in various industrial applications. Its microstructure, composed of approximately equal volume fractions of austenite and ferrite, provides an excellent combination of mechanical and corrosion resistance. However, when this alloy is exposed to a temperature range between 600°C and 1000°C, the formation of intermetallic phases can occur, which substantially reduces the ductility and corrosion resistance of the material. Between the phases liable to precipitation in a duplex alloy, the most unwanted and with the largest volumetric fraction is the sigma phase. Thus, tools such as TTP (Time-Temperature-Precipitation) diagrams and mathematical models, which increase the predictability of the formation of this deleterious phase, to avoid it, are extremely important for the industry. According to the literature, the JMAK Equation (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) can be applied to describe the sigma phase precipitation kinetics. However, the model does not fit the experimental data perfectly. Therefore, the objective of this work is to evaluate the possibility of using the modified JMAK model, which relates the exponent “c”, being possibly more sensitive to the complex phenomena that occur during nucleation and growth. During the present research, sigma volume fraction data, quantified from electron backscattered images, were fitted to the modified JMAK model. To compare and validate the data, the same images were quantified with ImageJ©, a software that has the advantage of being in the public domain, presenting a high accuracy of the quantified data, a fact already attested by the present author in previous works. The data from this new quantification were worked with the modified JMAK model, comparing at the end with results present in the literature. Finally, an analysis of the obtained results shows that the modified JMAK model applied to the UNS S31803 alloy, increases the predictability of experimental data in relation to theoretical data, for the transformation kinetic curves. After analyzing the results obtained and the micrographs presented, it is reasonable to assume that parameter “c” is related to the mechanisms of formation and morphology of formed sigma, and interfacial phenomena that occur during its precipitation.

Keywords: Sigma phase, JMAK, kinetics, precipitation, ImageJ ©.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Aço inoxidável (a) microestrutura ideal com frações iguais de ferrita( $\alpha$ ) e austenita( $\gamma$ ) aproximadamente 50%; (b) microestrutura com 70% ferrita( $\alpha$ ) e 30% austenita( $\gamma$ ). .....	15
Figura 2 - Diagrama ternário Fe-Cr-Ni, com as porcentagens em peso.....	16
Figura 3 - Secção isoterma do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C, porcentagens fornecidas em peso. ....	16
Figura 4 - Diagrama Tempo Temperatura Precipitação esquemático da formação de fases intermetálicas nos aços inoxidáveis dúplex.....	18
Figura 5 - Morfologia da fase sigma ( $\sigma$ ) correspondente às temperaturas de envelhecimento e (a) 750°C; (b) 850°C. ....	21
Figura 6 - Microscopia óptica das amostras após ataque eletrolítico em 10% KOH, amostras envelhecidas, (a) 900°C por 5 minutos; (b) 900°C por 10 min. ....	21
Figura 7 - Detecção da fase ( $\sigma$ ) nos contornos e nos pontos triplos dos grãos. Aço UNS S31653 envelhecido a 85000 horas a 550°C Ataque V2A – Beize.....	22
Figura 8 - Micrografia da amostra envelhecida a 850°C por 40 minutos e resfriada em água. Ataque eletrolítico com KOH. Microscopia óptica. ....	22
Figura 9 – Fases $\sigma$ e $\chi$ em uma mesma amostra.....	24
Figura 10 – Microestrutura obtida com MEV-BSC, amostra envelhecida a 850°C (a) 2h e (b) 12h .....	24
Figura 11 - Amostra de aço dúplex UNS S31803, envelhecido a 820°C por 12 horas ataque KOH. ....	25
Figura 12 - Formação de fase chi e crescimento da fase sigma em um aço inoxidável dúplex. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados do aço UNS S31803 envelhecido: (a) 700°C por 2 h; (b) 750°C por 1h.....	25
Figura 13 - Fase sigma (clara), nitretos de cromo do tipo $Cr_2N$ (preto) e austenita (cinza).....	26
Figura 14 - Fração volumétrica x Temperatura (a) Santos (2013) e (b) Magnabosco (2009)..	28
Figura 15 - Amostra envelhecida durante 4h a 800°C - Behara modificado.....	29
Figura 16 - Amostra envelhecida durante 4h a 800°C – Técnica de elétrons retroespalhados	29
Figura 17 - Influência da geometria de crescimento dos núcleos na forma da curva S .....	32
Figura 18 - Curva de JMAK para formação da fase sigma linearizada.....	34
Figura 19 - Equação de Avrami linearizada para a formação da fase sigma.....	35
Figura 20 - Curva de Tempo Temperatura e Precipitação .....	35

Figura 21 - Curva de JMAK para fase sigma lineariza (a) 700°C (b) 750°C (c) 800°C (d) 50°C (e) 900°C (f) 950°C .....	36
Figura 22 - Diagrama Tempo-Temperatura-Precipitação .....	37
Figura 23 - Comparação entre (a) modelo de JMAK clássico e (b) JMAK modificado .....	39
Figura 24 - (a) modelo de JMAK clássico e (b) JMAK modificado em temperaturas variadas .....	40
Figura 25 - Modelo esquemático para o crescimento de partículas anisotrópicas .....	43
Figura 26 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© para a temperatura de 700°C. ....	48
Figura 27 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© para a temperatura de 750°C.....	49
Figura 28 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© para a temperatura de 800°C.....	49
Figura 29 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© para a temperatura de 850°C.....	50
Figura 30 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© para a temperatura de 950°C.....	50
Figura 31 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© para a temperatura de 950°C.....	51
Figura 32 – Modelo de JMAK modificado linealizado, dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© .....	52
Figura 33 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ©, temperatura de 700°C.....	53
Figura 34 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ©, temperatura de 750°C .....	54
Figura 35 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ©, temperatura de 800°C .....	54
Figura 36 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ©, temperatura de 850°C .....	55
Figura 37 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ©, temperatura de 900°C .....	55
Figura 38 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ©, temperatura de 950°C.....	56

Figura 39 - Modelo de JMAK modificado linearizado, dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software ImageJ© .....	57
Figura 40 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 700°C. ....	58
Figura 41 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 750°C .....	59
Figura 42 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 800°C. ....	59
Figura 43 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 850°C .....	60
Figura 44 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 900°C .....	60
Figura 45 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 950°C .....	61
Figura 46 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 700°C. ....	61
Figura 47 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 750°C. ....	62
Figura 48 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 800°C. ....	62
Figura 49 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 850°C. ....	63
Figura 50 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 900°C. ....	63
Figura 51 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 950°C .....	64
Figura 52 - Dados experimentais coletados por Magnabosco (2009), temperatura de 700°C .	65
Figura 53 - Dados experimentais coletados por Magnabosco (2009), temperatura de 750°C .	65
Figura 54 - Dados experimentais coletados por Magnabosco (2009), temperatura de 800°C .	66
Figura 55 - Dados experimentais coletados por Magnabosco (2009), temperatura de 850°C .	66
Figura 56 - Dados experimentais coletados por Magnabosco (2009), temperatura de 900°C .	67
Figura 57 - Modelo de JMAK modificado após linearização, dados de Magnabosco (2009) .	68
Figura 58 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos de Magnabosco (2009) temperatura de 700°C. ....	69

Figura 59 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos de Magnabosco (2009) temperatura de 750°C. ....	69
Figura 60 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos de Magnabosco (2009) temperatura de 800°C. ....	70
Figura 61 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos de Magnabosco (2009) temperatura de 850°C. ....	70
Figura 62 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos de Magnabosco (2009) temperatura de 900°C. ....	71
Figura 63 - Comparação entre as curvas TTP para 2% de transformação em fase sigma. ....	72
Figura 64 - Comparação entre as curvas TTP para 10% de transformação em fase sigma. ....	72
Figura 65 – Constante de JMAK modificado em função do inverso da temperatura, para todas as temperaturas estudadas. ....	74
Figura 66 - Constante de JMAK modificado em função do inverso da temperatura, para o intervalo de temperaturas de 700 a 850°C. ....	75
Figura 67 – Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 700°C. ....	76
Figura 68 - Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 750°C. ....	77
Figura 69 - Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 800°C. ....	77
Figura 70 - Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 850°C. ....	78
Figura 71 - Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 900°C. ....	78
Figura 72 - Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 950°C. ....	79
Figura 73 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 700°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803. ....	80
Figura 74 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 750°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803. ....	80
Figura 75 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 800°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803. ....	81
Figura 76 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 850°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803. ....	81

Figura 77 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 900°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803. ....	82
Figura 78 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 950°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803 .....	82
Figura 79 – Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 700°C. ....	83
Figura 80 - Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 750°C. ....	83
Figura 81 - Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 800°C. ....	84
Figura 82 - Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 850°C. ....	84
Figura 83 - Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 900°C. ....	84
Figura 84 - Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 950°C. ....	85
Figura 85 - Curva TTP, construída a partir dos dados originais de Magnabosco (2009) e Santos (2013) .....	86
Figura 86 - Curva TTP, construída a partir dos dados originais de Magnabosco (2009) ajustados com o JMAK modificado e a construída pelo presente autor. ....	86
Figura 87 – Curva TTP esquemático mostrando a possibilidade de formação de sigma por precipitação descontínua a partir da ferrita e decomposição eutetóide da ferrita. ....	87
Figura 88 – Expoente de avrami, para a equação de JMAK modificado em função da temperatura .....	90
Figura 89 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita fase sigma e fase chi para a temperatura de 700°C com diferentes tempos de envelhecimento .....	91
Figura 90 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita, fase sigma e fase chi para a temperatura de 750°C com diferentes tempos de envelhecimento. ....	91
Figura 91 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita, fase sigma e fase chi para a temperatura de 800°C com diferentes tempos de envelhecimento. ....	92
Figura 92 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita, fase sigma e fase chi para a temperatura de 850°C com diferentes tempos de envelhecimento. ....	93
Figura 93 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita e fase sigma para a temperatura de 900°C com diferentes tempos de envelhecimento. ....	94

Figura 94 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita e fase sigma para a temperatura de 950°C com diferentes tempos de envelhecimento.....	94
Figura 95 – Fator de impacto em função da temperatura .....	96
Figura 96 – Curva TTP mostrando a temperatura de intersecção entre dois mecanismos distintos de formação de sigma. ....	97
Figura 97 - Gráfico de ln da constante de JMAK em função do inverso da temperatura para as temperaturas entre 700 e 850 °C .....	98
Figura 98 -Gráfico de ln da constante de JMAK em função do inverso da temperatura para as temperaturas entre 700 e 850 °C .....	99
Figura 99 - Gráfico de ln da constante de JMAK modificado em função do inverso da temperatura para as temperaturas entre 700°C e 850 °C .....	99
Figura 100 – Primeiro passo.....	109
Figura 101 – Segundo passo.....	110
Figura 102 – Terceiro passo. ....	110
Figura 103 – Quarto passo.....	111
Figura 104 – Quinto passo.....	111
Figura 105 – Sexto passo.....	112
Figura 106 – Sétimo passo. ....	112
Figura 107 – Oitavo passo.....	113
Figura 108 – Nono passo.....	113
Figura 109 – Décimo passo. ....	114
Figura 110 – Décimo primeiro passo. ....	114
Figura 111 - Décimo segundo passo.....	115
Figura 112 - Décimo terceiro passo.....	115
Figura 113 - Décimo quarto passo.....	116
Figura 114 – Amostra Solubilizada e atacada com reagente Beraha II.....	118
Figura 115 - Amostra envelhecida por 6h a 700 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura).....	119
Figura 116 - Amostra envelhecida por 36h a 700 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura).....	120
Figura 117- Amostra envelhecida por 360h a 700 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura).....	121
Figura 118- Amostra envelhecida por 1h a 750 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura).....	122

Figura 119- Amostra envelhecida por 18h a 750 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura).....	123
Figura 120 - Amostra envelhecida por 360h a 750 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura).....	124
Figura 121 - Amostra envelhecida por 1h a 800 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura).....	125
Figura 122 - Amostra envelhecida por 12h a 800 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura).....	126
Figura 123 - Amostra envelhecida por 360h a 800 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura).....	127
Figura 124 - Amostra envelhecida por 2h a 850 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC	128
Figura 125 - Amostra envelhecida por 18h a 850 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura).....	129
Figura 126 - Amostra envelhecida por 360h a 850 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura).....	130
Figura 127 - Amostra envelhecida por 40min a 900 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura).....	131
Figura 128 - Amostra envelhecida por 18h a 900 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura).....	132
Figura 129 - Amostra envelhecida por 240h a 900 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura).....	133
Figura 130 - Amostra envelhecida por 1h a 950 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura).....	134
Figura 131 - Amostra envelhecida por 12h a 950 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura).....	135
Figura 132 - Amostra envelhecida por 360h a 950 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura).....	136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Precipitado apresentado com sua fórmula química e a faixa de temperatura de ocorrência. ....	19
Tabela 2 – Fração de equilíbrio de sigma para diversos autores .....	28
Tabela 3 – Fração de equilíbrio de quantificada via estereologia quantitativa .....	30
Tabela 4 – Valores do expoente de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov .....	33
Tabela 5 – Expoente da Avrami para cada trecho, em função da temperatura .....	37
Tabela 6 - Composição química (% em massa) do aço em estudo.....	45
Tabela 7 - Procedimento para preparação das amostras.....	46
Tabela 8 – Parâmetros do JMAK Modificado obtidos com a linearização .....	52
Tabela 9 -Parâmetros da equação de JMAK modificado .....	57
Tabela 10 - Parâmetros da equação de JMAK modificado .....	68
Tabela 11 – Resumo dos dados coletados. ....	73
Tabela 12 – Condições para nucleação e crescimento para as temperaturas de estudo segundo o modelo de JMAK. ....	89

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>13</b>
2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX.....	14
2.2 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA .....	17
2.3 MECANISMOS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES .....	18
<b>2.3.1 Sigma</b> .....	<b>19</b>
<b>2.3.2 Chi</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3.3 Nitretos de Cromo</b> .....	<b>25</b>
2.4 CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE .....	26
2.5 INFLUÊNCIA DO PARÂMETRO DE IMPACTO NA CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE SIGMA .....	40
<b>2.5.1 Amostra Não Homogênea</b> .....	<b>41</b>
<b>2.5.2 Taxas de Nucleação e Crescimento Que Variam Com a Posição</b> .....	<b>42</b>
<b>2.5.3 Energia Interfacial: Efeito de Gibbs-Thomson</b> .....	<b>42</b>
<b>2.5.4 Transformações Com Taxas de Crescimento Anisotrópico</b> .....	<b>43</b>
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>45</b>
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	45
3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	46
3.3 QUANTIFICAÇÃO FASES COM O IMAGE J©.....	46
3.4 MODELAMENTO DOS DADOS .....	47
<b>4 RESULTADOS</b> .....	<b>48</b>
<b>5 DISCUSSÃO</b> .....	<b>76</b>
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>101</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>102</b>
<b>APENDICE I ANÁLISE DE IMAGENS UTILIZANDO O IMAGEJ©</b> .....	<b>108</b>
<b>APENDICE II EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DAS FASES INTERMETÁLICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA</b> .....	<b>117</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis, em especial as ligas dúplex, são exemplos da importante relação entre microestrutura, propriedades e desempenho. As ligas inoxidáveis dúplex ocupam papel de destaque em diversos setores produtivos, tais como, indústria de química, papel e celulose, óleo e gás, offshore e petroquímica, por apresentarem uma combinação atraente entre resistência mecânica e à corrosão (BERGAMI e CRETON, 2014). Para que os aços inoxidáveis dúplex apresentem a combinação ideal de propriedades, devem apresentar microestrutura com quantidades aproximadamente iguais de ferrita e austenita.

Entretanto, em uma faixa de temperaturas entre 600°C e 1000°C, pode ocorrer a formação de fases intermetálicas, consideradas deletérias, que comprometem as propriedades do material (SANTOS, 2013). Elmer, Palmer e Specht (2007), Magnabosco (2009) e Santos (2013), verificaram a presença de fases indesejáveis nas ligas dúplex, com apenas 1 minuto de envelhecimento, para temperaturas entre 850°C e 950°C. As principais fases intermetálicas que se formam nos aços dúplex são as fases chi ( $\chi$ ), sigma ( $\sigma$ ) e nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ).

Dessa forma, existe a necessidade de entender a cinética de transformação das fases passíveis de precipitação, a fim de evitar a formação de compostos deletérios, tanto na manufatura da liga quanto em componentes fabricados em aços dúplex (MAGNABOSCO, 2009).

Segundo Badji (2008), Magnabosco (2009) e Santos (2013), a cinética de transformação da fase sigma pode ser descrita pela equação de JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov), que é um modelo matemático bastante difundido na literatura, que permite avaliar fenômenos de nucleação e crescimento em uma série de sistemas.

Contudo, Lee e Kim (1990) propuseram um novo modelo modificado de equação, que apresenta um fator de impacto. Esta equação de JMAK modificada permite avaliar melhor alguns fenômenos que ocorrem durante a transformação de fase, por exemplo, a depleção de soluto e o esgotamento de sítios para nucleação (BADJI, BOUABDALLAH, *et al.*, 2008; BADJI, KHERROUBA, *et al.*, 2014; LEE e KIM, 1990)

Em face ao que foi exposto, o objetivo do presente trabalho é estudar a cinética de formação de fases intermetálicas, particularmente fase sigma, utilizando o modelo proposto por Lee e Kim (1990), que considera o fator de impacto para a formação dessas fases, comparando com dados anteriormente trabalhados com a equação de JMAK clássica por outros pesquisadores.

Para tal, os valores de fração de sigma cedidos por Santos (2013) serão ajustados ao modelo de JMAK modificado, posteriormente a fim de validar os valores, será feita a quantificação de fases a partir de imagens de elétrons retroespalhados, com o software ImageJ ©, da liga UNS S31803 envelhecida entre 700°C e 950°C, outorgado por Santos (2013), os dados da nova quantificação serão ajustados ao modelo de JMAK modificado, comparando ao final os resultados obtidos com o modelo de JMAK modificado ao trabalho original de Santos (2013), que faz uso do JMAK clássico.

Os dados de fração de sigma em função do tempo, cedidos como cortesia por Magnabosco (2009), também serão retrabalhados com o modelo de JMAK modificado, comparando ao final os resultados após o novo ajuste com o trabalho original.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os aços inoxidáveis, fazem parte de uma classe de aços que contém no mínimo 12% cromo em sua composição, podendo ser classificados de acordo com a sua estrutura (MAGNABOSCO e SANTOS, 2011).

As ligas inoxidáveis são conhecidas por possuir a capacidade de formar sobre sua superfície uma película “passiva”, essa camada envolve o material e impede sua oxidação. A presença de cromo, principal elemento de liga nos aços inoxidáveis, é responsável pela formação dessa película e pela resistência à corrosão do material (MAGNABOSCO e SANTOS, 2011).

Atualmente existem diversas classes de aços inoxidáveis, sendo cada classe relacionada à microestrutura e propriedades características (HELKER, 2015; SANTOS, 2010).

Os aços inoxidáveis austeníticos, são assim chamados por conter a austenita como sua microestrutura mais estável. São obtidos com o uso de elementos estabilizadores de austenita, como o níquel, manganês e nitrogênio (LOUREIRO, 2010). Possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e são paramagnéticos. Seus teores de cromo ficam em torno de 16% a 26% e níquel entre 6% e 26%. Apresentam boa soldabilidade e tenacidade em temperaturas baixas, entretanto, apresentam elevado custo de aplicação devido ao alto teor de níquel adicionado (LOUREIRO, 2010; CRETON e BERGAMI, 2017).

As ligas inoxidáveis ferríticas possuem em sua composição, elevados teores de elementos ferritizantes, tais como, cromo e molibdênio. Possuem estrutura cristalina do tipo CCC (cúbica de corpo centrado), esta classe devido ao menor teor de níquel, apresenta menor custo de aplicação, quando comparados aos austeníticos (LOUREIRO, 2010).

Os aços inoxidáveis martensíticos, apresentam a martensita como microestrutura mais estável, possuem uma estrutura cristalina distorcida cúbica de corpo centrado e são ferromagnéticos. Os teores de cromo ficam entre 11% e 18%, as concentrações de carbono podem ultrapassar 1,2%, podendo ser endurecidos por meio de tratamento térmico (LOUREIRO, 2010; BERGAMI e CRETON, 2014).

Já os aços endurecíveis por precipitação, são ligas compostas basicamente de cromo e níquel, com a adição de elementos causadores de endurecimento, tais como: alumínio, titânio e cobre. São amplamente usados na indústria aeronáutica e de óleo e gás, da família dos aços inoxidáveis é o que apresenta a maior resistência mecânica (LOUREIRO, 2010).

As ligas inoxidáveis dúplex, objeto do presente estudo, vem ganhando espaço em diversos setores produtivos, devido à combinação atraente entre resistência mecânica e a

corrosão. Com o objetivo de demonstrar o potencial deste material, foi reservado um tópico a seguir, com um maior detalhamento das características e especificidades das ligas inoxidáveis dúplex.

## 2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX

A microestrutura desses materiais é composta de uma matriz ferrítica, com ilhas de austenita. As ligas dúplex foram descobertas por volta de 1927, quando Bain e Griffiths, dois metalurgistas da época, estudavam influência de frações volumétricas crescentes de ferrita nas propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos (SANTOS, 2013; GENEROSO, DAMIN e NETO, 2017).

Em 1947, uma companhia francesa patenteou uma liga com o nome de UR50, de composição 21% de Cr, 7% de Ni, 2,5% de Mo, 1,5% de Cu e 0,07% N, que tinha como característica microestrutural duas fases bem distintas, tensão de escoamento de 400 MPa e boa resistência a corrosão, quando submetido a atmosferas corrosivas. No mesmo ano, a marinha francesa adotou a liga UR50 para a fabricação dos seus navios. (GENEROSO, DAMIN e NETO, 2017).

Entretanto, nesta época, o processo de produção não tinha a tecnologia o suficiente para controlar os teores de enxofre, levando à fabricação de peças que frequentemente trincavam. Nos anos 70, foram introduzidos os processos de fabricação VOD (Vacuum Oxygen Decarburisation) e AOD (Argon Oxygen Decarburation), possibilitando um melhor controle da composição química e, das frações volumétricas de austenita e ferrita (GENEROSO, SALVADOR DAMIN e CAVILHA NETO, 2017).

Nos dias atuais, a produção do aço inoxidável dúplex consiste na fusão da matéria prima em um forno a arco elétrico (FEA). No entanto, somente a fusão da matéria prima não é suficiente para reduzir os teores de carbono até os níveis aceitáveis, sendo assim, após a fusão o banho de aço líquido é vazado em um forno tipo panela para refino, que pode ser feito tanto pelo método VOD (Vacuum Oxygen Decarburization) quanto AOD (Argon Oxygen Decarburization). Em ambos os processos o intuito é ocasionar a oxidação seletiva do carbono (GENEROSO, DAMIN e NETO, 2017).

Entre os aços inoxidáveis, as ligas dúplex têm sido amplamente utilizadas. O potencial desse material é tão grande, que em algumas aplicações o dúplex já substitui completamente as ligas austeníticas e ferríticas, principalmente quando um requisito é elevada resistência à

corrosão, na presença de íons cloreto e atmosferas marinhas (indústria off-shore) (ALVAREZ-ARMAS, 2008; MAGNABOSCO e SANTOS, 2011).

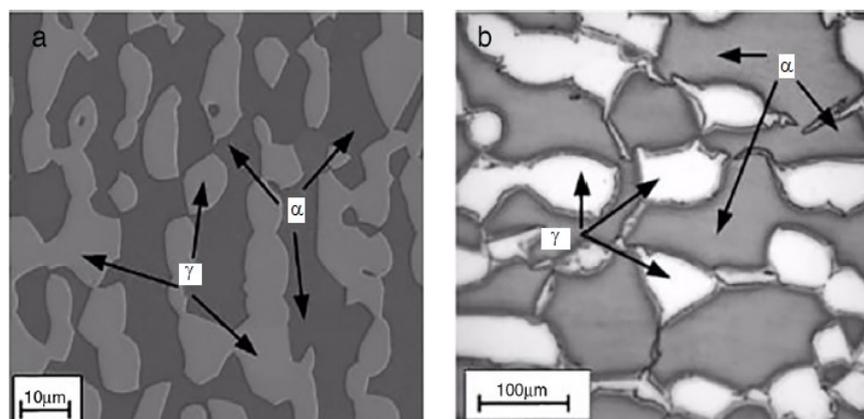
A indústria off-shore, muito utilizada para a extração de petróleo no país, é uma das que mais necessita de ligas resistentes à corrosão, devido a exposição à água do mar. Para tal, o aço empregado dever resistir à esforços mecânicos das marés além da pressão exercida pela água. Sendo assim, as ligas dúplex são as mais indicadas para o trabalho (ALVAREZ-ARMAS, 2008).

Na indústria de papel e celulose, o emprego das ligas dúplex pode ser visto em diversas etapas do processo de fabricação, desde a preparação da madeira até a fabricação do papel. O uso que mais se destaca é na fabricação dos digestores de celulose, que trabalham com soluções muito alcalinas, numa faixa de temperaturas entre 150 °C e 180 °C. O ambiente alcalino quente induz a um aumento do risco de fragilização por corrosão sob tensão, e a microestrutura do dúplex oferece uma ótima resistência a esse tipo de corrosão (ALVAREZ-ARMAS, 2008).

Na hidrometalurgia, as condições de processamento dependem do tipo de metal a ser obtido, mas na maioria das vezes, as condições de fabricação envolvem temperaturas elevadas, ácidos e a presença de íons cloreto. Dentro desse setor, os aços inoxidáveis dúplex são empregados na construção de tanques de lixiviação, tanques de separação, misturadores e tanques de decantação (ALVAREZ-ARMAS, 2008).

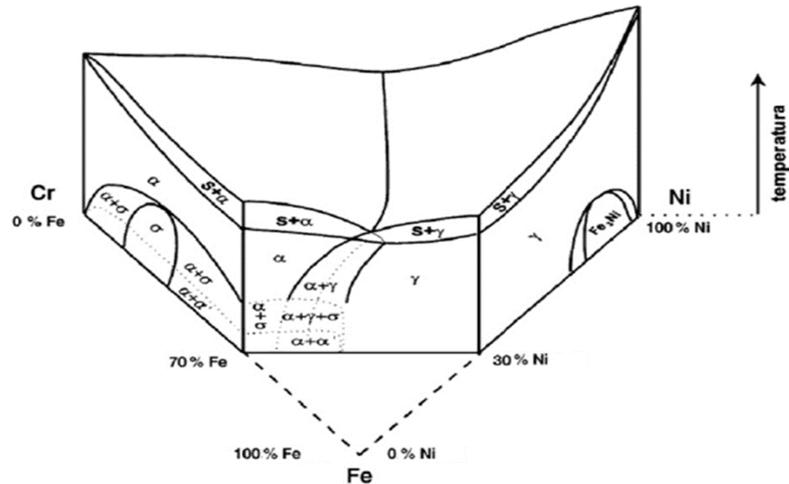
A microestrutura típica de um aço inoxidável dúplex é apresentada Figura 1, mostrando a presença de ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ). O diagrama ternário Fe-Cr-Ni (Figura 2) mostra uma isopleta correspondente ao teor de Cr de 30%, podendo ver a faixa em que coexistem a austenita e a ferrita.

Figura 1 - Aço inoxidável (a) microestrutura ideal com frações iguais de ferrita( $\alpha$ ) e austenita( $\gamma$ ) aproximadamente 50%; (b) microestrutura com 70% ferrita( $\alpha$ ) e 30% austenita( $\gamma$ ).



Fonte: Autor “adaptado de” Camerini, Psuj, et al., 2012.

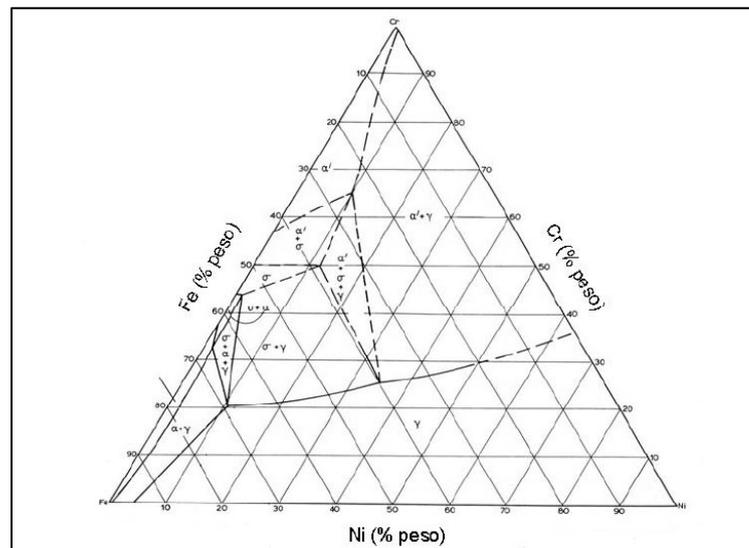
Figura 2 - Diagrama ternário Fe-Cr-Ni, com as porcentagens em peso.



Fonte: Ferreira, 2009” adaptado de” Folkhard, 1988.

De acordo com Romana (2009), os aços inoxidáveis duplex em temperatura ambiente são metaestáveis e, com o aquecimento tendem ao equilíbrio, que é atingido ao formar fases secundárias. As quantidades destas fases dependem do tempo e da faixa de temperatura na qual a liga é submetida. A Figura 3 mostra uma isoterma Fe-Cr-Ni a 800°C, em que se observam campos de estabilidade de ferrita ( $\alpha$ ), austenita ( $\gamma$ ), ferrita rica em Cr ( $\alpha'$ ) e a fase sigma ( $\sigma$ ).

Figura 3 - Secção isoterma do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C, porcentagens fornecidas em peso.



Fonte: Romana ,2009 “adaptado de” ASM Handbook ,1992

## 2.2 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA

De acordo com Nunes (2009), elementos de liga são adicionados a um aço com o objetivo de estabilizar uma fase, ou de melhorar alguma propriedade. Na sequência, serão apresentados os efeitos de alguns dos principais elementos adicionados aos aços inoxidáveis.

O carbono, quando adicionado aos aços inoxidáveis, tem a função de aumentar sua resistência mecânica e dureza. Pequenos teores de carbono, cerca de 0,03% (em massa), são adicionados para assegurar uma boa trabalhabilidade, sem comprometer sua soldabilidade. O carbono pode ser considerado um estabilizador da fase austenita (NUNES, 2009).

O cobre contribui com aumento da resistência à corrosão, em ambientes de atmosfera redutora. A quantidade adicionada não deve ultrapassar o teor de 2% em massa, pois, altos teores de cobre diminuem a ductilidade do material. Este elemento pode facilitar ainda a ocorrência da fase sigma (RITONI, 2010).

Dos elementos de liga, o cromo é o que tem maior influência sob a resistência à corrosão, já que este componente quando incorporado a liga com teor maior ou igual à 12%, favorece a formação de película passiva, que envolve o material, protegendo contra a corrosão. Este é um elemento estabilizador de ferrita (MAGNABOSCO, 2013).

De forma similar, o molibdênio contribui significativamente para a resistência à corrosão, em particular, a corrosão por pite. Entretanto, não é aconselhável que o teor adicionado ultrapasse 4% (em massa) na liga, pois, este elemento amplia o campo de formação da fase sigma, diminuindo a ductilidade do material. Assim como o cromo, é um estabilizador de ferrita (NUNES, 2009; GERZELY, 2003; RITONI, 2010).

Segundo Nunes (2009) e Ritoni (2010) o níquel possibilita o controle da microestrutura, pois, é um refinador de grão, além de diminuir a temperatura eutetóide, este é um elemento que estabiliza a austenita.

Já o manganês é um agente desoxidante, evita o aparecimento de inclusões, pois forma sulfeto de manganês e aumenta a solubilidade do nitrogênio na matriz. Assim como o níquel estabiliza a fase austenita. O manganês aumenta também a resistência a abrasão e a desgaste (GERZELY, 2003; RITONI, 2010).

O nitrogênio pode ser considerado um elemento intersticial, aumentando o limite de escoamento da liga e, contribui muito para o retardamento na formação das fases sigma e chi, que comprometem as propriedades de resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. É um elemento estabilizador de austenita (NUNES, 2009; GERZELY, 2003; RITONI, 2010).

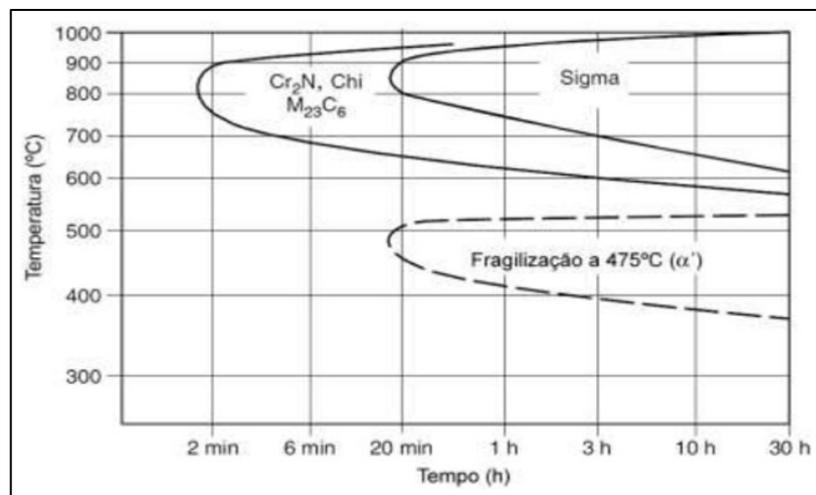
### 2.3 MECANISMOS DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES

A microestrutura dos aços inoxidáveis dúplex é obtida com o aumento, em relação aos aços inoxidáveis austeníticos, das porcentagens de cromo e molibdênio, a fim de garantir a elevada resistência a corrosão. Enquanto o nitrogênio, que funciona como um átomo intersticial, também tem seus teores elevados, com o objetivo de garantir os níveis de resistência mecânica requeridos (MARTINS, 2006; MAGNABOSCO e SANTOS, 2011).

Todavia, tais mudanças na composição química, aumentam a estabilidade da fase sigma ( $\sigma$ ), propiciando ainda a possibilidade da formação de outras fases intermetálicas, como a fase chi ( $\chi$ ) e de nitretos de cromo, tais como o  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{CrN}$ . (SANTOS, 2010).

Na Figura 4 é apresentado o diagrama TTP (Tempo Temperatura e Precipitação) das possíveis fases que se precipitam no aço inoxidável dúplex. Essas fases são deletérias, pois, causam um empobrecimento de cromo na matriz e por consequência, a resistência à corrosão é prejudicada (SANTOS, 2010).

Figura 4 - Diagrama Tempo Temperatura Precipitação esquemático da formação de fases intermetálicas nos aços inoxidáveis dúplex.



Fonte: Totten (2006 apud SANTOS, 2013).

Na Tabela 1, são apresentadas as possíveis fases formadas no sistema Fe-Cr-Ni, com sua fórmula química e a possível faixa de temperatura para ocorrência, se observa que as temperaturas médias de ocorrência tanto da fase sigma ( $\sigma$ ) quanto a de fase ( $\chi$ ) são praticamente coincidentes. Sendo assim, em uma mesma amostra quando exposta a temperaturas entre 700°C e 900°C, pode haver a ocorrência das fases sigma e chi simultaneamente.

Tabela 1 - Precipitado apresentado com sua fórmula química e a faixa de temperatura de ocorrência.

Precipitado	Fórmula Química	Intervalo de Temperatura (°C)
$\sigma$	Fe-Cr-Mo	600 a 1000
Nitreto de cromo	Cr <sub>2</sub> N	700 a 900
$\chi$	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>	700 a 900
R	Fe-Cr-Mo	550 a 880
$\pi$	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	550 a 600
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	950 a 1050

Fonte: Autor “adaptado de” Bergami e Creton, 2014.

### 2.3.1 Sigma

A fase sigma é uma fase frágil, apresenta dureza média de 940 HV ou 68 HRC, tem estrutura tetragonal apresentando propriedades paramagnéticas. A formação dessa fase ocorre numa faixa de temperaturas entre 600°C e 1000°C, sendo prejudicial tanto para as propriedades mecânicas quanto para a resistência à corrosão (MAGNABOSCO, 2009; GERZELY, 2003).

Esta fase é rica em cromo e molibdênio, seu aparecimento causa um empobrecimento destes elementos nas regiões adjacentes, levando a uma deficiência na formação da película passiva que protege contra a corrosão. Por ser frágil, afeta diretamente a ductilidade da liga, reduzindo consideravelmente esta propriedade (GERZELY, 2003).

Segundo a literatura, a fase sigma se forma principalmente a partir da decomposição eutetóide da ferrita. No entanto, outros mecanismos de formação podem ser encontrados, segundo Nilsson (1992), Magnabosco (2009) e Santos (2013) os mecanismos para a formação da fase sigma podem ser:

- a) Nucleação e crescimento a partir da ferrita.
- b) Decomposição eutetóide da ferrita, gerando austenita empobrecida em cromo e molibdênio.
- c) Crescimento a partir da austenita após o total consumo da ferrita.

A ferrita tem elevados teores de cromo e molibdênio, sendo estes os principais formadores de sigma, com isto o crescimento de sigma se dá majoritariamente a partir desta fase. A nucleação e crescimento a partir da ferrita pode ser representada pela Equação (1), tendo como produtos da reação a fase sigma e uma ferrita secundária, empobrecida em cromo e

molibdênio, com a possibilidade de desestabilizar, se transformando em austenita secundária, que por consequência, eleva a quantidade total de austenita na liga (SANTOS, 2013).



A Equação (2) representa a decomposição eutetóide da ferrita, resultando também em austenita secundária com baixos teores de cromo e molibdênio, em relação a austenita original. O aparecimento da austenita secundária pode ocorrer também se fases ricas em cromo, tais como  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{CrN}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}$ , surgem e empobrecem a matriz nesse elemento, elevando as quantidades de níquel presente e favorecendo a formação austenítica (SANTOS, 2013).

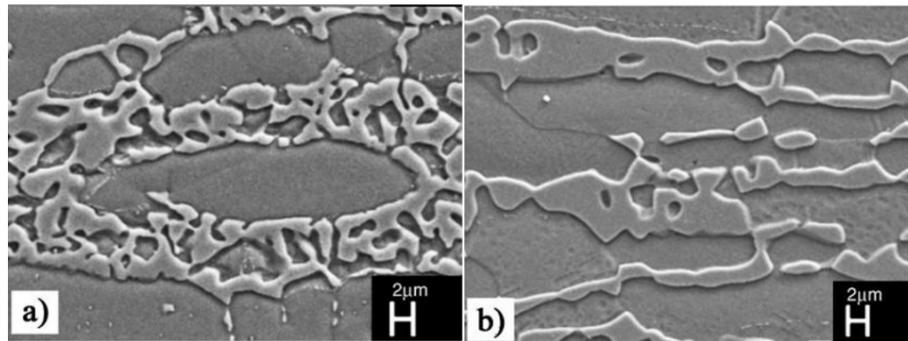


Nas Figuras 5 a 8 são apresentadas uma sequência de micrografias, com diferentes temperaturas de tratamento térmico e ataques metalográficos, para demonstrar as diferentes morfologias de fase sigma ( $\sigma$ ), que serão discutidas apropriadamente (SANTOS, 2013).

A Figura 5 apresenta uma amostra do aço inoxidável dúplex padrão DIN 1.4501, com diferentes tempos e temperaturas de solubilização. Nessa se observa a morfologia descontínua (“*coral like*”) da fase sigma na Figura 5 (a) e maciça na Figura 5(b) (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).

Segundo Pohl, Storz e Glogowski (2007), a diferença de morfologia ocorre em temperaturas inferiores devido a maior taxa de nucleação, em paralelo à baixa taxa de difusão, fazendo com que a fase sigma apresente morfologia descontínua. Em contrapartida, em temperaturas mais elevadas a fase sigma é observada maciça, visto na Figura 5 (b).

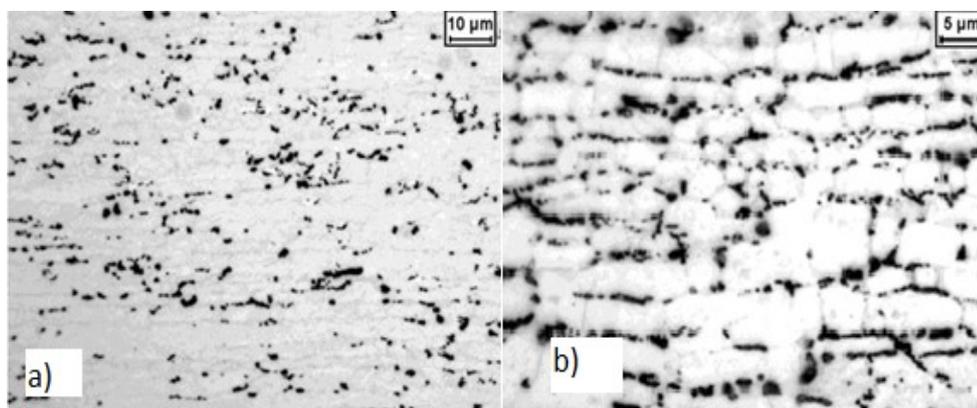
Figura 5 - Morfologia da fase sigma ( $\sigma$ ) correspondente às temperaturas de envelhecimento e (a) 750°C; (b) 850°C.



Fonte: Santos, 2010 “adaptado” de Pohl, Storze Glogowsky, 2007

A Figura 6 representa um aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 900°C, atacado eletroliticamente com solução de 10% KOH, revelando a fase sigma. De acordo com Magnabosco e Magalhães (2004) a fase sigma ( $\sigma$ ) encontra-se no início de sua formação, particularmente nos contornos de grão e interfaces ferrita/austenita.

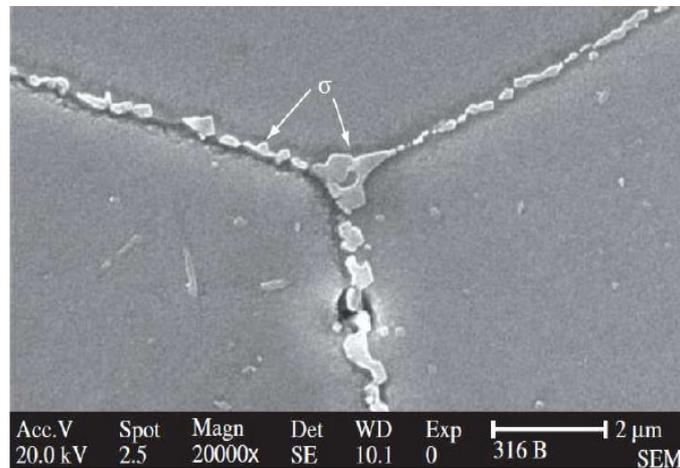
Figura 6 - Microscopia óptica das amostras após ataque eletrolítico em 10% KOH, amostras envelhecidas, (a) 900°C por 5 minutos; (b) 900°C por 10 min.



Fonte: Autor “adaptado de” Magnabosco e Magalhães, 2004.

A Figura 7 apresenta uma amostra do aço UNS S31653, atacada com o reagente V2A - Beize, seletivo à fase sigma ( $\sigma$ ) que foi envelhecida por 85000 h. A micrografia foi obtida por meio do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura). É possível ver que fase sigma, de tonalidade mais clara, está presente nos contornos de grão ou interfaces da estrutura, além dos pontos triplos que são considerados caminhos de alta difusividade e zonas de maior energia (PLAUT, HERRERA, *et al.*, 2007).

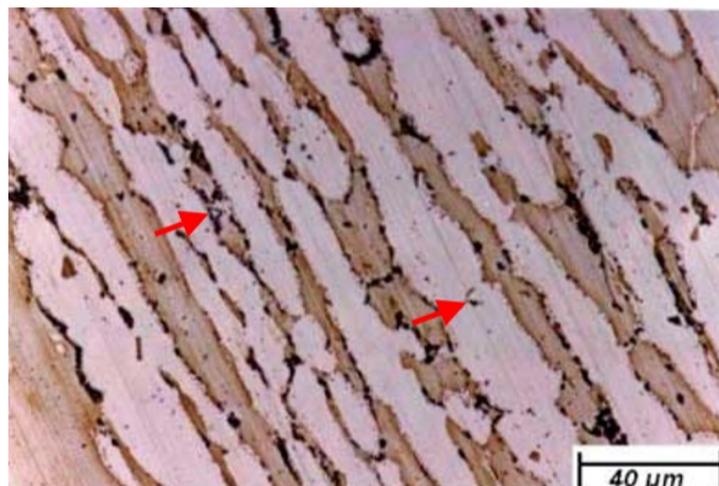
Figura 7 - Detecção da fase ( $\sigma$ ) nos contornos e nos pontos triplos dos grãos. Aço UNS S31653 envelhecido a 85000 horas a 550°C Ataque V2A – Beize.



Fonte: Plaut, Herreira, et al., 2007

Por fim, a Figura 8 mostra a micrografia de uma liga dúplex UNS S31803, que também foi atacada com KOH eletrolítico, após ter sido envelhecida à 850°C por 40 minutos, sendo resfriada em água. Os grãos de austenita apresentam cor clara e os de ferrita apresentam-se mais escuros. A fase sigma formou-se preferencialmente nas interfaces ferrita/austenita e no interior da ferrita, a fase sigma é indicada por setas (ZUCATO, MOREIRA, *et al.*, 2000).

Figura 8 - Micrografia da amostra envelhecida a 850°C por 40 minutos e resfriada em água. Ataque eletrolítico com KOH. Microscopia óptica.



Fonte: Autor “adaptado de” Zucato, Moreira, et al., 2000

Como visto nas micrografias apresentadas anteriormente, a fase sigma ( $\sigma$ ) não apresenta um único tipo de morfologia. A forma como esta fase se exhibe é função da temperatura e do tempo de envelhecimento aplicados ao material.

### 2.3.2 Chi

Os primeiros trabalhos que apontaram a existência da fase chi ( $\chi$ ) datam do ano de 1951, tendo autoria de Andrews e Brokes. Esta fase por ter uma ocorrência menor do que a fase sigma ( $\sigma$ ) foi menos explorada até então (GENEROSO, DAMIN e NETO, 2017).

Esta se forma na faixa de temperaturas de 700°C e 900°C, segundo Pardal e Tavares, et al., (2010) é uma fase metaestável. Em sua constituição pode-se encontrar cromo, no entanto, a porcentagem de molibdênio é muito maior.

Em teoria, a quantidade de fase chi irá depender da porcentagem de molibdênio presente na liga. Esta também é uma fase indesejada, que compromete as propriedades mecânicas e resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex. Estudos mostram que essa fase pode ser uma precursora da fase sigma, o que leva Nilsson e Wilson (1993) a apontarem que a fase chi tem a tendência em se transformar em sigma, quando aplicado longos tempos de envelhecimento.

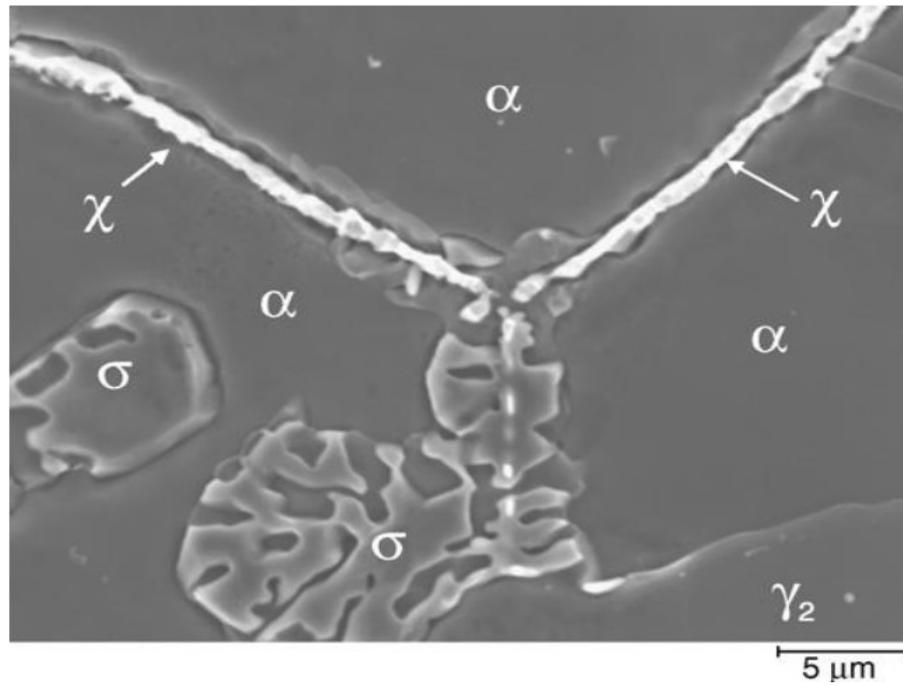
Diferenciar a fase chi da fase sigma com microscopia ótica, fazendo uso dos ataques metalográficos convencionais é algo difícil, pois, a morfologia das duas fases se assemelha, sendo assim, quando se deseja distinguir estas fases se faz uso de outros métodos. Os mais comuns são, imagens de elétrons retroespalhados por meio de microscopia eletrônica de varredura (SANTOS, 2013).

A fim de exemplificar a diferença entre as fases sigma e chi, são apresentadas as Figuras 9 e 10, de acordo com Santos (2010) e Bortoletto Paschoal, et al., (2015) a fase chi, por ser mais rica em molibdênio, se torna mais clara que a fase sigma.

A Figura 11 representa uma amostra atacada com KOH e envelhecida por 12h a 820°C, esta temperatura está dentro da faixa de ocorrência da fase chi, no entanto, não é possível identificar qualquer diferença de morfologia na imagem, evidenciando a dificuldade de distinguir as fases sigma e chi com microscopia ótica (SANTOS, 2010).

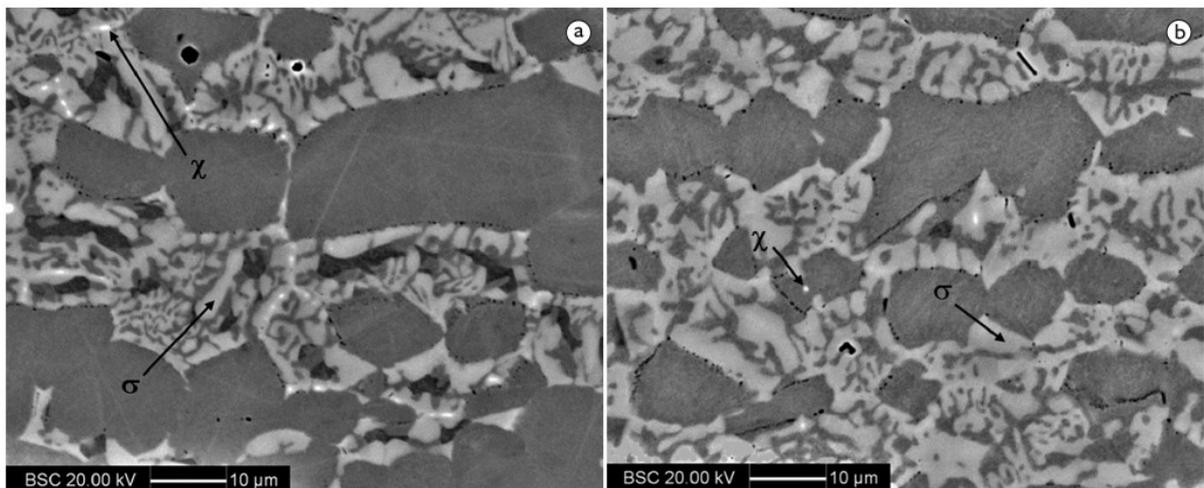
Para que seja possível a diferenciação entre sigma e chi, a Figura 12 mostra uma imagem obtida por elétrons retroespalhados, sendo possível identificar a formação da fase chi nos contornos de grão de ferrita (MAGNABOSCO e SANTOS, 2011; MAGNABOSCO, ROMANA e BORTOLLETO PASCHOAL, 2015).

Figura 9 – Fases  $\sigma$  e  $\chi$  em uma mesma amostra.



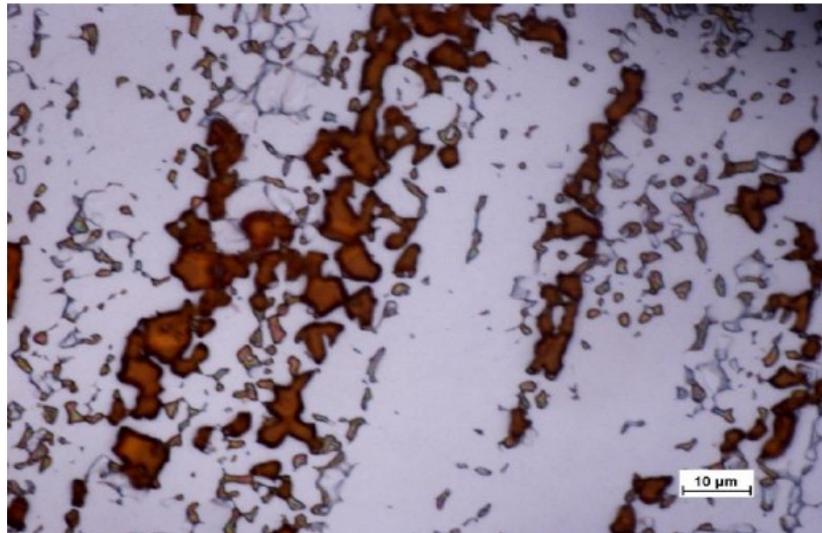
Fonte: Pohl; Storz; Glogowski (2007 apud SANTOS, 2010).

Figura 10 – Microestrutura obtida com MEV-BSC, amostra envelhecida a 850°C (a) 2h e (b) 12h



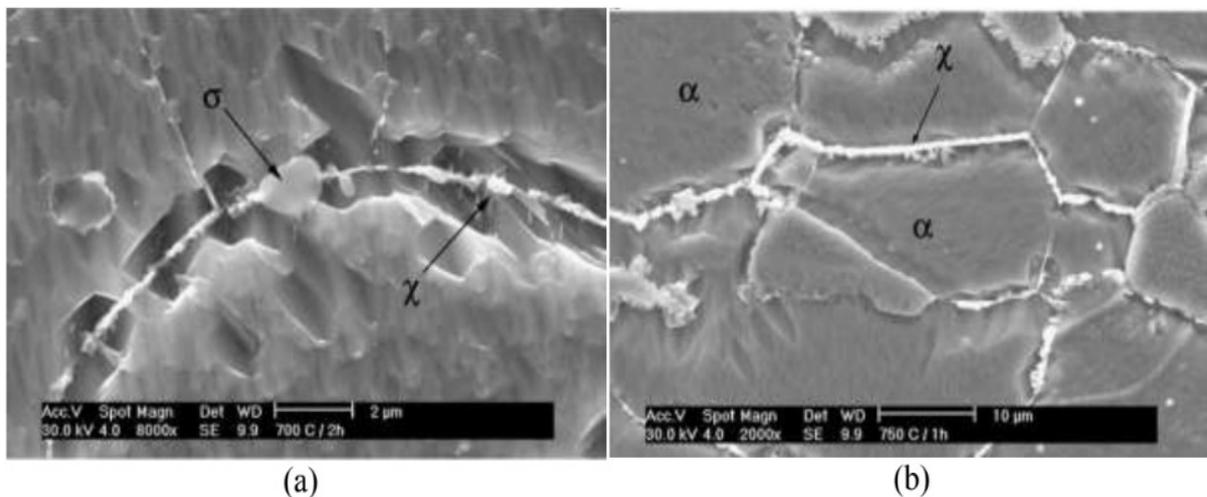
Fonte: Bortoletto Paschoal, et al, 2015.

Figura 11 - Amostra de aço dúplex UNS S31803, envelhecido a 820°C por 12 horas ataque KOH.



Fonte: Bergami e Creton e Bastos, 2017.

Figura 12 - Formação de fase chi e crescimento da fase sigma em um aço inoxidável dúplex. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados do aço UNS S31803 envelhecido: (a) 700°C por 2 h; (b) 750°C por 1h.



Fonte: Santos, 2013 “adaptado de” Escriba et al.,2009.

### 2.3.3 Nitretos de Cromo

Outro constituinte deletério são os nitretos de cromo  $\text{Cr}_2\text{N}$ , que tem ocorrência numa faixa de temperaturas entre 700°C e 900°C. Formam-se quando se supera o limite de solubilidade de nitrogênio nas ligas Fe-Cr, ou quando há uma redução considerável da fração volumétrica de austenita, que ocorre por conta da precipitação da fase sigma, aumentando assim os teores de nitrogênio.

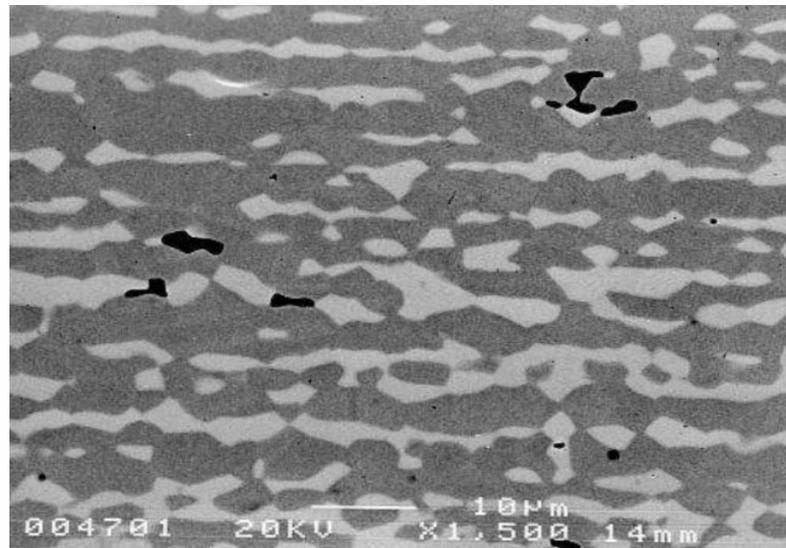
O nitrogênio pode ser adicionado com o intuito de substituir o níquel, sem perda de propriedades mecânicas, para diminuir o custo do material devido ao alto preço do níquel. Os nitretos podem se formar dentro dos grãos de ferrita, em resultado a uma supersaturação de nitrogênio na ferrita em um resfriamento, ou ainda na interface ferrita/ferrita e ferrita/austenita por consequência de tratamentos isotérmicos (SANTOS, 2010; RITONI 2010).

A resistência à corrosão é afetada, pois, a precipitação de nitretos causam uma diminuição do cromo em solução sólida e, por consequência um empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes ao seu aparecimento (CRETON e BERGAMI, 2017; LOUREIRO, 2010).

