



Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Darlan Vale Bayão

**Influência das transformações de fases nas propriedades mecânicas de
um aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido
isotermicamente a 750°C e a 850°C**

**Belo Horizonte
Fevereiro de 2019**

Darlan Vale Bayão

Influência das transformações de fases nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido isotermicamente a 750°C e a 850°C

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ivete Peixoto Pinheiro

Coorientador: Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva

Belo Horizonte
Fevereiro de 2019

B356i Bayão, Darlan Vale.
Influência das transformações de fases nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido isotermicamente a 750°C e a 850°C / Darlan Vale Bayão. – 2019.
170 f. : il.
Orientadora: Ivete Peixoto Pinheiro
Coorientador: Sidney Nicodemos da Silva
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Belo Horizonte, 2019.
Bibliografia.

1. Aço inoxidável duplex - Propriedades mecânicas. 2. Aço inoxidável - Tratamento térmico. 3. Caracterização de materiais. 4. Metais – Microestrutura. I. Pinheiro, Ivete Peixoto. II. Silva, Sidney Nicodemos da. III. Título.

CDD: 620.17



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

“Influência das transformações de fases nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido isotermicamente a 750°C e a 850°C”

Autor: Darlan Vale Bayão

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ivete Peixoto Pinheiro

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof^a. Dr^a. Ivete Peixoto Pinheiro (ORIENTADORA)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva (COORIENTADOR)
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Wellington Lopes
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Geraldo Lúcio de Faria
Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP

Belo Horizonte, 28 de Fevereiro de 2019.

Aos meus familiares,
por todo apoio durante esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e por sempre guiar meus passos.

Aos meus familiares, Rogério, Aparecida, Gabi, Maria das Graças, Arthur e Arthur Henrique por todo amor, conselhos, atenção, incentivos, dedicação e apoio incondicional durante as minhas escolhas. A família Paula Lourenço, especialmente ao Jader e a Zilma, por todo apoio, atenção e incentivos dados, fazendo-me sentir acolhido mesmo longe da minha família.

A minha orientadora, Profa. Dr.^a Ivete Pinheiro por toda dedicação, carinho, conversas, conselhos, incentivos, trocas de conhecimento e confiança. Ao meu coorientador, Prof. Dr. Sidney Nicodemos por compartilhar seus conhecimentos e por sempre me incentivar a ir além.

Ao meu ex-professor da UFOP, Dr. Geraldo Lúcio de Faria, por compartilhar seus conhecimentos e por se mostrar prestativo durante todo o período do mestrado, se mostrando disponível em diversas ocasiões. A toda a equipe do Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM) da Escola de Minas da UFOP, em especial ao Graciliano Dimas Francisco, por nos auxiliar com os ataques eletrolíticos.

Ao Prof. Dr. Wellington Lopes por suas contribuições e boa vontade em ajudar sempre.

A APERAM South America pelo fornecimento do material de pesquisa. A minha ex-“madrinha” da época do estágio, Ma. Emiliana Arthuso, pela gentileza, simpatia, boa vontade e também pela disponibilidade em contribuir com o trabalho desde a sua fase inicial. Ao Cláudio Alcântara e ao Rodrigo Bruzi pela gentileza e prontidão para com o auxílio nos ensaios mecânicos. Ao Dr. Tarcísio Oliveira, gerente executivo do Centro de Pesquisa da APERAM, pelas dicas, conhecimentos compartilhados e pela viabilização dos ensaios e simulações realizadas na empresa. A Luciana Favarato pela assistência com os ataques

metalográficos. Ao José Rogério, pela realização das simulações termodinâmicas no *software* Thermo-Calc®. Ao Gabriel do Vale pela amizade e apoio durante minha estadia em Timóteo.

A equipe do Laboratório de Robótica, Soldagem e Simulação (LRSS) da UFMG, em especial ao professor Dr. Alexandre Bracarense, pela cordialidade e gentileza ao disponibilizar o ferritoscópio e pelo auxílio durante a realização dos ensaios utilizando o equipamento.

Aos meus ex-professores da Escola de Minas de Ouro Preto por terem me dado a base e o conhecimento necessário para continuar meus estudos durante o mestrado.

Ao CEFET-MG pela oportunidade e estrutura oferecida. Aos professores do DEMAT pelo conhecimento e conselhos passados, em especial a Profa. Dra. Elaine Carballo pelos ensinamentos e pela assistência dada no Laboratório de Metalografia do DEMAT/CEFET-MG. Ao Prof. Dr. Rogério Felício pelos conhecimentos passados, pela assistência dada durante a confecção dos corpos de prova utilizados nos ensaios mecânicos, pela atenção e amizade. Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo pelo apoio e atenção dados durante a operação do ultramicrodurômetro. Ao Prof. Dr. Paulo Perdigão e ao Dr. Renato Siqueira pelo auxílio na interpretação dos resultados do DRX. Ao Prof. Dr. Augusto Bezerra pela sua cordialidade, boa vontade e pelo seu apoio durante a operação do MEV. Aos técnicos da oficina mecânica do CEFET-MG, em especial ao Carlos Alberto Cosme e ao Geraldo Oliveira, por toda assistência e gentileza. Aos estagiários do Laboratório de Caracterização e Microscopia (LABCM) do DEMAT em especial ao Vitor Hugo e a Rayane Leão. A Carol, secretária do DEMAT, pela paciência e boa vontade em ajudar sempre. As técnicas do Laboratório de Química do DEQUI/CEFET-MG em especial a Carol e a Ana Cristina pela preparação dos reativos químicos utilizados na realização dos ataques metalográficos.

Ao pesquisador Me. João Batista Santos Barbosa (CDTN) pela realização dos ensaios de difração de raios X.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, do Centro Universitário da FEI, pelas dicas e conhecimentos compartilhados durante as nossas trocas de e-mails.

Aos colegas da turma 2017/1 do mestrado em Engenharia de Materiais do CEFET-MG: Daniel Brandão, Arthur Izumi, André Liboreiro, Conrado da Mata, Felipe Mol, Rafaela e Bruna pela amizade, trocas de conhecimento e bons momentos vividos dentro e fora da sala de aula.

Aos colegas de outras turmas do mestrado: Leonardo, Juscelino, André Gabriel, Cássia e Maysa pela amizade e companheirismo.

As amigas que fiz nos laboratórios do CEFET-MG, em especial a Juliana, a Fernanda, Laura e a Marina.

Aos amigos de BH, em especial a Luana, pela amizade, inspiração, conselhos, e, principalmente, pelo encorajamento e incentivos dados durante os momentos mais difíceis. Ao Marcelo Brito pela amizade, conversas, conselhos, dicas e pela sua empatia.

A República Ama-Zonas de Ouro Preto e todos os seus ex-alunos, homenageados, atuais moradores e agregados pelos momentos de descontração e companheirismo.

Aos meus amigos de Santo Antônio do Gramma pela amizade e apoio.

A FAPEMIG por fornecer o incentivo financeiro durante o mestrado.

A todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para a realização desse trabalho.

“Faça o teu melhor, na condição que você tem,
enquanto você não tem condições melhores,
para fazer melhor ainda!”
(Mário Sérgio Cortella)

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) são ligas metálicas que possuem uma microestrutura constituída por frações volumétricas aproximadamente idênticas de ferrita (α) e austenita (γ), que confere ao material uma excelente combinação entre propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Em razão disso, os AIDs são amplamente utilizados em diversas aplicações. No entanto, quando são expostos a temperaturas elevadas (650°C a 950°C) sua microestrutura pode sofrer modificações e apresentar fases deletérias, que deterioram suas propriedades. Dentre elas, as mais prejudiciais são as fases intermetálicas sigma (σ) e a chi (χ). Estas, mesmo em pequenas frações podem provocar quedas significativas nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos AIDs. Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi analisar a influência das transformações de fases, resultantes das diferentes condições de tratamentos térmicos (TTs) de envelhecimento, nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205). Para este fim, inicialmente foi realizada uma simulação termodinâmica com o intuito de calcular as frações das fases presentes em condições de equilíbrio. Posteriormente, foram realizados TTs de envelhecimento isotérmico a 750°C, 800°C e a 850°C em tempos distintos para induzir a precipitação de fases deletérias. Subsequentemente, as amostras foram submetidas à preparação metalográfica. Em seguida, o material foi caracterizado microestruturalmente a partir das técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X (DRX). Posteriormente, foram realizadas quantificações das fases por meio das técnicas de estereologia quantitativa e ferritoscopia. E finalmente, foi realizada uma simulação matemática para calcular a cinética de formação da fase σ (energia de ativação) a partir da equação de Avrami. Além disso, foram realizados ensaios de caracterização mecânica a partir dos ensaios de dureza e ultramicrodureza Vickers, tração e impacto (Charpy-V). Resultados das técnicas de caracterização microestrutural evidenciaram que a fase σ se precipitou de forma gradativa na microestrutura do material em função do tempo de exposição do material ao TT, porém existem desvios significativos entre as técnicas de quantificação de fases. Resultados da microscopia óptica e da microscopia eletrônica de varredura

mostraram que a morfologia da fase σ se apresentou, predominantemente, descontínua (tipo coral) para os TTs realizados a 750°C e, majoritariamente, contínua (maciça) para os TTs a 850°C. Resultados da caracterização mecânica confirmaram que o acréscimo na fração de σ , de maneira geral, eleva os valores de dureza e de limite de resistência à tração e, reduz substancialmente os parâmetros de ductilidade, sendo a deformação não uniforme o mais susceptível deles. Ademais, os resultados da energia absorvida provenientes do ensaio de tenacidade ao impacto reduziram drasticamente mesmo na presença de baixas frações de fases deletérias e, em virtude disso, demonstrou ser o parâmetro mais sensível à presença destas fases dentre todas as propriedades mecânicas avaliadas. Portanto, os ensaios mecânicos se apresentam como uma importante ferramenta na detecção das fases deletérias e devem desempenhar um papel fundamental no controle de qualidade dos AIDs.

PALAVRAS-CHAVE: Aço inoxidável duplex, UNS S31803, tratamento térmico de envelhecimento, fases deletérias, fase sigma, propriedades mecânicas

ABSTRACT

Duplex stainless steels (DSSs) are metal alloys that have a microstructure consisting of approximately equal volumetric fractions of ferrite (α) and austenite (γ), which gives the material an excellent combination of mechanical properties and corrosion resistance. Because of this, DSSs are widely used in many applications. However, when exposed to high temperatures (650°C to 950°C) their microstructure can undergo modifications and present deleterious phases, which deteriorate their properties. Among them, the most damaging are the intermetallic phases sigma (σ) and chi (χ). These phases, even in small fractions, can cause significant decreases in the mechanical and corrosion resistance properties of the DSSs. Therefore, the aim of the present work was to analyze the influence of the phase transformations, resulting from the different conditions of aging heat treatments (HTs), on the mechanical properties of the UNS S31803 (2205) duplex stainless steel. For this purpose, a thermodynamic simulation was initially performed in order to calculate the fractions of the phases present under equilibrium conditions. Subsequently, isothermal aging HTs were performed at 750°C, 800°C and 850°C at different times to induce the precipitation of deleterious phases. Subsequently, the samples were subjected to the metallographic preparation. Then, the material was microstructurally characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction (XRD) techniques. Subsequently, phase quantifications were performed by means of quantitative stereology and ferritoscopy techniques. Finally, a mathematical simulation was performed to calculate the kinetics formation of phase σ (activation energy) from the Avrami equation. In addition, mechanical characterization tests were carried out from the Vickers hardness and ultra-microhardness tests, tensile testing and impact (Charpy-V). Results of the microstructural characterization techniques showed that σ phase precipitated gradually in the material microstructure as a function of the time of exposure of the material to the HT, however there are significant deviations between the techniques of phase quantification. Results of optical microscopy and scanning electron microscopy showed that the morphology of the σ phase was predominantly discontinuous (coral like) for the HTs performed at 750°C and,

mostly, continuous (massive) for the HTs at 850°C. Results of the mechanical characterization confirmed that the increase in the fraction of σ , in general, increases the values of the hardness and ultimate strength, and substantially reduces the ductility parameters, being the non-uniform deformation the most susceptible of them. Moreover, the results of the absorbed energy from the impact toughness test drastically reduced even in the presence of low fractions of deleterious phases and, as a result, proved to be the most sensitive parameter to the presence of these phases among all mechanical properties evaluated. Therefore, mechanical tests are an important tool in detecting deleterious phases and must play a key role in the quality control of the DSSs.

KEYWORDS: Duplex stainless steel, UNS S31803, aging heat treatment, deleterious phases, sigma phase, mechanical properties

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação dos aços inoxidáveis com foco nos AIDs e destaque para o material estudado no presente trabalho.....	30
Figura 2 – Micrografia 3D representando a microestrutura de um AID UNS S31803 laminado onde DL é a direção de laminação e DT é a direção transversal. A fase escura corresponde a α e a fase mais clara equivale a γ . Ataque: Beraha II.	31
Figura 3 – Diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni.	32
Figura 4 – Diagrama de fase pseudo-binário Fe-Cr-Ni na seção a 70% de Fe.	32
Figura 5 – Diagrama de Schaeffler.....	34
Figura 6 – Simulação termodinâmica (Thermo-Calc [®]) das frações mássicas das fases em equilíbrio em função da temperatura de um AID UNS S31803.....	35
Figura 7 – Aumento do teor de Ni provocando alterações na microestrutura dos aços inoxidáveis.	38
Figura 8 – Possíveis precipitações de fases deletérias em AIDs e influência dos elementos de liga na curva Tempo-Temperatura-Transformação (TTT).....	40
Figura 9 – Diagrama TTT representando a precipitação de diferentes fases deletérias que podem ocorrer no AID UNS S31803.....	41
Figura 10 – Diferenciação entre a austenita original (γ_1) e a γ_2 no AID UNS S31803: (a) interface original após 5s a 1300°C, e (b) γ_2 crescendo em direção à α após reaquecimento a 1000°C por 1s. Imagens obtidas pelo MEV.	44
Figura 11 – Micrografia (MEV) evidenciando a fase σ em um AID que foi submetido a um TT de envelhecimento a 750°C durante 1h. Ataque: V2A-Beize	45
Figura 12 – Aumento da cinética da precipitação da fase σ devido ao refinamento de grão.	46
Figura 13 – Mecanismo de precipitação da fase σ em um AID.....	47
Figura 14 - Diagrama esquemático indicando o sítio de crescimento de σ no contorno de fase α/γ	49
Figura 15 – Morfologia da fase σ em função da temperatura do TT de envelhecimento isotérmico. a) 950°C, b) 850°C e c)750°C.....	50

Figura 16 – Morfologia característica da fase χ precipitada em um AID. Ataque: V2A-Beize.	52
Figura 17 – Mecanismo de precipitação da fase χ em um AID.	53
Figura 18 – Fase σ e χ coexistindo na microestrutura de um AID. Ataque: V2A-Beize.	53
Figura 19 – Diagrama TTT para a formação da fase σ em um AID UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C.	54
Figura 20 – Diagrama TTP para a precipitação de sigma e chi em um AID.....	55
Figura 21 – Informações sobre a produção e principais indústrias consumidoras dos AIDs.....	57
Figura 22 – Esquema ilustrativo da disposição das plataformas e dos tubos flexíveis utilizados na exploração de petróleo offshore.	58
Figura 23 – Secção transversal de um tubo flexível.....	59
Figura 24 – Combinação entre propriedades mecânicas e de resistência a corrosão apresentada pelos AIDs	60
Figura 25 – Fluxograma geral da metodologia utilizada no presente trabalho .	63
Figura 26 – Confeção dos CPs para os ensaios mecânicos a partir do processo de corte a jato d’água. (a) CPs para ensaios de tração (b) CPs para ensaio de impacto Charpy.	65
Figura 27 – Representação esquemática dos CPs utilizados no ensaio de tração (a) Dimensões do CP (subsize) e (b) Representação tridimensional do CP.	65
Figura 28 – Representação esquemática dos CPs utilizados no ensaio de impacto Charpy-V. (a) Dimensões do CP (subsize) e (b) Representação tridimensional do CP.	66
Figura 29 – Representação esquemática dos TTs realizados no presente trabalho.	68
Figura 30 – Fluxograma do “procedimento padrão” utilizado na preparação metalográfica das amostras.	69
Figura 31 – Aparato utilizado para realização dos ataques eletrolíticos.....	72
Figura 32 – Simbologia dos planos e direções em relação à chapa e a microestrutura do material. Legenda: L = longitudinal, T = transversal e S = short transverse (normal)	73

Figura 33 – Fluxograma do processo de caracterização microestrutural realizado no presente trabalho.	73
Figura 34 – Fluxograma do processo de caracterização mecânica realizado no presente trabalho.	79
Figura 35 – Simulação termodinâmica realizada a partir do software ThermoCalc® do material estudado no presente trabalho.	82
Figura 36 – Fração de α em função do tempo de TT de envelhecimento medida pelo ferritoscópio.	86
Figura 37 – Frações de α , γ e σ em função do tempo de TT a (a) 750°C e (b) 850°C, calculadas pela técnica de estereologia quantitativa.	88
Figura 38 – Gráfico comparativo entre a fração de α , quantificada por estereologia quantitativa e pela ferritoscopia, em função do tempo de TT de envelhecimento: (a) TT a 750°C e (b) TT a 850°C.	90
Figura 39 – Fotomicrografia da amostra solubilizada a 1050°C. Ataque: Beraha modificado.	92
Figura 40 – Fotomicrografias das amostras submetidas aos TTs por 10min (a) T=750°C; (b) T=850°C. Ataque: Beraha modificado.	93
Figura 41 – Fotomicrografias das amostras submetidas aos TTs por 30min (a) T=750°C; (b) T=850°C. Ataque: Beraha modificado.	94
Figura 42 – Fotomicrografias das amostras submetidas aos TTs por 60min (a) T=750°C; (b) T=850°C. Ataque: Beraha modificado.	95
Figura 43 – Fotomicrografias das amostras submetidas ao TT por 120min (a) T=750°C; (b) T=850°C. Ataque: Beraha modificado.	96
Figura 44 – Fotomicrografias das amostras submetidas ao TT por 240min (a) T=750°C; (b) T=850°C. Ataque: Beraha modificado.	97
Figura 45 – Fotomicrografias evidenciando a evolução das transformações de fases ocorridas nos TTs realizados a 750°C: (a) amostra solubilizada; (b) 10min; (c) 30min; (d) 60min; (e) 120min e (f) 240min. Ataque KOH 10%.	99
Figura 46 – Fotomicrografias evidenciando a evolução das transformações de fases ocorridas nos TTs realizados a 850°C: (a) amostra solubilizada; (b) 10min; (c) 30min; (d) 60min; (e) 120min e (f) 240min. Ataque KOH 10%.	100

Figura 47 – Fotomicrografias evidenciando a evolução das transformações de fases ocorridas nos TTs realizados a 850°C: (a) amostra solubilizada; (b) 10min; (c) 30min; (d) 60min; (e) 120min e (f) 240min. Ataque: Marble.....	101
Figura 48 – Fotomicrografias da amostra solubilizada (1050°C por 30min). (a) elétrons retroespalhados (BSE); (b) elétrons secundários (SE). Ataque: Marble.	104
Figura 49 – Fotomicrografias das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 10min (a) TT a 750°C (BSE); (b) TT a 850°C (BSE); (c) TT a 750°C (SE); (d) TT a 850°C (SE). Ataque: Marble.	106
Figura 50 – Fotomicrografias das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 30min (a) TT a 750°C (BSE); (b) TT a 850°C (BSE); (c) TT a 750°C (SE); (d) TT a 850°C (SE). Ataque: Marble.	108
Figura 51 – Fotomicrografias das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 60min (a) TT a 750°C (BSE); (b) TT a 850°C (BSE); (c) TT a 750°C (SE); (d) TT a 850°C (SE). Ataque: Marble.	112
Figura 52 – Fotomicrografias das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 120min (a) TT a 750°C (BSE); (b) TT a 850°C (BSE); (c) TT a 750°C (SE); (d) TT a 850°C (SE). Ataque: Marble.	115
Figura 53 – Fotomicrografias das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 240min (a) TT a 750°C (BSE); (b) TT a 850°C (BSE); (c) TT a 750°C (SE); (d) TT a 850°C (BSE). Ataque: Marble.	118
Figura 54 – Difratoogramas de raios X evidenciando a evolução das transformações de fases em função do tempo, em relação à amostra solubilizada, nos TTs realizados a 750°C.....	121
Figura 55 – Difratoograma de raios X evidenciando a evolução das transformações de fases em função do tempo nos TTs realizados a 850°C em relação à amostra solubilizada.	123
Figura 56 – Fração relativa de σ experimental e simulada em função do tempo de envelhecimento (até 240min). (a) TT a 750°C; (b) TT a 800°C; (c) TT a 850°C.	128
Figura 57 – Fração relativa de σ experimental e simulada, a partir da equação de Avrami, em função do tempo de envelhecimento (até 2500min). (a) TT a 750°C; (b) TT a 800°C; (c) TT a 850°C	129

Figura 58 – Fração relativa de σ experimental e simulada, a partir da equação de Avrami, em função do tempo de envelhecimento (até 2500min) com $n = 1$. (a) TT a 750°C; (b) TT a 800°C; (c) TT a 850°C.....	131
Figura 59 – Comparação entre as três simulações (750°C, 800°C e 850°C) das frações relativas de σ experimentais e simuladas, a partir da equação de Avrami, em função do tempo de envelhecimento simulado (2500min) para $n = 1$	132
Figura 60 – Regressão linear utilizada para energia de ativação de σ	133
Figura 61 – Ultramicrodureza Vickers em função do tempo de TT para a α , γ e σ : (a) TT a 750°C e (b) 850°C.	135
Figura 62 – Evolução dos elementos Cr, Ni e Mo em função do tempo de TT na fase σ em função do tempo de TT: (a) envelhecimento a 750°C; (b) envelhecimento a 850°C.	137
Figura 63 – Dureza Vickers em função do tempo de TT (a) envelhecimento a 750°C e (b) envelhecimento a 850°C.	138
Figura 64 – Gráfico comparativo entre os resultados da dureza Vickers em função do tempo de TT para as amostras solubilizadas e envelhecidas a 750°C e a 850°C.	142
Figura 65 – Dureza Vickers em função da fração de σ (a) TT a 750°C; (b) TT a 850°C.	143
Figura 66 – Curvas tensão (σ) x deformação (ϵ) de engenharia das amostras submetidas aos TTs de envelhecimento (a) TT a 750°C e (b) TT a 850°C....	144
Figura 67 – Parâmetros (LRT, σ_e , ϵ_t , ϵ_u e ϵ_{nu}) gerados a partir do ensaio de tração em função do tempo de TT: (a) envelhecimento a 750°C e (b) envelhecimento a 850°C.	146
Figura 68 – Comparação entre os valores de LRT em função do tempo de TT para as amostras solubilizada e envelhecidas a 750°C e a 850°C.....	147
Figura 69 – LRT em função da fração de σ : (a) TT a 750°C; (b) TT a 850°C.	148
Figura 70 – Deformação total (ϵ_t) em função da fração de σ :.....	150
Figura 71 – Deformação uniforme (ϵ_u) em função da fração de σ : (a) TT a 750°C; (b) TT a 850°C.....	151
Figura 72 – Deformação não uniforme (ϵ_{nu}) fração de σ : (a) TT a 750°C; (b) TT a 850°C.	151

Figura 73 – Energia absorvida em função da fração de σ : (a) TT a 750°C; (b) TT a 850°C.	154
Figura 74 – Gráfico comparativo da energia absorvida em função da fração de σ para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C.	156
Figura 75 – Gráfico comparativo da energia absorvida em função do tempo de TT para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C.	157

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composições químicas dos AIDs mais comuns.....	36
Tabela 2 – Características das principais fases formadas nos AIDs.....	43
Tabela 3 – Propriedades mecânicas dos AIDs comerciais mais comuns.	56
Tabela 4 – Comparação da CQ (% em peso) do AID UNS S31803 utilizado na pesquisa com a norma A240/A240M – 18 da ASTM.....	61
Tabela 5 – Reativos utilizados nos ataques realizados no presente trabalho. .	70
Tabela 6 – Resumo dos percentuais máximos das principais fases obtidos pelo diagrama de fases em equilíbrio do AID UNS S31803 simulado no software Thermo-Calc®.....	84
Tabela 7 – Resultados da fração de α obtidos pelo ferritoscópio.....	85
Tabela 8 – Média das frações volumétricas da α , γ e σ e seus respectivos desvios padrões calculadas a partir da técnica de estereologia quantitativa.	87
Tabela 9 – Resumo das informações sobre os fenômenos ocorridos durante as transformações de fases sucedidas nos TTs realizados a 750°C e a 850°C. ..	89
Tabela 10 – Principais informações sobre as transformações de fases, observadas a partir das micrografias geradas pelo MO, ocorridas durante os TTs de envelhecimento a 750°C e a 850°C por 10min.....	93
Tabela 11 – Principais informações sobre as transformações de fases, observadas a partir das micrografias geradas pelo MO, ocorridas durante os TTs de envelhecimento a 750°C e a 850°C por 30min.....	94
Tabela 12 – Principais informações sobre as transformações de fases, observadas a partir das micrografias geradas pelo MO, ocorridas durante os TTs de envelhecimento a 750°C e a 850°C por 60min.....	95
Tabela 13 – Principais informações sobre as transformações de fases, observadas a partir das micrografias geradas pelo MO, ocorridas durante os TTs de envelhecimento a 750°C e a 850°C por 120min.....	96
Tabela 14 – Principais informações sobre as transformações de fases, observadas a partir das micrografias geradas pelo MO, ocorridas durante os TTs de envelhecimento a 750°C e a 850°C por 240min.....	97
Tabela 15 – Vantagens e desvantagens dos reativos utilizados nos ataques realizados no AID UNS S31803.	102

Tabela 16 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para a amostra solubilizada (1050°C por 30min).	105
Tabela 17 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 10min	107
Tabela 18 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 30min.	110
Tabela 19 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 60min	113
Tabela 20 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 120min.	117
Tabela 21 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 240min.	119
Tabela 22 – Fases identificadas e principais mecanismos de transformações de fases após TTs de solubilização a 1050°C e envelhecimentos a 750°C e a 850°C.	125
Tabela 23 – Resultados dos cálculos da fração relativa de σ (y) considerando os percentuais máximos de σ (simulados no Thermo-Calc®) igual a 1.	127
Tabela 24 – Valores do parâmetro n para a equação de Avrami ($y = 1 - e - ktn$)	130
Tabela 25 – Parâmetros calculados para realização da simulação matemática e da regressão linear ($n = 1$).	131
Tabela 26 – Resultados do ensaio de ultramicrodureza para as fases α , γ e σ e seus respectivos desvios padrões.....	135
Tabela 27 – Resultados dos ensaios de dureza Vickers e das frações de σ para as amostras solubilizada e envelhecidas a 750°C e a 850°C.....	138
Tabela 28 – Resultados dos parâmetros gerados a partir do ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões para as amostras solubilizada e envelhecidas a 750°C e a 850°C.....	145
Tabela 29 – Resultados gerados a partir do ensaio de impacto Charpy-V, das frações das fases (α , γ e σ) e seus respectivos desvios padrões, para as amostras solubilizada e envelhecidas a 750°C e a 850°C	153

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AID – Aço inoxidável duplex
- AOD – *Argon Oxigen Decarburization*
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- BSE – *Backscattered electrons* (elétrons retroespalhados)
- CCC – Cúbico de Corpo Centrado
- CFC – Cúbica de Faces Centradas
- Cl⁻ – Cloreto
- CP – Corpo de Prova
- CQ – Composição química
- CR – Como recebido
- Cr_{eq} – Cromo equivalente
- CSTC – Corrosão sob tensão por cloretos
- CSTS – Corrosão sob tensão por sulfetos
- DL – Direção de laminação
- DRX – Difração de raios X
- DT – Direção transversal
- EBSD – *Electron Backscattered Diffraction* (Difração de Elétrons Retroespalhados)
- EDS – *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* (Espectroscopia de raios X por energia dispersiva)
- G – Fase G
- HB – *Hardness Brinell* (Dureza Brinell)
- HRC – *Hardness Rockwell C* (Dureza Rockwell C)
- HV – *Hardness Vickers* (Dureza Vickers)
- JPDS – *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*
- L – Plano longitudinal
- LRT – Limite de resistência à tração
- M₇C₃ e M₂₃C₆ – Carbonetos
- MET – Microscópio eletrônico de transmissão
- MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
- MN e M₂N – Nitretos
- MO – Microscópio Óptico

Ni_{eq} – Níquel equivalente

PH – *Precipitation hardenable* (endurecível por precipitação)

PREN – *Pitting resistance equivalent number* (Número equivalente de resistência a pite)

Q_σ – Energia de ativação da fase sigma

R – Fase R

S – *Short transverse* (plano normal)

T – Plano transversal

TCC – Tetragonal de corpo centrado

TT – Tratamento térmico

TTP – Tempo-Temperatura-Precipitação

TTT – Tempo-Temperatura-Transformação

UNS – *Unified numbering system* (Sistema de numeração unificado)

VOD – *Vacuum oxygen decarburization*

%p – Porcentagem em peso

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Ferrita

α_2 – Ferrita secundária (empobrecida em Cr e Mo)

α' – Fase alfa linha

ε – Fase épsilon

ε_u – Deformação uniforme

ε_{nu} – Deformação não uniforme

ε_t – Deformação total

δ – Ferrita delta

γ – Austenita

γ_1 – Austenita primária ou austenita original (γ)

γ_2 – Austenita secundária

η – Fase Laves

π – Fase pi

σ – Fase sigma

σ_e – Tensão limite de escoamento

χ – Fase chi

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	25
2. OBJETIVOS.....	27
2.1. Objetivo Geral.....	27
2.2. Objetivos específicos.....	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1. Aços inoxidáveis duplex.....	28
3.1.1. Definição.....	28
3.1.2. Breve histórico.....	28
3.1.3. Classificação dos AIDs	30
3.1.4. Microestrutura.....	31
3.1.5. Composição química e elementos de liga	35
3.1.6. Fases deletérias	41
3.1.7. Cinética de precipitação das fases σ e χ no AID UNS S31803	54
3.1.8. Propriedades mecânicas	55
4. MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1. Material.....	61
4.2. Metodologia	62
4.2.1. Delimitação do trabalho	62
4.2.2. Simulação termodinâmica	63
4.2.3. Corte e seccionamento.....	63
4.2.4. Confeção dos corpos de prova (tração e impacto Charpy-V)	64
4.2.5. Tratamentos térmicos.....	66
4.2.6. Preparação metalográfica.....	68
4.2.7. Caracterização microestrutural.....	72
4.2.8. Quantificação de fases	74

4.2.9. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	76
4.2.10. Difração de raios X	77
4.2.11. Energia de ativação da fase σ	77
4.2.12. Caracterização mecânica	79
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
5.1. Simulação termodinâmica.....	82
5.2. Caracterização Microestrutural	84
5.2.1. Quantificação de fases	85
5.2.2 Microscopia óptica	91
5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	103
5.2.4 Difração de raios X	120
5.2.5 Resumo das fases identificadas	124
5.3. Energia de ativação da fase σ	126
5.4. Caracterização mecânica	134
5.4.1. Ultramicrodureza Vickers.....	134
5.4.2. Dureza Vickers	137
5.4.3. Tração uniaxial	144
5.4.4. Impacto Charpy	153
6. CONCLUSÕES.....	161
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	164
REFERÊNCIAS.....	165

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) surgiram no final da década de 20 e tiveram sua produção substancialmente expandida no final da década de 60 e início da década de 70, período em que houve um aumento da atividade na indústria de petróleo *offshore*, e uma grande evolução tecnológica nos processos de sua produção (GUNN, 2003; ALVAREZ-ARMAS, DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; COBB, 2010).

