

RAQUEL ROMANA

**CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE FASE SIGMA ENTRE 700°C E 900°C NO AÇO
INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS S32750 (SAF 2507)**

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

São Bernardo do Campo
2009



Centro Universitário da FEI

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO ATA DA BANCA JULGADORA

PGE- 10

Programa de Mestrado de Engenharia Mecânica

Aluna: Raquel Romana

Matrícula: 207.108-2

Título do Trabalho: Cinética de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF 2507).

Área de Concentração: Materiais e Processos

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Data da realização da prova: 23 / novembro / 2009

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

APROVADO

REPROVADO

São Bernardo do Campo, 23 NOV 2009.

MEMBROS DA BANCA JULGADORA

Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Ass.: 

Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho

Ass.: 

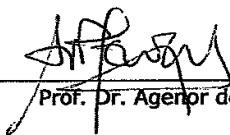
Prof.^a Dr.^a Neide Aparecida Mariano

Ass.: 

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

ENDOSSO DO ORIENTADOR APÓS A INCLUSÃO DAS
RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação



Prof. Dr. Agenor de Toledo Fleury

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, pelas cobranças, pela paciência, mas principalmente por ter acreditado no meu trabalho e confiado em mim;

Aos meus pais Nicola e Imaculada, ao meu namorado Fernando e à Myriam, pela ajuda e apoio ao longo de tantos dias e noites em que me dediquei a este trabalho;

Aos meus colegas de mestrado Arnaldo Forgas Junior, Leandro Aquino, Leandro Almeida, Edna Castro, José Roberto Banin, Daniella Caluscio e Evelyn Barbosa, por todos os momentos de colaboração, suporte, incentivo e diversão;

Aos técnicos do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI) que me acompanharam e auxiliaram em longos e exaustivos ensaios experimentais;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro a esta dissertação através do projeto Cinética das Transformações de Fase em Aço Inoxidável Superdúplex (Projeto 478447/2008-6 aprovado no Edital MCT/CNPq 14/2008 – Universal).

RESUMO

O avanço no desenvolvimento de novos materiais trouxe ao mercado a melhor combinação de propriedades mecânicas de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos ao criar o aço inoxidável dúplex. Com frações semelhantes de ferrita e austenita em sua estrutura, possuem alta resistência à corrosão sob tensão e à corrosão intergranular, ótimas resistência mecânica e tenacidade, e boa soldabilidade, ou seja, as melhores características dos aços ferríticos e austeníticos. O aço UNS S32750 é chamado de superdúplex devido à sua elevada resistência à corrosão por pite, superior à dos aços inoxidáveis dúplex, consequência das maiores concentrações de cromo, molibdênio e nitrogênio. Porém, quando submetido a elevadas temperaturas pode apresentar em sua estrutura fases intermetálicas que degradam suas propriedades e limitam a sua utilização. A principal delas é a fase sigma, por ser a fase que mais facilmente surge no aço inoxidável e por ser a mais degradante às suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Assim, estudar a sua cinética de formação é de extrema importância para que a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas do aço UNS S32750 sejam preservadas. Este trabalho analisou o comportamento deste aço após tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas entre 700°C e 900°C, por diferentes intervalos de tempo, através de gráficos de dureza e de frações volumétricas de ferrita, austenita e sigma. Concluiu-se que a dureza do material está diretamente relacionada à fração volumétrica de sigma existente na estrutura do aço. Além disso, puderam ser identificados como principais mecanismos formadores de sigma: decomposição eutetóide lamelar ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) e/ou precipitação descontínua ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) nas amostras envelhecidas a 700°C, 750°C e 800°C (com morfologia de sigma em lamelas, predominantemente), e decomposição eutetóide divorciada ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) e/ou precipitação contínua ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) nas temperaturas de 850°C e 900°C (onde se verificou morfologia maciça de sigma). De 700°C a 800°C foram observados mecanismos semelhantes na formação de sigma, porém em intervalos de tempo diferentes, pois quanto maior a temperatura mais rapidamente esta fase se formará. A 850°C e 900°C os mecanismos de formação de sigma aconteceram simultaneamente e mais rapidamente, muito provavelmente por conta da morfologia maciça, característica observada nas amostras envelhecidas nestas temperaturas, provocando maior cinética de formação de fase sigma nestas temperaturas.

Palavras-Chave: fase sigma, aço inoxidável superdúplex, transformação de fases.

ABSTRACT

The advance on new material development brought to the market the better combination of ferritic and austenitic stainless steels mechanical properties when the duplex stainless steels were created. With similar fractions of ferrite and austenite in their structure, they have high stress corrosion cracking resistance, improved intergranular corrosion resistance, excellent mechanical strength and toughness, and good weldability; in other words, the better properties found in ferritic and austenitic stainless steels. The UNS S32750 steel is called superduplex due to its high pitting corrosion resistance, higher than duplex stainless steel, a consequence of larger concentration of chromium, molybdenum and nitrogen. However, when submitted to high temperatures, intermetallic phases can appear inside its structure, damaging its mechanical properties and restricting its usage. The most important intermetallic phase is sigma phase because it is the one that appears most easily in duplex stainless steel and has the worst effect on mechanical and corrosion properties of this material. Therefore, it is extremely important to understand the kinetics of sigma formation to maintain the excellent corrosion resistance and mechanical properties of this steel. This study analyzed the behavior of SAF 2507 steel after aging treatment between 700°C e 900°C in different periods of time, through hardness profiles and volume fraction of ferrite, austenite and sigma phases. It was found that hardness is strictly related to the existing volume fraction of sigma inside stainless steel microstructure. It was also found that the major mechanisms of sigma phase formation between 700°C and 800°C are eutectoid decomposition of ferrite ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), or discontinuous precipitation from ferrite ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$), leading to lamellar microstructures. Those mechanisms occurred in different time periods at each studied temperature; however, the higher the temperature, the higher is the transformation kinetics. At 850°C and 900°C the major mechanisms of sigma phase formation are divorced eutectoid decomposition of ferrite ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) and continuous precipitation from ferrite ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$), resulting in compact morphologies. At those temperatures, the different mechanisms occurred simultaneously, and allowed the higher sigma phase formation kinetics.

Key-words: sigma phase, superduplex stainless steel, phase transformation.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex mais comuns.....	16
TABELA 2. Fases encontradas na estrutura dos aços inoxidáveis dúplex e suas características.....	17
TABELA 3. Análise EDX das fases presentes no aço inoxidável dúplex GX3CrNiMoCuN 24-6-2-3.....	20
TABELA 4. Valores de energia de ativação para difusão dos elementos químicos Cr e Mo nas estruturas da ferrita e da austenita e a energia de ativação para nucleação e crescimento de sigma.....	21
TABELA 5. Composição química (% em massa) do aço inoxidável em estudo.....	27
TABELA 6. Preparação de amostras (lixamento e polimento) para caracterização microestrutural.....	29
TABELA 7. Microconstituintes e possíveis transformações de fase após envelhecimento, entre 700°C e 900°C.....	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1100°C.....	15
FIGURA 2. Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C	17
FIGURA 3. Morfologia “coral-like” da fase sigma após envelhecimento isotérmico a 750°C.....	19
FIGURA 4. Diagrama tempo-temperatura-precipitação do aço DIN 1.4462.....	22
FIGURA 5. Diagrama tempo-temperatura-precipitação do aço U50.....	23
FIGURA 6. Diagrama TTP para o aço UNS 31803.....	24
FIGURA 7. Curva de fração volumétrica de sigma em função do tempo e da temperatura de envelhecimento do aço inoxidável dúplex SAF 2205.....	25
FIGURA 8. Diagrama TTP de precipitação de fase sigma na estrutura de um aço inoxidável dúplex 25Cr-7Ni-3Mo.....	25
FIGURA 9. Forno tubular.....	28
FIGURA 10. Microdurômetro Shimadzu modelo HMV-2.....	28
FIGURA 11. Politriz semi-automática Struers Abramin utilizada para os procedimentos de lixamento e polimento das amostras.....	29
FIGURA 12. Ferritoscópio Fischer.....	30
FIGURA 13. Microscópio óptico Leica DMLM.....	30
FIGURA 14. Dureza Vickers após envelhecimento a 700°C.....	31
FIGURA 15. Dureza Vickers após envelhecimento a 750°C.....	32
FIGURA 16. Dureza Vickers após envelhecimento a 800°C.....	33
FIGURA 17. Dureza Vickers após envelhecimento a 850°C.....	34
FIGURA 18. Dureza Vickers após envelhecimento a 900°C.....	34
FIGURA 19. Frações volumétricas de ferrita e sigma após envelhecimento a 700°C.....	36
FIGURA 20. Frações volumétricas de ferrita e sigma após envelhecimento a 750°C.....	36
FIGURA 21. Frações volumétricas de ferrita e sigma após envelhecimento a 800°C.....	37
FIGURA 22. Microestrutura da amostra envelhecida a 800°C por 1032 horas, após ataque eletrolítico seletivo de KOH.....	38

FIGURA 23. Frações volumétricas de ferrita e sigma após envelhecimento a 850°C.....	39
FIGURA 24. Frações volumétricas de ferrita e sigma após envelhecimento a 900°C.....	40
FIGURA 25. Microestrutura do aço SAF2507 solubilizado como recebido, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	41
FIGURA 26. Microestrutura da amostra envelhecida a 700°C por 12 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	41
FIGURA 27. Microestrutura da amostra envelhecida a 700°C por 96 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	42
FIGURA 28. Microestrutura da amostra envelhecida a 700°C por 1032 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	43
FIGURA 29. Microestrutura da amostra envelhecida a 750°C por 1 hora, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	43
FIGURA 30. Microestrutura da amostra envelhecida a 750°C por 2 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	44
FIGURA 31. Microestrutura da amostra envelhecida a 750°C por 12 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	45
FIGURA 32. Microestrutura da amostra envelhecida a 750°C por 1032 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	45
FIGURA 33. Microestrutura da amostra envelhecida a 800°C por 1 hora, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	46
FIGURA 34. Microestrutura da amostra envelhecida a 800°C por 12 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	47
FIGURA 35. Microestrutura da amostra envelhecida a 800°C por 1032 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	47
FIGURA 36. Microestrutura da amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	48
FIGURA 37. Microestrutura da amostra envelhecida a 850°C por 2 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	49
FIGURA 38. Microestrutura da amostra envelhecida a 850°C por 12 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	49
FIGURA 39. Microestrutura da amostra envelhecida a 850°C por 1032 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	50
FIGURA 40. Microestrutura da amostra envelhecida a 900°C por 10 minutos, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	51

FIGURA 41. Microestrutura da amostra envelhecida a 900°C por 2 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	51
FIGURA 42. Microestrutura da amostra envelhecida a 900°C por 12 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	52
FIGURA 43. Microestrutura da amostra envelhecida a 900°C por 1032 horas, após ataque metalográfico com reativo <i>Behara modificado</i>	53
FIGURA 44. Dureza em função da fração volumétrica de sigma das amostras envelhecidas a 700°C.....	54
FIGURA 45. Dureza em função da fração volumétrica de sigma das amostras envelhecidas a 750°C.....	55
FIGURA 46. Dureza em função da fração volumétrica de sigma das amostras envelhecidas a 800°C.....	55
FIGURA 47. Dureza em função da fração volumétrica de sigma das amostras envelhecidas a 850°C.....	56
FIGURA 48. Dureza em função da fração volumétrica de sigma das amostras envelhecidas a 900°C.....	56
FIGURA 49. Frações volumétricas de ferrita, sigma e austenita após envelhecimento térmico a 700°C.....	58
FIGURA 50. Frações volumétricas de ferrita, sigma e austenita após envelhecimento térmico a 750°C.....	60
FIGURA 51. Frações volumétricas de ferrita, sigma e austenita após envelhecimento térmico a 800°C.....	62
FIGURA 52. Frações volumétricas de ferrita, sigma e austenita após envelhecimento térmico a 850°C.....	64
FIGURA 53. Frações volumétricas de ferrita, sigma e austenita após envelhecimento térmico a 900°C.....	65
FIGURA 54. Tempo-Temperatura-Precipitação de fase sigma por temperatura e tempo de envelhecimento para amostras com volume de sigma entre 1% e 60%.....	68
FIGURA 55. Tempo-Temperatura-Precipitação de fase sigma por temperatura e tempo de envelhecimento para amostras com volume de sigma entre 2% e 40%.....	69
FIGURA 56. Fração volumétrica de sigma em função da temperatura de envelhecimento....	70

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 OBJETIVO.....	14
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	15
3.1 Metalurgia física.....	15
3.2 Cinética de formação de fase Sigma.....	21
3.3 Desafios desta dissertação.....	26
4 METODOLOGIA.....	27
4.1 Material.....	27
4.2 Métodos.....	27
5 RESULTADOS.....	31
5.1 Análise quantitativa das transformações de fase.....	31
5.2 Análise microestrutural.....	40
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	54
6.1 Relação entre fase Sigma e microdureza.....	54
6.2 Mecanismos de formação da fase Sigma.....	57
6.3 Cinética de formação da fase Sigma.....	66
7 CONCLUSÃO.....	71
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72
9 CONGRESSOS E SEMINÁRIOS.....	73
REFERÊNCIAS.....	74
ANEXO A.....	77

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis são ligas ferrosas que, conforme denominação, não oxidam ao contato com agentes corrosivos, como a atmosfera, meios aquosos ou orgânicos. São compostos basicamente por ferro, cromo, níquel e molibdênio.

Apresentando teores mínimos de 11% de cromo em sua estrutura, têm a capacidade de formar em sua superfície uma película de proteção contra a corrosão chamada de película passiva. Esta película surge a partir da reação do elemento cromo com o oxigênio da atmosfera e tem como característica ser não porosa, aderente e auto-regenerativa.

Estes aços podem ser divididos em três categorias principais: ferríticos, austeníticos e dúplex. Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam a ferrita (α) como fase predominante, de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Suas características principais são: imunidade à corrosão sob tensão, baixas tenacidade e resistência mecânica, boa resistência à corrosão por fadiga e baixo custo. São mais comumente encontrados em sistemas de exaustão automotiva, peças de acabamento automotivo e utensílios de cozinha (DAVIS, 1994). Os aços austeníticos têm a austenita (γ) como matriz, com estrutura cúbica de face centrada (CFC). Como características possuem alta ductilidade e tenacidade, boa soldabilidade e custo elevado, além de pouca resistência à corrosão sob tensão (MAGNABOSCO, 2001). São empregados nas indústrias químicas, farmacêuticas, petroquímicas, do álcool, aeronáutica, naval, de arquitetura, alimentícias e de transporte. Também são utilizados em talheres, baixelas, pias, revestimento de elevadores e em muitas outras aplicações (MICHALSKA e SOZANSKA, 2006).

Na década de 30 iniciou-se o desenvolvimento do aço inoxidável dúplex nos Estados Unidos e na Europa, porém foi apenas na década de 70 que se chegou a um material mais refinado, com um controle mais efetivo da sua composição. Este material somente começou a ser utilizado no Brasil na década de 90 (MARTINS E CASTELETTI, 2007). A intenção foi obter um aço que apresentasse as melhores características dos aços ferríticos e austeníticos, combinando proporções semelhantes de ferrita e austenita em sua estrutura a partir de uma liga do sistema Fe-Cr-Ni-Mo-N, podendo conter ainda carbono ou cobre. Possuem alta resistência à corrosão sob tensão e à corrosão intergranular, ótimas resistência mecânica e tenacidade, e boa soldabilidade (GIRALDO, 2001). A proporção de cada fase nesta estrutura pode ser alterada mudando-se a composição da liga e aplicando-se processamento termomecânico no material.

Estes aços possuem baixo teor de carbono (até 0,03%) e, por isso, são imunes à sensitização, fenômeno que ocorre quando o carbono da liga reage com o cromo e forma carbonetos ricos neste elemento nos contornos de grãos, reduzindo sua concentração nos locais próximos aos contornos e favorecendo ataques de agentes corrosivos. Essa imunidade em aços inoxidáveis pode ser atribuída à adição de outros elementos nestas ligas que, combinados com o carbono, foram carbonetos mais estáveis do que os de cromo. Estes outros elementos podem ser o titânio, o nióbio ou o tântalo (SEDRIKS, 1996), quando o teor de carbono não é baixo o suficiente para evitar a formação de carbonetos. Nos aços dúplex, o teor de carbono é normalmente bastante reduzido (menor do que 0,03% massa), o que evita a adição dos elementos citados. Estes aços são produzidos através de deformação a quente e tratamento de solubilização a temperaturas até 1200°C, seguido de resfriamento rápido (MAGNABOSCO e ALONSO-FALLEIROS, 2005a).

Os aços inoxidáveis dúplex possuem excelentes propriedades mecânicas, conforme apresentado na Tabela 1, devido ao diminuto tamanho de grão ferrítico e austenítico propiciado pela estrutura dúplex após o processamento termomecânico. Além disso, têm baixo coeficiente de expansão térmica, alta condutividade térmica e são ferromagnéticos devido à presença de ferrita em sua composição (GIRALDO, 2001). Estas propriedades permitem seu uso em condições de ciclos térmicos em temperaturas abaixo de 300°C, tornando-os interessantes para utilização em trocadores de calor. Outras propriedades importantes são o alto limite de escoamento, a alta resistência à tração e a razoável resistência ao impacto.

Por possuírem menor teor de níquel do que os aços austeníticos, os aços inoxidáveis dúplex apresentam custo relativamente mais baixo e têm maior resistência à corrosão. É maior, também, a resistência à corrosão localizada, função da resistência a esta forma de corrosão das fases ferrita e austenita, sendo influenciada pela proporção de cada fase e de suas composições químicas.

Os aços inoxidáveis superdúplex são utilizados, principalmente, em ambientes agressivos, como em plantas químicas, na produção de óleo e gases, em plataformas petrolíferas (em bombas centrífugas e cordões umbilicais) e equipamentos de aplicação *offshore*, tanto em países tropicais quanto em países de temperaturas extremamente baixas.

Devido à aplicação crítica à qual este aço é submetido, é de extrema importância conhecer o processo de fabricação do mesmo e quais são os fatores que podem interferir em suas propriedades de forma a se evitar que haja qualquer incidente durante a sua utilização.

Por isso, o estudo da formação das fases intermetálicas nos aços inoxidáveis aprofunda-se cada vez mais, na busca por resultados ainda mais exigentes.

O estudo da formação de sigma é extremamente importante, pois esta é a fase que apresenta o volume mais considerável quando comparado ao das demais fases intermetálicas observadas nas estruturas dos aços inoxidáveis dúplex. Por isso, em muitos casos, é comum que outras fases precipitadas nestes aços sejam desconsideradas nas análises das propriedades do material, elegendo-se a fase sigma como a principal responsável pela degradação de tais propriedades (KARLSSON, RIDGAL e LAKE, 2000).

Quanto mais baixa a temperatura de precipitação de sigma, mais frágil fica o material, e mesmo com pequenas deformações, é possível verificar fratura frágil nas partículas de sigma. Se a temperatura de precipitação de sigma for elevada (por volta de 950°C), as chances de obter-se fratura dúctil são maiores (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).

Magnabosco e Alonso-Falleiros (2005b) constataram que a presença de sigma diminui a resistência à corrosão após polarização potenciodinâmica no aço UNS S31803 (SAF 2205). Assim, conclui-se que a tenacidade, a resistência ao impacto e a resistência à corrosão são prejudicadas devido a formação de fase sigma (ELMER, PALMER e SPECHT, 2007).

Por todos estes motivos, é muito importante entender os mecanismos que levam ao surgimento da fase sigma nos aços inoxidáveis dúplex para evitá-la durante a fabricação ou processamento destes aços, preservando as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão tão esperadas pelos seus usuários.

2 OBJETIVO

Sendo sigma a principal fase intermetálica responsável pela degradação e efeitos prejudiciais nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex e superdúplex, é de extrema importância entender os mecanismos e a cinética de formação desta fase para evitar sua presença. Por isso, o objetivo deste trabalho é descrever a cinética de formação da fase sigma no aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF2507) após tratamento térmico de envelhecimento em temperaturas entre 700°C e 900°C, por intervalos de tempo de até 1032 horas. Além disso, busca-se a determinação dos mecanismos de formação da fase sigma, o que permitirá a determinação de ciclos térmicos para evitar que as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão deste aço sejam prejudicadas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Metalurgia física

Os aços inoxidáveis têm como principais elementos Fe, Cr e Ni, por isso é possível analisar quais fases podem ser encontradas na estrutura deste aço em determinadas temperaturas através de um diagrama de equilíbrio ternário. Na Figura 1 é apresentada a seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1100°C, temperatura na qual o aço encontrar-se-ia solubilizado. Isto é facilmente observado, pois são encontradas apenas duas fases na estrutura do material: ferrita (α) e austenita (γ).

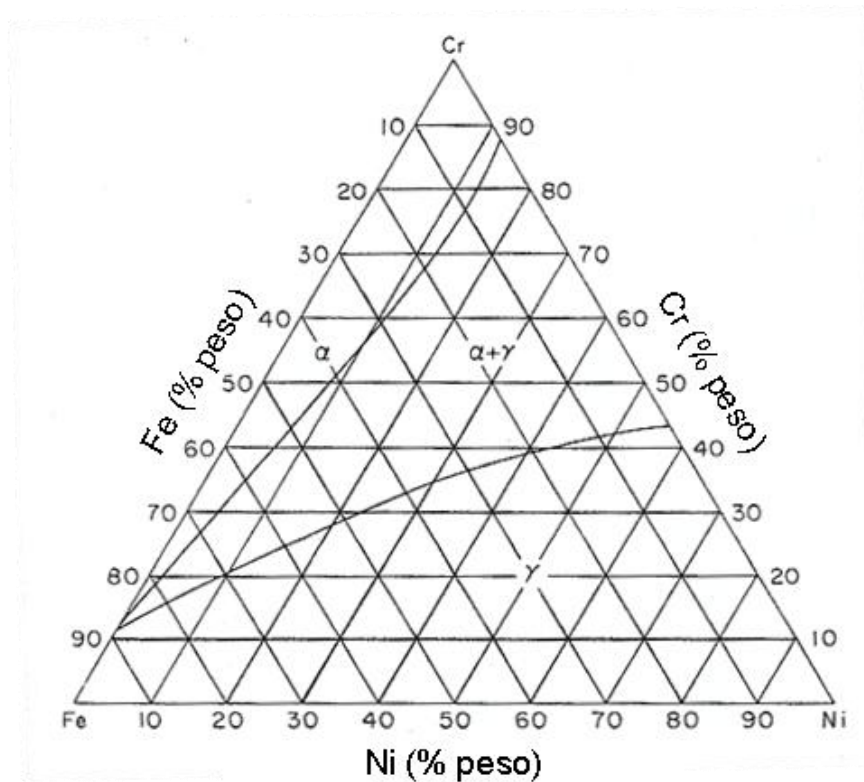


Figura 1. Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1100°C (ASM Handbook, 1992).

Os aços inoxidáveis são classificados através do equivalente de resistência a pite (PRE – Pitting Resistance Equivalent), que pode ser descrito pela equação 1 (CVIJOVIC e RADENKOVIC, 2006):

$$PRE = [\% Cr] + 3,3 \cdot [\% Mo] + 16 \cdot [\% N] \quad (1)$$

Tabela 1. Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex mais comuns.

TIPO AID	Composição química	Limite de escoamento (N/mm ²)	Limite de resistência (N/mm ²)	Alongamento (%)
UNS S32750 ^[1]	25%Cr-7%Ni-4%Mo-0,3%N-1,2%Mn-0,8%Si-0,03%C	550	800	25
UNS S31200 ^[2]	25%Cr-6%Ni-1,6%Mo-0,17%N-1%Si-2%Mn-0,03%S-0,045P-0,03%C	450	690	25
UNS S31803 ^[1]	22%Cr-5,5%Ni-3,2%Mo-0,18%N-2%Mn-1%Si-0,03%C	450	680	25
UNS S32550 ^[2]	25,5%Cr-4,5%Ni-2,4%Mo-2%Cu-0,17%N-1%Si-1,5%Mn-0,03%S-0,04%P-0,04%C	550	760	15
UNS S32900 ^[2]	25,5%Cr-3,7%Ni-1,5%Mo-0,75%Si-1%Mn-0,03%S-0,04%P-0,08%C	485	620	20
UNS S31500 ^[2]	18,5%Cr-4,8%Ni-2,75%Mo-0,07%N-1%Si-2%Mn-0,02%S-0,03%P-0,03%C	440	630	30

Fonte: [1] SENATORE, FINZETTO e PEREA, 2007; [2] ASTM A 789 / A 789M 01a, 2001.

Calculando-se o índice de pite para o aço em estudo, UNS S32750 (SAF 2507), obtém-se o valor de 42,5, maior do que 40 que é a referência mínima para classificar um aço inoxidável como superdúplex.

Os aços inoxidáveis dúplex e superdúplex, quando em condição solubilizada e resfriados em água, apresentam-se termodinamicamente metaestáveis, isto é, suas estruturas são termicamente estáveis em altas temperaturas, e quando resfriados à temperatura ambiente tornam-se metaestáveis; a qualquer sinal de aquecimento, existe uma tendência da estrutura se organizar de forma a obter uma condição de equilíbrio estável. Com este rearranjo da estrutura, fases secundárias se formam de acordo com a temperatura a qual este material está submetido. De fato, a seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C apresentado na Figura 2 apresenta quatro fases distintas: ferrita (α), austenita (γ), α' (fase rica em cromo) e sigma (σ).

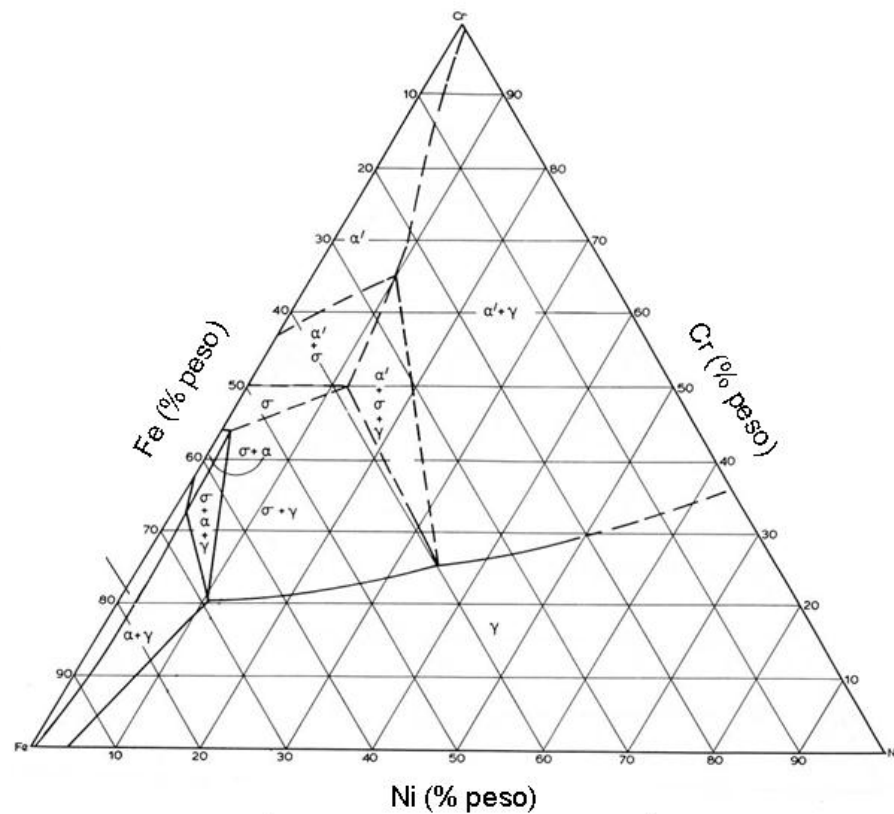


Figura 2. Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C (ASM Handbook, 1992).