Pelo fato de se apresentar na forma de bastonetes, as propriedades mecânicas também são afetadas, esse formato faz com que os nitretos funcionem como acumuladores de tensão, fragilizando o material (LOUREIRO, 2010; SANTOS 2010; NUNES, 2009).

A Figura 13 foi obtida através de microscopia eletrônica de varredura, usando a técnica de elétrons retroespalhados, após envelhecimento à 850°C por 1.008h. Os nitretos de cromo  $\text{Cr}_2\text{N}$  podem ser observados com a tonalidade preta na imagem.

Figura 13 - Fase sigma (clara), nitretos de cromo do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$  (preto) e austenita (cinza).



Fonte: Magnabosco e Alonso-Falleiros 2003

## 2.4 CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE

Das fases passíveis de precipitação em um aço inoxidável duplex, apresentadas na Tabela 1, a de maior fração volumétrica é a fase sigma. Sendo assim, a maior parte dos trabalhos publicados, com o objetivo de estudar a precipitação dos compostos intermetálicos, estudam a cinética de formação de fase sigma (SANTOS, 2013).

A literatura aponta que a curva para cinética de precipitação da fase sigma, tem um formato sigmoidal, seguindo a equação de JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) (BADJI, BOUABDALLAH, *et al.*, 2008).

Este modelo matemático de JMAK, proposto em 1937, permite analisar cinética de transformação de fase, em um grande grupo de ligas envolvendo os estágios de nucleação e crescimento (BADJI, BOUABDALLAH, *et al.*, 2008; MAGNABOSCO, 2009; SANTOS, 2013).

A seguir é apresentado o modelo clássico de JMAK, Equação (3). Em que,  $f$  é a fração transformada;  $V$  é a fração transformada em um tempo  $t$ ;  $V_{eq}$  é a fração transformada de equilíbrio para uma temperatura  $T$ ;  $k$  é uma constante, dependente da energia de ativação para a formação de fase;  $t$  representa um período de tempo para a transformação e  $n$  é conhecido como expoente de Avrami (FERRO, FABRIZI e NILSON, 2017; BADJI, BOUABDALLAH, *et al.*, 2008).

$$f = \frac{V}{V_{eq}} = 1 - \exp(-kt^n) \quad (3)$$

O uso da Equação (3) requer o conhecimento da fração transformada de equilíbrio  $V_{eq}$ , da fração de sigma  $V$  formada em uma dada temperatura e o tempo envelhecimento necessário para atingi-la. Os valores podem ser obtidos por meio de simulação termodinâmica ou medidas experimentais, considerando a situação de equilíbrio.

Ferro, Fabrizi e Nilson (2017), por meio de cálculos termodinâmicos com o Thermo-calc®, usando a base de dados TCFE8 e composição química 22,56% Cr - 5,32% Ni - 0,84% Mn - 0,29% Mo - 0,029% C - 0,34% Si - [Bal.] Fe, para a temperatura de 850°C com 360 horas de envelhecimento chegaram à fração de equilíbrio, para fase sigma, de aproximadamente 24%.

Santos (2013) usando o mesmo software, porém, com a base de dados TCFE6 e composição química 22,07% Cr - 5,68% Ni - 3,20% Mo - 0,17% Ni - 0,017% C - 0,34% Si - 0,15% Cu - 0,13% V - [Bal.] Fe, e Magnabosco (2009), com a base de dados TCFE5 e composição típica 22,2% Cr - 5,7% Ni - 2,98% Mo - 1,6% Mn - 0,44% Si - 0,16% N, encontraram quantidades de sigma similares aos valores apresentados por Ferro, Fabrizi e Nilson (2017), nas simulações de fração de equilíbrio.

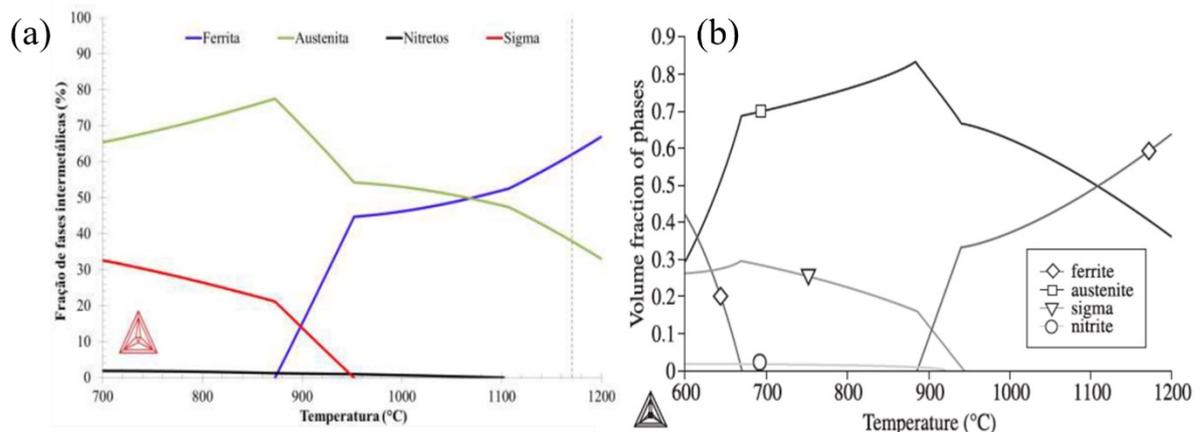
Uma comparação dos resultados para a fração de equilíbrio de sigma, pode ser vista na Tabela 2, as simulações feitas por Santos (2013) e Magnabosco (2009) são apresentadas na Figura 14 (a) e (b).

Tabela 2 – Fração de equilíbrio de sigma para diversos autores

Temperatura	Fração de Equilíbrio de Sigma	Autor
850°C	24%	Ferro, Fabrizi e Nilson (2017)
850°C	23%	Santos (2013)
850°C	20%	Magnabosco (2009)

Fonte: Autor

Figura 14 - Fração volumétrica x Temperatura (a) Santos (2013) e (b) Magnabosco (2009)



Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013) e Magnabosco (2009)

Magnabosco (2009) fez uso de microscopia óptica e ataques metalográficos para revelar a microestrutura do dúplice, obtendo 54% como fração de equilíbrio para fase sigma na temperatura de 700°C, valor bem superior ao obtido pelos cálculos termodinâmicos, que retornaram para a mesma temperatura um valor de 28%. Não obstante, este mesmo desvio entre os dados experimentais e as funções termodinâmicas, foi observado para todas as temperaturas estudadas pelo autor.

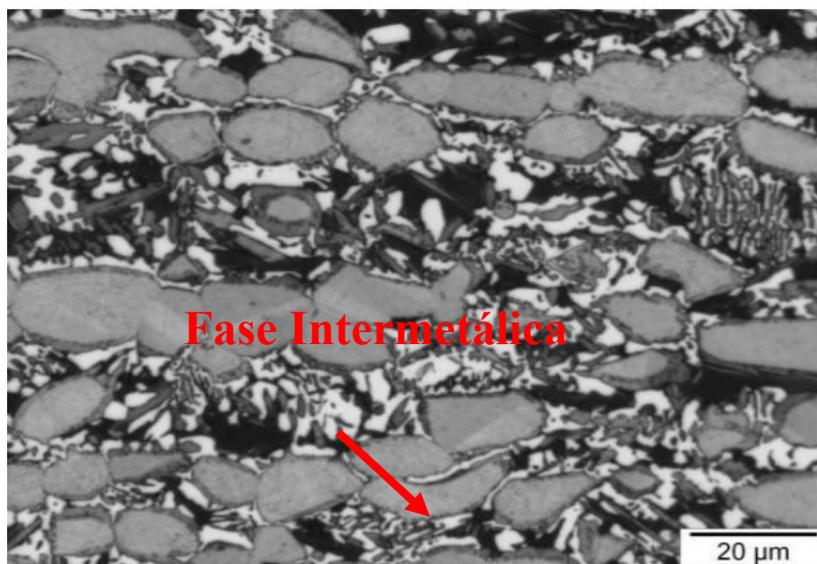
Entretanto, análises com microscopia óptica e reagentes metalográficos, não permitem a distinção entre a fase sigma e outras fases intermetálicas, como foi apresentado na Tabela 1, dependendo da faixa de temperatura podem coexistir sigma e outras fases intermetálicas (CRETON e BERGAMI, 2017; SANTOS, 2013).

Santos (2013) fez uso da microscopia eletrônica de varredura, aplicando a técnica de elétrons retroespalhados para aquisição das imagens. Por meio desta técnica, é possível

diferenciar a fase sigma, rica em cromo, da fase chi com maiores teores de molibdênio, elemento este dotado de maior número atômico que o cromo (SANTOS e MAGNABOSCO, 2011).

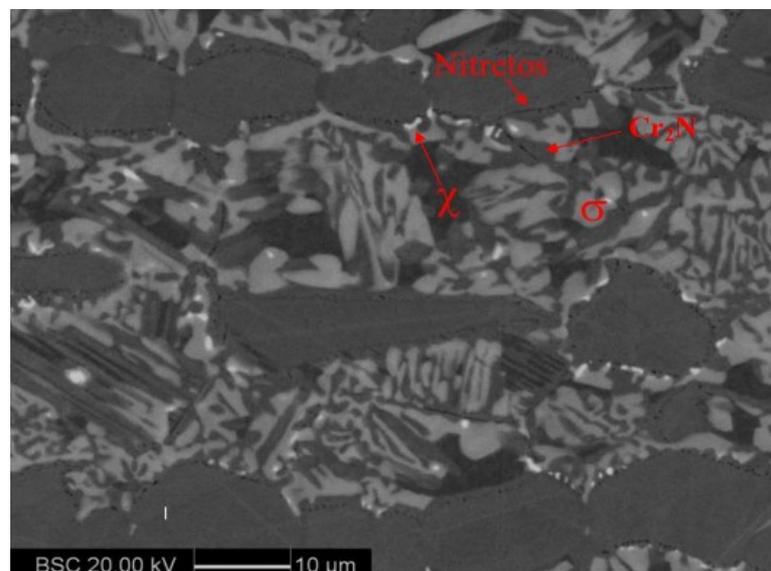
Como consequência, a fase sigma se apresenta em tons de cinza e a fase chi com cores mais claras. As Figuras 15 e 16 são apresentados com a finalidade de ilustrar a diferença entre imagens colhidas via metalografia convencional e as imagens obtidas com MEV (SANTOS e MAGNABOSCO, 2011).

Figura 15 - Amostra envelhecida durante 4h a 800°C - Behara modificado



Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Figura 16 - Amostra envelhecida durante 4h a 800°C – Técnica de elétrons retroespalhados



Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

A partir das imagens de elétrons retroespalhados, Santos (2013) fez a quantificação da fase sigma, por meio de análise via estereologia quantitativa. Os resultados para a fração de equilíbrio de sigma podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 – Fração de equilíbrio de quantificada via estereologia quantitativa

<b>Temperatura</b>	<b>Fração de Equilíbrio de Sigma</b>
700°C	31,53%
750°C	32,43%
800°C	31,26%
850°C	28,93%
900°C	27,57%
950°C	12,11%

Fonte: Autor

A seguir, cada um dos parâmetros que compõem a Equação (3), modelo clássico de JMAK, serão detalhados quanto ao seu significado físico, propiciando um maior entendimento sobre os fenômenos que ocorrem durante a nucleação e crescimento da fase sigma.

A constante  $k$ , é função da taxa de nucleação e crescimento de um determinado sistema,  $n$  é independente da temperatura, tendo uma correlação direta com o mecanismo majoritário de nucleação e crescimento de uma fase específica (PORTER, EASTERLING e SHERIF, 2009; SANTOS, 2013).

O parâmetro  $k$  pode ser obtido por meio com a Equação (4). Esta considera que, o valor de  $N$  se correlacionado com o número de núcleos formados, e  $v$  se refere a taxa de crescimento das partículas.

$$k = \frac{\pi N v^3}{3} \quad (4)$$

Conforme Avrami (1939), a equação acima citada é dependente de um fator de forma igual a  $4\pi/3$ , pelo fato de considerar a nucleação e crescimento de partículas esféricas,

entretanto, o crescimento dos núcleos ocorre de maneira assimétrica, tornando complexo o estudo da evolução quanto ao crescimento dessas partículas.

O crescimento das partículas pode se dar em forma de placas, em que o crescimento ocorre em duas direções (*plake like*), ou então, em uma única direção (*lineal*). Posto isto, considerando um crescimento poliédrico, a fração transformada  $f$  pode ser escrita conforme a Equação (5), levando em conta a saturação de sítios de nucleação no início da transformação (SANTOS, 2013; AVRAMI, 1939).

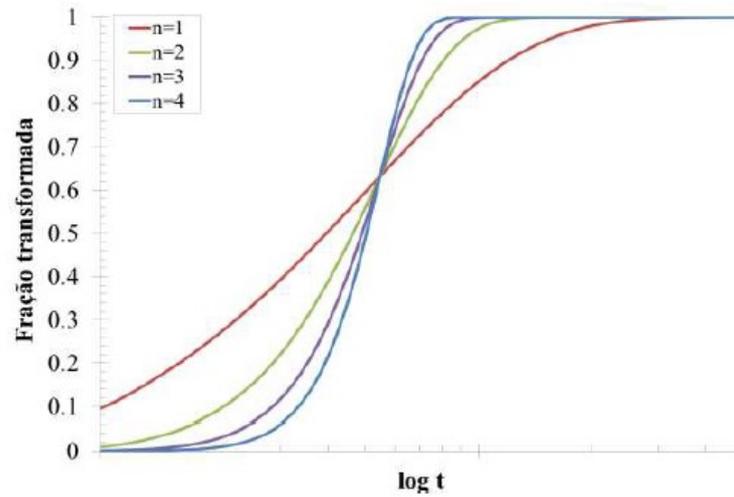
$$f = 1 - \exp(-sg^3Nmt^4) \quad (5)$$

A Equação (5) relaciona o valor de  $s$ , ligado a um fator de forma equivalente a  $4\pi/3$ , para grãos esféricos,  $g$  que é função da taxa de crescimento,  $t$  é o tempo,  $m$  é a probabilidade da ocorrência de núcleos e  $N$  continua sendo função do número de núcleos formados. Comparando as Equações (3) e (5), se percebe que o valor de  $k$  é influenciado pela geometria das partículas formadas e,  $n$  tem relação com o expoente do tempo (SANTOS, 2013).

Os valores  $n$  e  $k$  tem relação não somente com o mecanismo de transformação atuante, mas também, são afetados pela geometria das partículas de fase sigma que se formam. O significado físico da Equação (5) afirma que, em estágios iniciais da transformação, o número de núcleos presentes é proporcional à primeira potência do tempo e, seus volumes tem correlação com a terceira potência, conseqüentemente, o volume total transformado fica em função da quarta potência do tempo ( $n = 4$ ) (SANTOS, 2013; AVRAMI, 1940).

Avrami (1940), aponta que a Equação (5) é válida para crescimentos tridimensionais das partículas, chamados de pseudoesféricos ou poliédricos. Com a mudança da forma dos núcleos, o volume transformado torna-se também dependente da forma de crescimento: bidirecional na forma de placas ( $n = 3$ ); unidirecional na forma acicular ( $n = 2$ ) ou independente da forma das partículas ( $n = 1$ ), a influência do parâmetro  $n$  pode ser avaliado na Figura 17.

Figura 17 - Influência da geometria de crescimento dos núcleos na forma da curva S



Fonte: Avrami (1940 apud SANTOS, 2013)

Christian (2002), propôs uma tabela geral (Tabela 4) com o objetivo de correlacionar o valor  $n$  com os possíveis mecanismos de nucleação e crescimento, atuantes durante uma transformação de fase, apresentando as condições para ocorrência de determinado mecanismo. Santos (2013) fez uso desta tabela, propondo assim, os possíveis mecanismos de maior influência para formação da fase sigma.

Tabela 4 – Valores do expoente de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

	Condições	n
<b>Precipitação descontínua, reações eutetóides, crescimento controlado por interface</b>	Taxa de nucleação crescente	>4
	Taxa de nucleação constante	4
	Taxa de nucleação decrescente	3-4
	Taxa de nucleação nula (saturação dos sítios de nucleação)	3
	Nucleação após a saturação no ponto triplo	2
	Nucleação em contorno de grão após saturação	1
<b>Crescimento controlado por difusão</b>	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com taxa de nucleação crescente	>2 ½
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação constante	2 ½
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com diminuição na taxa de nucleação	1½ - 2½
	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, taxa de nucleação nula	1 ½
	Crescimento de partículas com volume inicial apreciável	1 - 1 ½
	Espessamento de placas grandes	1/2
	Precipitação em discordâncias	~ 2/3

Fonte: Christian (2002 apud SANTOS, 2013)

Como é bastante difícil determinar o valor de  $k$  por meio de medidas experimentais, o valor dessa constante pode ser obtido com a Equação (6), em que,  $k_0$  é uma constante pré-exponencial,  $Q_\sigma$  representa a energia de ativação para formação da fase sigma,  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,31 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  a temperatura em que ocorre a transformação (MAGNABOSCO, 2009).

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

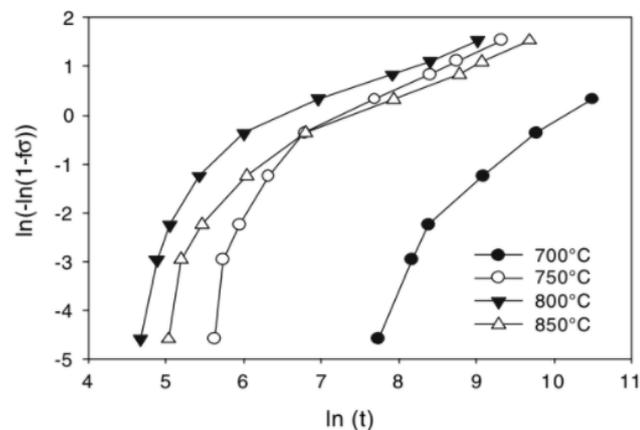
Com o objetivo de encontrar os parâmetros cinéticos  $k$  e  $n$ , de dados experimentais, a Equação (3) pode ser linearizada e, reorganizada como apresentado na Equação (7). Neste formato, os dados experimentais podem ser ajustados por uma reta, ao construir um gráfico de  $\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-f}\right)\right]$  em função do  $\ln t$  (AVRAMI, 1940; SANTOS e MAGNABOSCO, 2016).

O valor de  $n$ , expoente de Avrami, é numericamente igual ao coeficiente angular da reta ajustada, o valor de  $k$ , por ser obtido calculando o exponencial do coeficiente linear da mesma reta ajustada (BADJI, BOUABDALLAH, *et al.*, 2008).

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{1-f} \right) \right] = \ln k + n \cdot \ln t \quad (7)$$

Elmer, Palmer e Specht (2007), fazendo uso de uma liga dúplex, de composição 22,43% Cr - 4,88% Ni - 3,13% Mo - 0,14% Mn - 0,67% Si - 0,18% N, envelhecida em diferentes temperaturas e tempos, aplicaram radiação de sincrotron para quantificação. Os pesquisadores fizeram um estudo da cinética da formação da fase sigma, com o modelo de JMAK clássico. As curvas linearizadas podem ser vistas na Figura 18. Os resultados sugerem que o valor de  $n$  varia com a temperatura e com o tempo de envelhecimento. O valor médio do expoente de Avrami variou entre 0,75 e 7. Elmer, Palmer e Specht (2007) acreditam que existem alteração dos mecanismos de transformação de fase sigma, com a mudança da temperatura, devido aos diferentes valores de  $n$  encontrados (ELMER, PALMER e SPECHT, 2007).

Figura 18 - Curva de JMAK para formação da fase sigma linearizada



Fonte: Elmer, Palmer e Specht (2007)

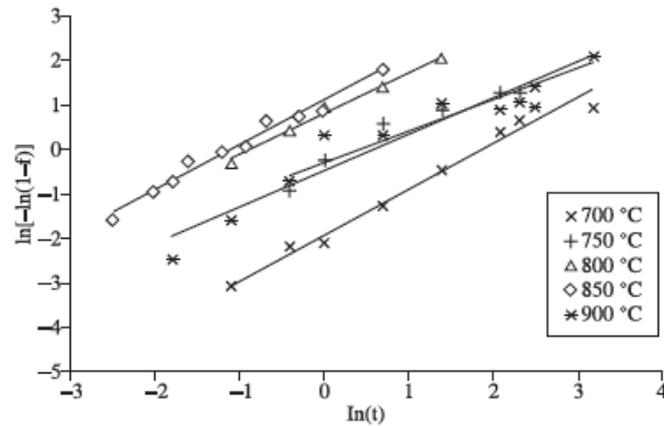
Magnabosco (2009), trabalhou com um aço dúplex, padrão SAF 2205, de composição: 22,2% Cr - 5,7% Ni - 2,98% Mo - 1,6% Mn - 0,44% Si - 0,16% N. O tratamento de envelhecimento ocorreu entre 700°C e 900°C, em tempos de até 1032 h, fazendo uso de reagentes metalográficos para revelar a microestrutura, o pesquisador fez a quantificação da fase sigma via estereologia quantitativa.

Magnabosco (2009), diferentemente de Elmer, Palmer e Specht (2007), aponta que o mecanismo de transformação é o mesmo para as temperaturas estudadas em seu artigo, isto, devido à linearidade dos gráficos obtidos para as diferentes temperaturas estudadas. O ajuste

realizado pelo autor pode ser observado na Figura 19, em que o valor de  $n$  foi aproximado para 1 em todas as temperaturas abordadas em seu trabalho.

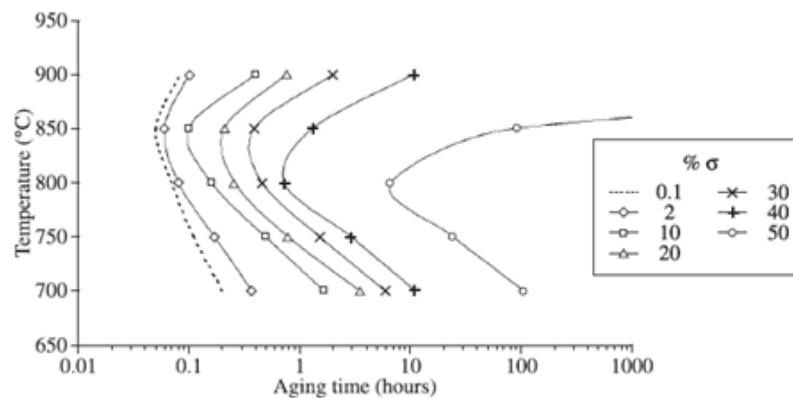
A Figura 20 é uma curva TTP (Tempo, Temperatura e Precipitação) proposto por Magnabosco (2009), com base em seus experimentos.

Figura 19 - Equação de Avrami linearizada para a formação da fase sigma



Fonte: Magnabosco (2009)

Figura 20 - Curva de Tempo Temperatura e Precipitação



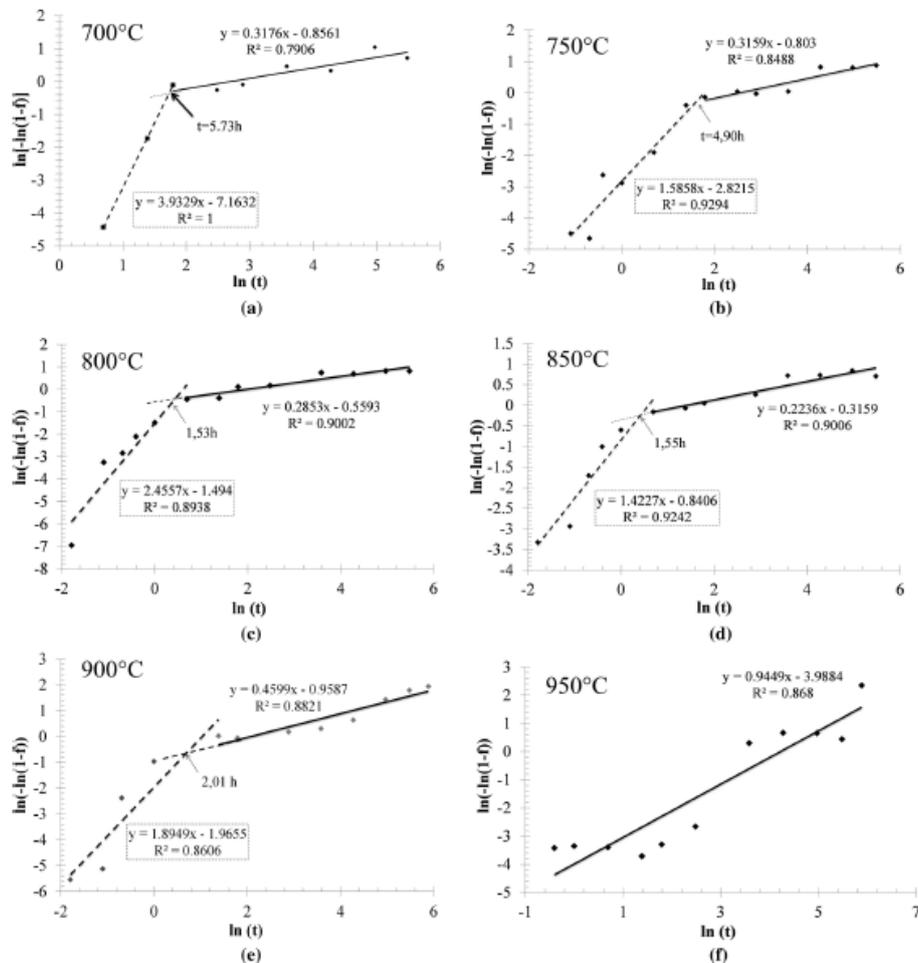
Fonte: Autor "adaptado de" Magnabosco (2009)

Santos e Magnabosco (2016), estudaram a formação da fase sigma no aço dúplex UNS S31803, de composição 22,7% Cr – 5,68% Ni – 3,2% Mo – 1,38% Mn – 0,34% Si – 0,17% N, entre as temperaturas de 700°C até 950°C, variando o tempo de envelhecimento entre 1 minuto e 360 horas. Os resultados podem ser vistos na Figura 21 em que, para temperaturas de 700°C,

750°C, 800°C, 850°C e 900°C foram encontradas duas inclinações diferentes e, somente a temperatura de 950°C pode ser ajustada por uma reta.

Por conseguinte, Santos e Magnabosco (2016) sugerem que a transformação começa sendo controlada por nucleação e crescimento, durante a evolução da transformação o mecanismo de controle passa a ser pela difusão. Os valores de expoente de Avrami obtidos pelos autores, podem ser avaliados na Tabela 5, somente para os trechos com duas inclinações.

Figura 21 - Curva de JMAK para fase sigma lineariza (a) 700°C (b) 750°C (c) 800°C (d) 850°C (e) 900°C (f) 950°C



Fonte: Santos e Magnabosco (2016)

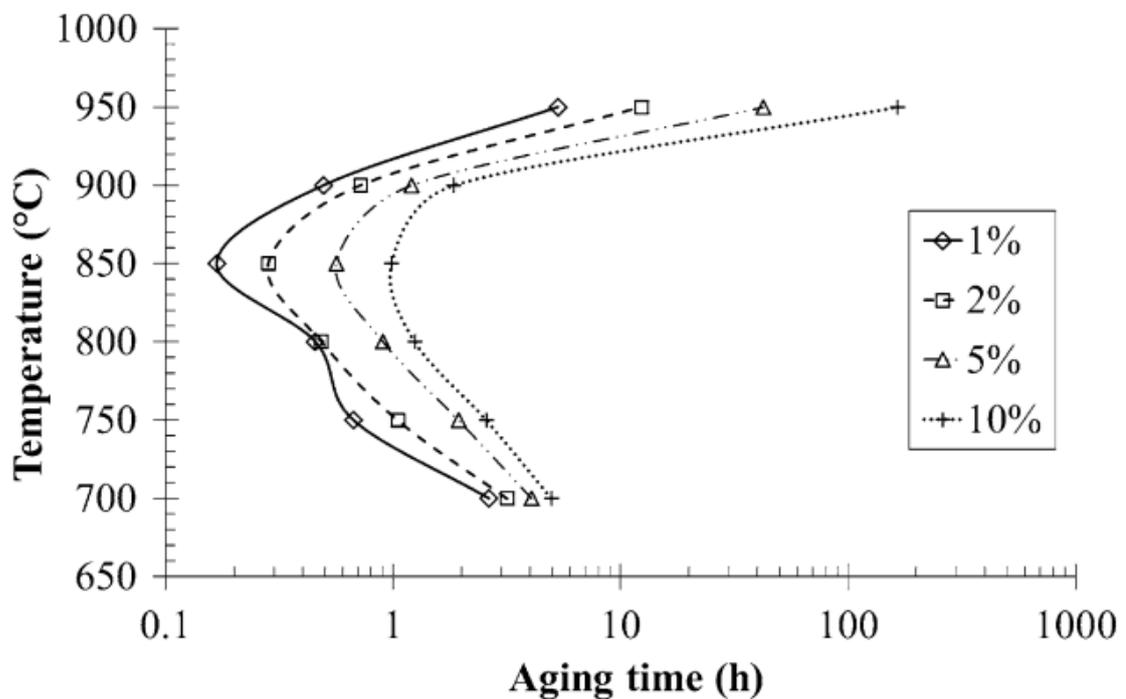
Tabela 5 – Expoente da Avrami para cada trecho, em função da temperatura

T (°C)	Trecho 1	Trecho 2
700°C	3,93	0,318
750°C	1,59	0,316
800°C	2,46	0,285
850°C	1,42	0,224
900°C	1,89	0,459

Fonte: Autor “adaptado de” Santos e Magnabosco (2016)

Com base nos dados de cinética de precipitação de fase sigma, obtidos por Santos e Magnabosco (2016), os autores propuseram um diagrama TTP, que pode ser visto na Figura 22, sendo possível notar que a máxima taxa de nucleação de sigma ocorre para a temperatura de 850°C com menos de 12 minutos de envelhecimento.

Figura 22 - Diagrama Tempo-Temperatura-Precipitação



Fonte: Santos e Magnabosco (2016)

De acordo com Ferro, Fabrizi e Nilson (2017), o modelo clássico de JMAK é universal, se as condições assumidas no modelo não são violadas. Entretanto, tais condições raramente são obtidas experimentalmente.

No modelo JMAK, a transformação deve ocorrer em um meio infinito e se inicia por nucleação homogênea, com núcleos tendo um raio crítico desprezível. Os núcleos crescem isotropicamente a uma taxa constante, seu crescimento é impedido nos pontos de “*impingement*” (regiões em que ocorreram a dissolução de soluto ou esgotamentos de sítios para a nucleação) (FERRO, FABRIZI e NILSON, 2017).

Badji, Kherrouba, et al., (2014), afirmam que durante a nucleação e crescimento ocorrem fenômenos complexos, tais como, a queda da concentração de soluto para valores inferiores a concentração inicial da liga, em regiões próximas aos precipitados, esse comportamento provoca mudanças na taxa de crescimento. Outro fenômeno com possibilidade de acontecer é o crescimento de partículas sobrepostas, que colidem durante o crescimento impossibilitando o avanço das partículas, estes acontecimentos são nomeados como “*soft and hard impingement*”, respectivamente.

A ocorrência dos fenômenos citados diminui a aderência do modelo de JMAK clássico aos resultados experimentais. Isso afeta o modelo que descreve a cinética de transformação de fase, dificultando a identificação dos parâmetros  $n$  e  $k$  (BADJI, KHERROUBA, *et al.*, 2014).

Lee e Kim (1990), propuseram um modelo de JMAK modificado adequado ao crescimento de carbonetos, Equação (8), que além de expor parâmetros cinéticos  $n$  e  $k$ , apresenta uma variável “ $c$ ” nomeada como fator de “*impigment*” que pode ser traduzido como fator de impacto.

$$f = 1 - \left[ \frac{1}{1 + c(kt)^n} \right]^{\frac{1}{c}} \quad (8)$$

Os mesmos autores reiteram que o fator de impacto é comumente aplicado para corrigir efeitos como o esgotamento de soluto na fração ainda não transformada na matriz, podendo ocorrer à crescimentos competitivos de produtos da reação durante a transformação (LEE e KIM, 1990).

Outro fenômeno contabilizado pelo fator de impacto, é a colisão direta de dois produtos de reação e a exaustão dos sítios de nucleação. Por meio das técnicas de transformação linear e linearização de curvas, a Equação (8) pode ser rearranjada, como mostra a Equação (9). Sendo possível plotar gráficos de  $\ln \left[ \frac{(1-y)^{-c}-1}{c} \right]$  em função de  $\ln t$ , com o objetivo de obter os

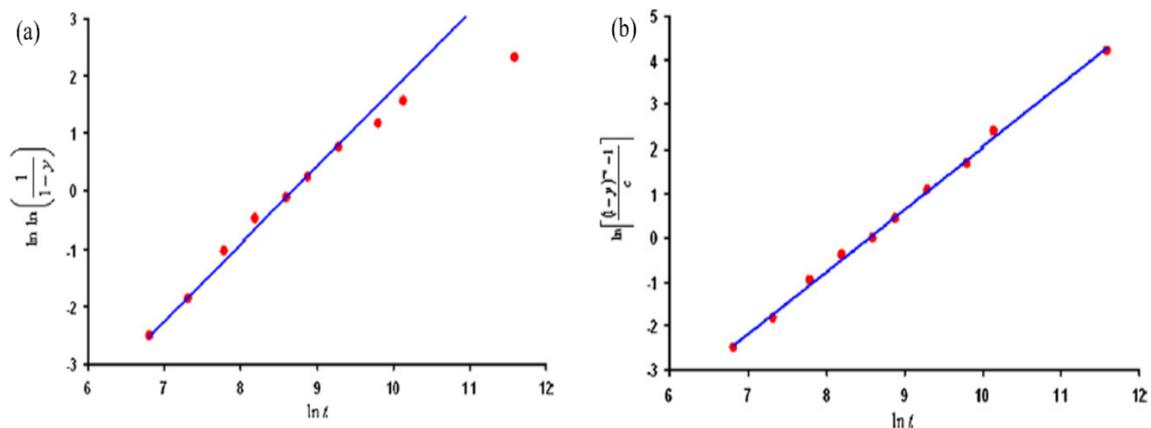
parâmetros cinéticos  $n$  e  $k$ , com a possibilidade de encontrar o ajuste adequado do valor de  $c$  (BADJI, BOUABDALLAH, *et al.*, 2008; BADJI, KHERROUBA, *et al.*, 2014).

$$\ln \left[ \frac{(1-y)^{-c} - 1}{c} \right] = n \cdot \ln k + n \cdot \ln t \quad (9)$$

A Figura 23 apresenta uma comparação entre o modelo de JMAK clássico e o modelo modificado, de uma liga dúplex com composição: 22,05% Cr – 5,7% Ni – 2,258% Mo – 1,77% Mn – 0,36% Si – 0,14% N, para uma temperatura de envelhecimento de 850°C. Os resultados levam a crer que, durante os instantes iniciais da transformação os dois modelos representam o fenômeno, todavia, os desvios ocorrem nos instantes finais da transformação da fase sigma, (BADJI, BOUABDALLAH, *et al.*, 2008).

O modelo modificado foi ajustado com um valor de  $c$  igual a 0.3, Badji, Bouabdallah, *et al.*, (2008) informam que este fator de impacto foi suficiente compensar os desvios ao final da transformação, os autores não apresentam o valor de  $R^2$  conseguido com o ajuste.

Figura 23 - Comparação entre (a) modelo de JMAK clássico e (b) JMAK modificado

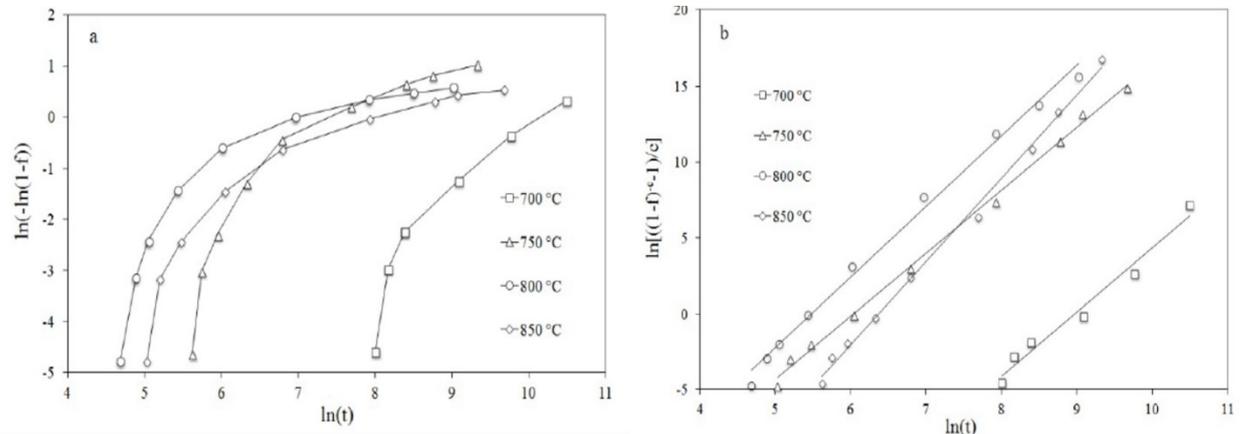


Fonte: Badji, Bouabdallah, *et al.*, (2008)

Na Figura 24, de maneira similar, faz-se uma comparação entre o modelo clássico e modificado. É possível visualizar o comportamento em temperaturas variadas, é perceptível que o modelo clássico não apresenta a linearidade esperada, que a teoria aborda, contudo, com o modelo modificado os resultados se apresentam mais lineares (FERRO, FABRIZI e NILSON, 2017). Cabe ressaltar que houve uma variação no valor do fator de impacto entre 6,75 e 10. Os

autores Ferro, Fabrizi e Nilson (2017) não comentam sobre as possíveis causas desta variação e nem fornecem o valor do coeficiente de correlação obtido com o ajuste.

Figura 24 - (a) modelo de JMAK clássico e (b) JMAK modificado em temperaturas variadas



Fonte: Ferro, Fabrizi e Nilson (2017)

Apesar dos inúmeros trabalhos que tratam da cinética de transformação da fase sigma nos aços inoxidáveis dúplex, são poucos os trabalhos que comparam o modelo de JMAK clássico com o modelo modificado, sugerido por Lee e Kim (1990). Tampouco são os trabalhos que correlacionam o significado físico do fator de impacto “c”, com fenômenos passíveis de ocorrer durante a nucleação e crescimento que alteram a cinética global de transformação de fase (FERRO, FABRIZI e NILSON, 2017).

Starink (2001), publicou um trabalho com o objetivo de analisar as premissas apresentadas por Avrami (1939), contrapondo as condições impostas para o modelo de JMAK clássico com prováveis acontecimentos durante a transformação de fase, que causam desvios da equação cinética geral. A fim de se ter uma fundamentação teórica, a avaliação feita por Starink (2001) é explorada no tópico a seguir do presente trabalho.

## 2.5 INFLUÊNCIA DO PARÂMETRO DE IMPACTO NA CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE SIGMA

A equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolgomorov (JMAK), é extremamente precisa para reações de nucleação e crescimento linear, podendo também ser uma boa aproximação para reações com crescimento parabólico (STARINK, 2001).

Entretanto, como foi afirmado por Starink (2001) e reiterado Ferro, Fabrizi e Nilson (2017), existem certas pré-condições difíceis de serem obtidas em experimentos, a fim de que

o modelo de JMAK clássico tenha a acurácia necessária para representar a curva cinética de transformação de fase. Quando essas condições são violadas, perde-se aderência dos dados ao modelo.

A seguir são listadas as pré-condições, apresentados por Starink (2001), para que o modelo de JMAK clássico seja preciso, em reações de nucleação e crescimento linear:

- i. A amostra é inicialmente homogênea;
- ii. As fases do produto são distribuídas aleatoriamente;
- iii. Se ocorre a nucleação, os núcleos são distribuídos aleatoriamente;
- iv. As taxas médias de crescimento são independentes da posição em uma amostra;
- v. A reação não é influenciada por nenhum processo dependente do tempo (aniquilação/ criação de defeitos e geração / alívio de tensões internas) que não esteja ligado com a transformação estudada;
- vi. O impacto de objetos que não sejam domínios vizinhos é insignificante;
- vii. O chamado bloqueio resultante do crescimento anisotrópico é insignificante;
- viii. O estado de equilíbrio é constante, ou seja, a quantidade que pode se transformar não depende do tempo (esta condição pode ser quebrada sob condições não isotérmicas).

Ao ocorrer a violação de qualquer uma das premissas supracitadas, há desvio do modelo da equação cinética geral de JMAK, ocasionando uma desaceleração em estágios posteriores ao início da reação de transformação (STARINK, 2001).

Com base no tipo de transformação estudada, existem fatores que afetam a cinética de formação de fase. Alguns desses fatores, mencionadas por Starink (2001) e que são relacionadas a esse trabalho, são sumarizados nos itens subsequentes.

### **2.5.1 Amostra Não Homogênea**

Se a amostra não for completamente homogênea, a quantidade de fração transformada pode variar com a posição na amostra. Considerando uma condição em que há gradiente de concentração de elementos formadores das fases, pode haver diferentes cinéticas de formação na mesma amostra, de mesmo valor de  $k$  e  $n$  para uma fase formada (STARINK, 2001).

Claramente, a fração média transformada será função da concentração média de elementos de liga formadores das fases, implicando em uma reação de transformação mais

rápida ou mais lenta dependendo do teor desses elementos (STARINK, 2001; SHEWMON, 1930).

Estas reações locais mais rápidas ou mais lentas, acarretam uma alteração geral na quantidade média transformada de toda a amostra, que por sua vez leva a um desvio do modelo de JMAK clássico (STARINK, 2001).

### **2.5.2 Taxas de Nucleação e Crescimento Que Variam Com a Posição**

Analogamente ao caso anterior, a variação na taxa de crescimento irá alterar a equação cinética geral da reação. Para ilustrar, pode-se imaginar um caso geral em que o parâmetro  $k$  é constante, para um determinado grupo de núcleos, enquanto varia de local para local na amostra, tendo assim, diferentes valores de  $k$  dependendo da região analisada (STARINK, 2001).

Como o valor de  $k$  é função da quantidade de núcleos existentes, como mencionado na equação (4), ter-se-ia uma quantidade de núcleos formados diferente para cada local da amostra, porém, mesmo que localmente a quantidade de núcleos formado siga o modelo de JMAK clássico, haverá um desvio ao tentar ajustar um único valor de  $k$  para toda a amostra (STARINK, 2001; SANTOS, 2013).

### **2.5.3 Energia Interfacial: Efeito de Gibbs-Thomson**

Devido a uma contribuição da energia superficial, a energia livre de Gibbs (por mol) de uma amostra multifásica dependerá da área de interface entre o precipitado e a matriz, em outras palavras, o tamanho da fase formada (PORTER, EASTERLING e SHERIF, 2009; STARINK, 2001).

Contudo, se o produto de uma reação for uma nova fase, existirá uma contribuição da energia de interface que afeta o equilíbrio metaestável local. Nas reações de precipitação este efeito é conhecido como Gibbs-Thomson ou capilaridade. Dentro das considerações do efeito de Gibbs-Thomson, a solubilidade metaestável local de elementos de liga, em torno de um precipitado, aumenta ou diminui em função do raio da partícula formada (SHEWMON, 1930; STARINK, 2001).

Segundo Starink (2001), a solubilidade metaestável local aumenta com a diminuição do raio do precipitado formado, ou seja, aumentando-se a curvatura local entre a fase formada e a

matriz. Tal ocorrência altera significativamente a cinética geral de uma reação de precipitação, devendo ser contabilizado em qualquer reação que resulte na criação de uma nova interface.

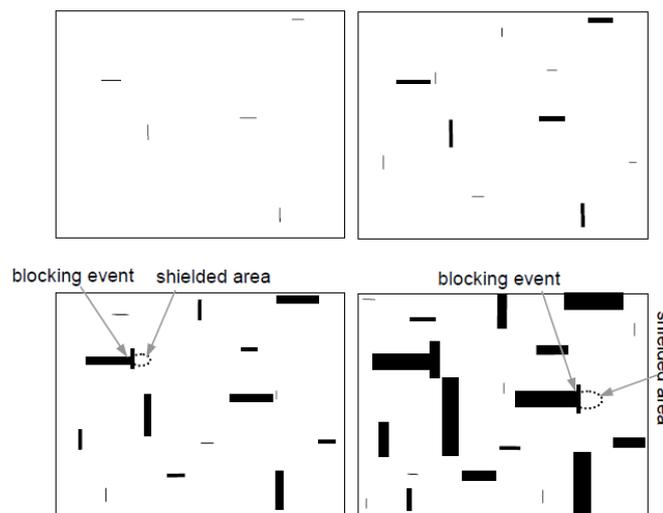
#### 2.5.4 Transformações Com Taxas de Crescimento Anisotrópico

Em transformações de fase que produzem partículas com taxas de crescimento anisotrópico, existe uma movimentação de interface em todas as direções com taxas de movimentação distintas. Essas interfaces podem se movimentar mais rápido ou mais devagar dependendo, por exemplo, da quantidade de soluto disponível (STARINK, 2001).

Sendo assim, considerando uma amostra onde a precipitação ocorre de forma aleatória, haverá a movimentação de interface, podendo então, haver interfaces com direções de crescimento preferenciais ou perpendiculares entre si (Figura 25). Dessa forma, uma interface com uma maior taxa de crescimento pode ter o seu avanço impedido por uma interface de crescimento mais lento. Em outras palavras, uma interface de crescimento rápido pode ter sua movimentação barrada por uma interface de crescimento lento (STARINK, 2001).

Este fenômeno ocorre principalmente nos estágios finais da transformação de fase, instante em que as partículas precipitadas possuem tamanho considerável, gerando grandes desvios na cinética geral da reação, acarretando inclusive, em uma redução da taxa de transformação (STARINK, 2001).

Figura 25 - Modelo esquemático para o crescimento de partículas anisotrópicas



Fonte: Starink (2001)

Portanto, com base no cenário exposto, o objetivo do presente trabalho é a partir dos dados de fração de sigma em função do tempo, cedidos por Santos (2013), realizar o ajuste do modelo de JMAK modificado, posteriormente, para validar os dados, será feito a quantificação das frações de fases intermetálicas, com o software ImageJ©, a partir de imagens obtidas via técnica de elétrons retroespalhados da liga UNS31803, outorgado por Santos (2013). Após a quantificação, será aplicado o modelo de JMAK modificado. Os resultados obtidos serão comparados com o trabalho original de Santos (2013) e a outros resultados encontrados na literatura, que fazem uso do modelo clássico.

Como cortesia, Magnabosco (2009) também forneceu os dados logrados em sua pesquisa, estes dados foram trabalhados com o modelo de JMAK modificado. Os resultados obtidos foram comparados aos resultados do trabalho original, fomentando as discussões realizadas no presente trabalho.

### 3 METODOLOGIA

Os principais dados analisados nesta pesquisa foram cedidos pela autora Santos (2013), também orientadora do presente trabalho. Sendo assim, a parte experimental não foi realizada pelo autor. Entretanto, nos parágrafos subsequentes são descritas ao leitor todas as etapas realizadas até a coleta dos dados, que serão reprocessados com o modelo de JMAK modificado.

O material de estudo é uma liga dúplex UNS S31803 de composição química apresentada na Tabela 6. As amostras passaram pelos tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento. Este último, foi realizado com diferentes combinações de tempo e temperatura, a fim de que a fase sigma se apresentasse nas suas mais diferentes quantidades e morfologias.

Tabela 6 - Composição química (% em massa) do aço em estudo.

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Co	P	S	Nb	Fe
%em massa	22,48	5,74	3,2	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	0,07	0,019	0,001	0,006	Bal.

Fonte: Santos (2010).

A solubilização, que tem como objetivo homogeneizar a microestrutura, foi realizada na temperatura de 1175°C durante 30 minutos, com posterior resfriamento rápido em água, tendo como resultado uma estrutura bifásica: ferrita e austenita, coexistindo em equilíbrio.

O envelhecimento ocorreu em temperaturas entre 700°C e 950°C. Os tempos de envelhecimento variaram entre 1 minuto e 360 horas, ocorrendo a formação da fase sigma em quantidades diferentes, em função da combinação entre tempo e temperatura, ao fim do envelhecimento, água foi aplicada como meio de resfriamento.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram embutidas com resina fenólica de cura a quente (baquelite). A norma ASTM E 03-80, que trata da preparação de amostras para metalografia, foi seguida à rigor, pois, o sucesso do ensaio depende de uma preparação adequada.

De posse dos corpos de prova, já embutidos, iniciou-se o processo de lixamento e após o polimento, conferindo a qualidade adequada à superfície das amostras para análise. O polimento automático foi feito com a politriz Struers Abramin. A Tabela 7 apresenta o procedimento para preparação de aços inoxidáveis dúplex.

O lixamento ocorreu entre a etapa 1 até a etapa 4, força, rotação, tempo e lubrificante foram mantidos constantes. As lixas usadas foram de granulometria 220, 320, 400 e 600 mesh. O polimento ocorreu entre as etapas 5 até 7, a força, rotação, tempo e lubrificantes podem ser identificados na mesma tabela, os panos de polimento empregados foram de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ .

Tabela 7 - Procedimento para preparação das amostras.

<b>Etapa</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Tipo de Abrasivo</b>	<b>Força (N)</b>	<b>RPM</b>	<b>Lubrificante</b>
1	3'	Lixa #220	300	150	Água
2	3'	Lixa #320	300	150	Água
3	3'	Lixa #400	300	150	Água
4	3'	Lixa #600	300	150	Água
5	3'	Diamante 6 $\mu\text{m}$	300	150	Álcool
6	3'	Diamante 3 $\mu\text{m}$	300	150	Álcool
7	3'	Diamante 1 $\mu\text{m}$	300	150	Álcool

Fonte: Autor

### 3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A caracterização via microscopia eletrônica de varredura foi feita com auxílio do microscópio eletrônico, modelo CAMSCAN CS3200LV do CDMatM-FEI, neste equipamento, foram obtidas imagens de elétrons retroespalhados das amostras previamente polidas.

Foi feita também análise semi-quantitativa, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), objetivando a identificação das fases presentes com auxílio do software Oxford-INCA, que é parte integrante do conjunto MEV CAMSCAN.

As amostras foram analisadas sem ataque químico, sendo coletadas seis imagens para a quantificação das fases sigma e chi.

### 3.3 QUANTIFICAÇÃO FASES COM O IMAGE J©

Para fazer a quantificação de fases, que dará base para a avaliação da cinética de formação de sigma, a partir das imagens de elétrons retroespalhados obtidas por Santos (2013), foi utilizado o ImageJ©. Esse software foi desenvolvido pela National Institutes of Health, de

código aberto, gratuito e que funciona com uma plataforma simples de Java©, com funções que permitem melhorar brilho e contraste de imagens.

No apêndice I do presente trabalho, podem-se encontrar mais algumas informações sobre o ImageJ©, e um roteiro, passo a passo, de como usar o programa para quantificação de fases.

### 3.4 MODELAMENTO DOS DADOS

Após quantificação das imagens, obtidas por meio da técnica de elétrons retroespalhados, foi realizada a etapa de modelamento dos dados com base na equação de JMAK modificada.

Com o auxílio do MS Excel©, foram elaborados gráficos de  $\ln \left[ \frac{(1-y)^{-c}-1}{c} \right]$  em função de  $\ln t$ . O valor do fator de impacto “ $c$ ” foi obtido por meio do ajuste do modelo aos dados experimentais, a fim de se obter a maior linearidade possível dos dados. O fator de impacto adotado era sempre aquele que conferia o maior coeficiente de correção, entre os dados e a reta ajustada ( $R^2$ ). Os valores de  $n$  e  $k$  foram obtidos a partir das equações das retas obtidas.

De posse dos parâmetros cinéticos  $n$ ,  $k$  e do fator de impacto  $c$ , foi possível, construir um modelo que representava o comportamento teórico da fração de sigma em função do tempo de envelhecimento, possibilitando então a comparação em relação aos dados experimentais.

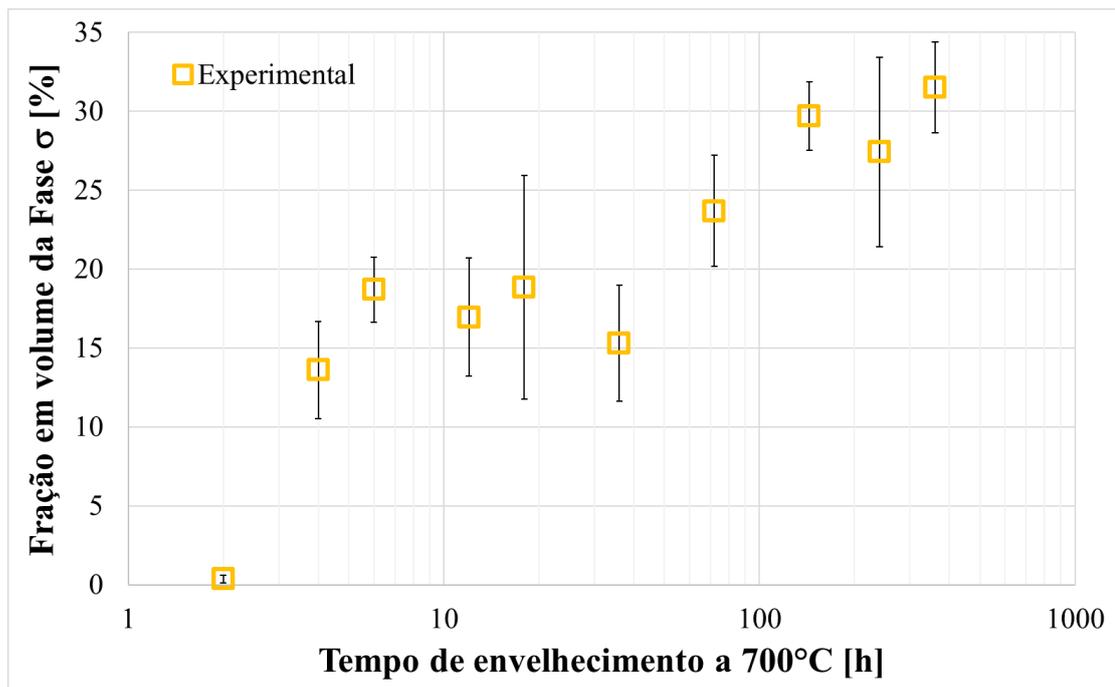
O modelamento de dados descrito acima, foi realizado para cada uma das temperaturas de envelhecimento estudadas no presente trabalho.

## 4 RESULTADOS

A partir dos dados de fração em volume de sigma em função do tempo de envelhecimento, quantificados por Santos (2013) por meio de estereologia quantitativa a partir de imagens de elétrons retroespalhados, foi possível construir as curvas apresentadas nas Figuras 26 a 31 obtidas a partir do software Olympus Analysis, parte integrante do conjunto óptico disponível no laboratório de materiais da FEI. Estes mesmos dados foram trabalhados pelo presente autor utilizando o modelo de JMAK modificado cuja linearização, anteriormente mostrada na Equação (9), segue apresentada na Figura 32.

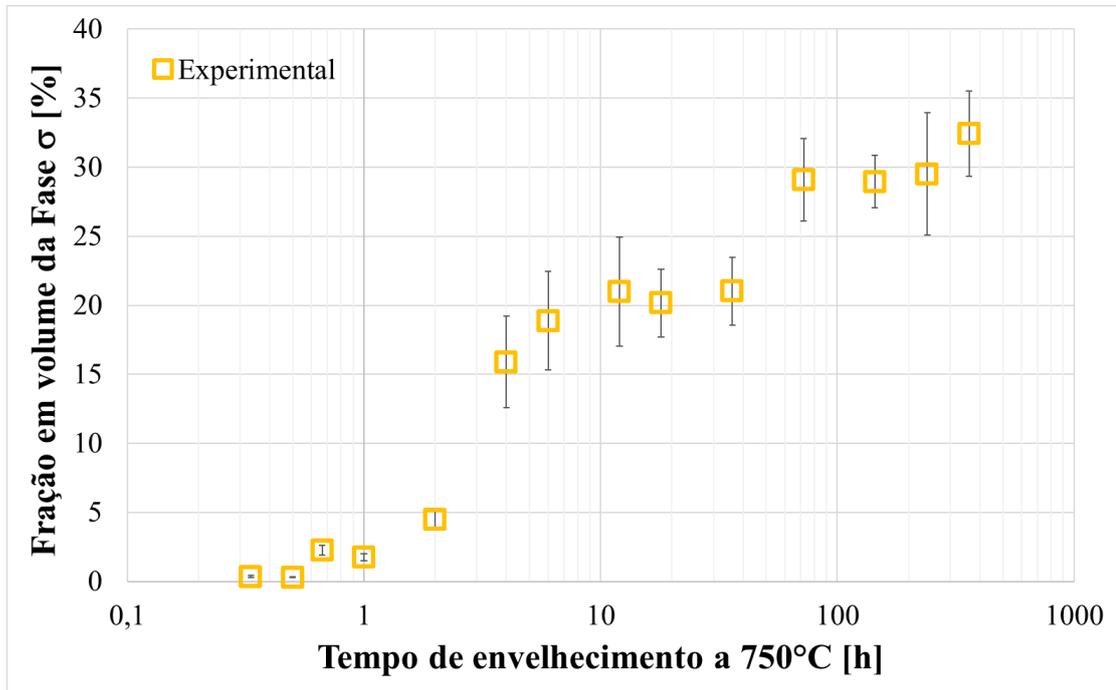
Pelos valores de correlação linear, se observa que os dados, de fração de fase sigma em função do tempo, encontrados entre as temperaturas de 750 e 850°C foram ajustados mais satisfatoriamente, em relação às demais temperaturas, para a temperatura de 700°C é observado o menor valor de  $R^2$ , que muito provavelmente, esta correlacionado com a morfologia descontínua da fase sigma nesta temperatura, dificultando a quantificação, para as temperatura de 900 e 950°C, apesar de um valor de  $R^2$  inferior as temperatura entre 750 e 850°C, o ajuste se mostra razoável. A Tabela 8 apresenta os parâmetros da equação de JMAK modificado obtidos com a linearização.

Figura 26 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus Analysis© para a temperatura de 700°C.