Os AIDs possuem uma microestrutura bifásica, consistindo em frações volumétricas aproximadamente idênticas de ferrita (α) e austenita (γ) (SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; LIU et al., 2015). Sua microestrutura duplex oferece aos AIDs uma excelente combinação de propriedades mecânicas e de corrosão proveniente do equilíbrio das fases presentes (LIU et al., 2015; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Devido a isto, os AIDs são utilizados em uma vasta gama de aplicações, sendo elas: indústria química, construção civil e arquitetura, nuclear, papel e celulose, alimentícia, plantas de dessalinização e principalmente na indústria de óleo e gás, sobretudo em plataformas *offshore*, por exemplo, como um dos principais materiais utilizados na estrutura de tubos flexíveis utilizados para extração de petróleo em águas profundas (SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; KISASOZ; KARAASLAN; BAYRAK, 2016; KASHIWAR et al., 2012).

Porém, os AIDs quando expostos ao calor, seja durante a sua produção ou em condições de serviço, estão susceptíveis a várias transformações de fases, dentre elas a precipitação de fases deletérias como a sigma (σ) e a chi (χ). Particularmente na faixa de temperatura de 600°C a 1000°C podem ocorrer a precipitação de algumas fases deletérias, principalmente a fase σ , que se forma em volumes maiores, quando comparada a outras, e possui uma rápida cinética de formação. Esta fase possui impacto negativo no desempenho dos AIDs deteriorando drasticamente suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (KISASOZ; KARAASLAN; BAYRAK, 2016; SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; LIU et al., 2015; MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006; VILLANUEVA et al., 2006). Embora σ seja a fase secundária mais prejudicial às propriedades mecânicas dos AIDs, outras fases que se precipitam em menor

quantidade também podem se precipitar em temperaturas menos elevadas, tais como a fase χ , carbonetos, nitretos e alfa linha (α') (CHARLES; CHEMELLE, 2011).

Além da exposição ao calor, elementos de liga também podem ter influência na cinética de precipitação das fases intermetálicas, devido a isso diversas precauções em relação à composição química (CQ) e ao controle da temperatura durante o processamento termomecânico do material devem ser consideradas para evitar que as propriedades dos AIDs sejam prejudicadas (VIANA, 2014; ZEMPULSKI, 2011; POHL; STORZ, 2004; GIRALDO, 2001).

Comumente, problemas no desvio na qualidade causada pela precipitação de fases deletérias em componentes fabricados em AIDs são encontrados durante a inspeção destes tanto em estoque quanto em serviço nas indústrias (BØRVIK et al., 2010).

Dessa forma, as fases deletérias possuem um interesse particular de estudo, uma vez que já foi demonstrado que pequenas frações destas podem causar danos consideráveis nas propriedades mecânicas do material. Parâmetros de propriedades mecânicas dos AIDs tais como dureza, limite de resistência à tração (LRT), ductilidade e tenacidade ao impacto apresentam elevada sensibilidade à pequenas frações dessas fases deletérias (BØRVIK et al., 2010).

Tendo em vista a possibilidade destes problemas se sucederem no decorrer do processo de produção ou até mesmo durante a aplicação do material, podendo causar prejuízos ou até mesmo acidentes, o presente estudo avaliou a influência das transformações de fases, provenientes de diferentes condições de tratamentos térmicos, nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Analisar a influência das transformações de fases, formadas a partir de diferentes condições de tratamentos térmicos de envelhecimento, nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205).

2.2. Objetivos específicos

- Realizar uma simulação termodinâmica das fases em equilíbrio para o aço UNS S31803 utilizando um *software* específico para tal finalidade.
- Realizar tratamentos térmicos de envelhecimento isotérmico, em temperaturas (750°C, 800°C e 850°C) e tempos (10min, 30min, 1h, 2h e 4h) distintos, para induzir a precipitação de fases secundárias (deletérias) no aço inoxidável duplex UNS S31803.
- Caracterizar a microestrutura resultante das diferentes condições dos tratamentos térmicos (750°C e 850°C) e quantificar as fases presentes no material, em especial a α , γ e a fase σ , por técnicas de estereologia quantitativa e ferritoscopia.
- Verificar qual reativo responde melhor aos ataques metalográficos ao revelar as fases primárias e secundárias de interesse na microestrutura do material.
- Calcular os parâmetros cinéticos da energia de ativação da fase σ a partir da equação de Avrami;
- Avaliar a influência das fases deletérias, promovidas pelos tratamentos térmicos a 750°C e a 850°C, nas propriedades mecânicas da liga estudada por meio dos ensaios de ultramicrodureza e dureza (Vickers), tração uniaxial e impacto (Charpy-V), correlacionando a fração volumétrica e a morfologia das fases deletérias nos parâmetros das propriedades mecânicas avaliadas neste estudo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços inoxidáveis duplex

3.1.1. Definição

Os aços inoxidáveis duplex (AIDs) são definidos como ligas bifásicas contendo Fe-Cr-Ni-Mo em que as proporções de seus elementos constituintes permitem a otimização do equilíbrio das frações volumétricas de ferrita e austenita (ALVAREZ-ARMAS, DEGALLAIX-MOREUIL, 2009).

3.1.2. Breve histórico

A primeira referência sobre os AIDs encontrada na literatura é de 1927 quando Bain e Griffiths da U.S Steel publicaram resultados sobre o sistema Fe-Cr-Ni e mencionaram a existência de um campo bifásico, compreendendo a α e a γ , mas nenhuma informação sobre as propriedades da liga estava presente no artigo (GUNN, 2003; ALVAREZ-ARMAS, DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; COBB, 2010). Entretanto, o artigo chamou a atenção dos engenheiros da Avesta Ironworks na Suécia e, em 1929, o primeiro produto comercializável foi produzido, pertencendo a uma classe de AID conhecida como 453E que tinha uma CQ aproximada de 25%Cr-5%Ni.

Na década de 30, na empresa francesa J. Holtzer Company, um erro na adição de elementos de liga durante a produção do aço inox do tipo 18%Cr-9%Ni-2,5%Mo resultou em uma liga duplex contendo 20%Cr-8%Ni-2,5%Mo. Uma análise posterior identificou que a CQ resultou em uma alta fração volumétrica de α numa matriz austenítica e foi constatado que a microestrutura era resistente à corrosão intergranular em diversos meios corrosivos. Esta foi uma descoberta tão significativa que encorajou a França a investir em pesquisas e a patentear, em 1936, os AIDs sob a denominação de “Novas Ligas Inoxidáveis” que continham cobre (Cu) como elemento de liga, que melhoraria a

resistência à corrosão em diversos meios agressivos (GUNN, 2003; ALVAREZ-ARMAS, 2008).

As ligas duplex produzidas até o final da década de 50 ficaram conhecidas como AIDs de primeira geração. Elas proporcionavam bom desempenho, mas possuíam algumas limitações na condição de soldagem. Essas limitações acabaram restringindo o uso dos AIDs de primeira geração para algumas aplicações específicas (ALVAREZ-ARMAS, 2008).

No final da década de 60 e início da década de 70, a melhoria drástica das técnicas do processo de produção de aço devido à introdução das práticas de descarbonetação a vácuo por argônio e oxigênio (AOD e VOD), juntamente com o aumento na atividade da indústria de petróleo *offshore* (que exigia uma liga inox para ser aplicada em ambientes agressivos) impulsionaram o avanço do desenvolvimento e do uso de ligas duplex.

Ainda no início da década de 70, foi desenvolvido na Alemanha e na Suécia uma segunda geração de AID com propriedades otimizadas de soldagem, principalmente devido à adição de N na liga que também ajudou a melhorar a resistência à corrosão e à estabilidade a alta temperatura dos AIDs. Além disso, a trabalhabilidade a quente melhorou satisfatoriamente, possibilitando a produção de chapas finas e bobinas. A classe mais comum dessa geração possui uma CQ de 22% de Cr, 5% de Ni, 3% de Mo e 0,16% de N, conhecido como UNS S31803, também designado como SAF 2205 ou EN 1.4462 (liga estudada no presente trabalho) (GUNN, 2003; ALVAREZ-ARMAS, 2008).

Durante a década de 80, uma classe de duplex de alta liga foi desenvolvida para resistir a ambientes ainda mais agressivos. Estas ligas foram denominadas de superduplex e possuem uma melhor resistência à corrosão por pite, comparativamente a outras ligas duplex, principalmente devido à introdução de tungstênio (W) em sua composição (GUNN, 2003).

Ainda na década de 80 foi desenvolvida uma classe de duplex denominada *lean*, que possuía baixos teores de elementos de liga, em particular o Mo. Isto fez com que a produção se tornasse menos custosa, porém provocou uma queda na resistência à corrosão por pite do material (GUNN, 2003).

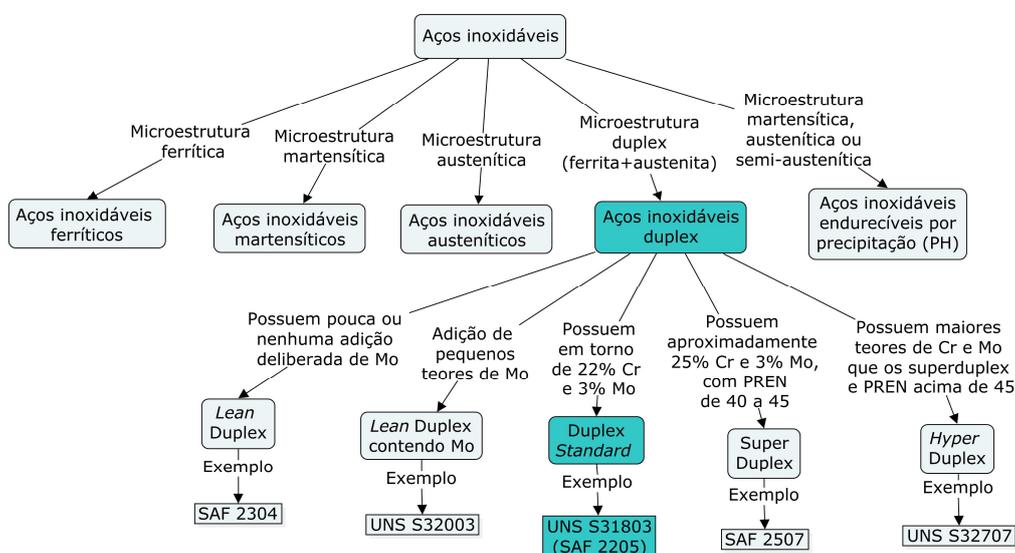
3.1.3. Classificação dos AIDs

Conforme IMO A (2014) os AIDs mais modernos foram divididos em cinco grupos, de acordo com sua CQ e o seu *pitting resistance equivalent number* (PREN). Outras formas de agrupar estas ligas foram propostas, porém não foi alcançado consenso sobre a definição desses grupos até o momento. São eles:

- Lean duplex*: sem adição deliberada de Molibdênio (Mo), como o 2304.
- Lean duplex* contendo Mo: tal como o UNS S32003.
- Duplex Standard* (Duplex padrão): com aproximadamente 22% Cr e 3% Mo, representado pelo UNS S31803 (SAF 2205), possuindo mais de 80% das aplicações da classe dos AIDs, sendo o material estudado no presente trabalho.
- Super duplex*: com aproximadamente 25% Cr e 3% Mo, e maiores teores de Ni comparado aos duplex da classe 25Cr, como o 2507.
- Hyper duplex*: com maiores teores de Cr e Mo do que os super duplex, tal como o S32707.

Um esquema de classificação dos aços inoxidáveis pode ser observado a partir da Figura 1, com destaque para a classe dos AIDs e para o material estudado no presente trabalho.

Figura 1 – Classificação dos aços inoxidáveis com foco nos AIDs e destaque para o material estudado no presente trabalho.

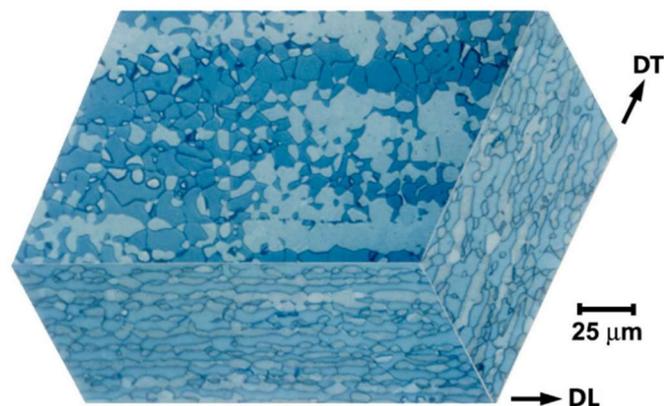


Fonte: Próprio autor

3.1.4. Microestrutura

Os AIDs possuem microestrutura bifásica, constituída de frações volumétricas aproximadamente idênticas de α e γ (COLPAERT, 2008). Totten (2007), também considera que as frações volumétricas das duas fases devem ser aproximadamente iguais, e salienta que a fração volumétrica da fase em menor quantidade não deve ser inferior a 30%. Na Figura 2 é mostrada uma microestrutura típica de um AID UNS S31803.

Figura 2 – Micrografia 3D representando a microestrutura de um AID UNS S31803 laminado
Ataque: Beraha II.

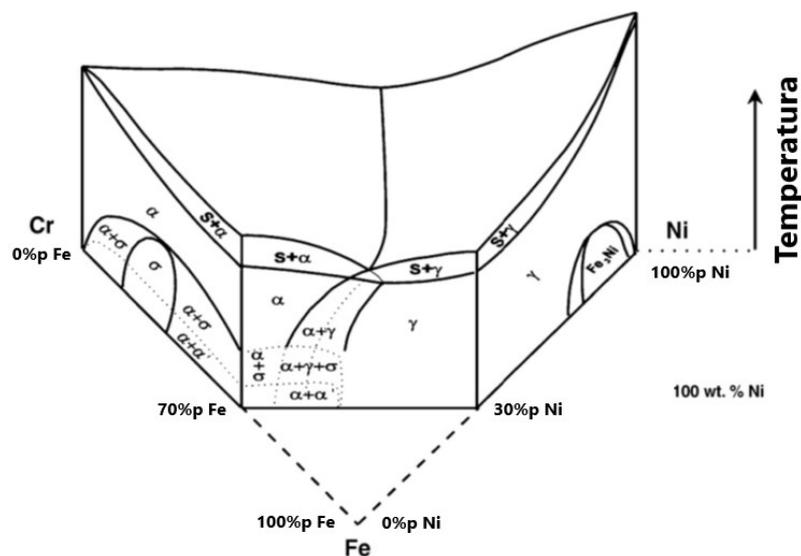


DL = direção de laminação, DT = direção transversal, a fase escura corresponde a α e a fase mais clara equivale a γ .

Fonte: Alvarez-Armas e Degallaix-Moreuil (2009)

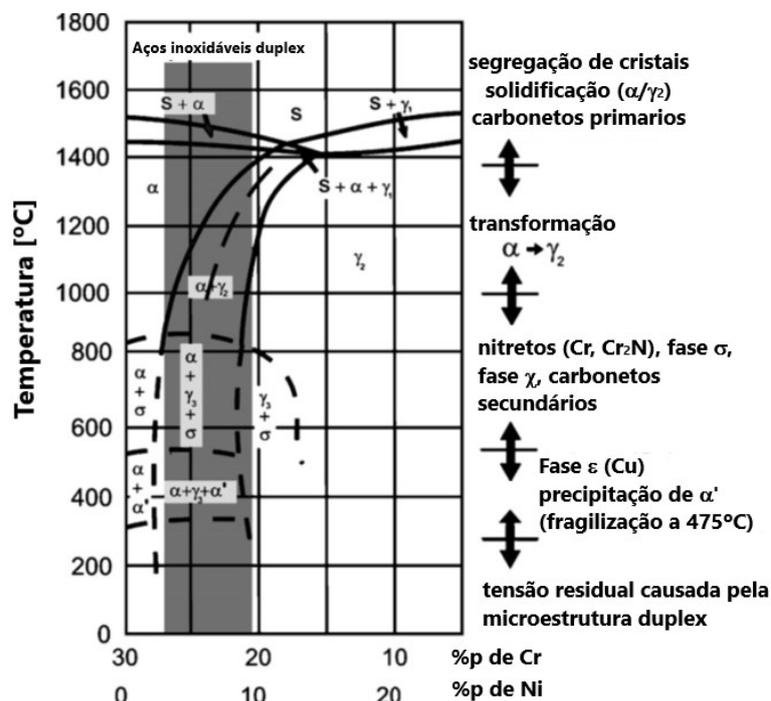
Os AIDs são baseados no diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni exibido na Figura 3. E a seção a 70% de Fe, mostrado no diagrama ternário, representa o diagrama de fase “pseudo-binário” (Figura 4), que corresponde aos AIDs (POHL, STORZ, GLOGOWSKI, 2007).

Figura 3 – Diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni.



Fonte: Pohl, Storz e Glogoski (2007) (Adaptado)

Figura 4 – Diagrama de fase pseudo-binário Fe-Cr-Ni na seção a 70% de Fe.



Fonte: Pohl, Storz e Glogoski (2007) (Adaptado)

De acordo com Pohl, Storz e Glogoski (2007), a partir dos diagramas exibidos na Figura 3 e na Figura 4, os AIDs se solidificam principalmente como ligas ferríticas e, na medida em que são resfriadas, transformam-se parcialmente

em γ . A nucleação da γ ocorre por volta de 1300°C nos contornos de grão da α e, em seguida, cresce em direção ao interior dos grãos da α . A proporção α/γ é ajustada a uma temperatura de aproximadamente 1000°C, uma vez que a fração mais adequada de γ varia entre 50% a 60%.

Geralmente, para ligas ferrosas denomina-se δ todo sólido que possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) formado durante a solidificação. Entretanto, diversos autores convencionaram a utilização da α para qualquer ferrita formada a partir de reações difusionais (mecanismo reconstrutivo), distinguindo-se apenas da martensita cuja formação é adifusional (mecanismo displacivo), evitando-se assim a confusão causada devido a diferentes nomenclaturas (MAGNABOSCO, 2001).

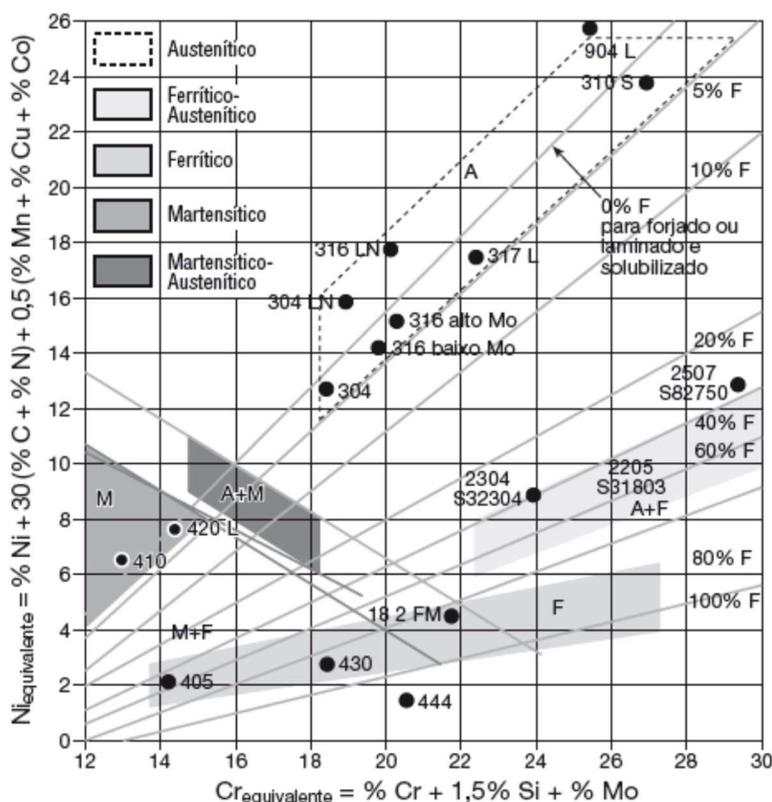
Segundo Alvarez-Armas e Degallaix-Moreuil (2009), os AIDs são baseados no diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni, porém, apesar dos diagramas de equilíbrio de fases serem úteis, eles raramente são suficientes para prever a microestrutura resultante após a solidificação. Diante disso, tornou-se necessário desenvolver métodos mais "práticos" na tentativa de prever a microestrutura após a solidificação, e dentre esses métodos, o que se tornou mais conhecido foi o diagrama de Schaeffler. Este diagrama permite uma avaliação aproximada da microestrutura em função da composição da liga. Deste modo, os elementos de liga foram então divididos em dois grupos: os estabilizadores da α ou alfa-gêneos, e os estabilizadores da γ ou gama-gêneos. Além disso, também foram desenvolvidas equações (Equações 1 e 2) onde os elementos de cada grupo são expressos como cromo equivalente (Cr_{eq}), que equivale o conjunto de elementos que estabilizam a α , e níquel equivalente (Ni_{eq}), que corresponde ao conjunto de elementos que estabilizam a γ .

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + (1,5 \times \%Si) + (0,5 \times \%Nb) \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + (0,5 \times \%Mn) + 30 \times (\%C + \%N) \quad (2)$$

O diagrama de Schaeffler, mostrado na Figura 5, pode servir de base para a obtenção da microestrutura bifásica (α e γ) dos AIDs, ajustando-se a CQ da liga a partir das equações de Cr e Ni equivalentes apresentadas nas Equações 1 e 2.

Figura 5 – Diagrama de Schaeffler.



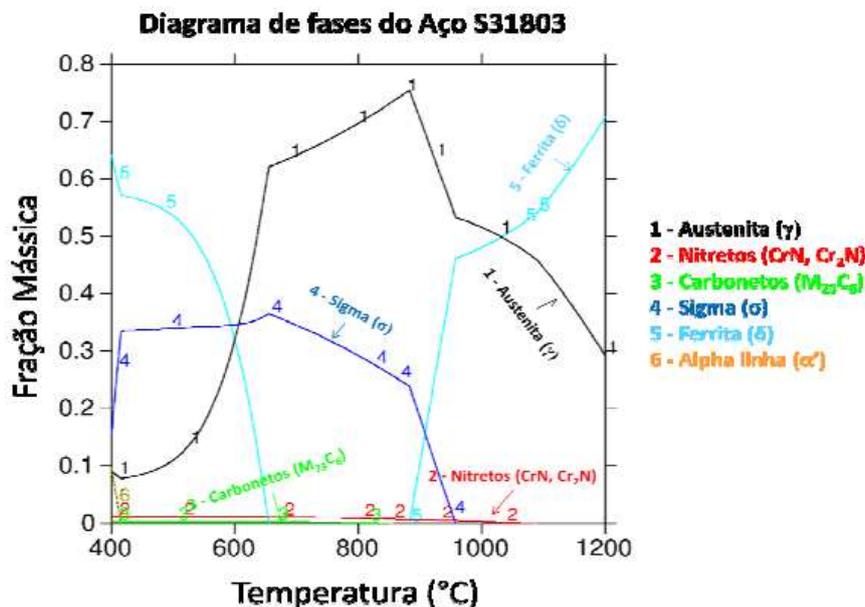
Fonte: Colpaert (2008)

A partir do diagrama de Schaeffler, observa-se que, de acordo com sua CQ (Cr_{eq} e Ni_{eq}), a liga duplex UNS S31803 (2205), estudada no presente trabalho, está contida no campo dos aços inoxidáveis ferrítico-austeníticos, ou seja, os AIDs.

Apesar do diagrama de equilíbrio de fases e do diagrama de Schaeffler, mostrados anteriormente, serem bastante úteis para prever a microestrutura dos AIDs, atualmente vem-se utilizando cada vez mais as simulações termodinâmicas computacionais como ferramenta para prever as frações de fases em equilíbrio no material.

Na Figura 6 é mostrada a simulação termodinâmica das frações de fases em equilíbrio em função da temperatura em um AID UNS S31803 na faixa de temperatura entre 400°C e 1200°C.

Figura 6 – Simulação termodinâmica (Thermo-Calc®) das frações mássicas das fases em equilíbrio em função da temperatura de um AID UNS S31803.



Fonte: Viana (2014)

Observa-se que é possível prever quais as fases estarão presentes na microestrutura do material e, além disso, as frações destas (levando em conta a cinética de equilíbrio) em função da temperatura.

3.1.5. Composição química e elementos de liga

3.1.5.1. Composição química

Conforme exposto anteriormente, os AIDs são ligas bifásicas compostas basicamente por Fe-Cr-Ni-Mo. Porém, alguns elementos tais como N, Mn, Cu, W, Si, C, S e P são adicionados e/ou controlados para que, em certas aplicações, o material apresente propriedades específicas, como por exemplo melhor resistência à tração, abrasão e resistência à corrosão (GUNN, 2003).

As CQs de diversos tipos de AIDs, em especial do UNS S31803 (material estudado no presente trabalho), são exibidas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composições químicas dos AIDs mais comuns.

Tipo	%C	%Mn	%Si	%Cr	%Ni	%Mo	%N	% Outros
S32900	≤ 0,20	≤ 1,00	≤ 0,75	23,00- 28,00	2,50- 5,00	1,00- 2,00		
S31500	≤ 0,03	1,20- 2,00	1,40- 2,00	18,00- 19,00	4,25- 5,25	2,50- 3,00	0,05- 0,10	
S32900	≤ 0,07	≤ 2,00	≤ 1,00	25,00- 28,00	4,50- 6,00	1,30- 2,00	0,05- 0,20	
S31803	≤ 0,03	≤ 2,00	≤ 1,00	21,00- 23,00	5,40- 6,50	2,50- 3,50	0,08- 0,20	
S31200	≤ 0,03	≤ 2,00	≤ 1,00	24,00- 26,00	5,50- 6,50	1,20- 2,00	0,14- 0,20	
S32550	≤ 0,04	≤ 1,50	≤ 1,00	24,00- 27,00	4,50- 6,50	2,00- 4,00	0,10- 0,25	Cu=1,50- 2,50
S32950	≤ 0,03	≤ 2,00	≤ 0,60	26,00- 29,00	3,50- 5,20	1,00- 2,50	0,15- 0,35	
S32750	≤ 0,03	≤ 1,20	≤ 1,00	24,00- 26,00	6,00- 8,00	3,00- 5,00	0,24- 0,32	Cu=0,50
S32520	≤ 0,03	≤ 1,50	≤ 0,80	24,00- 26,00	5,50- 8,00	3,00- 5,00	0,20- 0,35	Cu=0,50- 3,00

Fonte: Padilha e Plaut (2009) (Adaptado)

3.1.5.2. Elementos de liga

O constante desenvolvimento dos AIDs vem resultando em complexas composições de aços contendo, na maioria das vezes, quantidades significativas de elementos de liga. Estes elementos são adicionados à liga sempre com o objetivo principal de melhorar as propriedades mecânicas e/ou de resistência à corrosão. Entretanto, precauções devem ser levadas em consideração, pois os benefícios de tais adições, muitas das vezes, vêm acompanhados de desvantagens inevitáveis (ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009).

Abaixo é apresentado uma breve descrição dos principais elementos de liga contidos nos AIDs juntamente com seus respectivos efeitos nas propriedades do material.

a) Cromo (Cr)

Um teor mínimo de aproximadamente 10,5%p (porcentagem em peso) de Cr é necessário para que se forme um filme passivo que seja suficiente para atuar na proteção do aço contra a corrosão atmosférica. Geralmente, os aços inoxidáveis possuem um teor de pelo menos 16%p e os AIDs no mínimo 20%p de Cr em sua composição. Com o aumento do %Cr na liga, sua resistência à corrosão é aumentada, além da solubilidade de N no material. Porém, há um limite para o efeito benéfico da adição de Cr a liga. Acima deste limite, a adição de Cr provoca um aumento na cinética de precipitação das fases deletérias que deterioram as propriedades mecânicas e de corrosão do material (IMOA, 2014; ALVAREZ-ARMAS, 2008; GUNN, 2003).

O Cr é um elemento alfa-gênico, ou seja, sua adição favorece a formação de α , dessa maneira, quanto maior o teor de Cr, mais Ni será necessário para formar e equilibrar a microestrutura duplex, pois ao contrário do Cr, o Ni é um elemento gama-gênico que favorece a formação de γ que, conseqüentemente, influencia no balanço da microestrutura bifásica (IMOA, 2014; GUNN, 2003).

b) Molibdênio (Mo)

O Mo é um elemento ativo que melhora substancialmente a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. Juntamente com pelo menos 18%p de Cr, o Mo se torna três vezes mais eficaz do que a adição de Cr no aumento da resistência à corrosão por pite e por frestas em ambientes que contêm cloretos (Cl⁻). Normalmente, a sua adição é restrita a 7%p nos aços inoxidáveis austeníticos e 4%p nos AIDs (IMOA, 2014; GUNN, 2003).

Assim como o Cr, o Mo é um elemento alfa-gênico. A adição de Mo combinada com alto teor de Cr aumenta a tendência do material a formar fases intermetálicas (IMOA, 2014; ALVAREZ-ARMAS, 2008; GUNN, 2003).

c) Níquel (Ni)

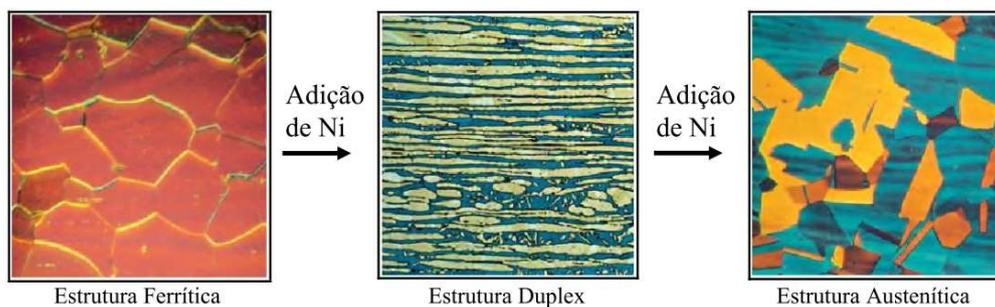
O Ni é um elemento gama-gênico, ou seja, sua adição favorece a formação da γ , promovendo uma mudança na estrutura cristalina do material de cúbica de

corpo centrado (CCC) para cúbica de faces centradas (CFC) (IMOA, 2014; GUNN, 2003).

Para manter cerca de 40% a 60% de balanço entre a α e a γ respectivamente, os elementos alfa-gêneos precisam ser equilibrados com os gama-gêneos. Devido a este fato, a quantidade de Ni a ser adicionada em um AID, dependerá principalmente do teor de Cr (GUNN, 2003).

De acordo com IMOA (2014), o teor de Ni varia dependendo da classe do aço inoxidável conforme representado na Figura 7. Os teores de Ni variam de proporções próximas a zero a baixas quantidades para os aços inoxidáveis ferríticos, de teores baixos a intermediários (1,5% a 7%p), para os AIDs e pelo menos 7%p para os aços inoxidáveis austeníticos da série 300.

Figura 7 – Aumento do teor de Ni provocando alterações na microestrutura dos aços inoxidáveis.



Fonte: IMOA (2014) (Adaptado)

Elevados teores de Ni provocam o aumento da transformação da α em fases intermetálicas quando a liga é exposta a temperaturas na faixa de 650°C a 950°C. Além disso, altos teores de Ni também aceleram a cinética de formação da fase alfa linha (α') (*alpha prime*), uma das fases intermetálicas que se precipitam na microestrutura dos AIDs (IMOA, 2014; GUNN, 2003).

Além do mais, o Ni possui algum efeito direto nas propriedades de corrosão do material, porém, a função principal da sua adição é controlar o equilíbrio das fases presentes na microestrutura dos aços inoxidáveis (GUNN, 2003).

d) Nitrogênio (N)

O N é um elemento que oferece múltiplos efeitos benéficos aos aços inoxidáveis. Sua adição melhora a resistência à corrosão por pite e por frestas dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex, melhora a estabilidade estrutural do material, além de aumentar significativamente sua resistência mecânica. Seu efeito positivo é ainda mais intenso na presença de Mo onde juntos, possuem uma influência sinérgica no aumento da resistência à corrosão por pite do material. Além disso, em razão de ser um elemento gamagêneo, o N pode substituir certos teores de Ni para estabilizar a γ , com a vantagem de possuir um menor custo do que o Ni. Nos AIDs, o N é adicionado praticamente até o seu limite de solubilidade e o teor de Ni é ajustado para que se alcance o balanço de fases desejado (IMOA, 2014; ALVAREZ-ARMAS, 2008; GUNN, 2003).