Quando exposto a temperaturas entre 600°C e 1000°C por um período de tempo determinado, precipitados indesejáveis podem surgir na estrutura dos aços inoxidáveis dúplex. Estes precipitados podem ser as fases sigma (σ), chi (χ) e pi (π), além de carbonetos e nitretos (ELMER, PALMER e SPECHT, 2007). Porém, é a fase sigma que mais deteriora a tenacidade e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex e superdúplex, pois surge mais facilmente graças a sua rápida cinética de formação (CHEN e YANG, 2001). A fórmula química e o intervalo de temperatura das fases observadas nos aços inoxidáveis dúplex estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2. Fases encontradas na estrutura dos aços inoxidáveis dúplex e suas características.

PRECIPITADO	FÓRMULA QUÍMICA	INTERVALO DE TEMPERATURA (°C)
σ	Fe-Cr-Mo	600 a 1000
Nitreto de cromo	Cr ₂ N	700 a 900
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	700 a 900
R	Fe-Cr-Mo	550 a 800
π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550 a 600
M₇C₃	M₇C₃	950 a 1050

Fonte: KARLSSON, RIDGAL e LAKE, 2000.

A fase chi (χ) é rica em molibdênio, surgindo quando o material é exposto a temperaturas entre 750°C e 850°C. Esta fase aparece antes de sigma, podendo atuar como núcleo para que se inicie a precipitação da fase sigma. A existência da fase chi na estrutura do aço dúplex é um dos fatores que influenciam a precipitação e crescimento de sigma. A fase chi (χ) é termodinamicamente instável, e quando a fase sigma inicia sua precipitação, chi se solubiliza lentamente na estrutura de sigma. POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007 notaram que com o progresso da precipitação de sigma, verifica-se que a fase chi encontra-se parcialmente solubilizada em sigma, e o restante encontra-se nas regiões próximas aos contornos de grãos.

A fase sigma é não-magnética, apresenta estrutura tetragonal, e é termodinamicamente estável a partir de aproximadamente 950°C, quando se verifica a máxima fração volumétrica de sigma na estrutura do aço. Acima de deste limite, a fase sigma volta a ficar instável, pois esta é a temperatura de início da solubilização do aço inoxidável superdúplex, segundo Silva e Aviliez (2009); é encontrada no diagrama ternário Fe-Cr-Ni, na parte mais enriquecida de cromo, como provável resultado da transformação eutetóide da fase ferrita em austenita e sigma (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).

A fase sigma é rica em cromo, molibdênio e silício, elementos estabilizadores da ferrita, e por este motivo a formação de fase sigma se dá a partir da ferrita presente nos aços dúplex solubilizados (ELMER, PALMER e SPECHT, 2007). Outro fator de grande influência na precipitação da fase sigma a partir da ferrita é o fato do cromo ter velocidade de difusão muito maior nesta fase do que na austenita (WANG et al., 2003).

Apresentando dureza e fragilidade elevadas, a fase sigma não é magnética à temperatura ambiente. Sua presença prejudica a resistência à corrosão e a tenacidade do aço inoxidável, porém pode ser interessante por elevar a dureza da liga de alto cromo quando esta característica for desejável (GILMAN, 1951).

Há três possíveis maneiras pelas quais a ocorre a formação da fase sigma na estrutura dos aços inoxidáveis. A primeira delas é nucleação e crescimento a partir da ferrita originalmente encontrada na estrutura do aço, podendo se apresentar de forma contínua ou descontínua. A ferrita presente no aço inoxidável se transforma em sigma e ferrita pobre em cromo e molibdênio. Esta ferrita pobre em seus elementos estabilizadores pode tornar-se rica em níquel (elemento estabilizador da austenita) e ficar instável, transformando-se em austenita secundária, assim chamada por apresentar composição química diferente da

austenita original (WAGNER e ZWILLING, 1984). Quando o crescimento de sigma é descontínuo (ou celular), apresenta-se na estrutura do aço como uma formação de corais (por isso é chamada “coral-like”), como se pode observar na Figura 3.

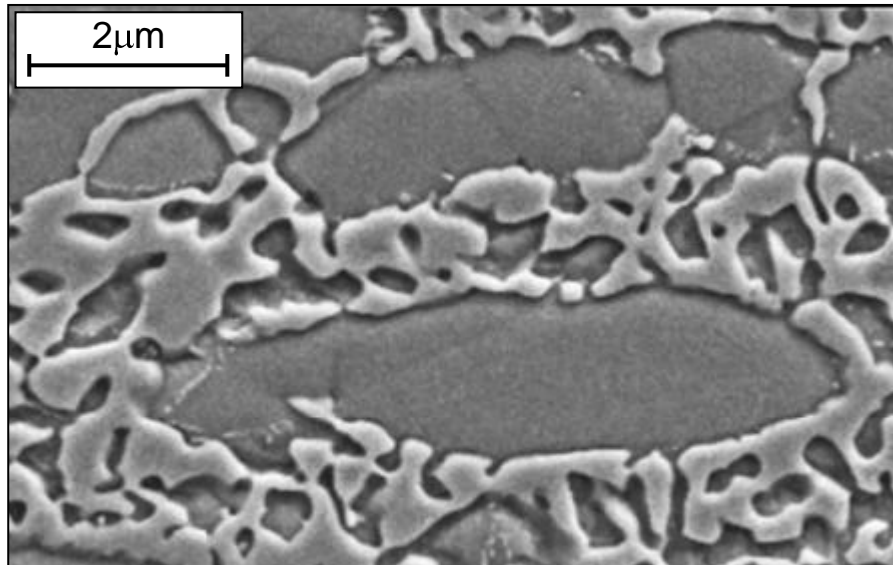


Figura 3. Morfologia “coral-like” da fase sigma após envelhecimento isotérmico a 750°C (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007).

Alguns estudos (MAGNABOSCO, 2009; FARGAS, ANGLADA e MATEO, 2009) indicam que a nucleação e crescimento de sigma acontecem durante envelhecimento térmico do aço inoxidável dúplex em temperaturas superiores a 900°C. Martins e Casteletti (2009), por exemplo, observaram precipitação e crescimento de sigma apenas após tratamentos de envelhecimento a 980°C. Após 2 horas de envelhecimento isotérmico a 920°C, os autores verificaram decomposição eutetóide de ferrita em fase sigma e austenita secundária ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Este é outro possível mecanismo de formação de fase sigma nos aços inoxidáveis dúplex, que pode se dar em morfologia lamelar ou divorciada.

A diferença entre as decomposições eutetóide lamelar e eutetóide divorciada está na morfologia em que se observa a fase sigma. Na decomposição lamelar há crescimento cooperativo de sigma (POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007), formando lamelas das fases sigma e austenita dentro da estrutura da ferrita, usando o cromo cedido pela ferrita, processo observado em materiais expostos a temperaturas entre 700°C e 800°C. Na decomposição eutetóide divorciada, sigma aparece em partículas isoladas e bem distribuídas na estrutura do

aço inoxidável, envoltas pela austenita. Segundo estes autores, este processo é verificado em temperaturas próximas a 900°C durante o envelhecimento isotérmico de um aço.

O terceiro mecanismo de formação de sigma é a partir da estrutura da fase austenita: após o consumo total da ferrita da estrutura, a fase sigma continua precipitando na estrutura da austenita, uma vez que esta fase também possui os elementos cromo e molibdênio. Este mecanismo acontece quando toda a ferrita da estrutura se esgota durante a formação de sigma. Magnabosco e Alonso-Falleiros (2005a) observaram este fenômeno após envelhecimento isotérmico a 850°C por mais de 100 horas. Estudos demonstraram (THORVALDSSON et al., 1985) que um aço SAF2205 tratado a 850°C por mais de 9 horas apresenta crescimento da fase sigma após o consumo total da ferrita durante decomposição eutetóide desta fase ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Neste momento, a fase sigma está crescendo a partir da austenita, o que pode ser comprovado pelo aumento da dureza do material.

Através de análises de energia dispersiva de raios-X (EDS/EDX) realizadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) é possível obter a composição química das fases presentes na estrutura de um aço. POHL, STORZ e GLOGOWSKI (2007) levantaram a composição química das fases presentes no aço GX3CrNiMoCuN 24-6-2-3, descritas na Tabela 3. A austenita formada como produto da decomposição eutetóide da ferrita pode ser chamada de austenita secundária, e a decomposição eutetóide da ferrita pode ser identificada como a transformação ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). A austenita secundária também pode ser oriunda do empobrecimento da ferrita de seus elementos estabilizadores (Cr e Mo) e enriquecimento em Ni, o que facilitaria a transformação da ferrita original em austenita; esta austenita, na Tabela 3, é chamada de γ_2 .

Tabela 3. Análise EDX das fases presentes no aço inoxidável dúplex GX3CrNiMoCuN 24-6-2-3.

Fase	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe
α	28,3	2,1	5,5	64,1
γ_2'	25,6	1,7	7,2	65,5
γ_2	19,6	0,3	6,9	73,2
σ	32,7	4,1	3,1	60,1

Fonte: POHL, STORZ e GLOGOWSKI, 2007.

3.2 Cinética de Formação de Fase Sigma

A formação de sigma inicia com nucleação nos campos de alta energia, como: contornos de grãos, pontos triplos de grãos ou discordâncias (GIRALDO, 2001). Estes núcleos formam-se, predominantemente, nos contornos entre ferrita-ferrita e ferrita-austenita, em temperaturas entre 600°C e 950°C (MICHALSKA e SOZANSKA, 2006).

Durante a precipitação desta fase, há difusão dos elementos Cr e Mo da ferrita para sigma, podendo causar também a transformação de ferrita em austenita. Devido à lenta difusão de Mo da matriz de ferrita quando comparado ao Cr, pode-se afirmar que o molibdênio é o responsável pelo equilíbrio na formação de sigma (SIEURIN e SANDSTRÖM, 2007). Magnabosco (2009) calculou o valor de energia de ativação de formação de fase sigma durante nucleação e crescimento em um aço UNS S31803, e o comparou com a energia de ativação para difusão do cromo e do molibdênio, descritos na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de energia de ativação para difusão dos elementos químicos Cr e Mo nas estruturas da ferrita e da austenita e a energia de ativação para nucleação e crescimento de sigma.

Fenômeno	Q [KJ/mol]
Formação de sigma a partir da ferrita (σ_α)	185
Difusão de Cr na ferrita (Cr_α) (matriz)	241
Difusão de Cr na ferrita (Cr_α) (contorno de grão)	218
Difusão de Cr na austenita (Cr_γ)	278 ± 10
Difusão de Mo na ferrita (Mo_α)	289 ± 13

Fontes: MAGNABOSCO (2009); WANG et al. (2003); RUZICKOVA e MILLION (1981); NITTA, MIURA e IJIMA (2006).

Através dos valores demonstrados na Tabela 4, fica evidente que o valor de energia de ativação para nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita é muito próximo à energia de ativação para difusão do cromo na ferrita, principalmente quando esta difusão acontece nos contornos de grãos. Já a energia necessária para ocorrer a difusão do cromo na austenita é bastante superior ao valor para difusão na ferrita. Estes dados indicam que, com valores mais baixos de energia de ativação, o cromo locomove-se mais facilmente nos campos onde a ferrita está presente, seja na matriz de ferrita ou nos contornos de grãos (ferrita-ferrita ou

ferrita-austenita). Como os valores de difusão do cromo na austenita e do molibdênio na ferrita são muito altos, e a fase sigma depende principalmente do cromo para surgir no aço, tende a se precipitar onde existe a menor barreira para locomoção dos átomos de cromo, ou seja, na matriz de ferrita. Portanto, a difusão do cromo na ferrita é o principal fator de ativação no processo de formação de fase sigma.

Para se entender melhor o processo de surgimento da fase sigma no aço inoxidável dúplex, é interessante, também, analisar estudos já realizados, nos quais se observou a precipitação desta fase intermetálica.

O diagrama TTP da Figura 4 mostra a cinética de precipitação de fases num aço dúplex de composição conforme a norma DIN 1.4462, contendo $C < 0,03\%$, $Si < 1\%$, $Mn < 2\%$, $21-23\%Cr$, $4,5-6,5\%Ni$, $2,5-3,5\%Mo$ e $0,08-0,20\%N$. Neste diagrama verificam-se três regiões de precipitação de fases: a $475^\circ C$, onde se inicia a formação de α' (fase rica em cromo), e duas regiões sobrepostas entre $600^\circ C$ e $900^\circ C$, as quais mostram que em menos de 2 minutos tem-se o início da precipitação de Cr_2N , $M_{23}C_6$ e χ , e entre 10 e 20 minutos inicia-se a precipitação da fase σ .

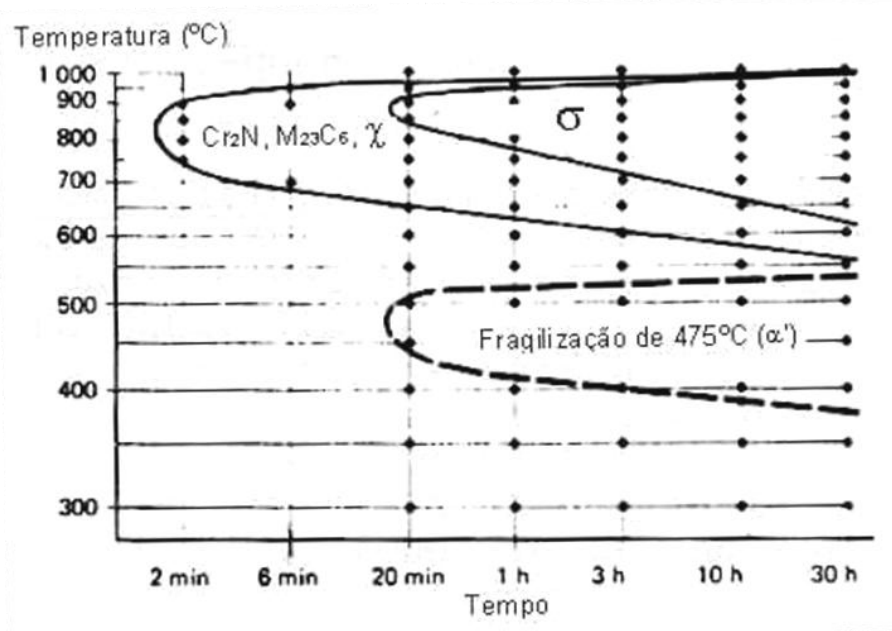


Figura 4. Diagrama tempo-temperatura-precipitação do aço DIN 1.4462 (HERBSLEB e SCHWAAB, 1982).

Já o diagrama TTP da Figura 5 difere do apresentado na Figura 4, apesar de ser válido para o aço U50, de composição química $C < 0,03\%$, $Si < 1\%$, $Mn < 2\%$, $20-22\%Cr$, $5,5-8,5\%Ni$,

2-3%Mo, N<0,2% e 0,5%Cu, semelhante à do aço DIN 1.4462 mostrado na Figura 4. Nele verifica-se que a precipitação das fases χ e R só acontece após 10 horas de tratamento a 700°C. Não se vê indicações de formação de nitreto de cromo, mas sabe-se que estes surgem na mesma região de precipitação dos carbonetos $M_{23}C_6$. Indica-se nesta figura a formação de austenita secundária (γ_2) antes da formação de sigma, que pode ser resultado do re-equilíbrio entre a ferrita e austenita presentes na estrutura do aço em questão.

Apesar da indicação de carbonetos e nitretos em ambos os diagramas das Figuras 4 e 5, poucas literaturas apresentam indícios de que estas fases realmente se precipitem nos aços inoxidáveis dúplex nos volumes apresentados. Por exemplo, Maehara et al. (1980) identificaram pequenas porções de carbonetos (entre 1 e 2% de fração volumétrica) através de análises por difração de raios-X em um aço inoxidável dúplex 25Cr-7Ni-3Mo. No estudo de transformação de fases de um aço SAF 2205 soldado, Badji et al. (2007) identificaram pequenas porções de carbonetos nas interfaces ferrita-austenita, enquanto Magnabosco (2001) identificou nitreto de cromo na estrutura do aço inoxidável dúplex SAF 2205 apenas após 1008 horas de envelhecimento isotérmico a 850°C.

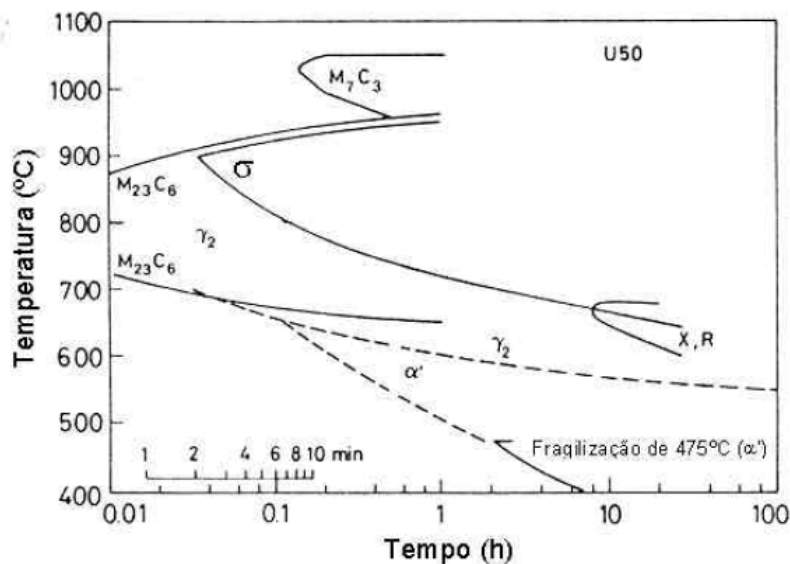


Figura 5. Diagrama tempo-temperatura-precipitação do aço U50 (SAUCEDO, GURAYA e URCOLA, 1993).

MAGNABOSCO (2005) demonstrou que para o aço UNS S31803 a maior cinética de formação de sigma se dá a 850°C (Figura 6). Através das curvas TTP obtidas por

experimentos (medição das frações volumétricas de ferrita, austenita e sigma após tratamento de envelhecimento em temperaturas entre 700°C e 900°C, por tempos de até 1032h), é possível observar que é nesta temperatura que sigma se precipita mais facilmente. Outro trabalho ainda comprovou que após 100 horas de tratamento térmico a 850°C não existe mais ferrita na estrutura do aço, fase que foi totalmente consumida para o crescimento de sigma (MAGNABOSCO et al., 2002). Somente após 1008 horas nesta mesma temperatura, foi possível verificar o surgimento de nitretos de cromo através de difração de raios-X, em uma estrutura composta de austenita e sigma. Não foram observadas outras fases intermetálicas nestas amostras, como a fase chi, nem mesmo carbonetos.

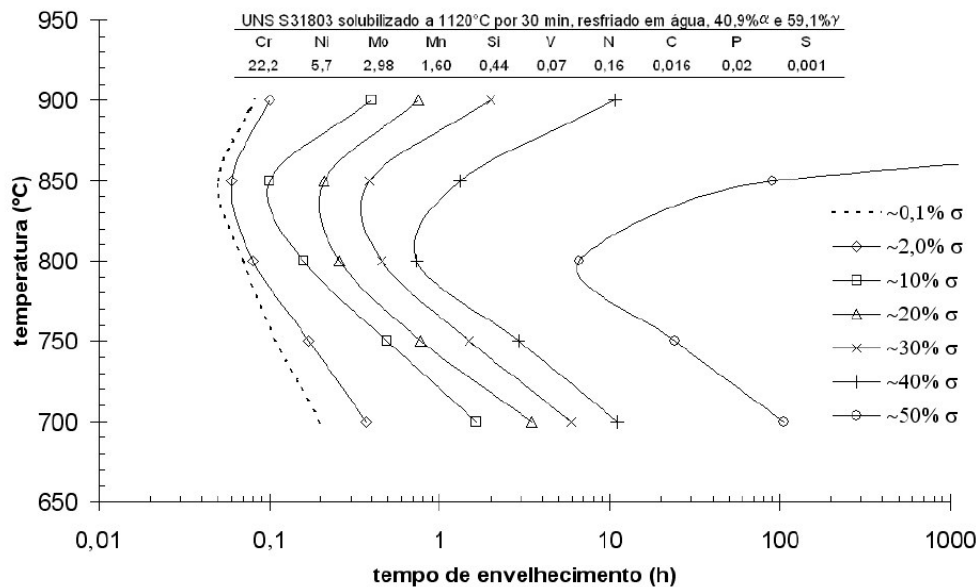


Figura 6. Diagrama TTP para o aço UNS S31803 (MAGNABOSCO, 2005).

Sieurin e Sandstrom (2007) também afirmaram que a fração de partículas de sigma precipitadas durante envelhecimento isotérmico é função do tempo e da temperatura aos quais o material é submetido (Figura 7). A precipitação se inicia por volta de 920°C durante resfriamento contínuo e o máximo volume de sigma precipitado foi encontrado a 850°C. Percebe-se que quanto maior a temperatura (até o limite de 850°C) e maior o tempo de envelhecimento, maior é o volume de sigma existente na estrutura do aço inoxidável. Comparando as Figuras 6 e 7, nota-se que ambos os gráficos demonstram a maior cinética de sigma a 850°C, apresentando volumes maiores de precipitados nos tempos mais longos de exposição do aço ao tratamento de envelhecimento.

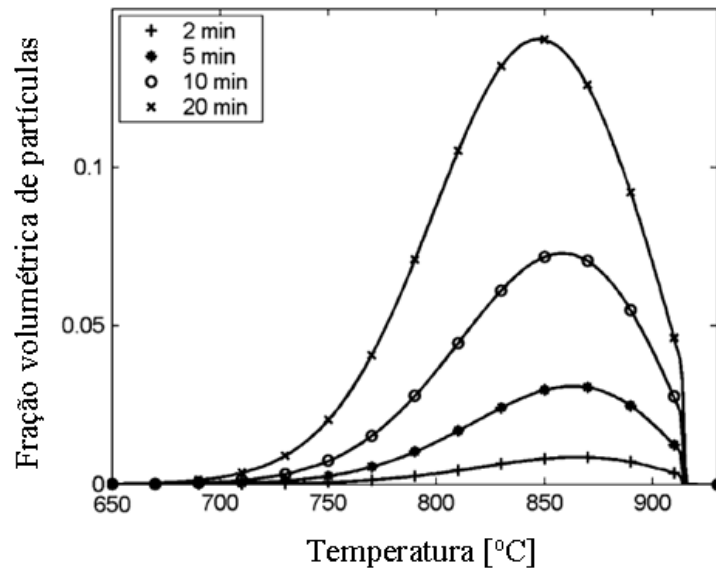


Figura 7. Curva de fração volumétrica de sigma em função do tempo e da temperatura de envelhecimento do aço inoxidável dúplex SAF 2205 (SIEURIN e SANDSTRÖM, 2007).

Em 1980, Maehara et al. já haviam verificado a maior cinética de formação de sigma a 820°C (temperatura muito próxima dos 850°C relatados na maioria dos artigos publicados sobre os aços inoxidáveis dúplex), conforme apresentado na Figura 8. Também é possível concluir através deste diagrama que quanto maior o tempo de tratamento térmico do aço inoxidável a uma determinada temperatura, maior a fração volumétrica de fase sigma na estrutura do aço.

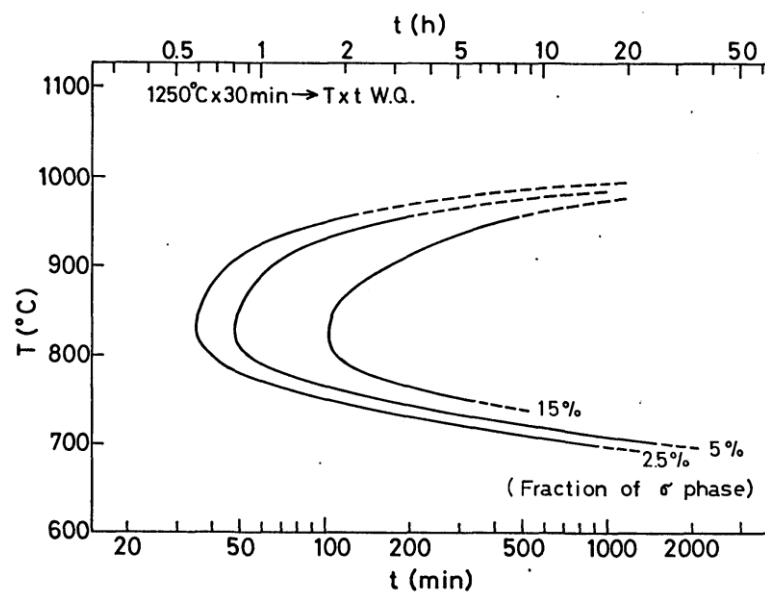


Figura 8. Diagrama TTP de precipitação de fase sigma na estrutura de um aço inoxidável dúplex 25Cr-7Ni-3Mo (MAEHARA et al., 1980).

3.3 Desafios desta dissertação

Da revisão da literatura mostrada nos itens anteriores nota-se que a fase sigma é a principal fase intermetálica formada entre 700°C e 900°C; contudo, não há consenso sobre quais são os mecanismos de formação de fase sigma no envelhecimento isotérmico de aços inoxidáveis dúplex e superdúplex. Aliado a este fato, alguns dos mecanismos geram microestruturas muito semelhantes: formações lamelares são possíveis tanto na decomposição eutetóide ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) como na precipitação descontínua ou celular ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$), enquanto que morfologias maciças de sigma podem ocorrer tanto na decomposição eutetóide divorciada ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) como na precipitação contínua ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$). A situação torna-se ainda mais complicada quando nota-se que a ferrita é totalmente consumida após longos tempos de envelhecimento e, portanto, toda a possível ferrita empobrecida em Cr e Mo oriunda dos processos de precipitação (contínua ou descontínua) deverá se transformar em austenita, dificultando a identificação correta dos mecanismos de formação de sigma.