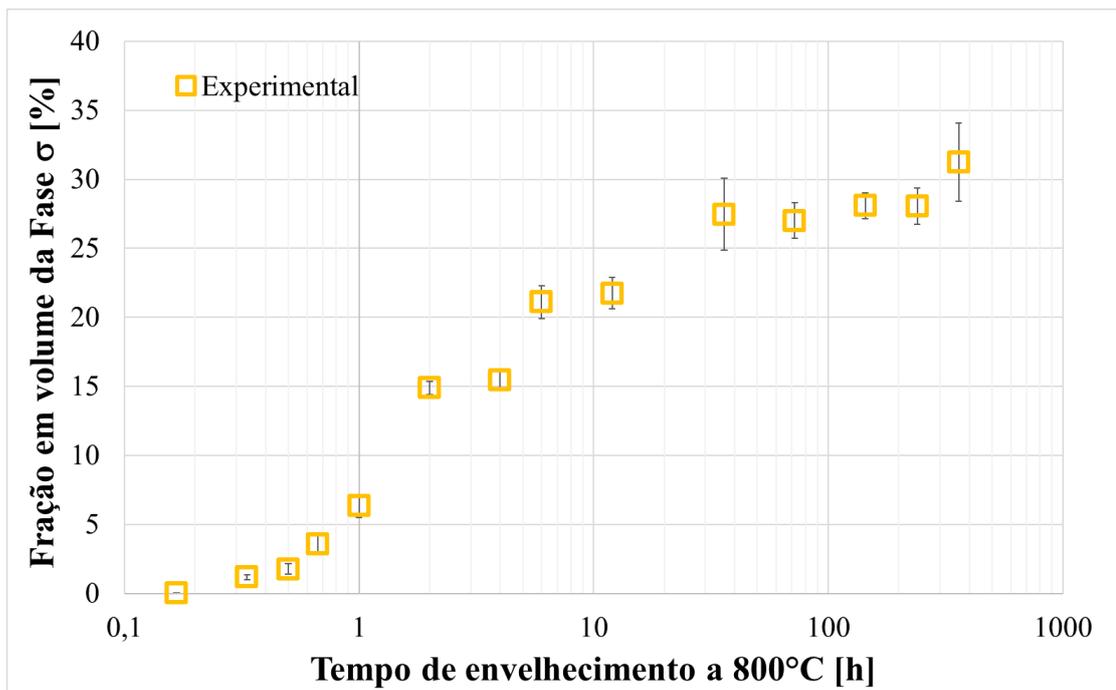
Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Figura 27 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© para a temperatura de 750°C.



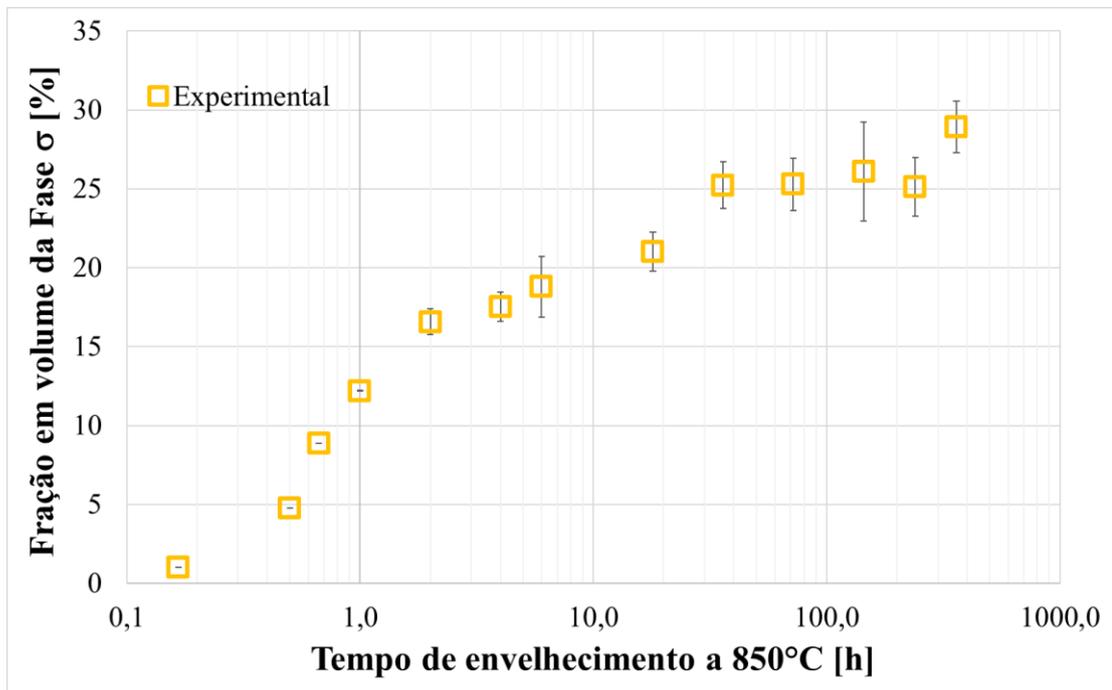
Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Figura 28 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© para a temperatura de 800°C.



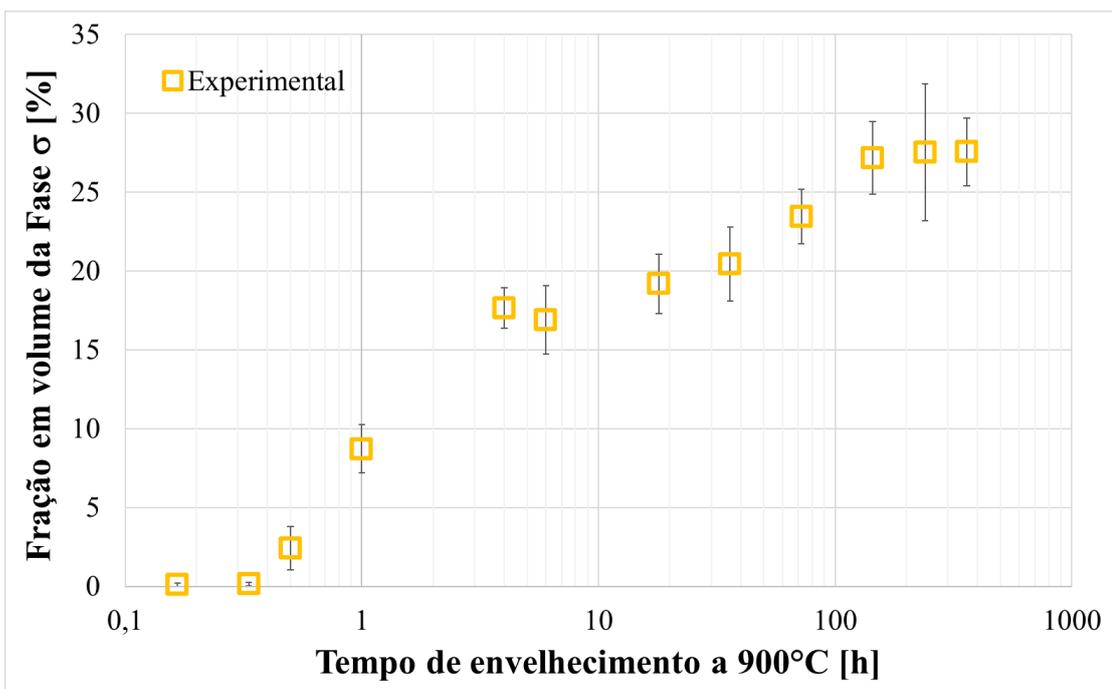
Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Figura 29 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© para a temperatura de 850°C.



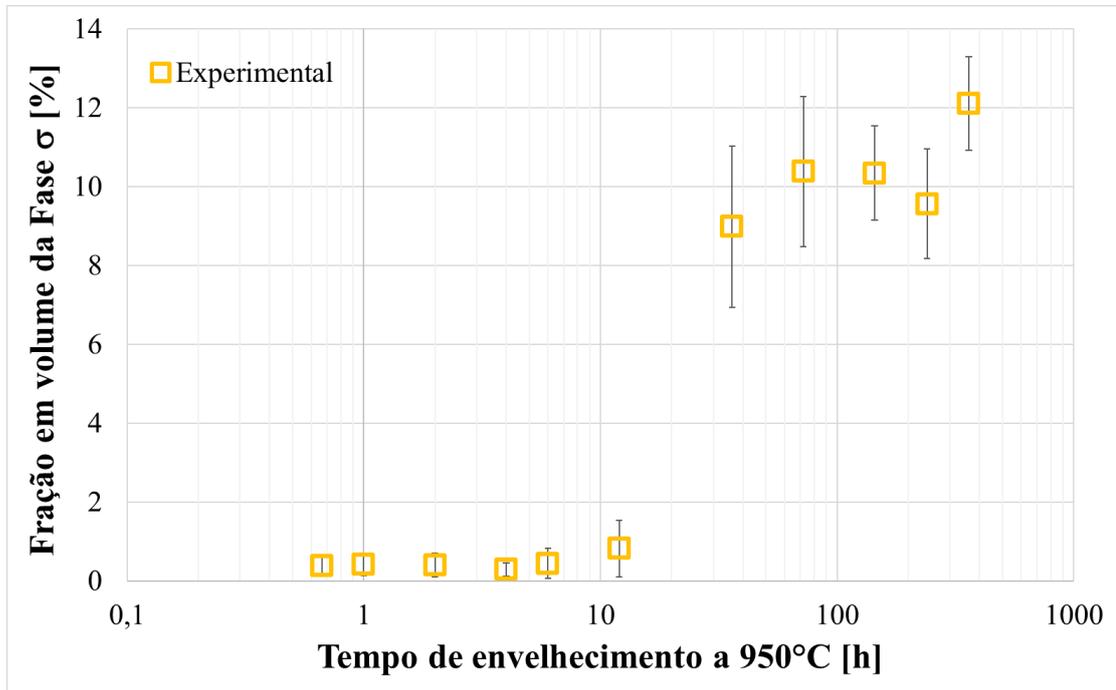
Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Figura 30 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© para a temperatura de 950°C.



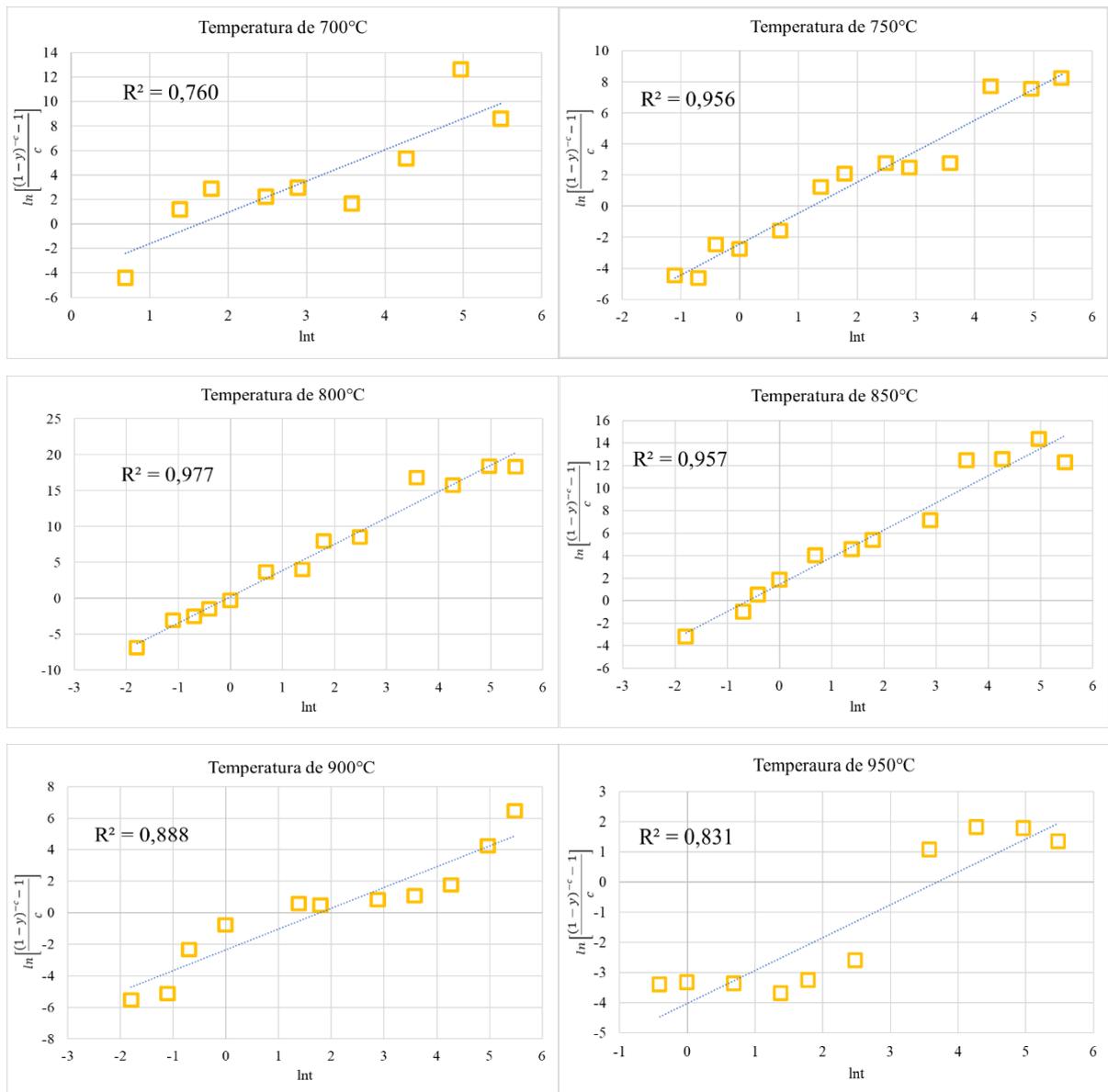
Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Figura 31 - Dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys© para a temperatura de 950°C.



Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Figura 32 – Modelo de JMAK modificado linearizado, dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software Olympus AnaliSys©



Fonte: Autor

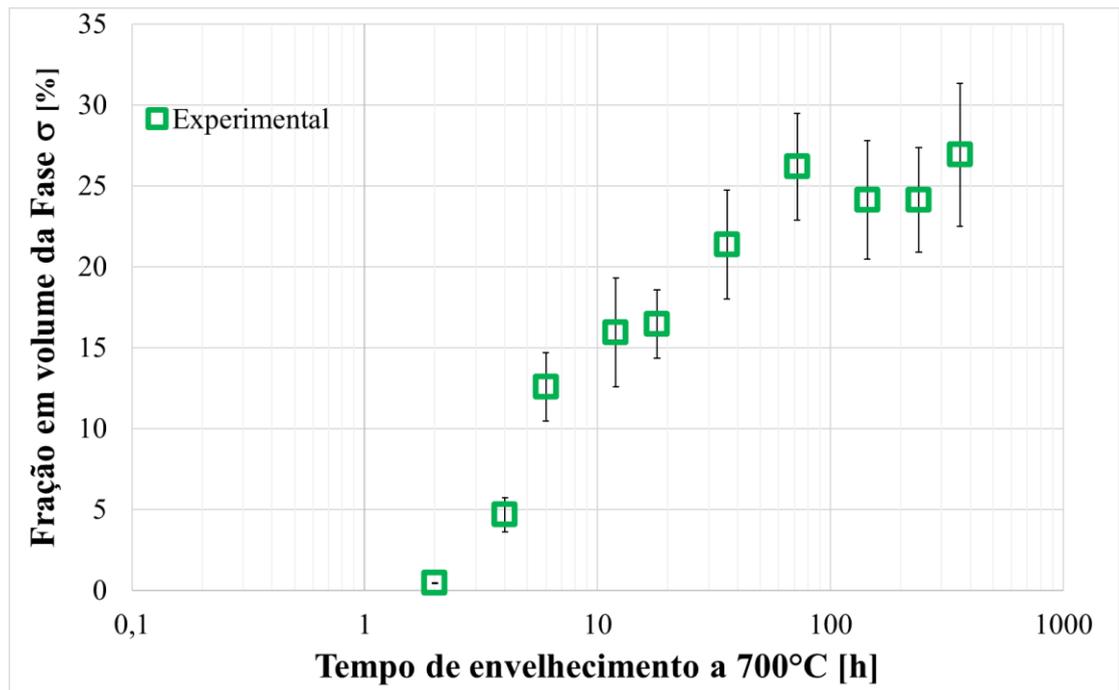
Tabela 8 – Parâmetros do JMAK Modificado obtidos com a linearização

Temperatura[°C]	k	n	c
700	0,197	2,56	5
750	0,295	1,99	4
800	1,07	3,66	9
850	1,82	2,41	7
900	0,168	1,32	1
950	0,0250	1,09	1

Fonte: Autor

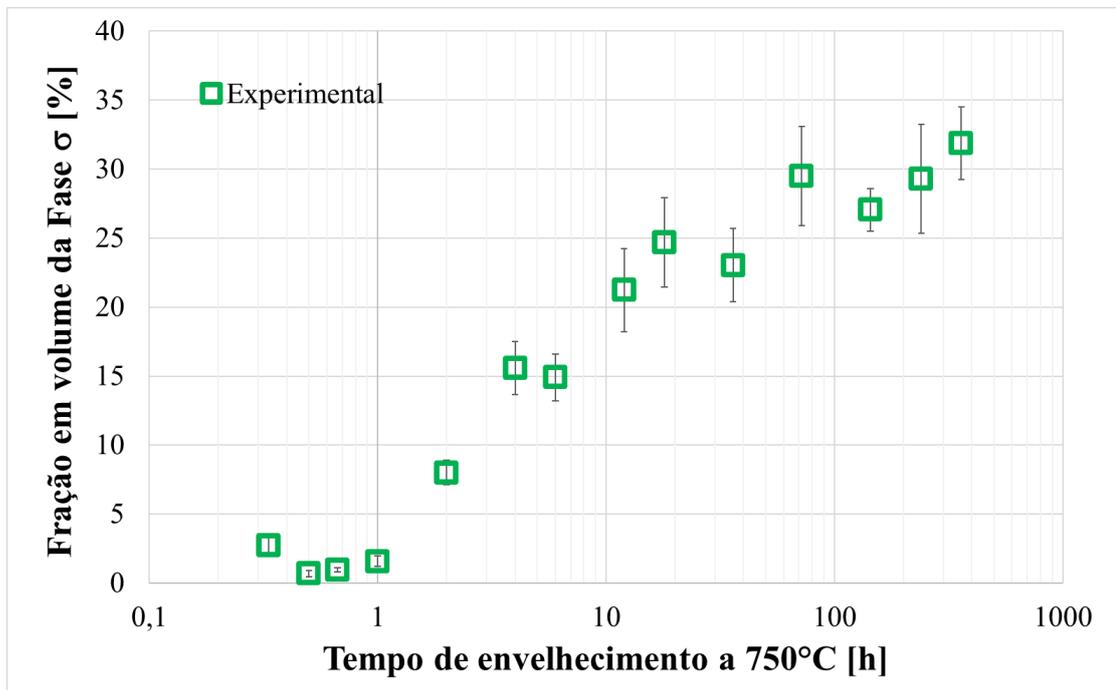
Para comparação e avaliação do uso do software ImageJ© a partir dos dados anteriormente utilizados, as imagens coletadas e cedidas por Santos (2013), tiveram suas fases quantificadas novamente nesse trabalho. Os novos valores de fração de sigma em função do tempo de envelhecimento podem ser avaliados nas Figuras 33 a 38.

Figura 33 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ©, temperatura de 700°C.



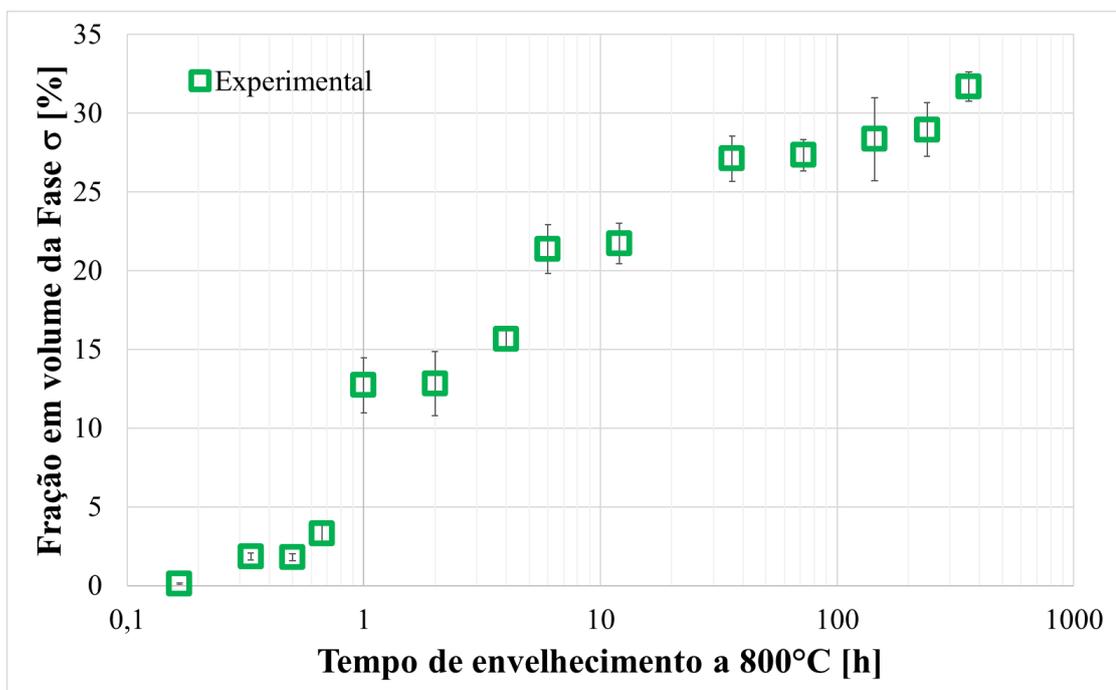
Fonte: Autor

Figura 34 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ®, temperatura de 750°C



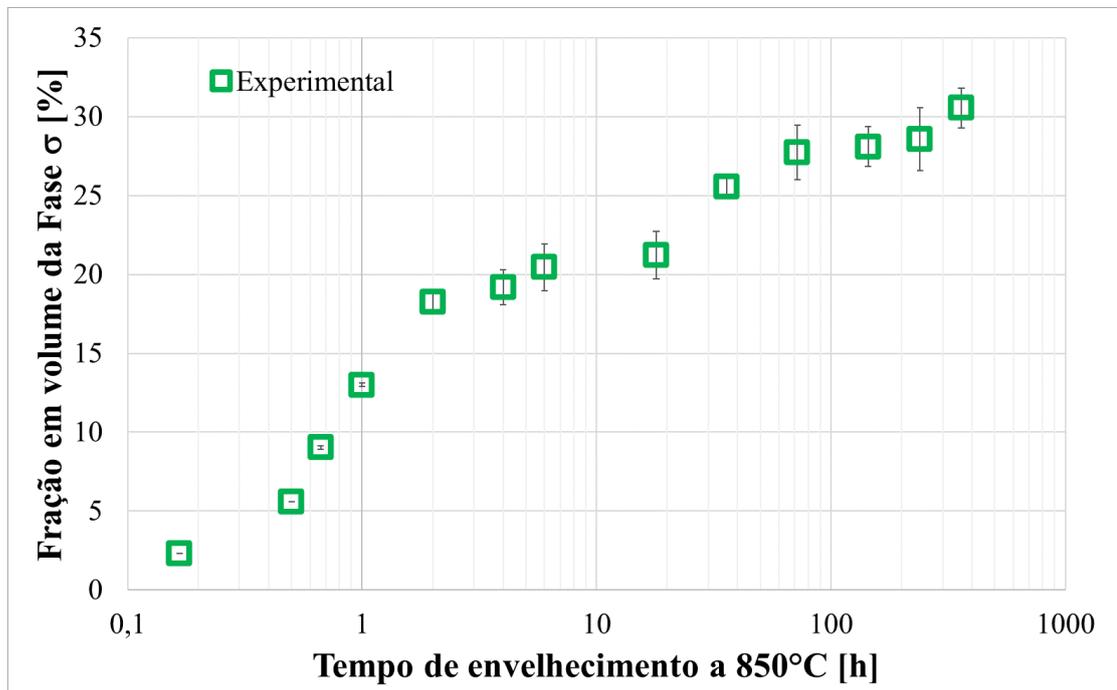
Fonte: Autor

Figura 35 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ®, temperatura de 800°C



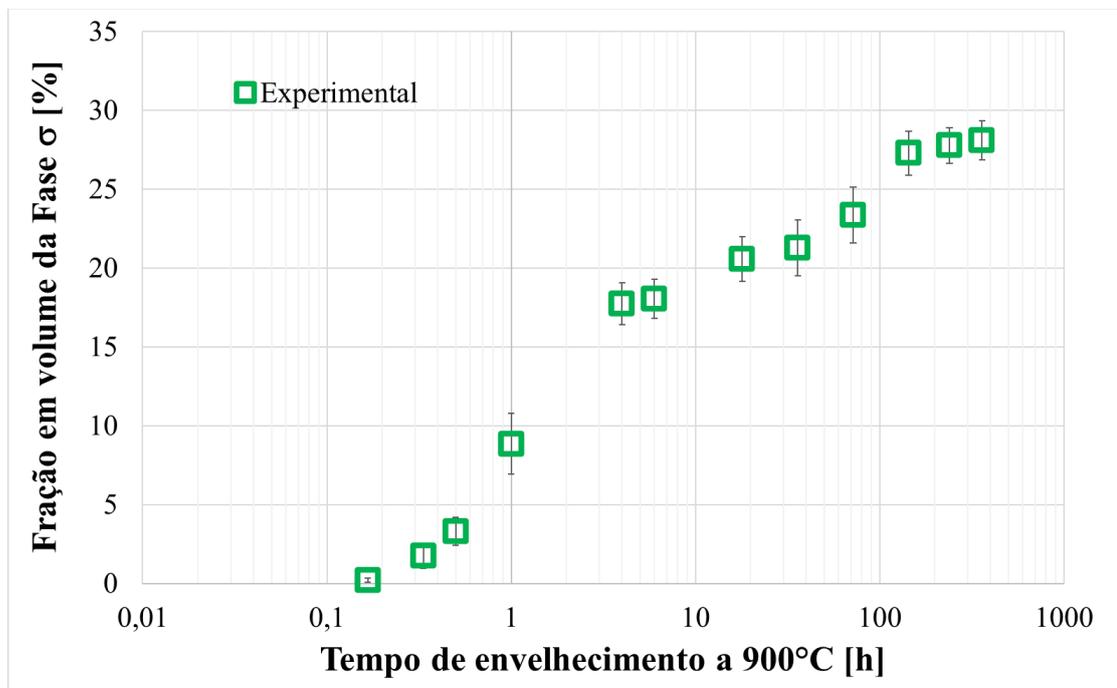
Fonte: Autor

Figura 36 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ®, temperatura de 850°C



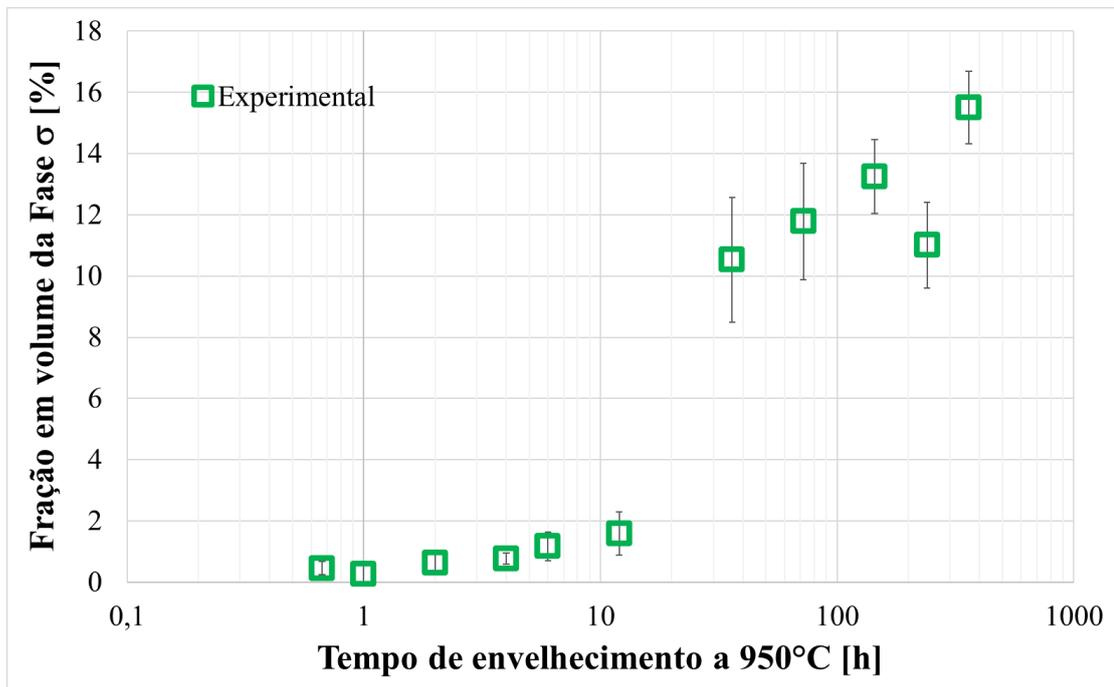
Fonte: Autor

Figura 37 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ®, temperatura de 900°C



Fonte: Autor

Figura 38 - Dados experimentais de Santos (2013) após quantificação com ImageJ®, temperatura de 950°C.



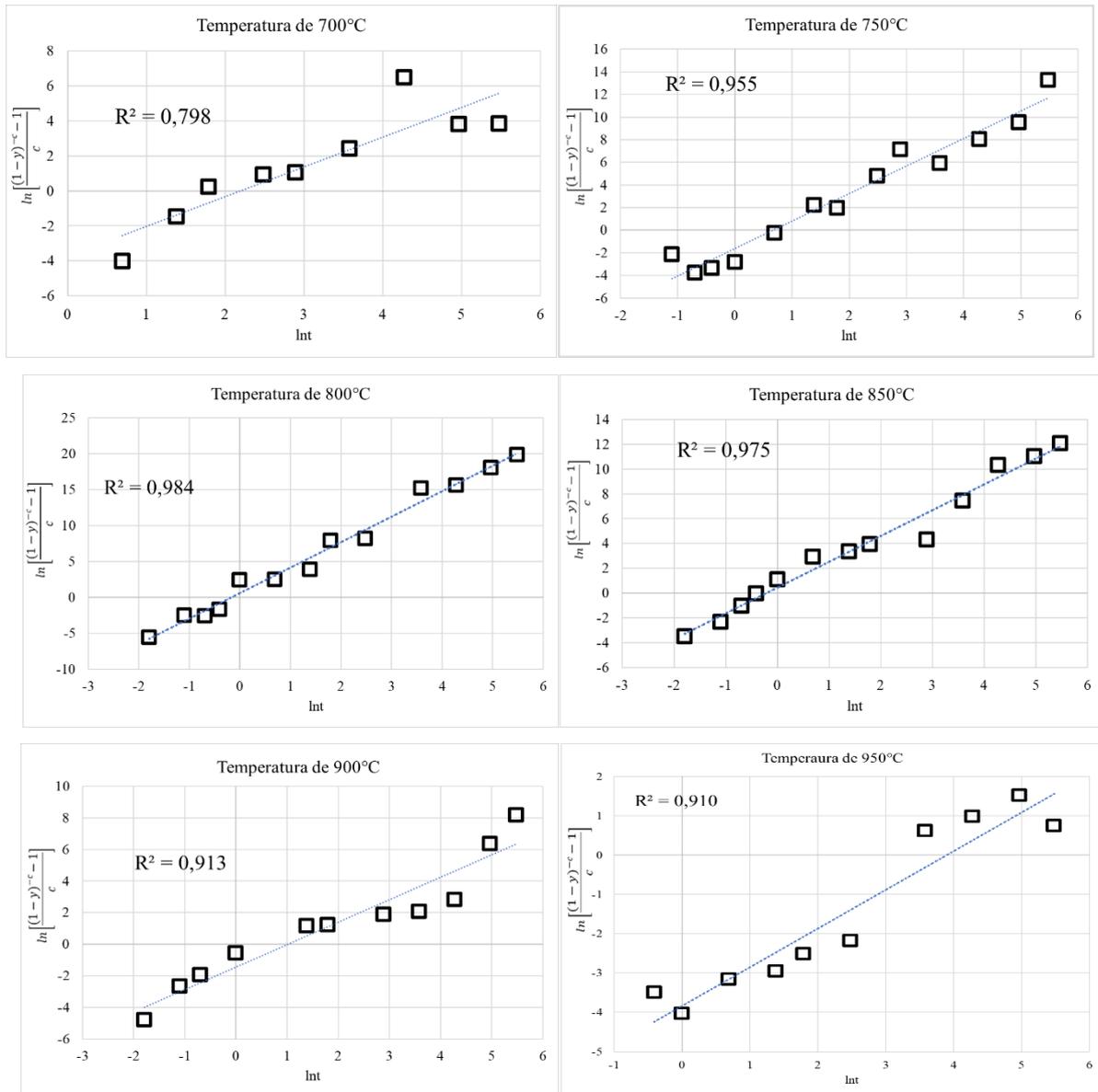
Fonte: Autor

Os dados desta nova quantificação, foram linearizados aplicando o modelo de JMAK modificado (Figura 39) por meio da Equação (9), sendo possível determinar os valores  $k$  e o expoente de Avrami ( $n$ ), bem como, ajustar o valor do coeficiente de impacto “c” para as temperaturas de envelhecimento estudadas. O objetivo de começar com os dados obtidos anteriormente foi, também, para comparar os dois modelos: JMAK e JMAK modificado.

O valor de “c” adotado para a equação modificada, era aquele em que se obtinha valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) mais próximo à 1 (um). A Tabela 9 apresenta os parâmetros da equação de JMAK modificado obtidos após a linearização.

Analisando a Figura 39, é observado que novamente, para as temperaturas entre 750 e 850°C se obtiveram os melhores valores de  $R^2$ , denota-se também que, para as temperaturas de 700°C, 900°C e 950°C houve uma melhora do coeficiente de correlação, entre a reta ajustada e os dados experimentais, após a quantificação das imagens de elétrons retroespalhados com o ImageJ®.

Figura 39 - Modelo de JMAK modificado linearizado, dados experimentais de Santos (2013) quantificados por meio do software ImageJ©



Fonte: Autor

Tabela 9 -Parâmetros da equação de JMAK modificado

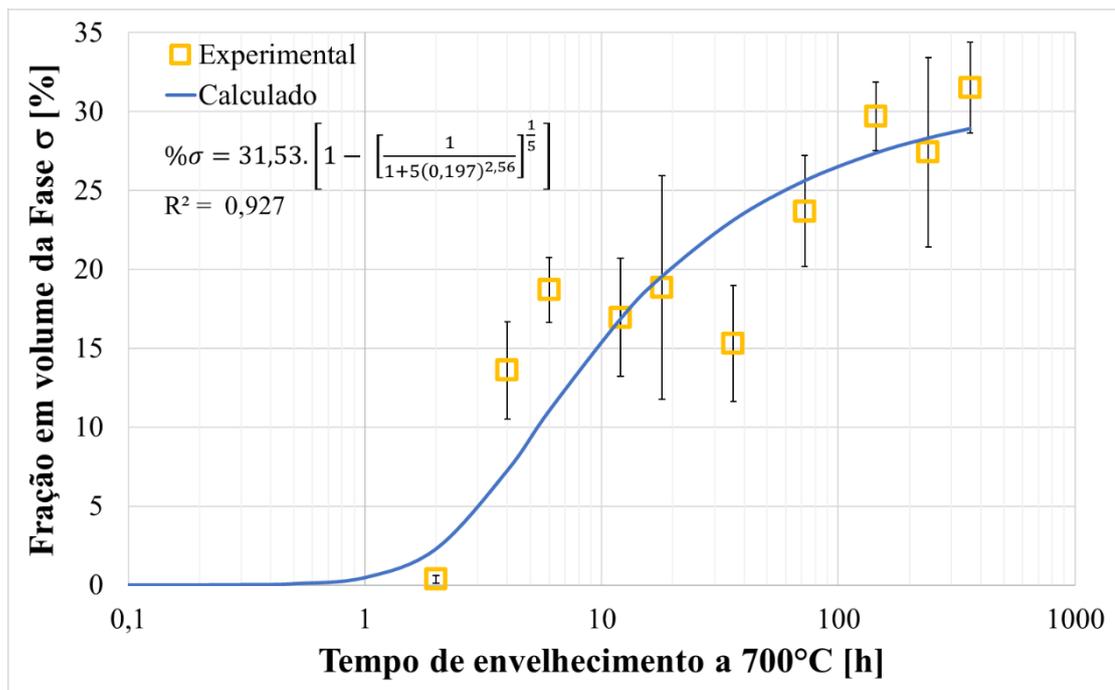
Temperatura[°C]	k	n	c
700	0,111	1,70	2
750	0,513	2,43	6
800	1,19	3,54	9
850	1,23	2,08	5
900	0,364	1,42	2
950	0,0204	0,90	0,8

Fonte: Autor

Após o cálculo dos parâmetros  $c$ ,  $k$  e  $n$  de todos os dados ajustados com o modelo de JMAK modificado, para as temperaturas de estudo do presente trabalho, pode-se comparar as curvas experimentais com as curvas teóricas, calculadas a partir da Equação (10), em que a porcentagem de sigma de equilíbrio ( $\sigma_{eq}$ ) é determinada no tempo máximo aplicado para o tratamento de envelhecimento. Estes gráficos são apresentados nas Figuras 40 a 51.

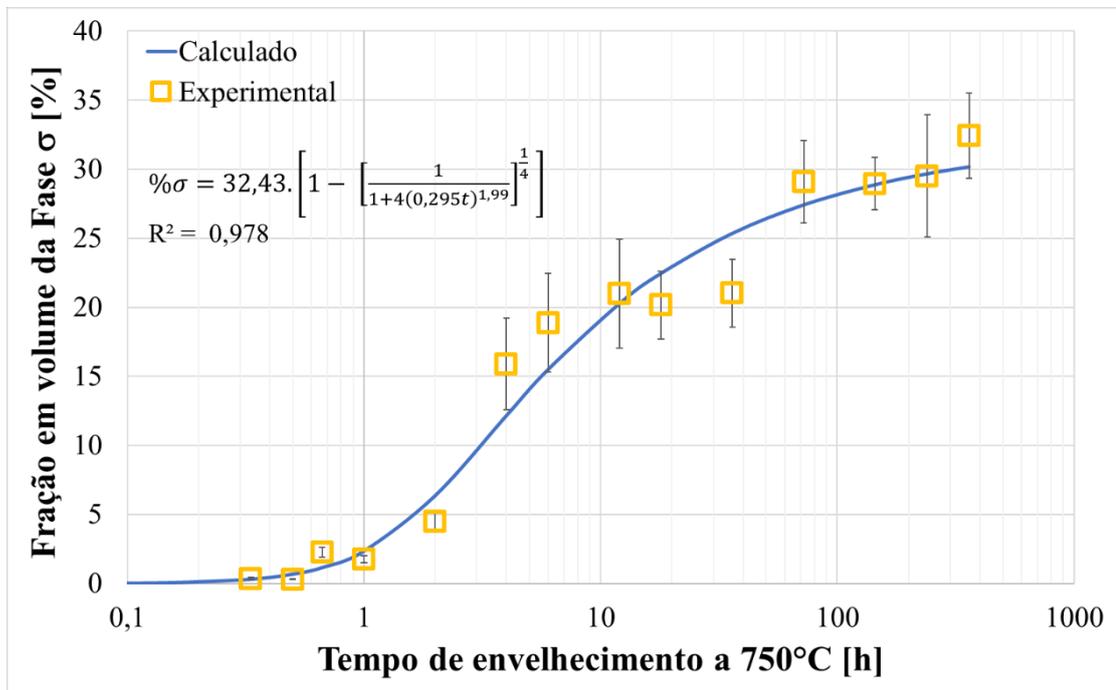
$$\sigma = \% \sigma_{eq} \cdot \left[ 1 - \left[ \frac{1}{1 + c(kt)^n} \right]^{\frac{1}{c}} \right] \quad (10)$$

Figura 40 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 700°C.



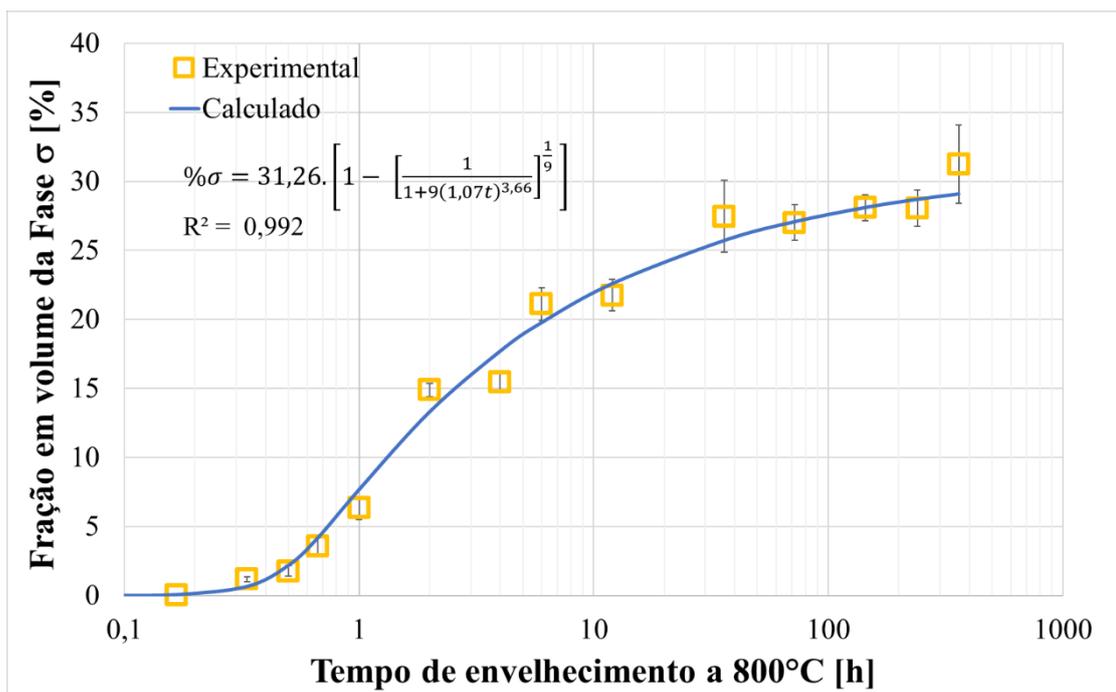
Fonte: Autor

Figura 41 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 750°C



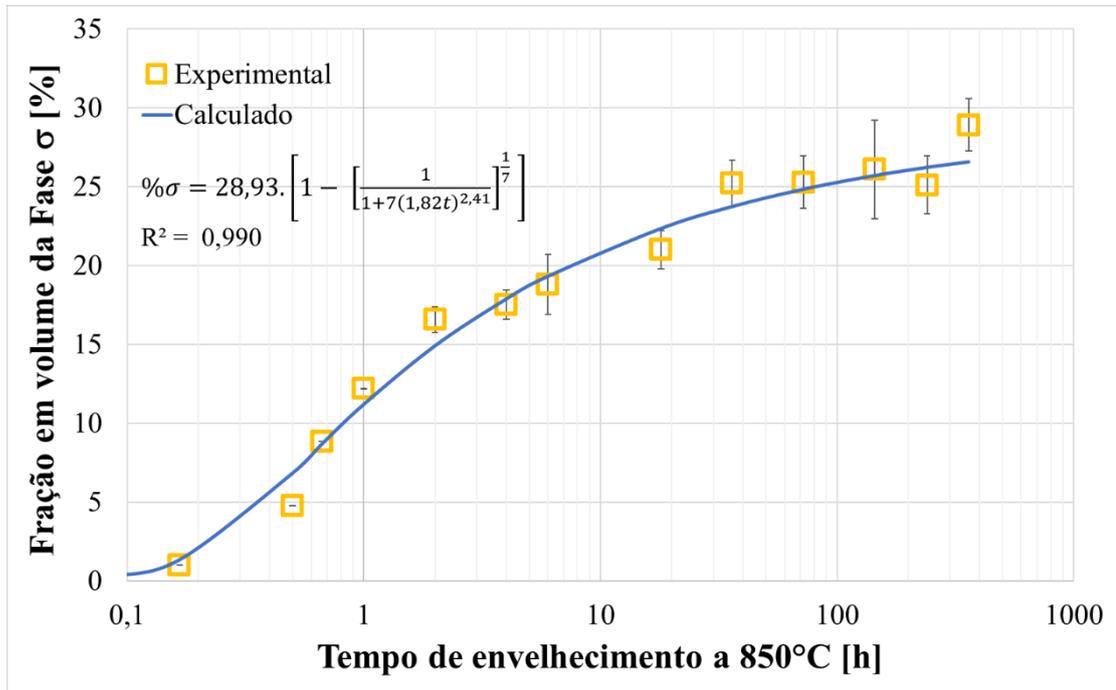
Fonte: Autor

Figura 42 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 800°C.



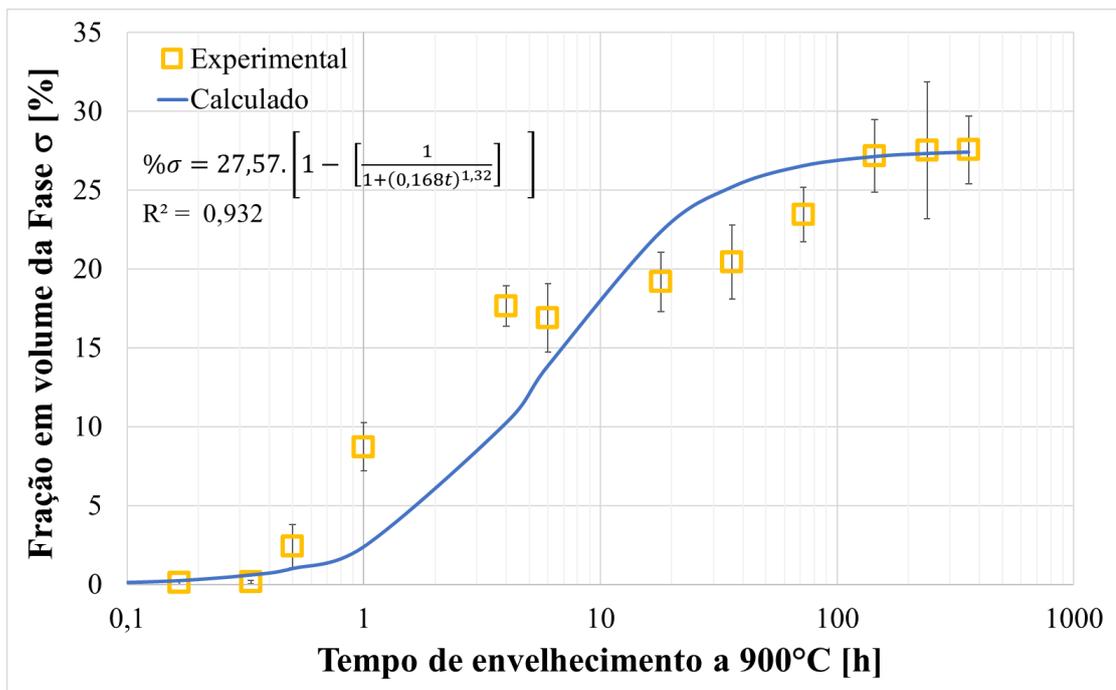
Fonte: Autor

Figura 43 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 850°C



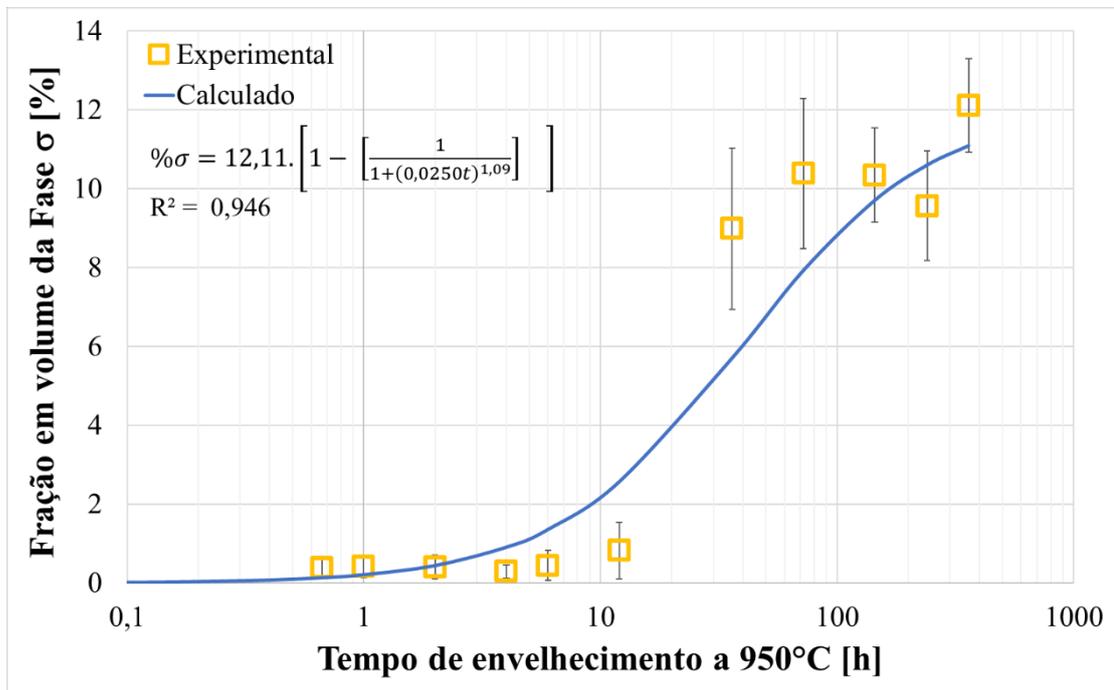
Fonte: Autor

Figura 44 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 900°C



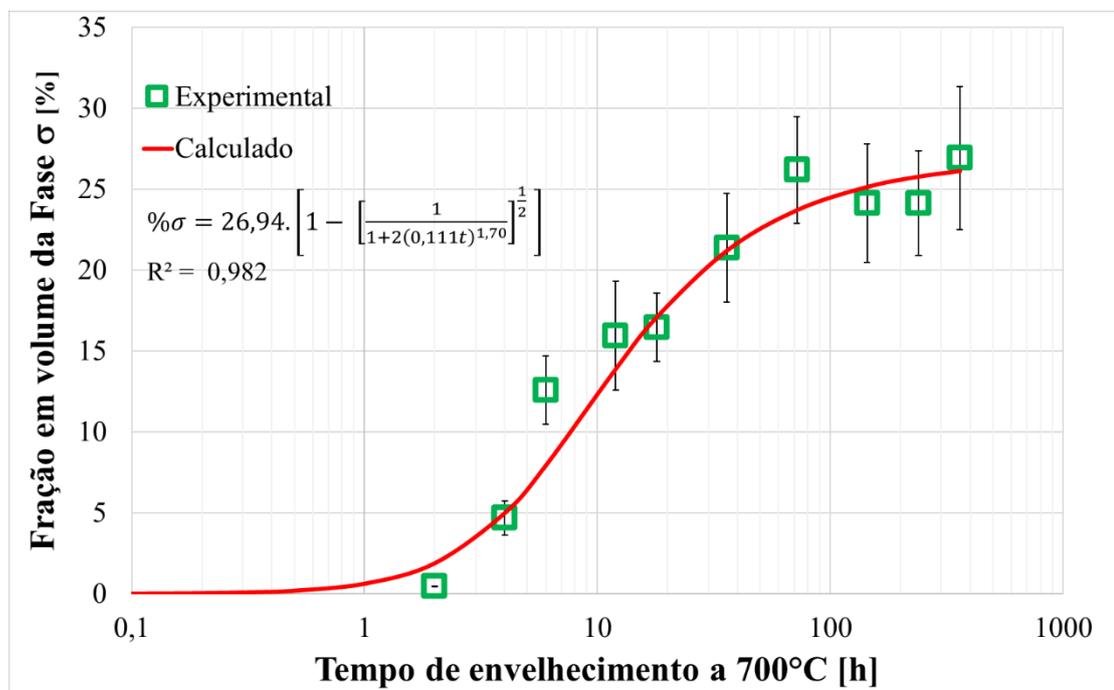
Fonte: Autor

Figura 45 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com Olympus AnaliSys© temperatura de 950°C



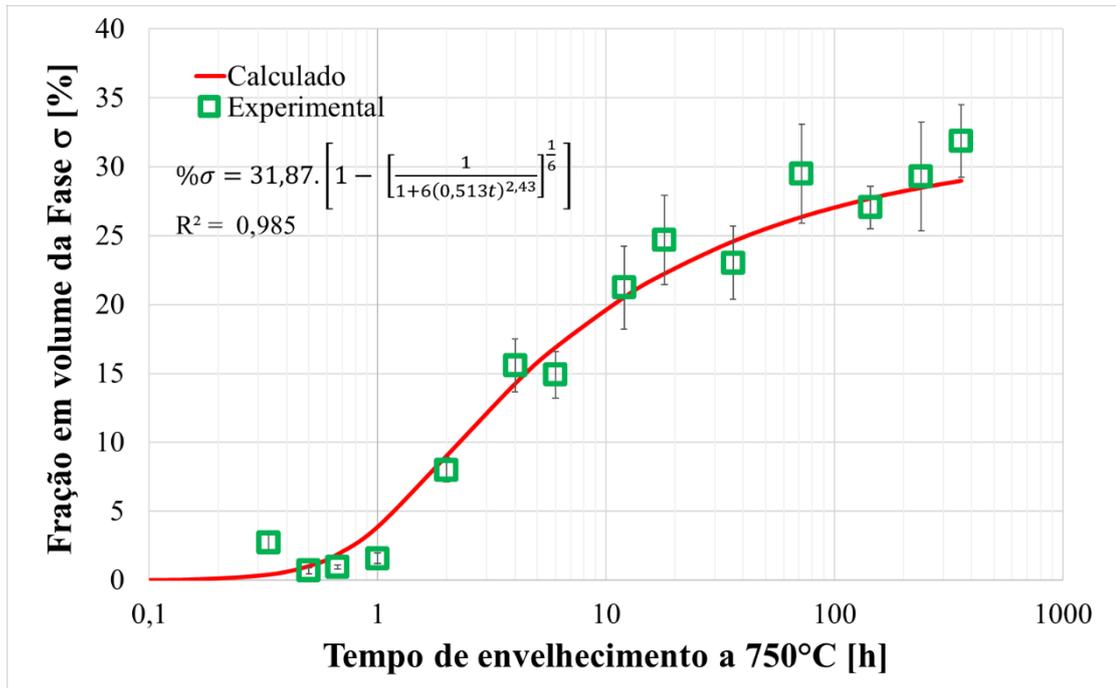
Fonte: Autor

Figura 46 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 700°C.



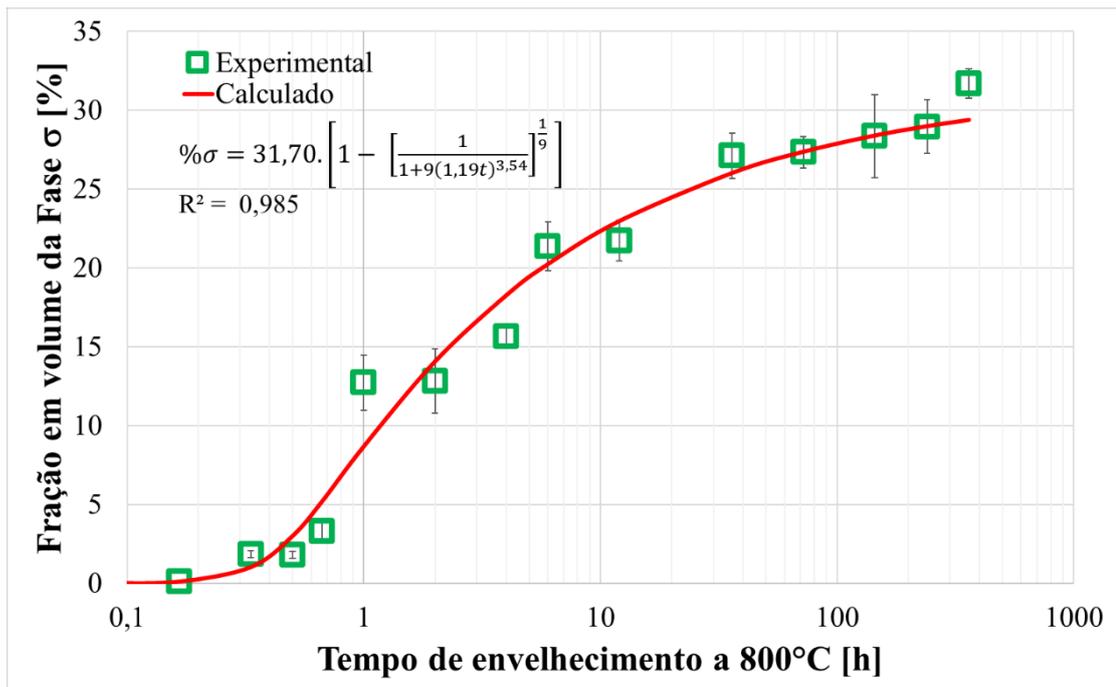
Fonte: Autor

Figura 47 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 750°C.



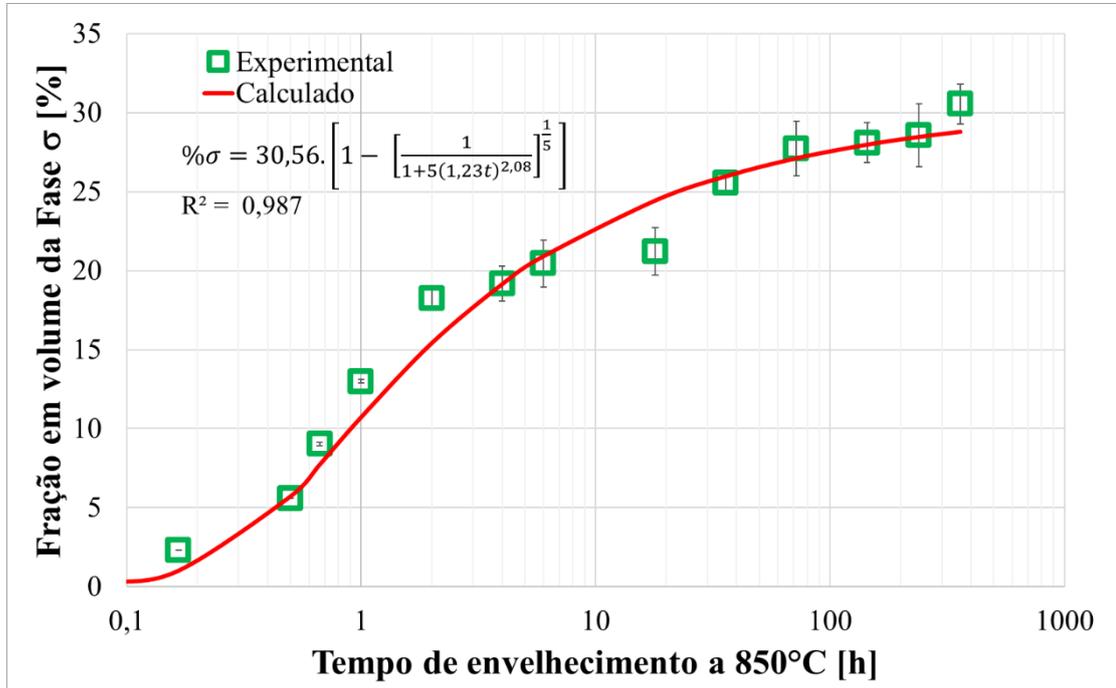
Fonte: Autor

Figura 48 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 800°C.