O N não impede a precipitação das fases deletérias intermetálicas, porém retarda a cinética de precipitação destas, principalmente da fase sigma (σ), chi (χ) e nitretos. Este elemento geralmente é adicionado aos aços austeníticos e aos AIDs com altos teores de Cr e Mo para compensar sua tendência à formação de fase σ (IMOA, 2014; GUNN, 2003).

e) Cobre (Cu)

O Cu melhora a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis em ambientes não oxidantes, tal como ambientes contendo ácido sulfúrico (H_2SO_4). Em algumas ligas duplex um teor de 1,5%p de Cu é geralmente adicionado para melhorar a resistência à corrosão em ambientes contendo H_2SO_4 . Em geral, a adição de Cu aos AIDs é limitada a teores de aproximadamente 2%p, uma vez que níveis mais elevados provocam a redução da ductibilidade a quente do material e, ainda, podem induzir o endurecimento por precipitação da liga. Além do mais, a adição de Cu melhora a usinabilidade em materiais com baixos teores de S e pode levar ao endurecimento do material após exposição a faixa de temperatura de 300°C-600°C. Melhora ainda a resistência à abrasão e à corrosão de algumas ligas duplex (GUNN, 2003).

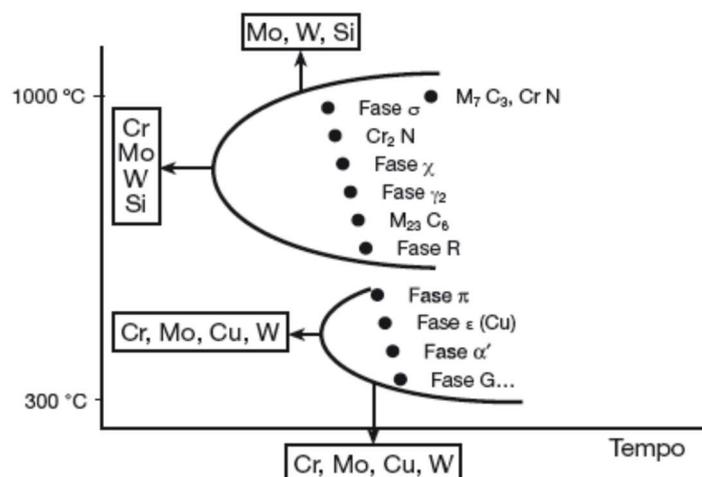
f) Tungstênio (W)

A adição de W melhora a resistência à corrosão por pite dos AIDs, além de melhorar a resistência à corrosão por frestas em soluções contendo Cl⁻. Contudo, sua adição acelera a cinética de formação de fases intermetálicas prejudiciais a liga duplex na faixa de temperatura de 700°C a 1000°C e, ainda, facilita a formação de austenita secundária (γ_2) no metal de solda.

Geralmente, não é excedido um teor limite de 1%p de W em um AID que contém 4%p de Mo. Já em ligas com cerca de 3%p de Mo a adição máxima é de 2%p de W (GUNN, 2003).

Após apresentados os principais elementos de liga adicionados aos AIDs, juntamente com suas implicações na microestrutura e nas propriedades da liga, um resumo em forma de diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) representando os efeitos destes elementos na cinética de formação das fases deletérias nos AIDs é exibido na Figura 8.

Figura 8 – Possíveis precipitações de fases deletérias em AIDs e influência dos elementos de liga na curva Tempo-Temperatura-Transformação (TTT).



Fonte: Martins et al. (2007) (Adaptado)

A partir do diagrama TTT, percebe-se que elementos como o Cr, Mo, Cu e W, aceleram a cinética de precipitação de algumas fases deletérias tais como a fase π , ϵ , α' e G, além de deslocar as curvas TTT dessas fases para

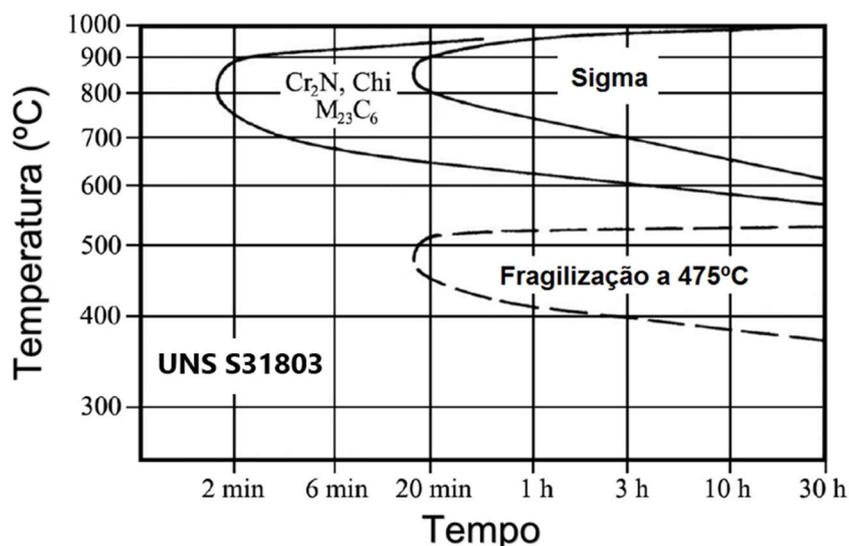
temperaturas mais baixas. Por outro lado, a adição de elementos como o Cr, Mo, W e Si aceleram a cinética de precipitação de diversas fases deletérias, tais como: fase σ , fase χ , γ_2 , nitretos (Cr_2N , CrN), carbonetos (M_{23}C_6 e M_7C_3) e a fase R, além de deslocar as curvas TTT destas fases para temperaturas mais elevadas.

3.1.6. Fases deletérias

Quando os AIDs são expostos a temperaturas inferiores a 1000°C , eles se tornam suscetíveis a diversas transformações de fases. As principais fases deletérias são as fases σ , χ , carbonetos e nitretos que se precipitam na faixa de temperatura de 970°C - 650°C , além da fase α' , que provoca a fragilização a 475°C na α no intervalo de temperatura de 280°C a 475°C (MARTINS, 2017; VIANA, 2014).

No diagrama TTT representado pela Figura 9, são mostradas as regiões e as faixas de temperatura em que as fases deletérias podem se precipitar no AID UNS S31803.

Figura 9 – Diagrama TTT representando a precipitação de diferentes fases deletérias que podem ocorrer no AID UNS S31803.



Fonte: Paulraj e Garg (2015) (Adaptado)

A partir do diagrama TTT, representado pela Figura 9, nota-se que, para um AID UNS S31803, as fases que possuem as cinéticas mais aceleradas são os nitretos de cromo do tipo Cr_2N , os carbonetos do tipo M_{23}C_6 e a fase χ , que podem se precipitar em tempos inferiores a 2min quando expostos a temperaturas de aproximadamente 800°C . Além disso, a fase σ pode se formar em tempos inferiores a 20min quando o material é submetido a temperaturas na ordem de 850°C . E finalmente, nota-se que a fase α' , responsável pela fragilização a 475°C , pode se precipitar com menos de 20min quando o material é exposto a temperatura de 475°C .

Na Tabela 2 encontra-se o resumo das informações mais importantes (fórmula química, intervalo de temperatura de formação, estrutura cristalina e parâmetros de rede, sítios preferenciais de nucleação) das principais fases observadas nos AIDs.

Tabela 2 – Características das principais fases formadas nos AIDs.

FASES PRIMÁRIAS						
Fase	Composição	Átomos por célula unitária	Intervalo de temperatura (°C)	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (nm)	Sítio preferencial
Ferrita (α ou δ)	(Fe, Cr, Ni, Mo)	2	-	CCC	a=0,285-0,289	Matriz
Austenita (γ)	-	4	-	CFC	a=0,358-0,362	Intra- α
FASES INTERMETÁLICAS						
Sigma (σ)	(Fe,Ni) _x (Cr,Mo) _y	30	600 a 1000	TCC	a=0,87-0,92; c=0,4554-0,48	Inter α/γ
Chi (χ)	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀ ; (Fe, Ni) ₃₆ Cr ₁₈ Mo ₄	58	700 a 850	CCC	a=0,881-0,895	Inter α/γ
Alfa-linha (α')	(Fe, Cr, Ni, Mo, N)	2	300 a 525	CCC	a=0,285-0,289	Intra- α
Laves (η)	Fe ₂ Mo; Fe ₂ Nb; Fe ₂ Ta; Fe ₂ Ti; Fe ₂ W	12	550 a 650	Hexagonal	a=0,473-0,483; c=0,772-0,786	α/γ e γ
Pi (π)	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄		550 a 600	Cúbica	a=0,647	Intra- α
G	Ni ₁₆ Nb ₆ Si ₇ ; Ni ₁₆ Ti ₆ Si ₇ ; (Ni,Fe,Cr) ₁₆ (Nb, Ti) ₆ Si ₇	116	300 a 400	CFC	a=1,115-1,120	Inter α/α'
R	Fe ₂₂ Mo ₁₈ Cr ₁₃ ; (Fe, Ni) ₁₀ Cr ₅ Mo ₃ Si ₂	53	550 a 650	Hexagonal	a=1,08-1,10; c=1,92-1,94	α/γ e γ
CARBONETOS						
M ₂₃ C ₆	(Cr, Fe, Mo) ₂₃ C ₆ ; (Cr ₁₆ Fe ₅ Mo ₂)C ₆	116	600 a 950	CFC	a=1,057-1,068	Inter α/γ
M ₇ C ₃	(Cr,Fe) ₇ C ₃	40	950 a 1050	Pseudo hexagonal	a=1,395-1,400; c=0,452-0,453	Inter α/γ
NITRETOS						
M ₂ N	(Cr,Fe) ₂ N	9	650 a 900	Hexagonal	a=0,475-0,480; c=0,443-0,447	Intra- α
MN	CrN, ZrN;TiN; NbN; VN	8	700 a 900	CFC	a=0,4097-0,4577	Intra- α

Fonte: Padilha, Aguiar e Plaut (2012), Gunn (2003), Giraldo (2001) (Adaptado)

3.1.6.1. Austenita secundária (γ_2)

A γ_2 pode se formar de maneira relativamente rápida e a partir de três mecanismos distintos a depender da temperatura de exposição do material (GUNN, 2003).

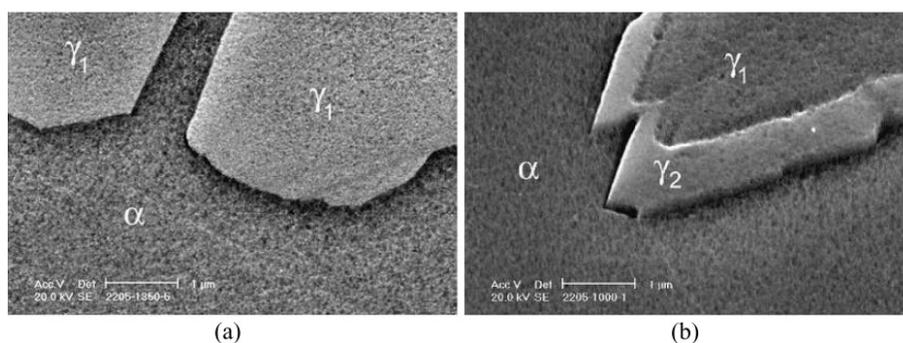
O primeiro tipo de mecanismo de formação desta fase ocorre em temperaturas inferiores a 650°C, onde a γ_2 possui composição semelhante a α circundante, sugerindo uma transformação adifusional ou displaciva, com características similares a transformação martensítica (GUNN, 2003).

No intervalo de temperatura entre 650°C a 800°C, onde a difusão acontece de maneira mais rápida, ocorre o segundo tipo de mecanismo de formação da γ_2 na qual esta se precipita com a morfologia da γ de Widmannstätten. Diferentemente do primeiro tipo de mecanismo de formação, sua formação envolve difusão nesta faixa de temperatura, tornando a γ_2 rica em Ni comparativamente a matriz ferrítica, onde ambos os teores de Cr e N da γ_2 são significativamente inferiores aos da γ original (austenita primária ou γ_1) (GUNN, 2003).

O terceiro tipo de mecanismo de formação da γ_2 ocorre no intervalo de temperatura entre 700°C-900°C, a partir da reação eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). A γ_2 formada neste intervalo de temperatura absorve Ni e rejeita Cr e Mo, promovendo a formação de precipitados enriquecidos em Cr e Mo (por exemplo a fase σ). De maneira semelhante, a γ_2 que se forma nos contornos de fase α/γ é pobre em Cr, especialmente se ocorre co-precipitação com nitretos de cromo do tipo Cr_2N (GUNN, 2003).

Na Figura 10 é exibida a diferença entre a γ original (γ_1) e a γ_2 . A partir de imagens geradas pelo MEV.

Figura 10 – Diferenciação entre a austenita original (γ_1) e a γ_2 no AID UNS S31803: (a) interface original após 5s a 1300°C, e (b) γ_2 crescendo em direção à α após reaquecimento a 1000°C por 1s. Imagens obtidas pelo MEV.



Fonte: Ramirez, Lippold e Brandi (2003) (Adaptado)

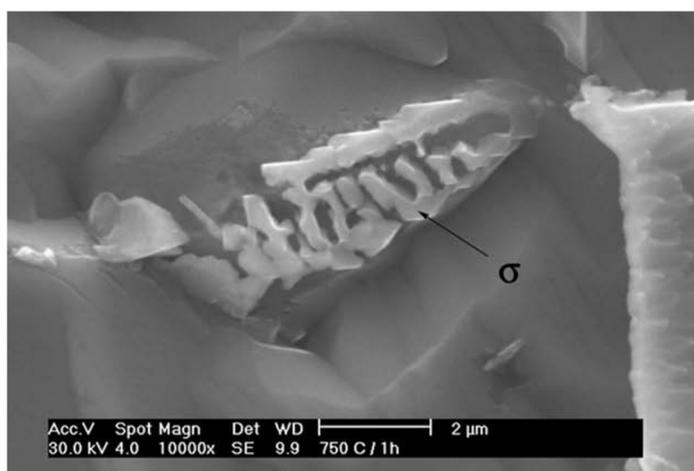
A partir da Figura 10 (b) nota-se que, para altas temperaturas, ocorre o crescimento de um filme de γ_2 em direção a α a partir de partículas γ_1 .

3.1.6.2. Fase σ

Dentre as fases secundárias passíveis de precipitação nos AIDs, a fase σ é a mais estudada pois, de acordo com diversos autores, esta é uma das fases mais prejudiciais às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão da liga (SANTOS; MAGNABOSCO; MOURA NETO, 2012).

A fase σ é uma fase dura e frágil rica em Cr e Mo, possuindo uma estrutura cristalina tetragonal com 30 átomos por célula unitária. Sua precipitação ocorre na faixa de temperatura entre 600°C a 1000°C com uma rápida cinética de formação. (HSIEH; WU, 2012; ZEMPULSKI, 2011; ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006). Na Figura 11 é mostrada uma microestrutura típica da fase σ precipitada em um AID UNS S31803.

Figura 11 – Micrografia (MEV) evidenciando a fase σ em um AID que foi submetido a um TT de envelhecimento a 750°C durante 1h. Ataque: V2A-Beize

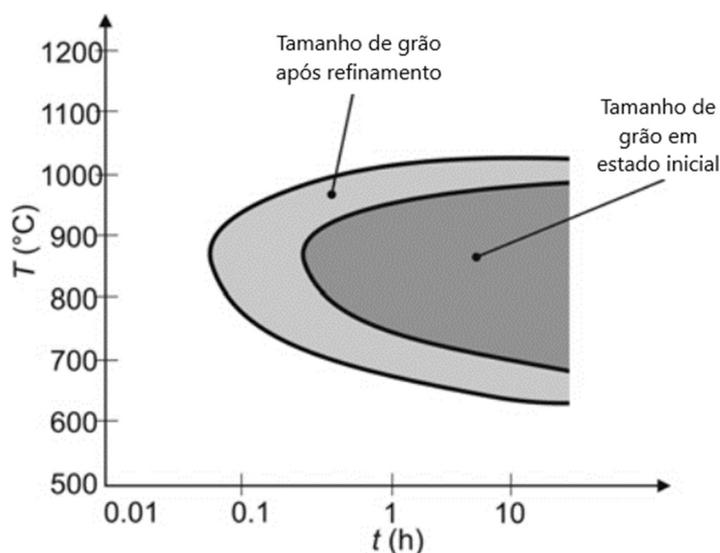


Fonte: Escriba et al. (2009)

Há diversos fatores que possuem influência na cinética de precipitação da fase σ (GIRALDO, 2001; POHL; STORZ, 2004; ZEMPULSKI, 2011, KASHIWAR, 2012). Abaixo estão listadas algumas delas:

- a) Deformação prévia: quanto maior a deformação prévia do material, mais acelerada é a cinética de precipitação de σ , pois com a deformação mecânica são criadas uma grande quantidade de discordâncias, se tornando sítios propícios para a nucleação heterogênea da fase σ .
- b) Elementos de liga: quanto maior o teor de elementos alfacêneos (ex: Cr, Mo, Si), maior a cinética de formação da fase σ .
- c) Temperatura de tratamento térmico de solubilização: quanto menor a temperatura de solubilização, mais rápida é a cinética de precipitação de σ e, por conseguinte, maior é a fração volumétrica da fase σ .
- d) Tamanho de grão: quanto menor o tamanho de grão, mais acelerada é a cinética de formação de σ , conforme mostrado na Figura 12. Este fenômeno ocorre, pois, com o refinamento dos grãos ocorre um aumento na área dos contornos de fases e de grãos que, conforme exposto anteriormente, são sítios propícios para nucleação de fase σ .

Figura 12 – Aumento da cinética da precipitação da fase σ devido ao refinamento de grão.



Fonte: Pohl e Storz (2004) (Adaptado)

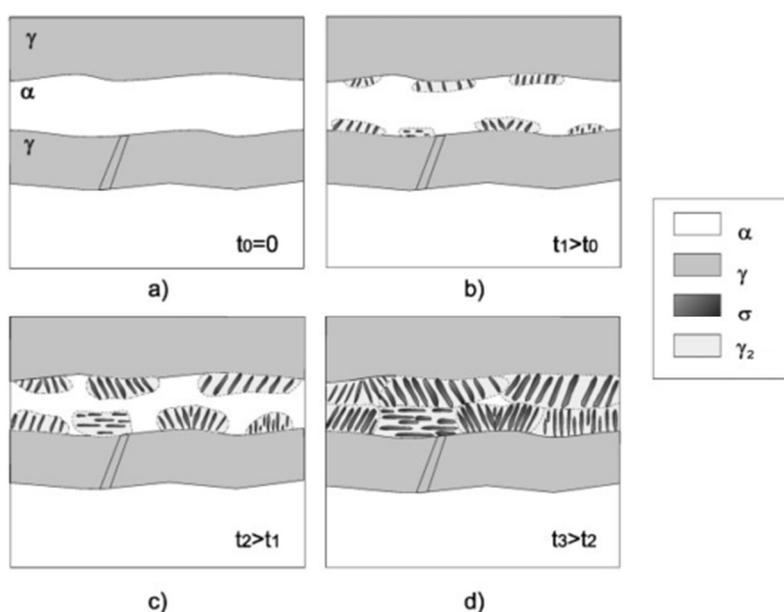
De acordo com Magnabosco (2009), existem três mecanismos de formação de fase σ nos AIDs:

- Nucleação e crescimento a partir da α original.
- Decomposição eutetóide da α (formando também γ_2 empobrecida em Cr e Mo).
- Crescimento na γ após total consumo da α .

Segundo Atamert e King (1993), a formação de σ ocorre por nucleação heterogênea, independentemente das orientações cristalográficas entre as fases envolvidas na reação.

De acordo com a Figura 13, nota-se que a nucleação de σ ocorre preferencialmente nos contornos de fase α/γ , podendo nuclear-se também nos contornos de grão α/α (POHL; STORZ, 2004). A fase σ possui facilidade de se precipitar nos contornos de fase α/γ em razão de ser uma região com alto teor de Cr. Além disso, os contornos de fase α/γ são locais que possuem alta energia interfacial e, como muitos defeitos se concentram lá, são locais propícios para a nucleação heterogênea da fase σ (HSIEH; WU, 2012).

Figura 13 – Mecanismo de precipitação da fase σ em um AID.



Fonte: Villanueva et al. (2006) (Adaptado)

A fase σ se forma, principalmente, via a decomposição eutetóide da ferrita: $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$, onde a γ_2 é uma austenita empobrecida em Cr e Mo quando comparada com a austenita não transformada (γ_1) (HSIEH; WU, 2012; ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; POHL; STORZ, 2004; MAGNABOSCO, 2001).

O crescimento da fase σ ocorre em decorrência da transformação eutetóide: $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$, até que a α seja completamente exaurida (POHL; STORZ, 2004). Portanto, ainda de acordo com a Figura 13, nota-se que a fase σ cresce preferencialmente em direção ao interior da α . Isto ocorre em virtude da α possuir menor densidade de empacotamento atômico em comparação a γ . Como resultado, a taxa de precipitação da fase σ na α é aproximadamente 100 vezes maior do que na fase austenítica. Por outro lado, a fase σ também pode precipitar na γ quando não há mais α nos aços inoxidáveis (HSIEH; WU, 2012; POHL; STORZ, 2004).

De acordo com Brandi e Padilha (1990) existem quatro diferentes tipos de reação de decomposição de α para a formação de σ nos AIDs:

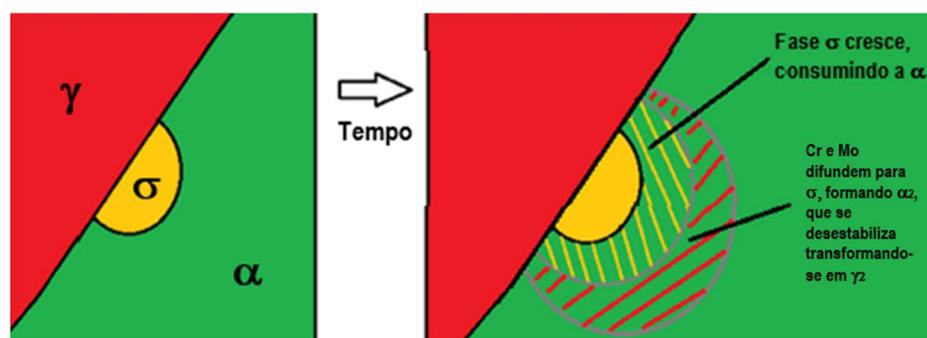
- a) Precipitação contínua a partir da α dando origem à α empobrecida em Cr e Mo ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$).
- b) Precipitação descontínua a partir da α dando origem à α empobrecida em Cr e Mo ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$).
- c) Decomposição eutetóide lamelar a partir da α formando γ empobrecida em Cr e Mo ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$).
- d) Decomposição eutetóide divorciada a partir da α formando γ empobrecida em Cr e Mo ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$).

Ainda, segundo Magnabosco (2001), as reações (b) e (c), descritas anteriormente, geram microestruturas próprias de crescimento cooperativo (lamelares), ao passo que as reações (a) e (d) promovem o surgimento de σ com morfologias de partículas isoladas (maciças).

Conforme o diagrama esquemático representado pela Figura 14, constata-se que a α_2 (empobrecida em Cr e Mo), gerada juntamente com a

formação de σ , pode desestabilizar-se proporcionando potencial termodinâmico para sua transformação em γ_2 e, conseqüentemente, aumentar a fração de γ no material (WARREN et al., 2015).

Figura 14 - Diagrama esquemático indicando o sítio de crescimento de σ no contorno de fase α/γ .



Fonte: Warren et al. (2015)

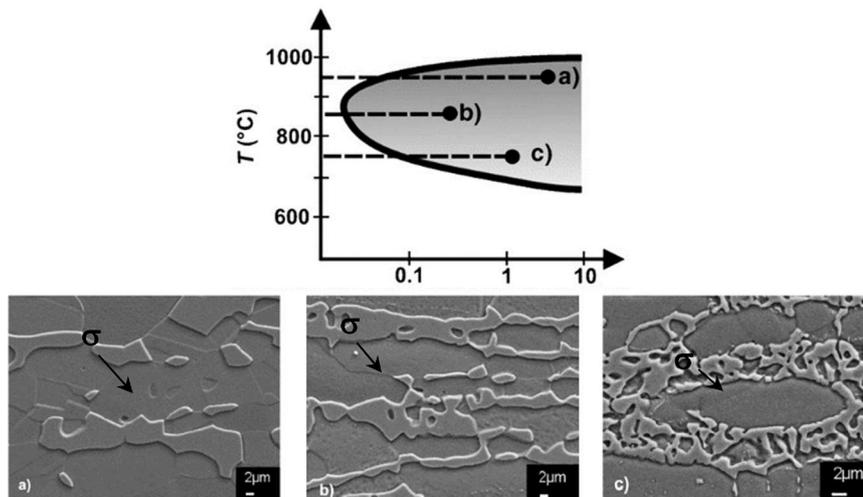
No entanto, de acordo com diversos autores, a principal reação que promove a precipitação de fase σ nos AIDs é a decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), gerando γ_2 , visto que ocorre a diminuição da fração volumétrica da α com o aumento do tempo de envelhecimento, sinalizando o consumo da α (BRANDI; PADILHA, 1990; POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007).

De acordo com Santos (2013), existe a hipótese de que a γ_2 , por ser oriunda da α , possivelmente é mais rica em elementos alfacêneos tais como Cr e Mo em relação à γ original. Com isso, na temperatura de envelhecimento, os elementos alfacêneos seriam segregados em direção à interface α/γ tendo em vista a estabilização da γ_2 formada. Esta migração para as regiões de interface, de acordo com a hipótese, poderia facilitar a formação de fases intermetálicas, fazendo com que ocorra a nucleação destas fases, tais como σ e χ .

Segundo Pohl, Storz e Glogowski (2007), dependendo da temperatura de formação da fase σ , morfologias distintas podem surgir. Em temperaturas mais baixas como por exemplo a 750°C , a fase σ se apresenta com uma morfologia descontínua, supostamente associada à precipitação descontínua, chamada de

estrutura “tipo coral” (*coral-like*) pelo autores, enquanto que em temperaturas mais elevadas, como por exemplo 950°C, a estrutura se mostra mais contínua (compacta ou maciça), conforme observado na Figura 15.

Figura 15 – Morfologia da fase σ em função da temperatura do TT de envelhecimento isotérmico. a) 950°C, b) 850°C e c) 750°C.



Fonte: Pohl, Storz e Glogowski (2007) (Adaptado)

Entretanto, de acordo com Santos (2013), a morfologia tipo coral de σ (descontínua) pode ser confundida com a decomposição eutetóide da α . Segundo a autora, a principal diferença entre as duas reações de decomposição é caracterizada pelo número de fases nucleadas, onde, na decomposição eutetóide ocorre a nucleação de duas fases a partir da α , ao passo que na precipitação descontínua ocorre a nucleação de apenas uma fase. Além disso, a decomposição eutetóide pode ocorrer a partir da interface α/γ ou a partir do contorno de grão α/α . No entanto, na precipitação descontínua esta nucleação ocorreria somente a partir do contorno α/α , pois a fase σ , que possui estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, apresenta maior coerência com a α do que com a γ . Ainda, segundo a autora, estes dois mecanismos podem ocorrer de maneira simultânea nos AIDs. Além do mais, conforme mencionado anteriormente, a possível desestabilização da α_2 poderia provocar a sua

transformação em γ_2 , e assim a diferenciação entre os dois mecanismos seria ainda mais difícil (SANTOS, 2013).

Conforme vários autores apontam, uma das principais razões para a deterioração das propriedades dos AIDs é devido a precipitação da fase σ . Esta fase pode provocar quedas significativas nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis, tais como tenacidade ao impacto, ductilidade (redução de área e alongamento) e limite de escoamento (σ_e). Além disso, a formação de σ possui uma forte influência na resistência à corrosão, podendo provocar uma diminuição nesta propriedade, principalmente devido à formação de uma região empobrecida de Cr na α que é formada devido à precipitação de σ (HSIEH; WU, 2012; GIRALDO, 2001).

De acordo com Pohl e Storz (2004), em virtude da baixa capacidade de deformação de σ , teores de apenas 1% de σ já provocam uma queda de 50% na energia absorvida durante o ensaio de impacto. Além do mais, um valor de precipitação de 10% de σ pode provocar uma queda de 95% da energia absorvida quando comparado com a uma mesma liga sem a presença de σ .

3.1.6.5 Fase χ

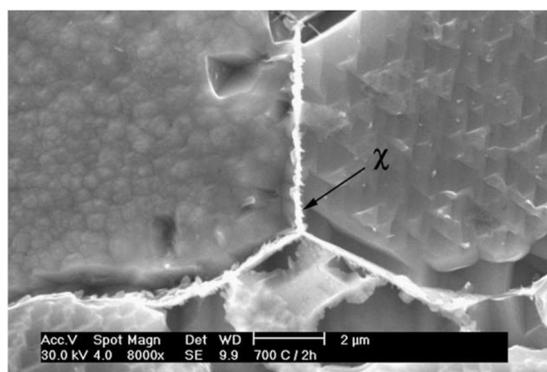
A fase χ vem sendo menos estudada do que a fase σ , devido ao fato desta fase se precipitar em frações muito inferiores aos teores de σ . Além do mais, a fase χ é muito difícil de ser diferenciada utilizando a microscopia óptica com ataques metalográficos convencionais. Para tanto, comumente, são utilizadas imagens de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons* – BSE) a partir do MEV para identificar tanto a fase χ quanto a fase σ a partir da diferença de contraste entre elas, onde a fase χ se apresenta como uma fase mais clara por ser mais rica em elementos pesados, em particular o Mo, em relação a σ (SANTOS, 2013).

Esta fase intermetálica possui uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), se precipita na faixa de temperatura entre 700°C e 900°C e possui uma cinética de formação mais acelerada do que a da fase σ (GIRALDO, 2001). Na

Figura 16 é mostrada a morfologia típica da fase χ precipitada em um AID UNS S31803.

Figura 16 – Morfologia característica da fase χ precipitada em um AID.

Ataque: V2A-Beize.



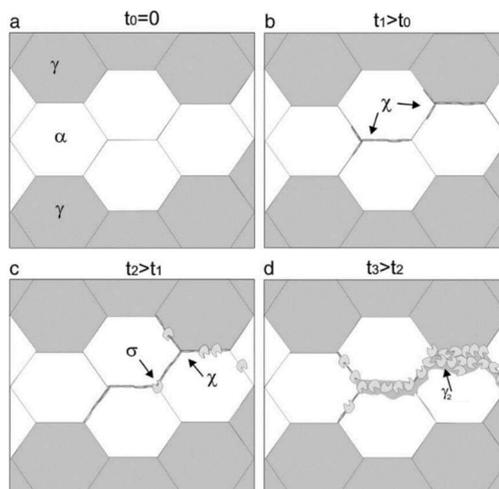
Fonte: Escriba et al. (2009)

De acordo com o diagrama esquemático da Figura 17, nota-se que a fase χ nucleia-se preferencialmente nos contornos de grão α/α (principalmente nos pontos triplos da α) e também nos contornos de fase α/γ . Além disso, a fase χ pode atuar como núcleo heterogêneo para a formação de σ , se formando previamente a fase σ e, em seguida, sendo consumida por esta, indicando portanto, tratar-se de uma fase metaestável nos AIDs (LIU et al., 2015; ESCRIBA et al., 2009; CALLIARI; ZANESCO; RAMOUS, 2006). De acordo com He et al. (2010), principalmente em virtude das baixas tensões de coerência do reticulado, a fase χ se precipita previamente a fase σ .