Sem a correta identificação dos possíveis mecanismos de formação de fase sigma, a determinação da cinética de formação desta fase fica prejudicada, uma vez que diferentes mecanismos podem apresentar barreiras energéticas e cinéticas diferentes. Além disso, a maioria dos trabalhos disponível na literatura trata de aços inoxidáveis dúplex, com menores teores de Cr e Mo que os aços inoxidáveis superdúplex, como o aqui estudado. A partição destes elementos nas fases ferrita e austenita do material solubilizado também deve influenciar a cinética de formação da fase sigma, uma vez que sua formação é dependente da difusão destes elementos, particularmente Cr, como já discutido anteriormente.

Assim, reforçam-se os principais desafios desta dissertação, anteriormente identificados nos “Objetivos”:

- i) a metodologia experimental empregada;
- ii) os resultados experimentais obtidos;
- iii) sua discussão à luz da revisão aqui realizada;
- iv) as principais conclusões obtidas, e
- v) sugestões para novos desenvolvimentos.

4 METODOLOGIA

4.1 Material

O aço utilizado neste estudo é o aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF 2507), fornecido pela empresa Sandvik, e que apresenta a composição química descrita na Tabela 5 e certificada conforme anexo A:

Tabela 5. Composição química (% em massa) do aço inoxidável em estudo.

Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	Cu	S	Fe
24,95	6,91	3,79	0,263	0,015	0,43	0,26	0,017	0,083	0,001	balanço

Fonte: Sandvik.

Este material foi fornecido em forma de barras de 20 mm de diâmetro solubilizadas a 1100°C por 30 minutos e resfriadas em água. As barras foram cortadas transversalmente com espessuras de 10 mm, produzindo-se 66 amostras.

4.2 Métodos

As 66 amostras foram divididas em 5 séries para tratamento de envelhecimento térmico nas temperaturas 700°C, 750°C, 800°C, 850°C e 900°C, os quais foram interrompidos com resfriamento rápido em água. Para cada temperatura, 13 amostras foram tratadas em tempos diferentes entre 10 minutos e 1032 horas. Para todas as séries de tratamento térmico utilizou-se forno tubular (Figura 9) com variação de temperatura de 1°C, no qual se realizou vácuo e, na sequência, introduziu-se gás nitrogênio (99,9% N₂) para evitar oxidação e perda de nitrogênio das amostras, em procedimento usual do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI), de eficiência comprovada em outro trabalho (MAGNABOSCO, 2001). Após esta etapa, todas as amostras foram embutidas em resina fenólica de cura a quente, ficando a sua seção longitudinal exposta para análise.



Figura 9. Forno tubular.

Fonte: CDMatM-FEI (Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI).

Foram feitas medidas de dureza Vickers com 0,5kgf de carga em todas as amostras para análise da influência da formação de sigma na dureza média deste aço. Para isto, foram realizadas 10 impressões ao longo de cada amostra no microdurômetro Shimadzu modelo HMV-2 (Figura 10) do CDMatM-FEI.



Figura 10. Microdurômetro Shimadzu modelo HMV-2.

Fonte: CDMatM-FEI (Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI).

Após preparação metalográfica (segundo as etapas descritas na Tabela 6) em poltriz semi-automática do CDMatM-FEI de marca Struers Abramin (Figura 11), utilizou-se para ataque metalográfico o reativo de Behara modificado, cuja composição foi 20 mL de ácido

clorídrico e 80 mL de água destilada e deionizada, com adição antes do ataque de 1 g de metabissulfito de potássio e 2 g de bifluoreto de amônio; o ataque se deu por até 1 minuto para revelação da microestrutura. Após este procedimento, a fase sigma permanece sem ataque, a austenita aparece cinza, e a ferrita é a fase mais escura.

Tabela 6. Preparação de amostras (lixamento e polimento) para caracterização microestrutural.

Etapa	Abrasivo	Força (6 amostras)	RPM	Lubrificante	Vazão	Tempo
1	Lixa #220	200N	150 rpm	Água	Abundante	2'00"
2	Lixa #320	200N	150 rpm	Água	Abundante	2'30"
3	Lixa #400	300N	150 rpm	Água	Abundante	3'00"
4	Lixa #600	200N	150 rpm	Água	Abundante	2'00"
5	Lixa #1200	200N	150 rpm	Água	Abundante	5'00"
6	Diamante 6 μ m	200N	150 rpm	Álcool	~5gotas/s	3'00"
7	Diamante 3 μ m	200N	150 rpm	Álcool	~5gotas/s	2'00"
8	Diamante 1 μ m	200N	150 rpm	Álcool	~5gotas/s	5'00"



Figura 11. Politriz semi-automática Struers Abramin utilizada para os procedimentos de lixamento e polimento das amostras.

Fonte: CDMatM-FEI (Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI).

Através de um ferritoscópio Fischer, apresentado na Figura 12, foi possível medir a fração volumétrica de ferrita (% α) nas amostras envelhecidas, com limite mínimo para

detecção de 0,1%. Em cada amostra foram executadas 10 medidas, obtendo-se a média e o desvio padrão. Já para a detecção da fração volumétrica de sigma, foi necessário novo polimento das amostras (conforme Tabela 6) e ataque eletrolítico seletivo com solução de 10% de KOH (hidróxido de potássio) com diferença de potencial de 2Vcc por 1 minuto. Este ataque permitiu a revelação da fase sigma (escura) e a medição de sua fração volumétrica, através de análise em microscópio óptico Leica modelo DMLM (Figura 13). Utilizando-se o QMetals (software integrante do sistema de análises de imagens Leica Q500/W), foram feitas 30 medições aleatórias por amostra para levantamento da fração volumétrica média de fase sigma e respectivo desvio padrão.

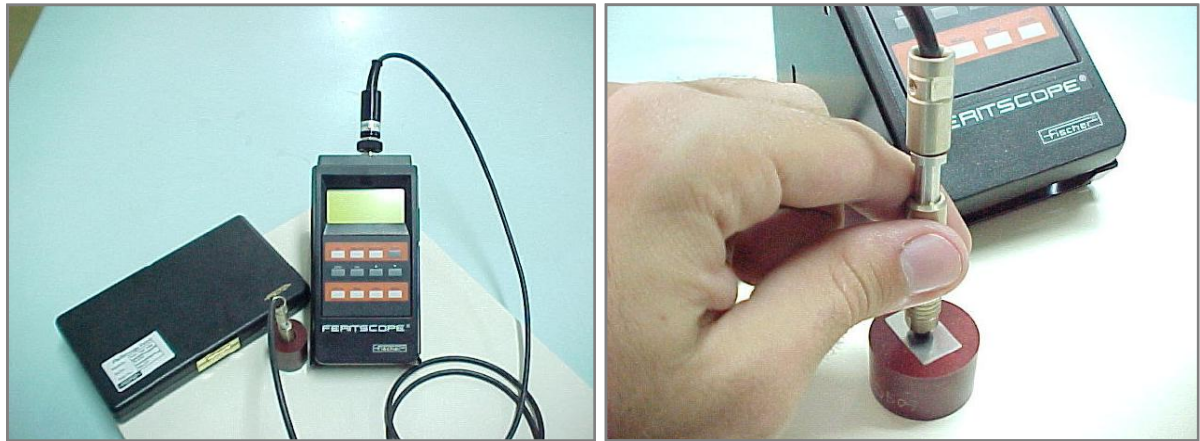


Figura 12. Ferritoscópio Fischer.

Fonte: CDMatM-FEI (Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI).



Figura 13. Microscópio óptico Leica DMLM.

Fonte: CDMatM-FEI (Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI).

5 RESULTADOS

5.1 Análise quantitativa das transformações de fase

Nos gráficos apresentados nas Figuras 14 a 18 observa-se a dureza do material nas diferentes temperaturas de envelhecimento (entre 700°C e 900°C) em períodos que variam entre 10 minutos e 1032 horas.

A 700°C (Figura 14) verifica-se que nos curtos períodos de tratamento de envelhecimento (10 minutos, 30 minutos e 1 hora) houve queda na dureza do material. Entre 2 e 10 horas o aumento da dureza é significativo. Deste ponto em diante, a dureza aumenta de forma mais suave, exceto na amostra de 816 horas, período no qual houve suave queda da dureza. O ponto de maior dureza foi identificado na amostra tratada por 1032h.

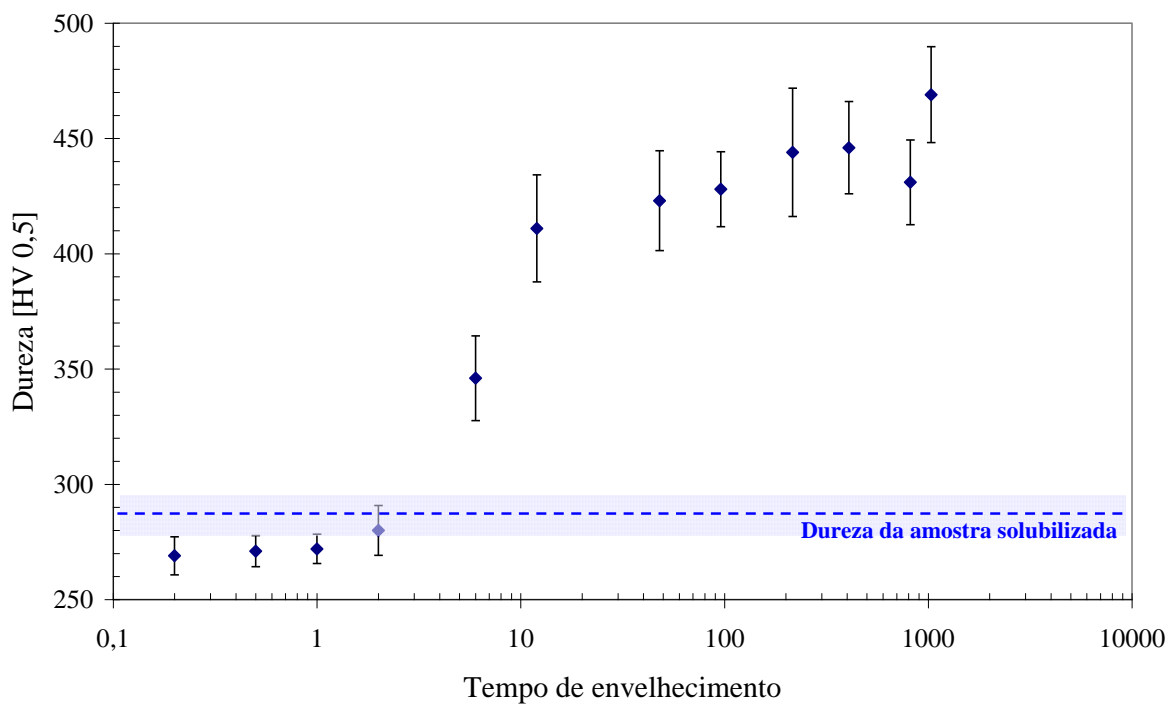


Figura 14. Dureza Vickers após envelhecimento a 700°C.

Na Figura 15 encontram-se as durezas amostras tratadas termicamente a 750°C. As três amostras de período mais curto apresentaram queda na dureza quando comparadas à amostra solubilizada, assim como as amostras de 700°C (Figura 14). Estas três amostras apresentaram praticamente o mesmo valor de dureza. Entre 1 e 6 horas de envelhecimento houve aumento acentuado da dureza do material. A partir deste período, a dureza oscilou bastante, entre quedas e aumentos até se obter a máxima dureza do material, identificada na amostra de 1032 horas. Vale ressaltar que em 216 horas o aço apresentou queda significativa de dureza.

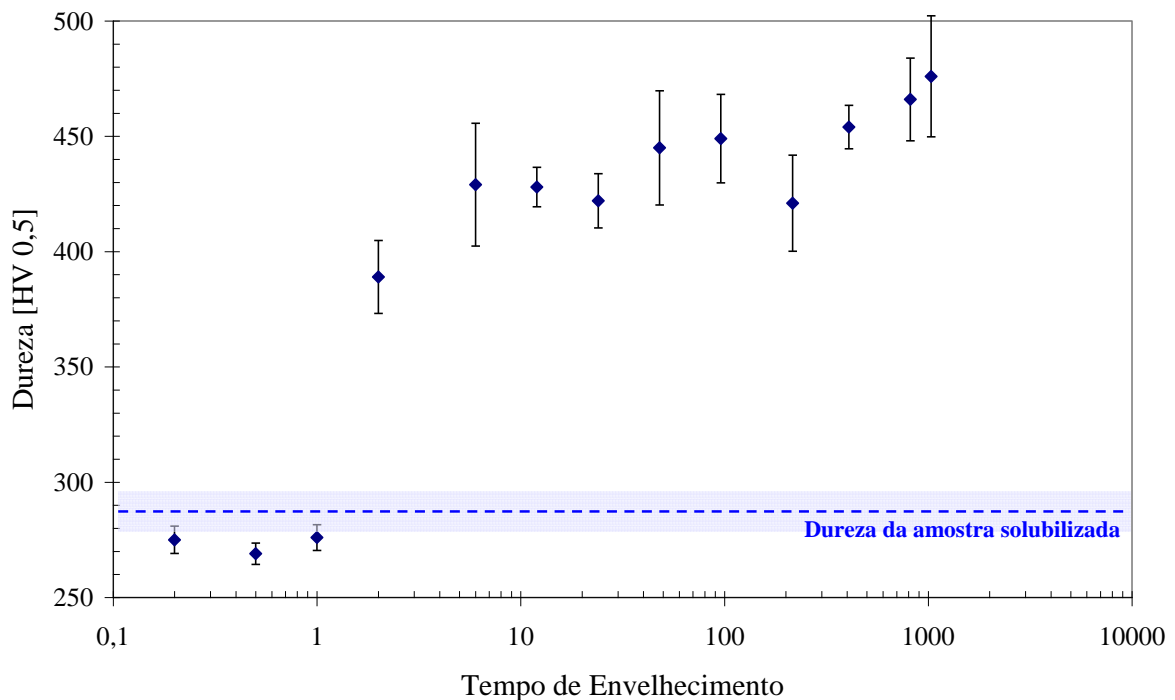


Figura 15. Dureza Vickers após envelhecimento a 750°C.

Analisando-se a Figura 16, observa-se que a amostra de 10 minutos de envelhecimento a 800°C teve seu valor de dureza reduzido em relação ao valor da amostra solubilizada, enquanto a amostra de 30 minutos teve sua medida de dureza bem próxima ao da amostra solubilizada. De 30 minutos a 2 horas de envelhecimento verifica-se aumento acentuado na dureza do aço, aproximadamente 45% maior do que a amostra solubilizada. Entre 2 e 96 horas o aumento da dureza é perceptível, mas suave. De 96 a 216 horas, a dureza do material aumenta razoavelmente, em 408 horas apresenta redução do seu valor, e volta a aumentar em 816 horas, quando a sua máxima dureza é alcançada.

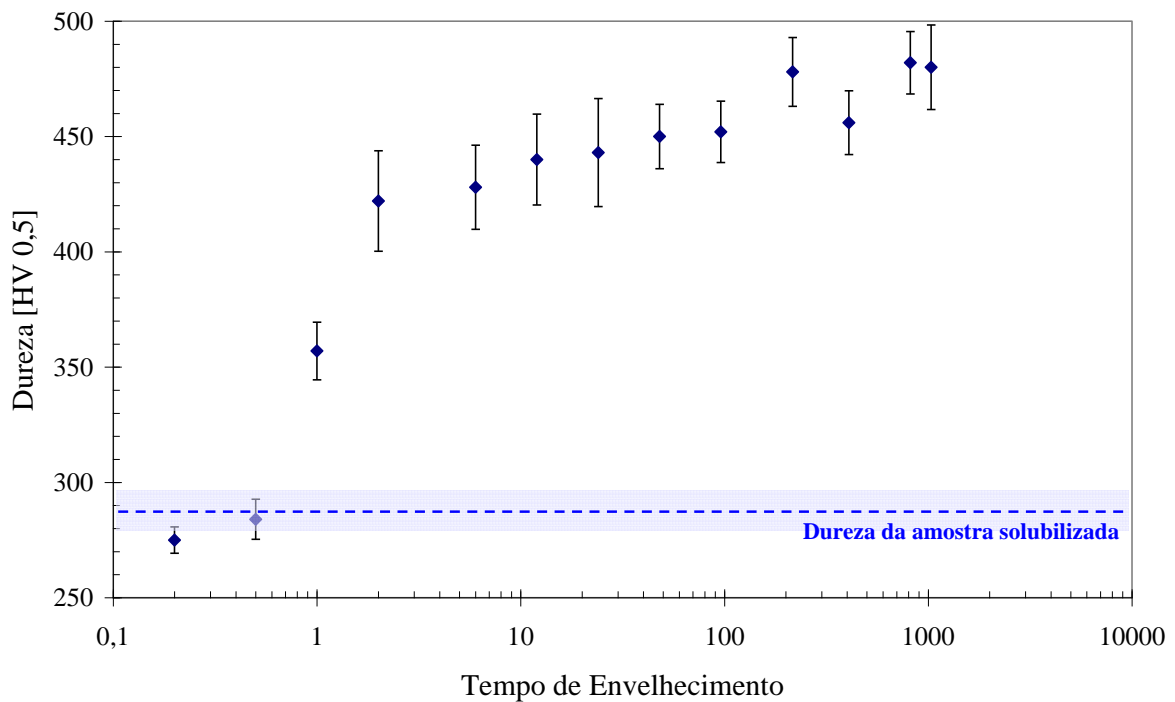


Figura 16. Dureza Vickers após envelhecimento a 800°C.

A dureza das amostras envelhecidas a 850°C estão apresentadas na Figura 17. É nesta temperatura que se verifica, pela primeira vez, aumento da dureza do material entre a amostra solubilizada e a envelhecida por 10 minutos. Observa-se aumento da dureza entre 10 e 30 minutos, mas entre 30 minutos e 2 horas a dureza mantém-se estável. Entre 2 e 408 horas verifica-se aumento da dureza, porém de forma suave com tendência a estabilização. O ponto de máxima dureza deste material foi observado na amostra envelhecida por 1032 horas.

A Figura 18 apresenta os valores de dureza das amostras envelhecidas termicamente por 900°C. Assim como na Figura 16, não houve queda nos valores de dureza das amostras iniciais quando comparadas à amostra solubilizada. Analisando-se os resultados das amostras entre 10 minutos e 24 horas, verifica-se um aumento significativo da dureza do aço. Após 24 horas de envelhecimento não são observadas oscilações consideráveis nas medidas de dureza, exceto entre os pontos de 816 e 1032 horas, onde houve queda. A dureza máxima do material envelhecido por 900°C foi observada com 816 horas de tratamento.

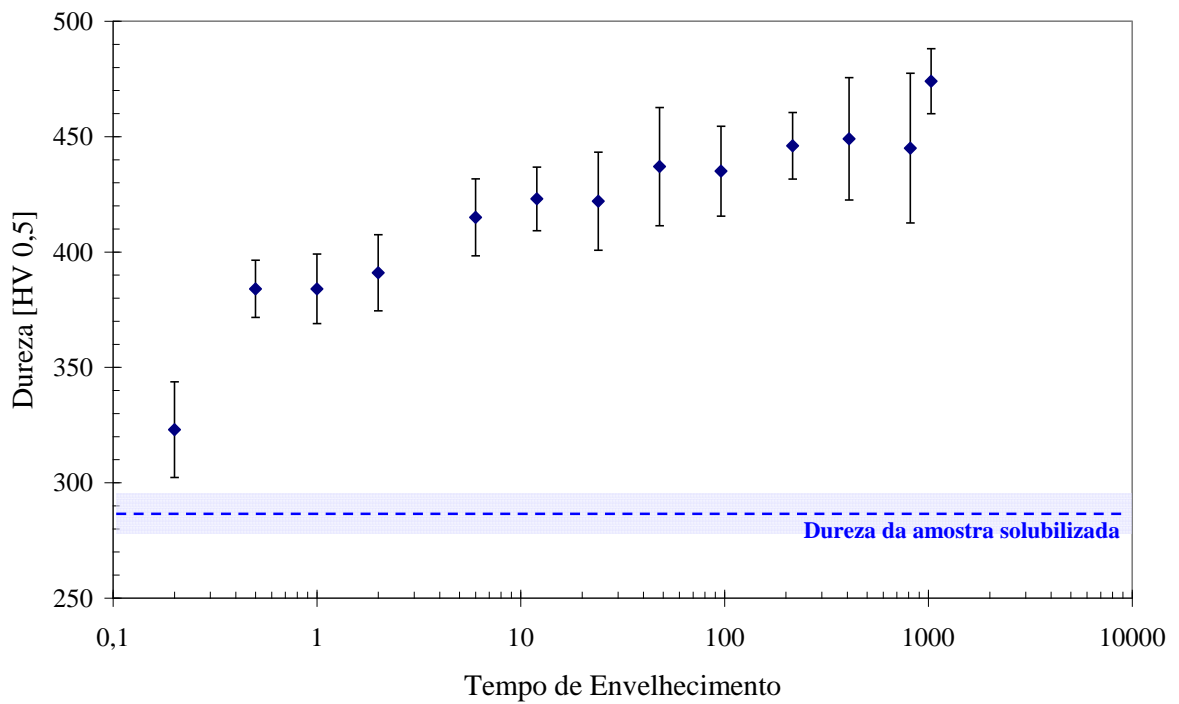


Figura 17. Dureza Vickers após envelhecimento a 850°C.

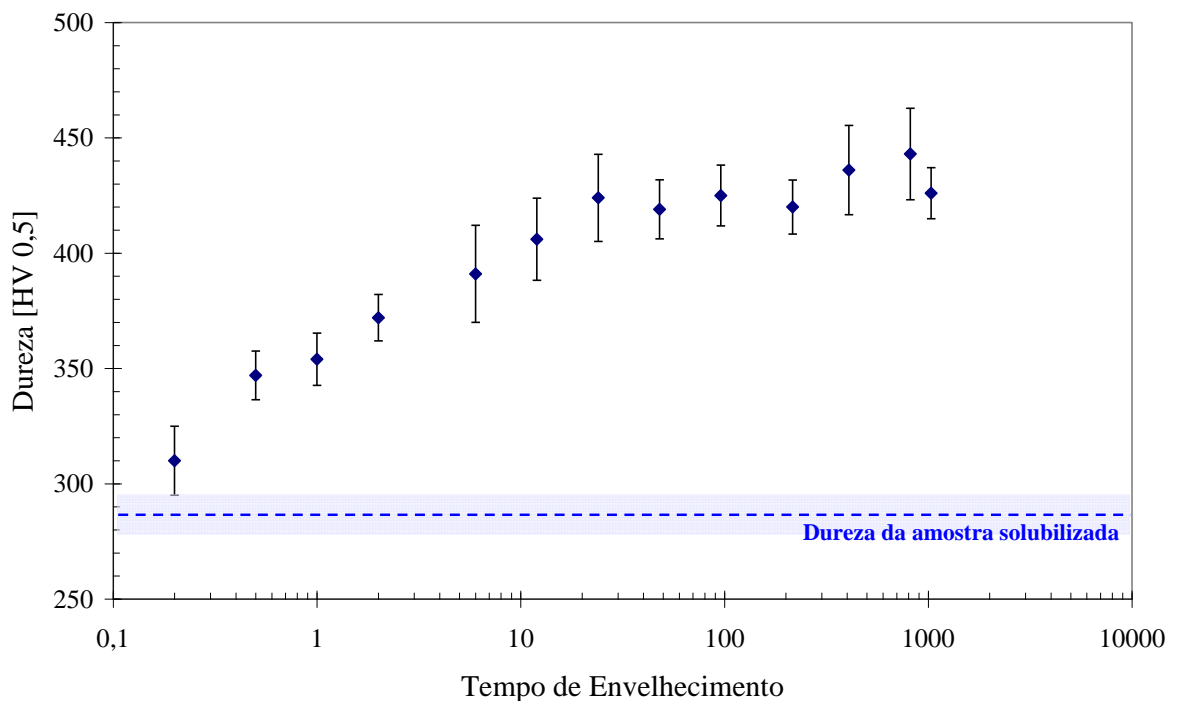


Figura 18. Dureza Vickers após envelhecimento a 900°C.

As Figuras 19 a 23 mostram os gráficos de fração volumétrica de sigma e ferrita em função do tempo de exposição das amostras ao tratamento térmico de envelhecimento. Vale

ressaltar que a estrutura do aço solubilizado, apresenta ($43,9\% \pm 3,7\%$) de fração volumétrica de ferrita.

A Figura 19 mostra os resultados obtidos com as amostras tratadas a 700°C . As amostras iniciais (10 e 30 minutos) não apresentam qualquer volume de sigma em sua estrutura e têm frações volumétricas de ferrita semelhantes; no entanto, são inferiores aos da amostra solubilizada, indicando que houve consumo da ferrita para formação de outra fase, que não sigma. Com 1 hora de envelhecimento já é possível observar a presença de fase sigma, mas em pequena proporção. Entre 1 e 2 horas o volume de sigma aumenta consideravelmente, mas a queda de ferrita neste período não é tão expressiva, o que indica possível formação de fase sigma a partir da austenita presente, além da ferrita. Entre 2 e 6 horas verificou-se o maior salto na fração volumétrica de sigma simultaneamente com a maior queda do volume de ferrita. De 6 a 48 horas nota-se contínua elevação da fração volumétrica de sigma, enquanto o volume de ferrita diminui até o ponto no qual já não se verifica mais a presença desta fase. Após 96 horas de envelhecimento térmico observa-se aumento suave da fração volumétrica de sigma, porém já não mais são encontrados indícios da presença de ferrita. Isto demonstra que a fase sigma continua se formando (ou crescendo) a partir de outra fase presente no aço, provavelmente a austenita. O maior volume obtido de sigma (aproximadamente 65%) foi observado com 1032 horas de envelhecimento. É provável, pela análise do gráfico, que se o material permanecesse exposto por mais tempo ao tratamento de envelhecimento, apresentaria volumes ainda maiores de sigma em sua estrutura.

A 750°C de envelhecimento térmico (Figura 20) observa-se que as amostras tratadas por 10 e 30 minutos não apresentaram fase sigma em suas estruturas, apesar de terem as frações volumétricas de ferrita reduzidas se comparadas à amostra solubilizada. Com 1 hora de tratamento já se encontra um volume significativo de sigma na estrutura do material, porém o volume de ferrita consumida entre 30 minutos e 1 hora foi baixo, indicando que a fase sigma está provavelmente se formando também a partir da austenita originalmente presente nas amostras. Entre 1 e 2 horas o aumento do volume de sigma é considerável, período no qual houve a maior queda do volume de ferrita, apesar desta queda não ser proporcional ao aumento brusco da sigma. Entre 2 e 12 horas, nota-se aumento suave do volume de sigma, compatível à redução de ferrita no material. Após 24 horas de envelhecimento térmico não existe mais ferrita na estrutura do material. Entre 24 e 48 horas o volume de sigma permanece estável, porém volta a crescer com 96 horas de exposição à temperatura de 750°C , atingindo seu volume máximo (63%) com 816 horas.