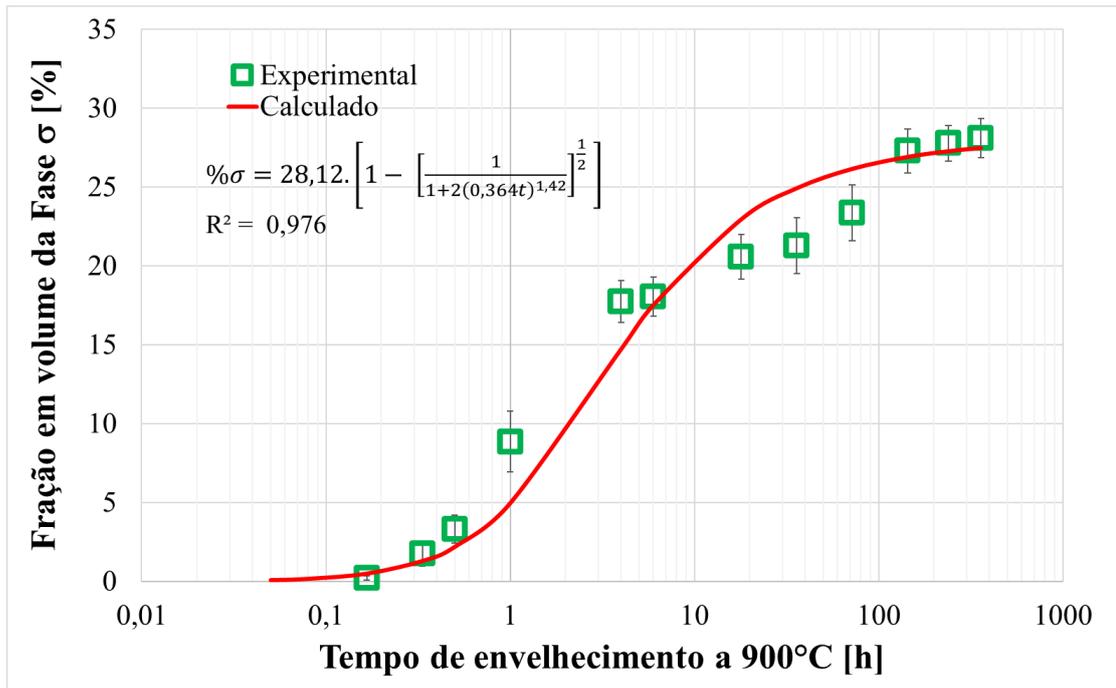
Fonte: Autor

Figura 49 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 850°C.



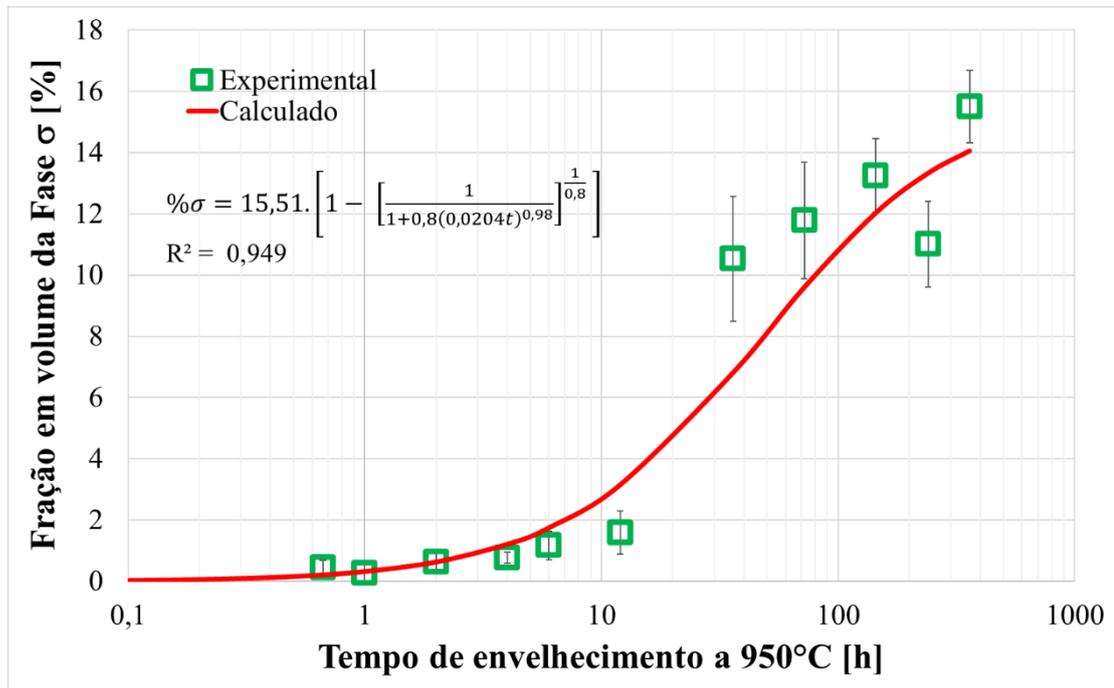
Fonte: Autor

Figura 50 - Comparação entre dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 900°C.



Fonte: Autor

Figura 51 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos, resultados de Santos (2013) quantificados com ImageJ© temperatura de 950°C



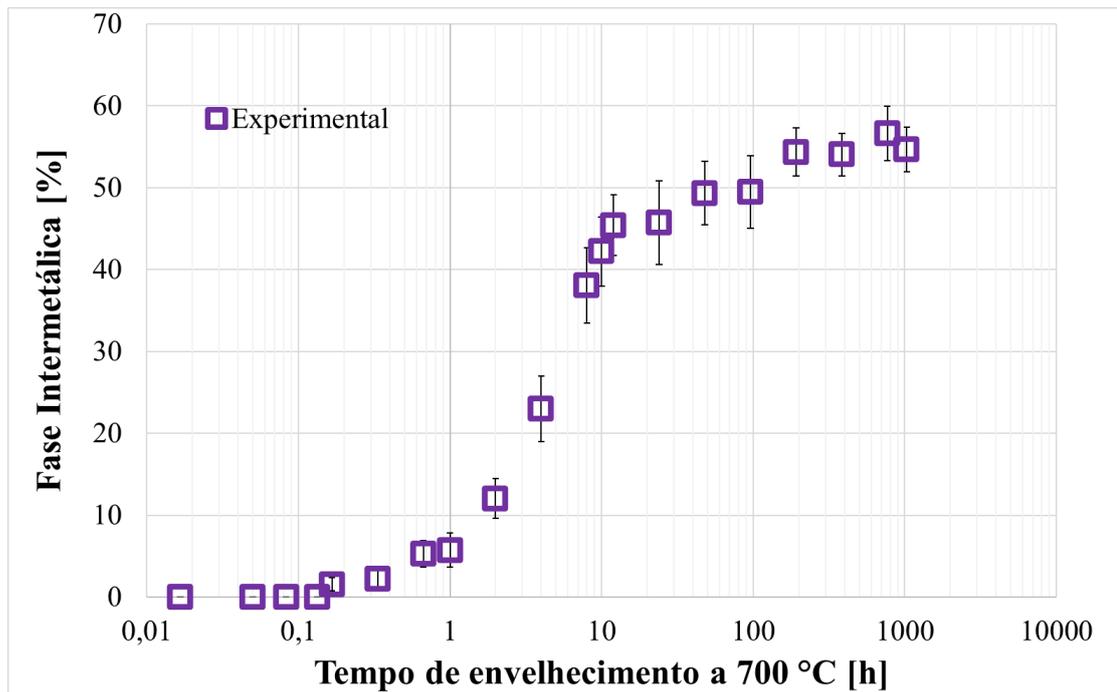
Fonte: Autor

De forma análoga, com base nos dados de fração em volume de fase intermetálica em função do tempo de envelhecimento, cedidos por Magnabosco (2009), trabalhando com aço de composição similar, foi possível elaborar os gráficos apresentados nas Figuras 52 a 56. Cabe ressaltar que o autor não faz distinção nesse trabalho nas quantificações de sigma e chi, já que seus resultados foram obtidos a partir de dados de microscopia óptica, após ataque metalográfico.

Os dados de Magnabosco (2009), também serviram para comparação entre os dois modelos matemáticos estudados nesse trabalho. A Equação (9) foi utilizada para linearizar os dados e o resultado pode ser observado na Figura 57. A Tabela 10 apresenta os parâmetros da equação de JMAK modificado obtidos após a linearização.

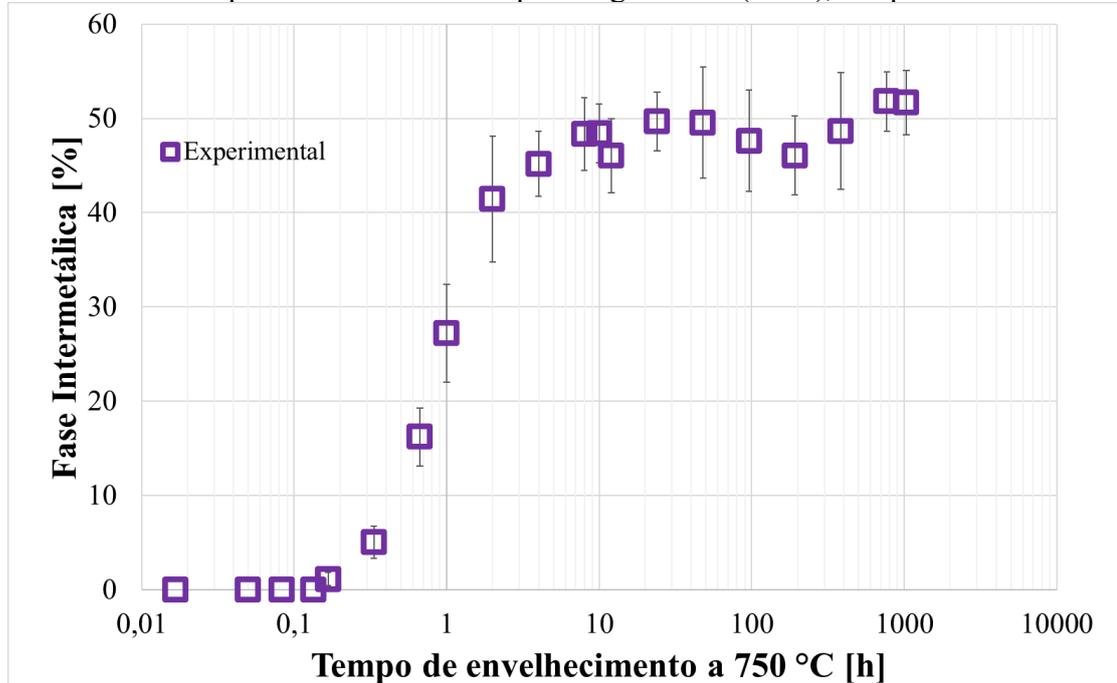
Tendo determinado os parâmetros  $c$ ,  $k$  e  $n$  de todos os dados ajustados com o modelo de JMAK modificado, novamente pode-se comparar as curvas experimentais com as curvas teóricas, calculadas a partir da Equação (10). Os resultados podem ser vistos nas Figuras 58 a 62.

Figura 52 - Dados experimentais coletados por Magnabosco (2009), temperatura de 700°C



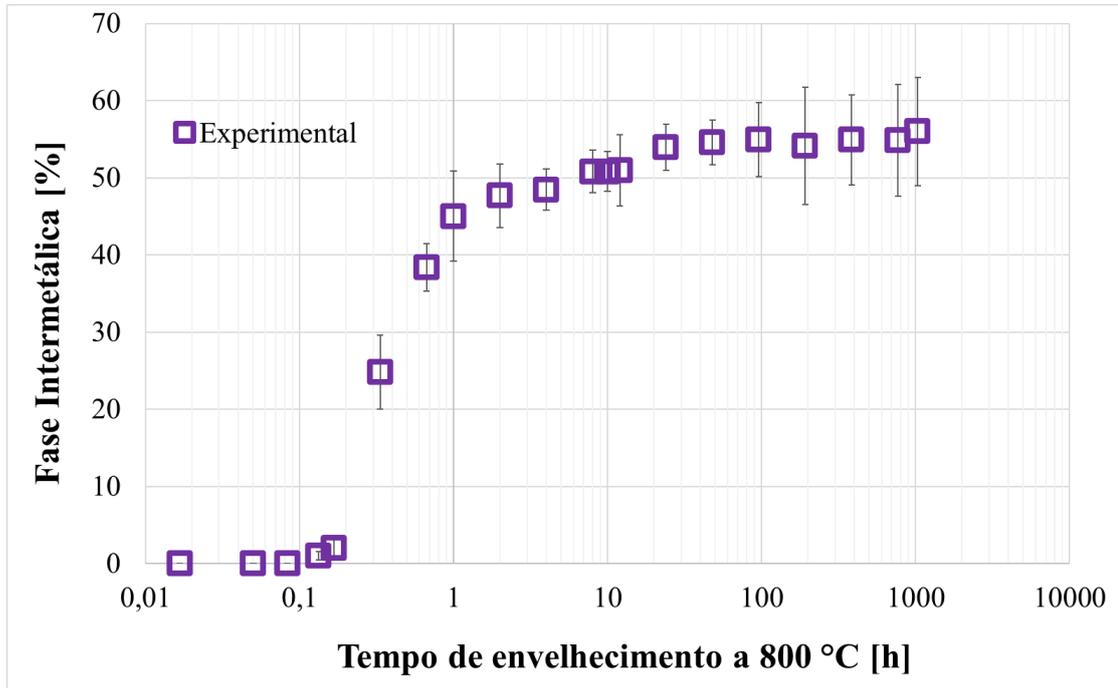
Fonte: Autor "adaptado de" Magnabosco (2009)

Figura 53 - Dados experimentais coletados por Magnabosco (2009), temperatura de 750°C



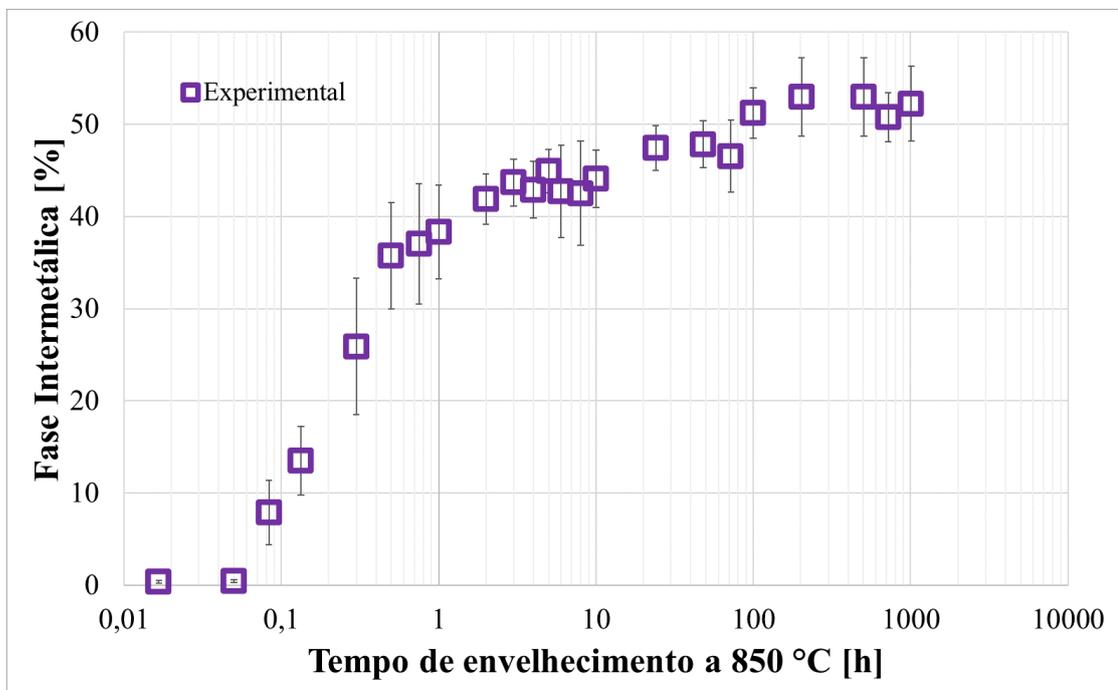
Fonte: Autor "adaptado de" Magnabosco (2009)

Figura 54 - Dados experimentais coletados por Magnabosco (2009), temperatura de 800°C



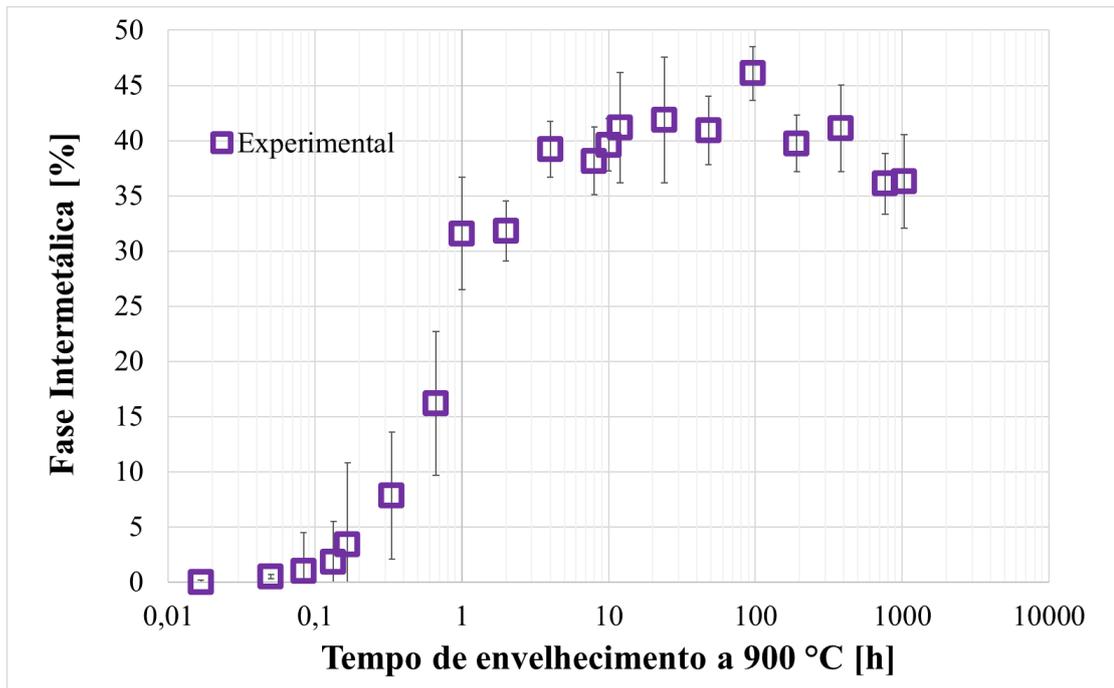
Fonte: Autor “adaptado de” Magnabosco (2009)

Figura 55 - Dados experimentais coletados por Magnabosco (2009), temperatura de 850°C



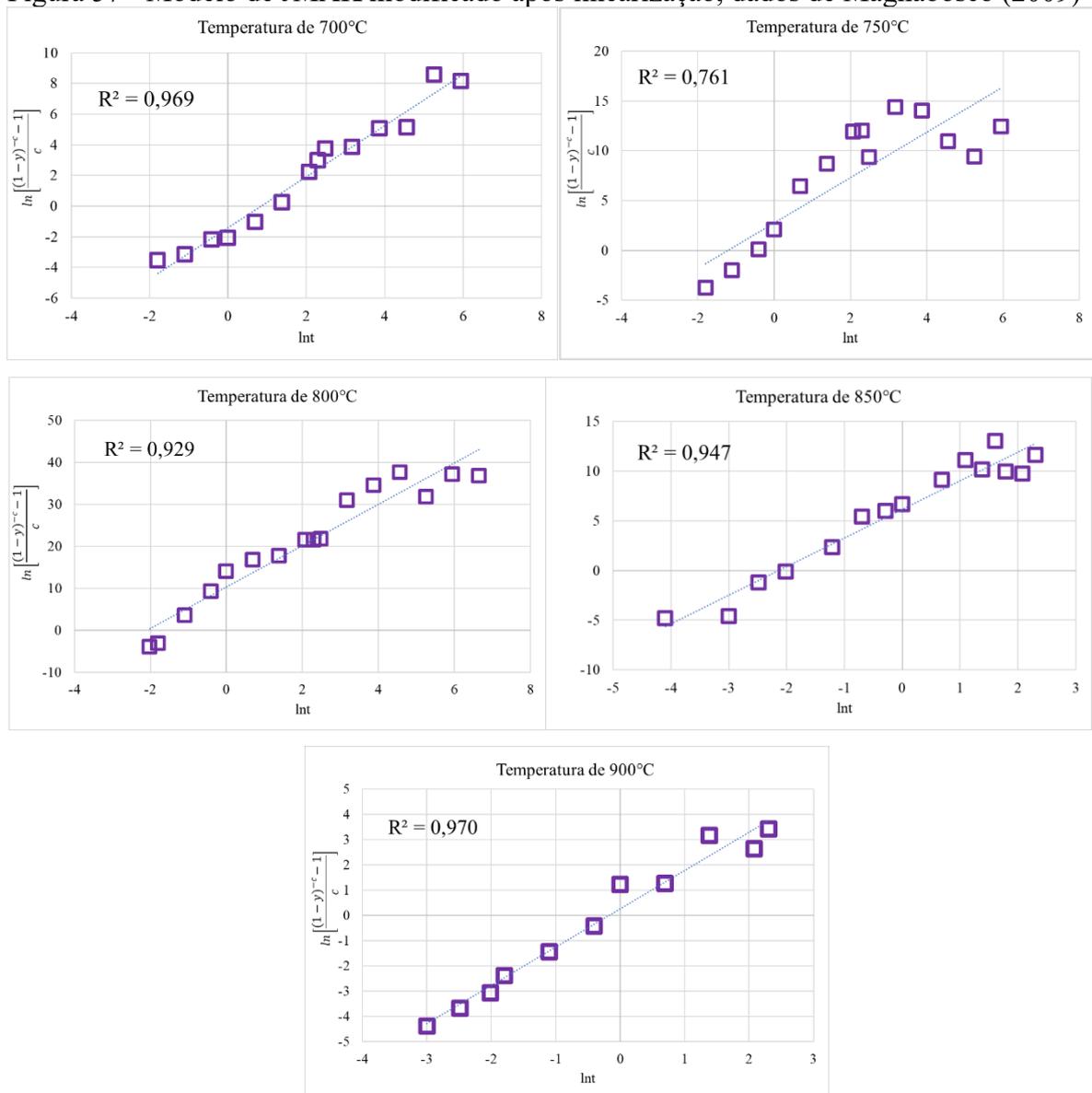
Fonte: Autor “adaptado de” Magnabosco (2009)

Figura 56 - Dados experimentais coletados por Magnabosco (2009), temperatura de 900°C



Fonte: Autor "adaptado de" Magnabosco (2009)

Figura 57 - Modelo de JMAK modificado após linearização, dados de Magnabosco (2009)



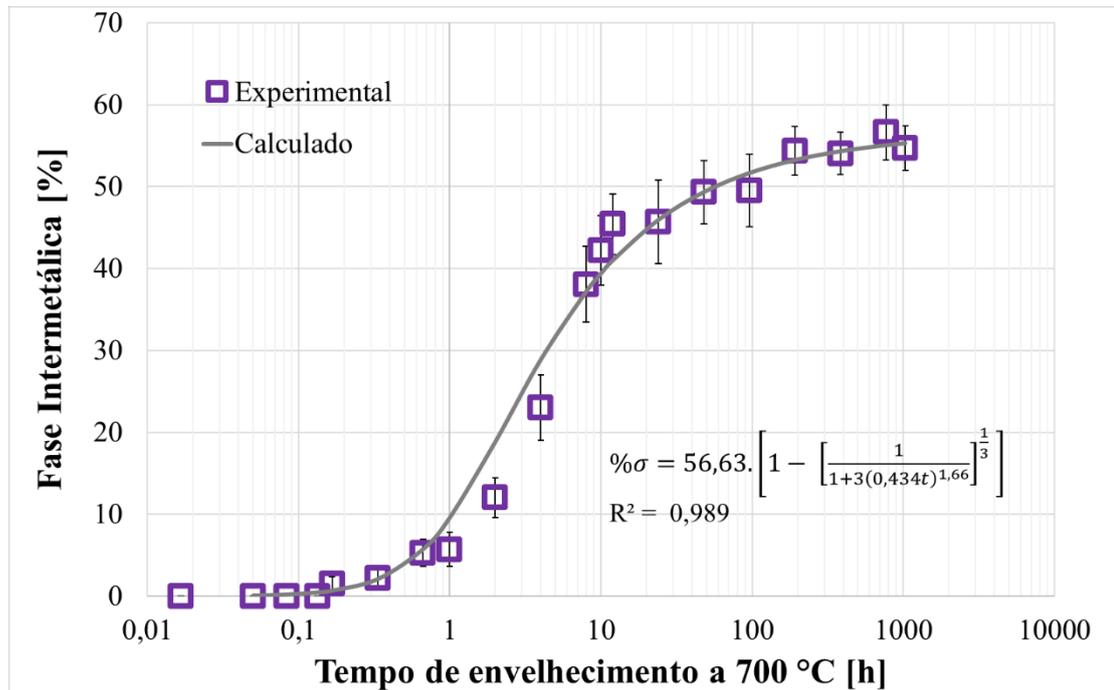
Fonte: Autor.

Tabela 10 - Parâmetros da equação de JMAK modificado

Temperatura[°C]	k	n	c
700	0,434	1,66	3
750	3,41	2,26	5
800	8,16	4,91	10
850	8,47	2,88	5
900	1,18	1,51	1

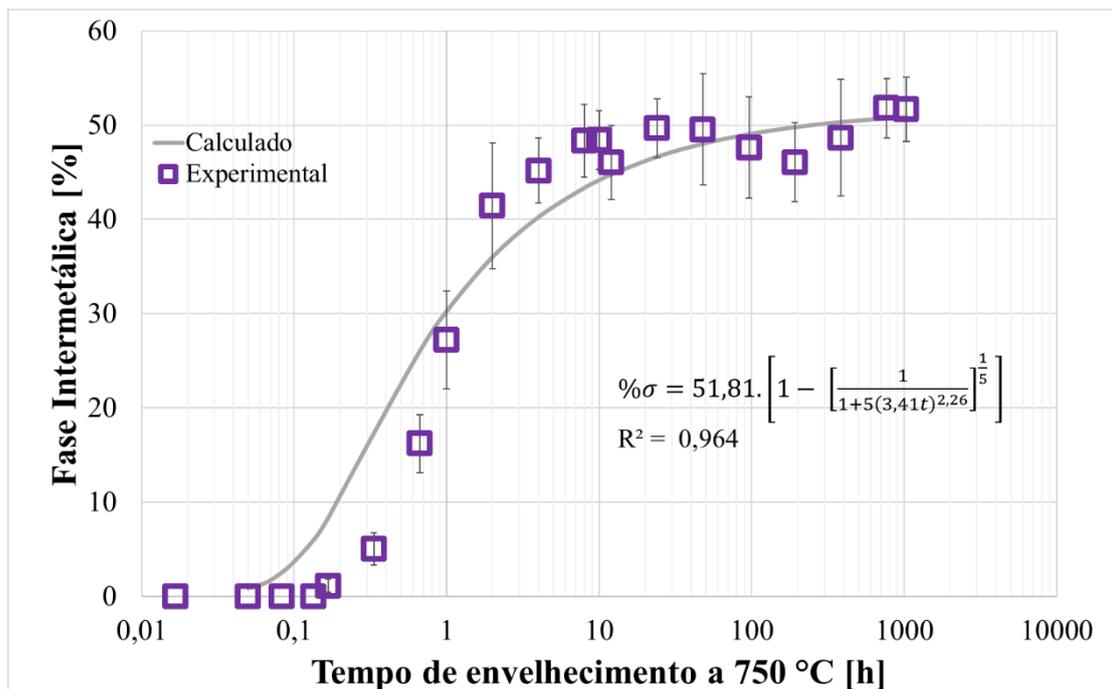
Fonte: Autor

Figura 58 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos de Magnabosco (2009) temperatura de 700°C.



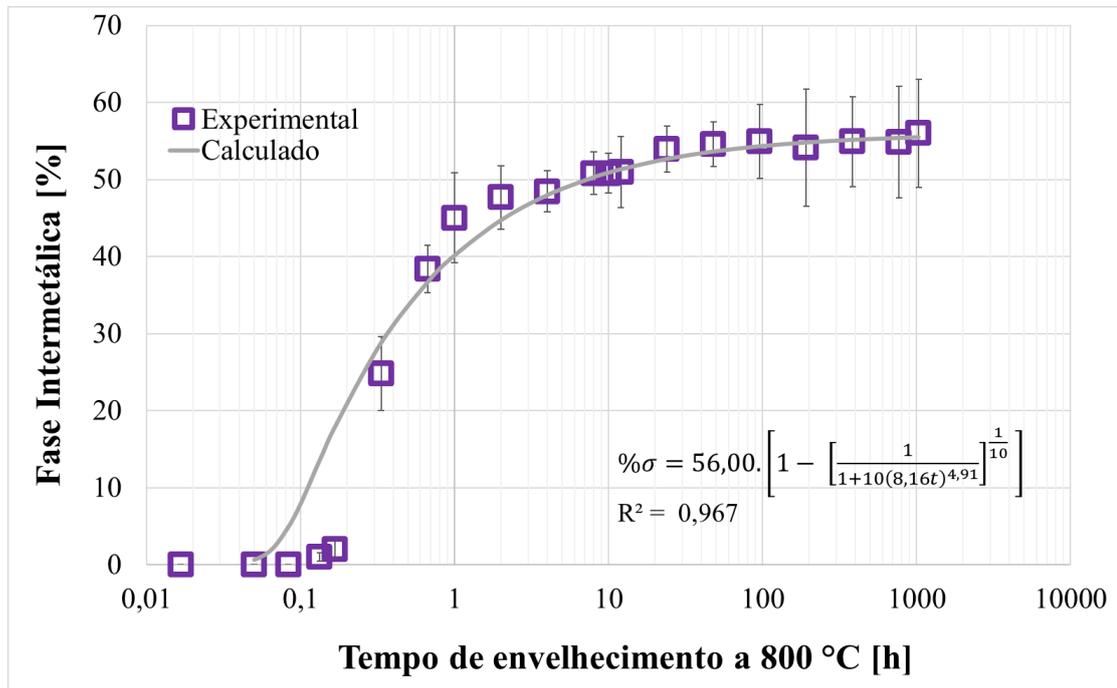
Fonte: Autor

Figura 59 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos de Magnabosco (2009) temperatura de 750°C.



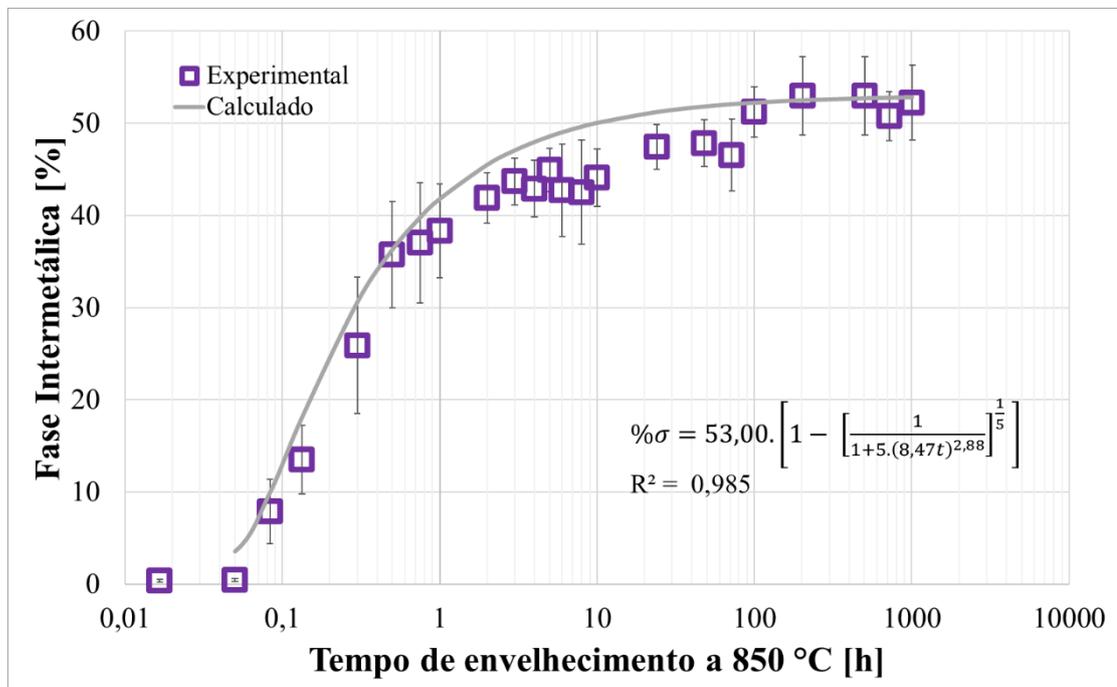
Fonte: Autor

Figura 60 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos de Magnabosco (2009) temperatura de 800°C



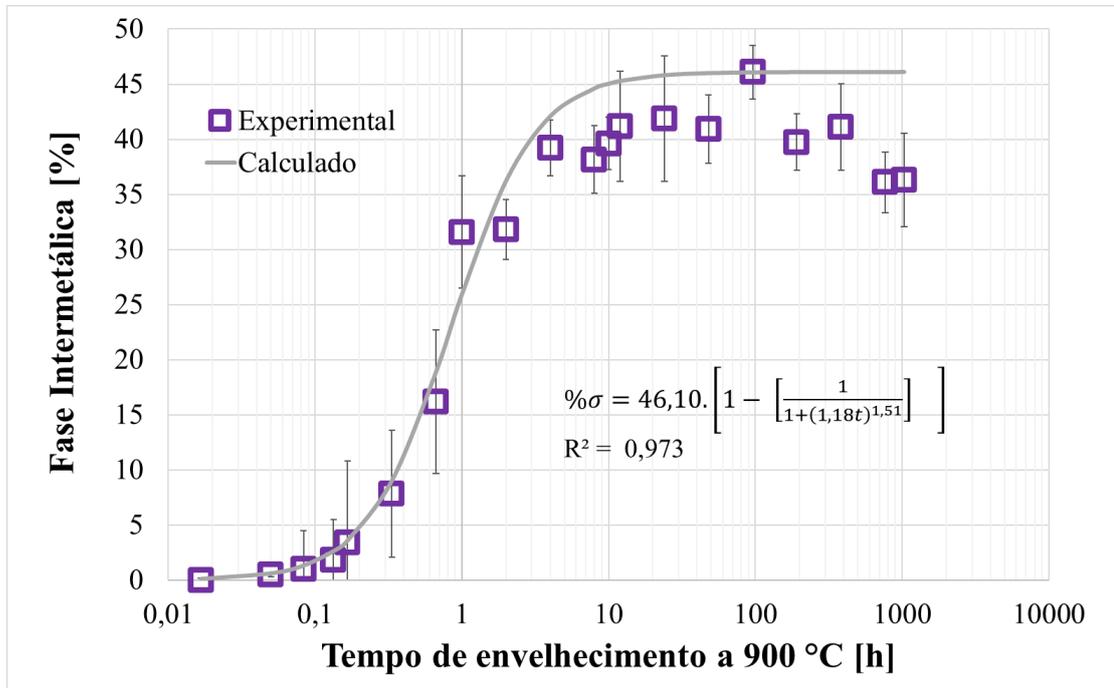
Fonte: Autor

Figura 61 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos de Magnabosco (2009) temperatura de 850°C



Fonte: Autor

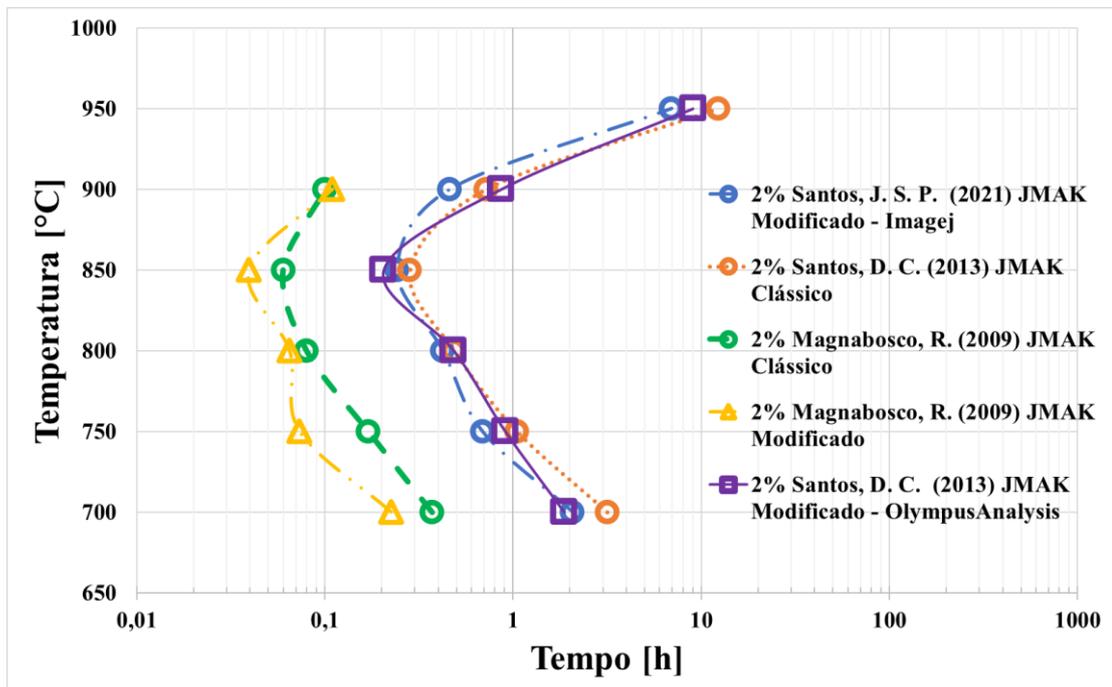
Figura 62 - Comparação entre os dados experimentais e os teóricos de Magnabosco (2009) temperatura de 900°C



Fonte: Autor.

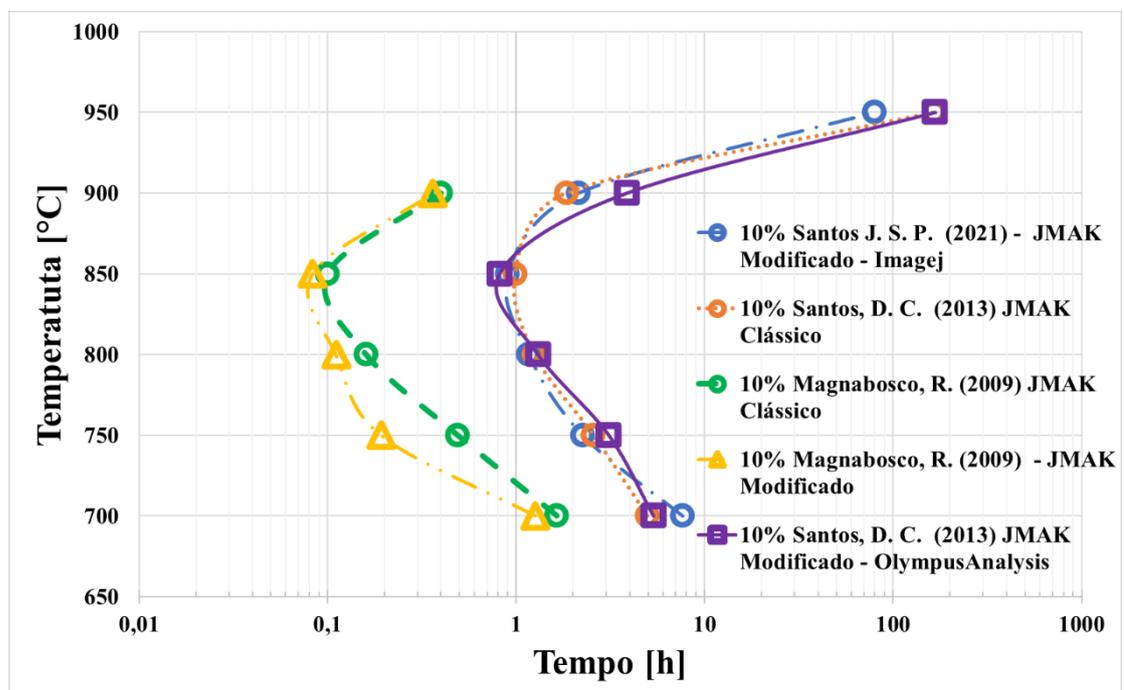
Após a comparação entre os dados experimentais e teóricos, e de posse de todos os parâmetros da equação modificada de JMAK, é proposto diagrama Tempo, Temperatura e Precipitação (TTP) de fase sigma da liga UNS S31803. O diagrama TTP construído pode ser visto na Figura 63, para 2% de transformação em sigma e na Figura 64 para 10% de transformação em fase sigma. A Tabela 11 é apresentada como um quadro resumo, comparando os resultados obtidos no presente trabalho com os resultados encontrados nos trabalhos de Santos (2013) e Magnabosco (2009).

Figura 63 - Comparação entre as curvas TTP para 2% de transformação em fase sigma



Fonte: Autor

Figura 64 - Comparação entre as curvas TTP para 10% de transformação em fase sigma



Fonte: Autor

Tabela 11 – Resumo dos dados coletados.

<b>Autor</b>	<b>Temperatura[°C]</b>	<b>k</b>		<b>n</b>		<b>c</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	
Santos, D. C. (2013)	700	0,0007	0,4248	3,93	0,318	--	0,99	0,87
Santos, D. C. (2013)- JMAK Mod.		0,197		2,56		5	0,927	
Santos, J. S. P. (2021) - JMAK Mod.		0,111		1,70		2	0,982	
Magnabosco, R (2009)		0,15		1,03		--	0,980	
Magnabosco, R. (2009) - JMAK Mod.		0,434		1,66		3	0,989	
Santos, D. C. (2013)	750	0,0595	0,448	1,59	0,316	--	0,986	0,880
Santos, D. C. (2013)- JMAK Mod.		0,295		1,99		4	0,978	
Santos, J. S. P. (2021) - JMAK Mod.		0,513		2,43		6	0,985	
Magnabosco, R (2009)		0,92		0,71		--	0,980	
Magnabosco, R. (2009) - JMAK Mod.		3,41		2,26		5	0,964	
Santos, D. C. (2013)	800	0,225	0,572	2,46	0,285	--	0,993	0,899
Santos, D. C. (2013)- JMAK Mod.		1,07		3,66		9	0,992	
Santos, J. S. P. (2021) - JMAK Mod.		1,19		3,54		9	0,985	
Magnabosco, R (2009)		2,20		0,92		--	0,980	
Magnabosco, R. (2009) - JMAK Mod.		8,16		4,91		10	0,967	
Santos, D. C. (2013)	850	0,431	0,729	1,42	0,244	--	0,953	0,935
Santos, D. C. (2013)- JMAK Mod.		1,82		2,41		7	0,990	
Santos, J. S. P. (2021) - JMAK Mod.		1,23		2,08		5	0,987	
Magnabosco, R (2009)		3,00		1,00		--	0,980	
Magnabosco, R. (2009) - JMAK Mod.		8,47		2,88		5	0,985	
Santos, D. C. (2013)	900	0,140	0,383	1,90	0,460	--	0,934	0,834
Santos, D. C. (2013)- JMAK Mod.		0,168		1,32		1	0,932	
Santos, J. S. P. (2021) - JMAK Mod.		0,364		1,42		2	0,976	
Magnabosco, R (2009)		0,62		0,82		--	0,980	
Magnabosco, R. (2009) - JMAK Mod.		1,18		1,51		1	0,980	
Santos, D. C. (2013)	950	0,0185		0,945		--	0,875	
Santos, D. C. (2013)- JMAK Mod.		0,0250		1,09		1	0,946	
Santos, J. S. P. (2021) - JMAK Mod.		0,0204		0,98		0,8	0,949	

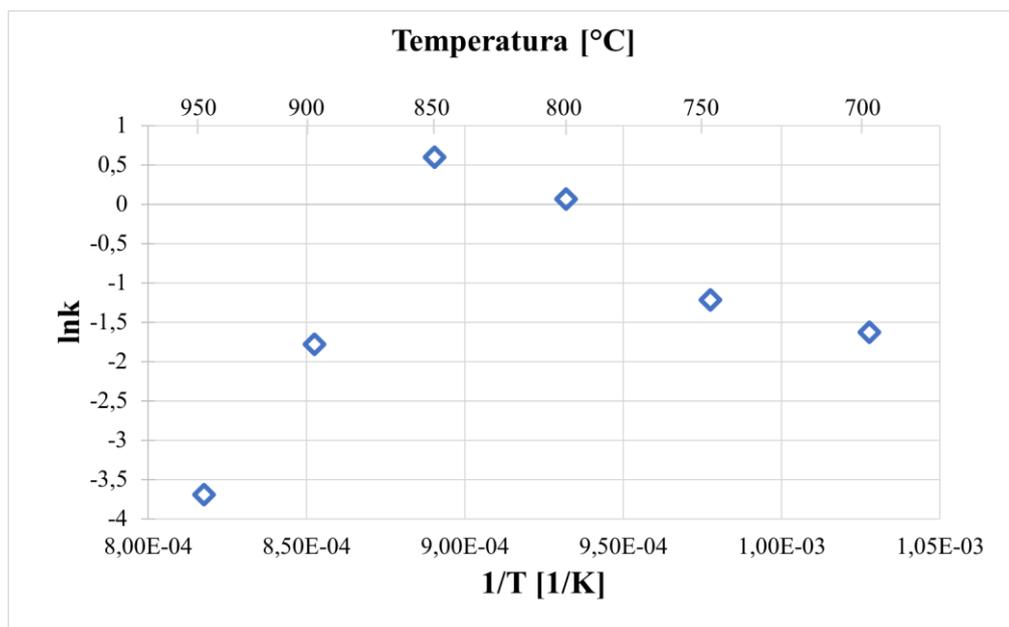
Fonte: Autor.

De posse dos valores de  $k$ , apresentados nas Figuras 46 a 51, foi realizada a tentativa de determinação dos valores para energia de ativação para formação da fase sigma. Para tanto, a Equação (6) foi rearranjada como apresentado na Equação (11), neste formato é possível construir o gráfico de  $\ln k$  em função do inverso da temperatura, em que, a energia de ativação é equivalente a inclinação da reta observada no gráfico.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q_\sigma}{R} \frac{1}{T} \quad (11)$$

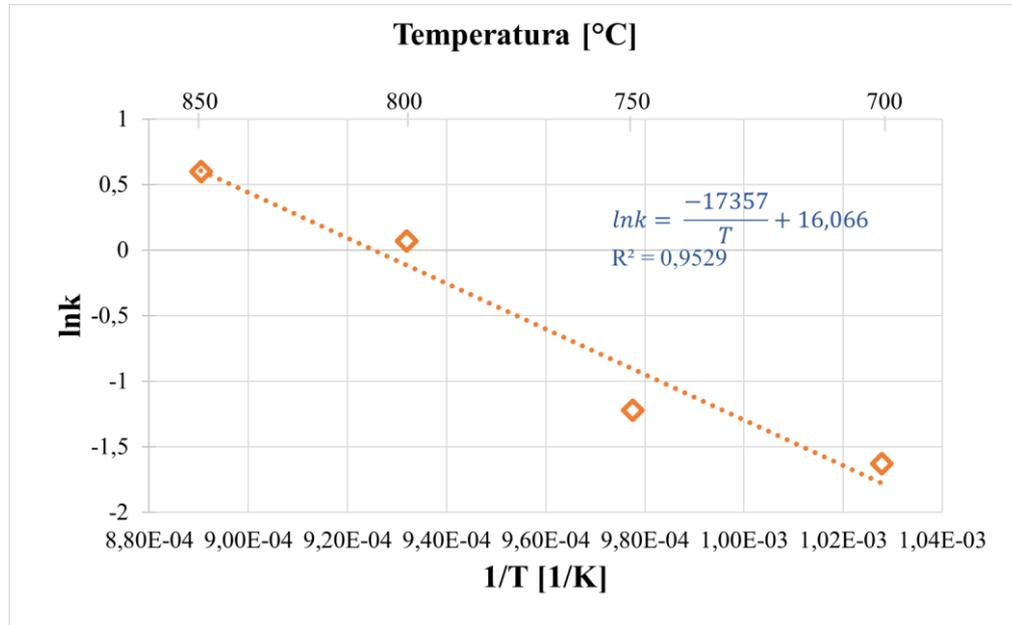
A Figura 65 apresenta o gráfico construído com a Equação (11). Observa-se que as temperaturas de 900°C e 950°C, apresentaram valores que desviam de um comportamento linear. Tal desvio impossibilitou o ajuste satisfatório de uma reta para todas as temperaturas estudadas no presente trabalho, todavia, os resultados para o intervalo de temperaturas entre 700°C e 850°C podem ser aproximados por uma reta (Figura 66), podendo assim estimar a possível a energia de ativação para formação da fase sigma. O valor encontrado para a energia de ativação foi de 144 [KJ.mol<sup>-1</sup>], a constante pré-exponencial  $k_0$  também foi calculada, retornando o valor de  $k_0 = 9,49 \cdot 10^6$ .

Figura 65 – Constante de JMAK modificado em função do inverso da temperatura, para todas as temperaturas estudadas



Fonte: Autor.

Figura 66 - Constante de JMAK modificado em função do inverso da temperatura, para o intervalo de temperaturas de 700 a 850°C.



Fonte: Autor.

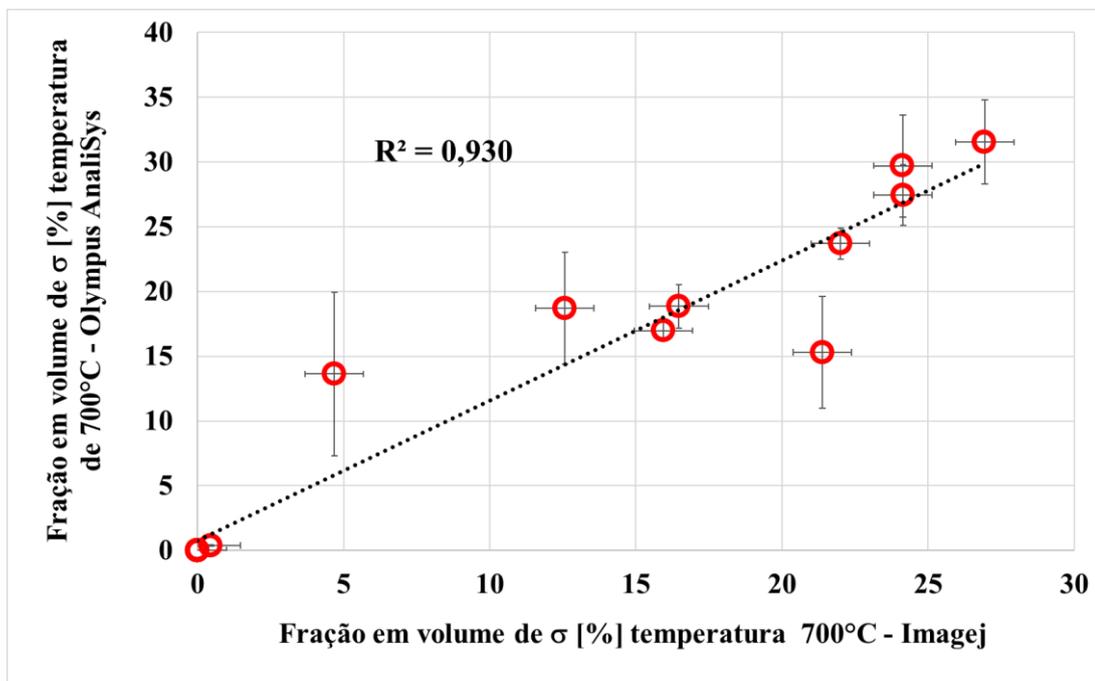
## 5 DISCUSSÃO

Na Tabela 11 foram apresentados os resultados de Santos, D.C. (2013) ajustados com o modelo de JMAK clássico e modificado, ambos quantificados com o software Olympus Analysis©, e Santos, J.P.S (2021), autor do presente trabalho, ajustados com JMAK modificado, obtidos por meio da quantificação com software Imagej©. Com o objetivo de comparar os valores de quantificação entre os diferentes tratamentos de dados, foi realizada uma correlação direta entre as quantificações, apresentada nas Figuras 67 a 72.

Tanto na tese de Santos (2013) quanto na presente pesquisa, foram quantificadas 5 imagens de elétrons retroespalhados para cada temperatura estudada. A autora menciona que os mesmos ajustes de tensão, brilho e contraste foram utilizados e os campos foram coletados aleatoriamente, reduzindo o desvio padrão das medidas.

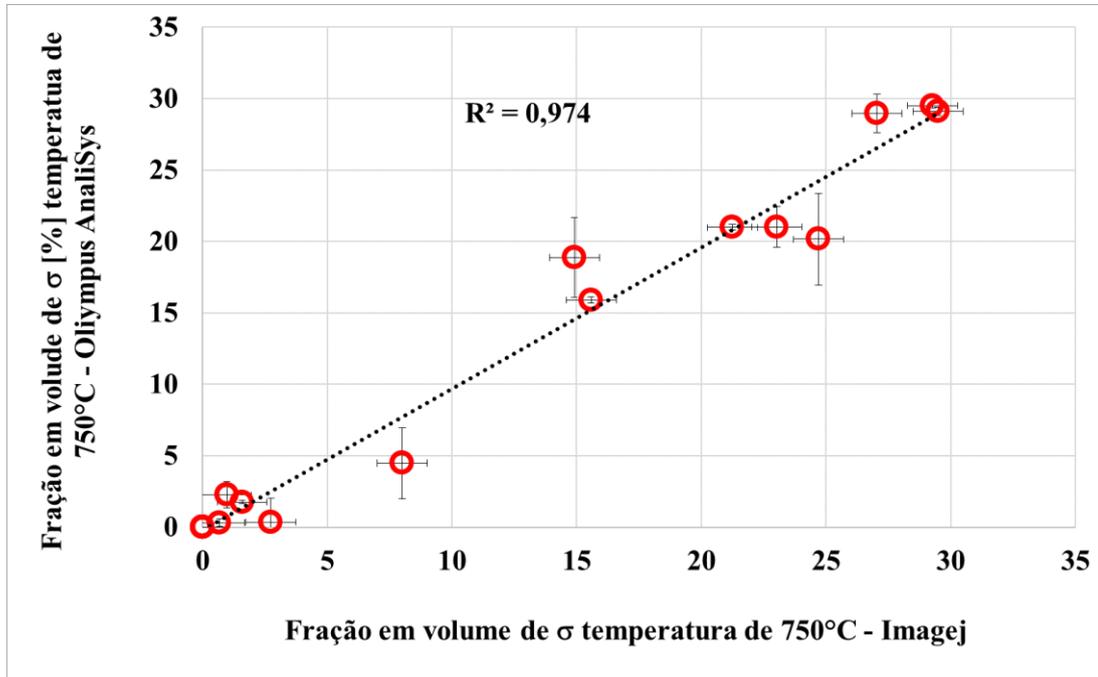
Ao analisar os gráficos de correlação apresentados, se percebe que acima de 850°C os dados são similares, com correlação acima de 99%. O mesmo não ocorre para as temperaturas entre 700°C e 800°C.