Assim como σ , a fase χ é frágil e sua precipitação também está associada a efeitos negativos nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão dos AIDs. Por exemplo, a precipitação de apenas 0,5%-1,0% de χ , antes mesmo da formação de σ , é capaz de causar uma queda drástica na tenacidade em um AID UNS S31803 (LIU et al., 2015; KASHIWAR et al., 2012; ESCRIBA et al., 2009; ALVAREZ-ARMAS; DEGALLAIX-MOREUIL, 2009; MAGNABOSCO, 2001, CALLIARI; ZANESCO; RAMOUS, 2006). Conforme pode ser visto na Figura 17

(c) e na Figura 18 ambas as fases (χ e σ) coexistem na microestrutura antes da fase χ ser completamente consumida pela fase σ .

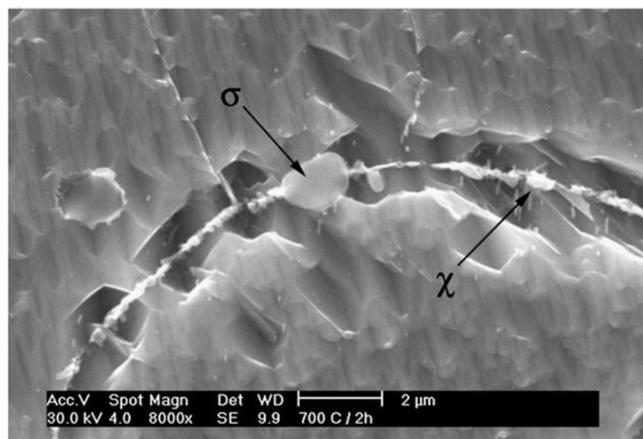
Figura 17 – Mecanismo de precipitação da fase χ em um AID.



Fonte: Escriba et al. (2009) (Adaptado)

Figura 18 – Fase σ e χ coexistindo na microestrutura de um AID.

Ataque: V2A-Beize.



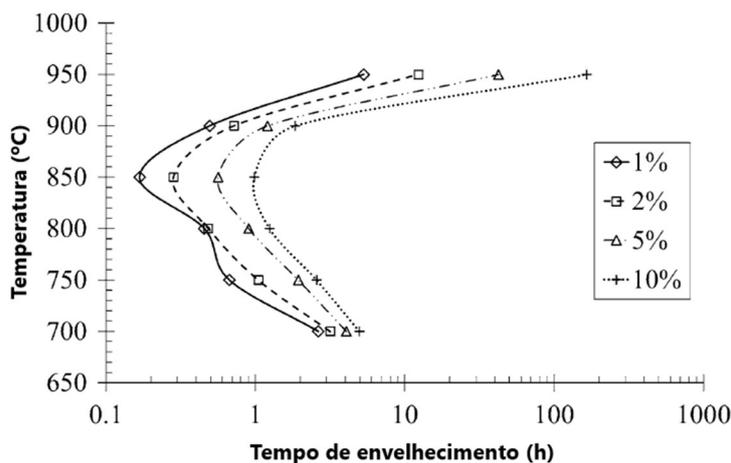
Fonte: ESCRIBA et al., 2009

De acordo com He et al. (2010), além da dificuldade de ser identificada, principalmente devido às baixas frações registradas na microestrutura dos AIDs, a alta taxa de crescimento da fase σ em temperaturas elevadas, em relação à χ , também prejudica a detecção experimental da nucleação da fase χ .

3.1.7. Cinética de precipitação das fases σ e χ no AID UNS S31803

Santos e Magnabosco (2016) estudaram a cinética de formação da fase σ em um AID UNS S31803 e, a partir de dados experimentais, elaboraram um diagrama TTT para a fase σ na faixa de temperatura entre 700°C e 950°C. Além disso, os autores observaram que a temperatura que exibe a cinética de formação da fase σ mais acelerada é a 850°C, local conhecido como “nariz” da curva TTT, conforme observado na Figura 19.

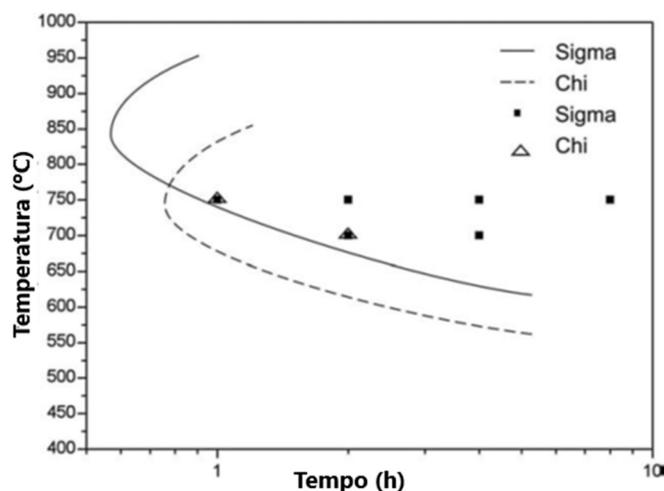
Figura 19 – Diagrama TTT para a formação da fase σ em um AID UNS S31803 envelhecido entre 700°C e 950°C.



Fonte: Santos e Magnabosco, 2016 (Adaptado)

Escriba et al. (2009) realizaram um estudo da precipitação da fase χ em um AID UNS S31803 e propuseram um diagrama Tempo-Temperatura-Precipitação (TTP) para a fase σ e χ no intervalo de temperatura de 575°C a 950°C. Ademais, constataram que a fase χ se precipita em temperaturas inferiores e em menores quantidades em relação a fase σ e observaram ainda que o menor tempo para o início da precipitação de χ , ou seja, o “nariz” do diagrama TTP, ocorre aproximadamente a 750°C, conforme mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Diagrama TTP para a precipitação de sigma e chi em um AID.



Fonte: ESCRIBA et al. (2009) (Adaptado)

Ainda, de acordo com Escriba et al. (2009), em um AID UNS S31803, a fase χ se precipita no contorno de grão α/α após 1h de envelhecimento a 750°C e surge antes da precipitação de σ , sendo, em seguida, consumida por σ . Por outro lado, He et al. (2010), trabalhando com o mesmo material, observaram a presença da fase χ e σ no material envelhecido a 750°C por 30min. Além disso, os pesquisadores observaram, no envelhecimento realizado a 850°C, a presença de σ com apenas 5min de TT, em contrapartida, a fase χ foi identificada somente depois de 1h de envelhecimento.

3.1.8. Propriedades mecânicas

A CQ e, principalmente, a microestrutura bifásica constituída de frações volumétricas aproximadamente iguais de α e γ conferem excelentes propriedades mecânicas aos AIDs (IMOA, 2014; MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006). A α proporciona alta resistência mecânica, tal como limite de escoamento (σ_e) enquanto a γ tem influência na ductilidade (LLORCA-ISERN et al., 2016; MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006; GIRALDO, 2001).

Os aços inoxidáveis austeníticos possuem alta tenacidade, porém sua resistência mecânica é limitada. Em contrapartida, os aços inoxidáveis ferríticos

possuem alta resistência, porém sua tenacidade é limitada. Assim sendo, os AIDs possuem uma excelente combinação de propriedades mecânicas tais como alta tenacidade e alta resistência mecânica devido à sua microestrutura constituída de ambas as fases (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Na Tabela 3 é exibido um resumo das propriedades mecânicas de alguns AIDs comerciais mais comuns.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas dos AIDs comerciais mais comuns.

Tipo de AID	Limite de escoamento (N/mm ²)	Limite de resistência a tração (N/mm ²)	Alongamento (%)	Redução de área (%)	Dureza	
					HB	HRC
UNS S31200	450	690	25	50	293	31
UNS S31803	450	620	25	45	293	31
UNS S32550	550	760	15	-	302	32
UNS S32900	485	620	15	-	269	28
UNS S31500	440	630	30	-	-	-
UNS S31250	440	630	30	-	-	-

Fonte: Giraldo (2001), Gunn (2003) (Adaptado)

3.1.9. Aplicações

O desenvolvimento dos AIDs ocorreu, principalmente, devido ao interesse industrial por materiais que conciliavam altas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão (SANTOS; MAGNABOSCO, 2016). A combinação entre alta tenacidade e boa resistência mecânica proporciona a possibilidade de aplicar os AIDs em condições operacionais extremamente corrosivas e com alta sollicitação mecânica (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Devido a isto, os AIDs são utilizados em uma ampla gama de aplicações, tais como nas indústrias petroquímicas (*offshore*), química, marinha, de óleo e gás, nuclear, equipamentos de controle de poluição, papel e celulose, alimentícia, plantas de dessalinização, construção civil e arquitetura (SANTOS; MAGNABOSCO, 2016; KISASOZ; KARAASLAN; BAYRAK, 2016; IMO, 2014; KASHIWAR et al., 2012; ZOU et al., 2010; ESCRIBA et al., 2009; DENG et al., 2009; POHL; STORZ;

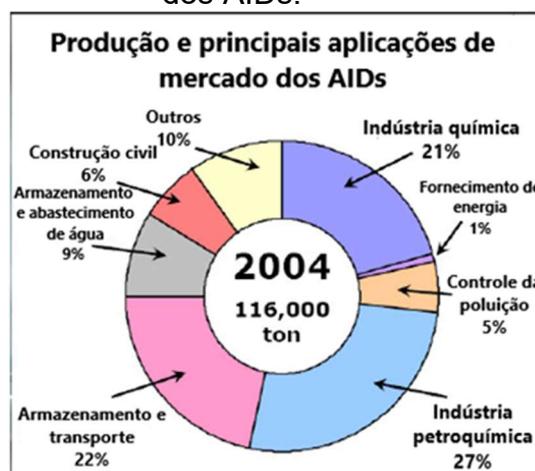
GLOGOWSKI, 2008; ALVAREZ-ARMAS, 2008; MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006; POHL; STORZ, 2004).

O aumento da atividade na indústria do petróleo *offshore*, durante as décadas de 60 e 70, exigiu um tipo especial de aço inoxidável, especialmente os AIDs, para lidar com ambientes altamente agressivos (ALVAREZ-ARMAS, 2008). Nas últimas décadas, uma das descobertas petrolíferas mais importantes em todo o mundo, foi feita nas águas profundas brasileiras em alto mar (HENRIQUES, 2012). O Brasil descobriu, em 2006, reservas de petróleo na camada do pré-sal e, cada vez mais, estão sendo exigidos o aprimoramento e o desenvolvimento de materiais e equipamentos para serem utilizados na exploração do petróleo nestes ambientes (PETROBRÁS, 2018).

Os AIDs possuem uma excelente combinação de propriedades de resistência mecânica e resistência à corrosão além de um ótimo custo-benefício dentre as ligas resistentes a ambientes agressivos e, por isso, tornou-se uma opção interessante na utilização e no desenvolvimento de equipamentos destinados a exploração do petróleo presente na camada do pré-sal (HENRIQUES, 2012).

A indústria petroquímica (incluindo a indústria de exploração de petróleo *offshore*) é uma das principais consumidoras de AIDs. Na Figura 21 são apresentadas algumas informações sobre a produção, as principais aplicações e as indústrias consumidoras dos AIDs.

Figura 21 – Informações sobre a produção e principais indústrias consumidoras dos AIDs.



Fonte: Charles (2007) (Adaptado)

O principal equipamento utilizado na indústria de exploração de petróleo *offshore* que contém como principal componente estrutural os AIDs são os tubos flexíveis (*flexible pipes*). Percebe-se, a partir da Figura 22, que esses equipamentos são dutos utilizados em estruturas marítimas que interligam as plataformas de extração de petróleo ao poço, no fundo do mar, e fazem o transporte de óleo, gás e água, encontrados abaixo do solo, até a superfície (OLIVEIRA; LUZ, 2013).

Figura 22 – Esquema ilustrativo da disposição das plataformas e dos tubos flexíveis utilizados na exploração de petróleo *offshore*.



Fonte: 4subsea (2019) (Adaptado)

Os tubos flexíveis possuem estruturas complexas, constituídas por camadas concêntricas de materiais com diferentes composições, capazes de suportar consideráveis cargas estruturais, além das pressões internas e externas existentes em grandes profundidades. Esta estrutura tem por objetivo combinar a funcionalidade de cada uma de suas camadas. De acordo com Oliveira e Luz (2013), a camada interna, que possui contato direto com o fluido corrosivo composto de óleo e água salina, deve ser confeccionada em aço resistente à corrosão. Dessa forma, os AIDs, em função de suas características, têm sido cada vez mais solicitados na configuração dessas tubulações. Na Figura 23 é mostrado os principais componentes estruturais de um tubo flexível.

Figura 23 – Secção transversal de um tubo flexível

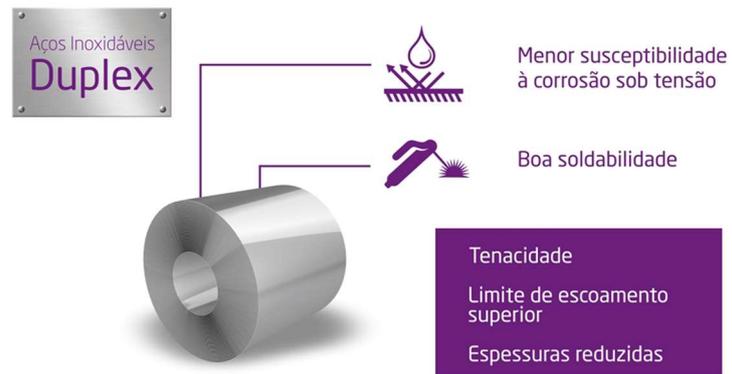


Fonte: Rubin, 2006 (Adaptado)

Os reservatórios brasileiros de pré-sal apresentam algumas características peculiares, tais como: presença de teores de CO_2 (que torna o ambiente mais corrosivo do que outros reservatórios de petróleo *offshore*) que pode causar a corrosão por CO_2 , a água produzida possui altas concentrações de Cl^- entre outros elementos corrosivos, tais como acetato e o propionato (ácidos orgânicos) e podem causar um mecanismo de falha conhecido como corrosão sob tensão por cloretos (CSTC), o petróleo produzido possui alta variação de pH (variando de 3,0 a 4,9 dependendo do local) e, ainda, presença de teores de sulfeto de hidrogênio (H_2S) que podem causar uma falha catastrófica nos materiais e componentes conhecida como corrosão sob tensão por sulfetos (CSTS) (HENRIQUES, 2012).

Diante dos desafios e características dos reservatórios brasileiros do pré-sal, o AID UNS S31803 (2205) se apresenta como uma excelente alternativa, pois oferece resistência à corrosão em ambientes agressivos, como no pré-sal, que é superior aos aços inoxidáveis austeníticos tradicionais. Além disso, este AID é frequentemente utilizado em forma de tubos soldados ou componentes tubulares, bem como na forma de chapas soldadas em ambientes onde a resistência à corrosão generalizada e a resistência à CSTC são importantes. Além do mais, segundo Alvarez-Armas (2008), sua elevada resistência mecânica permite a redução da espessura dos tubos e chapas dos componentes e equipamentos sem prejudicar sua resistência aos esforços de carga e de manuseio conforme mostrado na Figura 24.

Figura 24 – Combinação entre propriedades mecânicas e de resistência a corrosão apresentada pelos AIDs



Fonte: APERAM, 2019

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material

O material utilizado no presente estudo se trata de uma liga de AID, de especificação UNS S31803 (2205), no formato de chapas retangulares laminadas a quente, recozidas e decapadas, possuindo dimensões aproximadas de “300mm x 190mm” com uma espessura nominal de 4mm, cedidas pela empresa *APERAM South America*. A CQ do material foi fornecida pelo fabricante é apresentada na Tabela 4, juntamente com a CQ nominal na liga, de acordo com a norma A240/A240M – 18 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

Tabela 4 – Comparação da CQ (% em peso) do AID UNS S31803 utilizado na pesquisa com a norma A240/A240M – 18 da ASTM.

Aço/Norma	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	W	N* (ppm)
UNS S31803 (2205)	0,01	1,81	0,26	0,02	0,00	22,42	5,43	3,01	0,19	0,02	1527
ASTM A240/A240M – 18	0,03	2,00	1,00	0,03	0,02-	21,00- 23,00	4,50- 6,50	2,50- 3,50	-	-	800- 2000

Fonte: APERAM South America (2014), ASTM (2018) (Adaptado)

Verifica-se, a partir da Tabela 4, que os elementos da CQ do material estão todos dentro da tolerância (% em peso máxima) determinada pela norma A240/A240M – 18 da ASTM para os AIDs da classe UNS S31803. Sabe-se que o 2205 é um AID que possui um alto teor de Mo, em comparação aos aços inoxidáveis tradicionais, o que melhora substancialmente a resistência à corrosão da liga, portanto, durante o processo de fabricação da liga há de se ter muita cautela no controle da CQ, pois a adição combinada do Mo com alto teor de Cr aumenta a tendência do material a formar fases intermetálicas, acelerando a cinética de precipitação de fases deletérias como σ , χ , nitretos e carbonetos conforme visto na Figura 8.

4.2. Metodologia

4.2.1. Delimitação do trabalho

Para atingir o objetivo geral da pesquisa, cujo propósito é analisar a influência das transformações de fases, resultantes das diferentes condições de tratamentos térmicos de envelhecimento, nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S31803 (2205), o trabalho foi dividido em cinco etapas.

A primeira delas consistiu na realização de uma simulação termodinâmica computacional a partir do *software* Thermo-Calc® para determinação das frações de fases em equilíbrio em função da temperatura.

Na segunda etapa, o material passou por TTs de solubilização e de envelhecimento isotérmico sob temperaturas distintas (750°C, 800°C e 850°C) por tempos curtos (10min e 30min) e longos (1h, 2h e 4h) para induzir as precipitações das fases deletérias na microestrutura da liga estudada. E, em seguida, foram realizadas as preparações metalográficas das amostras tratadas termicamente e da amostra na condição como recebida (CR).

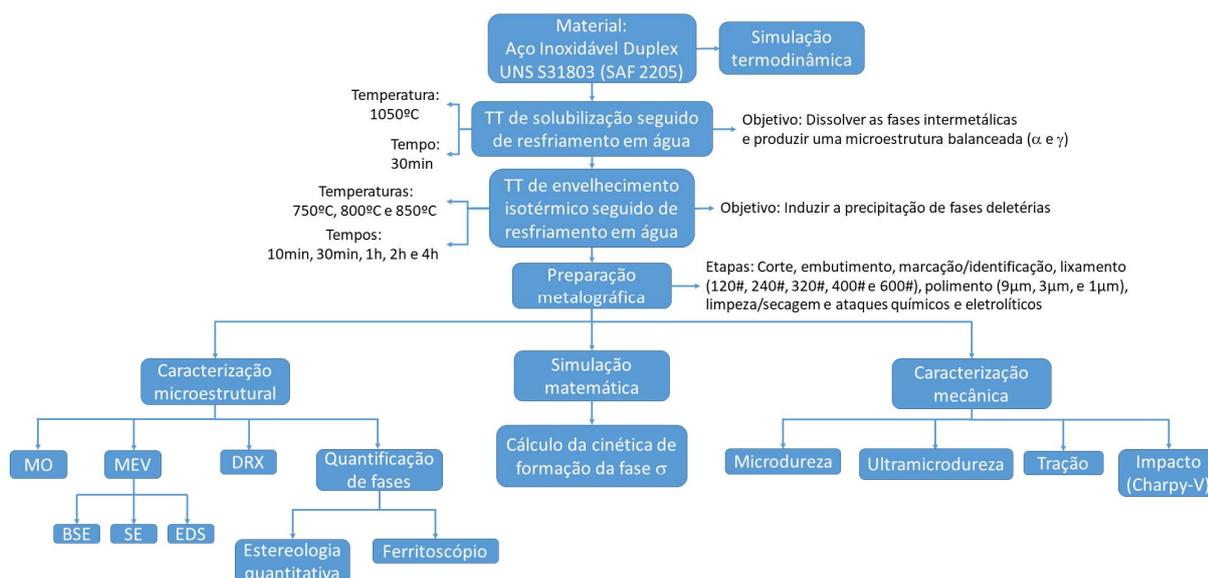
Na terceira etapa, o material foi caracterizado microestruturalmente a partir das técnicas de microscopia óptica (MO), quantificação de fases (estereologia quantitativa e ferritoscopia), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX).

Na quarta etapa, foi realizada uma simulação matemática para prever a cinética de formação (energia de ativação) da fase σ utilizando como base a equação de Avrami.

Na quinta e última etapa, o material foi submetido à caracterização mecânica a partir dos ensaios mecânicos de ultramicrodureza e dureza Vickers, tração e impacto Charpy-V.

Na Figura 25 é apresentado o fluxograma geral da metodologia utilizada no presente trabalho.

Figura 25 – Fluxograma geral da metodologia utilizada no presente trabalho



Fonte: Próprio autor

4.2.2. Simulação termodinâmica

Inicialmente, foi gerado um diagrama de fases em equilíbrio (*property diagram*) específico para a CQ do AID UNS S31803 estudado no presente trabalho (Tabela 4) por meio de uma simulação termodinâmica no *software* Thermo-Calc[®], utilizando-se a base de dados TCFE6. Os valores dos percentuais máximos de σ gerados pela simulação foram utilizados no cálculo da energia de ativação (Q_σ) da fase σ na seção 5.3. O objetivo da simulação foi avaliar quantitativamente as frações das fases versus a temperatura levando-se em conta o equilíbrio termodinâmico. A simulação foi realizada na empresa *APERAM South America*.

4.2.3. Corte e seccionamento

Antes das amostras serem submetidas aos TTs, caracterização microestrutural e mecânica (ultramicrodureza e dureza Vickers), elas passaram

por duas etapas de corte. A primeira delas foi realizada na oficina mecânica do CEFET-MG Campus I e consistiu em cortar o material como recebido de dimensões iniciais de 300mm x 190mm x 4mm em uma serra de fita com controle hidráulico de avanço da marca FRANHO modelo FM 1600 em tiras de 190mm x 15mm x 4mm. A segunda etapa foi realizada no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT) do CEFET-MG Campus I e consistiu em seccionar a tira cortada pela serra fita em amostras com dimensões aproximadas de 25mm x 15mm x 4mm, utilizando uma cortadora metalográfica da marca AROTEC modelo COR80.

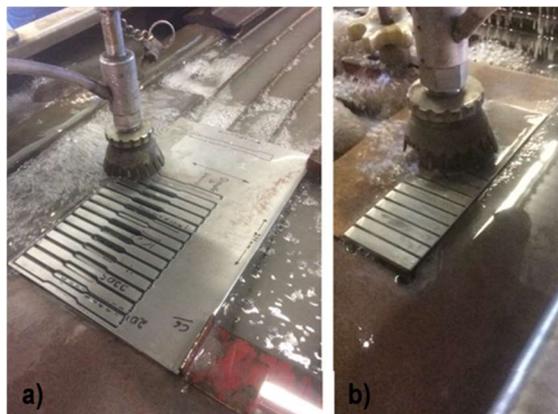
É importante mencionar que, durante o corte, a amostra foi refrigerada a partir de um meio líquido refrigerante que possui a função de auxiliar na lubrificação, na remoção do material residual resultante do corte e na conservação da peça em temperaturas mais baixas, com o intuito de evitar transformações estruturais no material. Foram utilizados discos de carbeto de silício para o seccionamento das amostras.

4.2.4. Confeção dos corpos de prova (tração e impacto Charpy-V)

Os corpos de prova (CPs) dos ensaios de tração uniaxial e de impacto Charpy foram confeccionados pelo processo de corte a jato d'água. Este processo foi escolhido principalmente devido à vantagem de causar pouco encruamento residual nas bordas dos CPs quando comparado a outros métodos de usinagem. Na Figura 26 (a) e (b) é exibido o processo de corte a jato d'água na qual o material foi submetido.

Os cortes dos CPs foram realizados em um equipamento da marca FLOW modelo MACH 2 que trabalha com uma pressão de 55000lb e possui precisão de corte de $\pm 0,2$ mm, utilizando-se um abrasivo grão 80 da marca ZIRTEC. É importante mencionar que todos os cortes foram realizados na velocidade de 60%.

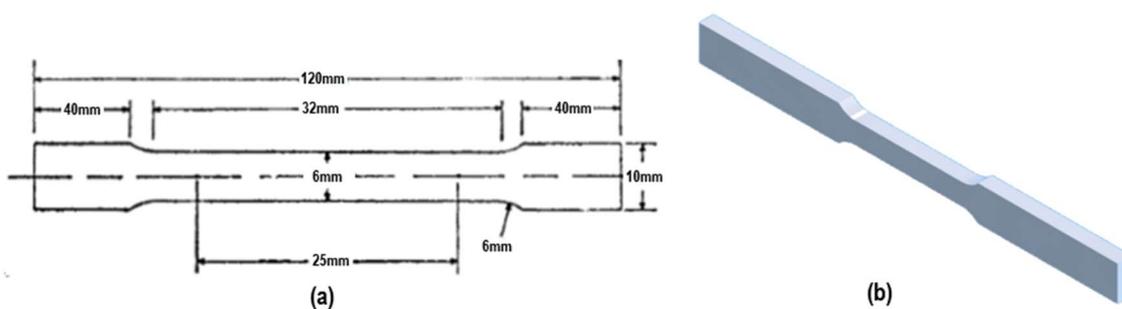
Figura 26 – Confeção dos CPs para os ensaios mecânicos a partir do processo de corte a jato d'água. (a) CPs para ensaios de tração (b) CPs para ensaio de impacto Charpy.



Fonte: Próprio autor

Os CPs utilizados no ensaio de tração foram confeccionados em tamanho reduzido (*subsize*), conforme previsto na ASTM E8/E8M 16, devido à limitação das dimensões do material na direção de laminação (DL). Na Figura 27 (a) estão representadas as dimensões que foram utilizadas para a confecção dos CPs, de acordo com a norma ASTM E8/E8M 16, e na Figura 27 (b) é mostrada uma representação tridimensional do CP utilizado no ensaio de tração.

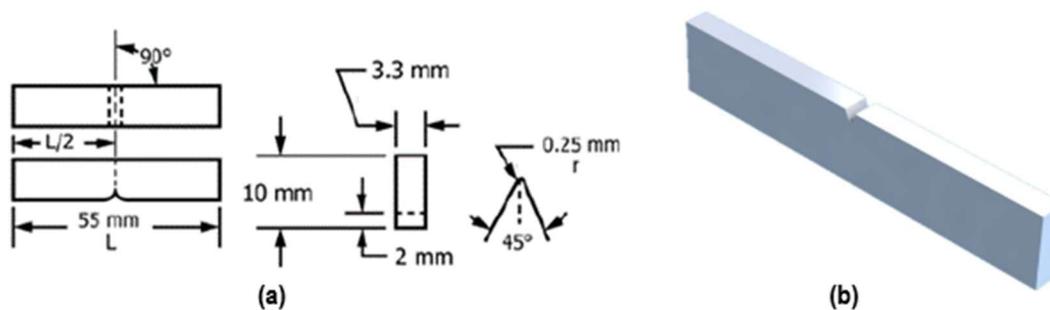
Figura 27 – Representação esquemática dos CPs utilizados no ensaio de tração (a) Dimensões do CP (*subsize*) e (b) Representação tridimensional do CP.



Fonte: (a) ASTM (2016) (Adaptado) e (b) Próprio autor

Os CPs utilizados no ensaio de impacto Charpy também foram confeccionados em tamanho reduzido (*subsize*), de acordo com a norma ASTM E23 - 16, devido às limitações da espessura do material fornecido. Na Figura 28 (a) estão representadas as dimensões utilizadas na confecção dos CPs, de acordo com a norma mencionada e, na Figura 24 (b) é mostrada uma representação tridimensional do CP utilizado no ensaio de impacto Charpy.

Figura 28 – Representação esquemática dos CPs utilizados no ensaio de impacto Charpy-V. (a) Dimensões do CP (*subsize*) e (b) Representação tridimensional do CP.



Fonte: (a) ASTM (2016) (Adaptado) e (b) Próprio autor

4.2.5. Tratamentos térmicos

Após seccionadas, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico (TT) de recozimento de solubilização (ou simplesmente TT de solubilização) e, em seguida, aos TTs de envelhecimento isotérmico e, por fim, foram resfriadas em água a temperatura ambiente. Ambos os TTs foram realizados no Laboratório de Tratamentos Térmicos do DEMAT do CEFET-MG Campus I. O forno utilizado para realizar os TTs foi um forno mufla da marca MAGNU'S com dimensões internas de 90cm x 20cm x 20cm e com capacidade de atingir uma temperatura máxima de trabalho de 1200°C.

4.2.5.1. Tratamento térmico de recozimento de solubilização ou tratamento térmico de solubilização

Primeiramente, as amostras foram submetidas ao TT de solubilização a temperatura de 1050°C durante 30min, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente com o propósito de dissolver as fases secundárias (fases intermetálicas, carbonetos, nitretos, etc.) que, por ventura, tenham se precipitado durante o processamento termomecânico do material em seu estágio de produção, e ainda, de acordo com Escriba et al. (2009), tornar a proporção das fases primárias (α e γ) o mais balanceado possível (50%/50%).

4.2.5.2. Tratamentos térmicos de envelhecimento isotérmico

Em seguida ao TT de solubilização, as amostras foram submetidas aos TTs de envelhecimento isotérmico seguidos de resfriamento em água a temperatura ambiente. Para avaliar a cinética de precipitação das fases deletérias foram escolhidas as temperaturas de 750°C, 800°C e 850°C com tempos de 10min, 30min, 1h, 2h e 4h de encharque.

A seleção da temperatura de 850°C foi realizada após a análise do diagrama TTT apresentado na Figura 19, temperatura na qual σ possui cinética de precipitação mais rápida, ou seja, maior rapidez ou velocidade nas reações de formação desta fase.

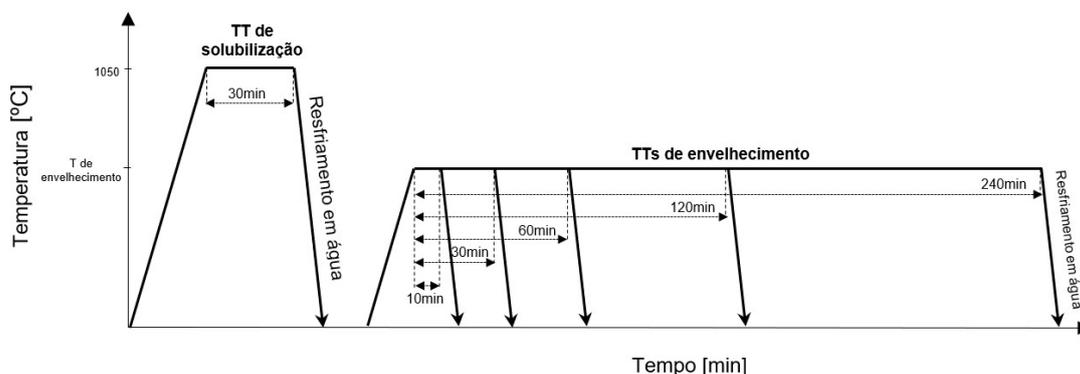
A escolha da temperatura de 750°C foi realizada após a avaliação do diagrama da Figura 20, onde foi observado que é a temperatura na qual a fase χ possui cinética de precipitação mais acelerada.

Já a temperatura de 800°C foi escolhida como uma temperatura intermediária entre 750°C e 850°C simplesmente com o propósito de quantificar a fase σ e, assim, calcular o parâmetro cinético da energia de ativação (Q_{σ}) desta fase, a partir da equação de Avrami, na qual são necessários, no mínimo, três pontos experimentais para realizar uma regressão linear a fim de se obter a Q_{σ} . É importante mencionar que somente foram realizadas as quantificações das fases das amostras envelhecidas a 800°C por meio da estereologia quantitativa,

e que nesta condição não foram realizadas caracterizações mecânicas. A escolha dos tempos dos TTs variando desde tempos curtos (10min e 30min) a tempos longos (1h, 2h e 4h) foram realizadas com o objetivo de induzir a precipitação das fases deletérias na microestrutura da liga estudada e, assim, calcular a sua energia de ativação com base na equação de Avrami.