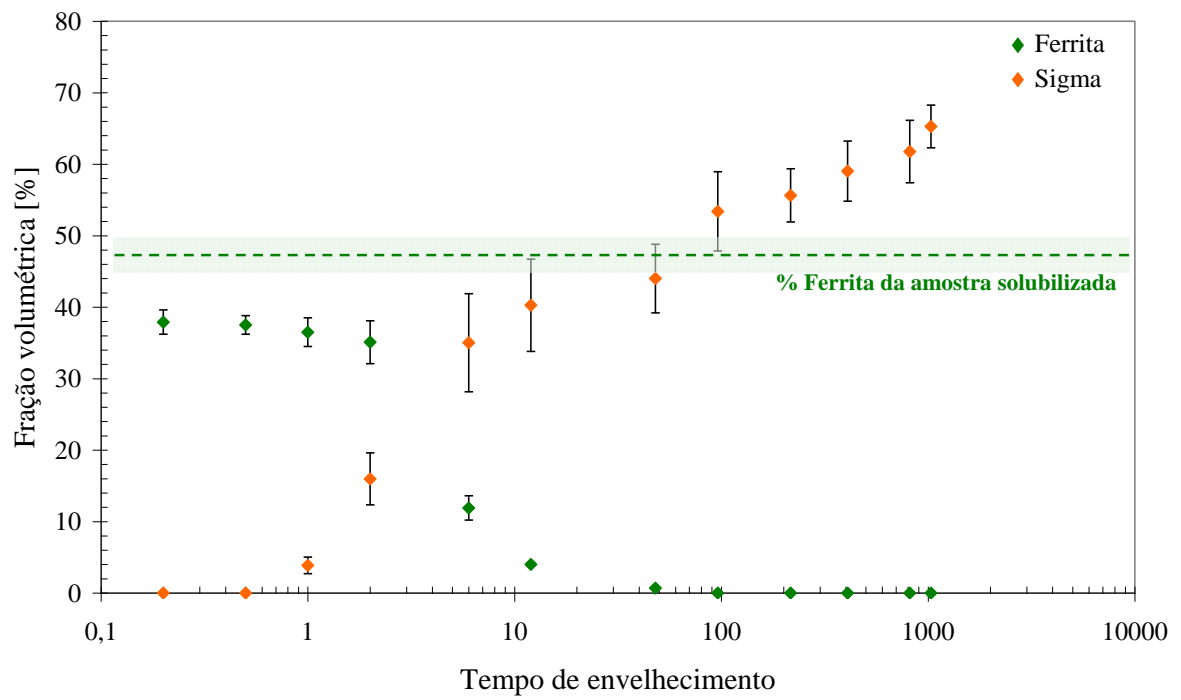


Figura 19. Frações volumétricas de ferrita e sigma após envelhecimento a 700°C.

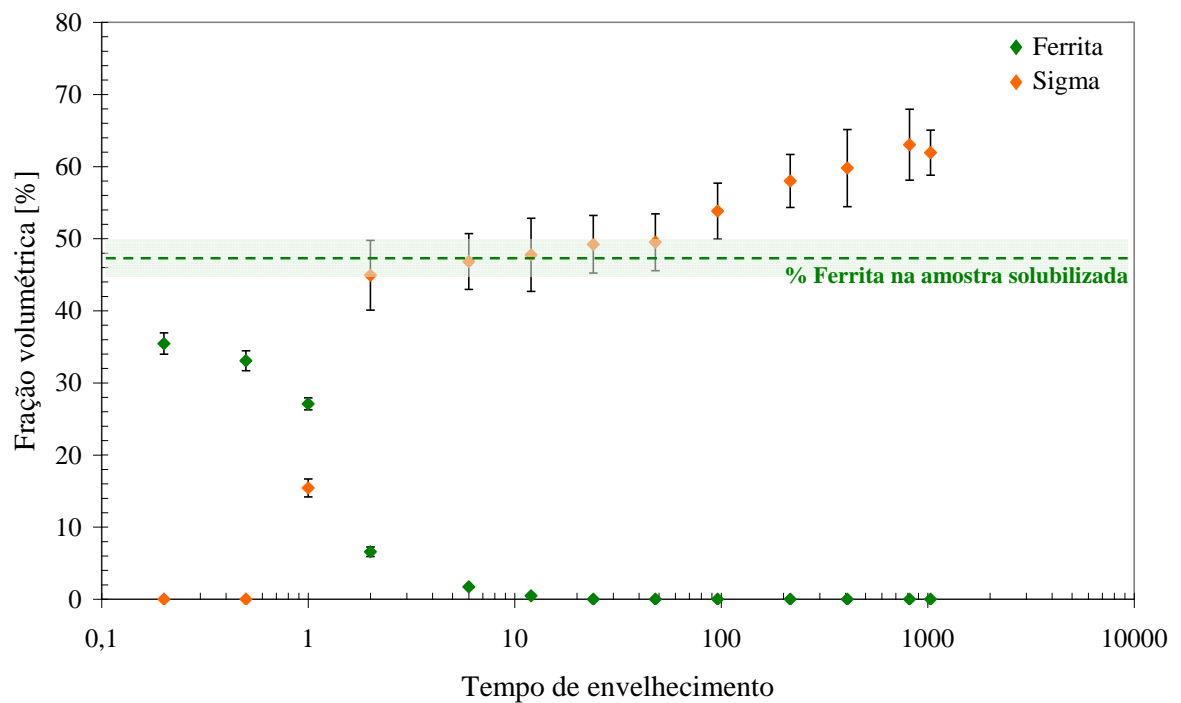


Figura 20. Frações volumétricas de ferrita e sigma após envelhecimento a 750°C.

Pelo gráfico da Figura 21, não são encontrados volumes de sigma nas amostras de menor período de tempo tratadas a 800°C (10 e 30 minutos). Nestas amostras foi possível observar queda no volume de ferrita em relação à amostra solubilizada. Entre 30 minutos e 1 hora de envelhecimento ocorreu o aumento mais agressivo de sigma entre as amostras tratadas a 800°C (de zero para aproximadamente 44%), mas a queda de ferrita não foi proporcional a este aumento. Neste momento é provável a formação de sigma também a partir da austenita originalmente presente na condição solubilizada. De 1 a 6 horas de tratamento, a fração volumétrica de sigma continua crescendo na estrutura do aço, porém de forma proporcional à queda do volume de ferrita. Após 12 horas, não existe mais ferrita na estrutura do material, porém o volume de sigma permanece em crescimento até o período de 48 horas de envelhecimento, provavelmente a partir da austenita existente na estrutura do aço. De 48 a 408 horas há queda muito sutil do volume de sigma, que volta a crescer com 816 horas de envelhecimento, ponto de máximo de fração volumétrica de sigma, atingindo aproximadamente 63%.

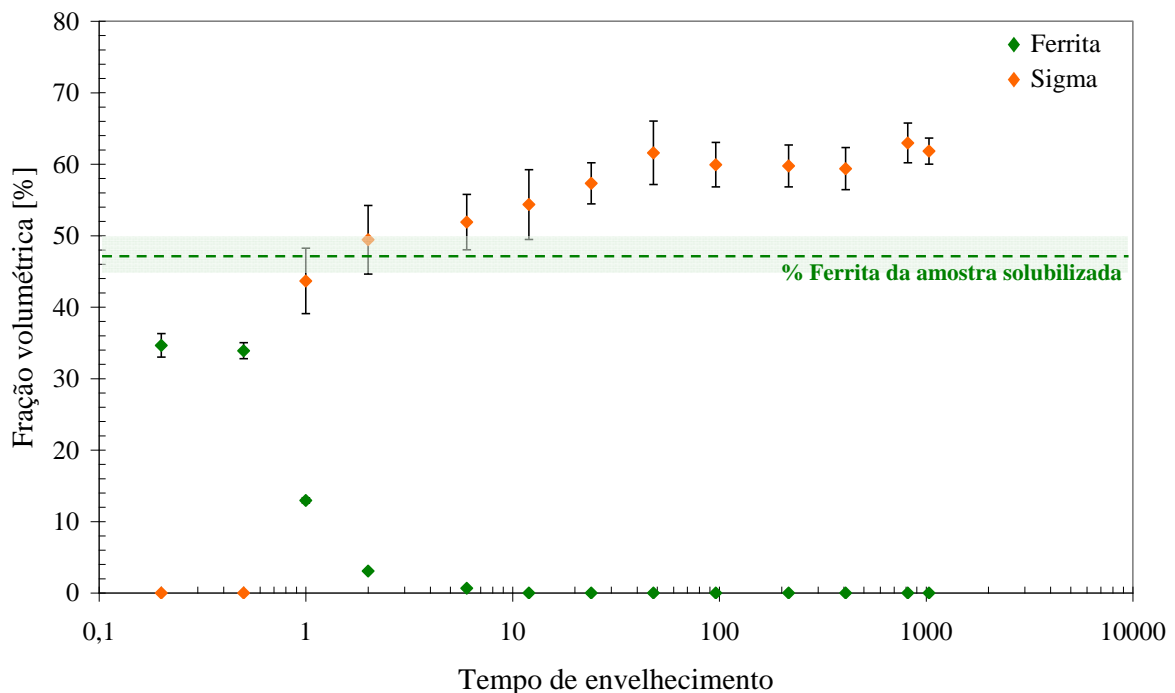


Figura 21. Frações volumétricas de ferrita e sigma após envelhecimento a 800°C.

A fração volumétrica de sigma foi medida após ataque eletrolítico em solução 10% KOH, seletivo à fase sigma, como exemplifica a Figura 22, que representa a estrutura metalográfica do aço tratado a 800°C por 1032 horas, na qual a fase sigma aparece em preto e a matriz permanece sem ataque (clara). A partir de micros equivalentes a estas, pode-se medir a fração volumétrica de sigma das amostras envelhecidas nos diferentes tempos de envelhecimento empregados, como mostra a Figura 21. Esta mesma metodologia foi adotada para todas as temperaturas de envelhecimento. Nota-se ainda na Figura 22 que são encontradas porções da fase sigma no interior dos grãos de austenita, o que confirmaria a possível formação de sigma a partir da austenita.

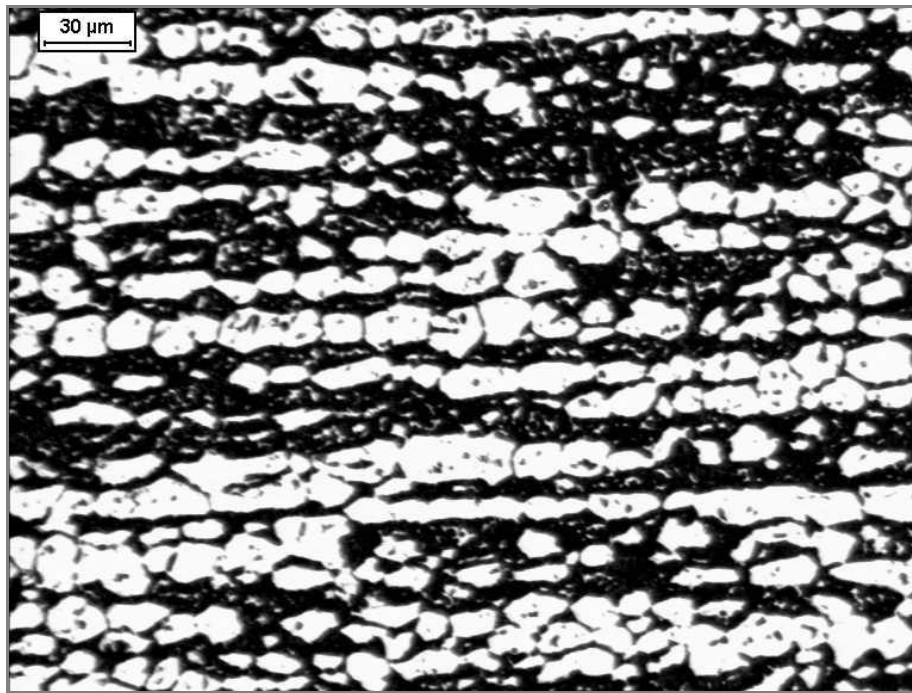


Figura 22. Microestrutura da amostra envelhecida a 800°C por 1032 horas, após ataque eletrolítico seletivo de KOH (fase escura: sigma; fase clara: austenita).

Na Figura 23 estão retratados os resultados obtidos de frações volumétricas de sigma e ferrita em amostras envelhecidas a 850°C. Já nas primeiras amostras (tratadas termicamente por 10 e 30 minutos) é possível observar presença significativa de sigma no aço inoxidável dúplex, diferente do que foi observado nas amostras tratadas a 700°C, 750°C e 800°C (Figuras 19, 20 e 21, respectivamente). Entre 10 e 30 minutos ainda é possível verificar que houve queda sensível no volume de ferrita, enquanto o volume de sigma aumentou suavemente, indícios de que ferrita transformou-se em outra fase além de sigma. Com 1 hora de tratamento

observou-se aumento no volume de sigma e pequena queda da fração de ferrita. De 1 para 2 horas de envelhecimento isotérmico ocorreu leve queda de ferrita e manutenção do volume de sigma no aço. Entre 2 e 6 horas o volume de sigma volta a crescer, consumindo o pouco volume de ferrita ainda existente no material. Com 12 horas de exposição à temperatura de 850°C não há mais qualquer resquício de ferrita na estrutura do aço, porém a fração volumétrica de sigma continua em ascensão, indicando que a sua formação, ou crescimento, acontece a partir da austenita existente no material. O volume máximo de sigma nesta temperatura foi identificado com 1032 horas de tratamento, atingindo aproximadamente 67% do volume total da estrutura do aço. Como não houve estabilidade do volume de sigma nesta temperatura, é possível que a fase sigma continue a crescer em tempos superiores a 1032 horas.

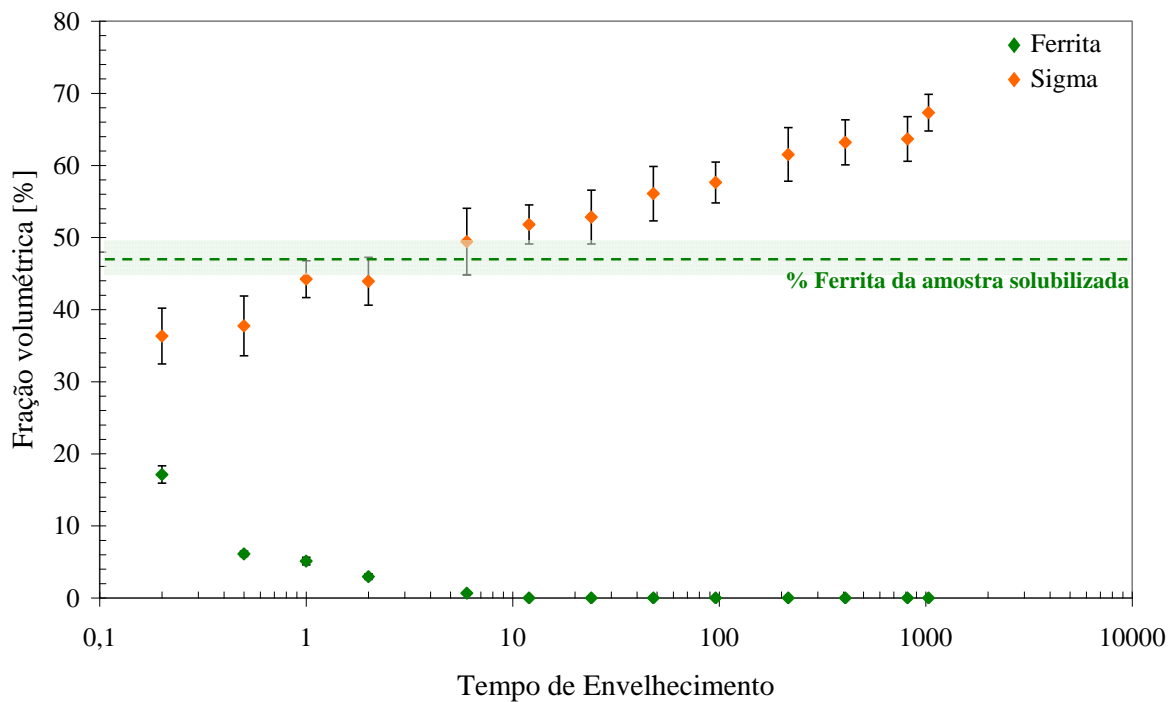


Figura 23. Frações volumétricas de ferrita e sigma após envelhecimento a 850°C.

Assim como na temperatura de 850°C (Figura 23), as amostras iniciais (10 e 30 minutos) envelhecidas a 900°C também apresentaram frações volumétricas de sigma em suas estruturas, em volumes bastante significativos, enquanto o volume de ferrita diminuiu bruscamente (Figura 24). Entre 30 minutos e 2 horas, o volume de sigma aumenta bastante e o volume de ferrita permanece estável, indicando que a sigma que se formou neste estágio é

originária da austenita presente no aço, e não da ferrita. A fração volumétrica de ferrita volta a cair entre 2 e 6 horas, quando se observa também o aumento de volume de sigma. A partir de 6 horas de envelhecimento, a fração volumétrica de sigma se estabiliza e permanece desta forma até 1032 horas. A fase ferrita é encontrada ainda na amostra de 12 horas, mas em fração quase nula. A partir deste ponto não se observou mais qualquer presença de ferrita na estrutura do aço inoxidável.

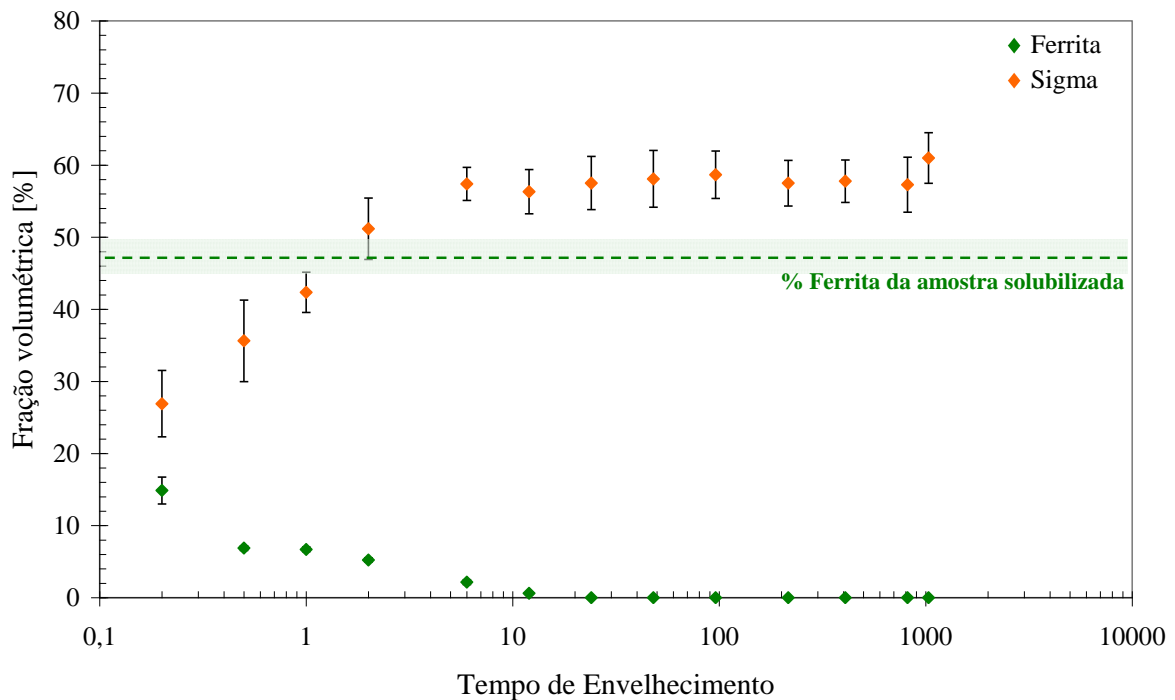


Figura 24. Frações volumétricas de ferrita e sigma após envelhecimento a 900°C.

5.2 Análise microestrutural

A Figura 25 apresenta a microestrutura da amostra solubilizada do aço inoxidável superdúplex como recebido. A fase clara é a austenita e a fase escura ferrita, em frações similares de austenita ($56,1\% \pm 3,7\%$) e ferrita ($43,9\% \pm 3,7\%$). A fração de austenita foi calculada, uma vez que é possível constatar que o material solubilizado possui apenas estas duas fases em sua estrutura.

As amostras envelhecidas por 10 e 30 minutos a 700°C têm microestrutura semelhante à amostra solubilizada, o que leva à conclusão de que a diminuição da fração de ferrita observada na Figura 19 levou ao aumento na fração de austenita presente, sem a formação de outra fase na microestrutura.

Com 12 horas de envelhecimento térmico, o aço apresenta sigma em sua estrutura e redução do volume de ferrita (Figura 19). A microestrutura da Figura 26 demonstra formação de sigma em lamelas, provavelmente intercaladas com ferrita ou austenita empobrecidas, pois o volume de sigma formado na estrutura do material cresceu proporcionalmente à queda do volume de ferrita no material (Figura 19), indicando formação de sigma por precipitação descontínua ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) ou por decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$).

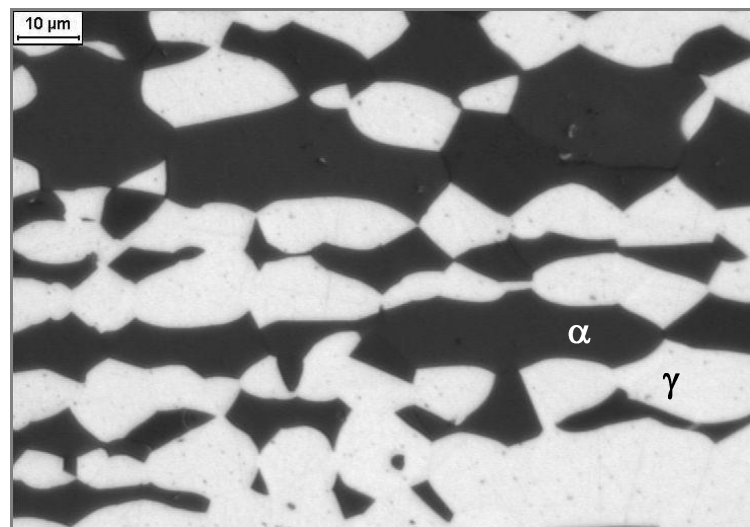


Figura 25. Microestrutura do aço SAF2507 solubilizado como recebido, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

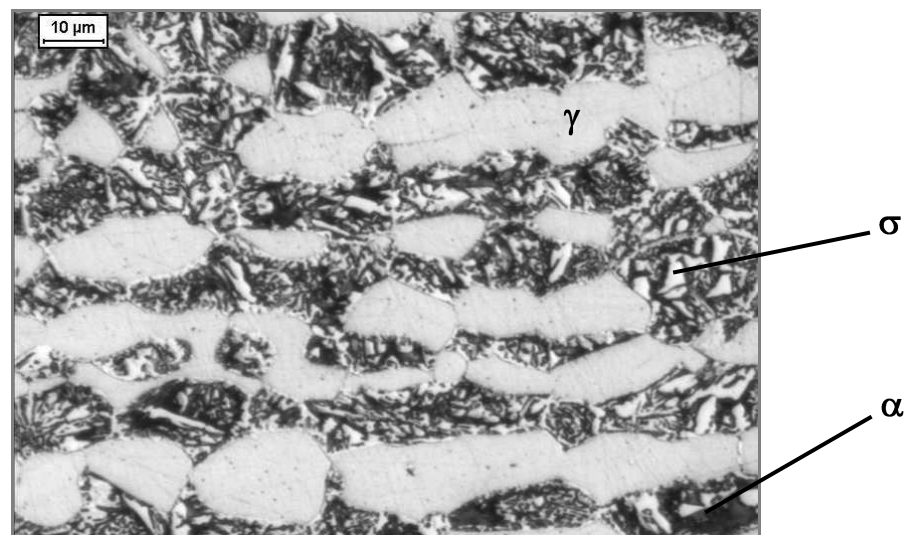


Figura 26. Microestrutura da amostra envelhecida a 700°C por 12 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

Com 96 horas de tratamento térmico de envelhecimento, a amostra já não apresenta mais a fase ferrita em sua estrutura (Figura 27). A morfologia de sigma nesta amostra é lamelar e, portanto, está (nesta temperatura) intercalada com austenita secundária, uma vez que não existe mais ferrita na estrutura deste aço.

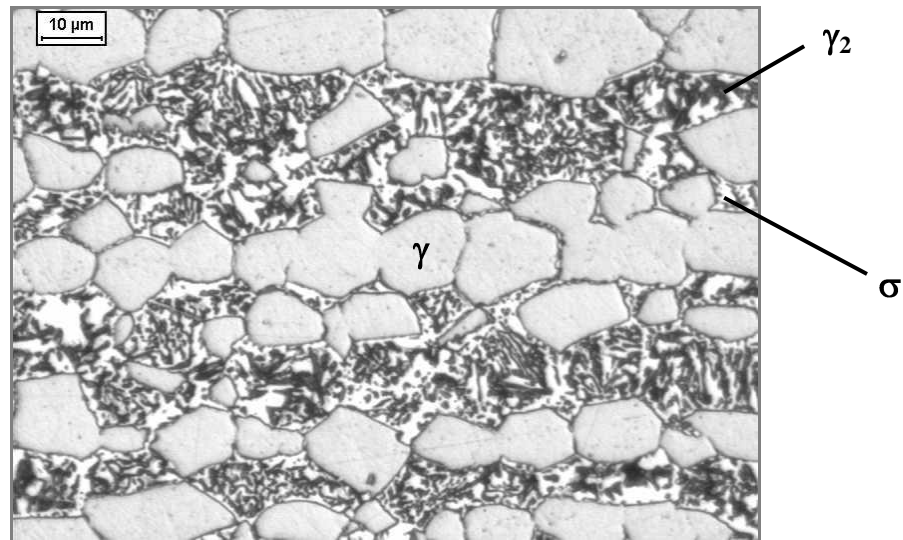


Figura 27. Microestrutura da amostra envelhecida a 700°C por 96 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

Com o passar do tempo de exposição do aço à temperatura de envelhecimento, a fração volumétrica de sigma continua aumentando, apesar de não existir mais ferrita em sua estrutura (Figura 19). Pela microestrutura apresentada na Figura 28, verifica-se que a fase sigma aparece em lamelas (que apareceram mais delgadas na microestrutura de 12 horas da Figura 26, e neste ponto estão, portanto, em processo de crescimento) e em porções no interior da austenita. Assim, pode-se afirmar que há formação de sigma no interior dos grãos originais de austenita, denotando nucleação de sigma a partir da austenita.

As amostras tratadas por 10 e 30 minutos a 750°C apresentaram em suas estruturas apenas as fases ferrita e austenita, assim como a amostra solubilizada. Já na Figura 29 é possível verificar a existência de alguns pontos de fase sigma entre os grãos de ferrita e austenita após 1 hora de envelhecimento térmico a 750°C.