Figura 67 – Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 700°C



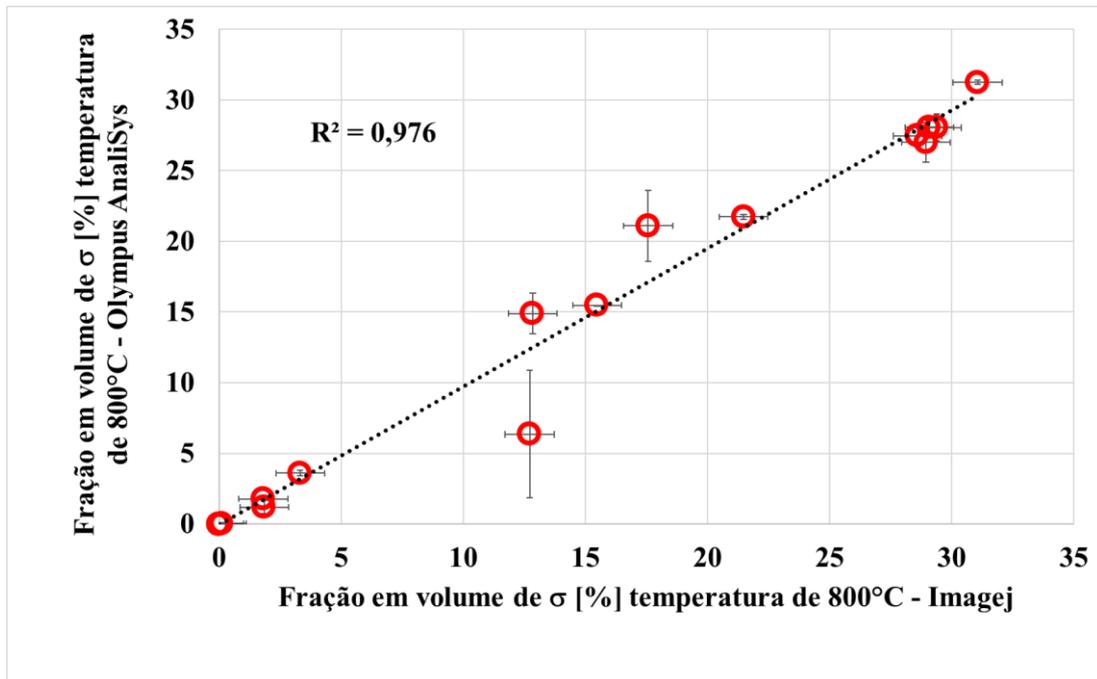
Fonte: Autor

Figura 68 - Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 750°C



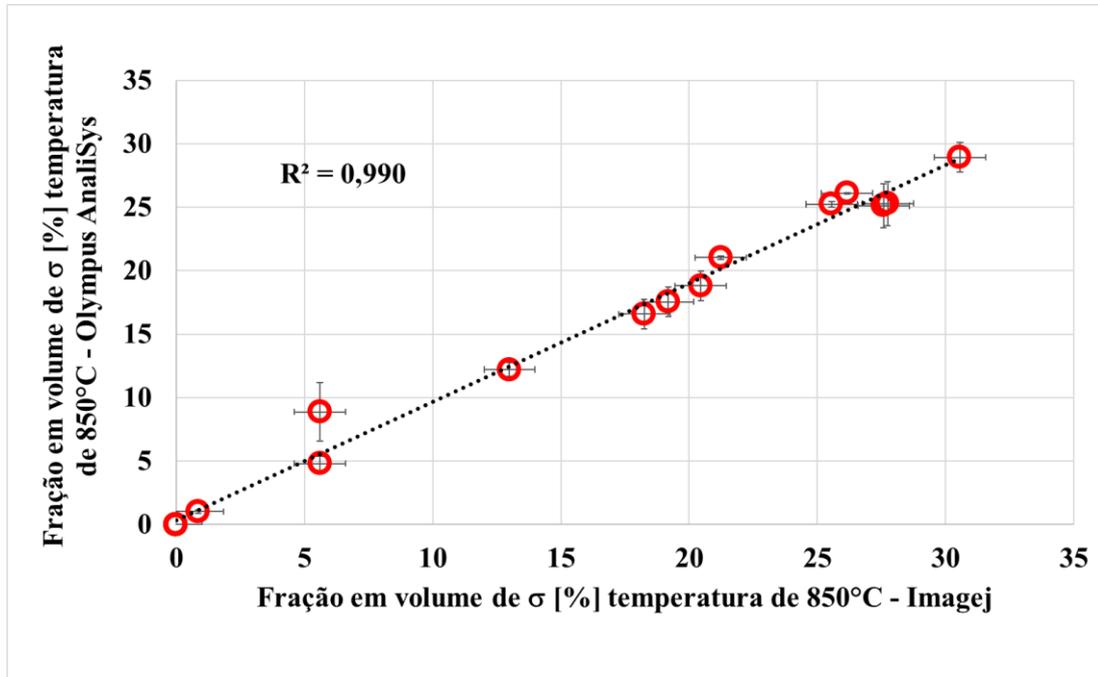
Fonte: Autor

Figura 69 - Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 800°C



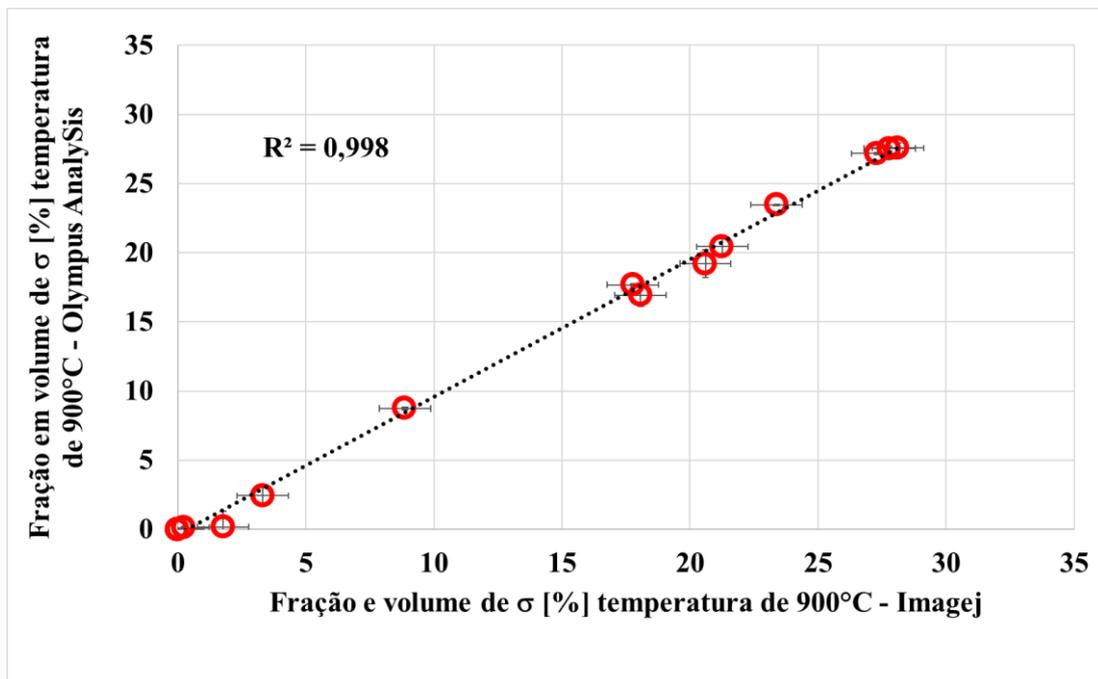
Fonte: Autor

Figura 70 - Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 850°C



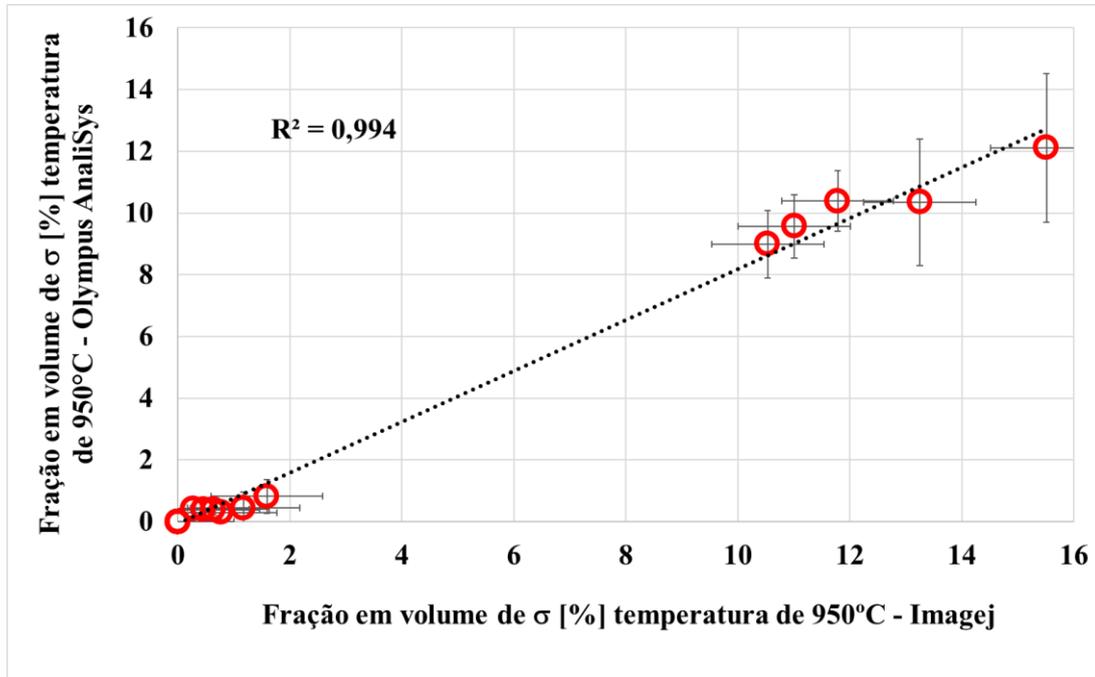
Fonte: Autor

Figura 71 - Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 900°C



Fonte: Autor

Figura 72 - Correlação entre os dados quantificados via software Olympus Analysis© e Imagej©, temperatura de 950°C



Fonte: Autor

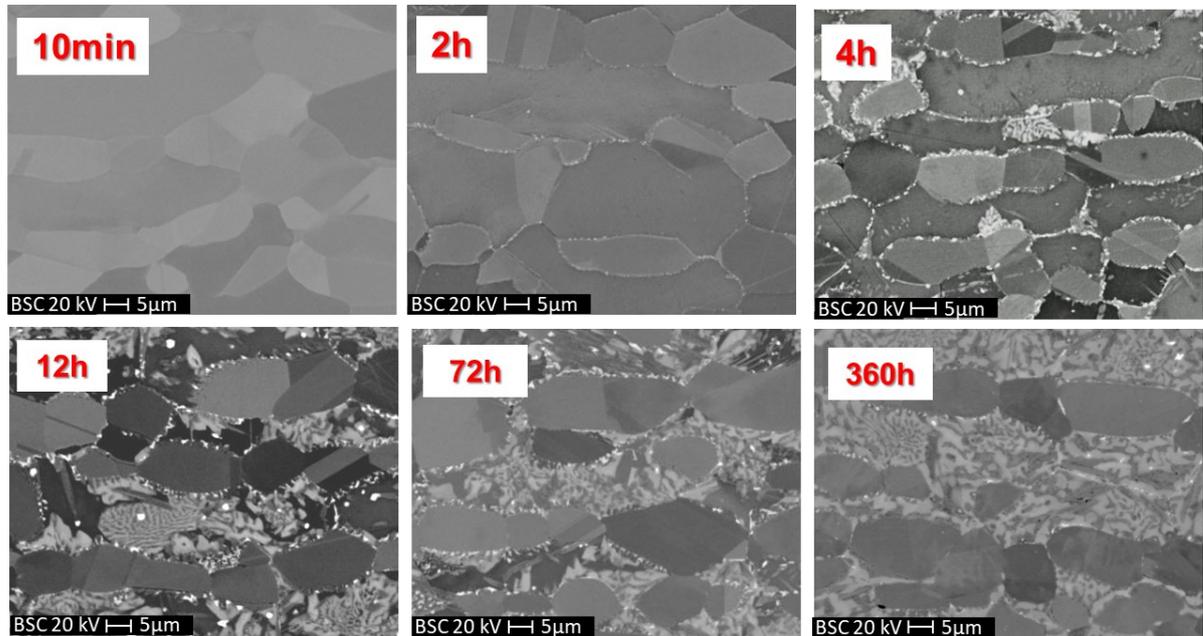
Ao analisar as Figuras 67 a 72, se observa que a representatividade da reta ajustada aos dados experimentais é elevada, sendo este o significado do valor de  $R^2$  que superou 0,9 para todas as temperaturas. No entanto, existem pontos que destoam do comportamento linear, sugerindo então, que muito provavelmente, existe a necessidade de se ter quantificado um maior número de imagens, reduzindo as incertezas experimentais.

Vale destacar também que caso não houvesse diferença entre as quantificações, ter-se-iam retas ajustadas com coeficiente angular igual a  $45^\circ$ , o que não ocorre para todas as temperaturas. Provavelmente, as diferenças entre os valores de quantificação, se relacionam às diferentes morfologias encontradas para a fase sigma em temperaturas de envelhecimento inferiores. Nessas temperaturas, a formação de fases intermetálicas é mais descontínua em relação às temperaturas acima de  $850^\circ\text{C}$ , tornando os ajustes de detecção mais difíceis. Isso pode levar a alguns desvios ao utilizar os softwares. Por isso, é interessante usar o mesmo software e, em sendo o ajuste manual dos limites de detecção, o mesmo operador, para garantir a reprodutibilidade de dados e as análises cinéticas.

As Figuras 73 a 78 permitem uma avaliação da morfologia da fração intermetálica em função do tempo, essas imagens foram coletadas com auxílio do microscópio eletrônico de varredura, aplicando a técnica de elétrons retroespalhados. As ilhas de austenita se apresentam

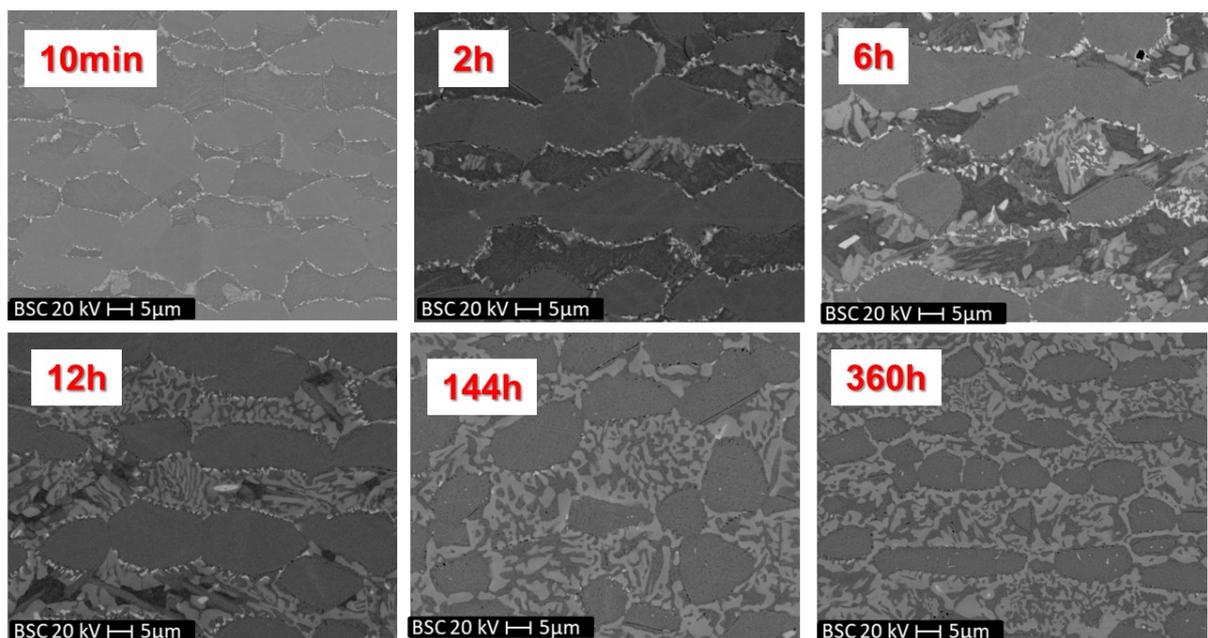
em tons de cinza, a ferrita em tons mais escuros e a fração intermetálica com a tonalidade branca.

Figura 73 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 700°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803.



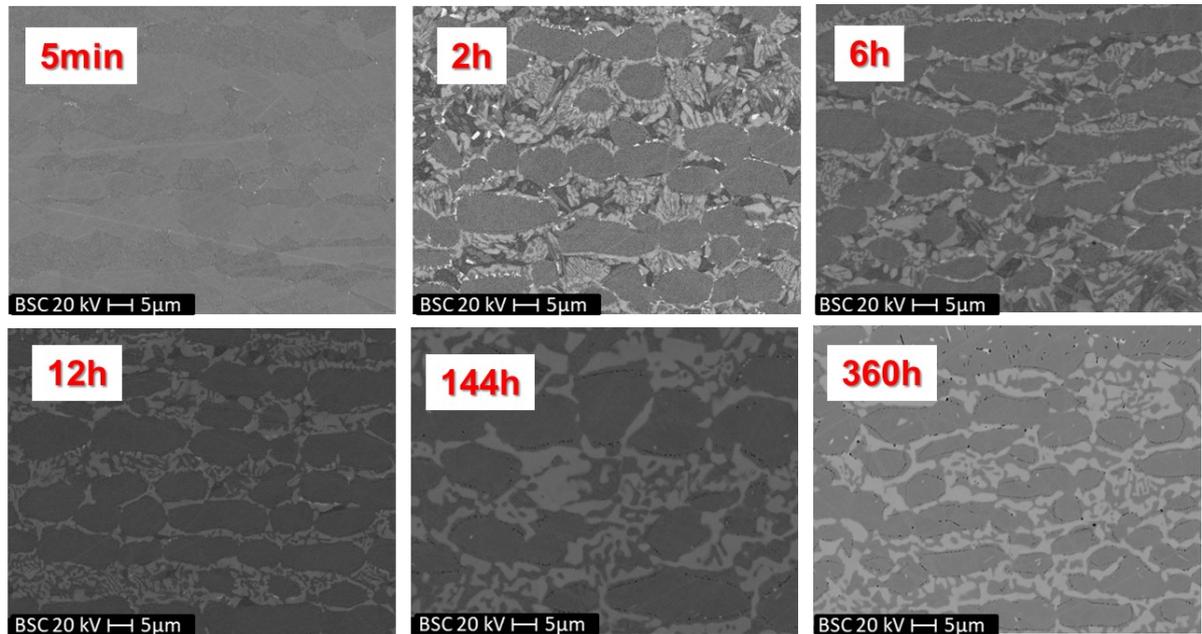
Fonte: Autor “Adaptado de” Santos (2013)

Figura 74 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 750°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803.



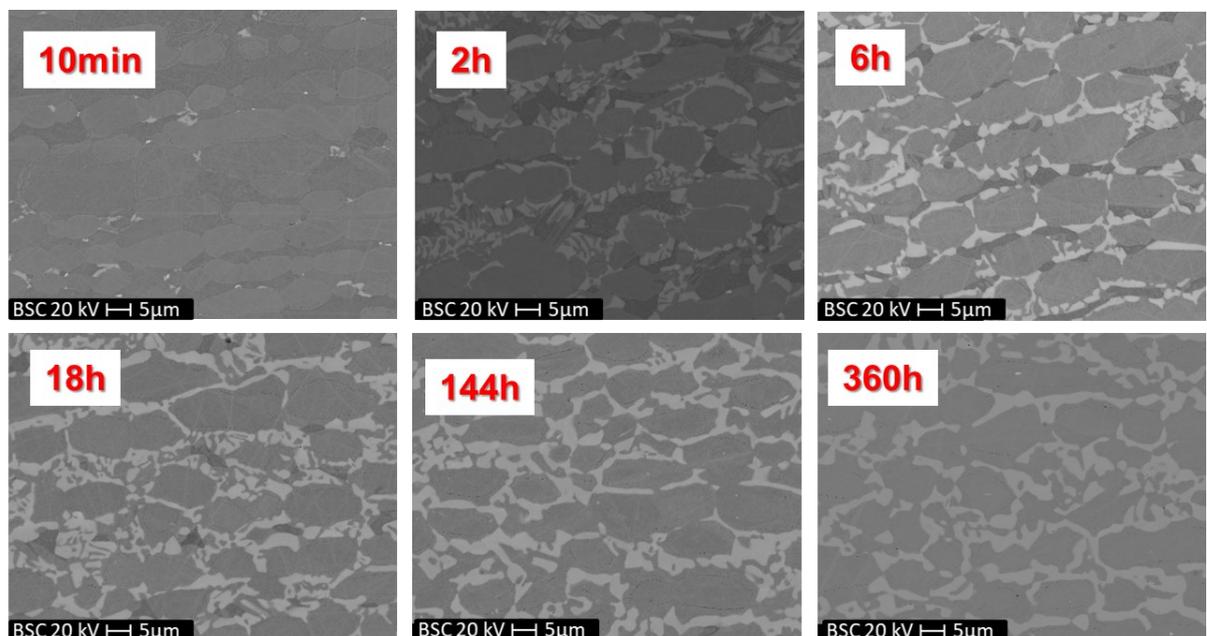
Fonte: Autor “Adaptado de” Santos (2013)

Figura 75 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 800°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803.



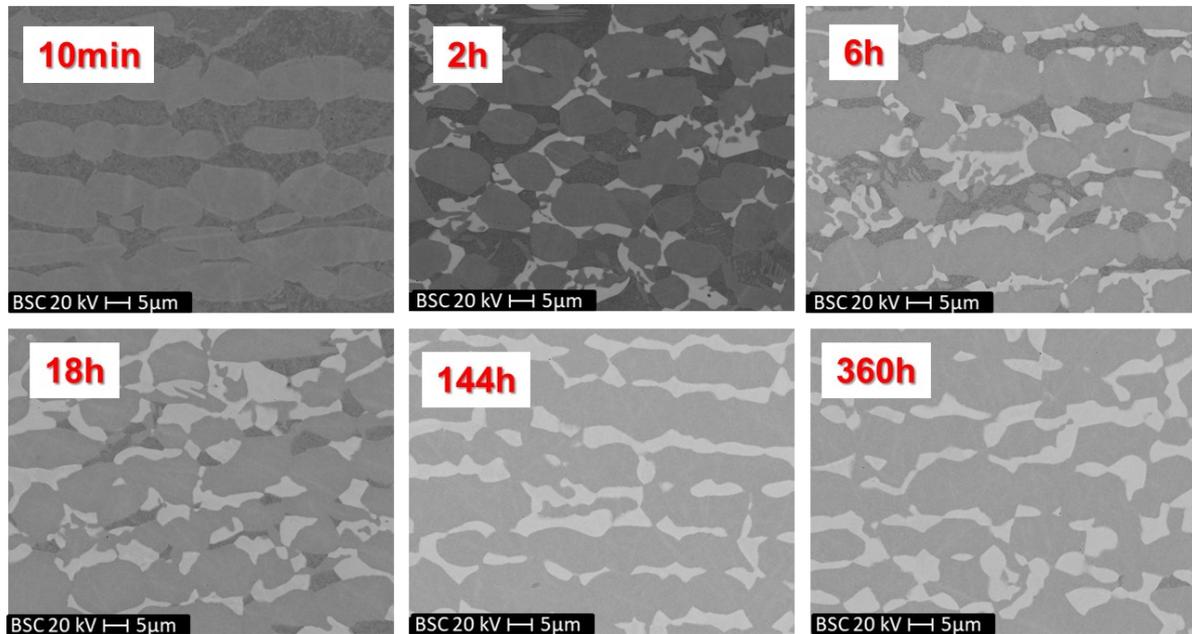
Fonte: Autor “Adaptado de” Santos (2013)

Figura 76 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 850°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803.



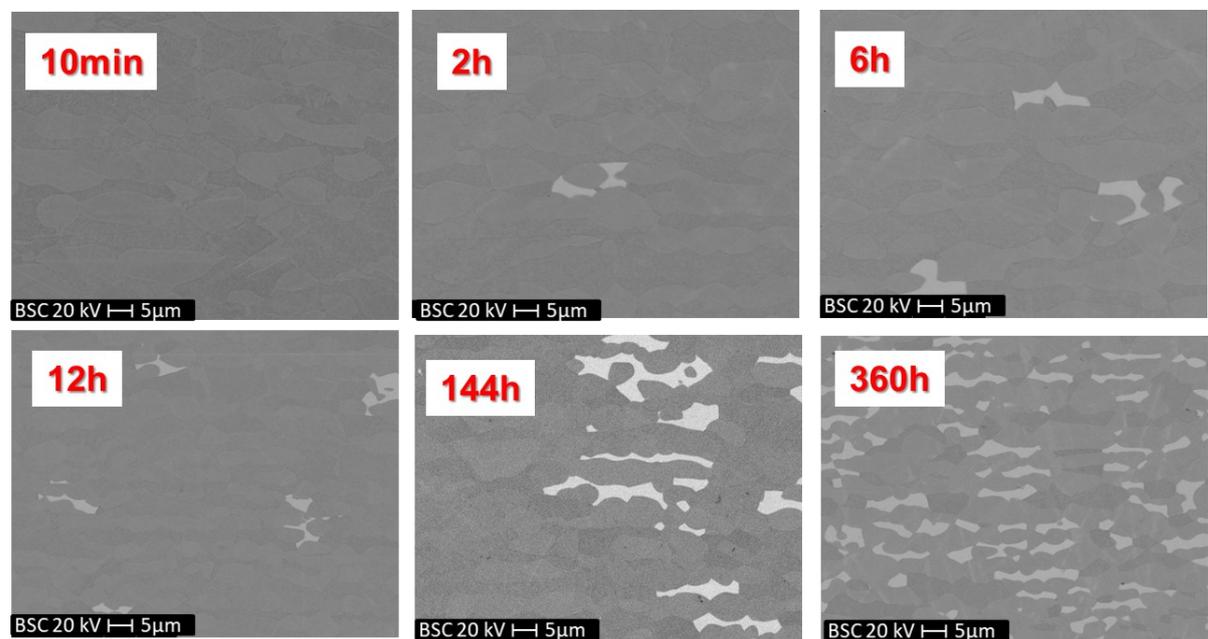
Fonte: Autor “Adaptado de” Santos (2013)

Figura 77 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 900°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803.



Fonte: Autor “Adaptado de” Santos (2013).

Figura 78 - Imagens de MEV-BSC para a temperatura de 950°C com diferentes tempos de envelhecimento para o aço UNS S31803

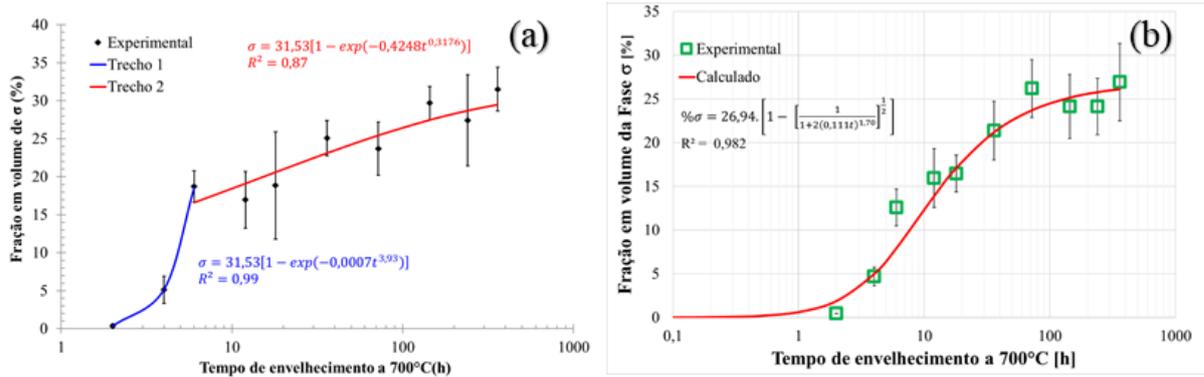


Fonte: Autor “Adaptado de” Santos (2013)

Dessa forma, nesse trabalho, mesmo considerando os desvios entre os métodos, utilizaremos os dados trabalhados pelo presente autor para exploração do uso do modelo de JMAK modificado aplicado ao estudo da cinética de formação de sigma.

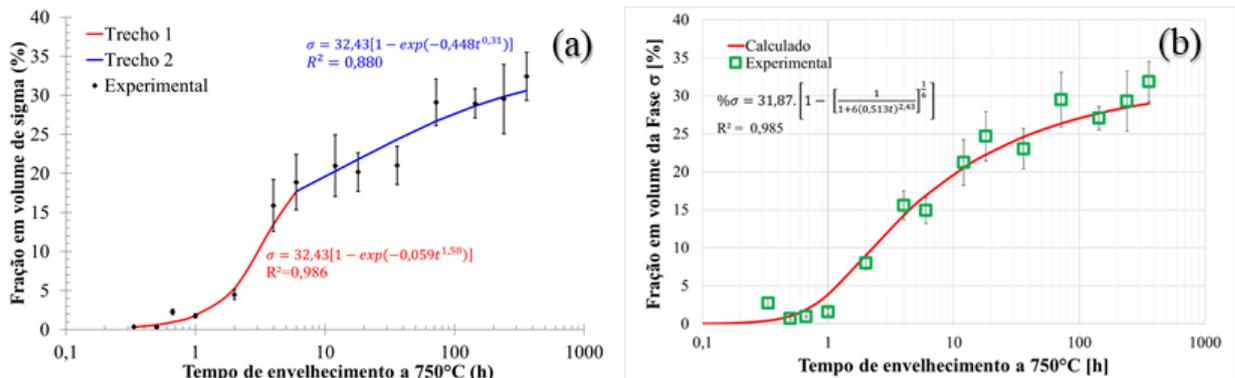
As evidências que justificam esta exploração podem ser vistas nas Figuras 79 a 84, que comparam as curvas cinéticas de transformação de fase apresentadas no trabalho de Santos (2013) e as construídas pelo presente autor. Pode-se avaliar que o modelo de JMAK modificado representa, de forma mais ajustada, a cinética de transformação de sigma possibilitando o ajuste dos dados com uma única curva, com boa aderência aos dados experimentais.

Figura 79 – Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 700°C.



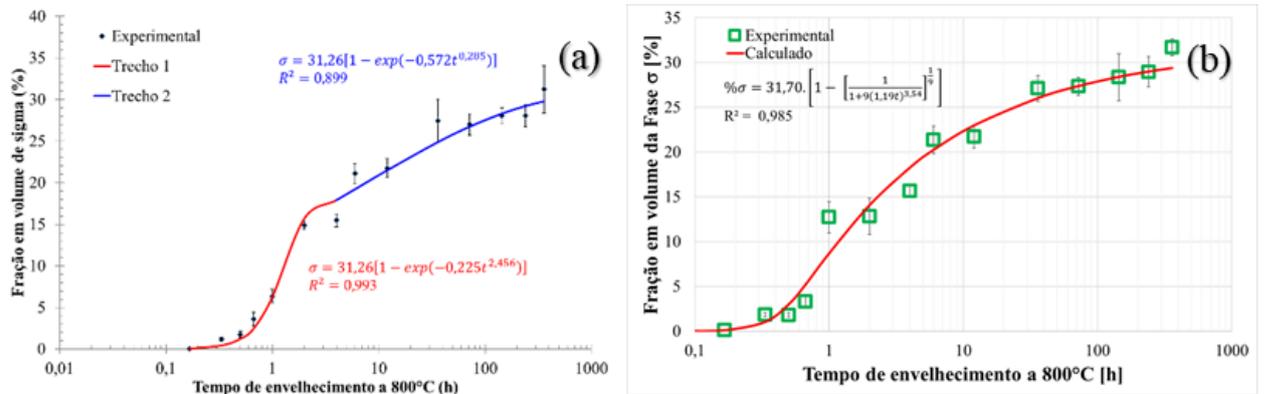
Fonte: Autor “adaptado de” Santos 2013

Figura 80 - Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 750°C.



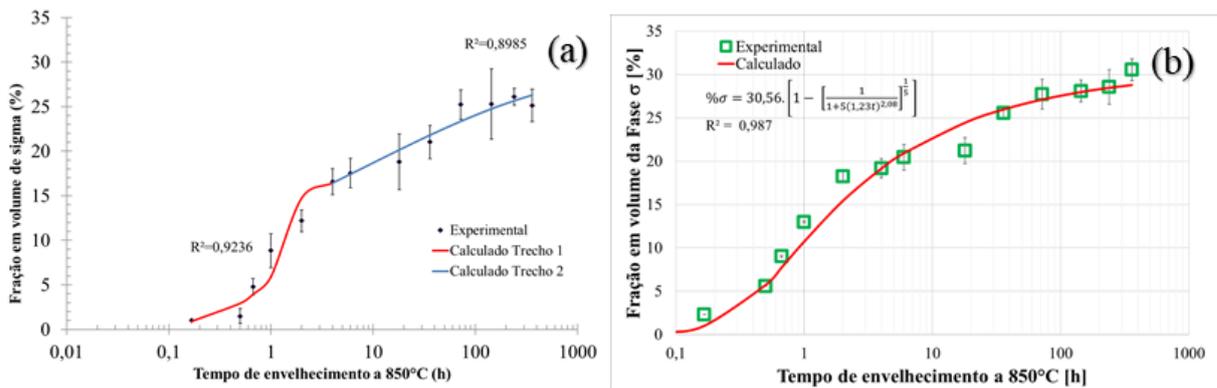
Fonte: Autor “adaptado de” Santos 2013

Figura 81 - Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 800°C.



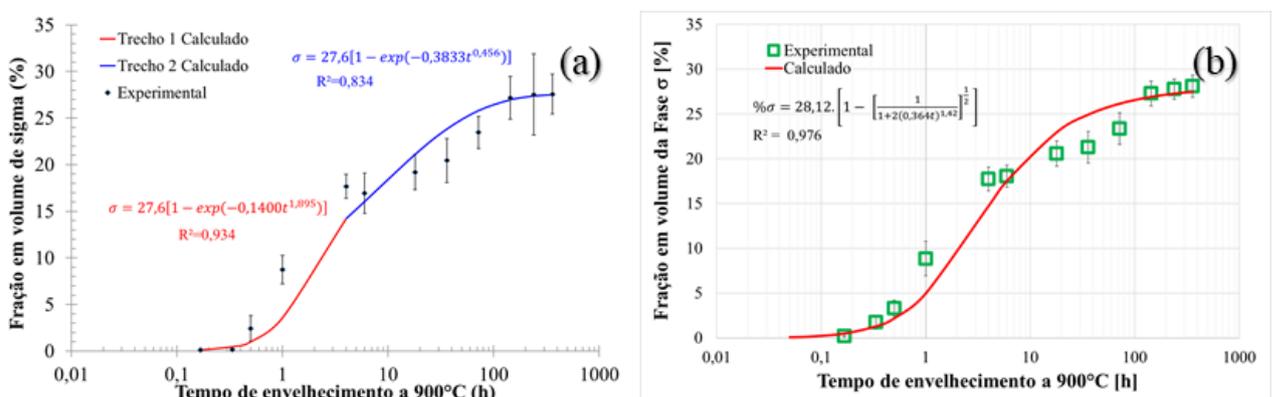
Fonte: Autor “adaptado de” Santos 2013

Figura 82 - Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 850°C.



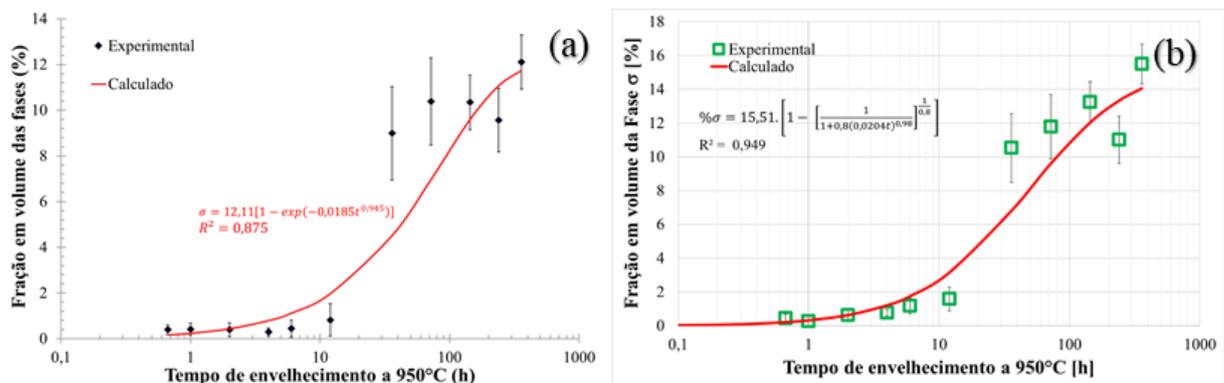
Fonte: Autor “adaptado de” Santos 2013

Figura 83 - Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 900°C.



Fonte: Autor “adaptado de” Santos 2013

Figura 84 - Comparação entre as curvas de cinética de transformação de fase (a) Santos (2013) e (b) presente autor, temperatura de 950°C.



Fonte: Autor “adaptado de” Santos 2013

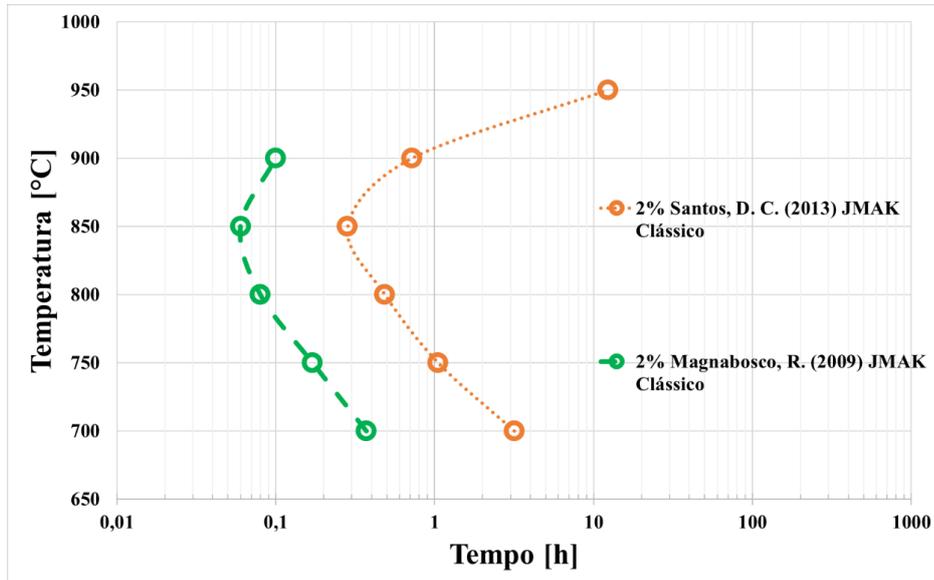
Ao avaliar as curvas TTP, construídas a partir dos dados originais de Magnabosco (2009) e Santos (2013), fica notória a máxima cinética de formação de fase sigma que ocorre em 850°C para ambos os autores, como pode ser visto na Figura 85. No entanto, para os dados de Magnabosco (2009) as transformações de fase intermetálica ocorrem mais rapidamente, em relação aos dados de Santos (2013).

De acordo com Nilsson (1992), a cinética de formação de sigma sofre influência da temperatura de solubilização. Maiores temperaturas de solubilização, favorecem maior fração volumétrica de ferrita e, como consequência, existe uma redução da quantidade de interfaces ferrita/austenita, que são regiões preferenciais para nucleação heterogênea de sigma, havendo assim um atraso na sua cinética.

A literatura aponta também que em sendo menor a temperatura de solubilização, menor será a fração de ferrita disponível no sistema. Como existe uma partição preferencial dos elementos cromo e molibdênio para a fase ferrita, ocorre então, um maior potencial para a nucleação e um aumento da cinética de transformação (SANTOS e MAGNABOSCO, 2016; NILSSON, 1992).

Ao revisitar o trabalho de Magnabosco (2009), se encontra que a temperatura de solubilização utilizada foi de 1120°C, contudo, Santos (2013) fez uso de 1175°C para solubilizar suas amostras. Ao avaliar as micrografias presentes em cada um dos trabalhos, estima-se que Magnabosco (2009) trabalhou com uma microestrutura de partida mais refinada, com grãos menores e, portanto, maior quantidade de interfaces, justificando a maior taxa de transformação fase em seus dados (NILSSON, 1992).

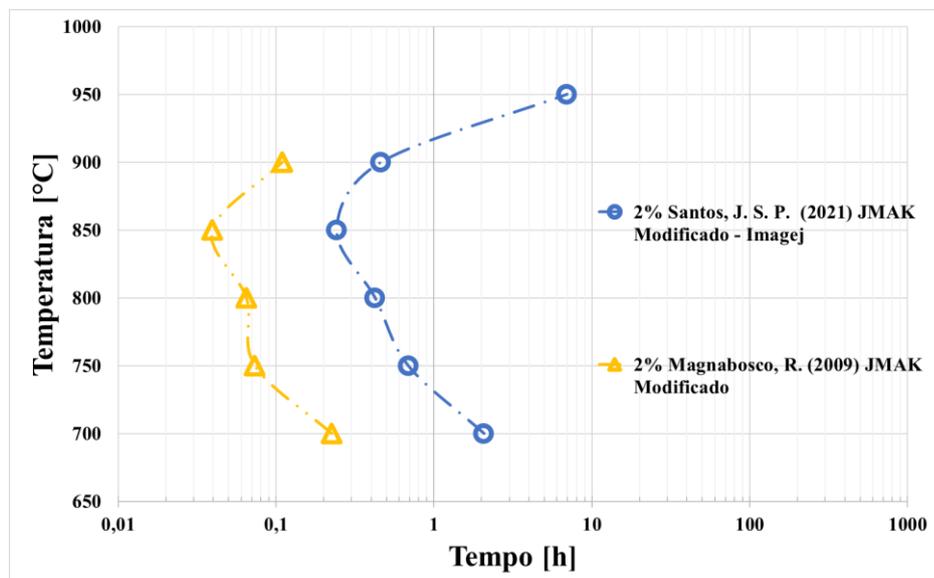
Figura 85 - Curva TTP, construída a partir dos dados originais de Magnabosco (2009) e Santos (2013)



Fonte: Autor “adaptado de” Magnabosco (2009) e Santos (2013).

Ao comparar as curvas TTP de Magnabosco (2009) ajustadas com o modelo de JMAK modificado e as curvas do presente autor, ambas para uma fração de 2% de sigma, se percebe uma dupla curva em formato de “C” ou dois “narizes” para ambos os resultados, como pode ser observado na Figura 86, mostrando para os dados de Magnabosco (2009) o mesmo comportamento observado no trabalho de Santos (2013).

Figura 86 - Curva TTP, construída a partir dos dados originais de Magnabosco (2009) ajustados com o JMAK modificado e a construída pelo presente autor

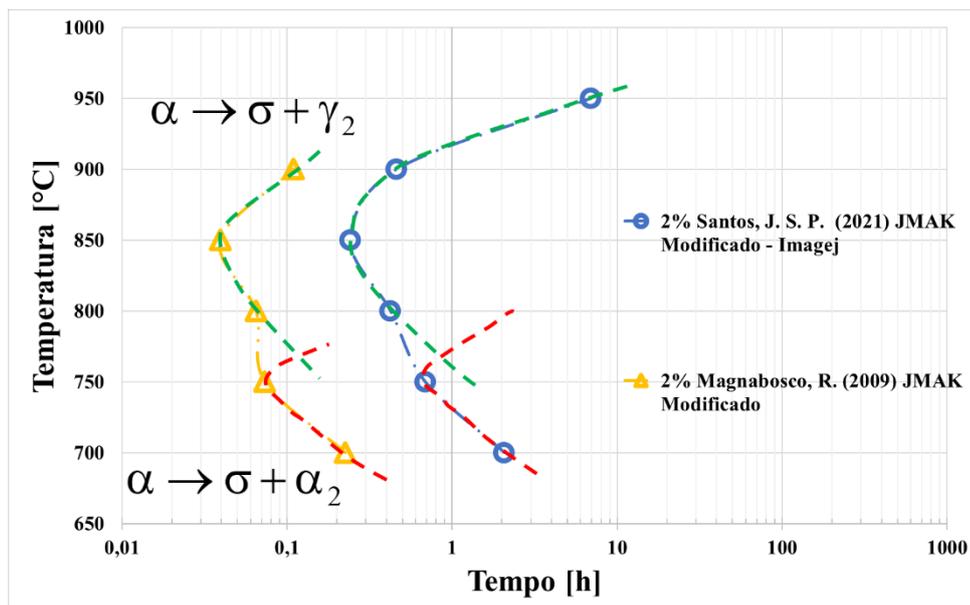


Fonte: Autor

A Figura 87, é apresentada de forma a facilitar a visualização da máxima cinética para cada uma das curvas em formato de “C” observadas. Existe então, um ponto de máxima cinética para a temperatura de 850°C e outro para 750°C, este mesmo fenômeno foi observado por Santos (2013), que atribuiu como causa para este comportamento, a possibilidade de haver dois mecanismos de formação de sigma.

De acordo com Santos (2013), entre 700°C e 750°C prevalece a formação de sigma via precipitação descontínua a partir da ferrita, mesmo havendo a possibilidade de decomposição eutetóide da ferrita para a temperatura de 750°C. Para o intervalo entre 800°C e 950°C, Santos (2013) aponta que ocorre a formação de sigma por decomposição eutetóide da ferrita. A mesma autora afirma que os dois narizes presentes no diagrama TTP, provavelmente estão sob o efeito de mecanismos de nucleação e crescimento diferentes, o que leva a mecanismos cinéticos distintos.

Figura 87 – Curva TTP esquemático mostrando a possibilidade de formação de sigma por precipitação descontínua a partir da ferrita e decomposição eutetóide da ferrita.



Fonte: Autor

No diagrama TTP apresentado por Magnabosco (2009) (Figura 20) com base nas premissas do modelo de JMAK clássico, se observa maior cinética de formação de sigma em 850°C. Entretanto, estes mesmos dados cedidos pelo autor e trabalhados a partir do modelo de JMAK modificado, se mostraram com um comportamento diferente, tendo dois pontos de máxima cinética.

Isto corrobora para a hipótese colocada por Starink (2001), Ferro, Fabrizi e Nilson (2017) e agora estudada pelo presente autor, de que o modelo de JMAK modificado é mais sensível a fenômenos complexos que ocorrem durante a transformação de fase, melhorando assim a previsibilidade dos dados experimentais em relação aos teóricos.

Mais uma vez, recorrendo a Tabela 11 para iniciar a análise, observa-se que Santos (2013) ao fazer a linearização dos seus dados com o JMAK clássico, verificou uma dupla inclinação para a estimativa dos parâmetros cinéticos “ $n$ ” e “ $k$ ”, exceto para a temperatura de 950°C. Isso também foi realizado por Elmer, Palmer e Specht (2007) (Figura 18).

O trabalho de Ferro, Fabrizi e Nilson (2017) é um dos poucos que comparam a equação de JMAK em sua forma clássica, com o modelo modificado. Como apresentado na revisão bibliográfica, os autores mostram que, ao tentar ajustar os valores fração volumétrica de sigma em função do tempo ao modelo de JMAK clássico linearizado, os dados não se apresentam como o esperado na literatura. Entretanto, neste mesmo trabalho, os autores mostram que os dados de fração em volume de sigma em função do tempo, tornam-se muito mais ajustados ao fazer uso do modelo de JMAK modificado em sua forma linear, Equação (9), utilizando o fator “ $c$ ”.

No presente trabalho, utilizando o modelo de JMAK modificado, foi possível aproximar os dados experimentais linearizados por uma reta, obtendo um único valor de “ $n$ ” e “ $k$ ” para cada temperatura estudada (Figura 39). Isso só foi possível encontrando valores dos fatores de impacto “ $c$ ” que resultaram em curvas com coeficiente de correlação o mais próximo de 1 (um).

Baseada nos valores de “ $n$ ”, anteriormente apresentados na Tabela 4, e a relação entre os mecanismos de formação de sigma discutidos por Santos (2013), foi proposta a Tabela 12. Essa tabela visa, a partir dos valores de  $n$  obtidos no presente trabalho, identificar os possíveis mecanismos de nucleação e crescimento para a fase sigma, com base na publicação de Christian (2002). Este mesmo autor, reporta que o modelo clássico mostra uma aproximação razoável, somente para os estágios iniciais de transformação, para crescimento linear e para o início do crescimento das partículas controlados por difusão, mas que estudos cinéticos para cada caso são necessários. Em contrapartida, o valor de “ $n$ ” também guarda relação com as formas das partículas formadas na nucleação.

Tabela 12 – Condições para nucleação e crescimento para as temperaturas de estudo segundo o modelo de JMAK.

Temperatura [°C]	n	Condição de Nucleação	Condição de Crescimento	Mecanismo principal de formação (Santos, 2013)
700	1,70	Nucleação após saturação em contornos de grão/pontos triplos	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com taxa de nucleação decrescente	Precipitação descontínua
750	2,43	Saturação de sítios de nucleação	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com taxa de nucleação constante/crescente	
800	3,54	Taxa de nucleação decrescente	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com taxa de nucleação crescente	Decomposição Eutetóide
850	2,08	Nucleação em ponto triplo após saturação	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões diminuição nas taxas de nucleação	
900	1,42	Taxa de Nucleação após saturação em contornos de grão/pontos triplos	Todas as formas crescendo a partir de pequenas dimensões, com taxa de nucleação nula/decrescente	
950	0,98	Nucleação em contorno de grão após saturação	Espessamento de placas grandes/crescimento de partículas com volume apreciável.	

Fonte: Autor

Os valores de  $n$  em função da temperatura de envelhecimento são apresentados na Figura 88. Esse comportamento mostra aumento no valor de  $n$ , cujo máximo ocorre para a temperatura de 800°C. Isso indica mudanças no mecanismo cinético em função da temperatura.

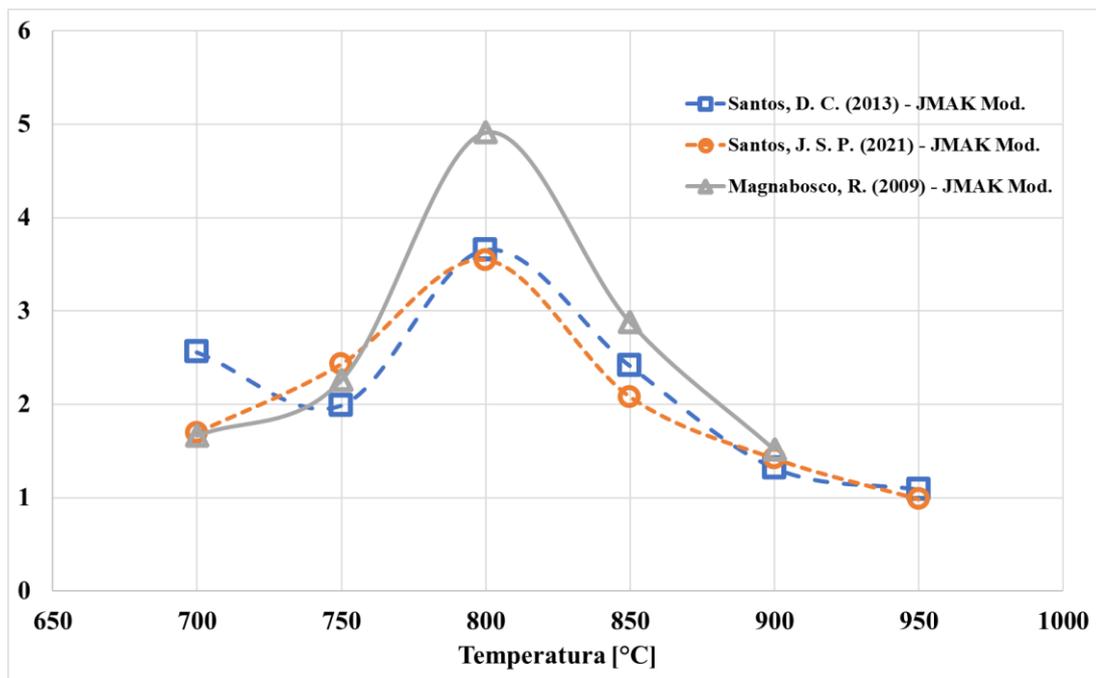
É importante salientar ao leitor que os valores de  $n$ , sugeridos por Christian (2002) e presentes na Tabela 4 da presente pesquisa, foram estimados com relação ao modelo de JMAK clássico, não podendo afirmar que os valores de  $n$  se aplicam da mesma forma ao modelo de JMAK modificado. O que o impossibilitou uma comparação direta, entre os valores de  $n$  logrados por Santos (2013) em sua pesquisa e os mensurados pelo presente autor.

Entretanto, com base nos artigos de Avrami (1940), tem-se o indicativo de que este parâmetro guarda relação com as teorias de nucleação e crescimento, durante a transformação de fase. O resultado da análise do expoente de Avramami “ $n$ ”, considerando que esse parâmetro também seja o mesmo para o modelo de JMAK modificado, mostra que para as temperaturas de 700°C e 750°C ocorre a nucleação após saturação dos sítios e crescimento das formas a partir de pequenas dimensões com taxa de nucleação variando entre decrescente e crescente. O valor

de  $n$  encontrado mostra que possivelmente ocorre o crescimento preferencial para uma direção na forma acicular (AVRAMI, 1940).

Nessas temperaturas, segundo Santos (2013) o mecanismo preponderante de nucleação, principalmente para os instantes iniciais, é a precipitação de sigma por nucleação e crescimento a partir da ferrita, formando-se preferencialmente nos contornos ferrita/ferrita, favorecida pela alta taxa de nucleação e baixa taxa de difusão. Isso causaria supersaturação local e a formação da fase sigma, bem como a formação de chi, que atuaria como sítios heterogêneos para a formação de sigma em tempos mais elevados de envelhecimento, além dos contornos de fase e pontos triplos da estrutura já saturados.

Figura 88 – Expoente de avrami, para a equação de JMAK modificado em função da temperatura

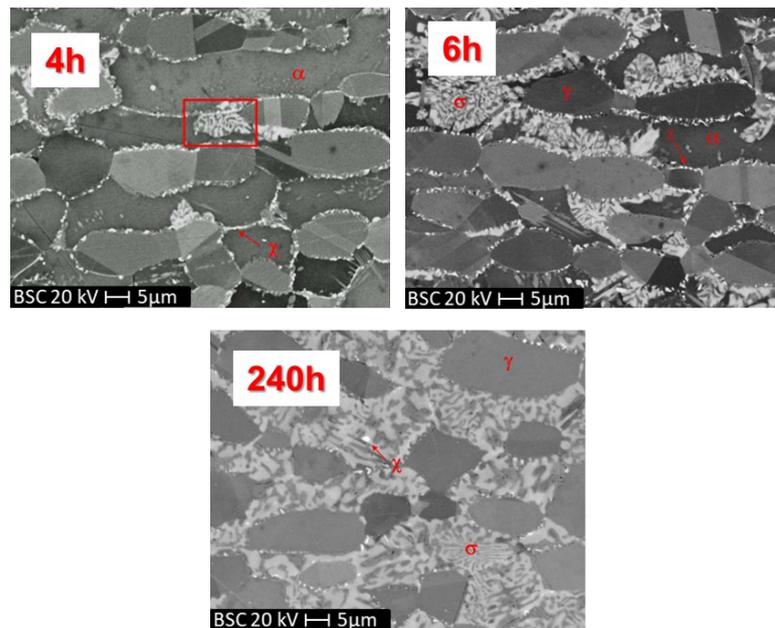


Fonte: Autor (2013)

As Figuras 89 e 90, apresentam a evolução microestrutural da fase sigma, concomitante com a presença da fase chi. Com algumas horas de envelhecimento, se percebe uma grande quantidade de pontos de nucleação na interface ferrita/austenita, tanto a fase sigma quanto a chi formam-se preferencialmente nos contornos ferrita/ferrita e interfaces ferrita/austenita. Com o aumento do tempo de envelhecimento, a fase sigma passa de uma estrutura de lamelas para uma morfologia mais maciça. A fase chi que antes se apresentava nas interfaces entre a ferrita/austenita agora se mostra englobada pela fase sigma, a literatura aponta que quando

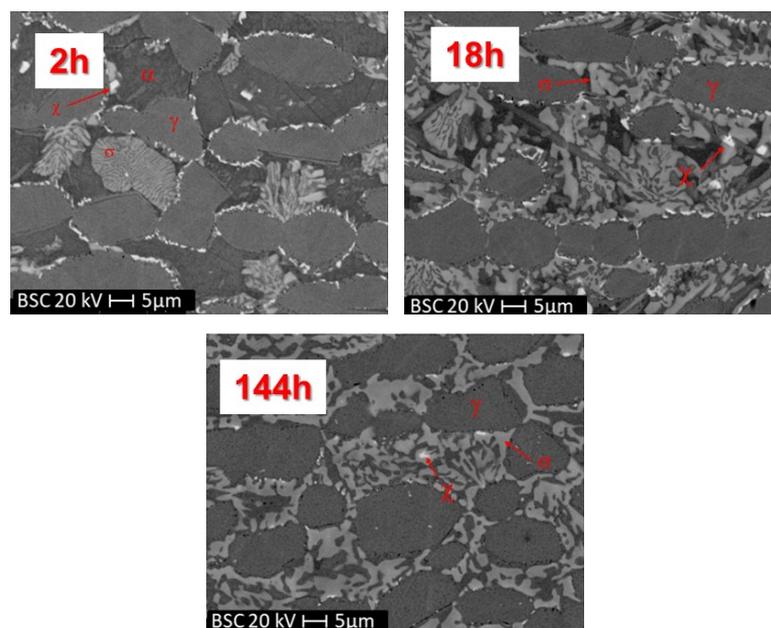
certas condições são satisfeitas, a fase chi pode vir a se transformar em sigma. Santos (2013) ainda complementa que, a partir de 6 horas de envelhecimento existe queda da fração de chi, sugerindo que esta fase pode não ser estável em longos períodos de envelhecimento

Figura 89 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita fase sigma e fase chi para a temperatura de 700°C com diferentes tempos de envelhecimento



Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Figura 90 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita, fase sigma e fase chi para a temperatura de 750°C com diferentes tempos de envelhecimento.

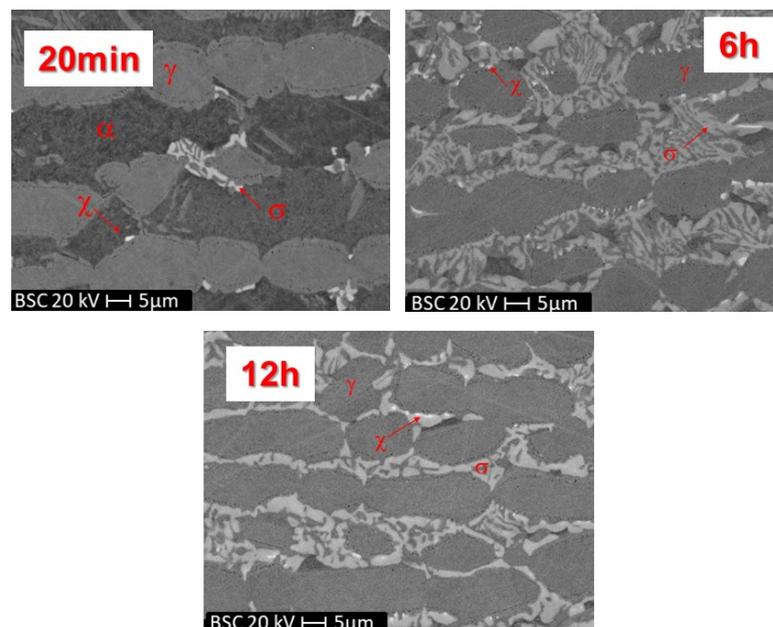


Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

A 800°C, o maior valor de “n” é observado. A partir dessa temperatura Santos (2013) reporta evidências da formação de sigma por meio da decomposição eutetóide da ferrita. Isso leva ainda a uma mudança microestrutural. O aumento desse valor sugere o crescimento em mais dimensões em relação aos mecanismos de 700°C e 750°C. Além disso, há tendência de redução da quantidade de núcleos formados, justificada pela redução das taxas de nucleação e facilidade de crescimento que ocorre em temperaturas elevadas.