Na Figura 29 é mostrado um diagrama esquemático dos TTs realizados neste estudo, onde a “T de envelhecimento” indicada no gráfico representa as temperaturas de envelhecimento (750°C, 800°C e 850°C) nas quais o material foi submetido.

Figura 29 – Representação esquemática dos TTs realizados no presente trabalho.

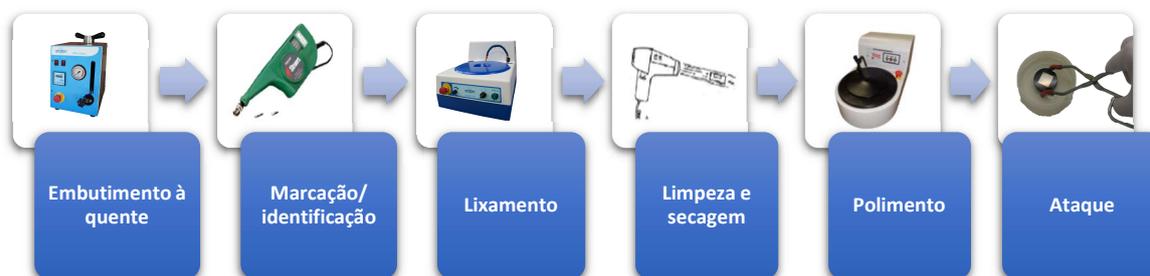


Fonte: Próprio autor

4.2.6. Preparação metalográfica

A preparação metalográfica das amostras estudadas foi realizada de acordo com o que será chamado de “procedimento padrão”, conforme representada no fluxograma da Figura 30.

Figura 30 – Fluxograma do “procedimento padrão” utilizado na preparação metalográfica das amostras.



Fonte: Próprio autor

Todas as etapas do procedimento padrão para a preparação metalográfica das amostras foram realizadas no Laboratório de Metalografia do DEMAT localizado no CEFET-MG Campus I.

4.2.6.1. Embutimento à quente

Após os TTs citados anteriormente, as amostras foram embutidas à quente em uma prensa de embutimento da marca AROTEC modelo PRE-30Mi, utilizando-se uma resina termofixa de cura a quente (baquelite) e um desmoldante *spray* para facilitar a remoção das amostras da embutidora metalográfica.

4.2.6.2. Lixamento

Depois da etapa de marcação e identificação mostrada na Figura 30, as amostras foram submetidas ao processo de lixamento mecânico manual. As lixas utilizadas no processo de lixamento das amostras foram do tipo lixa d'água nas granulometrias de 120#, 240#, 320#, 400# e 600#.

4.2.6.3. Polimento

Em seguida, as amostras foram submetidas ao processo de polimento mecânico manual em politrizes da marca AROTEC modelo 2V. As amostras foram polidas utilizando-se panos próprios para o polimento metalográfico juntamente com pastas de diamante da marca AROTEC com a granulação de 9 μ m, 3 μ m e 1 μ m utilizando álcool etílico como lubrificante.

4.2.6.4. Ataque

É importante destacar que, anteriormente aos ataques terem sido realizados, foi realizada uma busca na literatura dos reativos mais utilizadas para atacar e revelar as fases deletérias formadas no AID UNS S31803. Feito isso, foram selecionados os reativos Beraha modificado, Marble e o hidróxido de potássio 10% (KOH 10%) em virtude dos bons resultados obtidos pelos pesquisadores nas bibliografias consultadas.

Na Tabela 5 são mostradas as principais informações sobre os reativos utilizados no presente trabalho.

Tabela 5 – Reativos utilizados nos ataques realizados no presente trabalho.

Reativo	Natureza do ataque	Composição química	Tempo de ataque	Diferença de potencial	Método de ataque
Beraha modificado	Ataque químico	20mL de HCl 80mL de H ₂ O 1g de K ₂ S ₂ O ₅ 2g de (NH ₄) HF ₂	25-30s	-	Imersão
KOH 10%	Ataque eletrolítico	10% de KOH em solução aquosa	30s	3 V _{cc}	Imersão
Marble	Ataque químico	10g de CuSO ₄ 50mL de HCl 50mL H ₂ O	10s	-	Imersão

Fonte: Santos e Magnabosco (2016), Magnabosco (2009) e Kashiwar et al. (2012) (Adaptado)

Vale ressaltar neste momento que, os reagentes escolhidos não possuem a capacidade de diferenciar as fases intermetálicas σ e χ devido às suas CQs serem similares (altos teores de Cr e Mo).

Após a escolha dos reativos, as amostras passaram por dois processos de ataque distintos: o ataque químico convencional (Beraha modificado e o Marble) e o ataque eletrolítico (KOH 10%).

4.2.6.4.1. Ataque químico

Os ataques químicos com o Beraha modificado e o Marble foram realizados no Laboratório de Metalografia do DEMAT/CEFET-MG Campus I.

a) Beraha modificado

O reativo Beraha modificado foi selecionado em razão do reativo permitir uma diferenciação clara entre as fases α , γ e σ , conforme os trabalhos de Magnabosco (2001), Magnabosco (2005), Magnabosco (2009) e Santos e Magnabosco (2016).

O reativo possui uma composição de 20mL de ácido clorídrico (HCl), 80mL de água destilada e 1g de metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_5$) e esta composição é designada solução de estoque. No momento da realização do ataque foram adicionados uma quantidade proporcional à 2g de bifluoreto de amônio ($(NH_4) HF_2$) por 100mL da solução de estoque.

b) Marble

O reativo Marble foi escolhido principalmente por proporcionar um melhor resultado, quando comparado com o Beraha modificado, nas imagens geradas pelo MEV. Além disso, o reativo também foi utilizado para análises no MO para que seus resultados fossem comparados com os outros reativos usados no presente trabalho.

4.2.6.4.2. Ataque eletrolítico

Os reativos para o ataque eletrolítico foram preparados no DEQUI/CEFET-MG Campus I. Já os ataques foram realizados no Laboratório de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM) da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (EM-UFOP).

a) KOH 10%

O reativo KOH 10% foi selecionado por permitir um ataque seletivo às fases intermetálicas ($\sigma + \chi$), de acordo com Magnabosco (2005) e Magnabosco (2009).

O equipamento utilizado para a realização dos ataques eletrolíticos é composto por uma fonte, cabos de cobre, um béquer, um eletrodo de inox e uma cuba de acrílico.

Na Figura 31 é mostrado o aparato utilizado na realização dos ataques eletrolíticos com o KOH 10%.

Figura 31 – Aparato utilizado para realização dos ataques eletrolíticos.

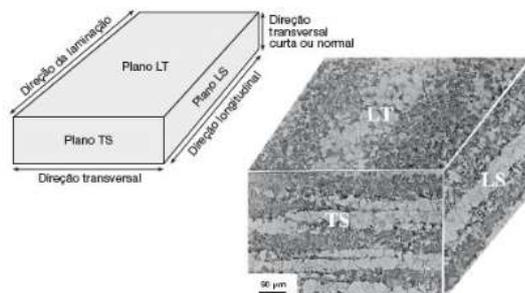


Fonte: Próprio autor

4.2.7. Caracterização microestrutural

Primeiramente, é importante destacar que todas as análises microestruturais foram realizadas observando-se o plano LT (superfície de laminação) do material, conforme o esquema apresentado na Figura 32.

Figura 32 – Simbologia dos planos e direções em relação à chapa e a microestrutura do material.



L = longitudinal, T = transversal e S = *short transverse* (normal)
 Fonte: Colpaert (2008)

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada conforme mostrado no fluxograma da Figura 33.

Figura 33 – Fluxograma do processo de caracterização microestrutural realizado no presente trabalho.



Fonte: Próprio autor

Deve-se destacar que as técnicas de caracterização utilizadas no presente trabalho são complementares e cada uma delas tem seu campo de aplicação específico. As diferentes fases presentes na microestrutura do material de pesquisa apresentam características distintas e, dessa maneira, exigem

técnicas complementares para a sua correta caracterização.

4.2.7.1. Microscopia óptica

A microscopia óptica foi realizada no Laboratório de Metalografia do DEMAT/CEFET-MG Campus I, utilizando-se um microscópio óptico metalográfico de platina invertida da marca KONTROL modelo IM713, acoplado a um computador, com capacidade de ampliação de até 800x.

O objetivo principal da realização desta técnica foi analisar a presença e a morfologia das fases primárias (α e γ) e das fases deletérias presentes na microestrutura da liga em estudo. A microscopia óptica permite a observação de grandes áreas em curto espaço de tempo, além de ser de utilização simples, rápida e de baixo custo.

Para todas as análises realizadas no microscópio óptico utilizou-se o procedimento padrão, citado anteriormente na seção 4.2.6 (representado pela Figura 30), durante a preparação da amostra. Foram registradas 20 imagens com o aumento de 400x para posterior análise das fotomicrografias e quantificação das fases presentes a partir do *software* ImageJ® versão 1.52.

Conforme mencionado na seção 4.2.6.4, os reagentes escolhidos para realização dos ataques não foram capazes de diferenciar as fases intermetálicas σ e χ . Sabe-se que a fase χ se precipita em frações muito baixas em comparação à fase σ nos AID. Dessa forma, desprezou-se a presença da fase χ durante a etapa de identificação de fases pelas imagens geradas pelo MO, principalmente em razão da incapacidade da diferenciação entre estas fases. Portanto, durante as análises a partir do MO, a presença da fase χ foi desprezada, levando-se em consideração somente a identificação da fase σ .

4.2.8. Quantificação de fases

O objetivo dessa técnica foi quantificar o percentual das fases presentes na microestrutura do material. Para este fim, foram utilizadas duas técnicas:

ferritoscopia (utilizando-se o ferritoscópio ou ferritômetro) e a estereologia quantitativa ou metalografia quantitativa (utilizando-se o *software* ImageJ® versão 1.52).

4.2.8.1. Ferritoscópio

A quantificação da fase ferrítica, a partir do ferritoscópio, foi realizada no Laboratório de Robótica, Soldagem e Simulação (LRSS) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), utilizando-se um ferritoscópio da marca FISCHER modelo MP30E, calibrado com auxílio de padrões, possuindo um limite inferior de detecção de 0,1% de α .

O objetivo da utilização deste equipamento foi realizar medições da fração de α no material, ou seja, o teor de fase ferromagnética, baseada no método da indução magnética. Este é um método de medição não destrutivo, indireto, simples, rápido e fácil de ser executado. Para cada condição foram realizadas 10 medições magnéticas.

4.2.8.2. Estereologia quantitativa

A quantificação das fases primárias (α e γ) e intermetálicas (σ + χ) foram quantificadas a partir da técnica de estereologia quantitativa utilizando-se o *software* analisador de imagens ImageJ® versão 1.52 em um *notebook* da marca Dell (Inspiron série 5000 *special edition*) modelo I14-5448-C25.

O objetivo da utilização desta técnica foi medir a fração das fases primárias e intermetálicas presentes na microestrutura do material por meio das fotomicrografias geradas pela microscopia óptica. Além disso, os resultados deste método serviram para efeito de comparação com os resultados do ferritoscópio.

Conforme mencionado na seção 4.2.6.4, os reagentes escolhidos para realização dos ataques não conseguem diferenciar as fases intermetálicas σ e χ . Porém, sabe-se que a fase χ se precipita em frações muito baixas em relação

à fase σ nos AIDs. Dessa forma, desprezou-se a presença de χ , durante a etapa de quantificação de fases, em virtude da dificuldade inerente em quantificar fases tão diminutas como a fase χ .

O aumento utilizado para todas as quantificações de fases utilizando-se o ImageJ® foi de 400x. Para cada amostra foram registradas 20 imagens de cada condição e, a partir delas, foram realizadas as quantificações das fases α , γ e σ presentes e, por fim, os resultados foram expressos a partir da média aritmética e do desvio padrão das medições realizadas em cada uma das fases.

É importante ressaltar mais uma vez que, além das amostras envelhecidas a 750°C e 850°C, foram quantificadas as frações de fases das amostras envelhecidas a 800°C, que teve como objetivo obter resultados da fração de σ que foram utilizados no cálculo da energia de ativação (Q_σ).

4.2.9. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca SHIMADZU modelo Super Scan SSX-550, com resolução de 3,5nm e capacidade de ampliação de até 100.000x. É importante relatar neste momento que este MEV foi utilizado para gerar micrografias por meio do detector de elétrons secundários (*secondary electrons* – SE) e realizar as microanálises a partir da espectroscopia de raios X por energia dispersiva (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* – EDS). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais (LABCM) do DEMAT/CEFET-MG Campus I.

Para gerar as imagens de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons* – BSE) utilizou-se um MEV da marca HITACHI modelo TM3000 do laboratório do Departamento de Engenharia de Transportes (DET) do CEFET-MG Campus I.

O propósito da realização desta técnica foi analisar a morfologia das fases primárias e das fases deletérias presentes na microestrutura da liga em estudo. Além disso, analisar, de forma semi-quantitativa, a estimativa de teores das fases

presentes por meio do EDS acoplado ao MEV, com o intuito de distinguir as fases intermetálicas que se precipitaram na devido aos TTs.

4.2.10. Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) foi realizada no LABCM do DEMAT/CEFET-MG Campus I utilizando-se um difratômetro de raios X modelo XRD-7000 da marca SHIMADZU. Os parâmetros utilizados durante as análises foram: variação de ângulo (2θ) de 30° a 100° ao passo de 0,02, utilizando a radiação de Cu, velocidade de $1^\circ/\text{min}$, voltagem de 40kV e corrente de 30mA. O *software* acoplado ao equipamento gerou o difratograma e a identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação com as cartas de referência do *Joint Committee of Powder Diffraction Standards* (JCPDS): austenita (Fe- γ) JCPDS 33-0397, ferrita (Fe- α) JCPDS 06-0696, fase σ JCPDS 05-0707, fase χ , JCPDS 06-0674 e nitretos de Cr do tipo Cr_2N JCPDS 79-2159. A finalidade da realização desta técnica foi identificar as fases presentes na microestrutura do material após os TTs.

4.2.11. Energia de ativação da fase σ

O estudo da cinética de precipitação da fase σ (energia de ativação de σ) foi realizada a partir das medidas experimentais das frações de σ calculadas pela estereologia quantitativa (atacadas com o Beraha modificado) e dos percentuais máximos de σ simulados pelo Themo-Calc[®], considerando as amostras submetidas aos tratamentos térmicos a 750°C , 800°C e 850°C . Para isto, foi-se necessário realizar uma simulação matemática baseada na equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), mais conhecida como equação de Avrami, que descreve como a extensão da transformação de uma fase em condições isotérmicas de um dado material ocorre em função do tempo e da temperatura.

Dessa forma, para o cálculo da energia de ativação de σ (Q_σ), inicialmente foi-se necessário calcular os parâmetros n e o k da equação de Avrami, apresentada na Equação 3, a partir de uma simulação matemática realizada no *software* Origin® 9.

$$y = 1 - e^{-kt^n} \quad (3)$$

Onde o y é a fração relativa da fase σ precipitada ($0 < y < 1$) após um tratamento isotérmico por um período de tempo t , n é o expoente de Avrami e k é uma dependência da constante de velocidade de Arrhenius com a temperatura definida pela Equação 4.

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-Q_\sigma}{RT}\right)} \quad (4)$$

Onde A é o fator de frequência, Q_σ é a energia de ativação para a formação da fase σ , R é a constante universal dos gases ($8,31 \frac{J}{mol.K}$) e T é a temperatura em Kelvin.

É importante ressaltar que, para os cálculos, foram tomados os valores dos percentuais máximos de σ para as temperaturas de 750°C, 800°C e 850°C exibidos na Tabela 6, por serem as frações de σ previstas em condições de equilíbrio. Portanto, sabendo-se que as simulações termodinâmicas realizadas pelo Thermo-Calc® levam em conta o equilíbrio termodinâmico entre as fases e que, os valores calculados são os valores máximos possíveis para σ , devido ao *software* considerar tempos longos o suficiente para as fases cheguem ao equilíbrio termodinâmico, considerou-se que, em cada condição de TT, os percentuais máximos de σ (obtidos pela simulação do Thermo-Calc®) para cada temperatura de TT fosse igual a 1 (100%).

A partir disso, foram calculados, os valores das frações relativas de sigma (y), pela Equação 3, para cada uma das condições de TT em que as amostras foram submetidas.

Feito isso, foram realizadas as simulações matemáticas pelo *software* Origin® 9, onde foram calculados os valores dos parâmetros k e n para cada uma das temperaturas de TT.

Sabe-se que resultados de medidas isotérmicas podem ser analisados multiplicando-se o logaritmo natural (\ln) nos dois lados da Equação 4, ou seja:

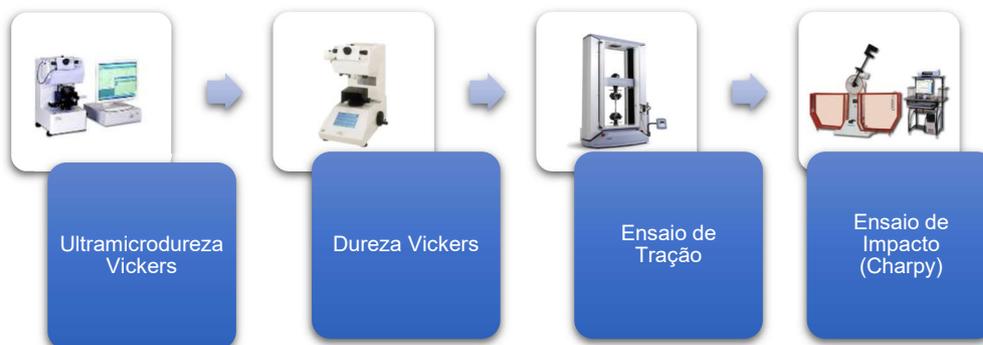
$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{Q\sigma}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (5)$$

E, finalmente, foi realizada uma regressão linear para as três temperaturas (750°C, 800°C e 850°C) de envelhecimento e, então, a energia de ativação de σ (Q_σ) pôde ser calculada a partir da função do 1º grau (Equação 5) de $\ln k$ em função de $\frac{1}{T}$.

4.2.12. Caracterização mecânica

A caracterização mecânica das amostras estudadas foi realizada conforme o procedimento mostrado no fluxograma da Figura 34.

Figura 34 – Fluxograma do processo de caracterização mecânica realizado no presente trabalho.



Fonte: Próprio autor

4.2.12.1. Ultramicrodureza Vickers (Penetração instrumentada)

O ensaio de ultramicrodureza Vickers (penetração instrumentada) foi realizado no Laboratório de Metalografia do DEMAT/CEFET-MG Campus I utilizando-se um ultramicrodurômetro modelo DUH-211S da marca SHIMADZU.

O propósito da realização deste ensaio foi medir a dureza das fases α , γ e de σ em cada uma das condições de TT e, dessa forma, avaliar a influência dos TTs na dureza destas.

Foram realizadas 5 medições em cada fase (α , γ e σ) e em cada uma das condições das amostras. Como parâmetros durante a indentação utilizou-se uma carga de 0,005kgf (50mN) e um tempo de aplicação de 5s. Para que a microestrutura se tornasse visível para a aplicação da carga e sua indentação fosse identificada em cada fase especificamente, foram utilizadas as amostras atacadas com o reativo Beraha modificado.

4.2.12.2. Dureza Vickers

O ensaio de dureza Vickers foi realizado no Laboratório de Metalografia do DEMAT/CEFET-MG Campus I utilizando-se um microdurômetro modelo HMV-2T E da marca SHIMADZU.

O objetivo da realização deste ensaio foi avaliar a influência das transformações de fases na dureza do material. Para este fim, foram realizadas 10 medições na superfície da amostra solubilizada a 1050°C e em cada uma das condições das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C. Foram utilizados como parâmetros durante a indentação uma carga de 0,5kgf (4,903N) com um tempo de aplicação de 15s.

É importante mencionar que foi utilizada uma carga que produzia uma impressão com uma área que abrangesse diversas fases, representando assim a dureza global (dureza Vickers) da amostra. Todos os resultados foram expressos pela média aritmética e o desvio padrão dos valores obtidos.

4.2.12.3. Tração

O ensaio de tração foi realizado no laboratório de ensaios mecânicos do Centro de Pesquisa da APERAM *South America* localizado em Timóteo-MG. Os CPs foram submetidos ao ensaio de tração uniaxial na direção longitudinal em relação à DL, utilizando-se um equipamento de tração da marca INSTRON, modelo 2663-821, equipado com célula de carga de 15ton e com um vídeo extensômetro infravermelho. A velocidade de deslocamento do cabeçote ($\dot{\Delta L} = L_0 \cdot \dot{\epsilon}$) utilizada foi de 1mm/min até o deslocamento de 2mm, e a partir de 2mm de deslocamento a taxa migrou, para 9mm/min até o rompimento do CP. O objetivo da realização do ensaio foi avaliar a influência das transformações de fases, nos parâmetros resistência mecânica (limite de escoamento (σ_e) e limite de resistência à tração (LRT)) e de ductilidade (deformação uniforme (ϵ_u) e deformação total (ϵ_t)) gerados a partir do ensaio de tração.

4.2.12.4. Impacto Charpy-V

Os ensaios de impacto Charpy-V também foram realizados no laboratório de ensaios mecânicos do Centro de Pesquisa da APERAM *South America*. Os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente, utilizando um equipamento da marca Otto Wolpert WerkE GmbH, modelo PW 30/15. O objetivo do ensaio foi avaliar a tenacidade ao impacto sob a influência das transformações de fase ocorridas nos envelhecimentos a 750°C e a 850°C. A posição adotada para a usinagem do entalhe foi paralela a direção de laminação (DL), por se tratar da disposição mais frágil do material. Com o entalhe feito nesta direção, há uma probabilidade do valor de energia absorvida ser inferior (condição crítica), comparativamente ao entalhe perpendicular à DL, pois, nessa disposição, o efeito de amortecimento da propagação da trinca promovido pela γ é minimizado (MARTINS, 2017).

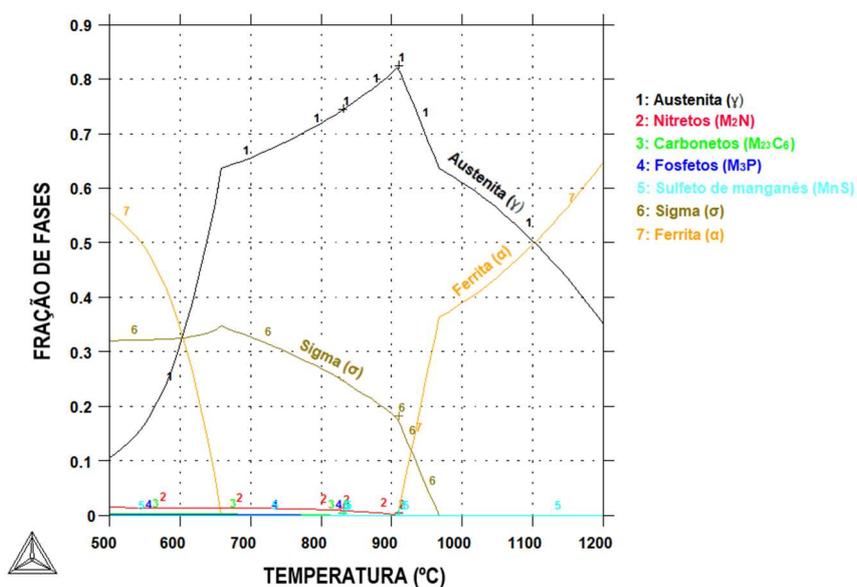
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente será apresentada, na seção 5.1, a simulação termodinâmica realizada pelo *software* Thermo-Calc®. Posteriormente, na seção 5.2, serão apresentados os resultados e discussões referentes às técnicas de caracterização utilizadas no presente estudo, mencionadas no capítulo anterior. Em seguida, na seção 5.3, será apresentado o cálculo da energia de ativação (Q_σ) da fase σ . E, finalmente, na seção 5.4, serão feitas considerações sobre os resultados dos ensaios mecânicos. Os resultados serão discutidos conforme forem sendo apresentados ao longo das seções.

5.1. Simulação termodinâmica

A simulação do diagrama de fases no equilíbrio (*property diagram*), com base na CQ fornecida pela APERAM South America (Tabela 4), foi realizada no *software* Thermo-Calc® e serviu para auxiliar na previsão quantitativa das fases presentes em condições de equilíbrio conforme apresentado na Figura 35.

Figura 35 – Simulação termodinâmica realizada a partir do *software* Thermo-Calc® do material estudado no presente trabalho.



Fonte: Thermo-Calc®, 2016 (Adaptado)

Com base no diagrama apresentado na Figura 35, pode-se notar que a fase χ não foi prevista em condições de equilíbrio, indicando que χ é uma fase metaestável e que foi transformada em outra fase com o progresso do envelhecimento, conforme observado por outros autores (SANTOS; MAGNABOSCO, 2016). Observa-se ainda que, a fase σ é prevista para temperaturas abaixo de 970°C. Em paralelo à formação da fase σ , a simulação prevê a formação de carbonetos, nitretos, fosfetos e sulfetos com baixas frações no intervalo de temperatura entre 915°C e aproximadamente 500°C. Este resultado está em concordância com trabalhos anteriores de Santos e Magnabosco (2016), Viana (2014) e Magnabosco (2009).

É importante mencionar que, os resultados da simulação gerada pelo *software* Thermo-Calc® são previsões termodinâmicas e representam a fração das fases considerando a cinética de equilíbrio, onde são considerados tempos longos o suficiente para se obter o equilíbrio termodinâmico entre as fases (VIANA, 2014).

Assim sendo, de acordo com Magnabosco (2001), o diagrama gerado pelo *software* pode ajudar na previsão quantitativa das fases existentes em condições de equilíbrio, embora seja necessária a caracterização microestrutural detalhada. Sendo assim, a simulação termodinâmica é uma ferramenta suplementar à caracterização microestrutural detalhada do material e não exclui a necessidade desta.

Na Tabela 6 é apresentado um resumo das principais informações obtidas a partir da Figura 35.

Tabela 6 – Resumo dos percentuais máximos das principais fases obtidos pelo diagrama de fases em equilíbrio do AID UNS S31803 simulado no *software* Thermo-Calc®.

Fase	Temperatura (°C)	Percentual máximo possível na simulação
Austenita (γ)	750	68,4%
Ferrita (α)	750	0,0%
Sigma (σ)	750	30,0%
Outras	750	1,6%
Austenita (γ)	800	70,8%
Ferrita (α)	800	0,0%
Sigma (σ)	800	26,3%
Outras	800	2,9%
Austenita (γ)	850	76,3%
Ferrita (α)	850	0,0%
Sigma (σ)	850	23,0%
Outras	850	0,7%
Austenita (γ)	1050	56,4%
Ferrita (α)	1050	43,6%
Sigma (σ)	1050	0,0%
Outras	1050	0,0%

Fonte: Próprio autor

A partir da Tabela 6, nota-se que o percentual de σ é 0,0% para a temperatura de 1050°C, na qual o material foi solubilizado, indicando que esta foi dissolvida a partir do TT de solubilização, considerando-se a cinética de equilíbrio entre as fases. Além disso, observa-se que o percentual de α é 0,0% nas temperaturas em que o material foi submetido ao TT de envelhecimento (750°C, 800°C e 850°C), indicando que, em condições de equilíbrio termodinâmico, onde são considerados tempos longos o suficiente para se obter o equilíbrio entre as fases, a α foi totalmente consumida pela fase σ .

5.2. Caracterização Microestrutural

Para a caracterização microestrutural, visando identificar as fases presentes na microestrutura do material a partir das diferentes condições de TT,

foram realizadas quantificações de fases, análises microestruturais por meio das técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (BSE-SE-EDS) e difração de raios X (DRX), conforme serão vistas nesta seção.

5.2.1. Quantificação de fases

5.2.1.1 Ferritoscópico

As amostras tiveram os percentuais volumétricos de α determinados a partir das medições magnéticas realizadas com auxílio do ferritoscópico. Os resultados obtidos (média aritmética e desvio padrão) pelo ensaio estão descritos na Tabela 7.

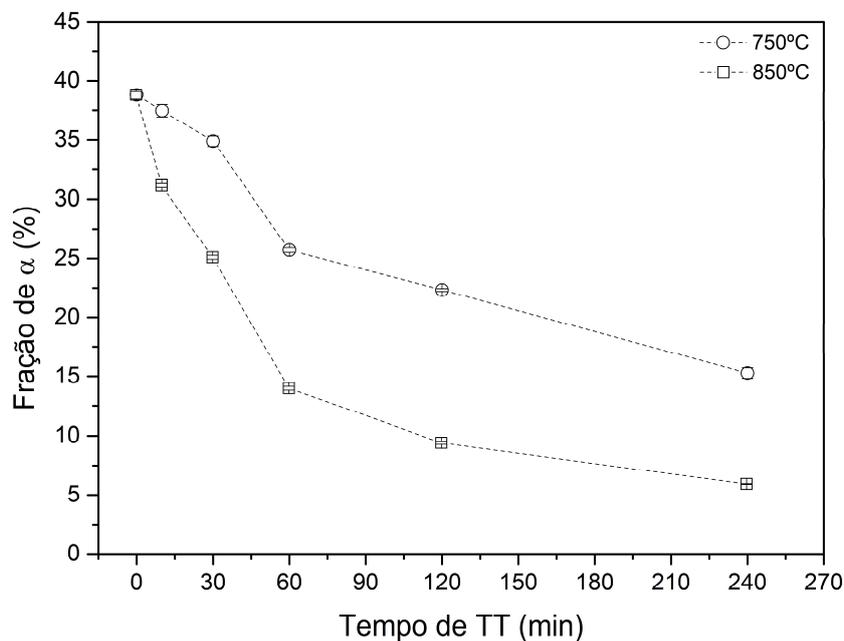
Tabela 7 – Resultados da fração de α obtidos pelo ferritoscópico

Condição	Fração média de α (%)	Desvio Padrão (%)
Solubilizada a 1050°C	38,8	0,4
TT a 850°C por 10min	31,1	0,2
TT a 850°C por 30min	25,1	0,2
TT a 850°C por 1h	13,9	0,2
TT a 850°C por 2h	9,4	0,1
TT a 850°C por 4h	5,9	0,0
TT a 750°C por 10min	37,5	0,5
TT a 750°C por 30min	34,9	0,4
TT a 750°C por 1h	25,7	0,2
TT a 750°C por 2h	22,3	0,1
TT a 750°C por 4h	15,3	0,4

Fonte: Próprio autor

O gráfico descrito pela Figura 36 foi plotado utilizando os resultados da Tabela 7, tendo como ponto de partida o material solubilizado, onde virtualmente não havia nenhuma fase deletéria, ou seja, teoricamente estavam presentes somente as fases primárias (α e γ).

Figura 36 – Fração de α em função do tempo de TT de envelhecimento medida pelo ferritoscópio.



Fonte: Próprio autor

A partir da Figura 36, nota-se que a fração de α está intimamente relacionada com o tempo de exposição do material ao TT de envelhecimento, estando de acordo com Hsieh e Wu (2012), Escriba et al. (2009), Pohl e Storz (2004) e Magnabosco (2001).

Além disso, sabe-se que o consumo da α está intimamente relacionada com a formação da fase σ em decorrência da decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) vista na seção 3.1.6.2. Além do mais, percebe-se que ocorre um maior consumo da α em função do tempo no TT a 850°C quando comparado ao TT a 750°C. Dessa maneira, conclui-se que a cinética de formação da fase σ é mais acelerada no TT a 850°C comparativamente ao TT a 750°C em decorrência do maior consumo de α , estando de acordo com Magnabosco (2009) e Santos e Magnabosco (2016).