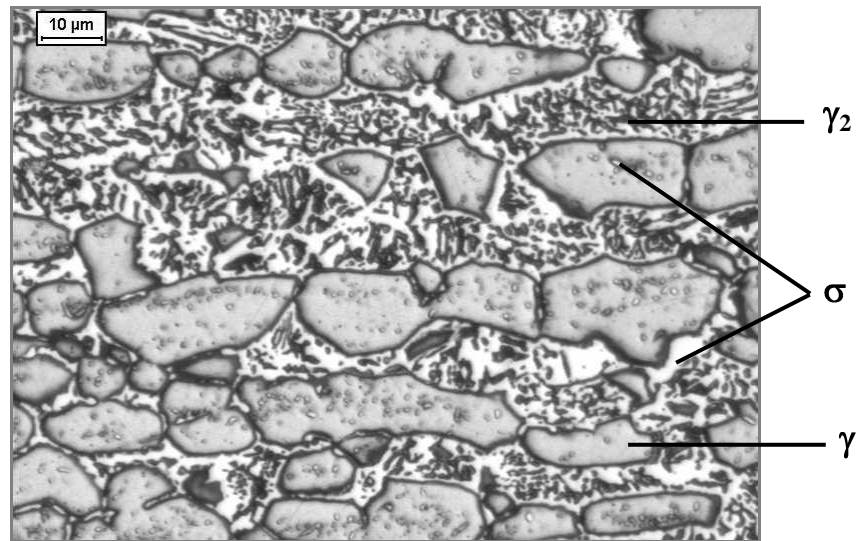


Figura 28. Microestrutura da amostra envelhecida a 700°C por 1032 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

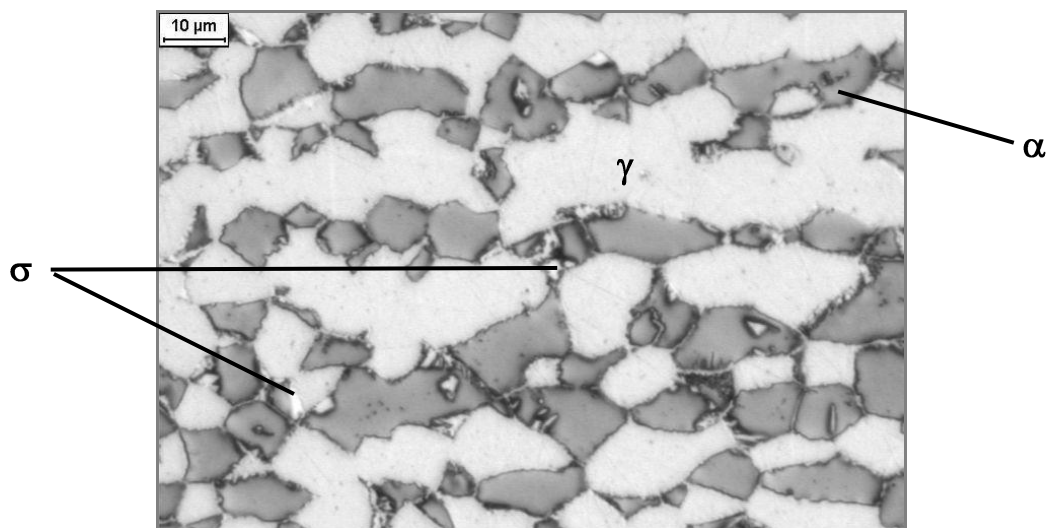


Figura 29. Microestrutura da amostra envelhecida a 750°C por 1 hora, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

Na microestrutura da Figura 30, referente à amostra envelhecida por 2 horas a 750°C são observadas lamelas de sigma e, aparentemente, ferrita, originadas de precipitação descontínua de ferrita em sigma e ferrita empobrecida ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$). Porém, no gráfico da Figura 20 pode-se observar que a amostra envelhecida a 750°C por 2 horas possui uma quantidade de ferrita bastante reduzida, não sendo possível afirmar que as lamelas de sigma estão realmente intercaladas apenas com ferrita. Há formações coral nesta amostra, indicando que parte da formação de sigma pode ser originária da precipitação descontínua de ferrita

($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$). Mas há ainda outras duas hipóteses de transformação de fases ocorridas nesta amostra: decomposição eutetóide lamelar ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), gerando lamelas de sigma e austenita secundária, ou transformação da ferrita empobrecida em austenita secundária.

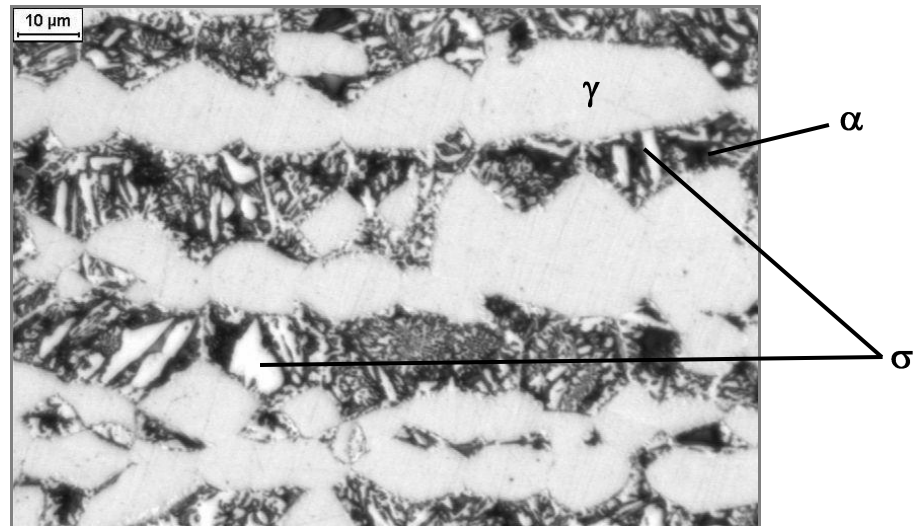


Figura 30. Microestrutura da amostra envelhecida a 750°C por 2 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

A Figura 31 retrata a amostra envelhecida a 750°C por 12 horas. Pelo gráfico da Figura 20 pode-se afirmar que nesta amostra praticamente não se verifica mais qualquer fração de ferrita na estrutura do aço. Por isso, as lamelas encontradas no material podem ser tanto indicações de decomposição eutetóide lamelar de ferrita em sigma e austenita secundária ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) ou transformação da ferrita secundária (proveniente da precipitação descontínua de sigma a partir da ferrita) em austenita secundária. Percebe-se, nesta amostra, que as lamelas se apresentam mais largas do que na amostra de 2 horas (Figura 30), indicando possível crescimento de sigma a partir da austenita existente no material.

Após 1032 horas de envelhecimento térmico a 750°C não existe mais ferrita na estrutura do aço (Figura 20). O que se vê é uma morfologia mais maciça de sigma entre os grãos de austenita, além de pontos de sigma no interior da austenita, como mostra a Figura 33. Como já não existia ferrita na estrutura do aço desde 12 horas de tratamento de envelhecimento, esta fase provavelmente está se formando a partir da austenita presente na estrutura do aço. Isto pode ser comprovado pela quantidade de sigma formada no interior dos grãos de austenita.

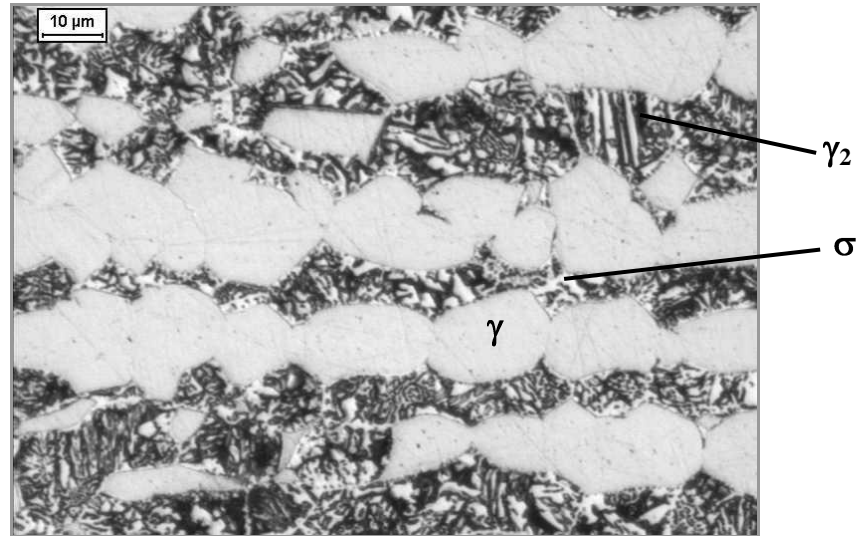


Figura 31. Microestrutura da amostra envelhecida a 750°C por 12 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

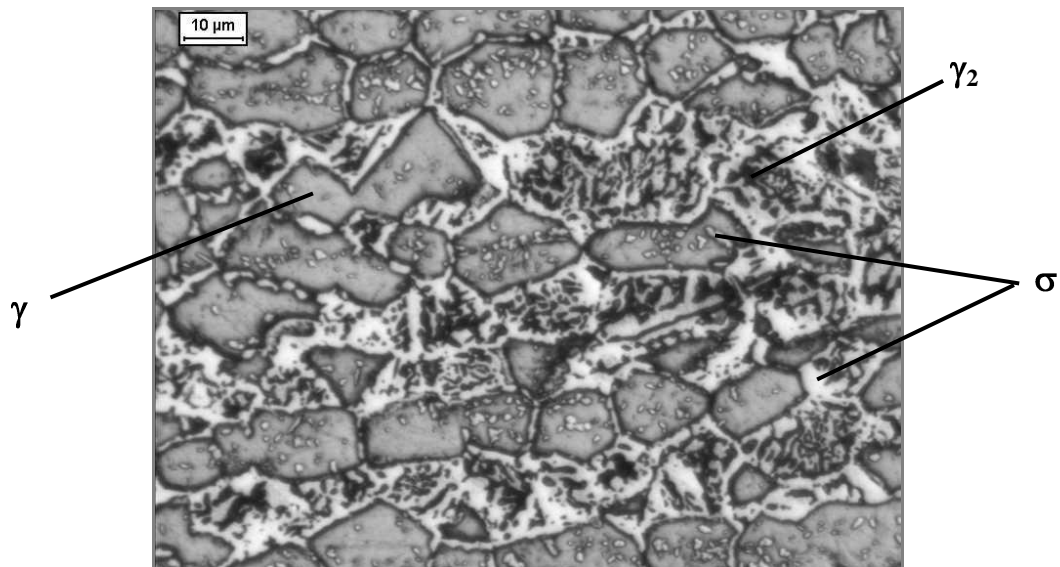


Figura 32. Microestrutura da amostra envelhecida a 750°C por 1032 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

Na Figura 33 observa-se a microestrutura da amostra de aço inoxidável tratada a 800°C por 1 hora. Nela verifica-se a fase sigma com morfologia em coral, indicando ou precipitação descontínua de sigma e formação ferrita empobrecida a partir da ferrita original do material ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$), ou decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), que geraria sigma e austenita secundária intercaladas. Contudo, há também formações de sigma mais maciças

localizadas entre os grãos de ferrita e austenita, o que caracterizaria outros dois possíveis mecanismos de formação de sigma: decomposição eutetóide divorciada ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) ou precipitação contínua de sigma ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$). Como o volume de sigma formado é superior ao volume consumido de ferrita (Figura 21), a hipótese mais provável para as formações maciças de sigma é de que tenha ocorrido crescimento da fase sigma previamente formada também a partir da austenita.

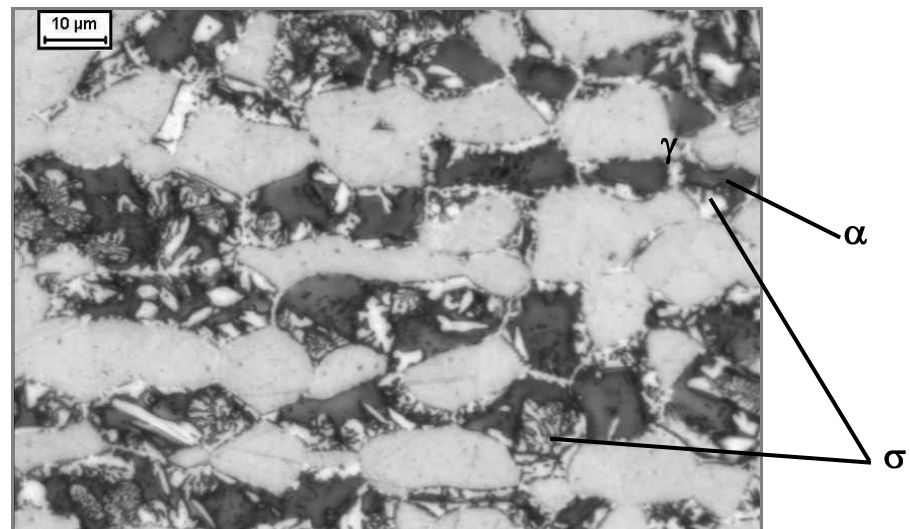


Figura 33. Microestrutura da amostra envelhecida a 800°C por 1 hora, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

Com 12 horas de envelhecimento térmico a 800°C não é encontrada ferrita no aço, fato demonstrado na Figura 21. Na Figura 34 é possível observar que a fase sigma está mais maciça, com provável crescimento desta fase a partir das lamelas encontradas nas amostras de tempo inferior (Figura 33). Devido à falta de ferrita na estrutura, a fase sigma cresce a partir da austenita da matriz do material, ou da austenita intercalada com a fase sigma previamente formada.

Após 1032 horas as únicas fases encontradas no aço inoxidável são sigma e austenita (Figura 35). A morfologia de sigma neste momento é maciça e bem definida entre os grãos de austenita. Há, inclusive, precipitados de sigma no interior do grão de austenita, indicando a nucleação de sigma a partir da austenita.

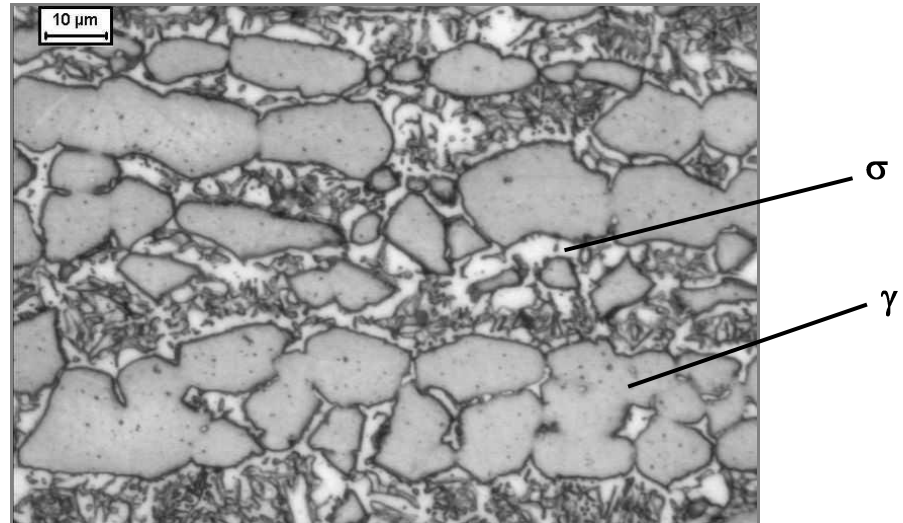


Figura 34. Microestrutura da amostra envelhecida a 800°C por 12 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

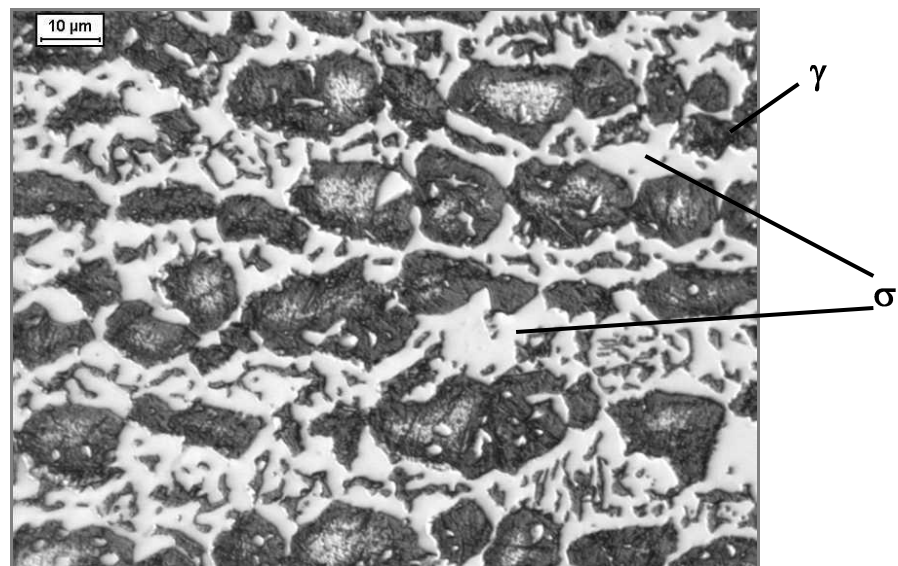


Figura 35. Microestrutura da amostra envelhecida a 800°C por 1032 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

A Figura 36 comprova a existência de fase sigma nas amostras iniciais de 850°C (10 minutos), demonstrada anteriormente no gráfico da Figura 23. Com pouco tempo de exposição do aço à temperatura de envelhecimento já é possível identificar quantidade razoável de sigma no aço. A fase sigma surgiu nesta amostra em grãos maciços nas interfaces de ferrita e austenita, em volume bastante significativo. A queda da fração volumétrica de

ferrita é brusca e em pouco tempo esta fase é consumida na formação e crescimento de sigma (Figura 23). Pela morfologia de sigma encontrada nesta amostra, podem ter ocorrido dois mecanismos distintos na formação desta fase: decomposição eutetóide divorciada de ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), gerando sigma e austenita secundária, ou nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita, gerando também ferrita empobrecida em Cr e Mo.

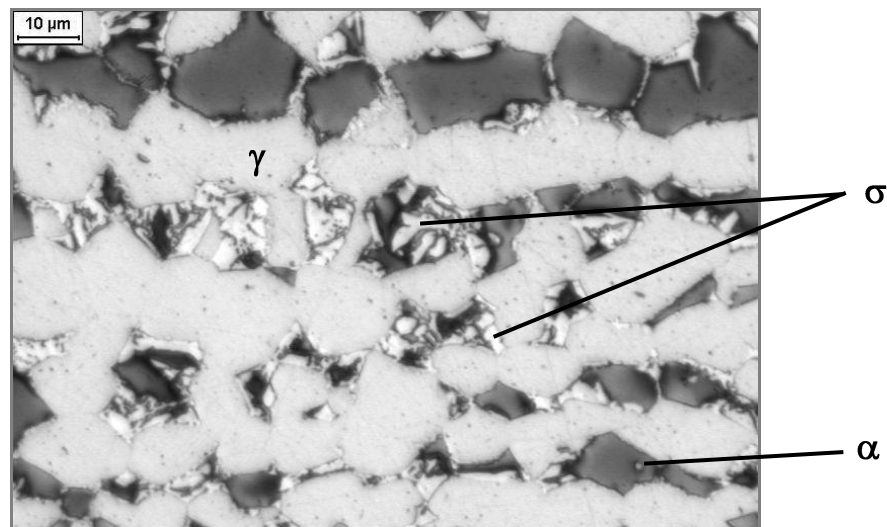


Figura 36. Microestrutura da amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

Com 2 horas de tratamento de envelhecimento a 850°C, observa-se um volume bastante reduzido de ferrita na estrutura do aço (Figura 23), o que pode ser comprovado na microestrutura apresentada na Figura 37. Nesta figura fica evidente a formação maciça de sigma nas interfaces ferrita-austenita, mas também há indicativos de estruturas lamelares. Como a fração volumétrica de sigma que aumentou na estrutura do material é igual à fração volumétrica reduzida de ferrita, supõe-se que houve nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita do material.

Na Figura 38 está apresentada a morfologia de sigma na amostra tratada por 12 horas a 850°C, onde se percebe que a fase sigma consumiu toda a ferrita do material (como confirmado pela Figura 23) e continua aumentando seu volume a partir da outra fase presente na matriz do aço, a austenita. O processo mais provável neste caso é a formação e crescimento de sigma a partir da austenita, única fase presente no material além de sigma.

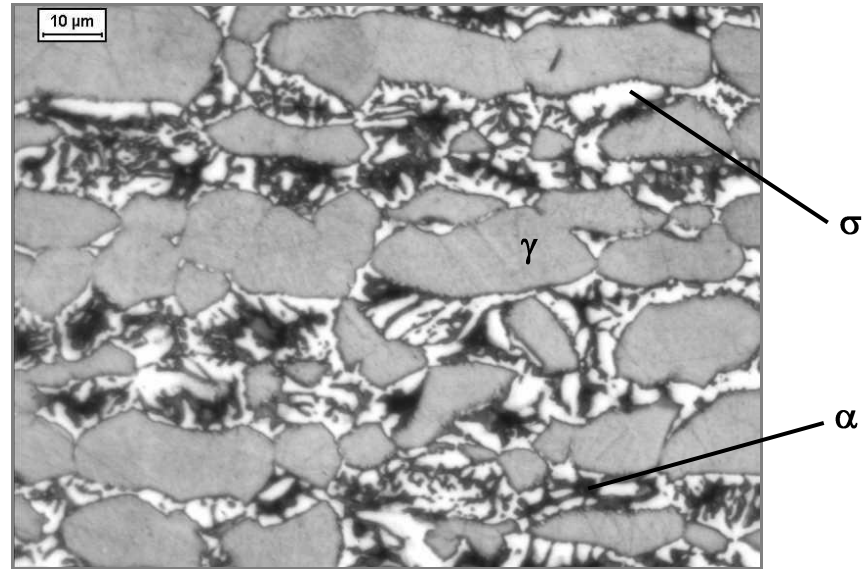


Figura 37. Microestrutura da amostra envelhecida a 850°C por 2 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

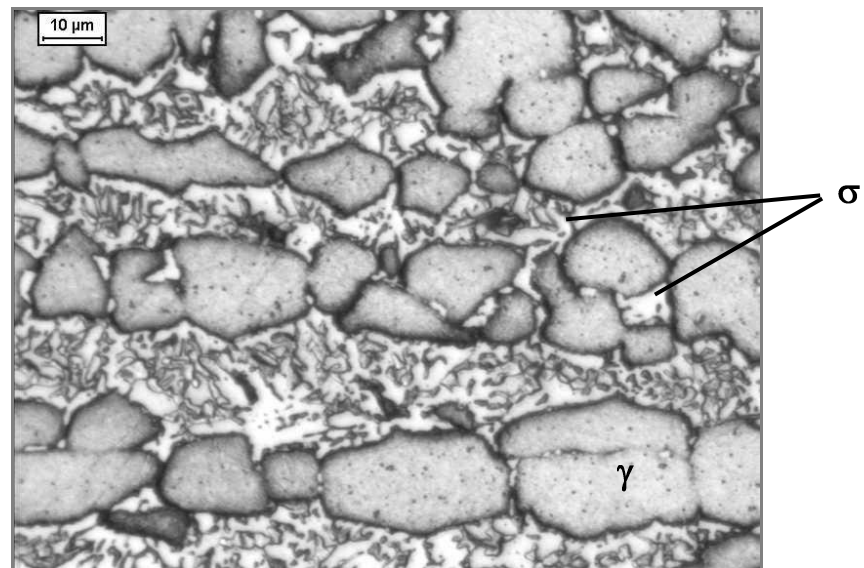


Figura 38. Microestrutura da amostra envelhecida a 850°C por 12 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

Na Figura 39 está ainda mais evidente a inexistência de ferrita na estrutura do material. Nesta figura, na qual se observa a amostra tratada a 850°C por 1032 horas, a fase sigma se apresenta com morfologia maciça, entre os grãos de austenita e, em alguns pontos isolados, no interior do grão da austenita.

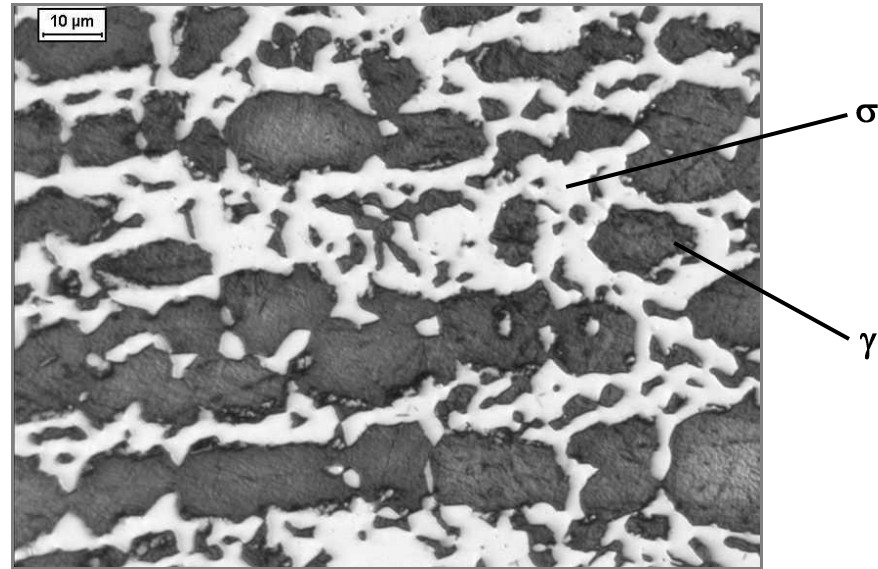


Figura 39. Microestrutura da amostra envelhecida a 850°C por 1032 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

De acordo com a Figura 24, com apenas 10 minutos de envelhecimento a 900°C já existe fase sigma na estrutura do aço em proporções superiores à ferrita. A presença de sigma nesta amostra pode ser comprovada pela microestrutura da Figura 40. A morfologia de sigma nesta amostra é maciça, com grãos bem definidos entre os grãos de ferrita e austenita. Neste ponto há duas possibilidades para a formação de sigma, que preferencialmente apresenta-se de forma maciça: decomposição eutetóide divorciada de ferrita em sigma e austenita secundária ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), ou precipitação contínua de sigma por nucleação e crescimento a partir da ferrita original, gerando também ferrita pobre em Cr e Mo ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$).

Com 2 horas de envelhecimento, a amostra apresenta volume bastante elevado de sigma. Na Figura 24 observa-se que entre 10 minutos e 2 horas de tratamento térmico, o volume de sigma aumentou por volta de 24 pontos percentuais, enquanto a queda do volume de ferrita foi menos expressiva (redução em cerca de 9 pontos percentuais). Isto indica que a fase sigma não se formou somente a partir da ferrita da estrutura, havendo portanto crescimento desta fase a partir da austenita presente. Como a morfologia de sigma nesta amostra é prioritariamente maciça (Figura 41), pode-se supor que houve formação de sigma pelo processo de nucleação e crescimento a partir da ferrita, gerando ferrita pobre em Cr e Mo além da fase sigma. Há pequenas porções de sigma com formação em coral, que poderia ser resultado de precipitação descontínua da ferrita em sigma e ferrita empobrecida ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$), confirmando a hipótese de nucleação e crescimento de fase sigma a partir da ferrita.