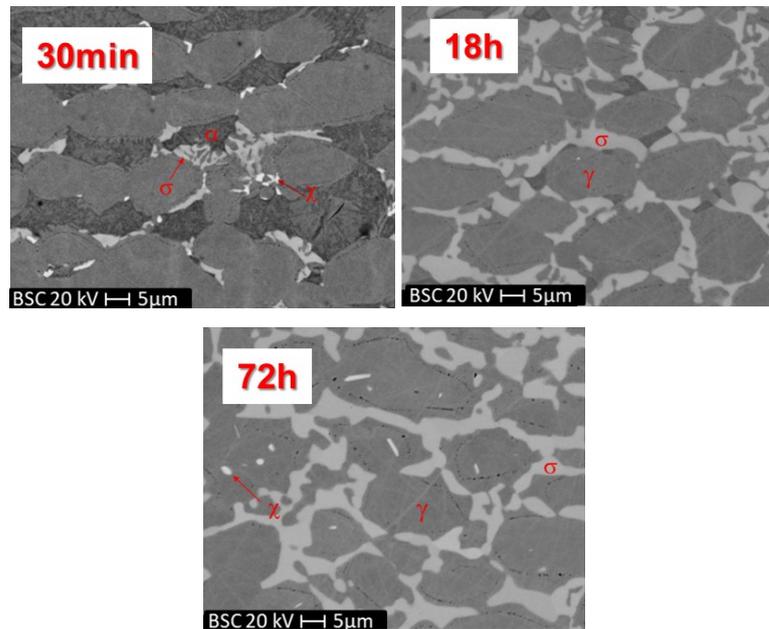
As micrografias selecionadas, apresentadas nas Figuras 91 e 92 em conjunto com uma interpretação da Tabela 12, corroboram para o entendimento do comportamento da fase sigma, que nos instantes iniciais tem um crescimento preferencial em direção a ferrita, rica em elementos que compõem a fase sigma, formando as lamelas observadas para o período de 2 horas de envelhecimento. Com o aumento do período de envelhecimento a fase sigma deixa de ser descontínua tornando-se mais maciça, sugerindo que o crescimento, antes em direções preferencias passou a ocorrer em todas as direções. As micrografias evidenciam ainda uma redução da quantidade de núcleos de sigma, conforme classificado na Tabela 12, para essas temperaturas ocorre uma taxa de nucleação nula, com crescimento de sigma em todas as direções justificando a morfologia maciça da fração de sigma.

Figura 91 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita, fase sigma e fase chi para a temperatura de 800°C com diferentes tempos de envelhecimento.



Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Figura 92 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita, fase sigma e fase chi para a temperatura de 850°C com diferentes tempos de envelhecimento.

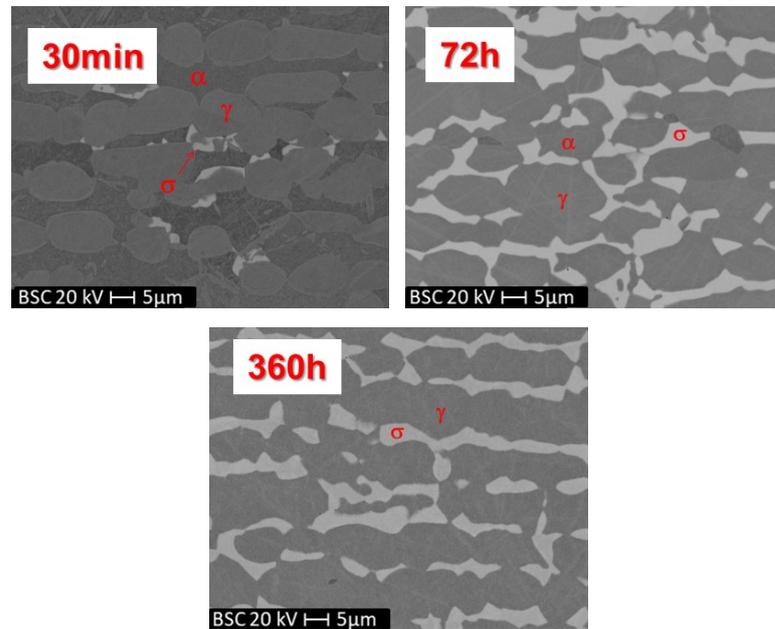


Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Para as temperaturas de 900°C e 950°C, se evidencia o espessamento de placas grandes, anteriormente observado por Santos (2013) e presentes no estudo metalográfico deste trabalho (apêndice II), mostrando morfologia maciça de sigma, além disso, a nucleação em contorno de grão também é evidente para essas temperaturas. No entanto, não se observa a formação de fase chi, e existe uma redução expressiva dos núcleos de sigma, como observado nas Figuras 93 e 94.

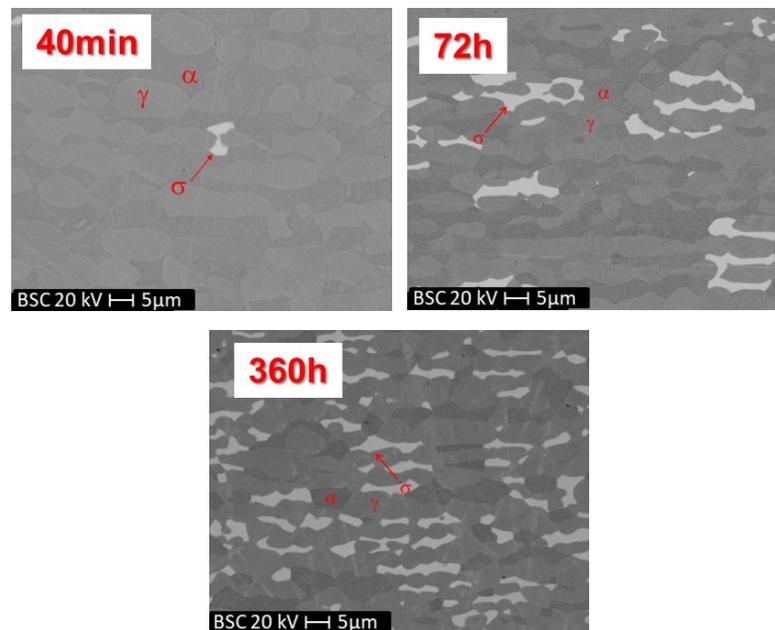
Isso demonstra que a utilização do novo modelo guarda relação com os mecanismos anteriormente apresentados.

Figura 93 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita e fase sigma para a temperatura de 900°C com diferentes tempos de envelhecimento



Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Figura 94 – Imagens de MEV-BSC, diferenciação entre a austenita, ferrita e fase sigma para a temperatura de 950°C com diferentes tempos de envelhecimento



Fonte: Autor “adaptado de” Santos (2013)

Santos (2013), sugere que a dupla inclinação encontrada em seu trabalho se refere à alteração dos mecanismos de transformação a partir de um dado período de envelhecimento. Elmer, Palmer e Specht (2007) e Ferro, Fabrizi e Nilson (2017) afirmam que a transformação da fase sigma, envolve fenômenos complexos, que podem não ser levados em consideração na equação de JMAK clássica. As diferenças apontadas entre os ajustes de JMAK, na sua forma mais conhecida, e o modelo com a associação do fator de impacto “c”, leva ao interesse em fazer uma assimilação do significado físico deste fator de impacto com uma maior previsibilidade dos dados experimentais em relação os teóricos.

Starink (2001), reporta em seu trabalho algumas condições pré-existentes para que a equação proposta por JMAK tenha a acurácia necessária para representar a cinética de precipitação de fase. Segundo o autor, uma análise dessas influências correlacionando-as com o tipo de transformação de fase estudada, pode ajudar na compreensão do fator de impacto para a transformação da fase sigma. Além disso, os trabalhos que utilizam o modelo modificado para a cinética de transformação de sigma, não discutem se o parâmetro “c” guarda relação com os mecanismos de formação de sigma.

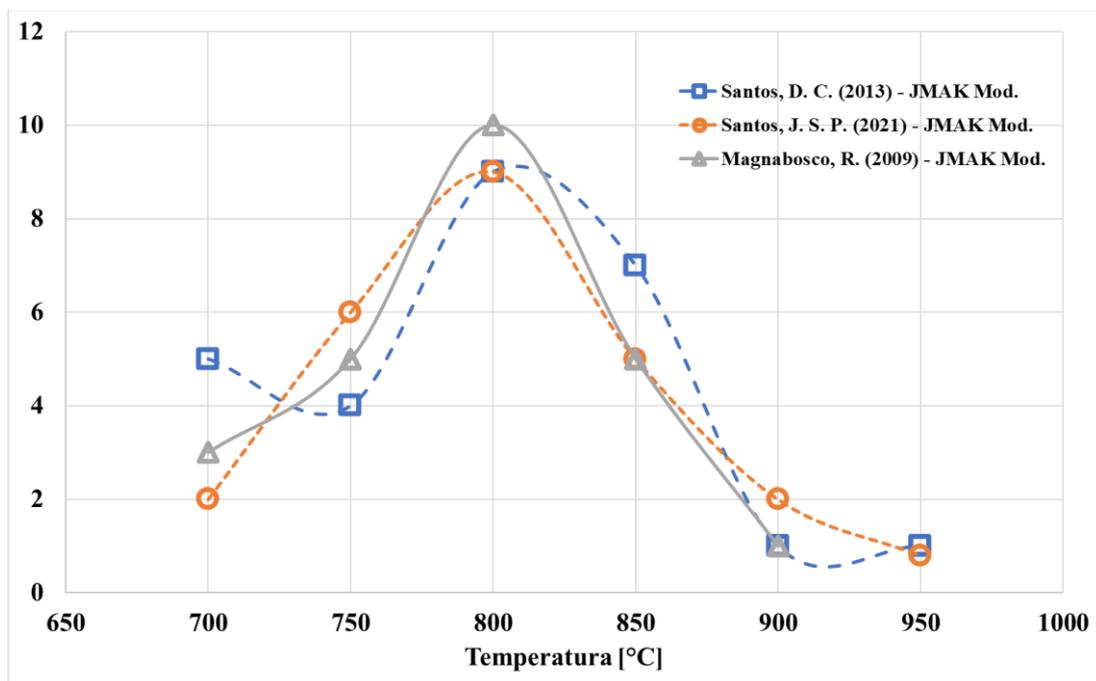
Os aspectos que podem influenciar a cinética de formação de sigma no material estudado são destacados abaixo:

- a. Em um material bifásico, como os aços inoxidáveis duplex, composto por austenita e ferrita, a heterogeneidade característica da estrutura é um fator a ser considerado. Além disso, podem-se citar as partições de elementos de liga entre as fases que podem influenciar esse fator (SANTOS, 2013; MICHALSKA e SOZAŃSKA, 2005).
- b. As taxas de nucleação e crescimento variam ao longo do volume do material, sendo favorecidas pelo grande número de interfaces e pontos triplos, o que faria com que provavelmente houvesse variação, inclusive, dos valores de “k”.
- c. O efeito de Gibbs-Thomson pode ocasionar grandes efeitos na cinética geral de transformação de fase sigma e, segundo Starink (2001), pode influenciar os valores de “c”. A região preferencial para a formação de fase sigma é a interface ferrita/austenita, em um primeiro momento, a partir do consumo da ferrita. Com essa transformação, pode haver variação na contribuição da parcela correspondente à energia de interface, variando a energia livre total das fases e do processo de transformação.
- d. Por fim, quando ocorre a formação de sigma, há crescimento preferencial em direção a ferrita, com morfologia descontínua em temperaturas mais baixas, evoluindo para eutetóide divorciada em temperaturas mais elevadas. Durante o crescimento das fases,

pode haver bloqueio do movimento de interfaces. Segundo Starink (2010) esse bloqueio ocorre quando interfaces de movimento mais lento, bloqueiam interfaces de crescimento rápido, principalmente em seus estados finais de transformação.

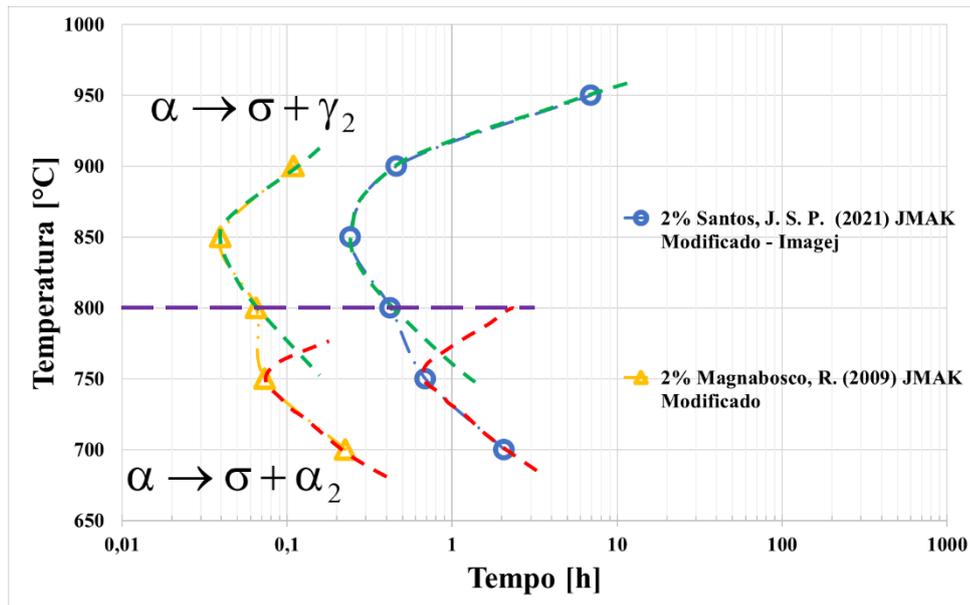
Na Figura 95 é apresentada a variação do fator de impacto “c” em função da temperatura, onde novamente se evidencia os maiores valores para a temperatura de 800°C. Sendo está a temperatura em que ocorre a intersecção entre os dois narizes presentes no diagrama TTP do presente autor (Figura 96), isto contribui para a hipótese de que o fator “c” é sensível aos mecanismos de transformação, no caso do sistema estudado, este pico atingido indicaria a temperatura em que ocorre mudança de mecanismo de precipitação descontínua para decomposição eutetóide ferrita.

Figura 95 – Fator de impacto em função da temperatura



Fonte: Autor (2013)

Figura 96 – Curva TTP mostrando a temperatura de intersecção entre dois mecanismos distintos de formação de sigma.



Fonte: Autor

Contudo, recorrendo as afirmações de Starink (2001) e os mecanismos propostos por Santos (2013), que indicam a possibilidade de dois mecanismos de formação distintos que ocorrerem simultaneamente para essa temperatura, a influência na cinética, principalmente devido ao bloqueio de interfaces criadas, causado por crescimento anisotrópico das fases, levaria a redução na cinética de formação de sigma. Além disso, a partir dessa temperatura o coalescimento das fases formadas, principalmente em tempos mais elevados de envelhecimento é observado. Se acredita que uma alta densidade de pequenos precipitados tende a coalescer em uma baixa densidade de partículas maiores com menor área de interface. Com o aumento no tamanho dos precipitados, há diminuição da curvatura local entre o precipitado e a matriz, aumentando a concentração de soluto na matriz, onde os precipitados ainda são pequenos, favorecendo a difusão de soluto em direção à partícula maior. Dessa forma, o efeito Gibbs Thomson citado por Starink (2001), passa a ser mais evidente a partir dessa temperatura e pode influenciar diretamente os valores de “c”.

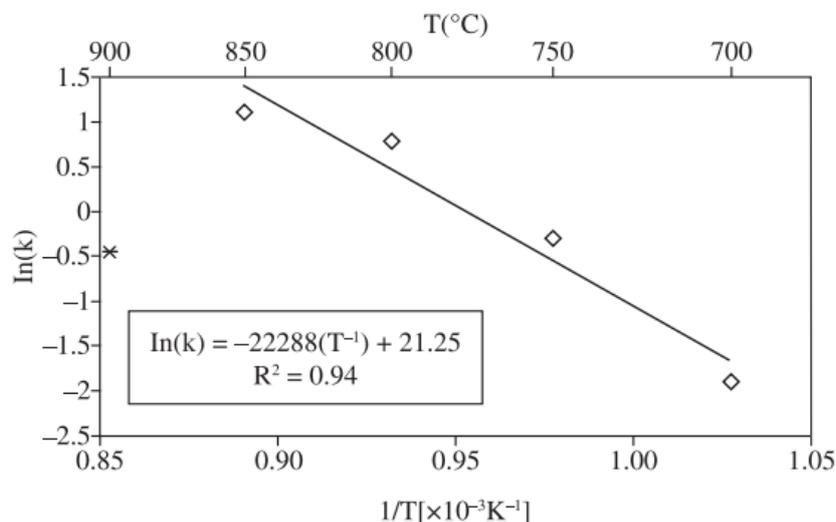
Para as temperaturas entre 850°C e 950°C, há a tendência de formação de menos núcleos de sigma, preferencialmente por decomposição eutetóide da ferrita, com morfologia tendendo de lamelar a divorciada. Dessa forma, o impacto na cinética em decorrência do crescimento anisotrópico seria menor, e a ocorrência do fenômeno de Gibbs Thomson ocorreria de maneira mais facilitada pelas altas taxas de difusão em temperaturas elevadas.

Então, neste trabalho há evidências de relação entre o fator “c” e os mecanismos de formação e cinética de sigma.

No presente trabalho, assim como nos trabalhos de Santos (2013) e Magnabosco (2009), foi realizada a tentativa de estimar a energia de ativação para formação da fase sigma, comparando o resultado dos três autores, os resultados podem ser visualizados nas Figuras 97 a 99.

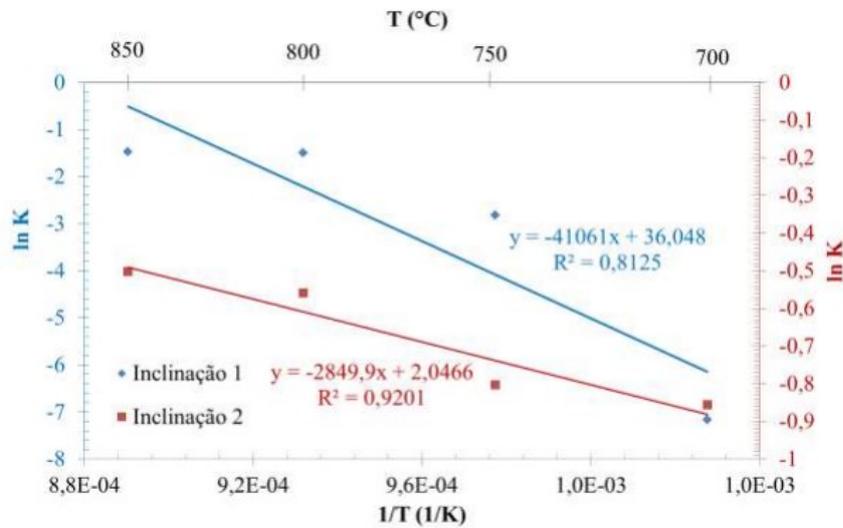
Os resultados de Magnabosco (2009) que fez uso da equação de JMAK em sua forma clássica, se observa o ajuste dos dados de  $\ln(k)$  em função do inverso da temperatura, por uma única reta, para cada uma das temperaturas estudadas (Figura 97). De maneira distinta Santos (2013), descreve o comportamento da energia de ativação em dois trechos (Figura 98), apontando que um trecho era respectivo a cinética de nucleação e outra a de crescimento. Santos (2013), completa como causa da existência de dois trechos de reta, presentes em sua estimativa de energia de ativação, a alteração do mecanismo preponderante para a formação de fase sigma, a partir de um dado período.

Figura 97 - Gráfico de  $\ln$  da constante de JMAK em função do inverso da temperatura para as temperaturas entre 700 e 850 °C



Fonte: Magnabosco (2009)

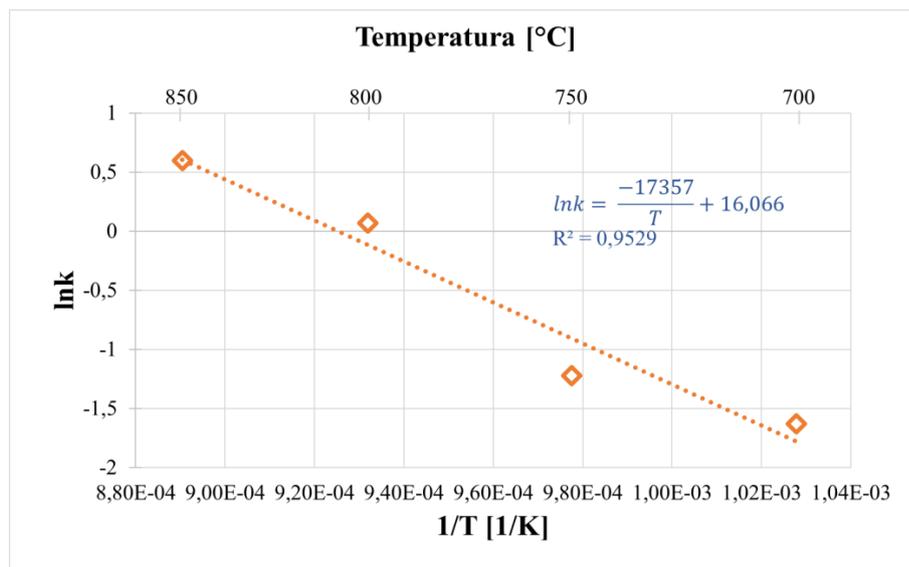
Figura 98 -Gráfico de ln da constante de JMAK em função do inverso da temperatura para as temperaturas entre 700 e 850 °C



Fonte: Santos (2013)

Os dados de Santos (2013) foram retrabalhados nesta pesquisa, sob as premissas do modelo de JMAK modificado. Ao aplicar o novo modelo foi possível ajustar os dados por uma única reta para as temperaturas entre 700 e 850°C. Os resultados seguem apresentados na Figura 99.

Figura 99 - Gráfico de ln da constante de JMAK modificado em função do inverso da temperatura para as temperaturas entre 700°C e 850 °C



Fonte: Autor (2013)

Ao mensurar a energia de ativação, Magnabosco (2009) estima um valor de 185 [KJ.mol<sup>-1</sup>], enquanto nesta pesquisa foi estimado 144 [KJ.mol<sup>-1</sup>], valor 22% menor. A fim de tornar o significado da energia de ativação mais palpável ao leitor, faz-se uma definição e deste conceito, bem como, uma correlação deste parâmetro com transformação de fase.

A energia de ativação pode ser entendida como a barreira energética, que deve ser vencida, para que ocorra a transformação de fase. Magnabosco (2009), com base no seu resultado, fez referência deste parâmetro com a energia necessária para a difusão do elemento cromo na ferrita, permitindo a nucleação e crescimento da fase sigma a partir da ferrita.

Santos (2013), com o intuito de dar um melhor significado físico a energia de ativação, fez a correlação de seus valores, visto que a autora encontrou dois trechos de reta em sua estimativa, com a energia necessária para a difusão no molibdênio na estrutura do material.

Analisando estimativas de energia de ativação, nenhum dos autores conseguiu ajustar a reta de energia de ativação para temperaturas maiores que 850°C. Comportamento similar foi observado para esse trabalho por meio do modelo de JMAK modificado, fornecendo um único valor para a energia de ativação, no intervalo entre 700 e 850°C. Este fato levanta a hipótese de que, talvez os modelos de JMAK clássico e modificado, não consigam descrever de forma razoável a energia para formação da fase sigma em temperaturas superiores a 850°C.

Baseado nos resultados apontados por Santos (2013) e os apresentados na presente pesquisa, existe o indicativo da ação de dois mecanismos de transformação em intervalos de temperaturas distintos. Levando em conta que existiriam dois mecanismos de transformação, ter-se-iam duas barreiras energéticas distintas para a formação de fase sigma em função das temperaturas de envelhecimento.

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho comparou a equação de JMAK em sua forma mais conhecida, com um modelo modificado, que correlaciona um expoente “c”, mais sensível a fenômenos complexos que ocorrem durante a transformação de fase. Para tanto, com base no tipo de transformação estudada, nas pré-condições discutidas por Starink (2001), dados de fração de fase intermetálica em função do tempo e análise metalográfica, foi feita correlação do significado físico deste parâmetro “c” com a cinética de precipitação de fases intermetálicas. Seguem apresentadas abaixo as principais conclusões encontradas neste trabalho.

- a. Após uma quantificação de fases intermetálicas um pouco mais acurada o software Image J© retorna dados com menores desvios em relação às mesmas medidas realizadas por meio do software Olympus Analysis, o que aprimora os ajustes realizados com o modelo de JMAK modificado.
- b. O uso do modelo de JMAK modificado permite melhor ajuste aos dados experimentais em relação ao modelo de JMAK tradicional que mostra a necessidade do uso em dois trechos para descrever a cinética de formação de sigma do aço UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C
- c. A partir dos dados experimentais das frações de fase sigma formada por envelhecimento entre 700°C e 950°C as máximas cinéticas de formação são observadas em 750°C e 850°C, provavelmente relacionados à precipitação descontínua e decomposição eutetóide da ferrita.
- d. O modelo de JMAK modificado mostra relação dos parâmetros cinéticos “n” e “k” aos mecanismos de formação de fase sigma, indicando uma transição de mecanismos ocorrendo na temperatura de 800°C.
- e. O significado físico do fator de impacto “c” provavelmente está relacionado aos fenômenos de nucleação e crescimento das fases no material. Dessa forma, qualquer evento que influencie esses fenômenos, e que não são considerados no modelo de JMAK tradicional, influenciam diretamente a cinética de formação de sigma.
- f. Foi possível estimar a energia de ativação para o intervalo de temperaturas entre 700°C e 850°C. Dessa forma, possivelmente o modelo de JMAK modificado estudado nesse trabalho, descreve de forma razoável a cinética de precipitação, entretanto, não possibilita uma estimativa da energia de ativação para temperaturas de formação acima de 850°C por meio de um único comportamento.

## REFERÊNCIAS

ALVAREZ-ARMAS. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 51-57, Jan 2008. ISSN <http://dx.doi.org/10.2174/2212797610801010051>.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change I. **Journal of Chemical Physics**, v. 7, p. 1103-1112, December 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, February 1940.

BADJI, R. et al. Effect of solution treatment on the precipitation kinetic of Sigma-phase in 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Science and Engineering A**, Villetaneuse, p. 447-454, February 2008.

BADJI, R. et al. Precipitation kinetics and mechanical behavior in a solution treated and aged dual phase stainless steel. **Materials Chemistry and Physics**, Villetaneuse, p. 664-672, August 2014.

BERGAMI, L. B.; CRETON, S. M. **CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 SUBMETIDO A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS**. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, p. 75. 2014.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 8ª. ed. [S.l.]: LTC, 2012.

CAMERINI, C. G. et al. The sigma phase in duplex stainless steel using ECT method. **Materials Science**, Switzerland, v. 721, p. 65-70, June 2012.

CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys**. Part I 2. ed. Oxford: Pergamon, 2002.

CRETON, S. M.; BERGAMI, L. B. **CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA E MICROESTRUTURAL DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 SUBMETIDO A DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS**. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, p. 75. 2017.

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38A, p. 464-475, March 2007.

FERREIRA, R. C. **ESTUDO DA FORMAÇÃO DA FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS - Foco nas ligas 317, 317L e 317LN**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, p. 72. 2009.

FERRO, P.; FABRIZI, A.; NILSON, J.-O. Intermetallic Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels: Considerations on the Use of Johnson-Mehl-Avrami-Kolgomorov Equation. **Research and Reports on Metals**, Vicenza, v. 1, April 2017.

GENEROSO, D. J.; DAMIN, K. V. S.; NETO, F. C. **Aços Inoxidáveis Duplex visão geral: uma breve visão**. Instituto Federal de Santa Catarina. [S.l.], p. 18. 2017.

GENEROSO, D. J.; SALVADOR DAMIN, K. V.; CAVILHA NETO, F. **Aços Inoxidáveis Duplex visão geral: uma breve visão**. Instituto Federal de Santa Catarina. [S.l.], p. 18. 2017.

GERZELY, R. D. P. **Evolução da fração volumétrica de ferrita durante a formação de fase sigma do aço SAF 2205**. Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo, p. 21. 2003.

HELKER, P. V. T. **Efeito da temperatura de tratamento térmico na corrosão localizada do aço inoxidável dúplex UNS S31803 avaliado por espectroscopia de impedância eletroquímica**. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, p. 75. 2015.

LEE, E.-S.; KIM, Y. G. A transformation Kinetic Model and Its Application to Cu-Zn-Al Shape Memory Alloys - I Isothermal Conditions. **Acta Metall. Mater.**, Cheongryang, v. 38, n. 9, p. 1669-1676, February 1990.

LOUREIRO, J. P. **CARACTERIZAÇÃO DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 PELA**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, p. 101. 2010.

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

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Morfologia de pite em aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido a 850°C e relação com microestrutura. **ABM**, São Paulo, 2003.

MAGNABOSCO, R.; MAGALHÃES, M. FORMAÇÃO DE FASE SIGMA APÓS RÁPIDO ENVELHECIMENTO ENTRE 700°C E 900°C DO AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 (SAF 2205). **Congresso Internacional Anual da ABM**, São Paulo, n. 59, p. 11, Julho 2004.

MAGNABOSCO, R.; ROMANA, R.; BORTOLLETO PASCHOAL, M. QUANTIFICAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS EM AÇO. **Tecnol. Metal. Mater. Miner**, São Paulo, v. 12, n. 4, p. 310-317, Outubro/Dezembro 2015.

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

MAGNABOSCO, R.; SANTOS, D. C. D. UTILIZAÇÃO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA ANÁLISQUANTITATIVA DE FASES DO AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 ENVELHECIDO A 850°C. **ABM (Associação Brasileira de Metalurgia)**, n. 66, Julho 2011. ISSN [https://www.researchgate.net/publication/289534170\\_UTILIZACAO\\_DE\\_MICROSCOPIA\\_ELETRONICA\\_DE\\_VARREDURA\\_NA\\_ANALISE\\_QUANTITATIVA\\_DE\\_FASES\\_DO\\_ACO\\_INOXIDAVEL\\_DUPLEX\\_UN\\_S31803\\_ENVELHECIDO\\_A\\_850C](https://www.researchgate.net/publication/289534170_UTILIZACAO_DE_MICROSCOPIA_ELETRONICA_DE_VARREDURA_NA_ANALISE_QUANTITATIVA_DE_FASES_DO_ACO_INOXIDAVEL_DUPLEX_UN_S31803_ENVELHECIDO_A_850C).

MARTINS, M. **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super dúplex ASTM A890 / A890M Grau 6A**. Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 260. 2006.

MICHALSKA, J.; SOZAŃSKA, . Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205. **Materials Characterization**, Katowice, p. 355-362, Outubro 2005.

MORAIS, L. D. C. **Simulação da Cinética de Formação de Fase Sigma Durante Envelhecimento Isotérmico de aço inoxidável dúplex**. Centro Universitário FEI. São Bernardo do Campo, p. 135. 2017.

NILSSON, J. O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. **Materials Science and Technology**, v. 9, p. 545-553, Julho 1993.

NILSSON, J.-O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, Sweden, v. 8, p. 685 - 699, August 1992.

NUNES, E. B. **PROPRIEDADES MECÂNICAS E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL NA SOLDAGEM DO AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 (SAF 2205)**. UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ. Fortaleza, p. 228. 2009.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. [S.l.]: Hemus, 2004.

PLAUT, R. L. et al. A short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures: Processing, Microestrutura, Properties and Performace. **Materials Research**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 4, p. 453-460, October 2007.

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

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. **Phase Transformations in Metals and Alloys**. 3. ed. [S.l.]: CRCpress, 2009.

RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Tranformação de Fase**. São Paulo: Artliber, 2007.

RITONI, E. **Efeito da Adição de Nitrogênio e da temperatura de solubilização nas propriedades mecânicas de aços inoxidáveis duplex fundidos**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, p. 118. 2010.

SANTOS, D. C. D. **ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SIGMA E SUA INFLUÊNCIA NO POTENCIAL DE PITE EM SOLUÇÃO DE 0,6M CLORETO DE SÓDIO DO AÇO UNS S31803 ENVELHECIDO A 850 E 950°C**. Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo, p. 205. 2010.

SANTOS, D. C. D. **Estudo das Transformações de Fase Isotérmicas do Aço UNS S31803 Envelhecido entre 700°C e 900°C**. Instituto Tecnológico de Aeronáutica ITA. São José dos Campos, p. 304. 2013.

SANTOS, D. C. D.; MAGNABOSCO, R. Kinetic Study to Predict Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steel. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A**, January 2016.

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

SHEWMON, P. G. **Transformations in Metals**. [S.l.]: Argonne National Library, 1930.

STARINK, M. J. On The Meaning of Impingement Parameter In Kinetic Equations For Nucleation and Growth Reactions. **Journal Of Materials Science**, v. 36, p. 4433-4441, Setembro 2001.

TOTTEN, G. E. **Steel Heat Treatment: metallurgy and technologies**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.

VIEIRA, P. **O poder da ação: faça sua vida saor do papel**. 33. ed. São Paulo: Editora Gente, 2015.

ZUCATO, I. et al. Caracterização Microestrutural das Transformações de Fase que Provocam Suscetibilidade à Corrosão Intergranular em um Aço Inoxidável Dúplex UNS S31803. **CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, São Paulo, n. 14, p. 12, 2000.

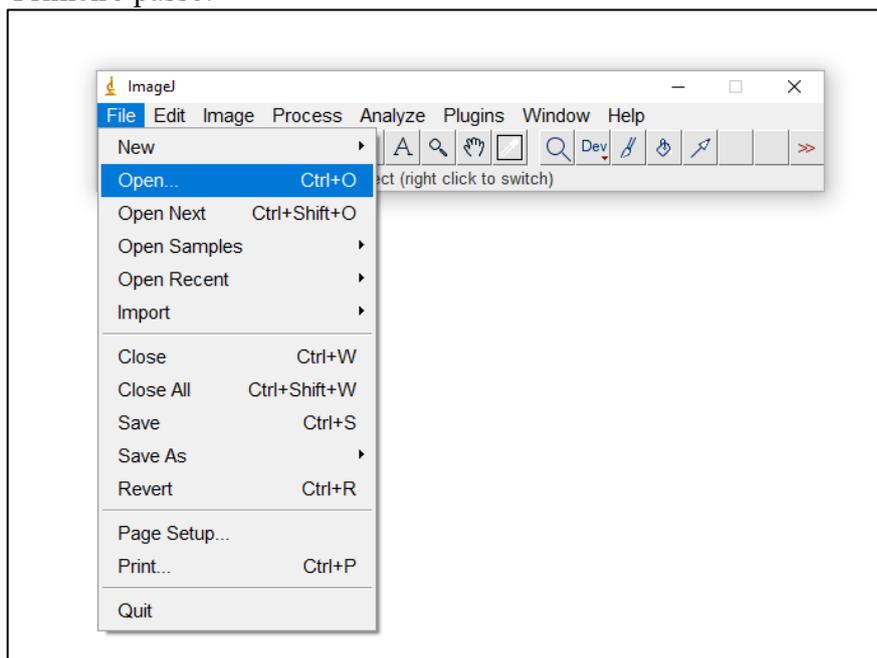
**APENDICE I – ANÁLISE DE IMAGENS UTILIZANDO O IMAGE J©**

O ImageJ®, que tem por algumas de suas vantagens ser um software de domínio público que pode ser usado em qualquer computador, desde que a plataforma Java® também esteja instalada, é um programa bastante útil para análise de imagens. Salienta-se que o ImageJ®, é um programa bastante intuitivo e de fácil manuseio, que conta com um site, criado e mantido pelo seu desenvolvedor a National Institutes of Health, onde pode-se encontrar atualizações, manual de usuário, entre outras ferramentas para possibilitar o uso do ImageJ®, em sua total capacidade.

A seguir é apresentado uma sequência de etapas, que foi a mesma empregada para as análises de imagem do presente trabalho aplicando o ImageJ®. É importante ressaltar que a forma apresentada não é única, ou seja, pode haver outras formas ou sequência de etapas diferentes para quantificação de fases.

No primeiro passo deve-se abrir a imagem indo na aba file > open (Figura 100).

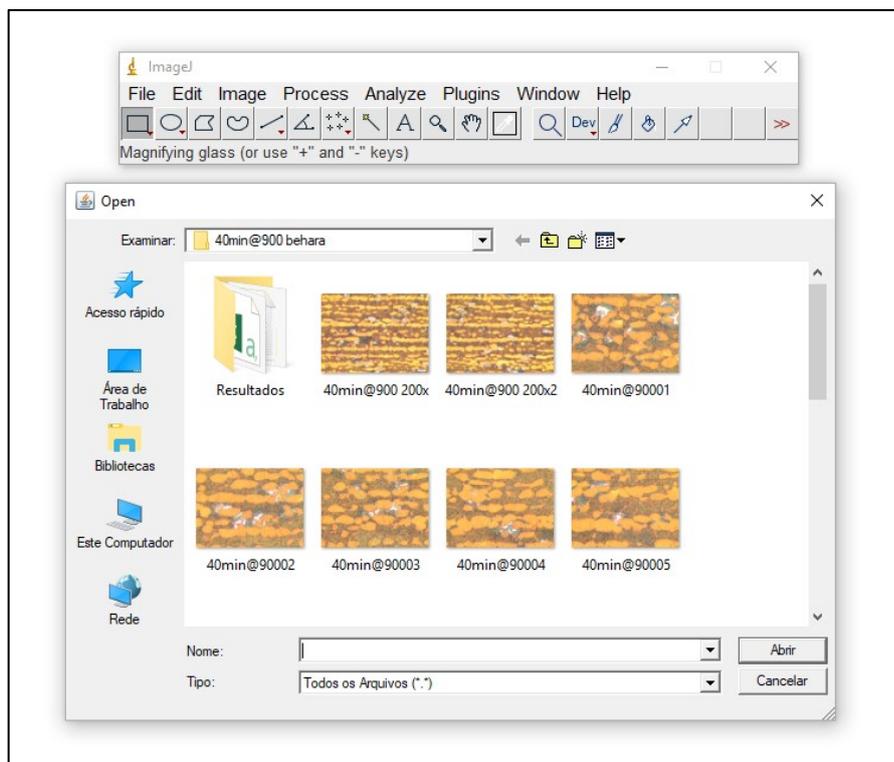
Figura 100 – Primeiro passo.



Fonte: Autor.

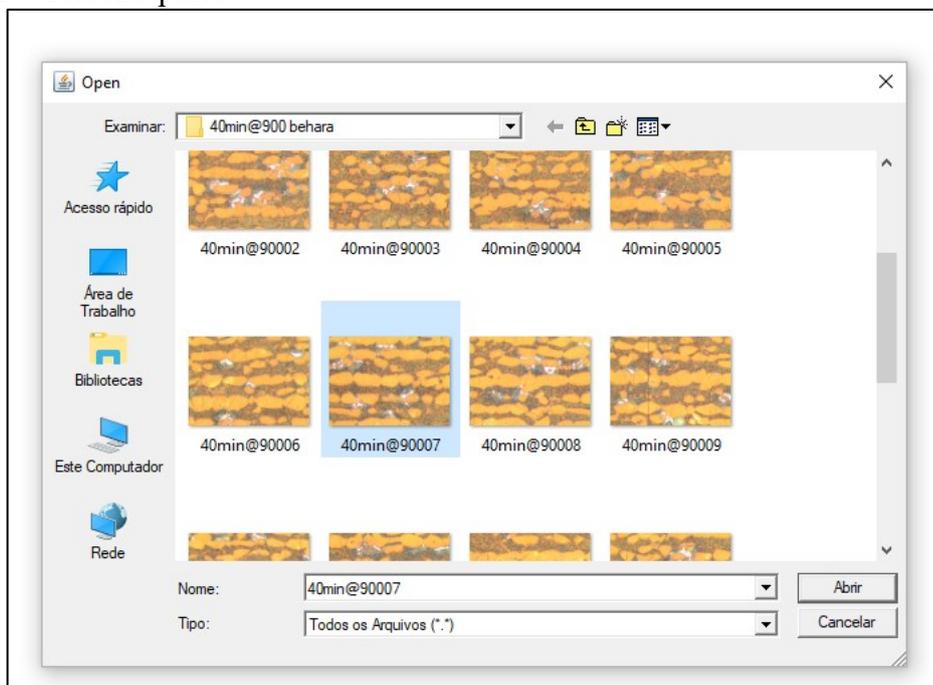
Após esse processo, deve-se escolher a pasta onde se encontra a imagem a ser analisada (Figura 101) e selecionar a imagem (Figura 102).

Figura 101 – Segundo passo.



Fonte: Autor.

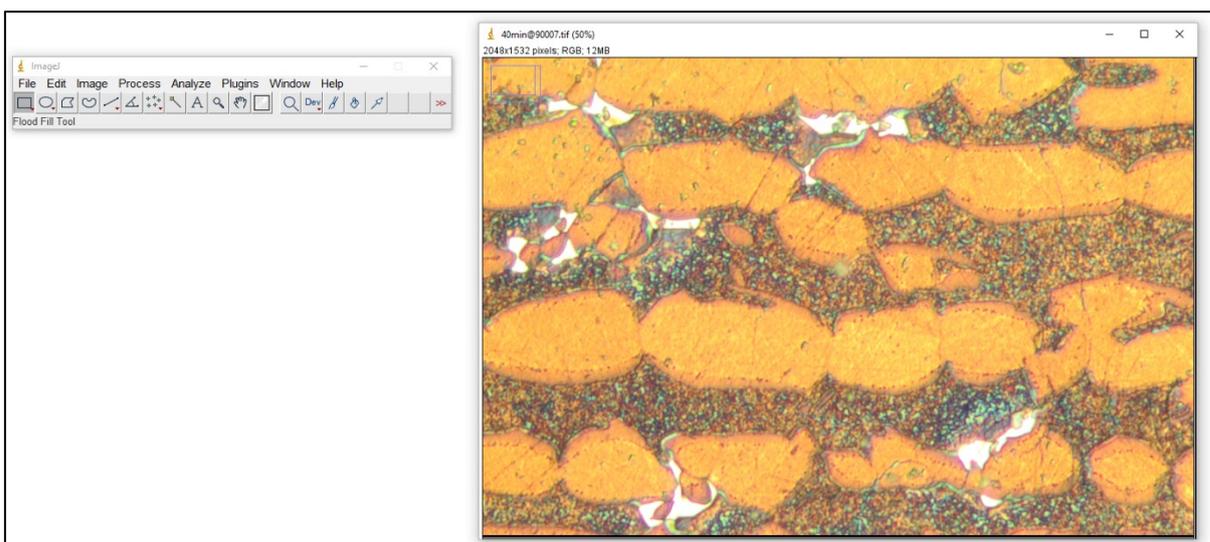
Figura 102 – Terceiro passo.



Fonte: Autor.

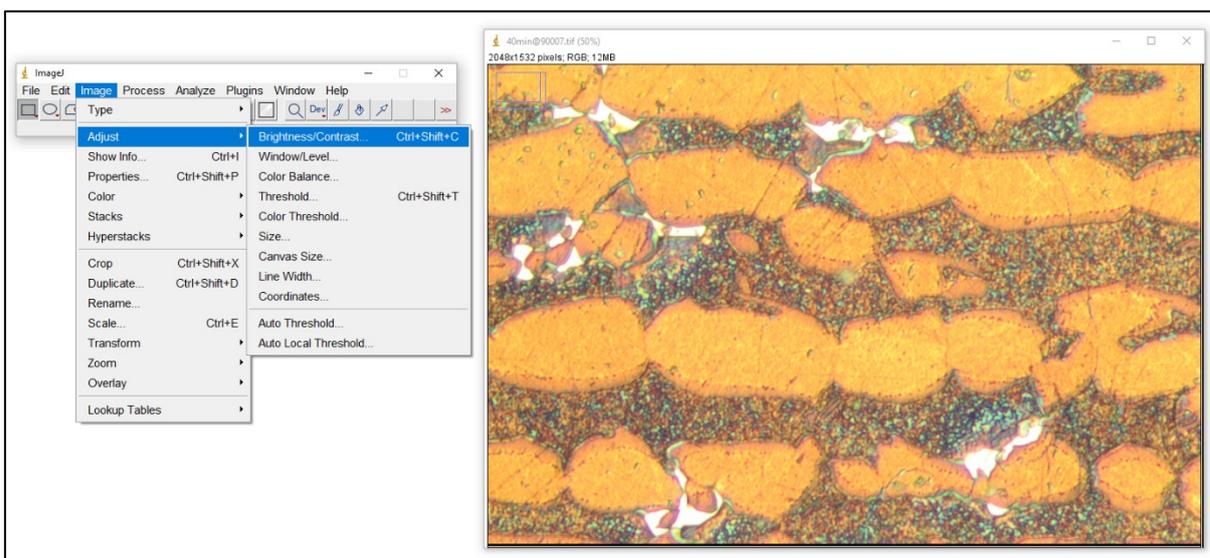
Com isso, a imagem selecionada é aberta (Figura 103) e então pode-se ir em na aba *Image > adjust > Brightness/Contrast* e ajustar o brilho e contraste da imagem (Figuras 104 e 105), após deve-se binarizar a imagem indo em *Image > Type > 8 bit* (Figura 106).

Figura 103 – Quarto passo.



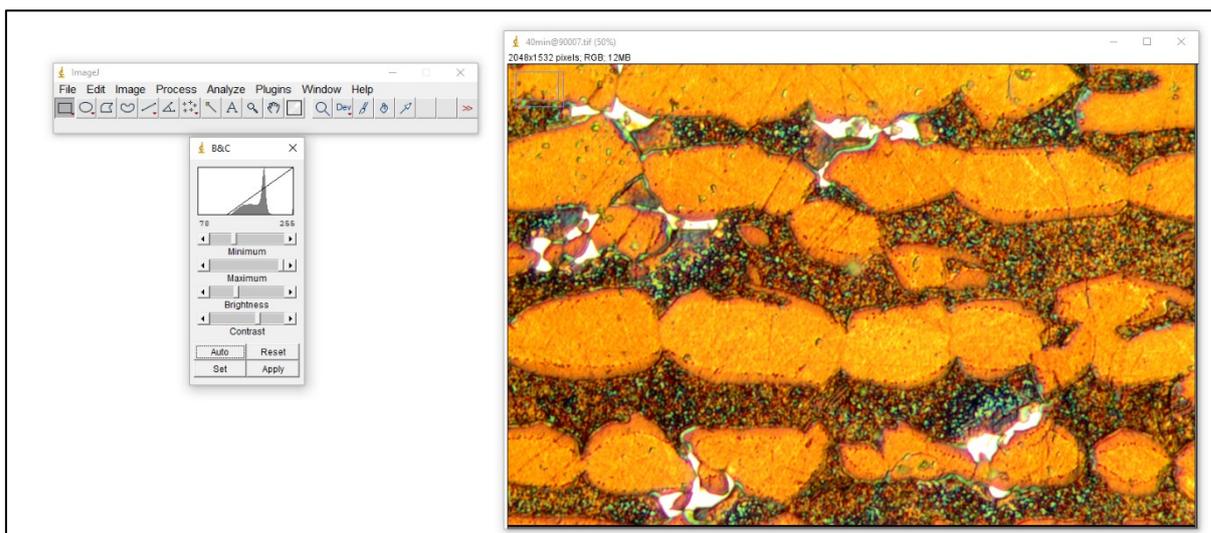
Fonte: Autor

Figura 104 – Quinto passo.



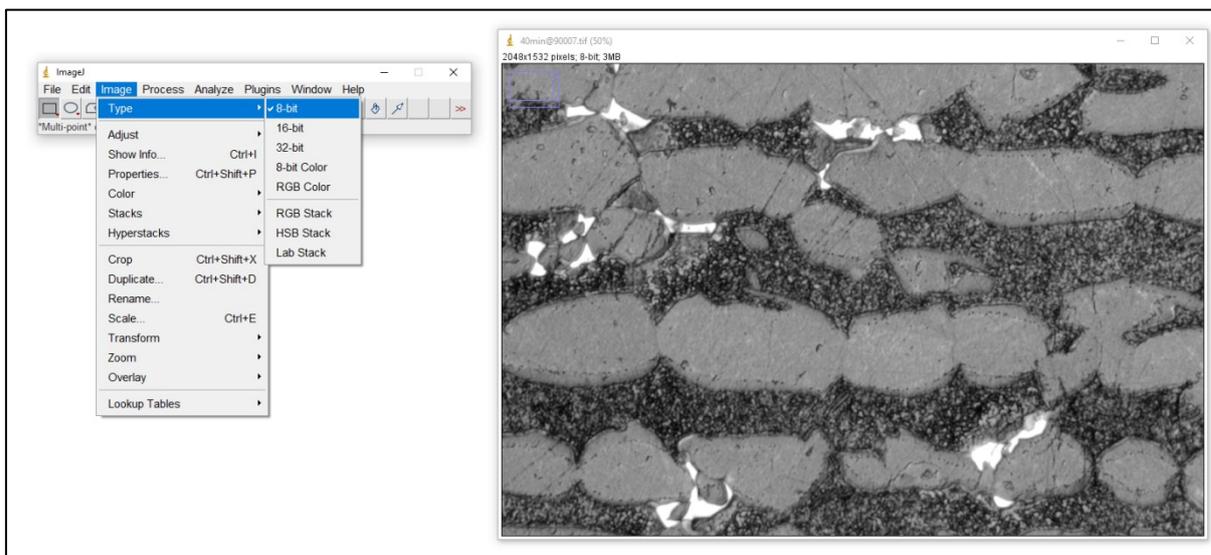
Fonte: Autor

Figura 105 – Sexto passo.



Fonte: Autor

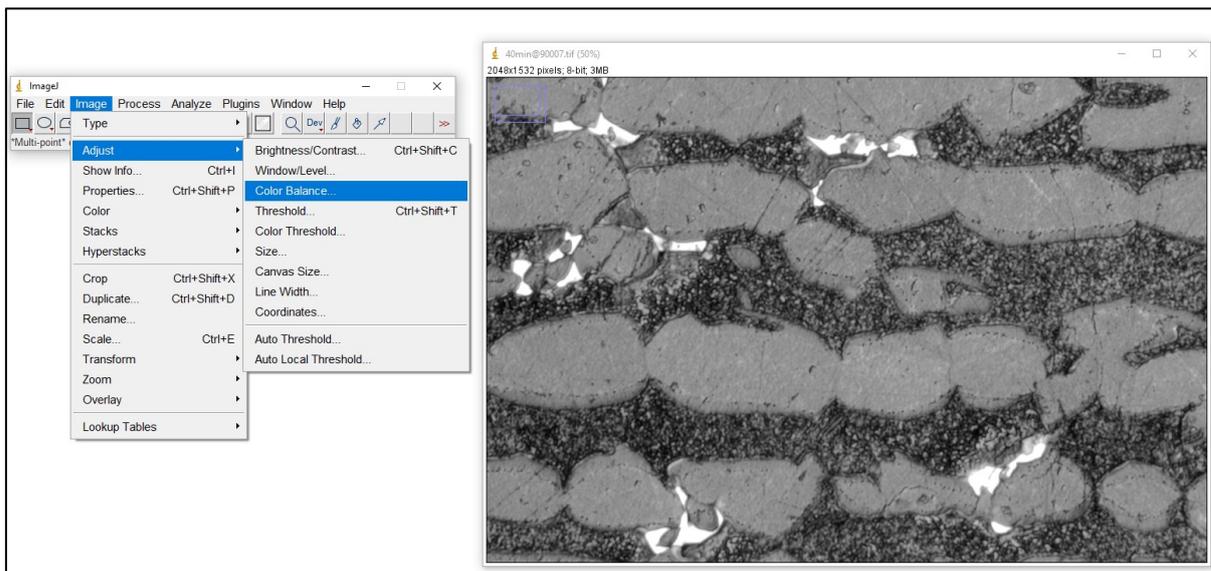
Figura 106 – Sétimo passo.



Fonte: Autor

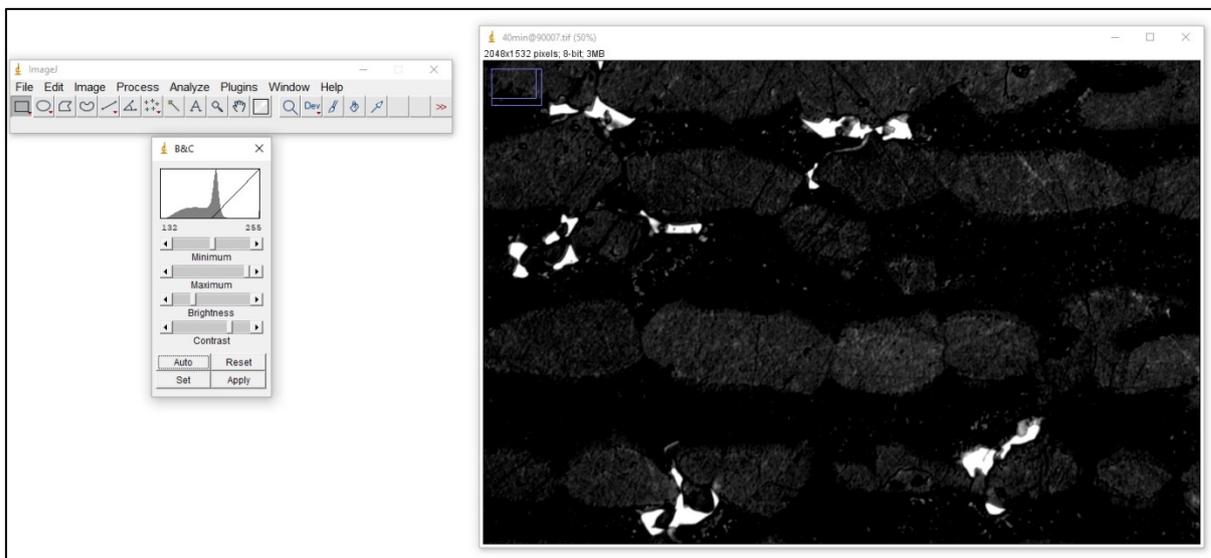
A imagem se torna uma sequência binária na escala de preto e branco, para uma quantificação ainda mais precisa pode-se ajustar a escala de cores diferenciando ainda mais a fase intermetálica e a matriz (Figuras 107 e 108) indo em *Image > Adjust > Color Balance*. A próxima etapa é estabelecer os limites (Figuras 109 e 110) *Image > Adjust > Threshold*.

Figura 107 – Oitavo passo.



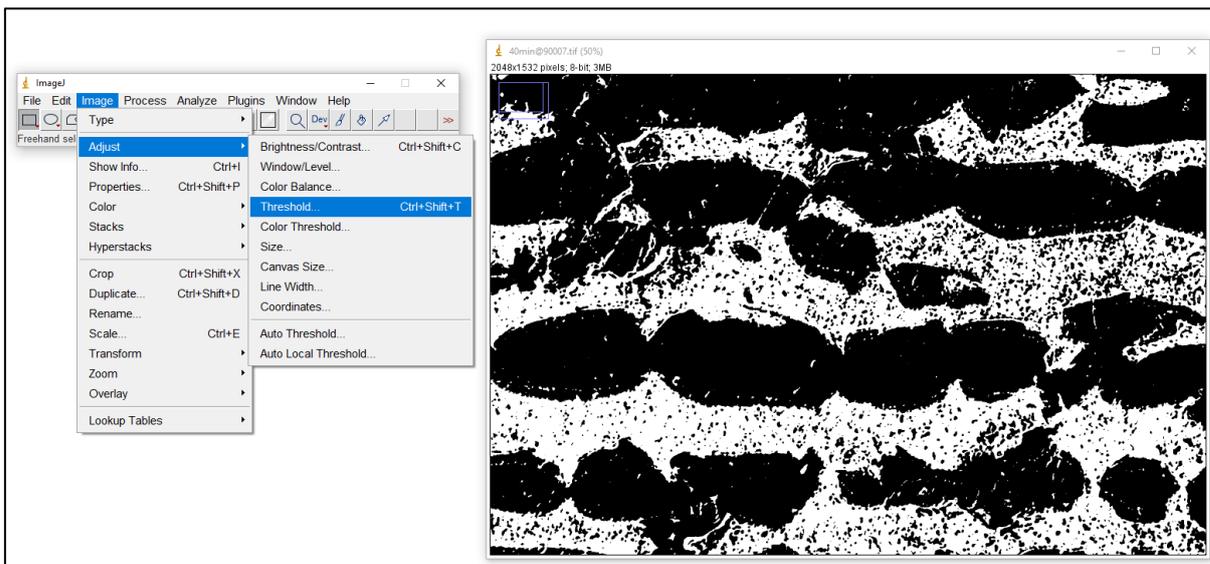
Fonte: Autor

Figura 108 – Nono passo.



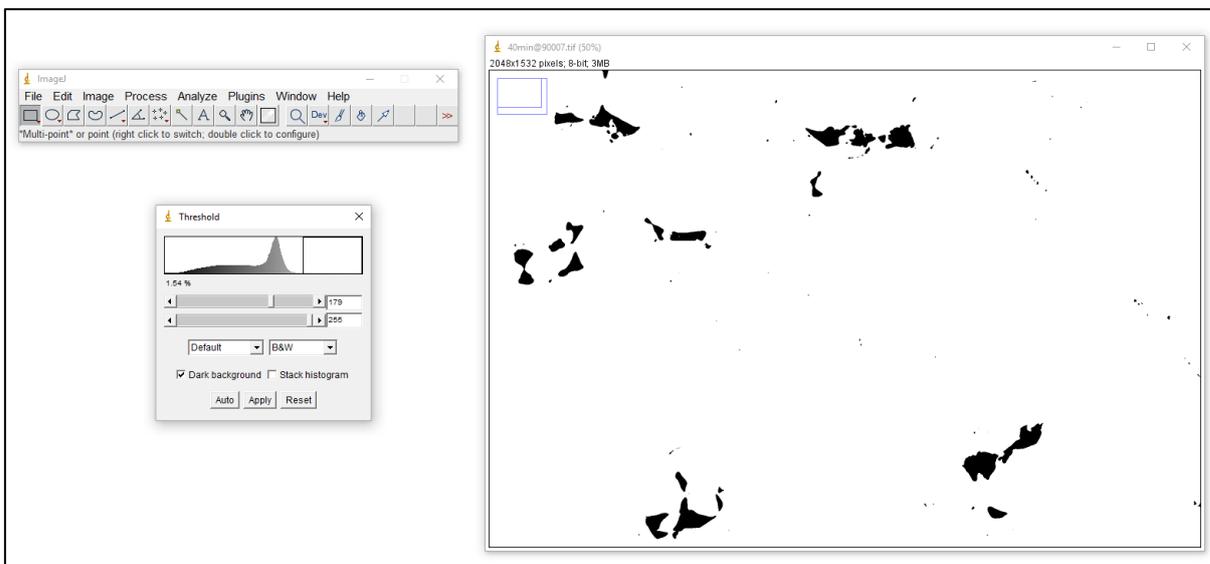
Fonte: Autor

Figura 109 – Décimo passo.