5.2.1.2 Estereologia quantitativa

Após analisar as 20 fotomicrografias (aumento de 400x) das amostras atacadas pelo reativo Beraha modificado, obteve-se a fração da fase σ e de α por meio da técnica de estereologia quantitativa utilizando o *software* ImageJ[®]. De posse destes dados, e desprezando a presença de outras fases além da α , γ e σ , foi calculada a fração volumétrica da austenita ($\% \gamma$) por diferença. Na Tabela 8 são apresentadas as médias das frações volumétricas de α , γ e σ presentes na microestrutura do material envelhecido a 750°C, 800°C e 850°C juntamente com seus respectivos desvios padrões.

Tabela 8 – Média das frações volumétricas da α , γ e σ e seus respectivos desvios padrões calculadas a partir da técnica de estereologia quantitativa.

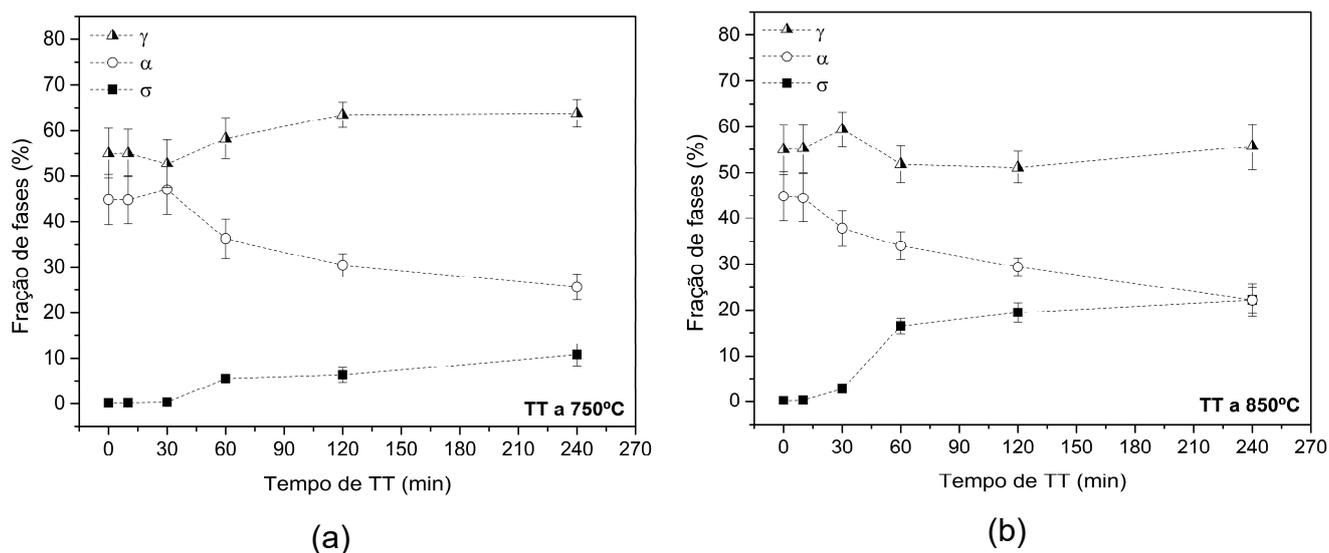
Condição	$\% \alpha$	Desvio Padrão ($\% \alpha$)	$\% \gamma$	Desvio Padrão ($\% \gamma$)	$\% \sigma$	Desvio ($\% \sigma$)
Solubilizada a 1050°C	45	5	55	5	0	0
750°C por 10min	45	5	55	5	0	0
750°C por 30min	47	5	53	5	0	0
750°C por 1h	36	4	58	4	6	1
750°C por 2h	31	3	63	3	6	2
750°C por 4h	25	3	64	3	11	2
800°C por 10min	51	4	49	4	0	0
800°C por 1h	30	3	61	3	9	1
800°C por 2h	21	1	65	2	14	1
800°C por 4h	18	1	66	2	16	2
850°C por 10min	45	5	55	5	0	0
850°C por 30min	38	4	59	4	3	0
850°C por 1h	33	3	51	4	16	2
850°C por 2h	29	2	51	3	20	2
850°C por 4h	22	3	56	5	22	3

Fonte: Próprio autor

Na Figura 37 (a) e (b) são apresentados os gráficos com as frações volumétricas de α , γ e σ em função do tempo de TT de envelhecimento a 750°C e a 850°C respectivamente. Os gráficos foram plotados utilizando os resultados da Tabela 8, tomando como ponto de partida o material solubilizado (0min de TT de envelhecimento) onde pode-se considerar que, virtualmente, não havia

nenhuma fase deletéria. Vale ressaltar que, a amostra solubilizada possui uma microestrutura bifásica composta praticamente de α ($45\% \pm 5\%$) e γ ($55\% \pm 5\%$).

Figura 37 – Frações de α , γ e σ em função do tempo de TT a (a) 750°C e (b) 850°C, calculadas pela técnica de estereologia quantitativa.



Fonte: Próprio autor

Verificando-se a Figura 37 (a) e (b) e a Tabela 8, pode-se concluir que ocorreram alguns mecanismos e fenômenos durante as transformações de fases sucedidas no decorrer dos TTs realizados a 750°C e a 850°C. Todas as informações sobre as condições dos TTs, variações das frações de α , γ e σ , as hipóteses dos mecanismos/fenômenos ocorridos, comentários e discussões foram agrupadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Resumo das informações sobre os fenômenos ocorridos durante as transformações de fases sucedidas nos TTs realizados a 750°C e a 850°C.

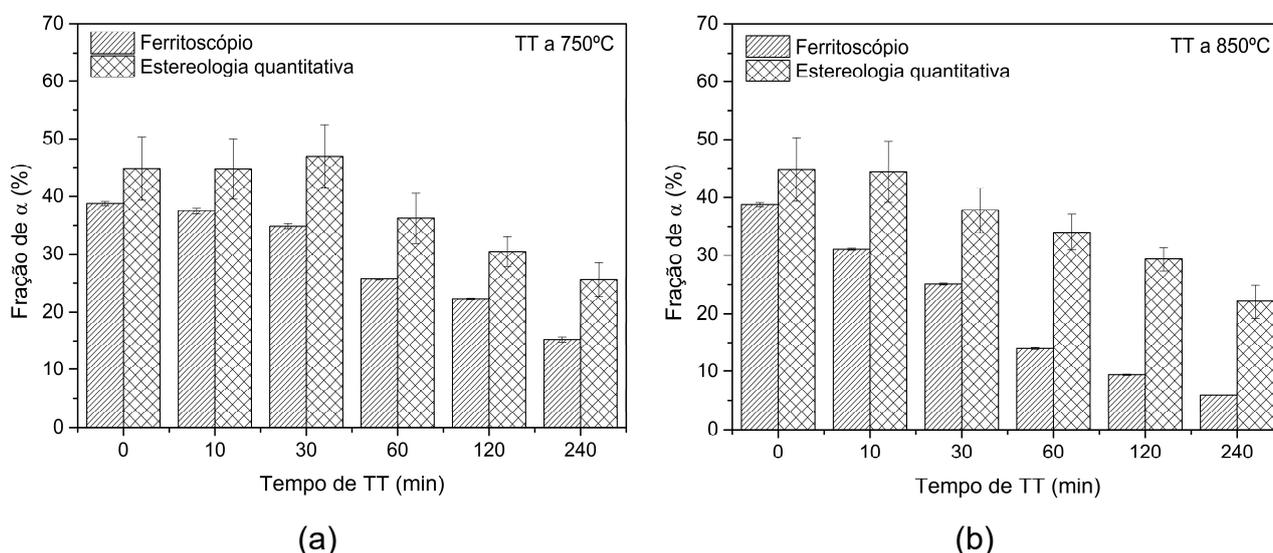
Condição de TT	Intervalo de tempo	Variação nas frações de fases (α , γ e σ)	Hipóteses dos Mecanismos/ Fenômenos	Comentários e discussões
Envelhecimento a 750°C	0min-10min	-	1) Fase σ em período de incubação.	-
	10min-30min	$\downarrow \alpha$ ($45 \pm 5\%$ para $47 \pm 5\%$) $\uparrow \gamma$ ($55 \pm 5\%$ para $53 \pm 5\%$) σ (não observada)	1) Fase σ em período de incubação. 2) Reequilíbrio entre a α e a γ (SANTOS, 2013).	<ul style="list-style-type: none"> O período de incubação de σ é dependente da temperatura (SANTOS, 2013). Determinadas frações de α e γ necessitam ser alcançados para que se suceda o início de formação da fase σ (SANTOS, 2013).
	30min-60min	$\downarrow \downarrow \alpha$ ($47 \pm 5\%$ para $36 \pm 4\%$) $\uparrow \gamma$ ($53 \pm 5\%$ para $58 \pm 4\%$) $\uparrow \uparrow \sigma$ ($0 \pm 0\%$ para $6 \pm 1\%$)	1) Fim do período de incubação de σ . 2) Formação de σ : a) Decomposição eutetóide da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (SANTOS, 2013). b) Precipitação da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) com posterior transformação da α_2 em γ_2 ($\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$) (SANTOS, 2013).	<ul style="list-style-type: none"> O empobrecimento em Cr e Mo da α em função da precipitação da fase σ, pode ter provocado uma instabilidade termodinâmica em parte da α_2 e, em consequência disso, acarretando sua transformação em γ_2, provocando assim o aumento na fração da γ (SANTOS, 2013). Frações de α e γ ao final do reequilíbrio (final do tempo de incubação de σ) ($\alpha = 47 \pm 5\%$ e $\gamma = 53 \pm 5\%$). Tempo de incubação de σ é de aproximadamente 30min. Tempo de incubação de σ é mais longo devido a menor facilidade de difusão de Cr e Mo em consequência das temperaturas mais baixas (SANTOS, 2013).
	60min-120min	$\downarrow \alpha$ ($36 \pm 4\%$ para $31 \pm 3\%$) $\uparrow \gamma$ ($58 \pm 4\%$ para $63 \pm 3\%$) Manutenção de σ	1) Decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (SANTOS, 2013). 2) Precipitação da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) com posterior transformação da α_2 em γ_2 ($\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$) (SANTOS, 2013).	<ul style="list-style-type: none"> Devido ao aumento da fração da γ, deve-se se considerar as duas hipóteses.
	120min-240min	$\downarrow \alpha$ ($31 \pm 3\%$ para $25 \pm 5\%$) $\uparrow \gamma$ ($63 \pm 3\%$ para $64 \pm 3\%$) $\uparrow \uparrow \sigma$ ($6 \pm 2\%$ para $11 \pm 2\%$)	1) Precipitação a partir da α gerando α_2 ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) que, em seguida, se transformou em γ_2 ($\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$) (SANTOS, 2013). 2) Decomposição eutetóide da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (SANTOS, 2013).	<ul style="list-style-type: none"> Em consequência do aumento da fração da γ, deve-se se considerar as duas hipóteses.
Envelhecimento a 850°C	0min-10min	-	1) Fase σ em período de incubação.	<ul style="list-style-type: none"> Determinadas frações de α e γ necessitam ser alcançados para que se suceda o início de formação da fase σ.
	10min-30min	$\downarrow \downarrow \alpha$ ($45 \pm 5\%$ para $38 \pm 4\%$) $\uparrow \gamma$ ($55 \pm 5\%$ para $59 \pm 4\%$) $\uparrow \sigma$ ($0 \pm 0\%$ para $3 \pm 1\%$)	1) Fim do período de incubação de σ . 2) Reequilíbrio entre a α e a γ (SANTOS, 2013). 3) Decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (SANTOS, 2013). 4) Precipitação da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013). 5) Transformação de parte da α_2 em γ_2 ($\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$) (SANTOS, 2013).	<ul style="list-style-type: none"> Frações de α e γ ao final do reequilíbrio ($\alpha = 45 \pm 5\%$ e $\gamma = 55 \pm 5\%$). Obs: valores comparáveis aos encontrados para os TTs realizados a 750°C. Tempo de incubação de σ é de aproximadamente 10min. Tempo de incubação de σ é mais curto devido a maior facilidade de difusão de Cr e Mo em razão das temperaturas mais altas (SANTOS, 2013).
	30min-60min	$\downarrow \alpha$ ($38 \pm 4\%$ para $33 \pm 3\%$) $\downarrow \gamma$ ($59 \pm 4\%$ para $51 \pm 4\%$) $\uparrow \uparrow \sigma$ ($3 \pm 1\%$ para $16 \pm 2\%$)	1) Precipitação da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013). 2) $\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (ROMANA, 2009).	<ul style="list-style-type: none"> Ocorreu um decréscimo considerável da γ, portanto, possivelmente houve precipitação de σ a partir da γ (ROMANA, 2009).
	60min-120min	$\downarrow \alpha$ ($33 \pm 3\%$ para $29 \pm 2\%$) Manutenção de γ $\uparrow \sigma$ ($16 \pm 2\%$ para $20 \pm 2\%$)	1) Precipitação de σ a partir da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013).	<ul style="list-style-type: none"> Como não houve aumento da γ neste intervalo, exclui-se a hipótese da decomposição eutetóide da α e da precipitação da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) seguida da transformação de α_2 em γ_2.
	120min-240min	$\downarrow \alpha$ ($29 \pm 2\%$ para $22 \pm 3\%$) $\uparrow \gamma$ ($51 \pm 3\%$ para $56 \pm 5\%$) $\uparrow \sigma$ ($20 \pm 2\%$ para $22 \pm 3\%$)	1) Decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (SANTOS, 2013). 2) Precipitação da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) com posterior transformação da α_2 em γ_2 ($\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$) (SANTOS, 2013).	<ul style="list-style-type: none"> Em razão do aumento da fração da γ, deve-se se considerar as duas hipóteses.

Fonte: Próprio autor

5.2.1.3 Comparação entre as técnicas de quantificação

Após expressos os resultados das duas técnicas de quantificação de fases (estereologia quantitativa e ferritoscopia) foram plotados dois gráficos com o objetivo de comparar e discutir os resultados entre as duas técnicas, conforme mostrado na Figura 38 (a) e (b).

Figura 38 – Gráfico comparativo entre a fração de α , quantificada por estereologia quantitativa e pela ferritoscopia, em função do tempo de TT de envelhecimento: (a) TT a 750°C e (b) TT a 850°C.



Fonte: Próprio autor

A partir dos gráficos, observa-se claramente que as frações volumétricas de α medidas pela técnica de ferritoscopia são menores do que as medidas pela estereologia quantitativa (ImageJ[®]), estando de acordo com trabalhos anteriores de Escriba (2009), Giraldo (2001) e Camerini et al. (2017). Esta diferença, que chega a ser de até 20,10% para 60min (1h) de TT a 850°C, pode ser explicada em virtude de as duas técnicas utilizarem princípios distintos de detecção e medição de fases.

Por outro lado, observa-se que, as duas técnicas de quantificação de fases indicam a mesma tendência exibida pela fração de α em função dos tempos de TT de envelhecimento a 750°C e a 850°C.

Sabe-se que o ImageJ® calcula a fração de fases diferenciando-se as cores entre elas, enquanto o ferritoscópio baseia-se no princípio da indução magnética para detectar a α (ferromagnética) e, portanto, a fração desta fase é proporcional ao campo magnético gerado na amostra. Assim sendo, de acordo com Escriba et al. (2009), as medições realizadas pelo ferritoscópio são fortemente influenciadas pela textura cristalográfica do material presentes em chapas laminadas. Já a técnica de estereologia quantitativa pode ser aplicada a qualquer tipo de microestrutura e são independentes de orientações preferenciais. Sendo assim, as frações de α determinadas pela estereologia quantitativa são mais confiáveis.

Além disso, de acordo com Camerini et al. (2017), o problema das medições realizadas com o ferritoscópio é devido aos padrões de calibração serem compostos por diversas ligas, subdimensionando assim a fração de α em aços bifásicos, do tipo duplex. Portanto, para obter resultados confiáveis, ainda de acordo com Camineri et al. (2017), seria necessário, realizar a calibração do equipamento utilizando-se padrões específicos, fabricados com o mesmo material e pelo mesmo processo de fabricação ao invés dos padrões de calibração convencionais fornecidos pelos fabricantes do ferritoscópio.

5.2.2 Microscopia óptica

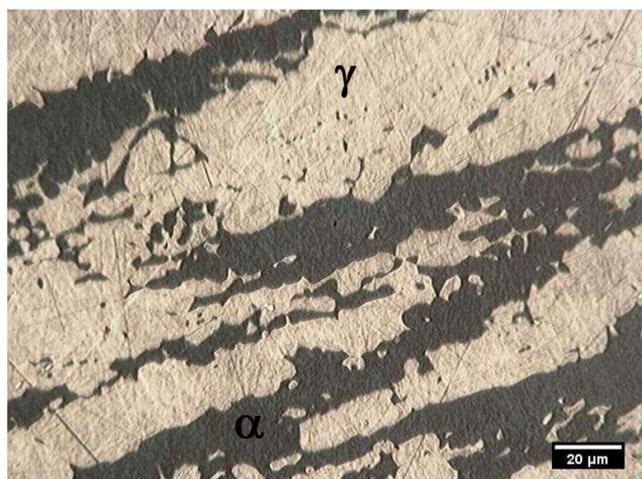
Após o procedimento padrão da preparação metalográfica descrita na seção 4.2.6, foram obtidas as micrografias com aumento de 400x, evidenciando a superfície de laminação (representada pelo plano LT – Figura 32), da amostra solubilizada e das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C atacadas com os reativos Beraha modificado, KOH 10% e Marble, evidenciando principalmente as diferenças microestruturais (morfologia, tamanho de grão) entre as amostras.

Primeiramente, será apresentada a micrografia da amostra solubilizada (Figura 39) e, posteriormente, os resultados serão comparados por pares,

mantendo-se constante o tempo de TT e variando-se as temperaturas de envelhecimento (750°C e 850°C) (Figura 40 (a) e (b) a Figura 44(a) e (b)) a partir do ataque com o Beraha modificado e, finalmente, serão exibidas as fotomicrografias evidenciando a evolução da microestrutura em função do tempo de TT, mantendo-se fixa a temperatura de envelhecimento a partir dos ataques com os reativos KOH 10% (Figura 45 (a) a (f) e Figura 46 (a) a (f) e Marble (Figura 47(a) a (f)).

Figura 39 – Fotomicrografia da amostra solubilizada a 1050°C.

Ataque: Beraha modificado.

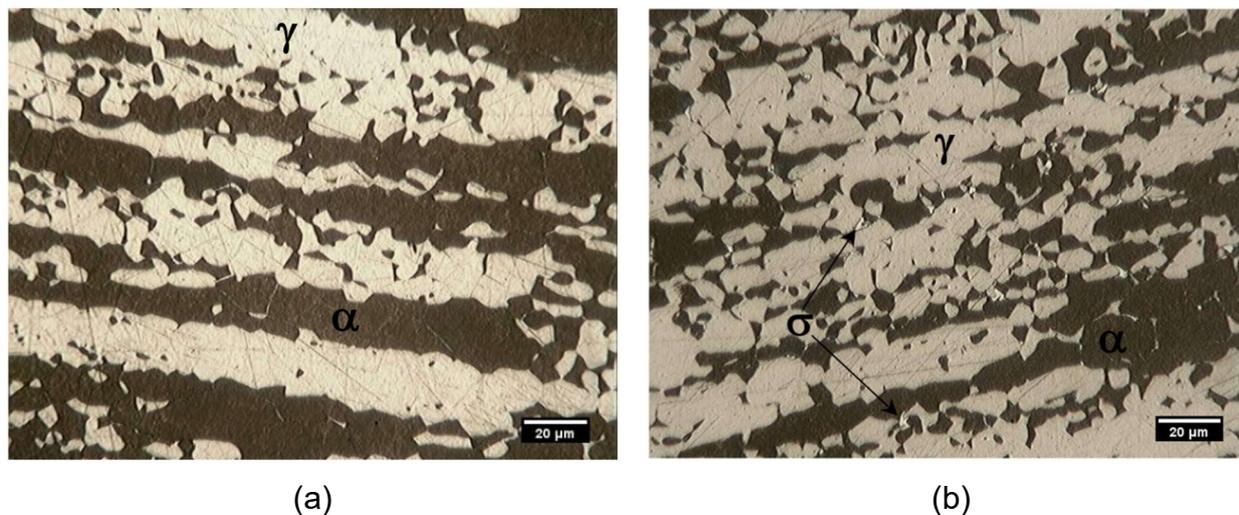


Fonte: Próprio autor

A partir da Figura 39, percebe-se que a microestrutura se apresenta praticamente livre de precipitações, contendo apenas α e γ . Trata-se de uma microestrutura característica dos AIDs, sendo composta por uma matriz ferrítica com ilhas de γ , cujas fases estão alongadas na direção de laminação. O ataque revelou os contornos de fases da α e da γ , onde a fase mais escura é a α e a fase mais clara a γ , conforme constatado nos trabalhos de Santos e Barbosa (2017), Magnabosco (2009) e Santos e Magnabosco (2016).

As frações da α ($45\% \pm 5\%$) e da γ são similares ($55\% \pm 5\%$), de acordo com os resultados das quantificações de fases realizadas pela técnica de estereologia quantitativa mostrada na Tabela 8.

Figura 40 – Fotomicrografias das amostras submetidas aos TTs por 10min
(a) T=750°C; (b) T=850°C. Ataque: Beraha modificado.



Fonte: Próprio autor

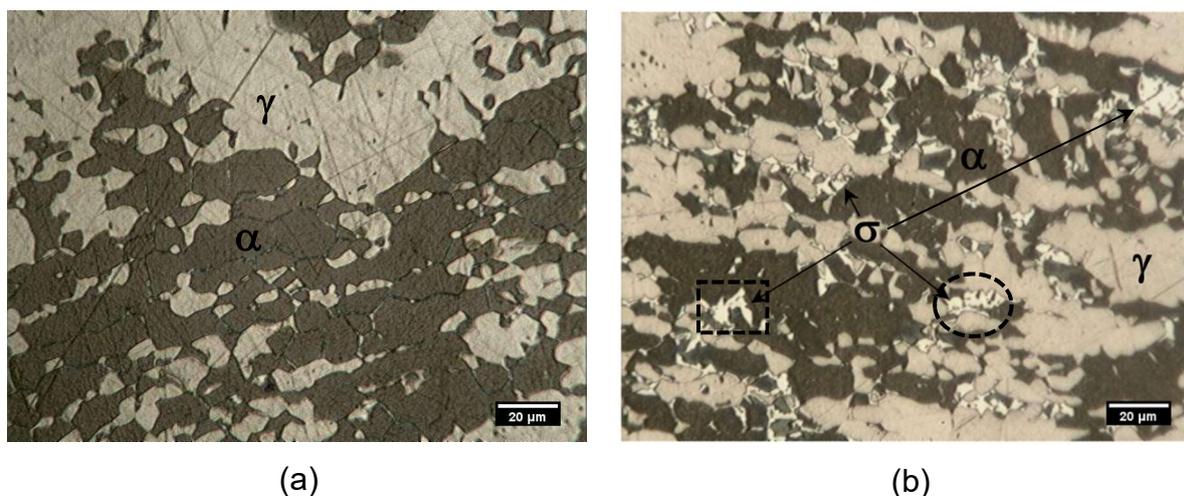
As informações sobre as microestruturas exibidas na Figura 40 a Figura 44 (a) e (b), juntamente com os resultados da Tabela 8 e da Tabela 9, foram agrupadas e, em seguida, discutidas, conforme mostradas na Tabela 10 a Tabela 18.

Tabela 10 – Principais informações sobre as transformações de fases, observadas a partir das micrografias geradas pelo MO, ocorridas durante os TTs de envelhecimento a 750°C e a 850°C por 10min.

Condição de TT	Hipóteses dos Mecanismos/Fenômenos	Morfologias de σ	Sítios preferenciais de precipitação de σ	Comentários e discussões	Indicação especial
TT a 750°C por 10min	1) Fase σ em período de incubação (SANTOS, 2013). 2) Reequilíbrio entre a α e a γ (SANTOS, 2013).	-	-	<ul style="list-style-type: none"> • Não é observada a presença de nenhuma outra fase a não ser a α e a γ (ROMANA, 2009). • As frações de α e da γ são similares aos da amostra solubilizada. • Cinética de formação da fase σ é mais lenta no TT a 750°C do que no TT a 850°C (SANTOS; MAGNABOSCO, 2016). 	α (fase escura) e γ (fase clara) Figura 40 (a).
TT a 850°C por 10min	1) Fim do período de incubação de σ (SANTOS, 2013). 2) Reequilíbrio entre a α e a γ (SANTOS, 2013). 3) Decomposição eutetóide da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (SANTOS, 2013). 4) Precipitação da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013).	Difícil de descrever devido ao estado incipiente de precipitação.	Contornos de fase α/γ (Inter α/γ).	<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de incubação de σ está entre 0min e 10min. • Nota-se a presença em baixas frações da fase σ na microestrutura do material, mesmo que em estado incipiente. • Cinética de formação da fase σ é mais acelerada no TT a 850°C do que o TT a 750°C (SANTOS; MAGNABOSCO, 2016). 	α (fase escura), γ (fase clara) e σ (setas indicativas) Figura 40 (b)

Fonte: Próprio autor

Figura 41 – Fotomicrografias das amostras submetidas aos TTs por 30min
(a) T=750°C; (b) T=850°C. Ataque: Beraha modificado.



Fonte: Próprio autor

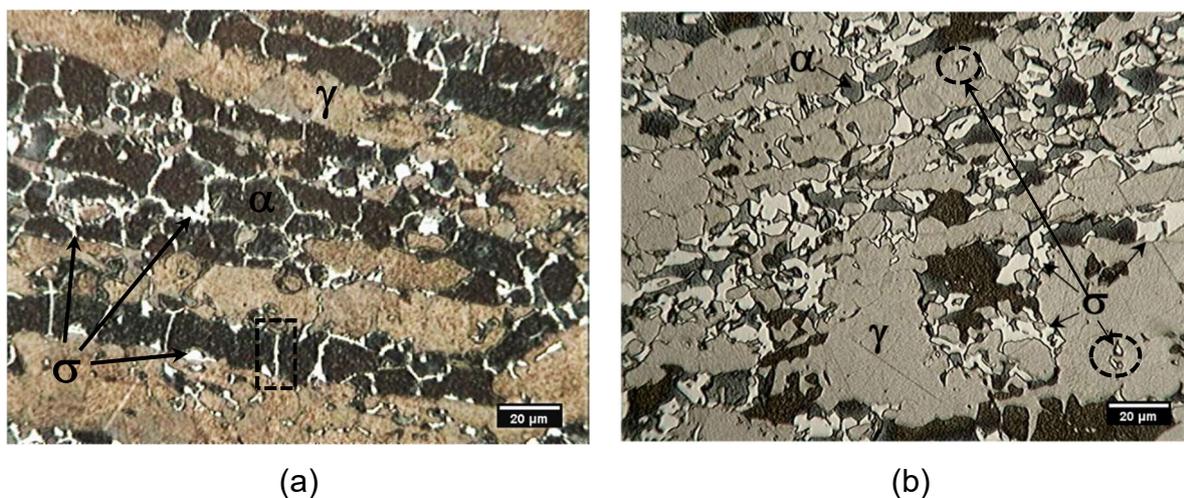
Tabela 11 – Principais informações sobre as transformações de fases, observadas a partir das micrografias geradas pelo MO, ocorridas durante os TTs de envelhecimento a 750°C e a 850°C por 30min.

Condição de TT	Hipóteses dos Mecanismos/Fenômenos	Morfologias de σ	Sítios preferenciais de precipitação de σ	Comentários e discussões	Indicação especial
TT a 750°C por 30min	1) Fase σ em período de incubação (SANTOS, 2013). 2) Reequilíbrio entre α e γ (SANTOS, 2013).	-	-	<ul style="list-style-type: none"> • Observa-se uma microestrutura praticamente bifásica, contendo apenas α e γ. • As frações de α e da γ ainda são similares aos da amostra solubilizada (ROMANA, 2009). • Nota-se claramente que a cinética de formação da fase σ é menos acelerada na temperatura de 750°C do que o TT a 850°C (SANTOS; MAGNABOSCO, 2016). • Frações de α e γ ao final do reequilíbrio ($\alpha = 47 \pm 5\%$ e $\gamma = 53 \pm 5\%$). 	α (fase escura) e γ (fase clara) Figura 41 (a)
TT a 850°C por 30min	1) Decomposição eutetóide divorciada da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (SANTOS, 2013) 2) Decomposição eutetóide lamelar da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (SANTOS, 2013) 3) Precipitação descontínua da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013)	Morfologia maciça e morfologia descontínua.	Contornos de fase α/γ (Inter α/γ) e Intra- α .	<ul style="list-style-type: none"> • Com apenas 30min de TT já é possível identificar uma quantidade razoável de fase σ na microestrutura do material. • Nota-se que a fração de σ teve um acréscimo representativo, em relação à amostra solubilizada e à envelhecida a 850°C por 10min, onde as frações de σ se mantiveram praticamente constantes. • Tempo de incubação de σ está entre 10min e 30min (SANTOS, 2013). • A evolução da precipitação de σ é mais acelerada para o TT realizado a 850°C do que para o TT realizado a 750°C (SANTOS; MAGNABOSCO, 2016). 	α (fase escura), γ (fase clara), σ com morfologia maciça (retângulo tracejado) e σ com morfologia descontínua (círculo tracejado) Figura 41 (b).

Fonte: Próprio autor

Figura 42 – Fotomicrografias das amostras submetidas aos TTs por 60min

(a) T=750°C; (b) T=850°C. Ataque: Beraha modificado.



Fonte: Próprio autor

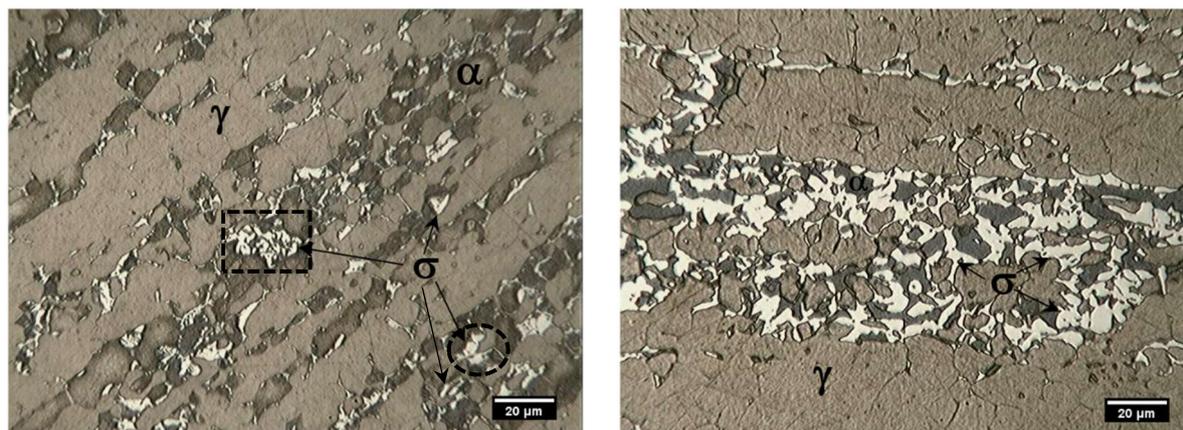
Tabela 12 – Principais informações sobre as transformações de fases, observadas a partir das micrografias geradas pelo MO, ocorridas durante os TTs de envelhecimento a 750°C e a 850°C por 60min.