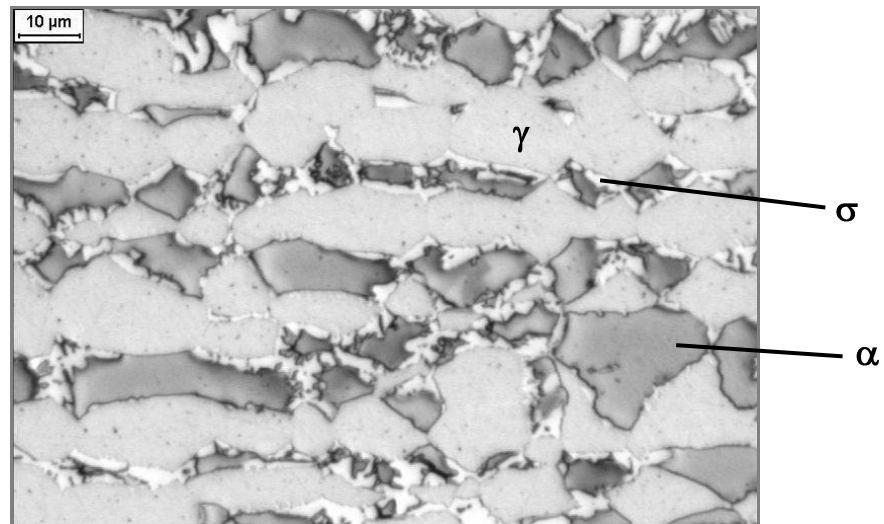


Figura 40. Microestrutura da amostra envelhecida a 900°C por 10 minutos, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

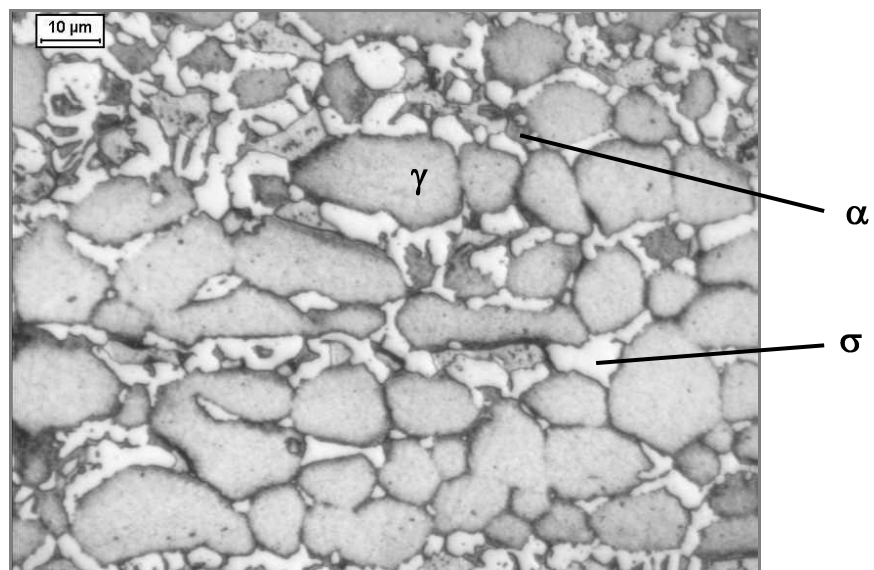


Figura 41. Microestrutura da amostra envelhecida a 900°C por 2 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

Após 12 horas de envelhecimento observa-se, através da Figura 42, que a morfologia de sigma no aço é semelhante à da amostra tratada por 2 horas (Figura 41), porém este é o ponto no qual se verifica o término do consumo de ferrita durante a formação de sigma, ou seja, a partir deste ponto não existe mais ferrita na estrutura do aço. Provavelmente ocorreu o

consumo total da fase ferrita por decomposição eutetóide divorciada para formação da fase sigma ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), gerando também austenita secundária, ou ainda o crescimento de sigma a partir da ferrita presente, até seu total consumo.

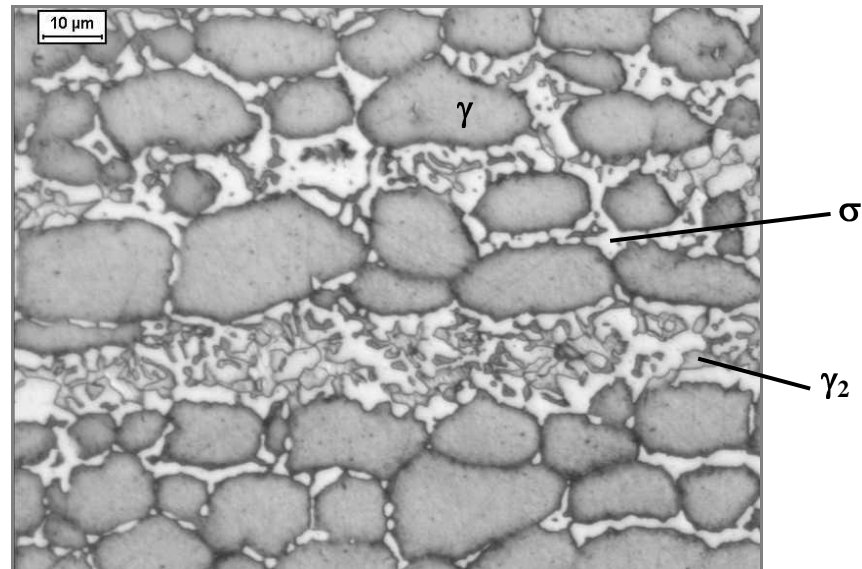


Figura 42. Microestrutura da amostra envelhecida a 900°C por 12 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

Pelo gráfico da Figura 24, é nítida a estabilidade da fração volumétrica de sigma no material, até o tempo de 816 horas de exposição do aço à temperatura de envelhecimento de 900°C. Neste período não houve qualquer transformação de fase na matriz do aço. Verifica-se, neste mesmo gráfico, leve aumento do volume de sigma na amostra de 1032 horas, quando comparada à amostra de 816 horas, o que pode indicar formação da fase sigma a partir da austenita. A morfologia de sigma na amostra de 1032 horas pode ser observada na Figura 43, na qual a fase sigma se apresenta de forma maciça e bem distribuída na matriz do aço que também contém austenita.

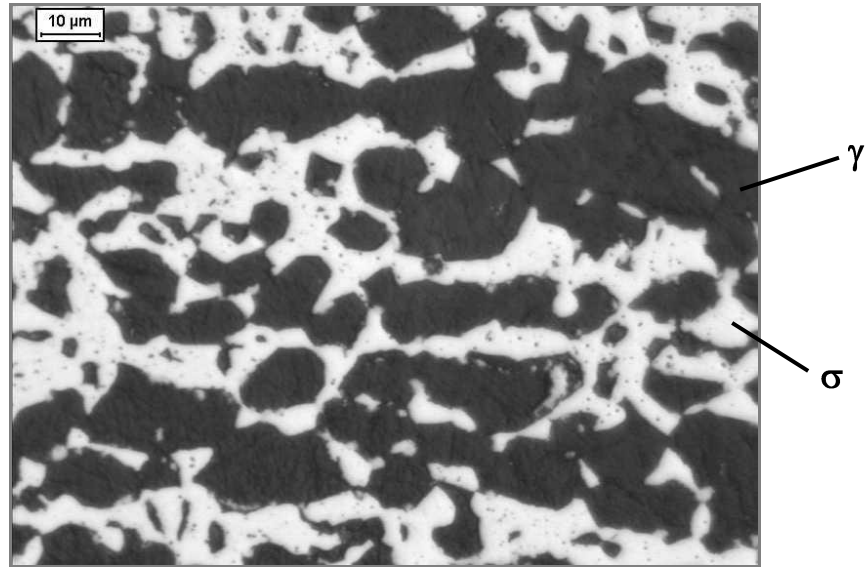


Figura 43. Microestrutura da amostra envelhecida a 900°C por 1032 horas, após ataque metalográfico com reativo *Behara modificado*.

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 Relação entre Fase Sigma e Microdureza

Nas Figuras 44 a 48 pode-se analisar o comportamento da dureza do material em função da fração volumétrica de sigma, desconsiderando-se as amostras que não apresentaram qualquer volume de sigma em suas estruturas, que são as amostras tratadas por 10 e 30 minutos a 700°C, 750°C e 800°C, pois nestes casos foram observados valores de dureza inferiores à da amostra solubilizada. Estas alterações na dureza do material serão melhor exploradas no item 6.2 deste trabalho.

Analisando o coeficiente de correlação (R^2) entre os pontos experimentais e cada uma das respectivas equações de reta indicadas nas Figuras 44 a 48, verifica-se que os valores obtidos são próximos de 1, indicando uma relação direta entre a dureza e a fração volumétrica de ferrita existente na estrutura do material, principalmente nas temperaturas 700°C e 750°C, onde se notam os maiores valores de R^2 (0,9294 e 0,9045, respectivamente). O gráfico de 800°C foi o que apresentou o menor valor de R^2 (0,8671) mas não foi baixo o suficiente para eliminar a relação direta entre a dureza e o volume de sigma no material.

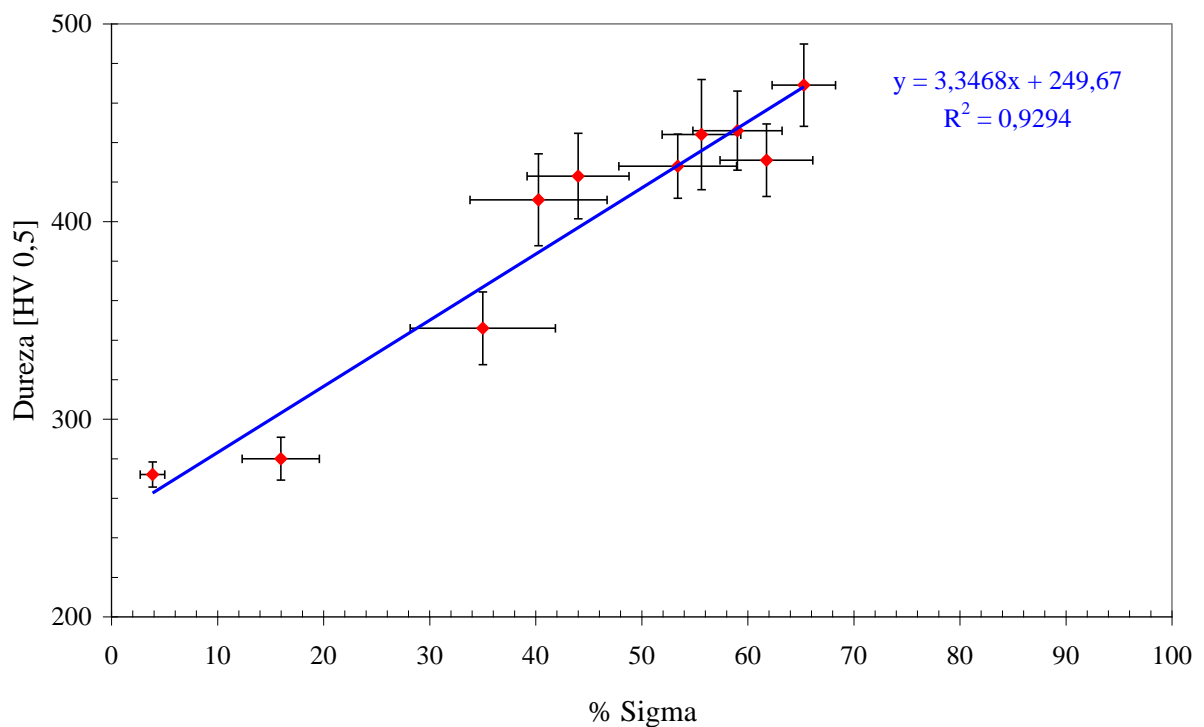


Figura 44. Dureza em função da fração volumétrica de sigma das amostras envelhecidas a 700°C.

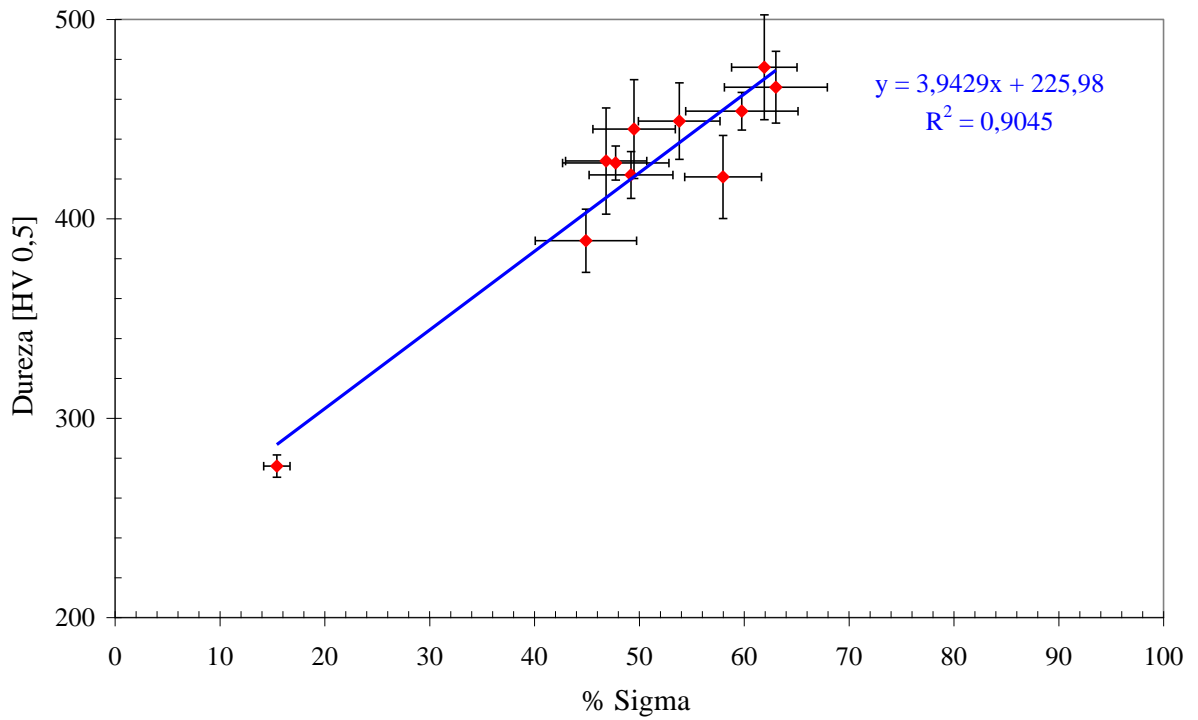


Figura 45. Dureza em função da fração volumétrica de sigma das amostras envelhecidas a 750°C.

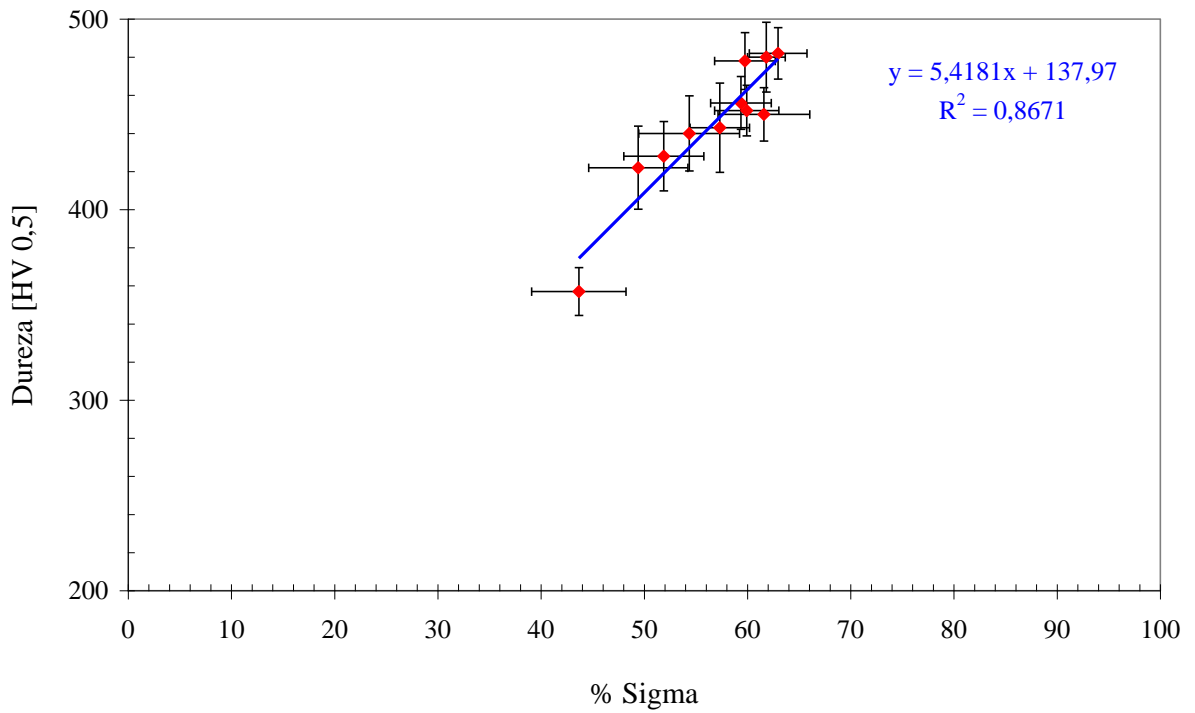


Figura 46. Dureza em função da fração volumétrica de sigma das amostras envelhecidas a 800°C.

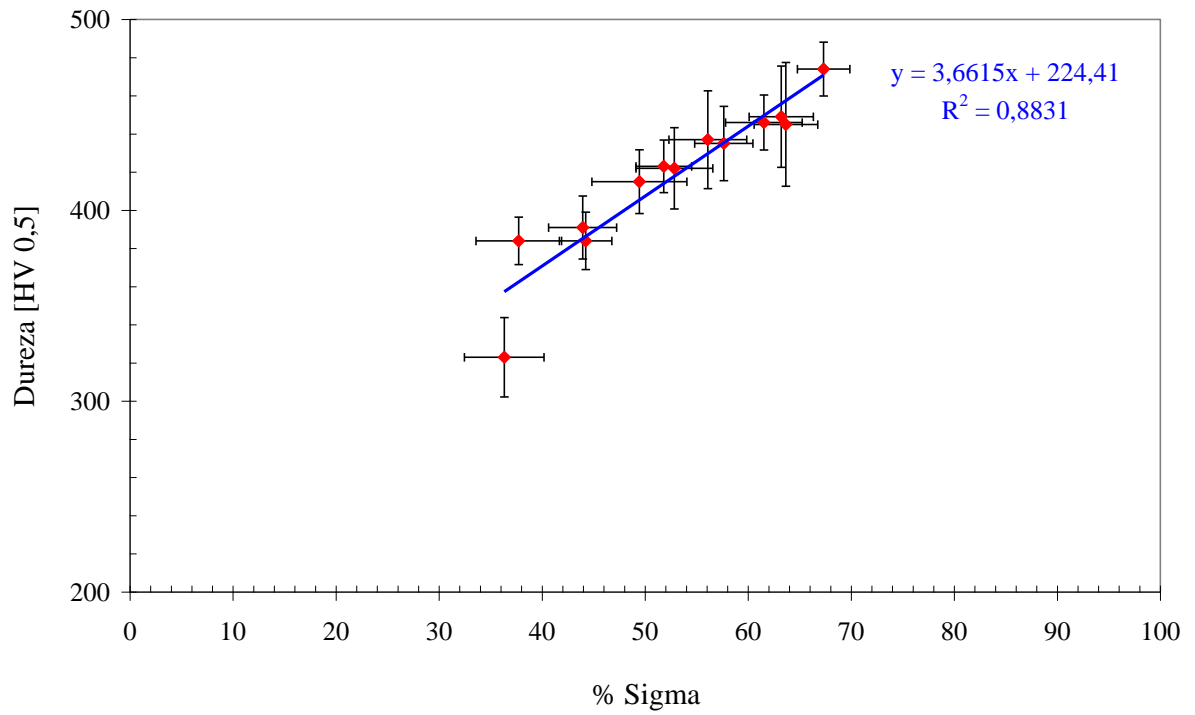


Figura 47. Dureza em função da fração volumétrica de sigma das amostras envelhecidas a 850°C.

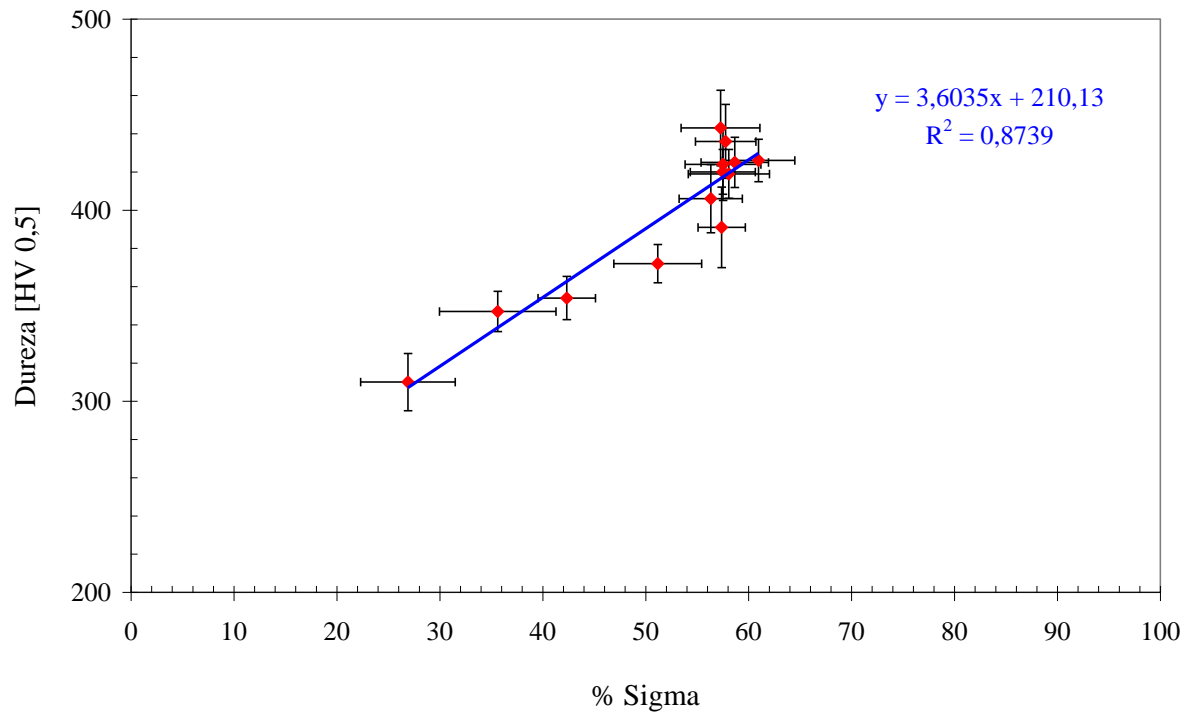


Figura 48. Dureza em função da fração volumétrica de sigma das amostras envelhecidas a 900°C.

6.2 Mecanismos de formação de fase sigma

Para análise dos resultados admitiu-se que apenas a fase sigma surgiu como fase intermetálica precipitada na estrutura do aço inoxidável em estudo, uma vez que as microestruturas apresentadas neste trabalho não apresentaram indícios de quaisquer outras fases. Então, através da equação 2, foram calculadas as frações volumétricas de austenita em todas as amostras analisadas, sendo:

$$\% \gamma = 100\% - \% \alpha - \% \sigma \quad (2)$$

Os volumes de austenita calculados podem ser observados nas Figuras 49 a 53, nas quais é possível observar conjuntamente a evolução das frações volumétricas de ferrita, austenita e sigma ao longo do tempo de envelhecimento térmico entre 700°C e 900°C.

No gráfico da Figura 49 observa-se que entre 10 minutos e 1 hora de envelhecimento a 700°C o volume de ferrita é menor do que da amostra solubilizada, enquanto o volume de austenita aumentou. Como nas amostras de 10 e 30 minutos não havia sigma na estrutura do aço, sugere-se que o crescimento do volume de austenita está relacionado à queda do volume de ferrita, indicando provável formação de austenita secundária a partir da ferrita original da estrutura do aço, o que ocasionaria a queda de dureza registrada na Figura 14.

Com 1 hora de tratamento, inicia a formação de sigma, coincidindo com aparente queda do volume de austenita, indicando provável crescimento de sigma a partir da austenita, fenômeno identificado também na amostra de 2 horas, já que até este ponto o volume de ferrita é praticamente estável. Contudo, neste período há leve redução da fração de ferrita, o que não descarta a possibilidade de nucleação de sigma a partir da ferrita. Sugere-se então que a fase sigma nucleia nas interfaces ferrita / austenita, com crescimento mais acentuado a partir da austenita.

De 2 para 6 horas de envelhecimento foi observada queda acentuada do volume de ferrita do material, enquanto houve aumento tanto no volume de sigma quanto no de austenita. Analisando-se a microestrutura da amostra de 12 horas (Figura 26), verifica-se formação de lamelas no material, e assim, com o aumento de austenita na estrutura, o fenômeno mais provável é a decomposição eutetóide lamelar de ferrita em sigma e austenita secundária ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Este fenômeno continua até 12 horas de tratamento.

Entre 12 e 48 horas o volume de austenita permaneceu estável enquanto sigma continuou crescendo, desta vez a partir da ferrita, indicando ou nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita, ou apenas o crescimento de sigma a partir da ferrita; as duas opções levariam ao total consumo da ferrita. De fato, após 48 horas a 700°C toda a fração volumétrica de ferrita foi esgotada e, a partir deste ponto, iniciou-se a nucleação de sigma a partir da austenita, fato facilmente observado na Figura 28, onde se observam pontos de sigma no interior dos grãos de austenita na amostra envelhecida por 1032 horas.