Fonte: Autor

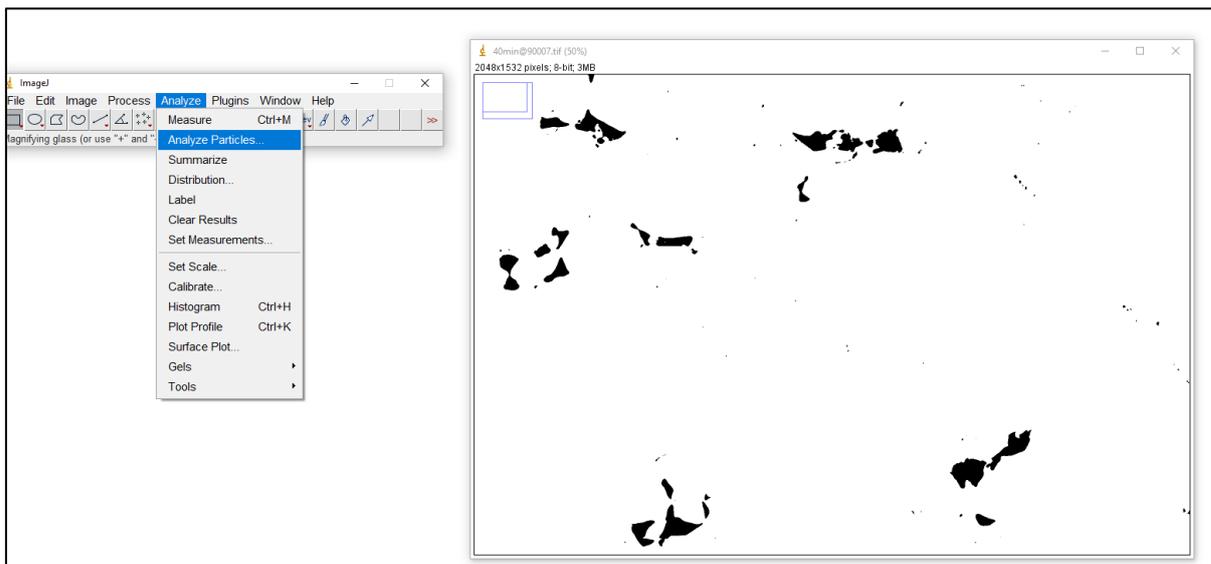
Figura 110 – Décimo primeiro passo.



Fonte: Autor

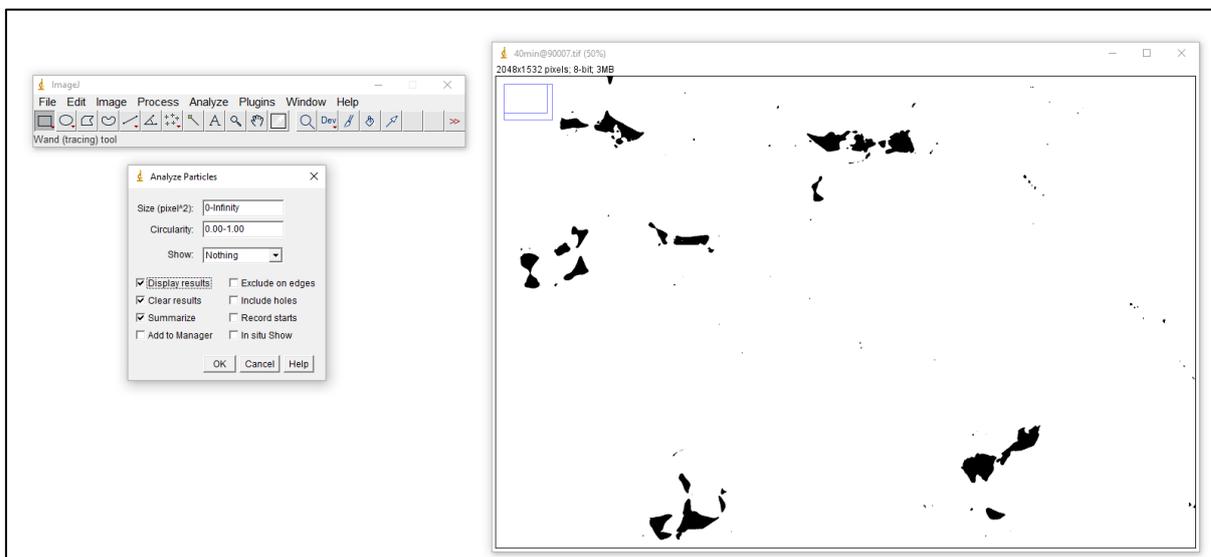
Com os limites definidos a imagem já pode ser quantificada indo em *Analyze > Analyze Particles* (Figura 111), ao clicar em *Analyze* uma aba é aberta (Figura 112) deve-se clicar em *OK* e o resultado da quantificação aparece na tela em *%Area* (Figura 113).

Figura 111 - Décimo segundo passo.



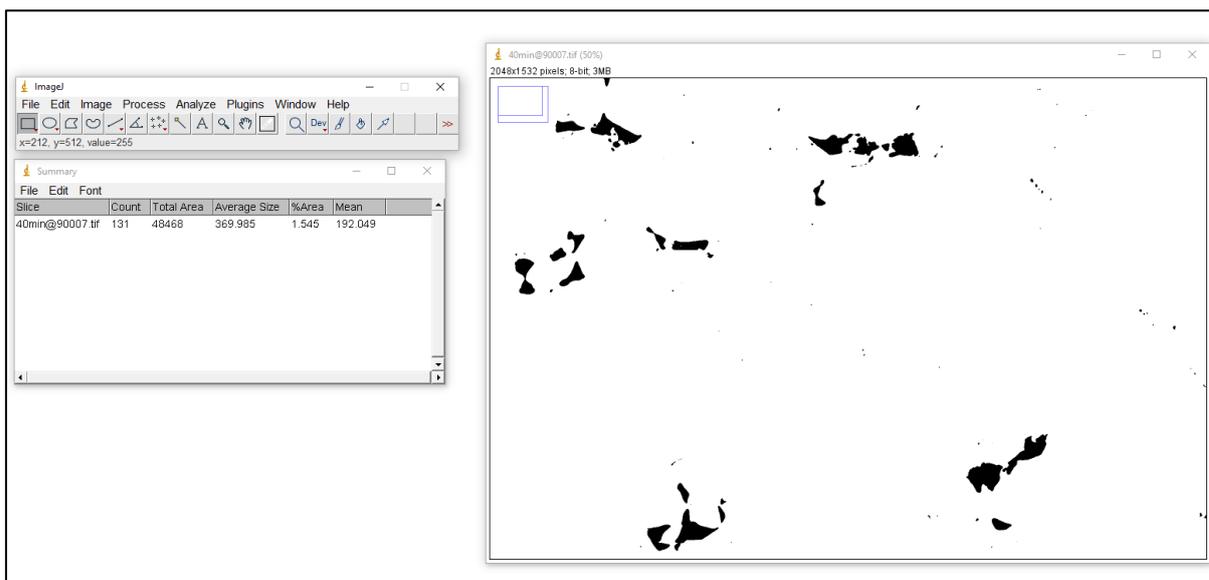
Fonte: Autor

Figura 112 - Décimo terceiro passo.



Fonte: Autor.

Figura 113 - Décimo quarto passo.



Fonte: Autor.

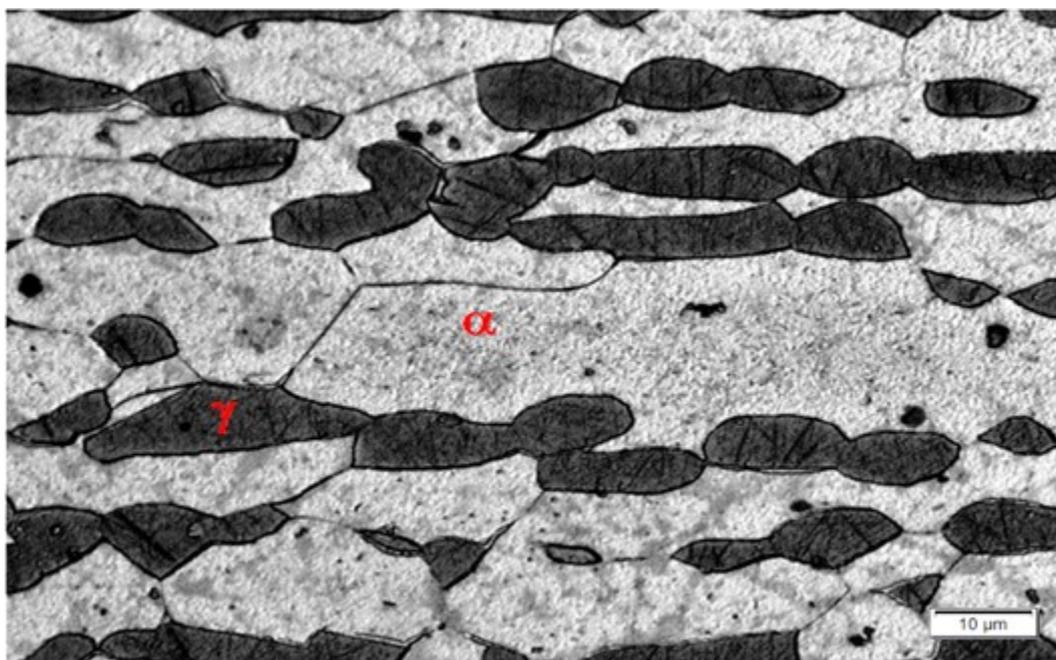
**APENDICE II – EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL DAS FASES  
INTERMETÁLICAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA**

A seguir, é apresentada uma micrografia da liga UNS S31803, em seu estado solubilizada (Figura 114), usando o reagente Beraha II para revelar a microestrutura, seguida de outras micrografias da mesma liga, porém, na condição envelhecida com diferentes tempos em temperaturas (Figuras 115 a 132).

Para as micrografias do estado envelhecida, é feita uma comparação entre imagens tomadas com o microscópio óptico, após o uso do reagente Beraha II, e imagens captadas por meio do microscópio eletrônico de varredura, aplicando a técnica de elétrons retroespalhados.

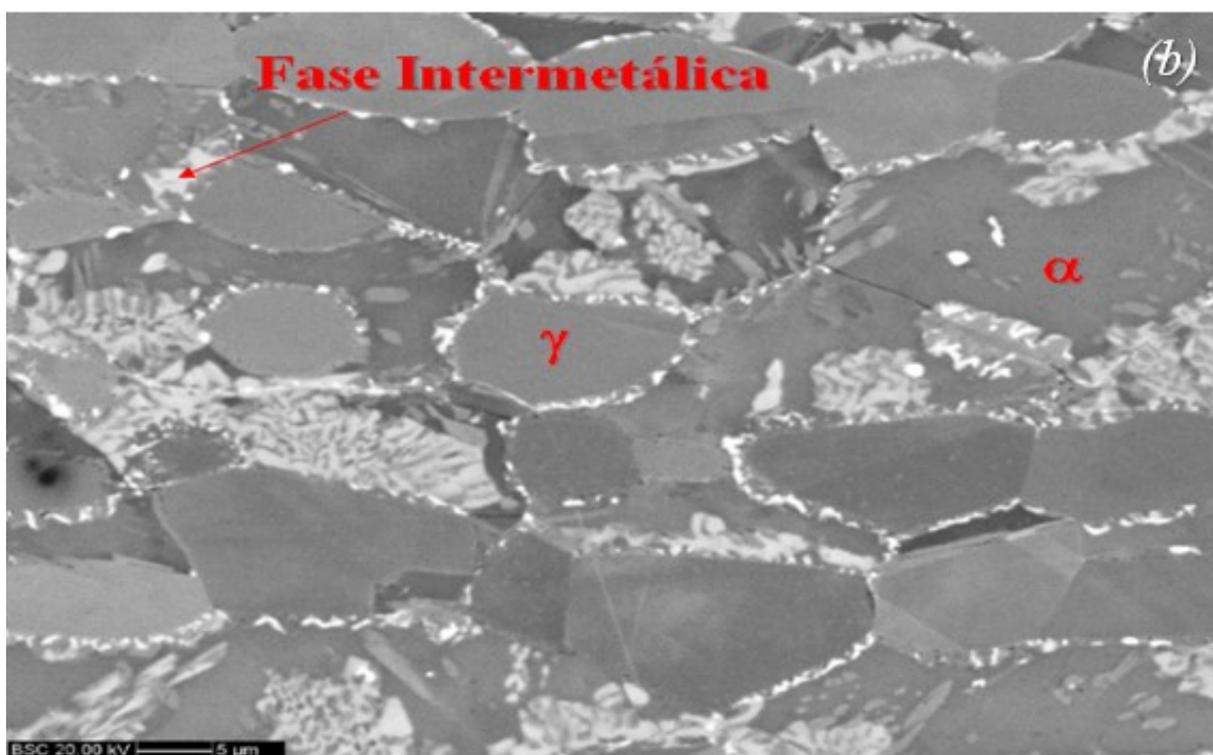
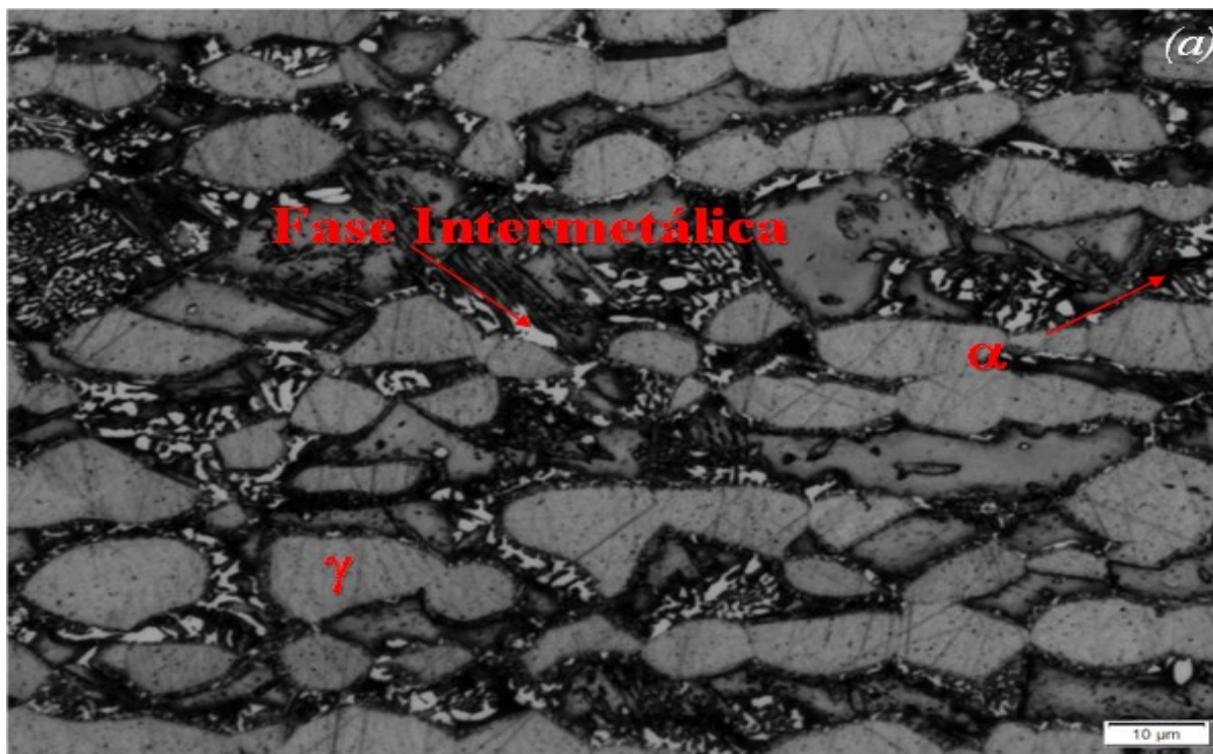
A apresentação dessas micrografias, foi pensado de forma a possibilitar uma avaliação da evolução microestrutural da fração intermetálica em função do tempo e temperaturas crescentes. Dando embasamento para a formulação e discussão da Tabela 12, construída a partir valores de  $n$  apresentados por Christian (2002), Tabela 4 do presente trabalho, e dos conceitos para formação de fase sigma apresentados na tese de Santos (2013).

Figura 114 – Amostra Solubilizada e atacada com reagente Beraha II.



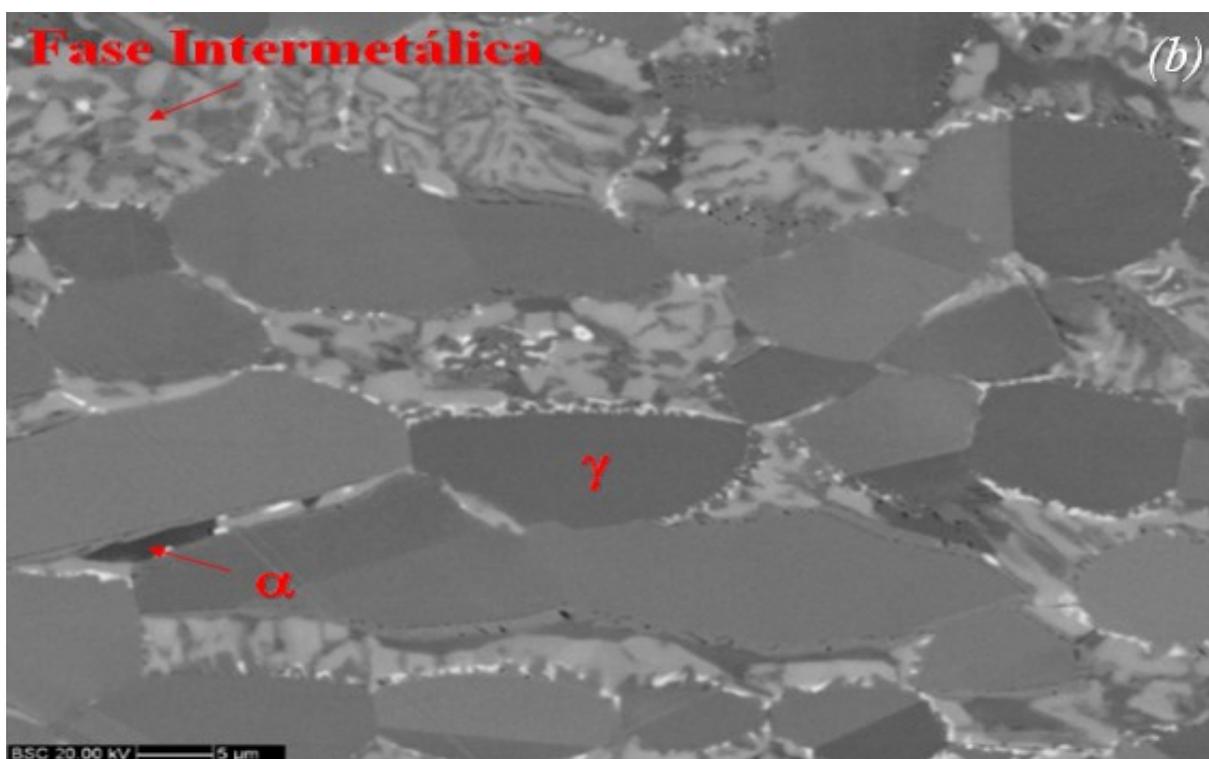
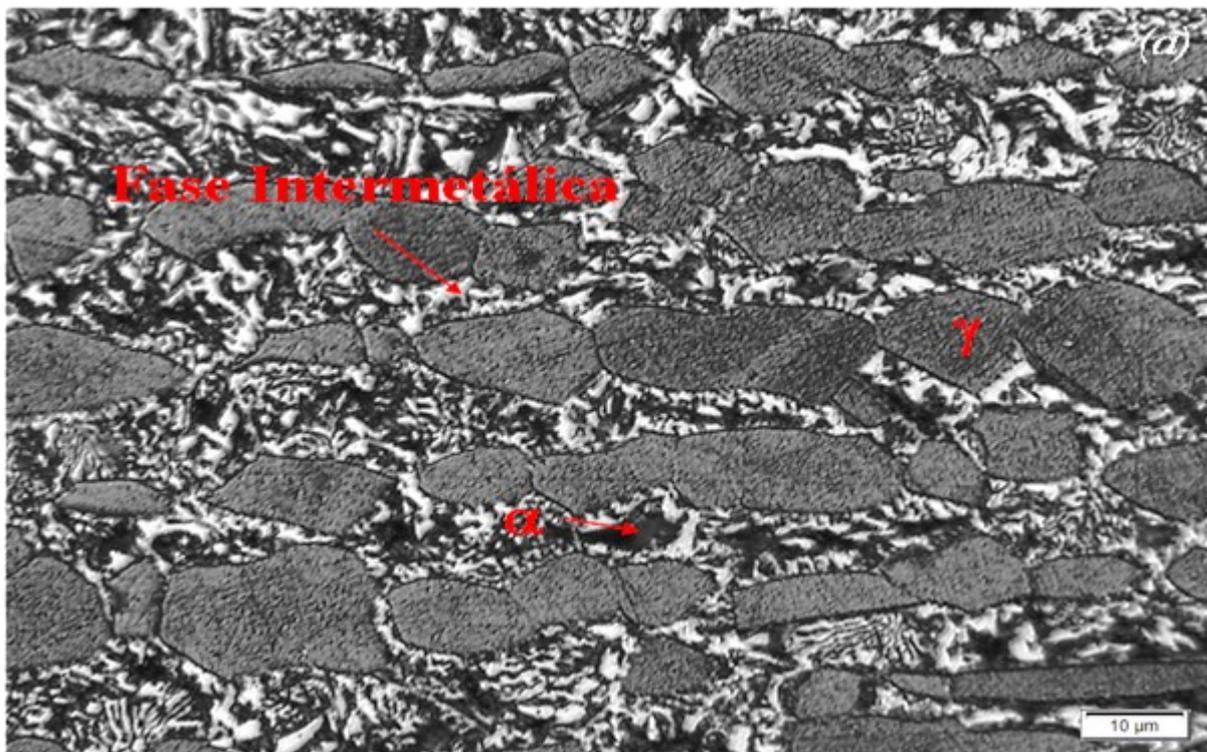
Fonte: Autor

Figura 115 - Amostra envelhecida por 6h a 700 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura)



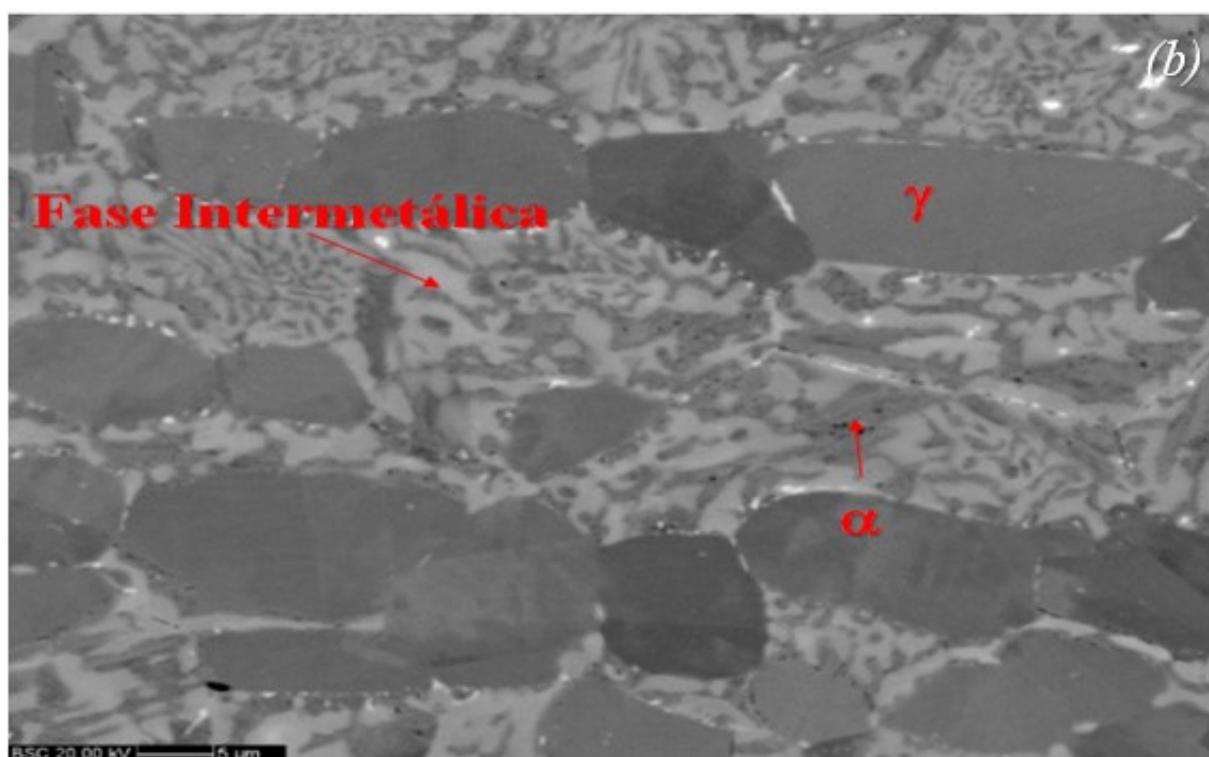
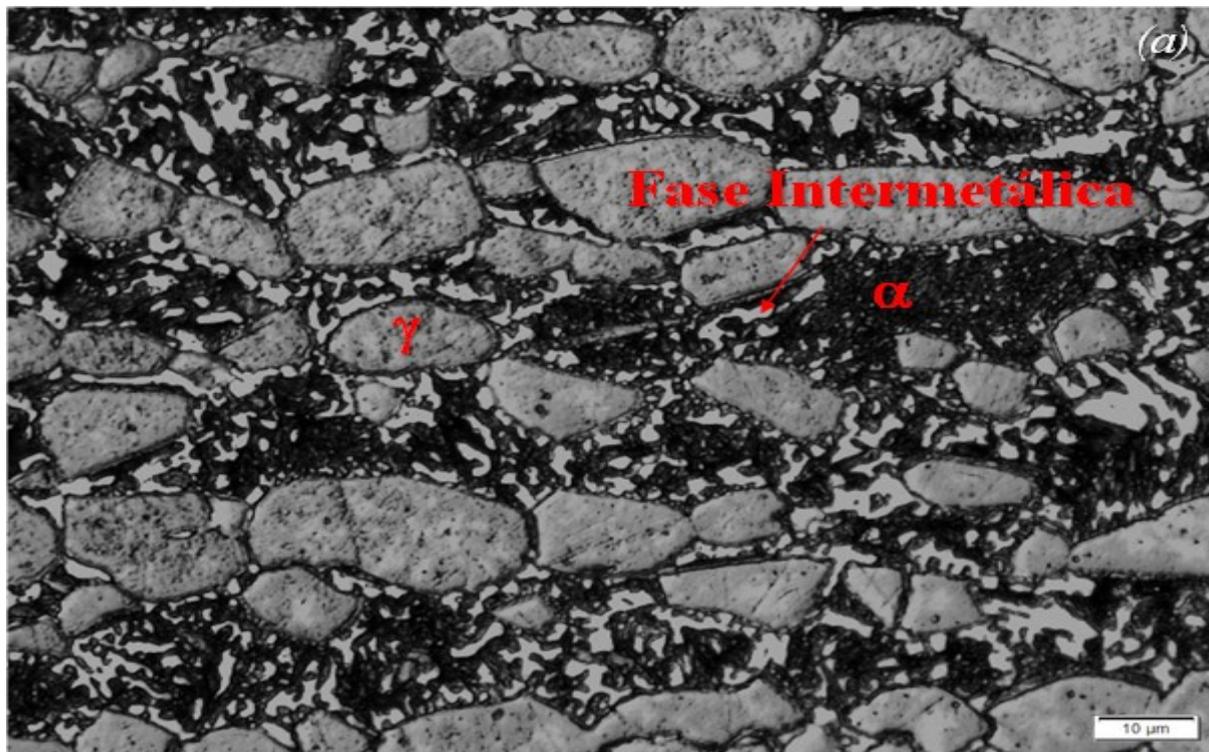
Fonte: Autor

Figura 116 - Amostra envelhecida por 36h a 700 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura)



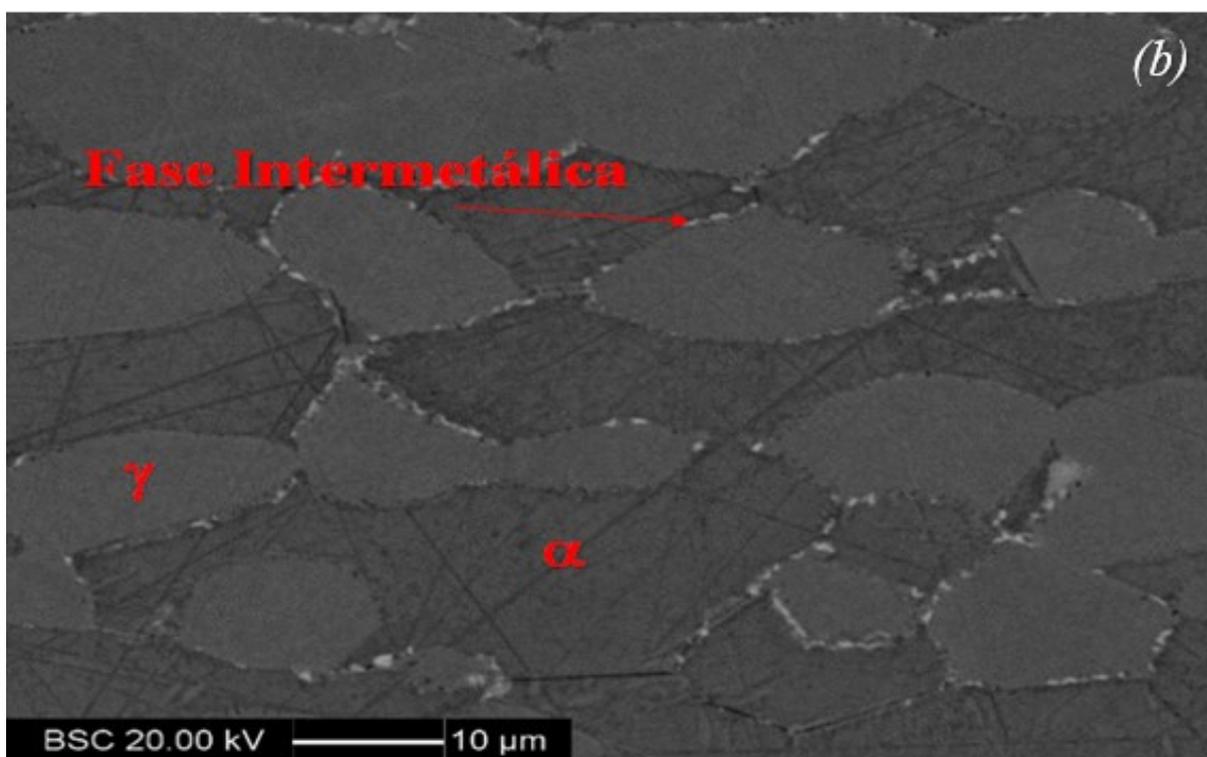
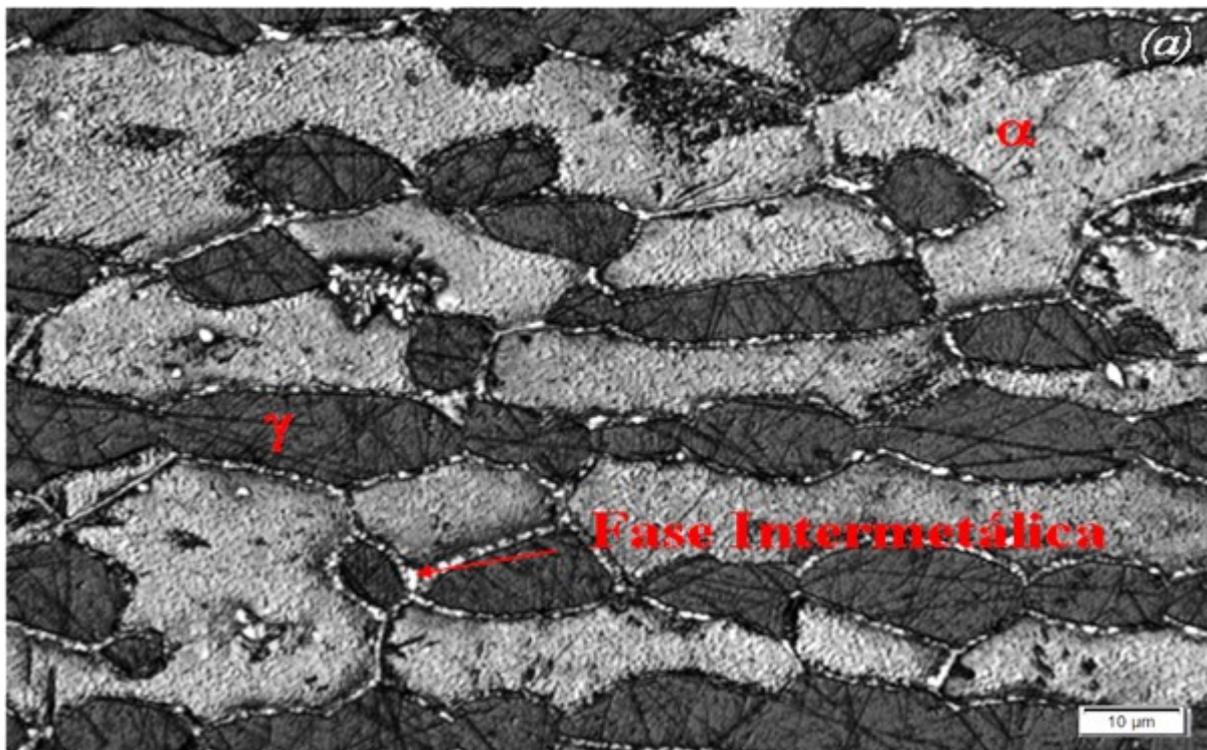
Fonte: Autor

Figura 117- Amostra envelhecida por 360h a 700 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura)



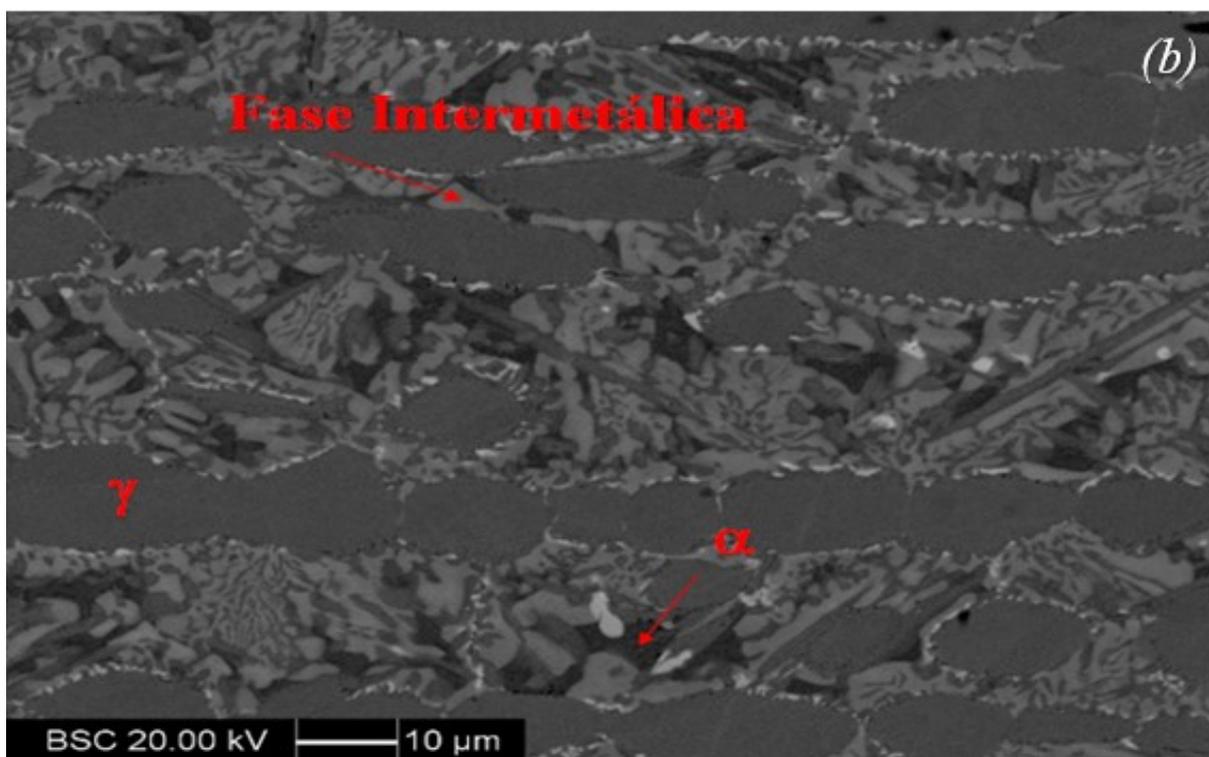
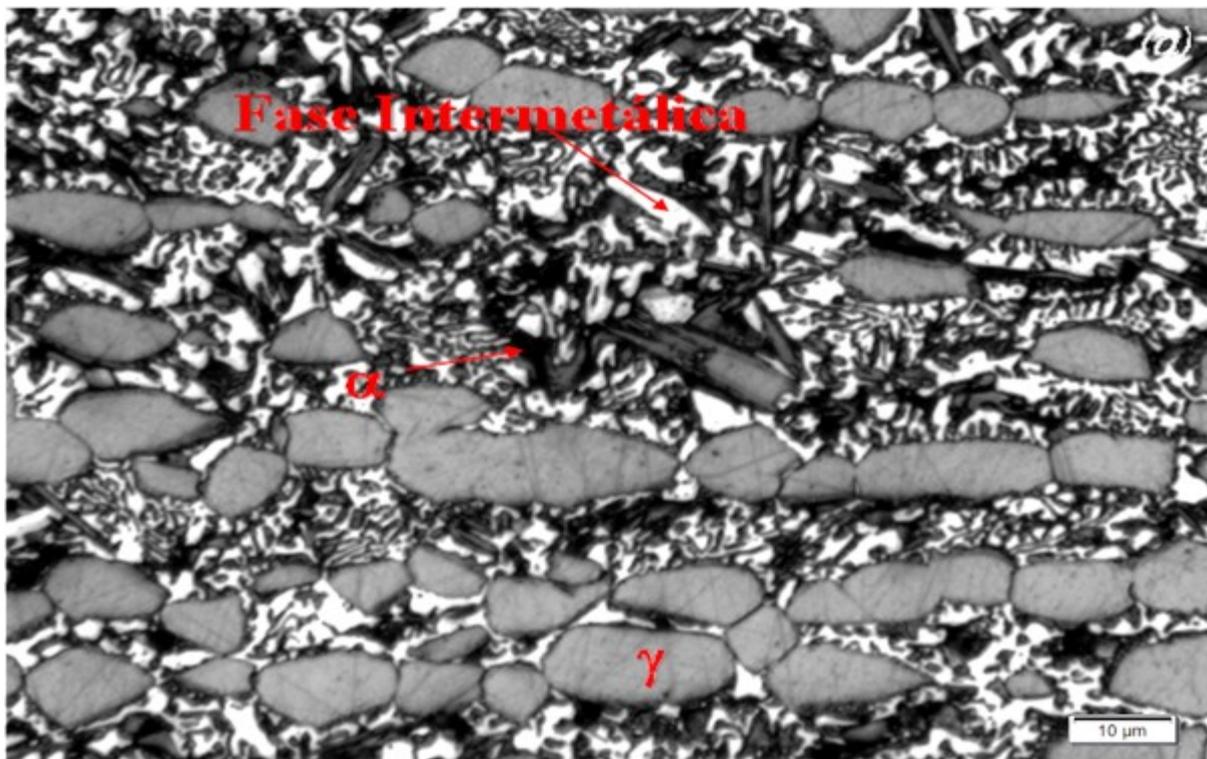
Fonte: Autor

Figura 118- Amostra envelhecida por 1h a 750 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura)



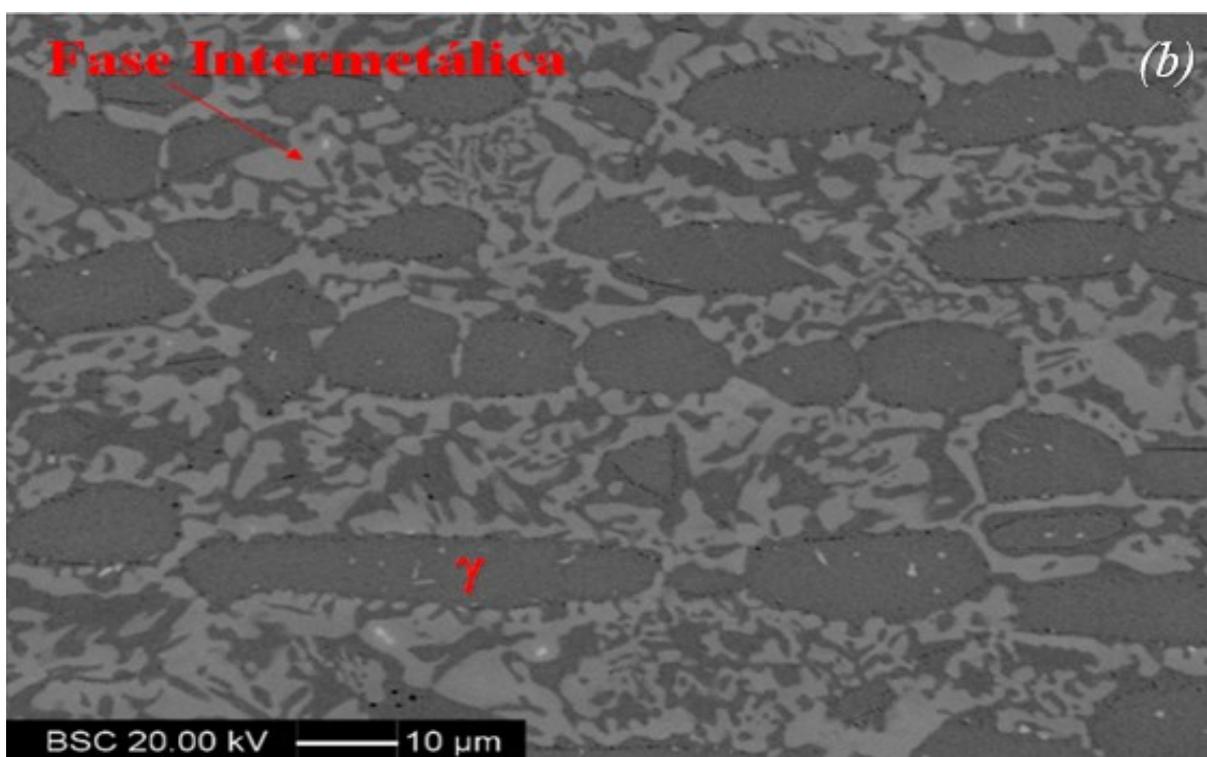
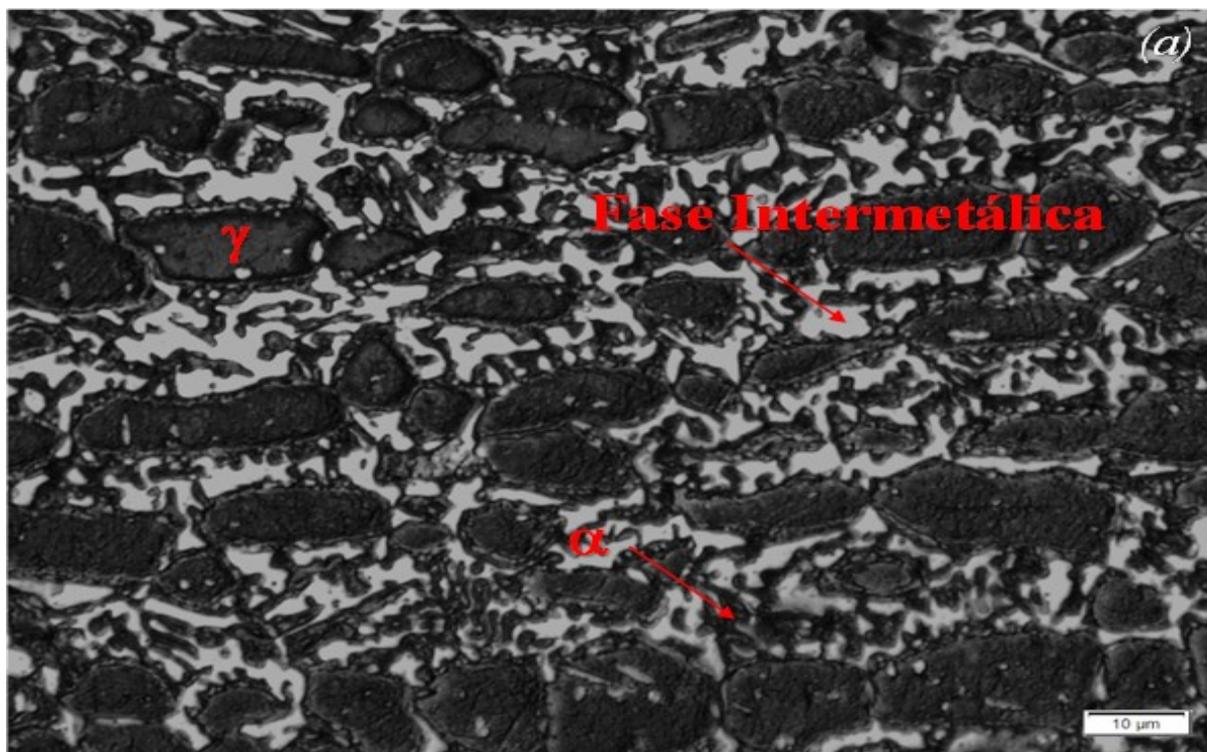
Fonte: Autor

Figura 119- Amostra envelhecida por 18h a 750 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura)



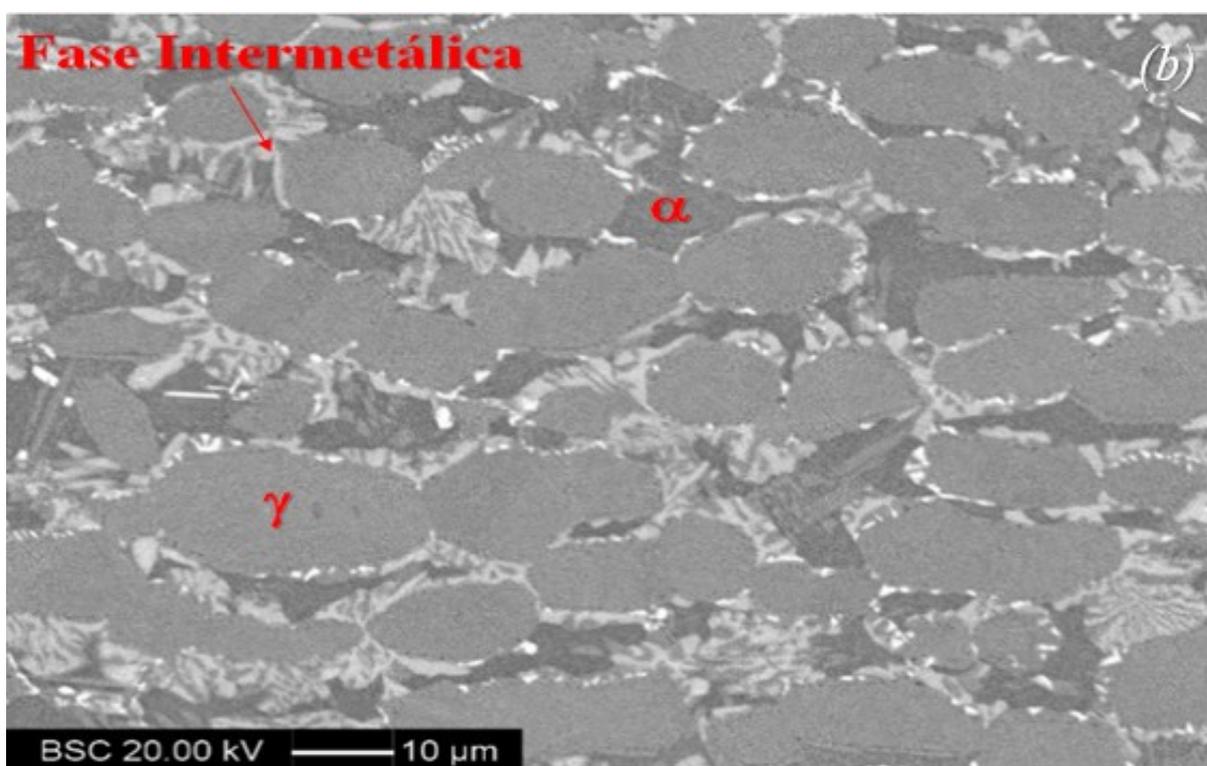
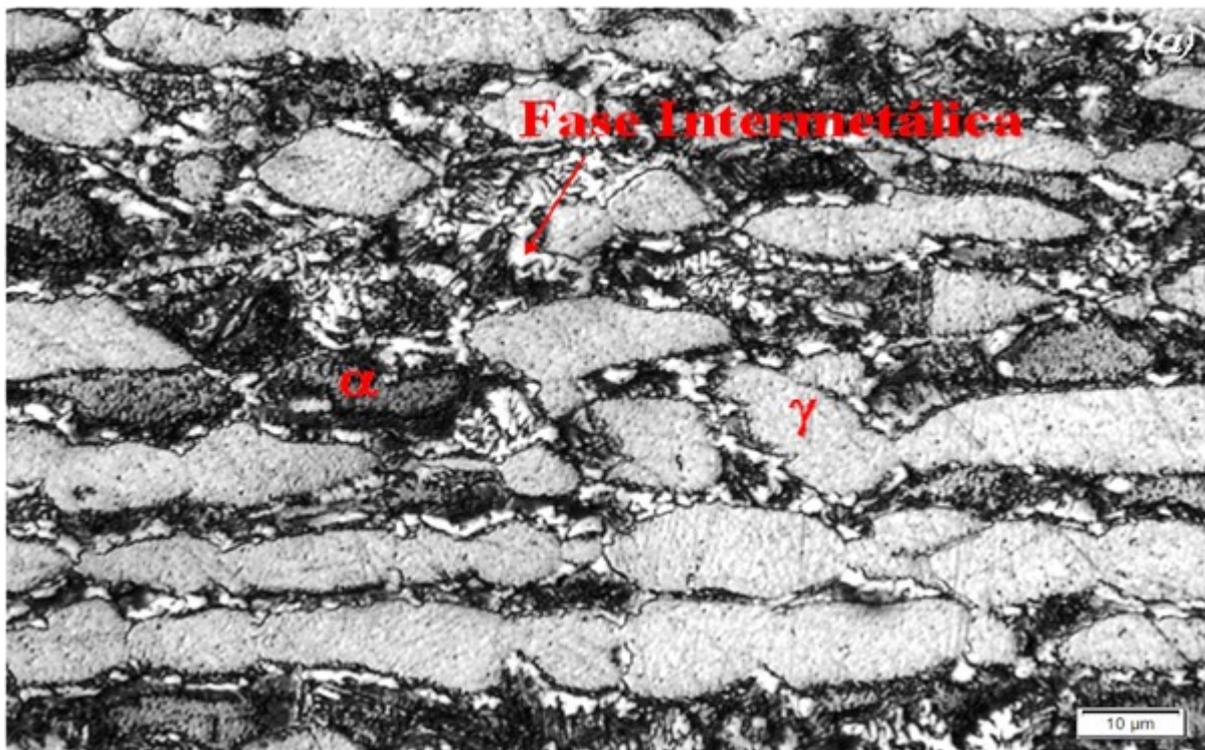
Fonte: Autor

Figura 120 - Amostra envelhecida por 360h a 750 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura)



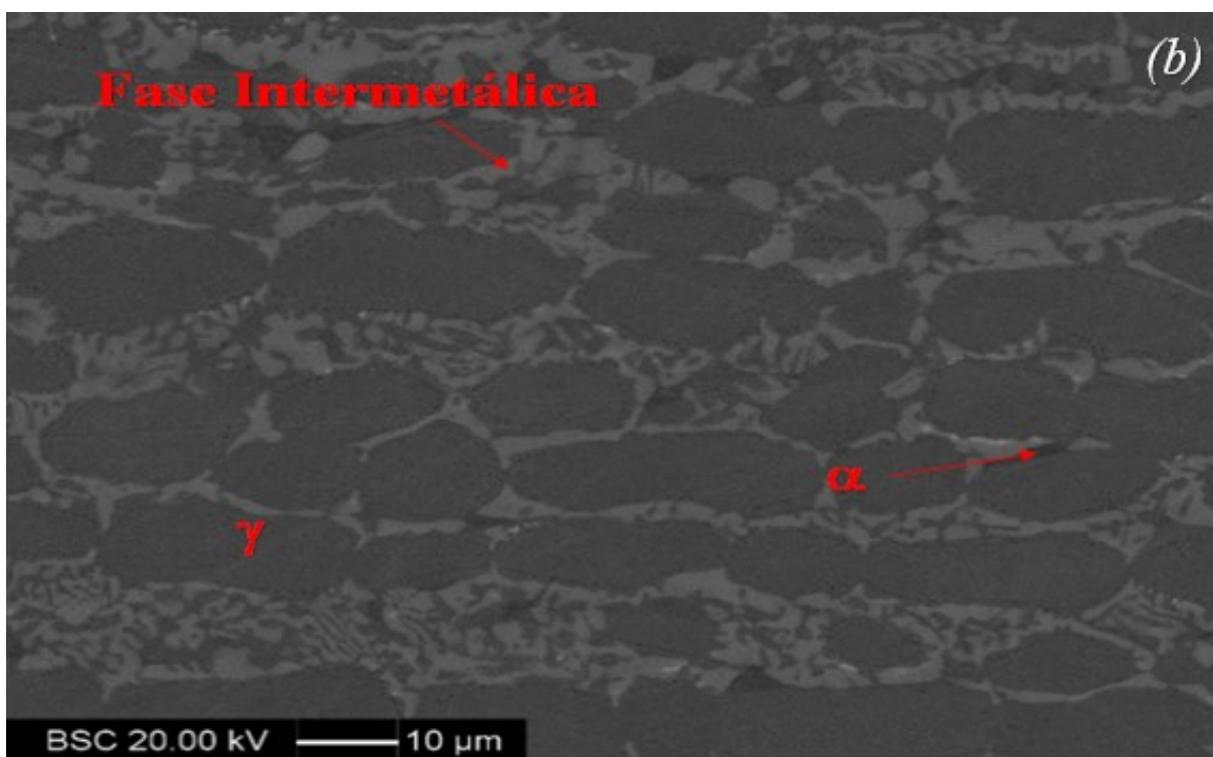
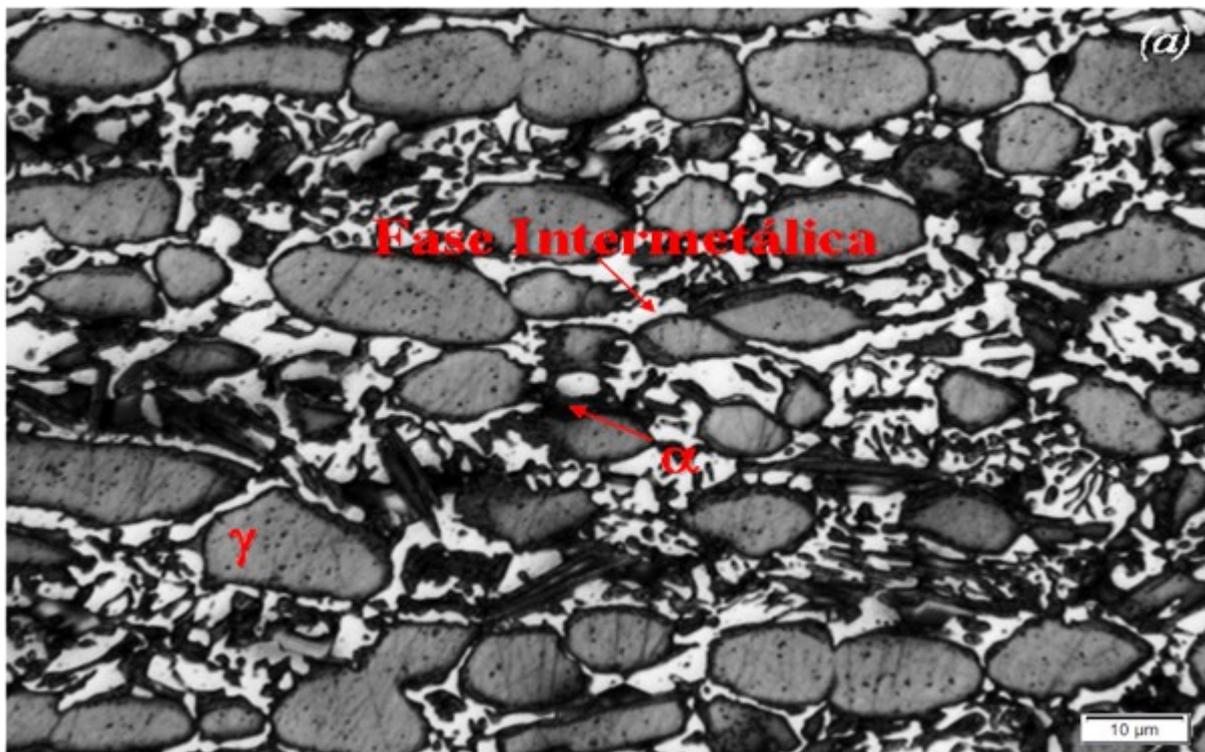
Fonte: Autor

Figura 121 - Amostra envelhecida por 1h a 800 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura)