Condição de TT	Hipóteses dos Mecanismos/ Fenômenos	Morfologias de σ	Sítios preferenciais de precipitação de σ	Comentários e discussões	Indicação especial
TT a 750°C por 60min	<ol style="list-style-type: none"> 1) Fim do período de incubação de σ 2) Decomposição eutetóide lamelar da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (SANTOS, 2013). 3) Precipitação descontínua da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013). 	Observa-se, majoritariamente, σ com morfologia descontínua (tipo coral ou <i>coral like</i>)	Contornos de grão α/α , nos contornos de fase α/γ (Inter α/γ) e Intra- α .	<ul style="list-style-type: none"> • A nucleação de σ ocorreu entre 30min e 60min, ou seja, o tempo de incubação de σ está neste intervalo, bem próximo dos 40min previsto por Santos (2013). • σ se precipita principalmente nos CG α/α ocorrendo também nos CF α/γ com posterior crescimento para o interior da α. • Nota-se fases com morfologias afiladas (retângulo tracejado), possivelmente a fase χ e σ com morfologias afiladas, provavelmente oriundas da fase χ, (LIU et al., 2015; ESCRIBA et al., 2009). 	α (fase escura), γ (fase clara), σ (setas indicativas) e, possivelmente, χ (retângulo tracejado). Figura 42 (a).
TT a 850°C por 60min	<ol style="list-style-type: none"> 1) Precipitação contínua da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013). 2) ($\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (ROMANA, 2009). 	Observa-se, predominantemente, σ com morfologia contínua (maciça ou compacta)	Contornos de fase α/γ (Inter α/γ), Intra- α e no interior da γ .	<ul style="list-style-type: none"> • Percebe-se σ se apresenta com a morfologia mais maciça no TT a 850°C comparada com a amostra envelhecida a 750°C (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). • Temperaturas de envelhecimento mais elevadas resultam em σ com morfologias mais maciças, devido à baixa taxa de nucleação e à alta taxa de difusão em temperaturas mais elevadas, fazendo com que menos núcleos de σ se formem e tenham crescimento facilitado (SANTOS, 2013). • Observa-se a precipitação de σ no interior da γ conforme previsto por Romana (2009). 	α (fase escura), γ (fase clara), σ (setas indicativas) e σ se precipitando a partir da γ (círculos tracejados) Figura 42 (b).

Fonte: Próprio autor

Figura 43 – Fotomicrografias das amostras submetidas ao TT por 120min

(a) T=750°C; (b) T=850°C. Ataque: Beraha modificado.



(a)

(b)

Fonte: Próprio autor

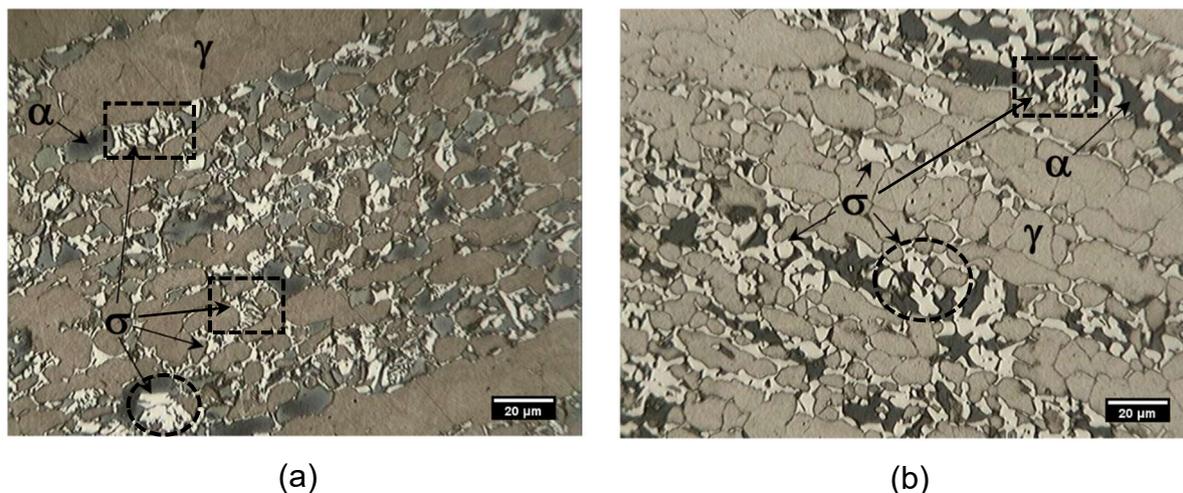
Tabela 13 – Principais informações sobre as transformações de fases, observadas a partir das micrografias geradas pelo MO, ocorridas durante os TTs de envelhecimento a 750°C e a 850°C por 120min.

Condição de TT	Hipóteses dos Mecanismos/Fenômenos	Morfologias de σ	Sítios preferenciais de precipitação de σ	Comentários e discussões	Indicação especial
TT a 750°C por 120min	1) Precipitação descontínua da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013). 2) Decomposição eutetóide lamelar da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). (SANTOS, 2013). 3) Precipitação contínua da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013).	Observa-se σ com morfologias descontínuas (tipo coral ou <i>coral like</i>) e contínuas (maciça ou compacta).	Contornos de fase α/γ (Inter α/γ), nos contornos de grão α/α e Intra- α .	<ul style="list-style-type: none"> Nessa condição observa-se claramente os dois tipos de morfologia de σ presentes na microestrutura do material. 	α (fase escura), γ (fase clara), σ (setas indicativas) com morfologia maciça (círculo tracejado) e morfologia descontínua (retângulo tracejado) Figura 43 (a).
TT a 850°C por 120min	1) Precipitação contínua da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013)	Observa-se, predominantemente, σ com morfologia contínua (maciça ou compacta)	Contornos de fase α/γ (Inter α/γ), no interior da γ e Intra- α .	<ul style="list-style-type: none"> Percebe-se que a fase σ se apresenta de forma mais maciça (contínua) para a amostra envelhecida a 850°C do que quando comparada a amostra submetida ao TT a 750°C durante o mesmo tempo de TT (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). 	α (fase escura), γ (fase clara) e σ (setas indicativas) Figura 43 (b).

Fonte: Próprio autor

Figura 44 – Fotomicrografias das amostras submetidas ao TT por 240min

(a) T=750°C; (b) T=850°C. Ataque: Beraha modificado.



Fonte: Próprio autor

Tabela 14 – Principais informações sobre as transformações de fases, observadas a partir das micrografias geradas pelo MO, ocorridas durante os TTs de envelhecimento a 750°C e a 850°C por 240min.

Condição de TT	Hipóteses dos Mecanismos/ Fenômenos	Morfologias de σ	Sítios preferenciais de precipitação de σ	Comentários e discussões	Indicação especial
TT a 750°C por 240min	1) Precipitação descontínua a partir da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013). 2) Precipitação contínua da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013).	Nota-se σ com morfologias descontínuas (tipo coral ou <i>coral like</i>) e contínuas (maciça ou compacta).	Contornos de fase α/γ (Inter α/γ), Contornos de grão α/α e Intra- α .	<ul style="list-style-type: none"> Nessa condição observa-se também os dois tipos de morfologia de σ presentes na microestrutura do material. 	α (fase escura), γ (fase clara), σ (setas indicativas) com morfologia maciça (círculo tracejado) e morfologia descontínua (retângulo tracejado) Figura 44 (a).
TT a 850°C por 240min	1) Decomposição eutetóide divorciada da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (SANTOS, 2013) 2) Decomposição eutetóide lamelar da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) (SANTOS, 2013) 3) Precipitação descontínua da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) (SANTOS, 2013)	Observa-se, prevalentemente, σ com morfologia contínua (maciça ou compacta). Percebe-se também σ com morfologia descontínua (tipo coral ou <i>coral like</i>).	Contornos de fase α/γ (Inter α/γ), Contornos de grão α/α e Intra- α .	<ul style="list-style-type: none"> Comparando as temperaturas de envelhecimento, percebe-se que a fase σ se apresenta com a morfologia mais maciça na temperatura de 850°C do que quando comparada com a amostra envelhecida a 750°C durante o mesmo tempo de TT (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007). Percebe-se que as lamelas de σ são mais espessas no TT realizado a 850°C em comparação às lamelas de σ geradas pelo TT a 750°C. Isto ocorre provavelmente devido à maior facilidade de difusão em altas temperaturas favorecendo o crescimento das lamelas de σ (SANTOS, 2013). 	α (fase escura), γ (fase clara) e σ (setas indicativas) com morfologia maciça (círculo tracejado) e morfologia descontínua (retângulo tracejado) Figura 44 (b).

Fonte: Próprio autor

Conforme mencionado anteriormente, nas fotomicrografias representadas pela Figura 45 e Figura 46 (a) a (f), são mostradas, a partir da amostra solubilizada, as evoluções das fases em função do tempo de TT, fixando-se a temperatura do TT de envelhecimento para o reativo KOH 10%.

A partir da Figura 45 e da Figura 46 (a) a (f), percebe-se claramente uma evolução na precipitação de σ . É possível notar que, o ataque eletrolítico com o reativo KOH 10% revela as fases intermetálicas em tempos mais curtos (30min para o TT a 750°C e 10min para o TT a 850°C) comparado com o ataque com Beraha modificado (1h para o TT a 750°C e 30min para o TT a 850°C). Além disso, o KOH 10% revela a fase σ com maiores frações, quando comparado ao Beraha modificado e o Marble (conforme será visto em seguida). Isto ocorre pois, segundo Santos e Barbosa (2017), o ataque eletrolítico com o KOH 10% dissolve as fases intermetálicas provocando um ataque seletivo, criando um relevo entre a região atacada e a matriz, dificultando o ajuste de foco do MO, podendo levar a desvios na quantificação das fases, fazendo com que as frações volumétricas médias das fases intermetálicas aumentem e superestimem o valor real destas. Além disso, verifica-se também uma dificuldade em se identificar a morfologia da fase σ , principalmente para as micrografias que possuem morfologia descontínua de σ , como é o caso do TT a 750°C.

Na Figura 47 (a) a (f) é exibida, a partir da amostra solubilizada, a evolução da fase σ em função do tempo de TT, fixando-se a temperatura de envelhecimento na temperatura de 850°C, para o reativo Marble.

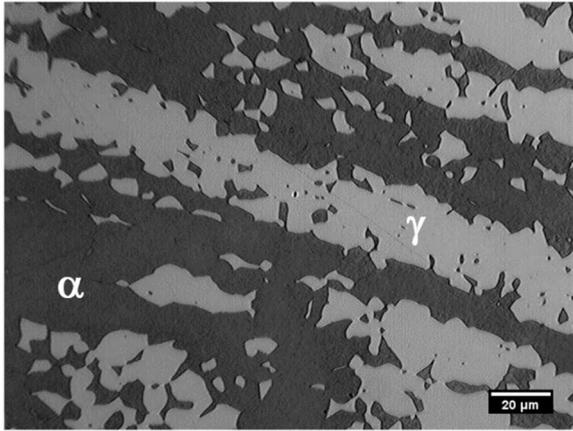
Com base na Figura 47 (a) a (f), percebe-se que as fases presentes na microestrutura do material (α , γ e σ) são facilmente identificadas, porém, o *software* ImageJ® apresentou dificuldades ao quantificar as fases primárias (α e γ) devido à falta de homogeneidade destas.

Do mesmo modo que o Beraha modificado, foi possível perceber que σ é formada preferencialmente nas interfaces α/γ , porém somente foi possível identificar σ em tempos mais longos (> 30min) de envelhecimento a 850°C.

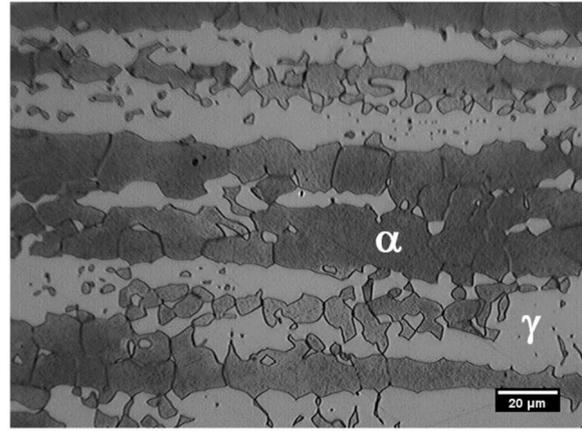
Dessa forma, o Marble não se apresentou ser um reativo tão eficiente quanto o Beraha modificado e o KOH 10% para identificação e quantificação de pequenas frações de fases intermetálicas precipitadas na microestrutura do AID em estudo.

Figura 45 – Fotomicrografias evidenciando a evolução das transformações de fases ocorridas nos TTs realizados a 750°C: (a) amostra solubilizada; (b) 10min; (c) 30min; (d) 60min; (e) 120min e (f) 240min.

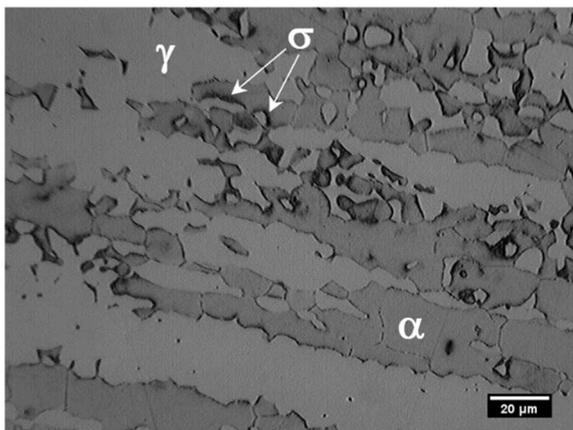
Ataque KOH 10%.



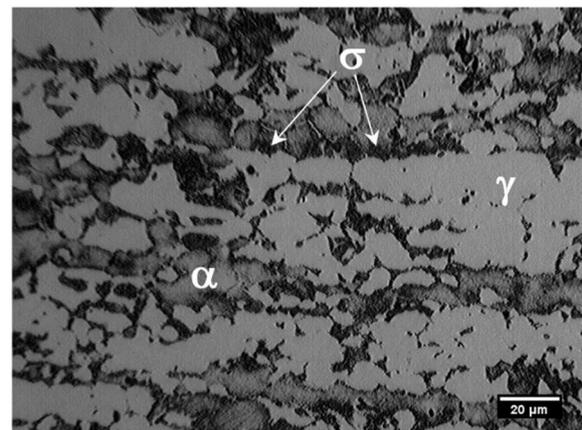
(a)



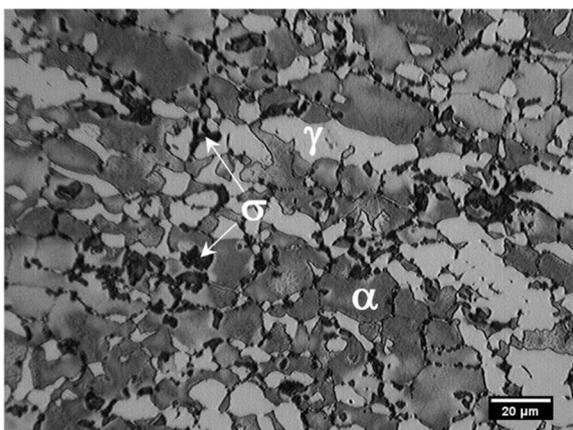
(b)



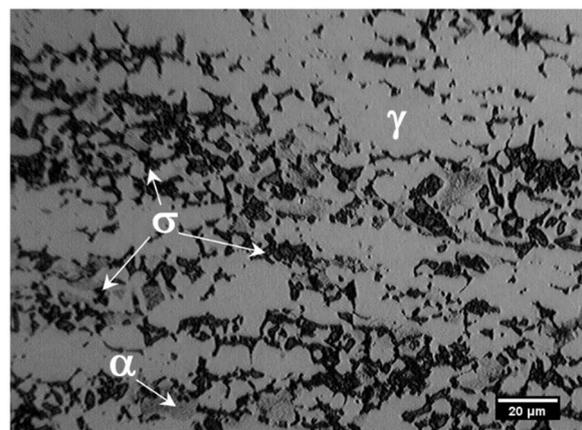
(c)



(d)



(e)

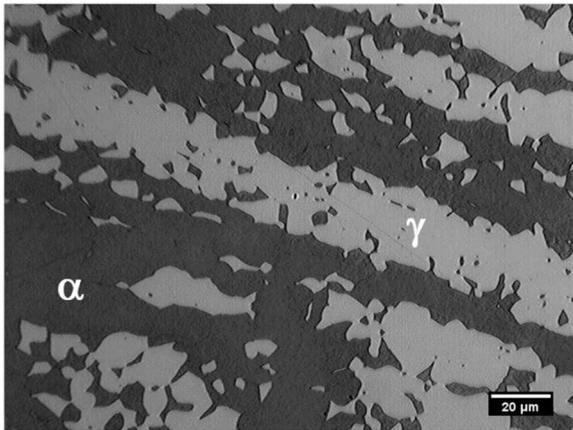


(f)

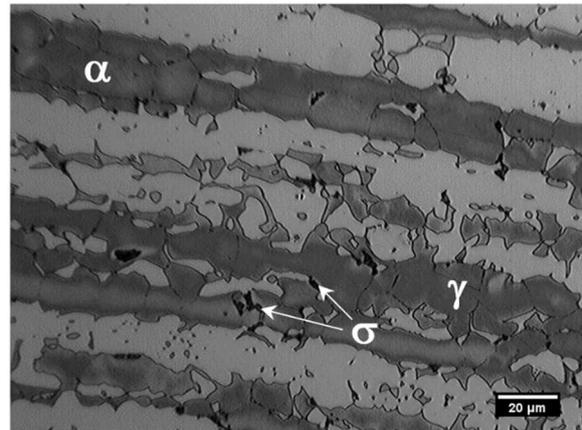
Fonte: Próprio autor

Figura 46 – Fotomicrografias evidenciando a evolução das transformações de fases ocorridas nos TTs realizados a 850°C: (a) amostra solubilizada; (b) 10min; (c) 30min; (d) 60min; (e) 120min e (f) 240min.

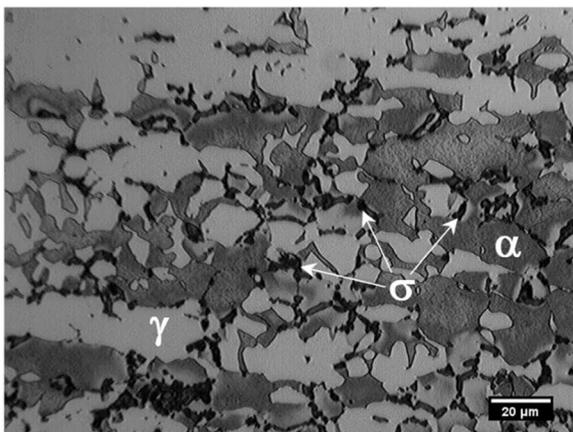
Ataque KOH 10%.



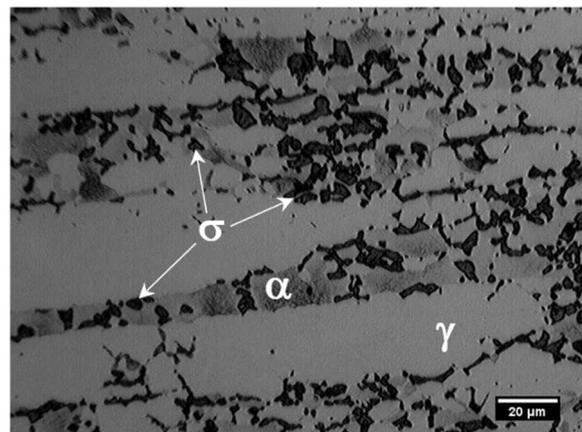
(a)



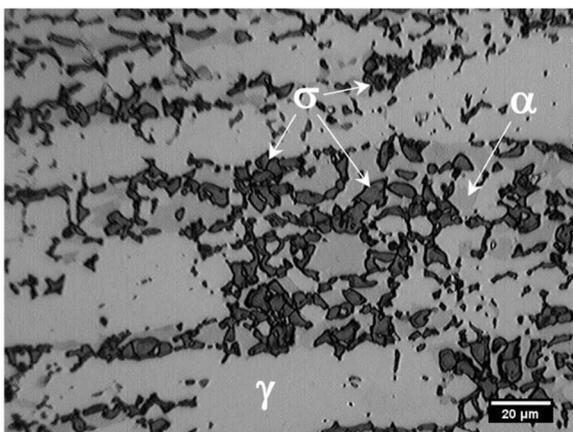
(b)



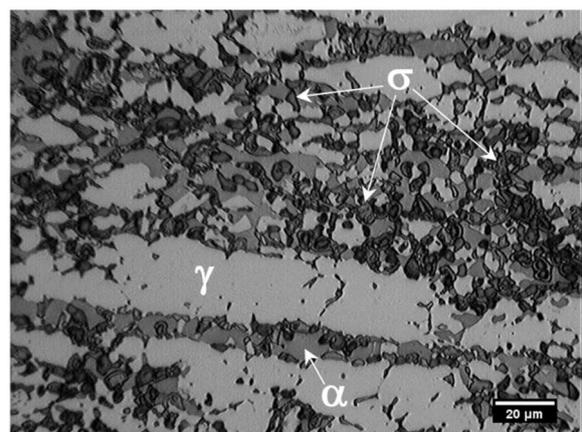
(c)



(d)



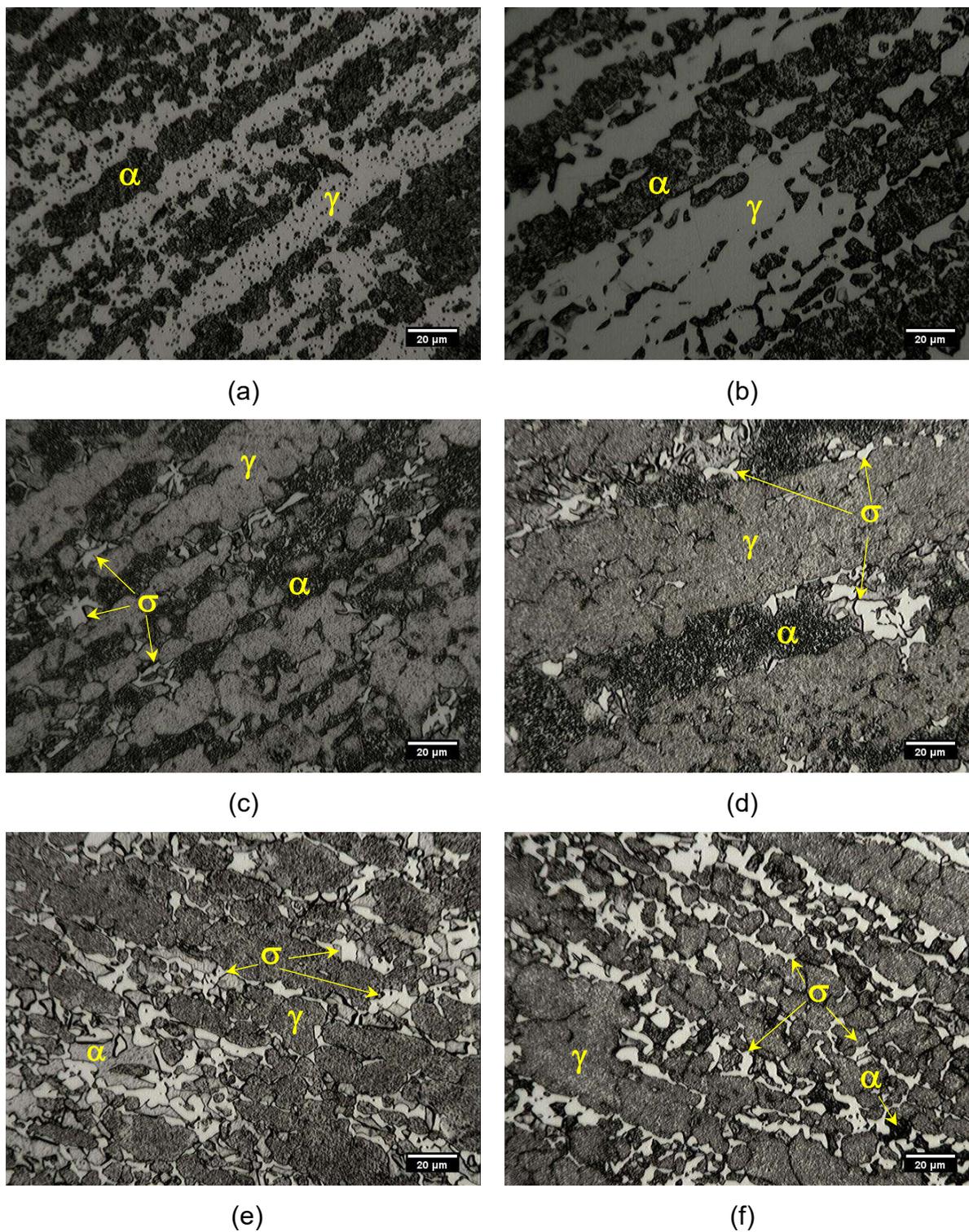
(e)



(f)

Fonte: Próprio autor

Figura 47 – Fotomicrografias evidenciando a evolução das transformações de fases ocorridas nos TTs realizados a 850°C: (a) amostra solubilizada; (b) 10min; (c) 30min; (d) 60min; (e) 120min e (f) 240min. Ataque: Marble.



Fonte: Próprio autor

Após os ataques realizados com os reativos Beraha modificado, KOH 10% e o Marble, tornou-se necessário criar uma tabela comparando as vantagens e desvantagens de cada um dos reativos utilizados para atacar o AID UNS S31803 utilizado no presente trabalho. Essas informações estão exibidas na Tabela 15.

Tabela 15 – Vantagens e desvantagens dos reativos utilizados nos ataques realizados no AID UNS S31803.

Reativo	Vantagens	Desvantagens
Beraha modificado	<ul style="list-style-type: none"> • A partir do resultado do ataque é possível diferenciar adequadamente a α, γ e as fases intermetálicas ($\sigma + \chi$). • Ataque gera excelente diferença de contraste entre fases. • Identificação e quantificação de fases, a partir do <i>software</i> ImageJ®, sem maiores problemas. <ul style="list-style-type: none"> • Mais recomendado para ataque das fases primárias e intermetálicas presentes nos AIDs, segundo a maioria das referências. • Facilidade em revelar a morfologia descontínua (tipo coral) de σ. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dificuldade de preparação. • Incerteza do tempo de ataque dependendo da condição dos tratamentos termomecânicos que o material foi submetido. • Necessidade de conhecimento prévio e habilidade do técnico (metalógrafo). <ul style="list-style-type: none"> • Não diferencia a fase σ da fase χ.
KOH 10%	<ul style="list-style-type: none"> • Ataca as fases intermetálicas de maneira seletiva. • A partir do resultado do ataque é possível diferenciar adequadamente a α, γ e as fases intermetálicas ($\sigma + \chi$). • Ataque gera boa diferença de contraste entre fases. • Identificação e quantificação de fases, a partir do <i>software</i> ImageJ®, sem maiores problemas. <ul style="list-style-type: none"> • Reativo de fácil preparação. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dissolução seletiva das fases intermetálicas, dificultado assim a análise por estereologia quantitativa, superestimando a fração destas fases. <ul style="list-style-type: none"> • Necessita de equipamento específico (ataque eletrolítico) para realização dos ataques. • Exige habilidade do técnico (metalógrafo) ao operar o equipamento. <ul style="list-style-type: none"> • Dificuldade em revelar a morfologia descontínua (tipo coral) de σ. • Não diferencia a fase σ da fase χ.
Marble	<ul style="list-style-type: none"> • A partir do resultado do ataque é possível diferenciar visualmente a α, γ e as fases intermetálicas ($\sigma + \chi$). • Mais indicado para análise ao MEV, pois provoca um ataque que promove um melhor contraste entre as fases. <ul style="list-style-type: none"> • Reativo de fácil preparação. • Não necessita de conhecimento prévio e habilidade do técnico (metalógrafo). 	<ul style="list-style-type: none"> • Fases primárias são reveladas com falta de homogeneidade/continuidade. • Dificuldade na identificação e quantificação das fases primárias (α e γ), a partir do <i>software</i> ImageJ®. <ul style="list-style-type: none"> • Subestima a fração das fases intermetálicas. • Não diferencia a fase σ da fase χ.

Fonte: Próprio autor

Segundo a Tabela 15, conclui-se que o reativo que gerou os melhores resultados (diferença de contraste entre fases, facilidade na quantificação das fases, facilidade ao diferenciar as diferentes morfologias de σ , mais utilizado na literatura e nas indústrias, não exige equipamento para realização do ataque, revela fases de forma homogêneas), ou seja, o mais eficiente para o ataque do

AID UNS S31803 foi o Beraha modificado. Devido a isto, o reativo foi selecionado para que as quantificações de fases fossem realizadas a partir dos resultados dos seus ataques, conforme mencionado sucintamente na seção 4.2.6.4.1a).

5.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nesta seção, serão apresentadas as fotomicrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) a partir dos detectores de elétrons secundários (*secondary electrons* - SE) e de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons* - BSE). Além disso, serão apresentadas as microanálises químicas pontuais (estimativa de teores) das fases (α , γ , σ) das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C obtidas através do EDS.

Serão exibidas as principais fotomicrografias das amostras para a investigação da evolução microestrutural permitindo assim, uma análise das possíveis mudanças na morfologia das fases estudadas, além das mudanças dos mecanismos de formação destas. É importante mencionar mais uma vez que, o plano de observação das amostras, a partir do MEV, foi a superfície de laminação, representado na seção 4.2.7 pelo plano LT.

Mantendo a mesma lógica dos resultados da microscopia óptica, primeiramente serão apresentadas as micrografias do MEV para a amostra solubilizada (Figura 48 (a) e (b)) e, em seguida, as fotomicrografias serão comparadas por pares, mantendo-se constante o tempo de TT e variando-se as temperaturas de envelhecimento (750°C e 850°C) (Figura 49 a Figura 53 (a), (b), (c) e (d)), com o objetivo de comparar a fração das fases intermetálicas, suas morfologias e o mecanismo de formação destas.

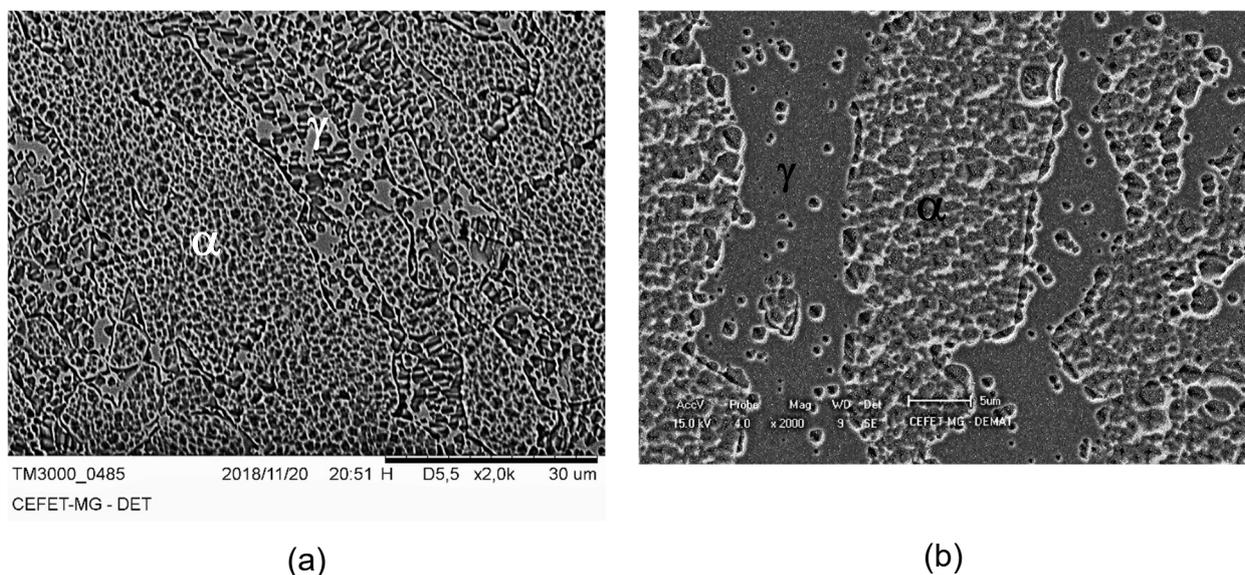
Na Figura 49 a Figura 53 (a) e (b) serão apresentadas as fotomicrografias obtidas pelos detectores de elétrons retroespalhados (BSE) e na Figura 49 a Figura 53 (c) e (d) serão exibidas as imagens geradas a partir do detector de elétrons secundários (SE) do MEV. É importante salientar que, as micrografias obtidas a partir do detector de elétrons retroespalhados e de elétrons secundários não foram realizadas na mesma área do material, pois foram obtidas a partir de diferentes microscópios, conforme mencionado na seção 4.2.9.