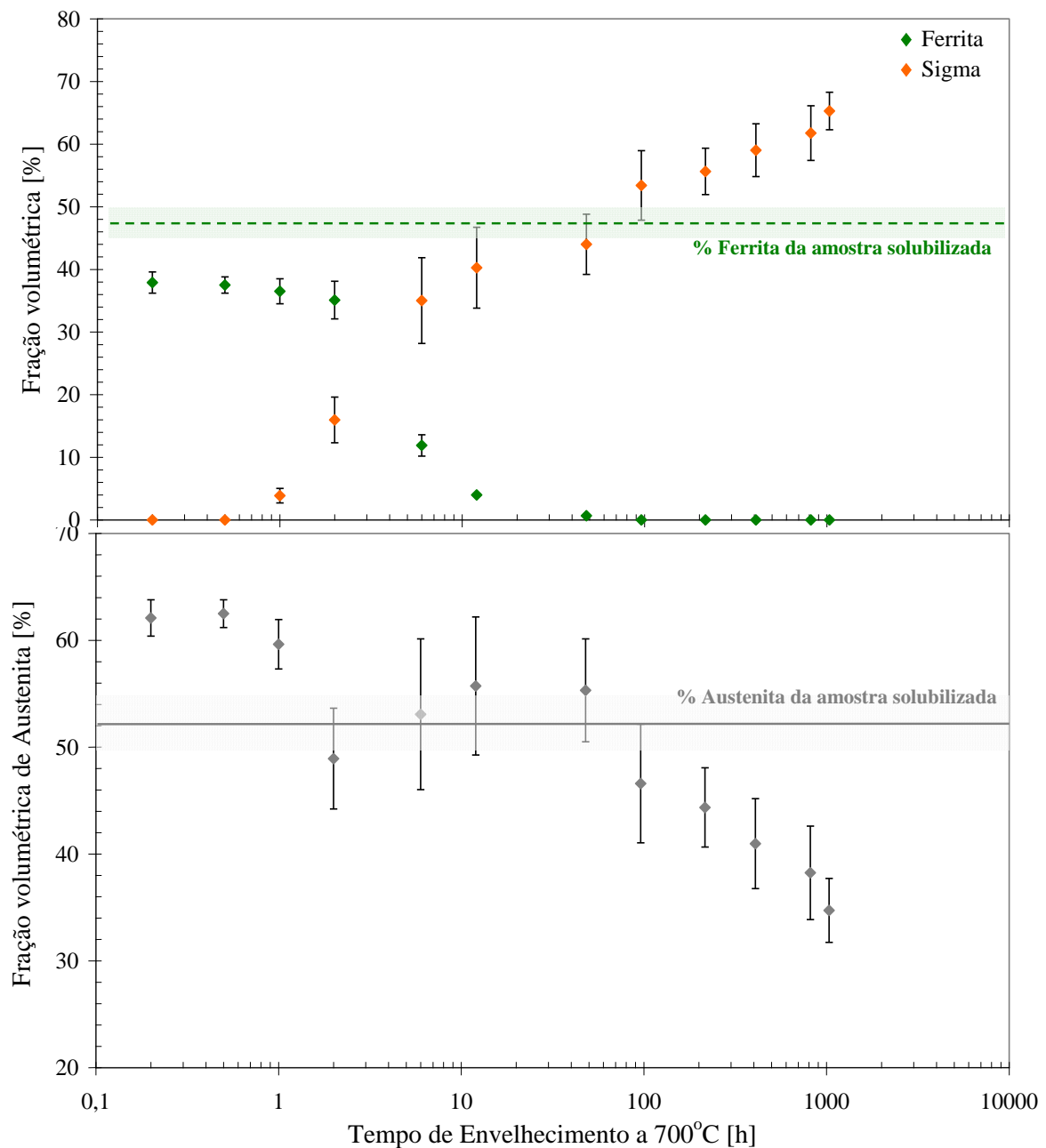


Figura 49. Frações volumétricas de ferrita, sigma e austenita após envelhecimento térmico a 700°C.

Entre 10 e 30 minutos de envelhecimento a 750°C não existe qualquer indício de fase sigma na estrutura do material, conforme gráfico da Figura 50. Porém, o volume de ferrita é inferior ao da amostra solubilizada. Como houve crescimento do volume de austenita, pode-se concluir que a ferrita original da estrutura transformou-se em austenita secundária, o que também explicaria a queda de dureza destas amostras em relação à amostra solubilizada, como constatado na Figura 15.

De 30 minutos para 2 horas o volume de sigma cresce consideravelmente, enquanto os volumes de ferrita e austenita são fortemente reduzidos. Neste período ocorreu formação de sigma não somente a partir da ferrita do material, mas também da austenita. Pela formação de lamelas observada na Figura 30, há dois possíveis fenômenos que podem ter gerado sigma nestas amostras: decomposição eutetóide lamelar de ferrita, gerando provavelmente sigma e austenita secundária ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), ou precipitação descontínua de sigma, gerando ferrita empobrecida em Cr e Mo, a partir da ferrita original ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$). Pela queda do volume de austenita observado, é mais provável que, neste caso, tenha ocorrido crescimento de sigma a partir da austenita, além da precipitação descontínua de sigma a partir da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$), gerando a formação em coral observada na Figura 30.

Entre 2 e 12 horas o volume de sigma continuou crescendo, mas de forma menos acentuada. Neste período observou-se queda da ferrita do material e leve aumento do volume de austenita, indicando provável decomposição eutetóide lamelar de ferrita em sigma e austenita secundária ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Este fenômeno pode ser comprovado observando-se a microestrutura da amostra tratada por 12 horas (Figura 31), na qual existem lamelas de sigma e austenita.

Com 24 horas de tratamento já não se encontra mais qualquer porção de ferrita na estrutura no aço e, até 48 horas, os volumes de sigma e austenita permanecem estáveis. No entanto, após 48 horas, a fração volumétrica de sigma recomeça a crescer, enquanto o volume de austenita começa a cair, sugerindo crescimento de sigma a partir da austenita. De 816 para 1032 horas nota-se que o volume de sigma fica estável, assim como o de austenita, se for considerado o desvio padrão de ambas as medidas de volume das amostras, sugerindo que o equilíbrio entre as fases se dá após 816h de envelhecimento.

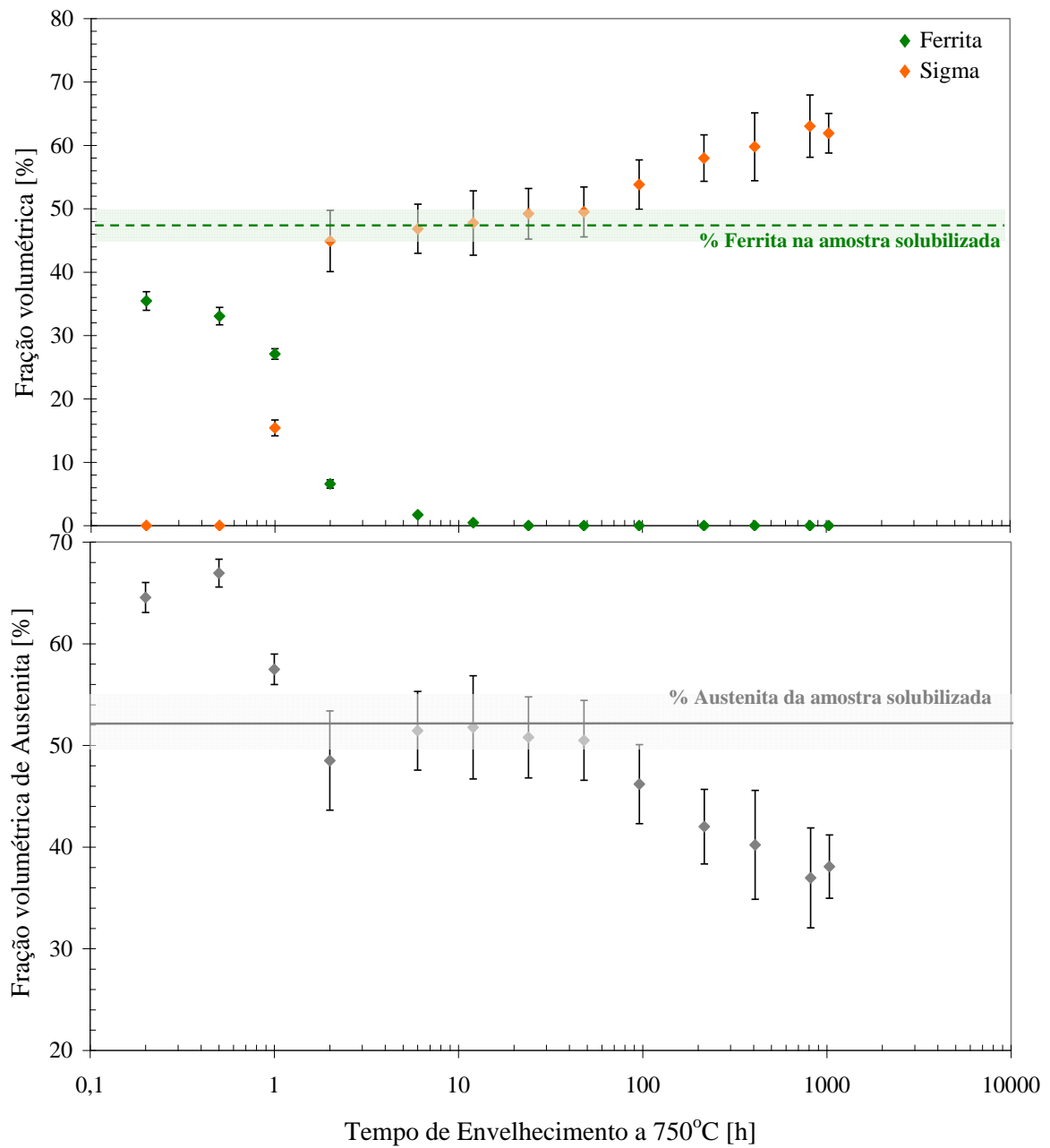


Figura 50. Frações volumétricas de ferrita, sigma e austenita após envelhecimento térmico a 750°C.

As frações volumétricas de ferrita, austenita e sigma das amostras envelhecidas a 800°C são mostradas na Figura 51. Até 30 minutos de tratamento térmico apenas ferrita e austenita são encontradas na estrutura do material. Como houve queda do volume de ferrita e aumento no volume de austenita, é mais uma vez possível que tenha havido formação de austenita secundária a partir da ferrita original.

Com 1 hora de envelhecimento térmico o volume de sigma formado é bastante expressivo, atingindo quase 45% de fração volumétrica. Neste momento o volume de ferrita diminui, mas não na mesma proporção do crescimento de sigma. Observa-se, também, que o volume de austenita cai consideravelmente. Na microestrutura da Figura 33, são observadas formações “coral-like” de sigma na amostra de 1 hora. Por isso, o mecanismo de formação de sigma mais provável, neste caso, é a precipitação descontínua de sigma e ferrita pobre em Cr e Mo a partir da ferrita original ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$). Mas como há consumo de austenita durante este processo, é possível que haja nucleação de sigma a partir da austenita ou apenas o crescimento das partículas de sigma a partir da matriz de austenita.

De 1 para 2 horas há crescimento do volume de sigma, redução do volume de ferrita e aumento da fração volumétrica de austenita, indicando decomposição eutetóide lamelar de ferrita em sigma e austenita secundária ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Isto pode ser concluído ao se verificar que a morfologia de sigma entre 1 e 12 horas (Figuras 33 e 34) é lamelar.

De 2 a 48 horas observa-se crescimento de sigma e redução do volume de austenita, além de não ser mais possível identificar qualquer porção de ferrita na estrutura já a partir de 12 horas de envelhecimento, sugerindo que o aumento da fração de sigma se dá a partir da austenita do material. Já no período de 48 a 408 horas as frações volumétricas de sigma e austenita permaneceram no mesmo patamar de volume, sem alterações consideráveis. Contudo, isto não é uma evidência de equilíbrio entre as fases formadas, pois entre 408 e 816 horas o volume de sigma volta a crescer a partir da austenita, que tem seu volume reduzido. Estas fases voltam a ficar estáveis entre 816 e 1032 horas, não apresentando mudanças significativas em seus volumes. Assim, do mesmo modo que na temperatura de 750°C, a 800°C o equilíbrio entre austenita e sigma se dá após 816 h de envelhecimento.

É na temperatura de 850°C que, pela primeira vez, observam-se frações de sigma já com 10 minutos de envelhecimento térmico (Figura 52). Neste ponto, o volume de ferrita diminui com relação ao da amostra solubilizada, o que também acontece com o volume de austenita. Sigma surge com morfologia maciça, o que indica precipitação contínua de sigma a partir de ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$), porém não se pode descartar a ocorrência de crescimento de sigma a partir da austenita do material.

De 10 a 30 minutos o volume de sigma aumenta suavemente, enquanto diminui o volume de ferrita e cresce o de austenita de forma mais significativa. É provável, neste momento, que há formação de austenita secundária a partir da ferrita, simultaneamente com a

decomposição eutetóide divorciada de ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Já de 30 minutos a 1 hora o volume de sigma cresce a partir da austenita preferencialmente, pois verifica-se uma variação muito pequena no volume de ferrita, se comparada à redução no volume de austenita; no entanto, não é possível que tenha ocorrido também nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita. De 1 a 2 horas a fase sigma fica estável, enquanto o volume de ferrita diminui e o volume de austenita aumenta, mostrando que a formação de austenita secundária a partir da ferrita ainda ocorre neste intervalo de tempo.

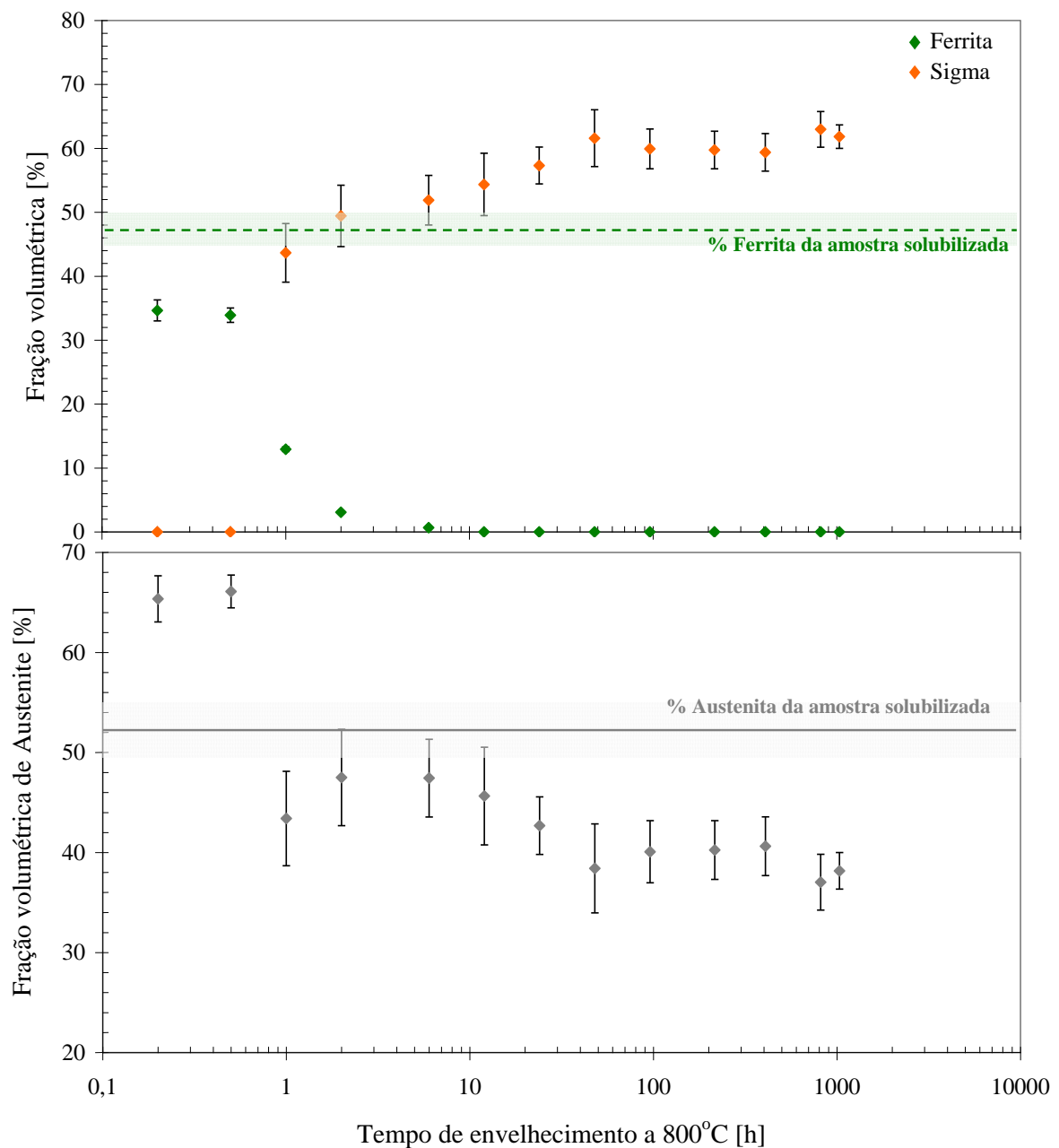


Figura 51. Frações volumétricas de ferrita, sigma e austenita após envelhecimento térmico a 800°C.

De 2 até 12 horas de envelhecimento, todo o volume de ferrita é consumido na formação da fase sigma, que cresce de forma significativa. Como o volume de austenita diminui e observa-se morfologia de sigma tendendo a maciça (Figuras 37 e 38), sugere-se que houve precipitação contínua de sigma a partir da ferrita original ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$), ou apenas o crescimento da fase sigma já nucleada a partir da ferrita. É possível, também, que tenha havido formação de sigma a partir da austenita existente, o que justificaria a redução da fração volumétrica de austenita. De 12 a 1032 horas a formação de sigma continua ocorrendo a partir da austenita, uma vez que já não havia mais ferrita na estrutura do aço.

Nas amostras tratadas por 10 e 30 minutos a 900°C (Figura 53) verificou-se crescimento da fase sigma em volumes consideráveis, enquanto o volume de ferrita diminuiu significativamente. Nestes pontos houve, também, crescimento do volume de austenita no aço. Como na Figura 40 a morfologia de sigma é preferencialmente maciça, pode-se concluir que esta fase formou-se através de decomposição eutetóide divorciada de ferrita, gerando também austenita secundária ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$).

De 30 minutos a 6 horas observou-se aumento bastante expressivo do volume de sigma, enquanto os volumes de austenita e ferrita diminuíram. A queda do volume de austenita foi bem mais significativa do que de ferrita, que se demonstrou suave, sugerindo crescimento de sigma a partir da austenita e ferrita originais. Já a partir de 6 horas, até 816 horas de envelhecimento, a fração volumétrica de sigma permaneceu estável, assim como o volume de austenita. Neste período não havia mais qualquer fração de ferrita na estrutura do aço. Apenas após 816 horas de envelhecimento o volume de sigma voltou a crescer, desta vez a partir da austenita do material, que apresentou queda em sua fração volumétrica neste período.

A seguir, na Tabela 7, encontra-se um resumo de todas as microestruturas analisadas nas temperaturas 700°C, 750°C, 800°C, 850°C e 900°C. Nesta tabela estão descritas todas as fases encontradas na estrutura do material (microconstituintes) e possíveis transformações de fase ocorridas para formação da fase sigma. Nota-se que não é possível estabelecer uma mesma sequência de mecanismos para formação de sigma entre todas as temperaturas de envelhecimento. Contudo, existe grande semelhança entre os mecanismos e microconstituintes verificados entre 700°C e 800°C. É importante salientar que foram verificados os mesmos mecanismos e transformações de fases nestas temperaturas, porém ocorrendo em intervalos de tempo diferentes. Outra característica semelhante nestes casos é a morfologia de sigma, que se apresentou em forma de lamelas. Observou-se que, inicialmente,

ocorreu formação de austenita secundária a partir da ferrita. Em seguida, houve momentos em que a fase sigma se formou através de precipitação descontínua a partir da ferrita original ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) e outros períodos nos quais esta fase intermetálica se formou por decomposição eutetóide lamelar de ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Após o consumo total de ferrita na formação de sigma, verificou-se crescimento desta fase a partir da austenita ainda existente na estrutura do aço. Pode-se afirmar também que, entre 700°C e 800°C, quanto maior a temperatura de envelhecimento, mais rápido o consumo da ferrita na formação de sigma.

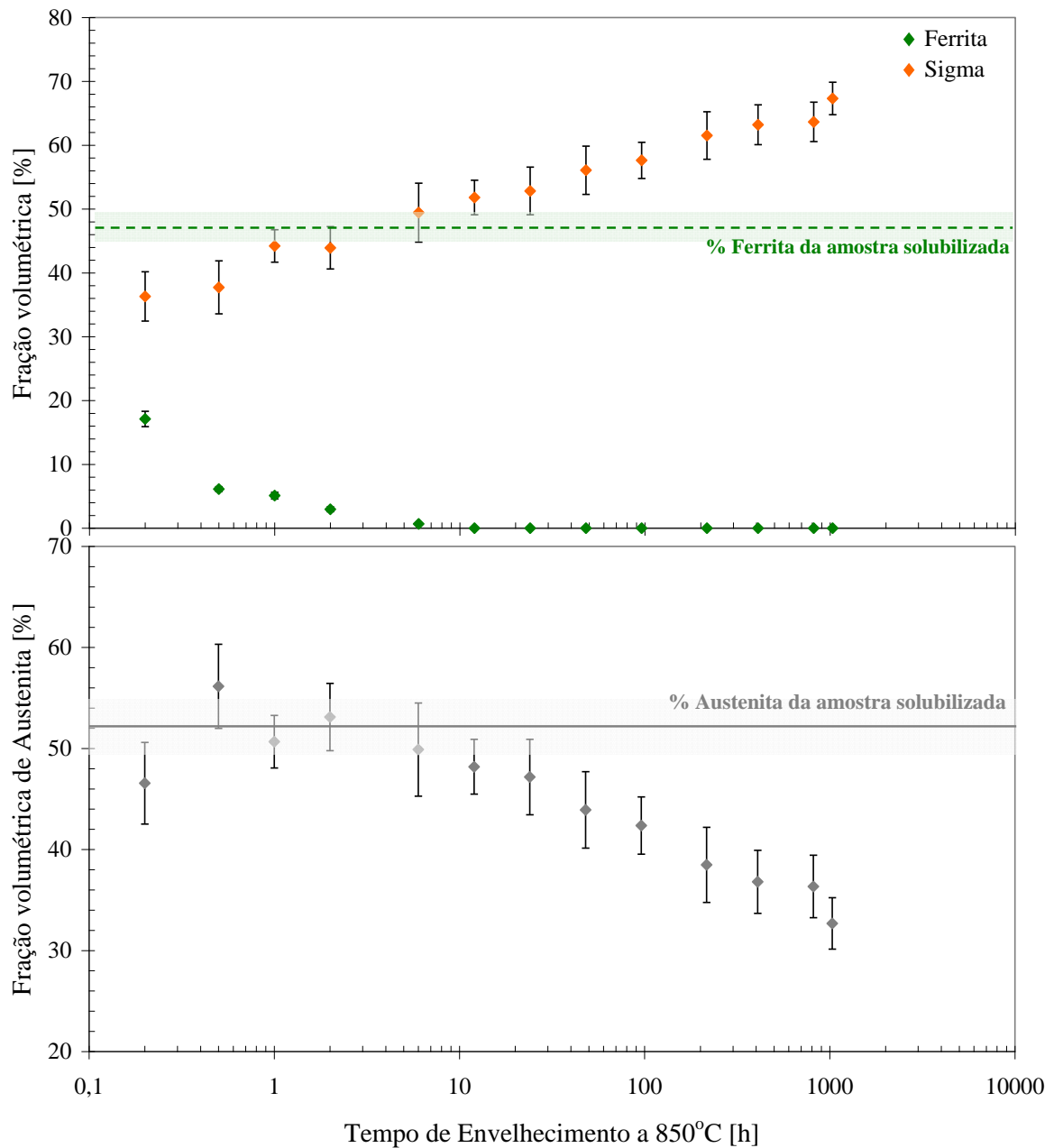


Figura 52. Frações volumétricas de ferrita, sigma e austenita após envelhecimento térmico a 850°C.

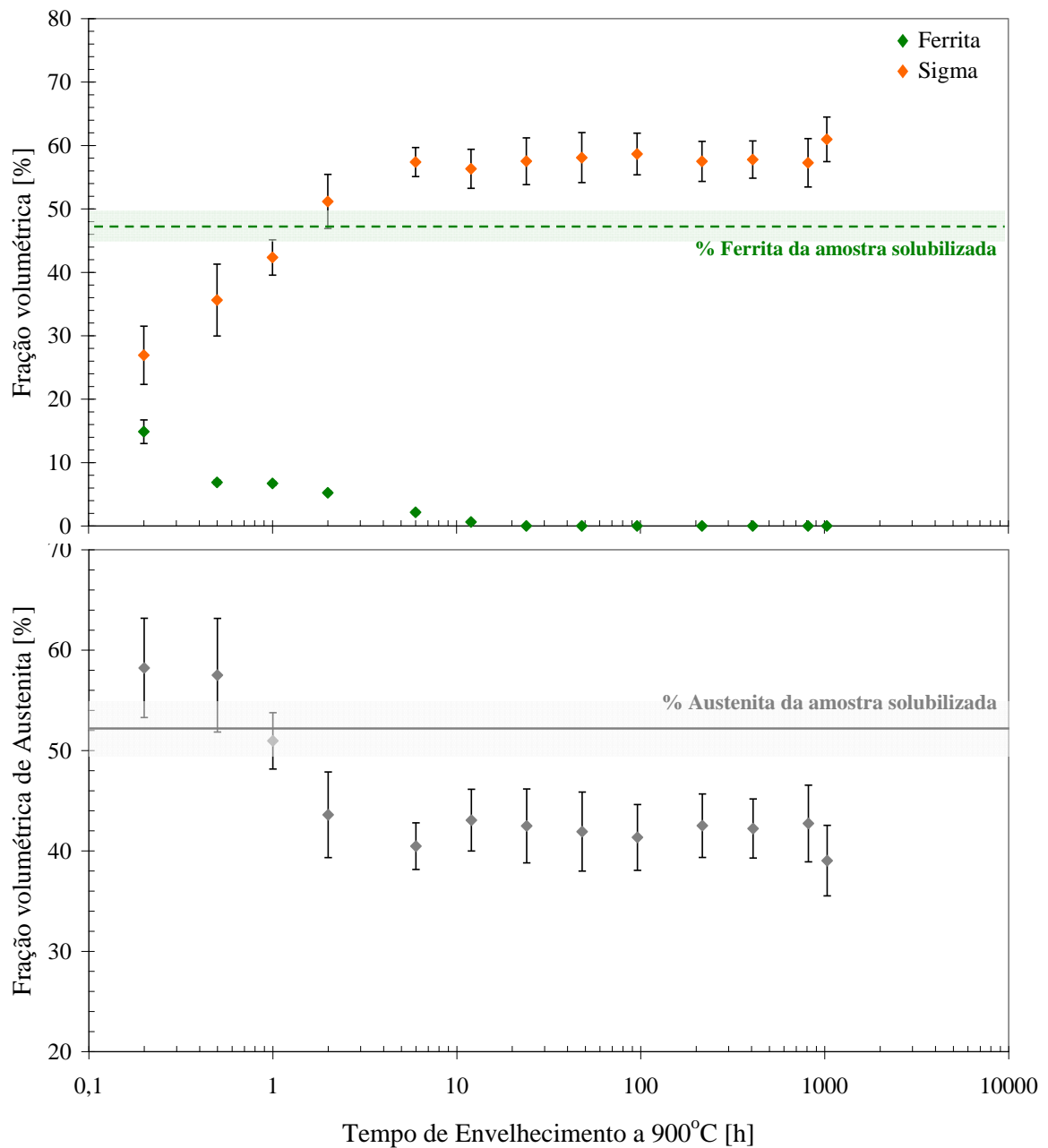


Figura 53. Frações volumétricas de ferrita, sigma e austenita após envelhecimento térmico a 900°C.