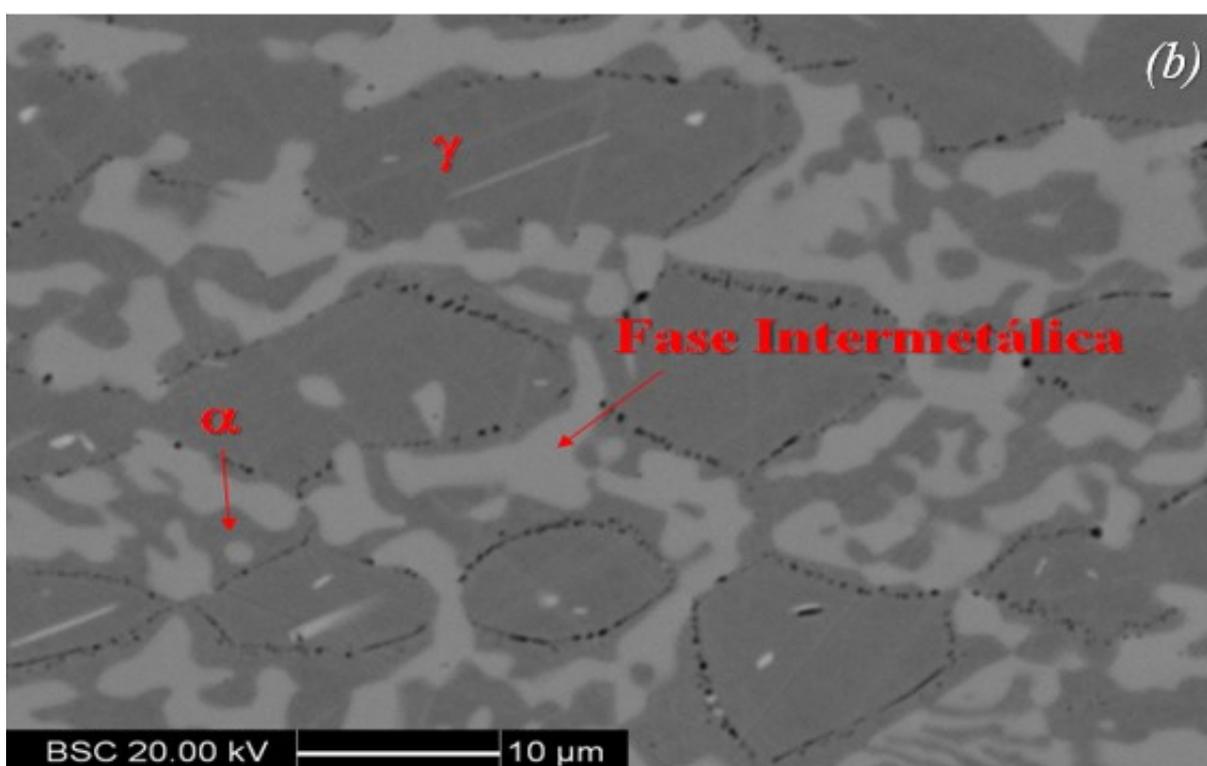
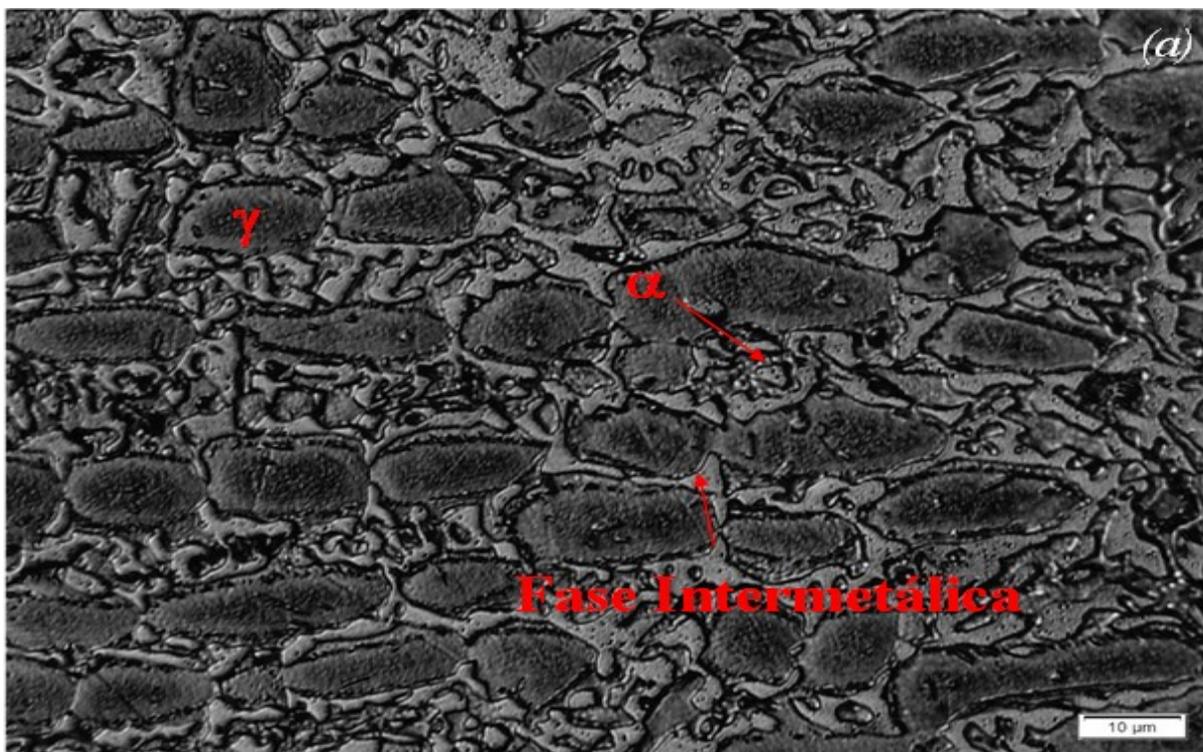
Fonte: Autor

Figura 122 - Amostra envelhecida por 12h a 800 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura)



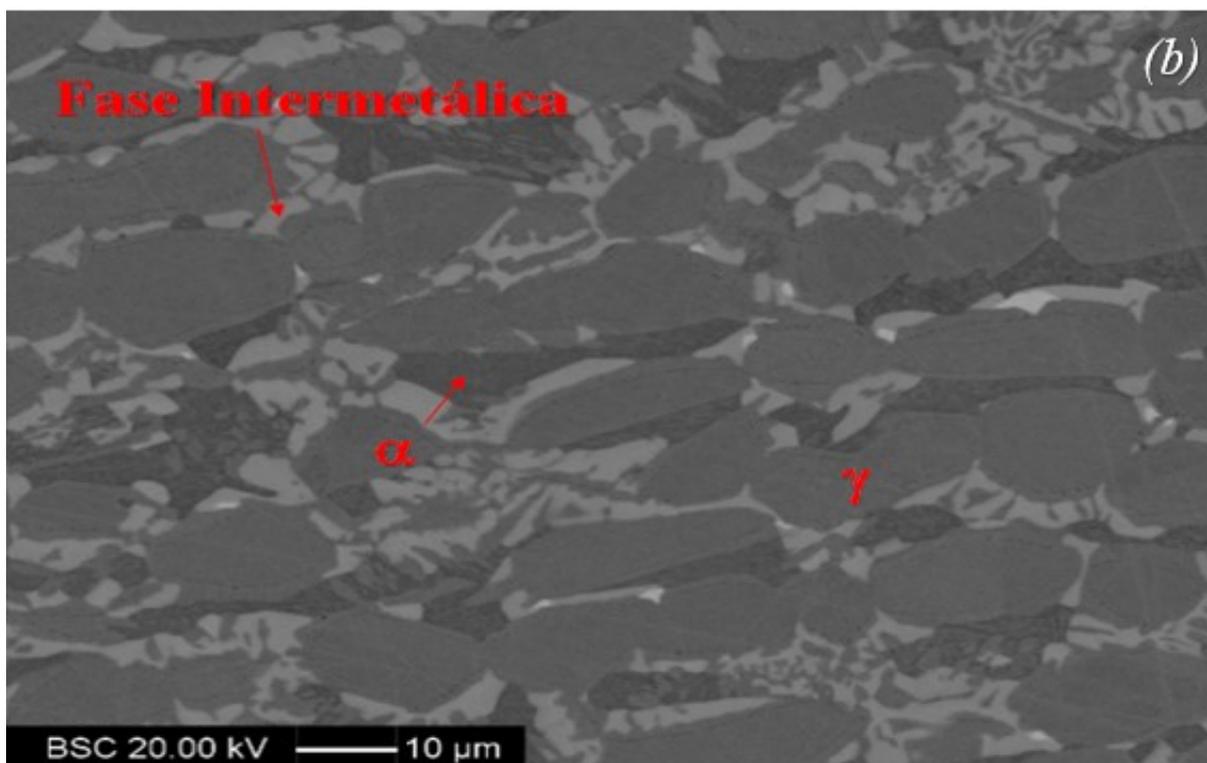
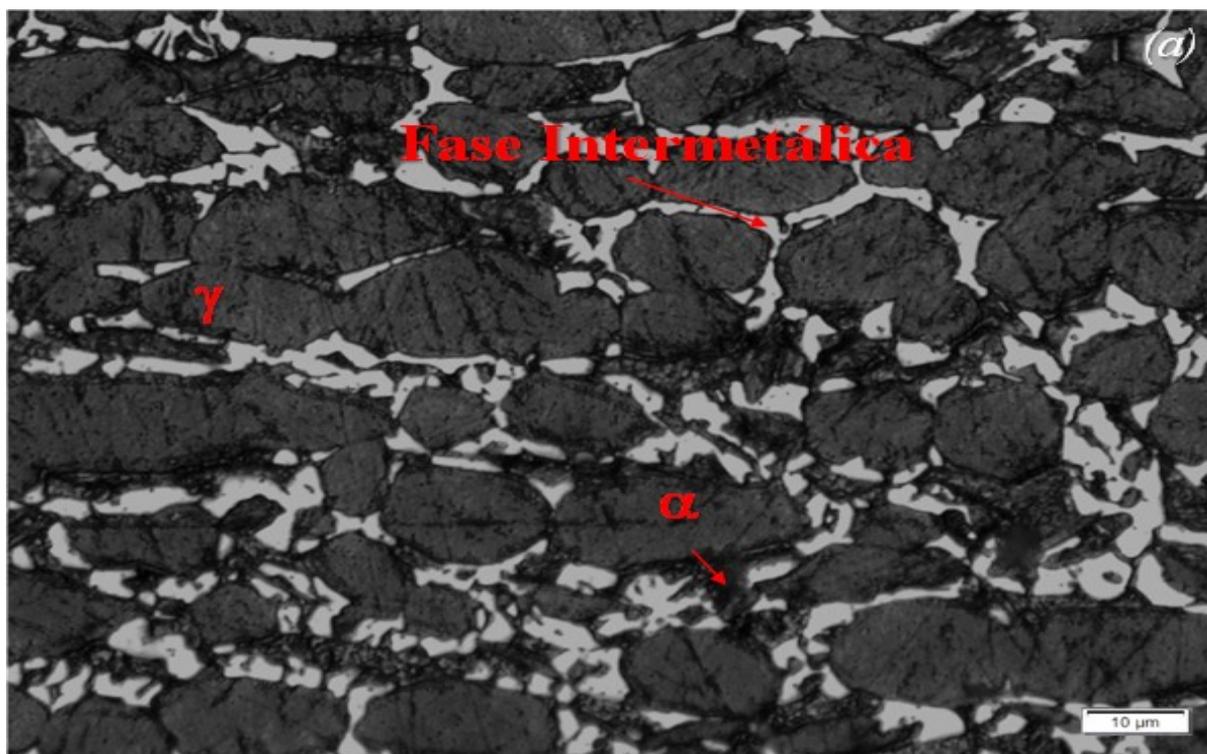
Fonte: Autor

Figura 123 - Amostra envelhecida por 360h a 800 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura)



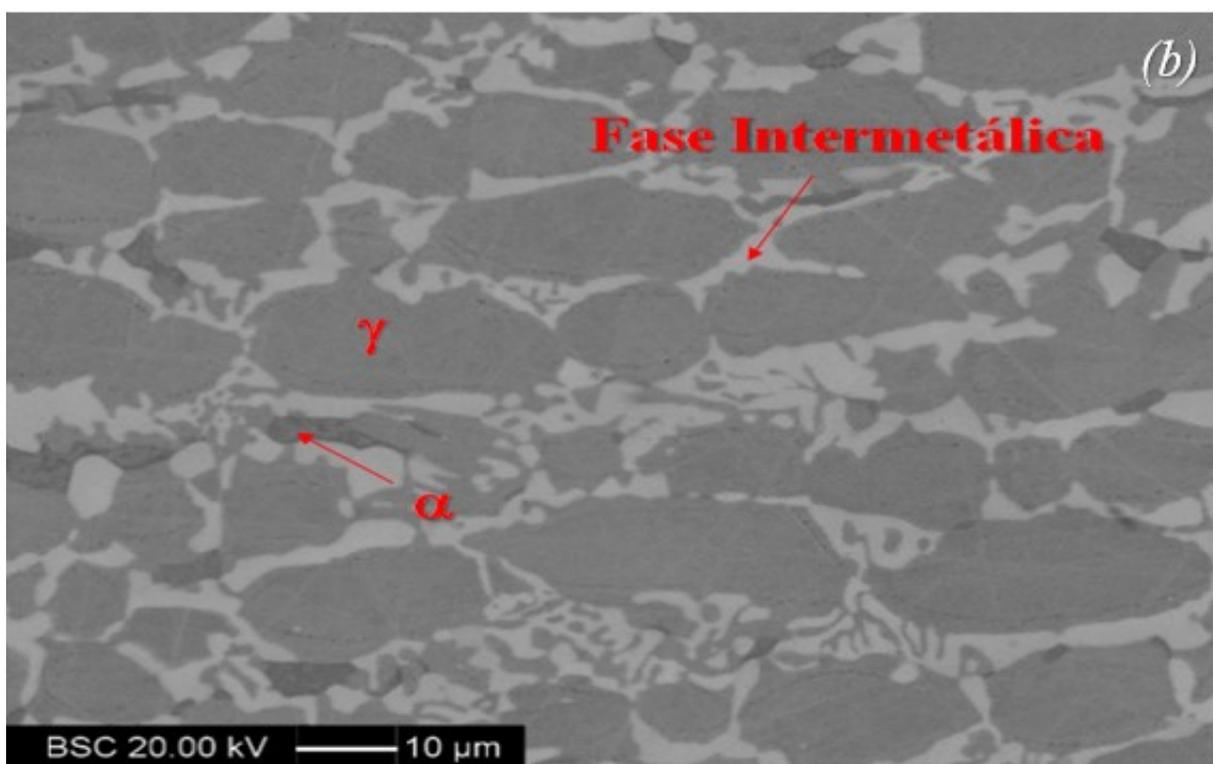
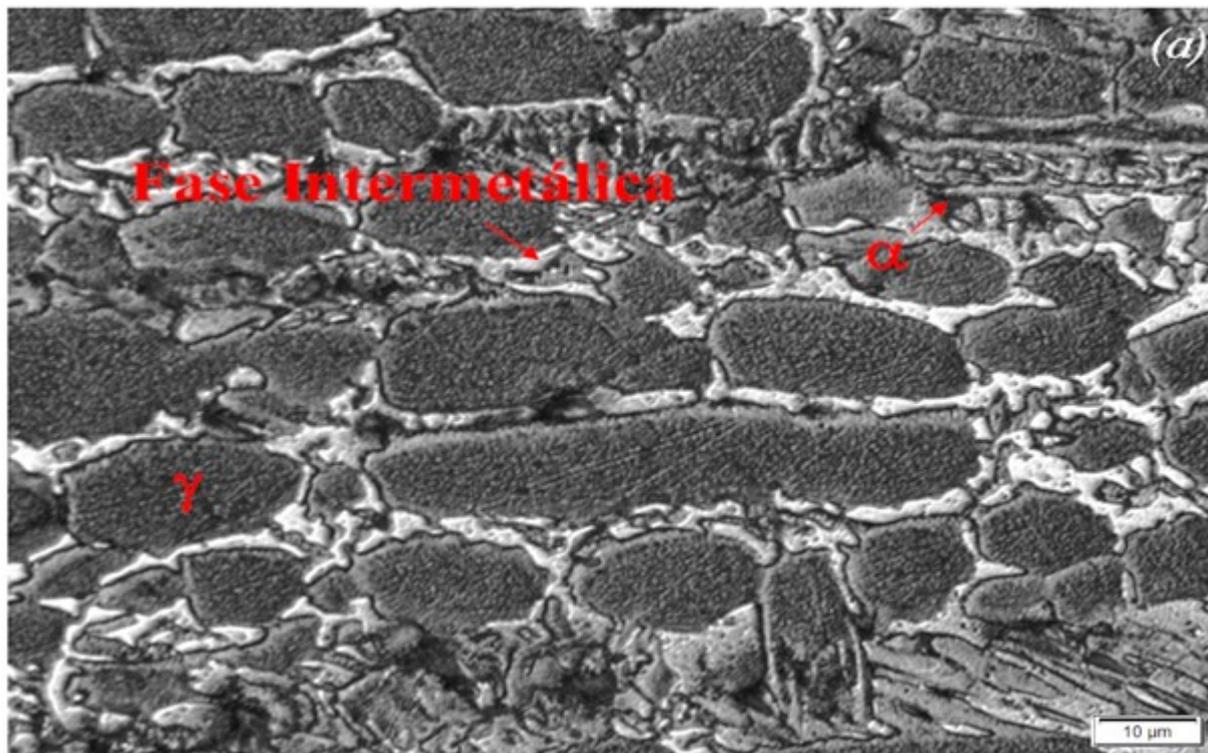
Fonte: Autor

Figura 124 - Amostra envelhecida por 2h a 850 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC



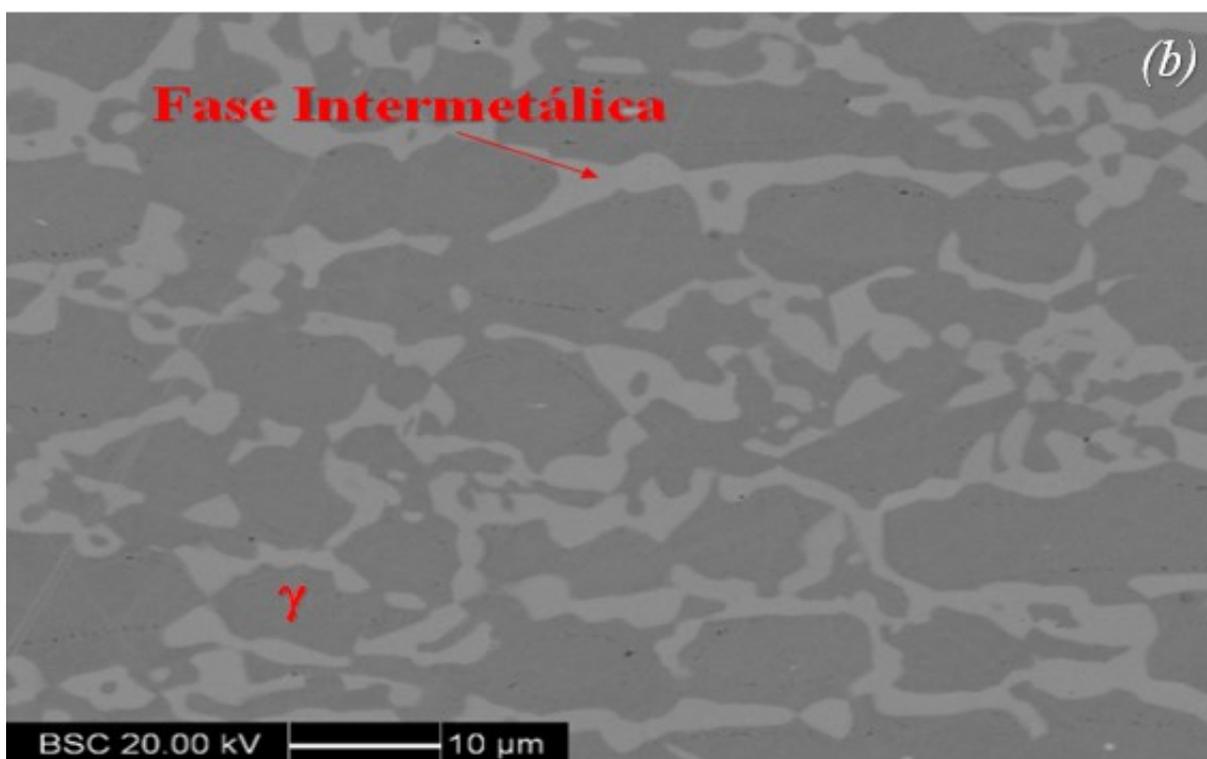
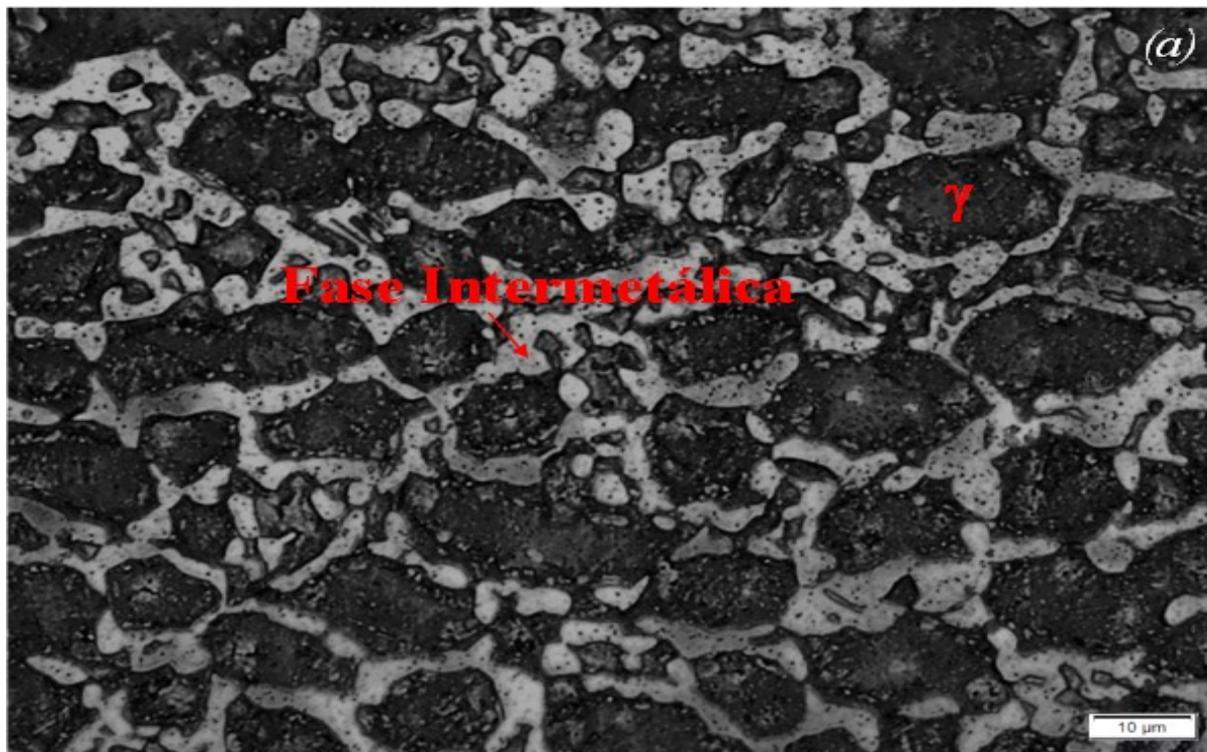
Fonte: Autor

Figura 125 - Amostra envelhecida por 18h a 850 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura)



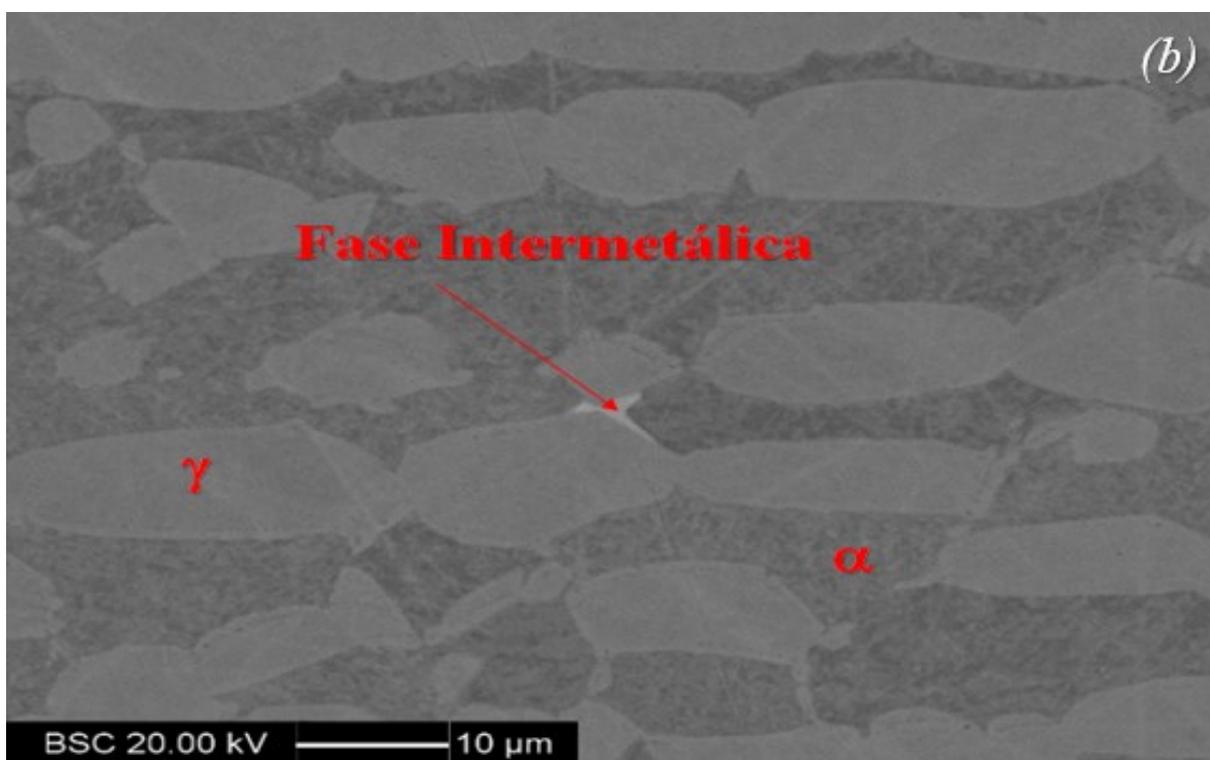
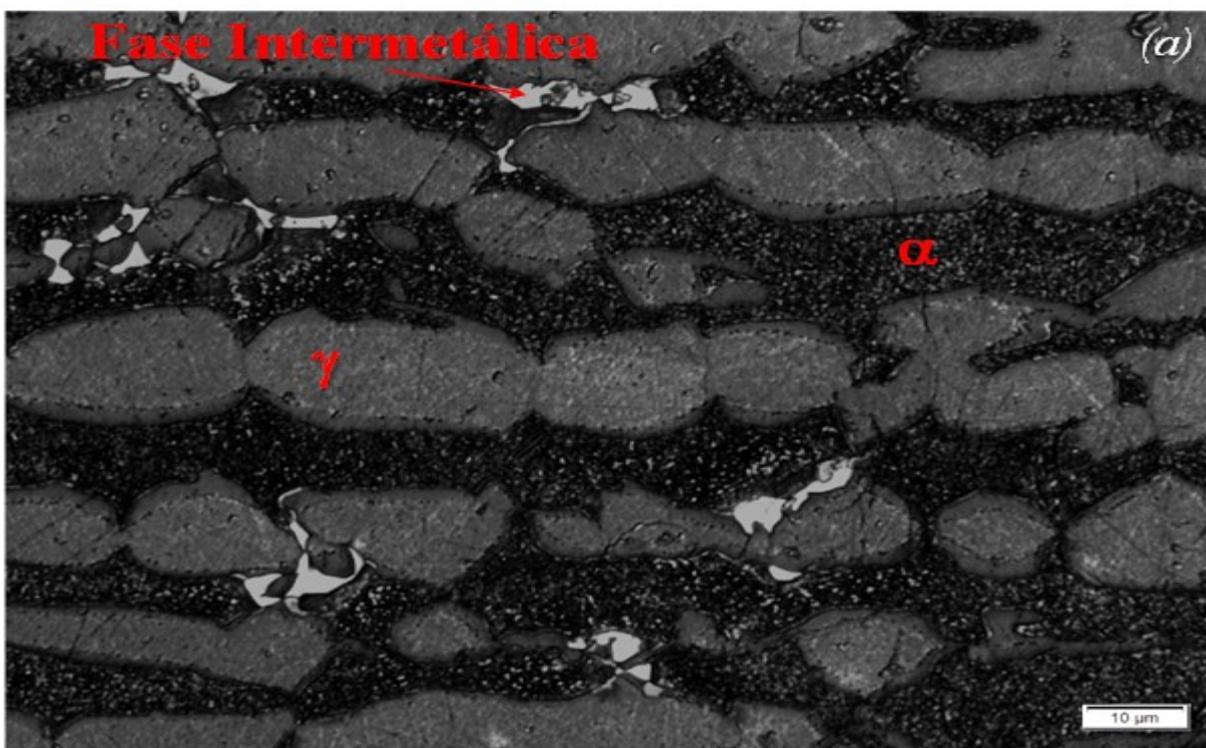
Fonte: Autor

Figura 126 - Amostra envelhecida por 360h a 850 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura)



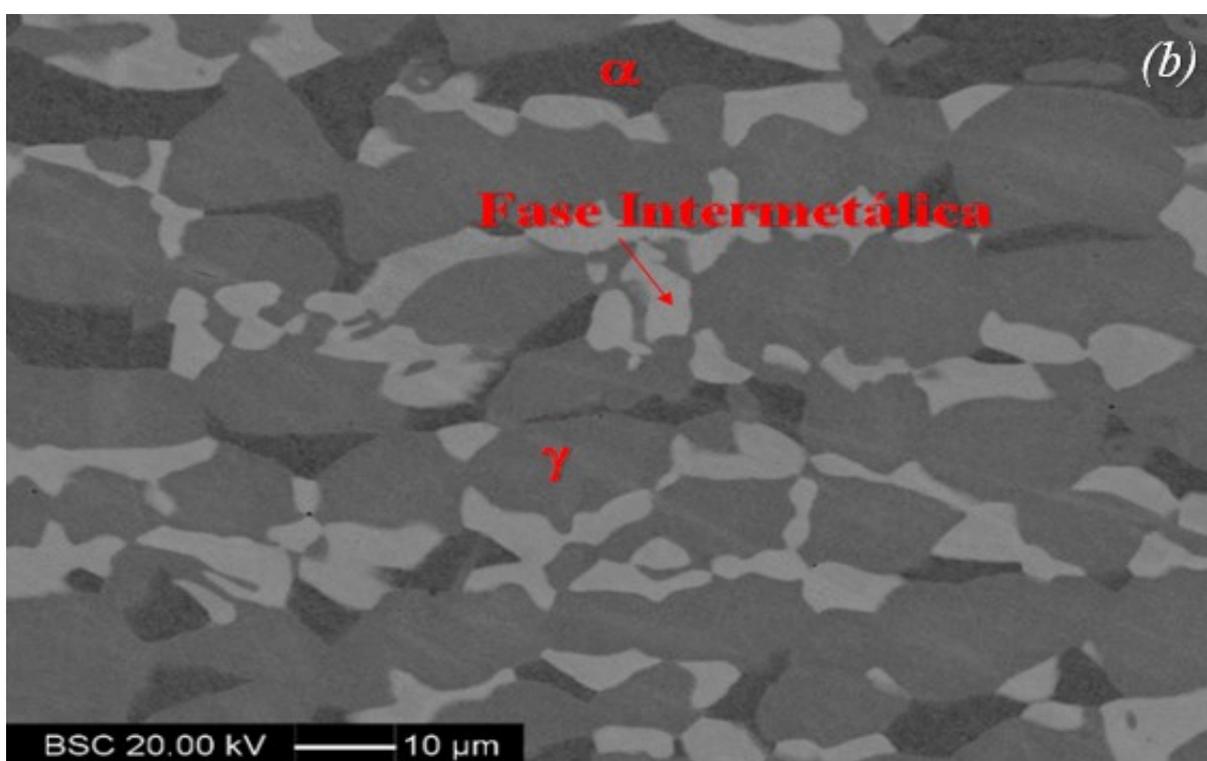
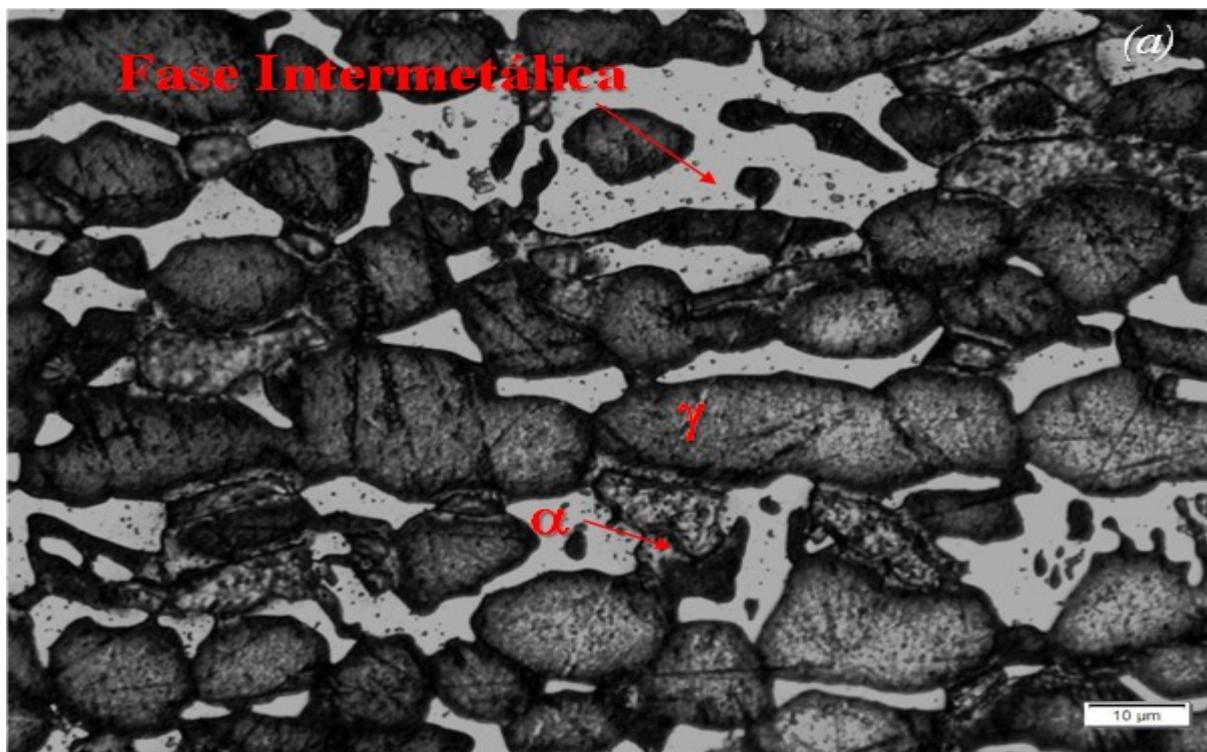
Fonte: Autor

Figura 127 - Amostra envelhecida por 40min a 900 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura)



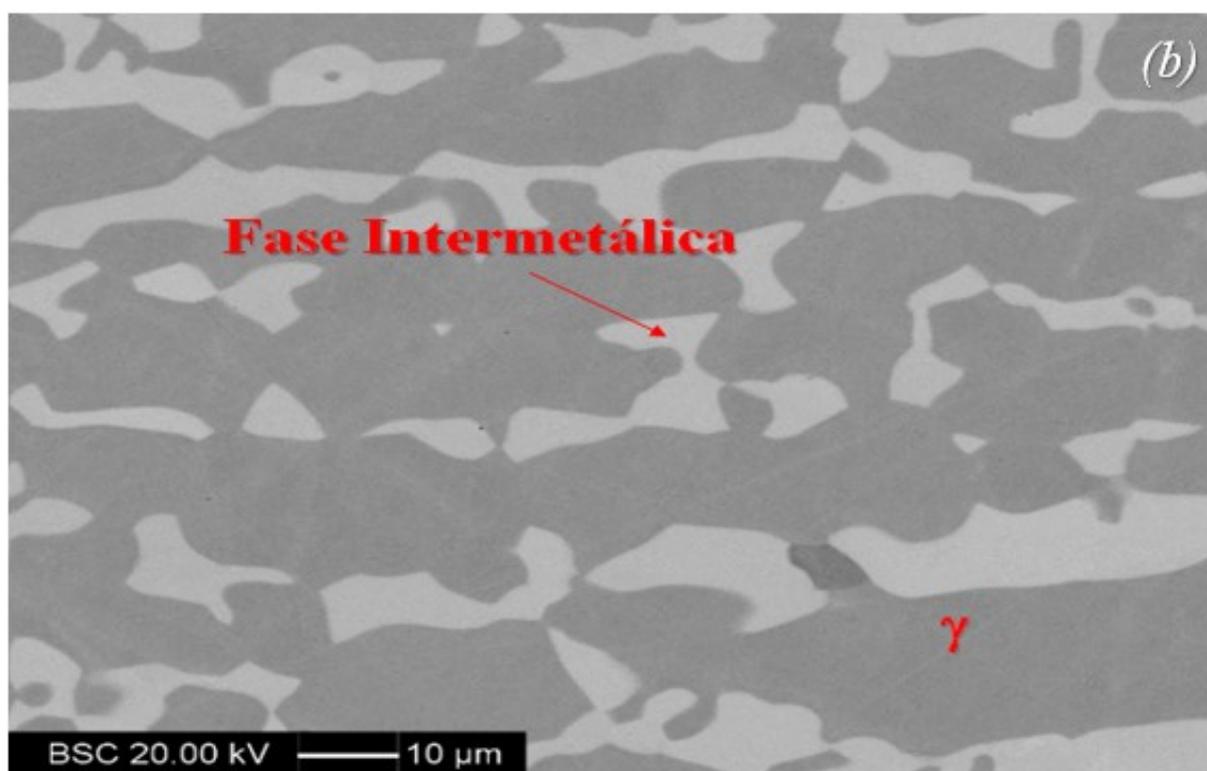
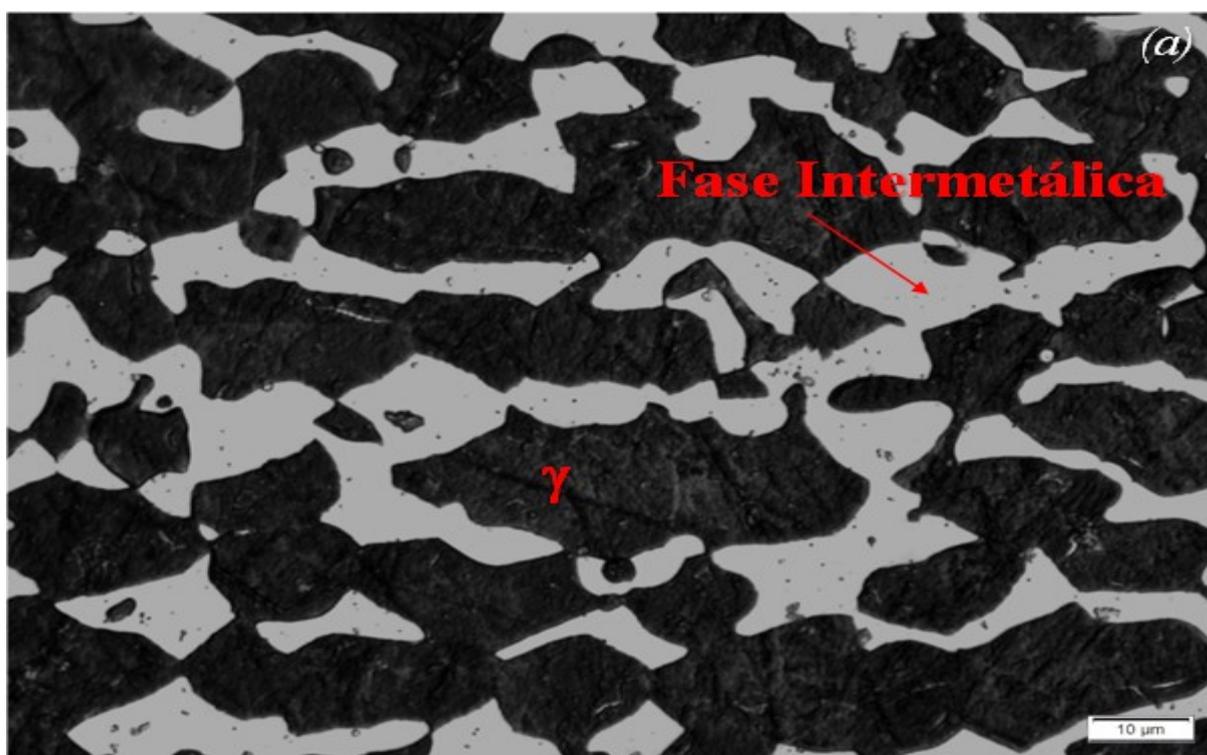
Fonte: Autor

Figura 128 - Amostra envelhecida por 18h a 900 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura)



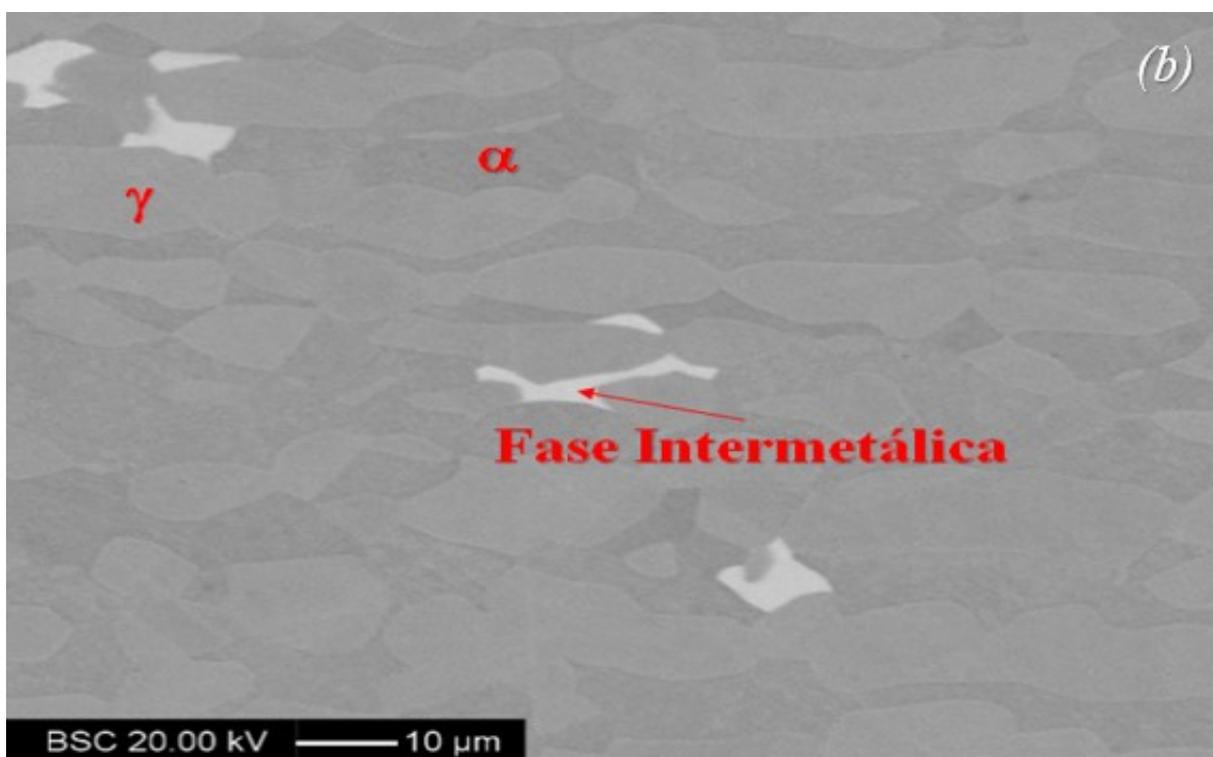
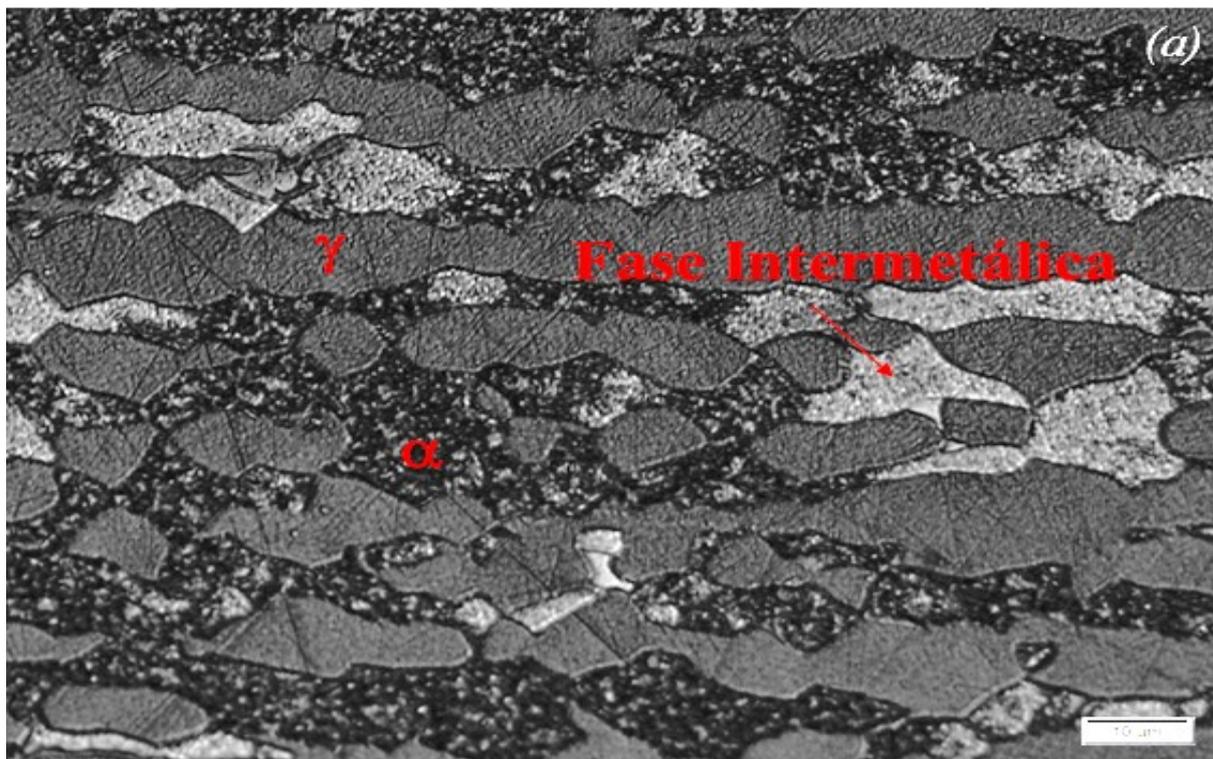
Fonte: Autor

Figura 129 - Amostra envelhecida por 240h a 900 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura)



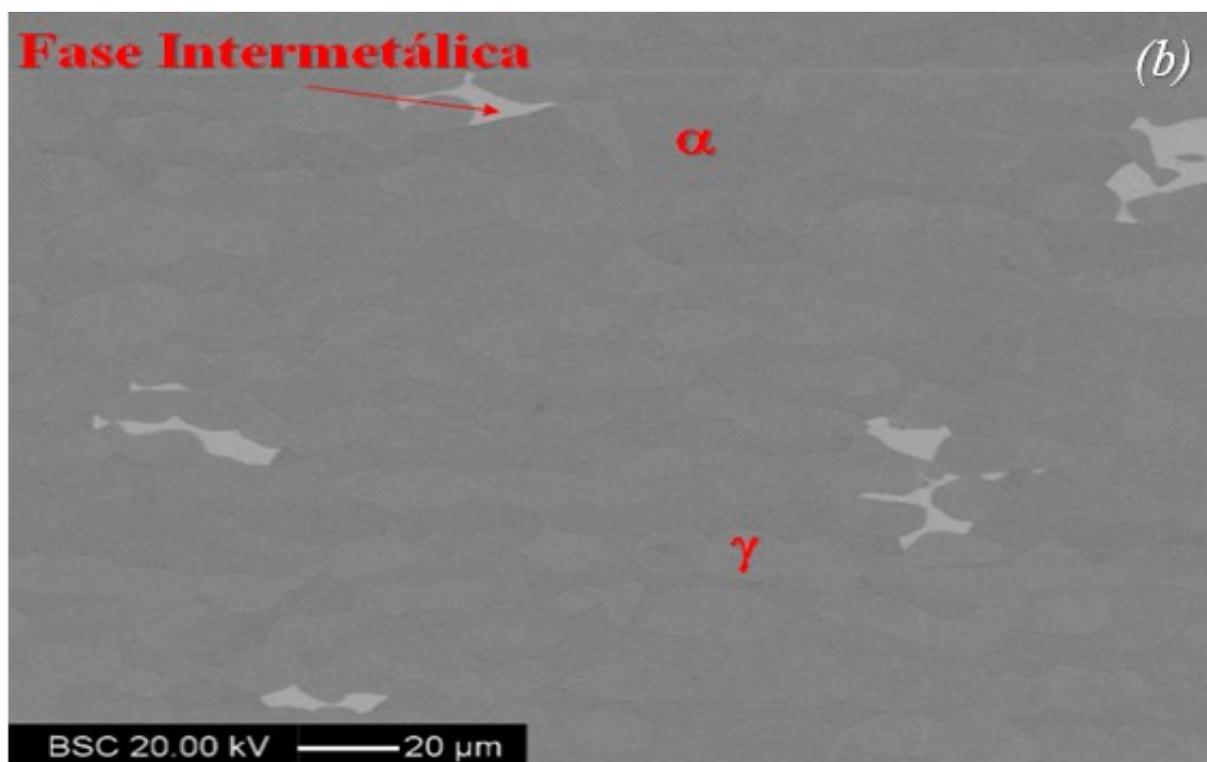
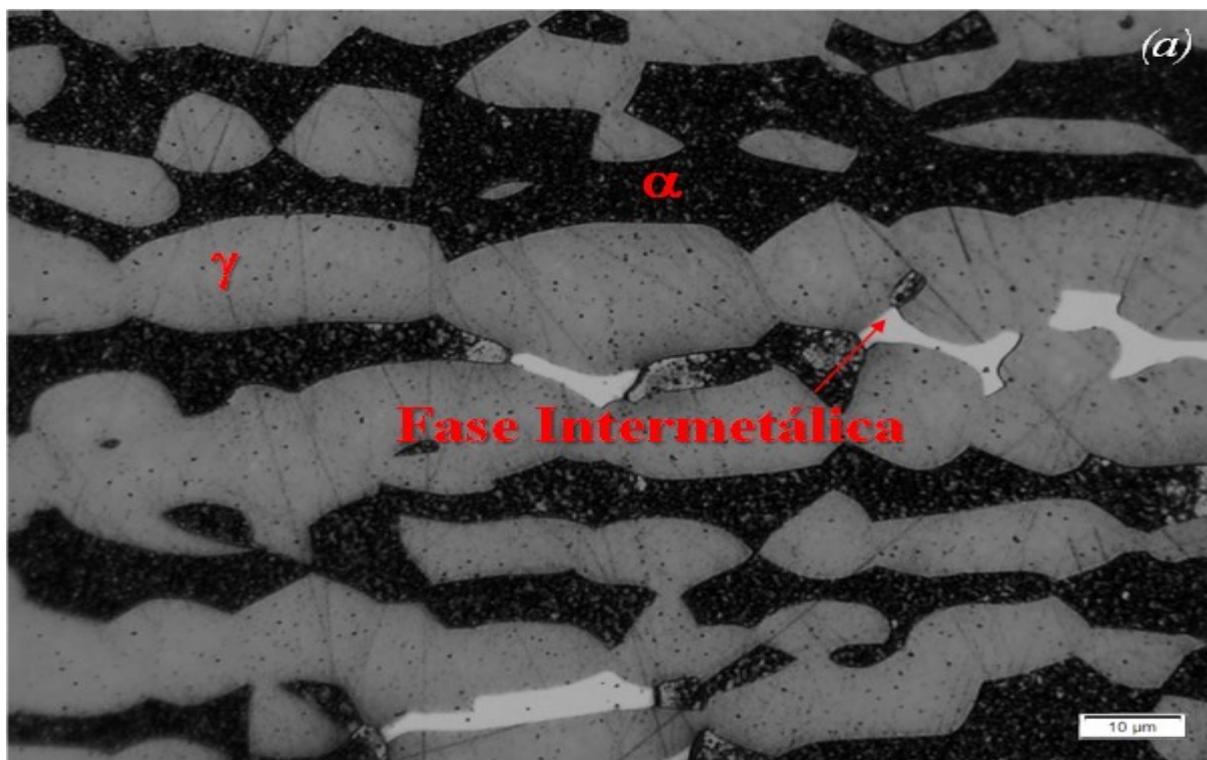
Fonte: Autor

Figura 130 - Amostra envelhecida por 1h a 950 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV – BSC (literatura)



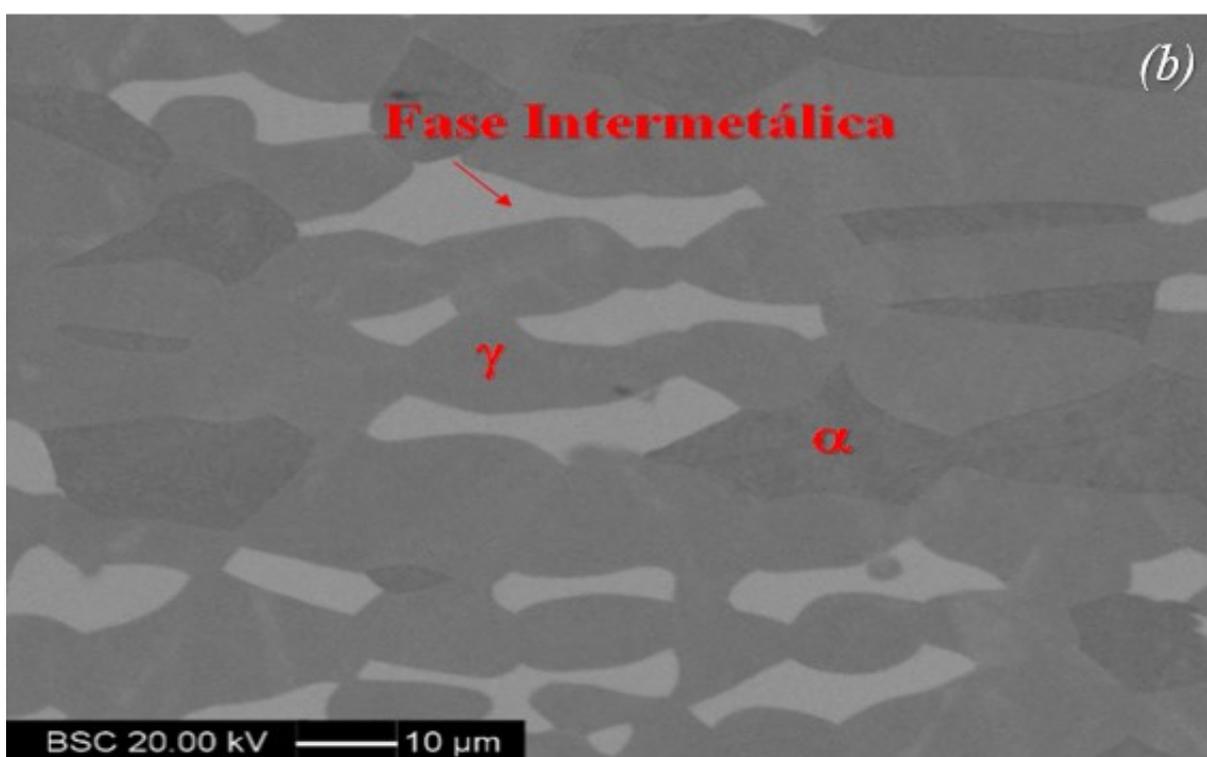
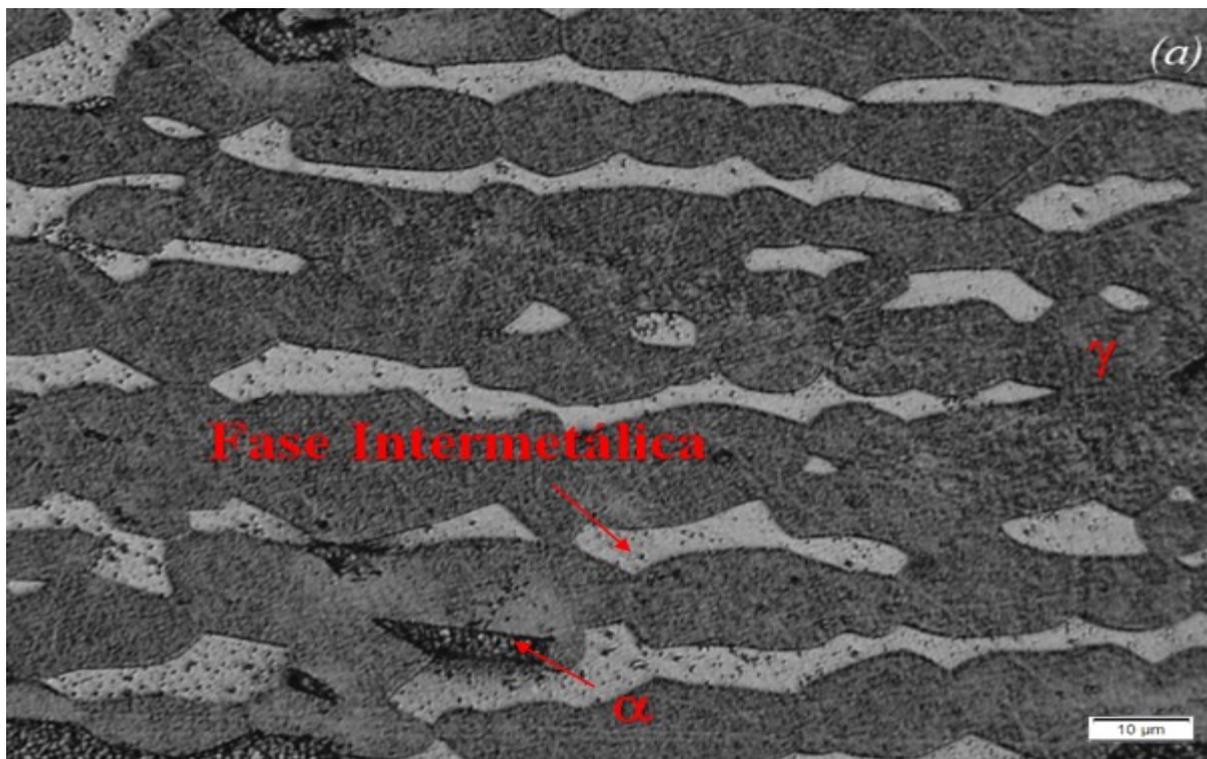
Fonte: Autor

Figura 131 - Amostra envelhecida por 12h a 950 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura)



Fonte: Autor

Figura 132 - Amostra envelhecida por 360h a 950 °C (a) Reagente Beraha II (b) MEV - BSC (literatura)



Fonte: Autor