A 850°C e 900°C ocorreu mudança na morfologia de sigma, que desta vez apresenta-se de forma mais maciça e compacta entre os grãos de ferrita e austenita. Nos intervalos de tempo menores, observou-se formação de sigma principalmente através de decomposição eutetóide divorciada de ferrita, gerando sigma e austenita secundária ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), apesar de também haver indícios de precipitação contínua de sigma a partir da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$). Nos intervalos de tempo intermediários, a fase sigma formou-se por precipitação contínua

($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$), ou seja, por nucleação e crescimento a partir da ferrita do aço. Após 12 horas de envelhecimento, verificou-se não existir mais qualquer porção de ferrita na estrutura do material. Porém, como se observou a continuidade de crescimento da fração volumétrica de sigma, pode-se concluir que ocorreu nucleação e/ou crescimento de sigma a partir da austenita.

Assim, conclui-se que os principais mecanismos de formação de sigma a partir da ferrita (precipitação ou decomposição eutetóide) podem ocorrer concomitantemente, e conjuntamente a eles ocorre o crescimento da fase sigma a partir tanto da ferrita como da austenita presentes. Além disso, pode-se também concluir que em temperaturas abaixo de 800°C as microestruturas lamelares são mais comuns, ao passo que para as temperaturas de 850°C e 900°C as estruturas maciças de fase sigma são as dominantes.

6.3 Cinética de formação de fase sigma

Inicialmente, a intenção deste trabalho era levantar as curvas TTP (Tempo-Temperatura-Precipitação) de formação de fases intermetálicas na estrutura do aço inoxidável SAF 2507. Para isso, foram coletados os valores de fração volumétrica de sigma e intervalo de envelhecimento para todas as temperaturas dos gráficos das Figuras 19 a 24 (exceto a Figura 22), e elaborado o gráfico da Figura 54. Porém, apareceram pontos fora da curva esperada, disparidades que ocorreram, principalmente, nas maiores frações volumétricas de sigma, conforme indicado na Figura 54, principalmente com 50% de fração volumétrica de sigma. Nesta curva observou-se que a 900°C a fase sigma surgiu mais rapidamente no aço do que na amostra envelhecida a 850°C. Isto pode indicar que a 900°C houve mudança no mecanismo de formação da fase sigma, iniciando-se uma possível nova curva C a partir deste ponto, o que somente pode ser confirmado se forem efetuados procedimentos experimentais em temperaturas superiores a 900°C. Isto quer dizer que se pode ter dois conjuntos de curvas C que podem demonstrar os pontos de maior cinética de sigma, um para temperaturas mais baixas (até aproximadamente 800°C) e outro para temperaturas mais elevadas, ou seja, acima de 800°C. As duas curvas em C sobrepostas indicariam que a cinética de formação de estruturas lamelares (abaixo de 800°C) é diferente daquela observada para as morfologias maciças (formadas a 850°C e 900°C).

Tabela 7. Microconstituintes e principais transformações de fase após envelhecimento, entre 700°C e 900°C.

TEMPERATURA	INTERVALO DE ENVELHECIMENTO	MICROCONSTITUENTES	TRANSFORMAÇÕES DE FASE
700°C	até 30 minutos	α, γ, γ_2	$\alpha \rightarrow \gamma_2$
	de 30 minutos a 48 horas	$\alpha, \gamma, \sigma, \alpha_2, \gamma_2$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$
			$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$
a partir de 48 horas	γ, σ	$\gamma \rightarrow \sigma$	
750°C	até 30 minutos	α, γ, γ_2	$\alpha \rightarrow \gamma_2$
	de 30 minutos a 12 horas	$\alpha, \gamma, \sigma, \alpha_2, \gamma_2$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$
			$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$
de 12 a 816 horas	γ, σ	$\gamma \rightarrow \sigma$	
800°C	até 30 minutos	α, γ, γ_2	$\alpha \rightarrow \gamma_2$
	de 30 minutos a 1 hora	$\alpha, \gamma, \sigma, \alpha_2$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$
			$\gamma \rightarrow \sigma$
	de 1 a 2 horas	$\alpha, \gamma, \sigma, \gamma_2$	$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$
de 2 a 48 horas	$\alpha, \gamma, \sigma, \alpha_2$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$	
850°C	até 30 minutos	$\alpha, \gamma, \alpha_2, \sigma, \gamma_2$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$
			$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$
			$\gamma \rightarrow \sigma$
	de 30 minutos a 1 hora	$\alpha, \gamma, \sigma, \alpha_2$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$
			$\gamma \rightarrow \sigma$
de 1 a 2 horas	$\alpha, \gamma, \sigma, \gamma_2$	$\alpha \rightarrow \gamma_2$	
de 2 a 12 horas	$\alpha, \gamma, \sigma, \alpha_2$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$	
		$\gamma \rightarrow \sigma$	
a partir de 12 horas	γ, σ	$\gamma \rightarrow \sigma$	
900°C	até 30 minutos	$\alpha, \gamma, \sigma, \gamma_2$	$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$
	de 30 minutos a 6 horas	$\alpha, \gamma, \sigma, \alpha_2$	$\gamma \rightarrow \sigma$
			$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$

Excluindo-se da Figura 54 os pontos de 50% e 60% de fração volumétrica de sigma, que são os valores máximos de formação de sigma identificados nas amostras analisadas e que têm comportamento diferente dos demais pontos, é possível levantar curvas C de formação de sigma. As curvas de 2%, 10% e 20% de volume de sigma apresentaram a maior cinética de formação desta fase próximo à temperatura de 800°C. A curva de 30% de sigma tem um ponto bastante distante da curva esperada, indicando duas possíveis hipóteses: ou houve uma mudança no mecanismo de formação de sigma por volta de 850°C ou, se for

traçada uma curva mais aberta, o ponto de maior cinética para formação de 30% de sigma ocorre em uma temperatura superior a 900°C (como indicado pela linha traço-ponto na Figura 55). Já a curva de 40% de volume de sigma apresentou um ponto de máxima cinética entre 850°C e 900°C.

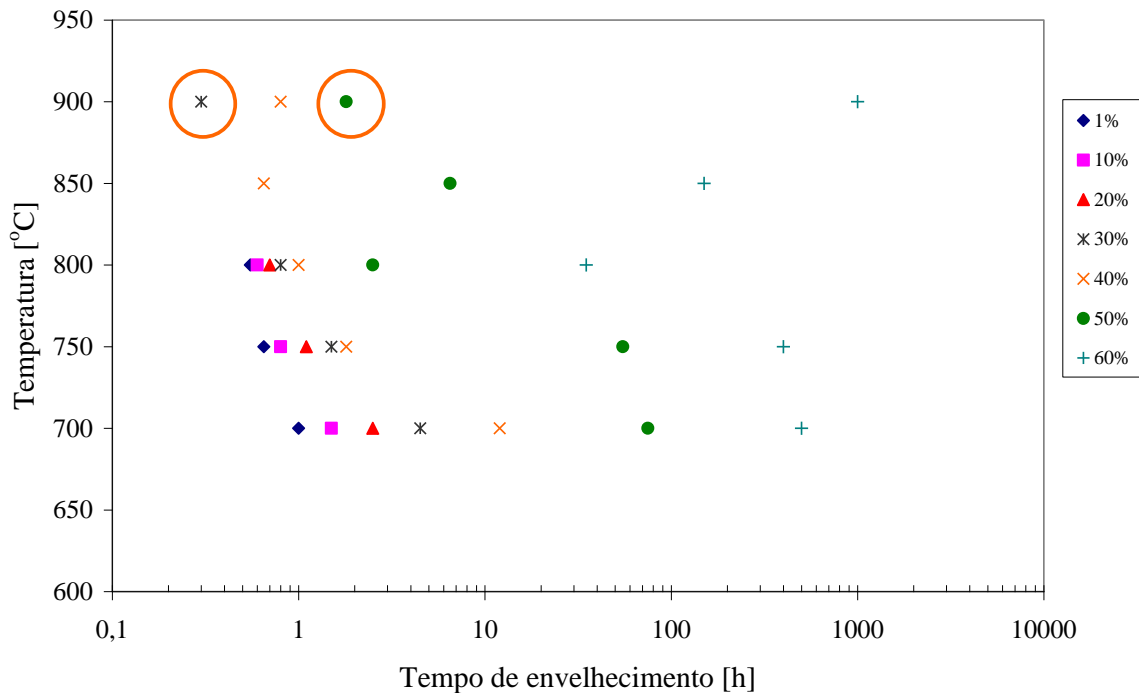


Figura 54. Tempo-Temperatura-Precipitação de fase sigma por temperatura e tempo de envelhecimento para amostras com volume de sigma entre 1% e 60%.

Assim, a Figura 55 também reforça a idéia de que a mudança de morfologia observada, de lamelar para temperaturas inferiores a 800°C e maciça para as temperaturas de 850°C e 900°C, tem forte influência na cinética de formação de fase sigma.

Então, para facilitar a visualização dos pontos de maior cinética de formação de sigma para cada intervalo de tempo, o gráfico da Figura 55 foi alterado, montando-se uma curva para cada intervalo de envelhecimento e fixando-se nas coordenadas a fração volumétrica de sigma e a temperatura de envelhecimento, gerando a Figura 56. Observando-se o gráfico demonstrado na Figura 56, verifica-se que quanto maior o tempo de exposição do aço a uma determinada temperatura, maior é a fração volumétrica de sigma na estrutura deste aço. Isto pode ser facilmente verificado, pois nenhuma das curvas se cruzam ou se sobrepõem, apenas

a 850°C as amostras de 1 e 2 horas apresentaram frações volumétricas de sigma semelhantes, o que era esperado conforme demonstrado na Figura 52 e na Tabela 7.

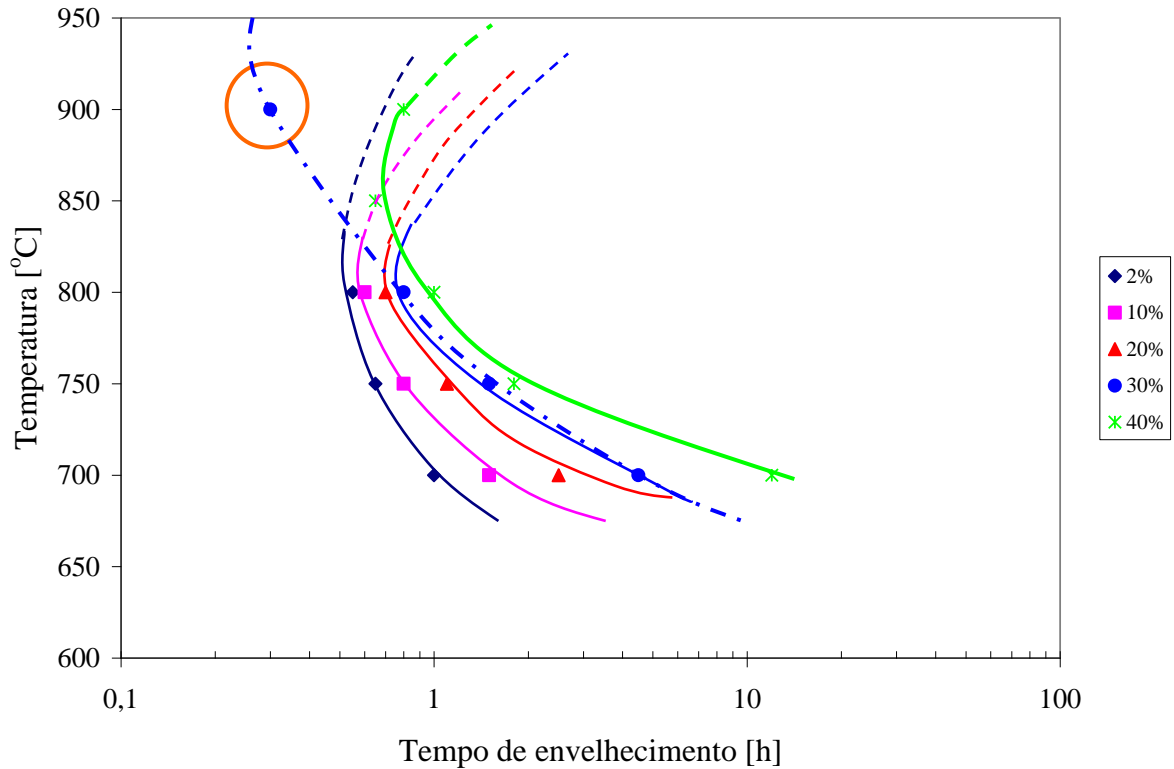


Figura 55. Tempo-Temperatura-Precipitação de fase sigma por temperatura e tempo de envelhecimento para amostras com volume de sigma entre 2% e 40%.

Analisando conjuntamente a Tabela 7 e a Figura 56 é possível destacar que até 800°C foi observado o comportamento esperado na formação de sigma, ou seja, para cada intervalo de tempo pôde-se identificar um mecanismo definido através do qual a fase sigma surgiu na estrutura, com morfologia lamelar. Para 850°C e 900°C a mudança de morfologia da fase sigma para uma microestrutura mais maciça gerou aumento da cinética de formação desta fase, e isto também pode ser associado ao fato de mecanismos de formação se sobreporem, ocorrendo decomposição eutetóide, precipitação e crescimento de sigma a partir de ferrita e austenita simultaneamente. Isto acontece porque nestas temperaturas a fase sigma se forma mais rápida e facilmente, provavelmente devido a maior taxa de difusão dos principais elementos formadores desta fase (Cr e Mo) devido às maiores temperaturas impostas.

Além disso, para cada temperatura de envelhecimento verifica-se na Figura 56 que o aumento da fração de fase sigma não ocorre da mesma forma, reforçando a idéia de mudança de mecanismos de formação de fase sigma.

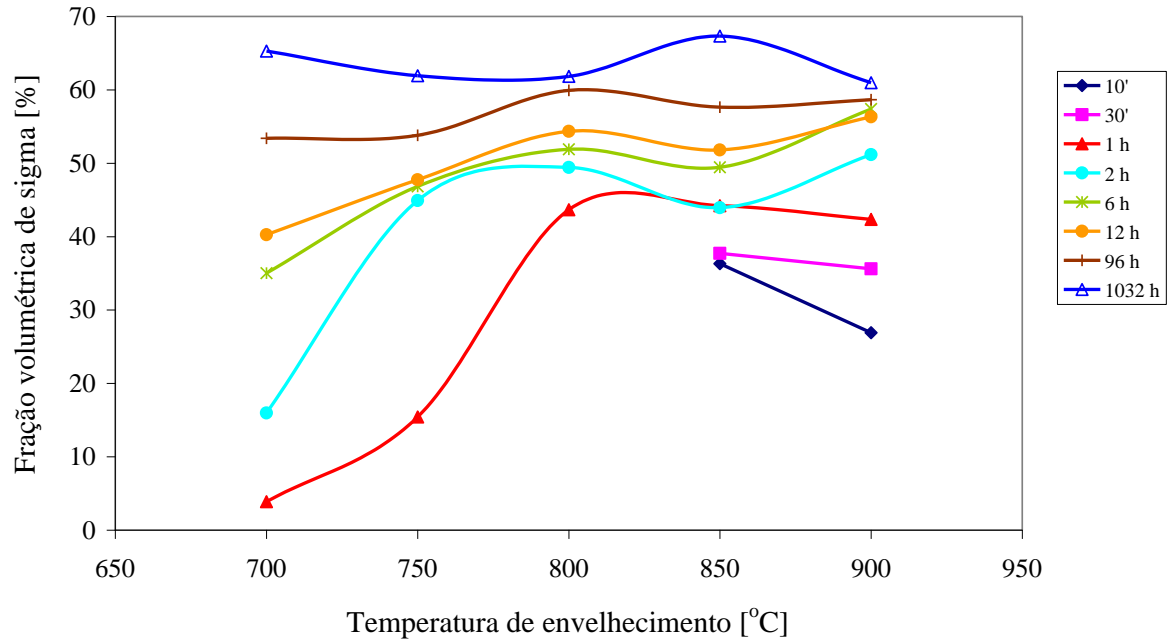


Figura 56. Fração volumétrica de sigma em função da temperatura de envelhecimento.

7 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi identificar os mecanismos de formação da fase sigma no aço inoxidável superdúplex SAF 2507 após envelhecimento térmico entre 700°C e 900°C.

Conclui-se que a dureza do aço inoxidável estudado é função direta do volume de sigma em sua estrutura, isto é, quanto maior a fração volumétrica de sigma na estrutura do aço inoxidável, maior a dureza medida no material.

A fase ferrita original do material foi totalmente consumida a partir de 48 horas durante envelhecimento a 700°C. Nas demais temperaturas a fase ferrita foi consumida mais rapidamente, a partir de 12 horas de envelhecimento. Isto indica que, até este ponto, a fase sigma se forma preferencialmente a partir da ferrita existente na estrutura do aço, uma vez que seus elementos estabilizadores são exatamente os elementos formadores de sigma, que são o cromo e o molibdênio. Porém, isto não quer dizer, necessariamente, que a fase sigma se estabiliza e para de crescer no material. Pelo contrário, a partir deste momento há uma mudança no mecanismo de formação e crescimento de sigma, através da fase austenita que também possui os elementos formadores de sigma.

Pelos resultados obtidos nas análises de volume de fases, dureza e microestruturas foi possível separar as amostras estudadas em dois grandes blocos: um de 700°C a 800°C e outro de 850°C a 900°C. No primeiro bloco, com as menores temperaturas, identificou-se morfologia lamelar nas microestruturas e mecanismos semelhantes na formação da fase sigma. Houve decomposição eutetóide lamelar, precipitação descontínua e crescimento de sigma a partir da austenita e ferrita, apenas com certa defasagem na ocorrência de cada mecanismo entre as temperaturas.

As amostras de 850°C e 900°C apresentaram a fase sigma em morfologia maciça, predominantemente. Nestas temperaturas ocorreram os seguintes mecanismos de formação de sigma: decomposição eutetóide divorciada, precipitação contínua, formação e/ou crescimento de sigma a partir de austenita e ferrita. É importante destacar que nestas temperaturas os mecanismos de formação de sigma ocorreram concomitantemente, ou seja, verificou-se formação de sigma por meio de mais de um mecanismo em um mesmo intervalo de tempo. Isto indica que estas temperaturas mais elevadas oferecem condições mais favoráveis à formação de sigma, fato comprovado ao se constatar volumes expressivos desta fase logo nos intervalos iniciais de envelhecimento térmico.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Pelos resultados obtidos neste trabalho e, principalmente, pela necessidade de se obter mais dados experimentais que possam vir a esclarecer alguns pontos que ficaram abertos, a autora sugere as seguintes linhas de pesquisa para trabalhos futuros:

A. Realizar envelhecimento térmico acima de 900°C, de forma a se identificar com maior precisão a temperatura de maior cinética de formação de sigma;

B. Realizar envelhecimento isotérmico em tempos inferiores a 10 minutos nas temperaturas de maior cinética de formação de fase sigma (850°C e 900°C) para se obter o ponto inicial de formação de sigma;

C. Realizar envelhecimento térmico abaixo de 700°C, verificando se a morfologia de fase sigma permanece lamelar ou se há nova alteração de morfologia e mecanismo de formação.

9 CONGRESSOS E SEMINÁRIOS

Parte dos resultados desta dissertação foi apresentada no 64º Congresso Anual da ABM (Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração) sob o código 14730 e tema “Metalurgia Física”, realizado entre 13 e 17 de Julho de 2009, em Belo Horizonte.

ROMANA, R.; MAGNABOSCO, R. Cinética de precipitação de fase sigma entre 750°C e 900°C no aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF 2507). 64º Congresso Anual da ABM. Belo Horizonte – Brasil, 2009.

REFERÊNCIAS

ASM Handbook: **Alloy Phase Diagrams**. ASM International ,USA, vol. 3, ISBN 0-87170-381-5, 1992.

ASTM A 789 / A 789M 01a. **Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic / Austenitic Stainless Steel Tubing for General Service**. ASTM – American Society for Testing and Materials. Philadelphia, USA, 2001.

BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C.; BELKESSA, B.; MAZA, H. **Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steels welds**. Materials Characterization, 2007.

CHEN, T. H.; YANG, J. R. **Effects of Solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel**. Materials Science and Engineering A311, 2001.

CVIJOVIC, Z.; RADENKOVIC, G. **Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel**. Corrosion Science 48, 2006.

DAVIS, J. R. ASM Specialty Handbook – **Stainless Steels**. ASM: Metals Park, Ohio, USA, 1994.

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

FARGAS, G., ANGLADA, M., MATEO, A. **Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel**. Journal of Materials Processing Technology 209, 2009.

GILMAN, J. J. **Hardening of high-chromium steels by sigma phase formation**. Transaction of the ASM, vol. 43, 1951.

GIRALDO, C. P. S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis dúplex**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, 2001.

HERBSLEB, G.; SCHWAAB, P. **Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids**. LULA, R. A. Duplex Stainless Steels. ASM Conference Proceedings, Ohio, USA, 1982.

KARLSSON, L.; RIGDAL, S.; LAKE, F. **Effects of intermetallic phases in duplex stainless steel weldments**. Duplex America 2000 Conference on Duplex Stainless Steel, 2000.

MAEHARA, Y.; KOIKE, M.; FUJINO, N.; KUNITAKE, T. **Precipitation of sigma phase in a 25Cr-7Ni-3Mo Duplex Phase Stainless Steel**. 99th ISIJ Meeting at The University of Tokyo, Tokyo, Japan, 1980.

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

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N.; MONTAGNA, L. S.; NETO, F. B.; KOBAYASHI-RANZINI, D. Y. **Transformações de fase durante o envelhecimento a 850°C do aço inoxidável UNS S31803**. 57° Congresso Internacional Anual da ABM, 2002, São Paulo.

MAGNABOSCO, R. **Formação de fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C**. 60° Congresso Internacional Anual da ABM, Belo Horizonte, 2005.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. **Pit morphology and its relation to microstructure of 850°C aged duplex stainless steel**. The Journal of Science and Engineering – Corrosion. Vol. 61, no. 2, 2005a.

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. **Sigma phase formation and polarization response of UNS S31803 in sulfuric acid**. The Journal of Science and Engineering – Corrosion. Vol. 61, no. 8, 2005b.

MAGNABOSCO, R. **Kinetics of Sigma phase formation in a duplex stainless steel**. Materials Research, n. 3, 2009. (em fase final de publicação)

MARTINS, M.; CASTELETTI, L.C. **Obtenção e caracterização dos Aços inoxidáveis duplex e super duplex**. FS – Fundação e Serviços, v. 17, São Paulo, 2007.

MARTINS, M., CASTELETTI, L.C. **Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel**. Material Characterization 60, 2009.

MICHALSKA, J.; SOZANSKA, M. **Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel**. Materials Characterization 56, 2006.

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

OLIVEIRA, G. H. L.; ALONSO-FALLEIROS, N. **Determinação do potencial de pite de aço inoxidável ferrítico por métodos potenciodinâmico e potencioestático**. Trabalho de iniciação científica – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002. Disponível em: <<http://www.poli.usp.br/PesquisaPoli/Publicacoescpq/ProducaoIC2002/pdfs/pmtgeo02.pdf>>. Acesso em 26/10/2008.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. **Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel**. Materials Characterization 58, 2007.

RUZICKOVA, J.; MILLION, B. **Self-diffusion of the components in the FCC phase of binary solid solutions of the Fe-Ni-Cr system.** Materials Science and Engineering, v. 50, 1981.

SAUCEDO, J.; GURAYA, T.; URCOLA, J. J. **Mechanical properties of bimetallic tubes of duplex 2205 bonded to a low alloy steel.** CEIT – Centro de Estudios e Investigaciones Tecnicas de Guipúzcoa, San Sebastian, Spain., 1993.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steel.** John Wiley: NY, 1996, 2. ed.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 2007, pg 175-181. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rem/v60n1/v60n1a27.pdf>> Acesso em 07/11/2008.

SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. **Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205.** Materials Science and Engineering A444, 2007.

SILVA, A. L. V. C. e; AVILLES, R. R. de. **Avaliação da cinética de precipitação de compostos intermetálicos em aços inoxidáveis dúplex através de modelamento matemático da difusão.** 64º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, 2009.

THORVALDSSON, T.; ERIKSSON, H.; KUTKA, J.; SALWÉN, A. **Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel.** The Institute of Metals, Londres, 1985.

WAGNER, G. H.; ZWILLING, G. **On the characterization of sensitized high alloy chromium nickel steels by potentiostatic etching in the active region.** Pract. Met. 21, 1984.

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

ANEXO A – Certificado da empresa Sandvik com a composição química (% em massa) do aço inoxidável em estudo



CERTIFICATE

 No. A/02-955011 Rev 00
 Date 2002-03-26 Page 1/2

 INSPECTION CERTIFICATE acc to
 EN 10 204 3.1.B

 SANDVIK DO BRASIL SA IND.E.COM.
 AV.DAS NACOES UNIDAS,21732
 CEP 04795-914-
 SANTO AMARO - SAO PAULO - SP
 BRAZIL

Customer References		Sandvik References	
	Customer order 2002-02-25	Order No. 24703	Subs No. 45213/53
500-00939	SANDBRAS S	ABSS No. 284-58118	C.Code 72
Material description HOT WORKED STAINLESS BAR STEEL ANNEALED & STRAIGHTENED PEEL TURNED AND POLISHED		Steel/material Designations Sandvik SS SAE 2507 2328 UNS EN no S32750 1.4410	
Steel making process Electric furnace			
Technical requirements EN 10088-3:-1995			
EXTENT OF DELIVERY			
It	Product designation	Heat	Lot
	02 MBR-SAE2507-20	453927	53622
			Pieces
			3
			Kg
			29.0
			Total
			3
			29.0
TEST RESULTS			
Chemical composition (weight%)			
Heat	C	Si	Mn
453927	0.015	0.26	0.43
	P	S	Cr
	0.017	0.0010	24.95
	Ni	Mo	
	6.91	3.79	
	Cu	N	
453927	0.083	0.263	
Tensile test at room temperature			
	Yield strength		Tensile strength
	N/mm2	N/mm2	Elongation
			Red.of Area
Lot	Rp0.2	Rp1.0	Rm
53622	605	665	816
			%
			A
			Z
			37
			75
Hardness test			
	Min	Max	
Lot	HRC	HRC	
53622	24.0	25.0	
Quality assurance - Ulf Svensson/QA-manager Long Products MTC Service / Certificates			



CERTIFICATE

No. A/02-955011 Rev 00
Date 2002-03-26 Page 2/2

Following controls/tests have been satisfactorily performed:

- Material Identification
- Visual inspection and dimensional control.

Heat Treatment:

1100 degrees C/30 min. Quenched in water.

The delivered products comply with the requirements of the order.

The material is manufactured according to a Quality system,
approved and registered to ISO 9002.

The certificate is produced with EDP and valid without signature