Além disso, foram realizadas microanálises semi-quantitativas pontuais por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (*Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy* - EDS) das fases presentes na microestrutura do material submetido às diferentes condições de TT. Os resultados das microanálises estão expressos na Tabela 16 a Tabela 21.

Figura 48 – Fotomicrografias da amostra solubilizada (1050°C por 30min).

(a) elétrons retroespalhados (BSE); (b) elétrons secundários (SE).

Ataque: Marble.



Fonte: Próprio autor

De acordo com a Figura 48 (a) e (b), nota-se que a microestrutura do material na condição solubilizada é característica dos AIDs, contendo apenas α e γ . Esta microestrutura é composta por uma matriz ferrítica e com ilhas de γ , cujas fases estão alongadas na direção de laminação.

As microanálises a partir do EDS foram realizadas para verificação da estimativa de teores da α e γ . Na Tabela 16 são apresentadas as informações sobre a estimativa de teores das fases presentes no material.

Tabela 16 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para a amostra solubilizada (1050°C por 30min).

Fase	Cr	Ni	Mo
α	25 \pm 7	8 \pm 2	5 \pm 1
γ	17 \pm 7	10 \pm 6	2 \pm 0

Fonte: Próprio autor

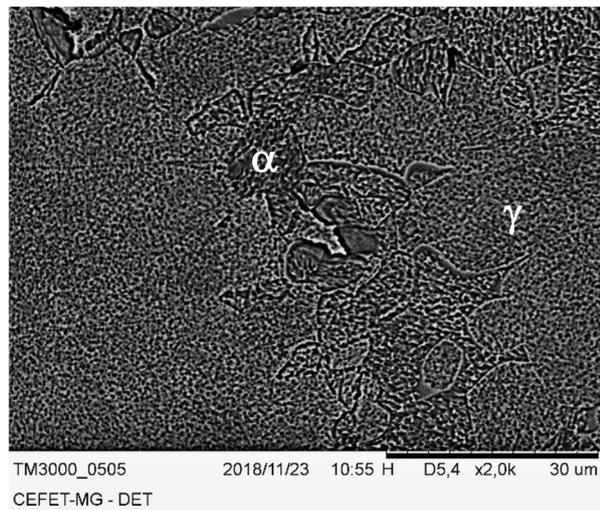
De acordo com os resultados das microanálises realizadas pelo EDS, percebe-se que a α contém maiores teores de Cr e Mo (elementos alfa-gêneos) e a γ é mais rica em Ni (elemento gama-gêneo). Estes valores da estimativa de teores das fases α e γ , para a amostra solubilizada, estão de acordo com trabalhos anteriores de Llorca-Isern et al. (2016), Escriba et al. (2009), Michalska e Sozańska (2006), Kashiwar et al. (2012) e Magnabosco (2001).

Com base na Figura 49 (a) e (c), percebe-se que a amostra submetida ao TT a 750°C por 10min possui uma microestrutura bifásica, contendo α e γ , não sendo observada a presença de nenhuma fase intermetálica.

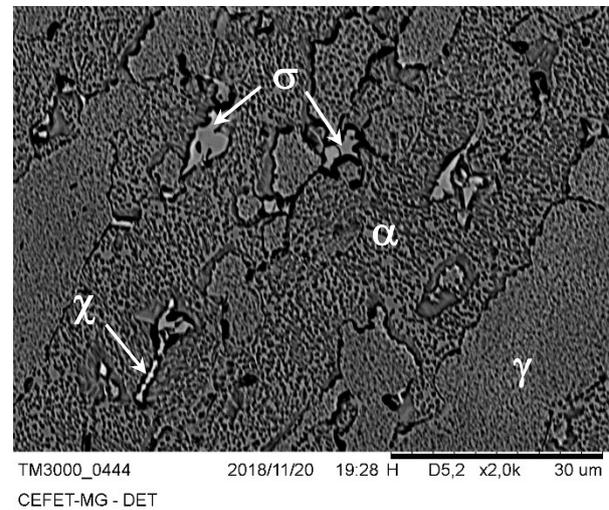
Por outro lado, a partir da Figura 49 (b) e (d) (TT a 850°C por 10min), nota-se a existência da fase σ e, supostamente, da fase χ (devido à diferença de contraste entre as fases mencionado na seção 3.1.6.5 e pelo tempo curto de TT). É possível observar ainda que, a fase σ se apresenta, mesmo que ainda incipiente, com uma morfologia constituída de partículas isoladas (contínuas ou maciças).

Portanto, verifica-se que a cinética de formação da fase σ é mais acelerada na temperatura de 850°C do que a 750°C, conforme observado por Santos e Magnabosco (2016). Além disso, nota-se que, conforme observado por Santos (2013), o tempo de incubação para precipitação de σ é menor em temperaturas mais altas devido à maior facilidade de difusão principalmente de Cr e Mo.

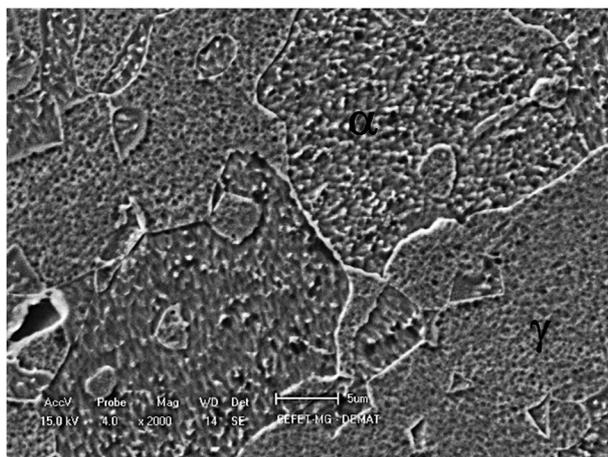
Figura 49 – Fotomicrografias das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 10min (a) TT a 750°C (BSE); (b) TT a 850°C (BSE); (c) TT a 750°C (SE); (d) TT a 850°C (SE). Ataque: Marble.



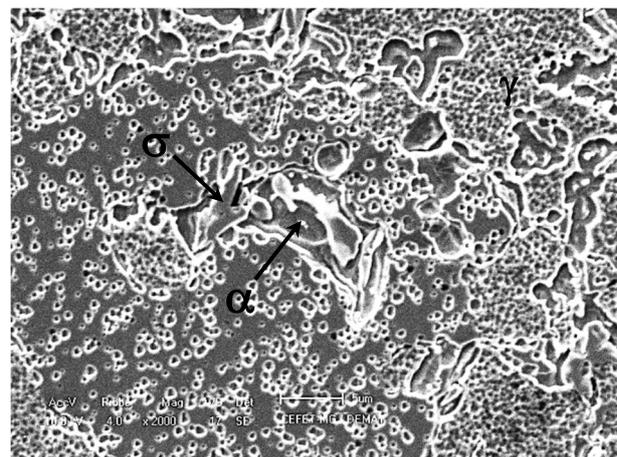
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Próprio autor

As microanálises químicas por meio do EDS foram realizadas nas amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 10min com o intuito de analisar, de forma semi-quantitativa, a estimativa de teores das fases e os resultados estão exibidos na Tabela 17.

Tabela 17 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 10min

Condição	Fase	Cr	Ni	Mo
TT a 750°C (10min)	α	26 \pm 1	7 \pm 3	3 \pm 0
TT a 750°C (10min)	γ	16 \pm 6	18 \pm 2	3 \pm 0
TT a 850°C (10min)	α	25 \pm 1	13 \pm 1	4 \pm 1
TT a 850°C (10min)	γ	23 \pm 5	9 \pm 1	4 \pm 0
TT a 850°C (10min)	σ	29 \pm 1	5 \pm 1	8 \pm 1

Fonte: Próprio autor

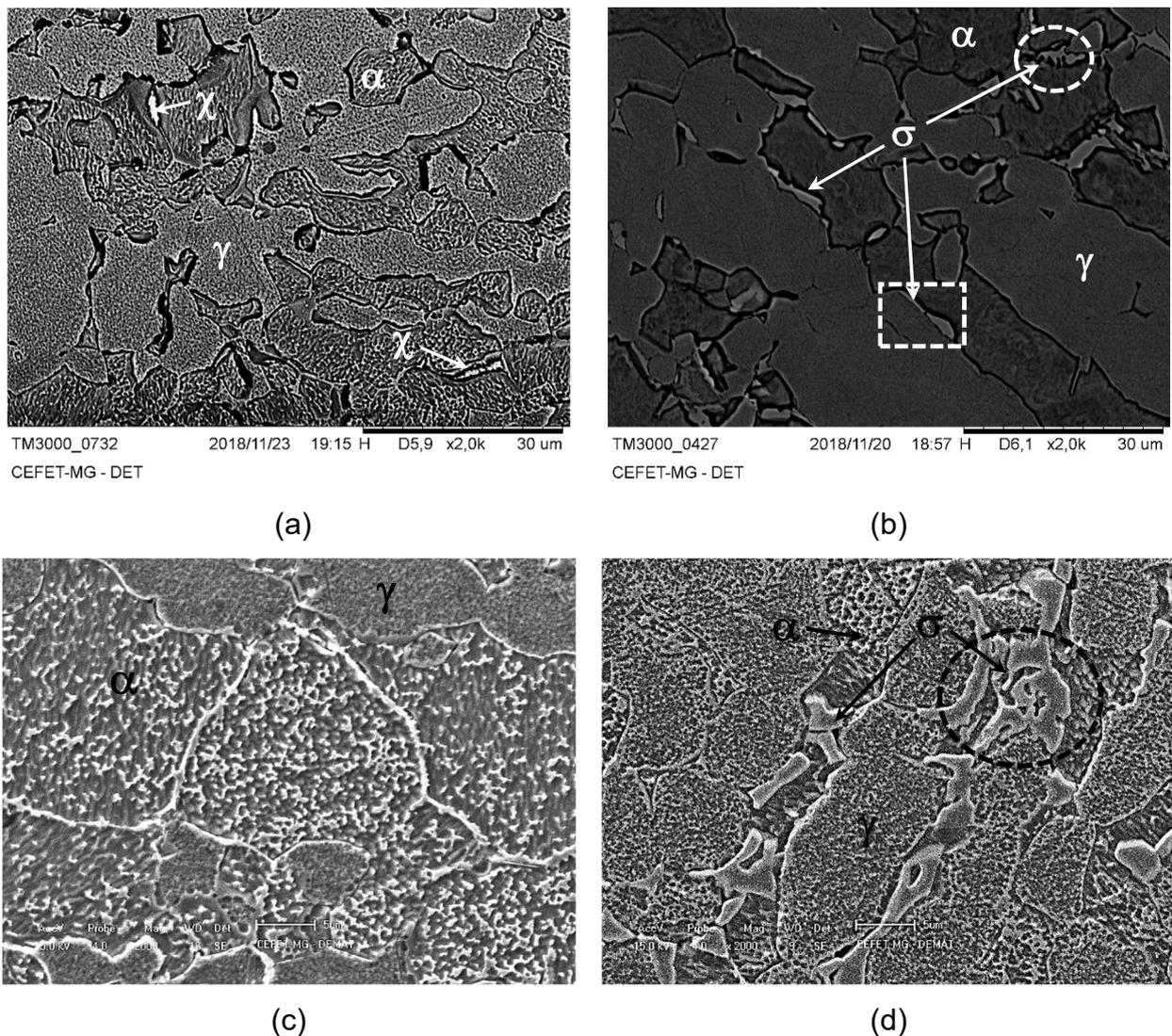
Segundo a Tabela 17, percebe-se que a α apresentou maiores teores de Cr e menores teores de Ni comparativamente à γ para a amostra envelhecida a 750°C por 10min, estando de acordo com Llorca-Isern et al. (2016), Escriba et al. (2009), Michalska e Sozańska (2006), Kashiwar et al. (2012) e Magnabosco (2001).

Para a amostra envelhecida a 850°C, percebe-se que a α , possui teores semelhantes de Cr e Mo e maior teor de Ni em relação à γ . Porém, deve-se ressaltar que a precisão apresentada por essa técnica é limitada. Uma hipótese para este resultado pode ser atribuída às pequenas distâncias entre dois pontos, que em decorrência disso, a análise pontual realizada pelo EDS em um ponto específico do material poderia ter se sobreposto ao analisado nas vizinhanças e, neste caso, provavelmente poderia ter sido da γ devido às semelhanças encontradas na estimativa de teores entre as duas fases. Outra hipótese para os baixos teores de Cr e Mo da α seria a possibilidade de as microanálises pontuais terem sido realizadas na α_2 (empobrecida de Cr e Mo) e, em decorrência disto, terem gerados resultados com baixos teores destes elementos. Nota-se também, a partir da Tabela 17, que a fase σ contém alto teor de Cr e Mo em relação à α e a γ , estando de acordo com Llorca-Isern et al. (2016), Escriba et al. (2009), Yang et al. (2015) e Liu et al. (2015).

De acordo com a Figura 49 (b), notou-se a presença de uma fase intermetálica mais clara do que a fase σ . Devido a este fato, pode-se afirmar que esta fase é mais rica em Cr e Mo (elementos com elevado peso atômico),

produzindo coloração mais clara nas imagens de elétrons retroespalhados. Portanto, possivelmente trata-se da fase χ , já que se apresentou mais clara e com morfologia característica da fase χ , conforme visto na seção 3.1.6.5. Contudo, devido às baixas frações em volume registradas para esta fase, microanálises químicas realizadas a partir do EDS não seriam precisas para a determinação da estimativa de teores desta fase já que poderiam ocorrer influências da matriz durante a quantificação.

Figura 50 – Fotomicrografias das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 30min (a) TT a 750°C (BSE); (b) TT a 850°C (BSE); (c) TT a 750°C (SE); (d) TT a 850°C (SE). Ataque: Marble.



Fonte: Próprio autor

Segundo a Figura 50 (a), constata-se que, para o envelhecimento a 750°C, além da α e γ , a presença de fases intermetálicas (claras), possivelmente a fase χ , representada pelas setas brancas. De acordo com Escriba et al. (2009), em razão da coloração mais clara de χ em relação à matriz, pode-se constatar que esta fase é mais rica em elementos com elevado peso atômico, tal como Cr e Mo, gerando assim uma coloração mais clara nas imagens geradas pelo detector de elétrons retroespalhados do MEV. Como esta fase se apresentou com uma coloração muito clara em relação às outras fases, e sua precipitação ocorreu em um curto tempo de TT, conforme discutido na seção 3.1.6.5, suspeitou-se tratar da fase χ . É importante mencionar aqui que, a partir da microscopia óptica, não foi possível identificar a fase χ , devido à dificuldade de se atacar de maneira seletiva esta fase a partir de ataques metalográficos convencionais.

Em contrapartida, com base na Figura 50 (c) e (d), observa-se que, para o TT realizado a 850°C por 30min, o início da precipitação da fase σ ocorre nos contornos de fase α/γ , conforme indicado pelo retângulo tracejado na Figura 50 (b), estando de acordo com Pohl e Storz (2004), Hsieh e Wu (2012) e Villanueva et al. (2006). Verifica-se, assim como no MO, que a maior parte de σ se apresenta na forma de grãos mais maciços indicados pelo retângulo tracejado na Figura 50 (b) e (d), porém há ainda pequenas frações de σ com a morfologia descontínua conforme realçado pelo círculo tracejado na Figura 50 (b) e (d). Portanto, bem como pelas morfologias apresentadas pela fase σ e também pelo acréscimo de γ e o decréscimo da fração de α , de acordo com os resultados da estereologia quantitativa exibidos na Tabela 8, pode-se concluir que as hipóteses dos mecanismos de formação de σ são as mesmas que aquelas apresentadas na Tabela 11 para a amostra submetida ao TT a 850°C por 30min. É importante destacar que, nesta condição de TT, não é mais observada a presença da provável fase χ , sinalizando que esta foi inteiramente consumida pela fase σ , conforme reportado por Liu et al. (2015) e Escriba et al. (2009).

Dessa forma, assim como observado pela microscopia óptica, torna-se ainda mais evidente que, conforme o aumento do tempo de TT, a evolução da precipitação de σ é mais lenta para o TT realizado a 750°C do que para o

envelhecimento realizado a 850°C, estando de acordo com o diagrama TTT (Figura 19) elaborado a partir de estudos de Santos e Magnabosco (2016).

Os resultados das microanálises pontuais a partir do EDS realizadas nas fases presentes nas amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 30min estão mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 30min.

Condição	Fase	Cr	Ni	Mo
TT a 750°C (30min)	α	27 \pm 4	9 \pm 6	4 \pm 0
TT a 750°C (30min)	γ	19 \pm 1	11 \pm 5	3 \pm 1
TT a 750°C (30min)	χ (provável)	35 \pm 1	10 \pm 6	5 \pm 0
TT a 850°C (30min)	α	26 \pm 3	11 \pm 1	4 \pm 1
TT a 850°C (30min)	γ	17 \pm 1	14 \pm 2	3 \pm 1
TT a 850°C (30min)	σ	26 \pm 2	9 \pm 1	7 \pm 2

Fonte: Próprio autor

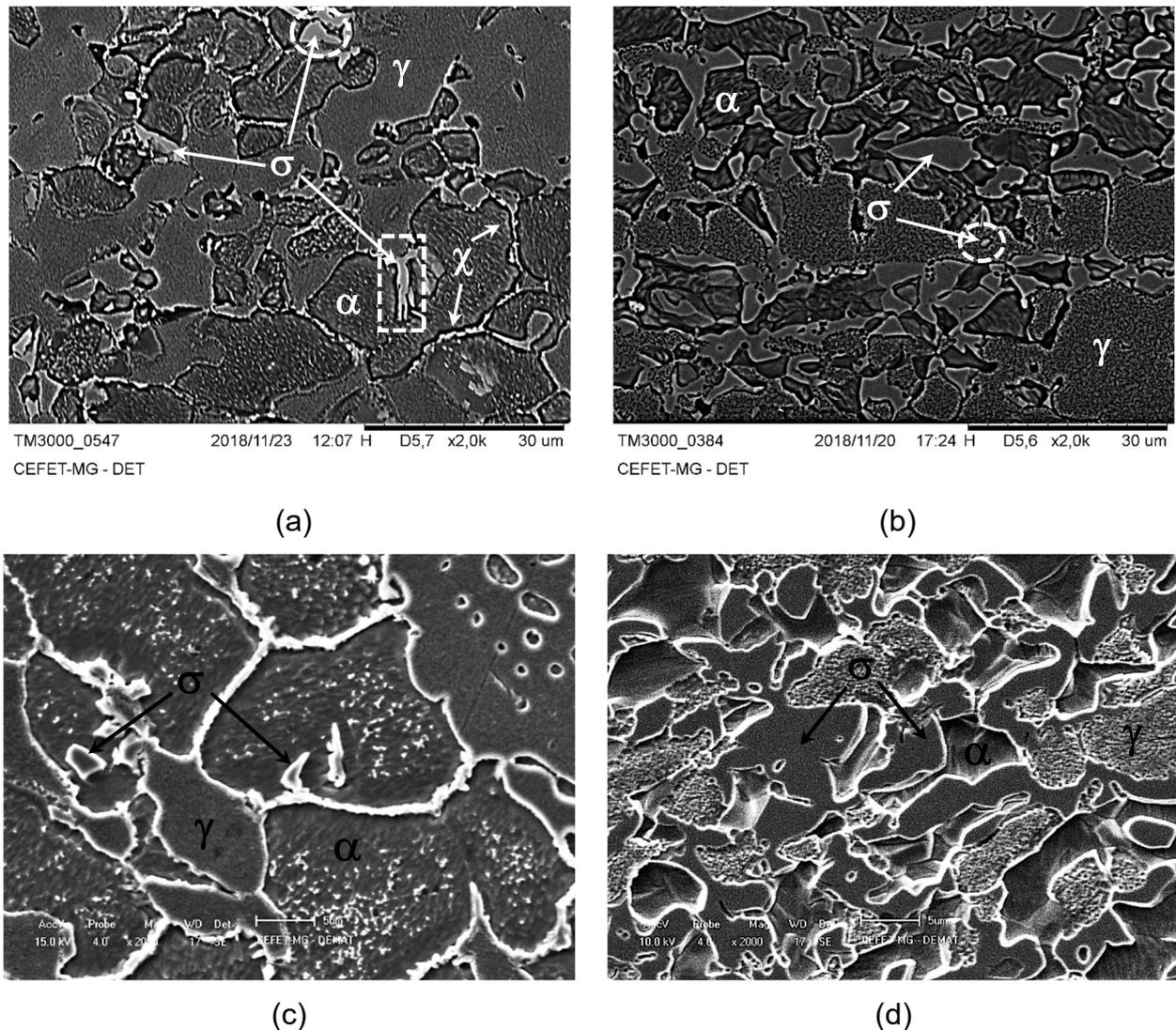
De acordo com as microanálises químicas realizadas a partir do EDS, constata-se que nas duas condições (750°C e 850°C), a γ apresentou menores teores de Cr e Mo e maiores teores de Ni em relação à α .

De acordo com a Figura 50 (a), nota-se a presença de uma fase mais clara que, conforme mencionado anteriormente, levantou suspeitas em se tratar da fase χ . Segundo a literatura (LIU et al., 2015; ESCRIBA et al., 2009), a fase χ possui altos teores de Cr e, principalmente, de Mo, porém, de acordo com os resultados do EDS pôde-se perceber um alto teor de Cr e um valor de Mo mais baixo do que o esperado para a fase χ . No entanto, sabe-se que os valores apresentados por esta técnica não representam estimativas de teores precisas das fases formadas, em especial para a fase χ , já que os valores encontrados poderiam ter tido influência da matriz durante a quantificação devido às limitações inerentes à técnica, em consequência da baixa fração em volume e tamanho diminuto desta fase.

Segundo a Figura 50 (b) e (d), notou-se a evolução da fase σ em relação ao TT realizado a 850°C por 10min. A partir da Tabela 18, observa-se que a fase σ contém maiores teores de Cr e Mo em relação à α e a γ . Comparando os resultados das microanálises químicas pontuais realizadas por meio do EDS na fase σ com os de Magnabosco (2001) que, também, submeteu o mesmo material às mesmas condições de TT (850°C por 30min), percebeu-se que os resultados obtidos pelo pesquisador tiveram uma diferença significativa de estimativas de teores em relação à fase σ (%Cr = 26,4; %Ni = 2,5 e %Mo = 14,3), com exceção do teor de Cr que foi similar a ao da amostra do presente trabalho. Este fato evidencia a limitada precisão que a microanálise a partir do EDS apresenta. Neste caso, estando a estimativa de teores das regiões identificadas como σ , sujeitas a influência da CQ da matriz ferrítica/austenítica, devido ao alto teor de Ni e o baixo teor de Mo, não representando, portanto, a composição real da fase em questão.

Segundo a Figura 51 (a), nota-se que, no TT realizado a 750°C por 60min, além da presença da α e γ , mais duas fases com coloração mais claras. De acordo com Escriba et al. (2009), Llorca-Isern et al. (2016), Santos e Magnabosco (2016), Kashiwar et al. (2012) e Liu et al. (2015), estas fases são as fases intermetálicas σ e, possivelmente a fase χ , que podem ser diferenciadas a partir da diferença de contraste entre elas pelo detector de elétrons retroespalhados do MEV, onde a provável fase χ se apresenta mais clara do que σ , devido ao seu maior teor de Mo em relação a σ . Além disso, verifica-se que a fase σ se precipita preferencialmente nos contornos de fase α/γ , conforme reportado por Pohl e Storz (2004) e Villanueva et al. (2006) e a possível fase χ , se precipita preferencialmente nos contornos de grão α/α e nos contornos de fase α/γ antes mesmo da precipitação da fase σ , estando de acordo com Escriba et al. (2009) e Liu et al. (2015).

Figura 51 – Fotomicrografias das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 60min (a) TT a 750°C (BSE); (b) TT a 850°C (BSE); (c) TT a 750°C (SE); (d) TT a 850°C (SE). Ataque: Marble.



Fonte: Próprio autor

Conforme visto na microscopia óptica, a partir da Figura 42, percebe-se que, da mesma forma que nas imagens geradas pelo MEV (Figura 51 (a)), a fase σ se apresenta em diferentes morfologias, variando desde morfologias afiladas provavelmente oriundas da fase χ representada pelo retângulo tracejado a morfologias tipo coral (*coral-like*) representada pelo círculo branco tracejado até morfologias mais contínuas representada pelo círculo tracejado. De acordo com os resultados da estereologia quantitativa exibidos na Tabela 8, conclui-se que,

para a amostra submetida ao TT a 750°C por 60min, as hipóteses dos mecanismos de formação de σ são as mesmas que aquelas apresentadas na Tabela 12.

A partir da Figura 51 (b) e (d), percebe-se que, para o TT realizado a 850°C por 60min, a fase σ se apresenta, majoritariamente, com a morfologia maciça e, além disso, observa-se também a precipitação de σ no interior da γ (representado pelo círculo tracejado branco Figura 51 (b)), conforme apontado por Romana (2009). Dessa forma, conclui-se que, para a amostra submetida ao TT a 850°C por 60min, as hipóteses dos mecanismos de formação de σ são as mesmas que aquelas apresentadas na Tabela 12.

Os resultados das microanálises pontuais por meio do EDS realizadas nas fases presentes nas amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 60min estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 60min

Condição	Fase	Cr	Ni	Mo
TT a 750°C (60min)	α	25 ± 2	7 ± 4	4 ± 0
TT a 750°C (60min)	γ	21 ± 1	13 ± 6	2 ± 1
TT a 750°C (60min)	χ (provável)	28 ± 2	5 ± 0	10 ± 1
TT a 750°C (60min)	σ	26 ± 1	8 ± 1	5 ± 2
TT a 850°C (60min)	α	25 ± 2	7 ± 2	3 ± 0
TT a 850°C (60min)	γ	23 ± 2	10 ± 5	2 ± 0
TT a 850°C (60min)	σ	28 ± 2	10 ± 2	10 ± 2

Fonte: Próprio autor

A partir da Tabela 19, verifica-se que, nas duas condições de TT aqui comparadas, a α apresentou maiores teores de Cr e Mo e menores teores de Ni em relação à γ .

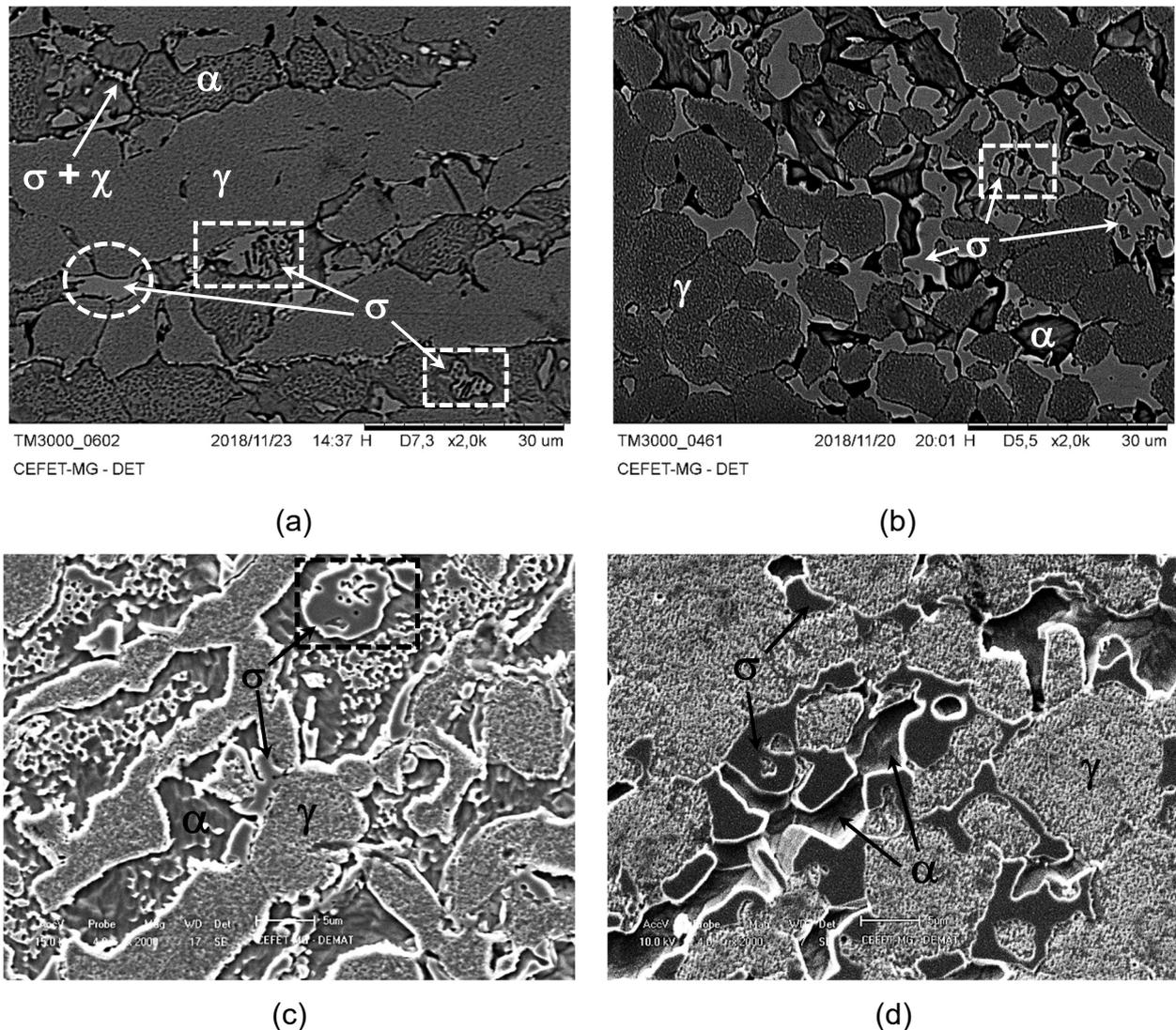
Com base na Figura 51 (a), percebe-se, para o TT a 750°C por 60min, a presença de uma fase mais clara que, também, levantou suspeitas de se tratar da fase χ . Assim sendo, foram realizadas microanálises a partir do EDS para

comparar os resultados com a literatura, que confirma que a fase χ possui altos teores de Cr e, principalmente, de Mo (LIU et al., 2015; ESCRIBA et al., 2009). Sendo assim, diante dos resultados apresentados na Tabela 19 para a fase χ e comparando os resultados com a literatura, verifica-se que os valores obtidos pelo EDS foram semelhantes aos encontrados por Escriba et al. (2009) (%Cr = $24,2 \pm 0,9$; %Ni = $4,2 \pm 0,4$ e %Mo = $10,6 \pm 0,7$) para o mesmo material submetido às mesmas condições de TT (750°C por 60min). Dessa forma, é bem provável que esta fase se trate da fase χ .

Ainda para o TT a 750°C por 60min, observou-se, a partir da Figura 51 (a) e (c), a presença da fase σ que foi analisada pelo EDS. É possível notar que, para esta condição de TT, a fase σ também possui maior teor de Cr e Mo em relação à α e a γ , estando de acordo com Llorca-Isern et al. (2016), Escriba et al. (2009), Yang et al. (2015) e Liu et al. (2015). Comparando com resultados da microanálise por meio EDS realizadas na fase σ com os de Escriba et al. (2009), que submeteu o mesmo material às mesmas condições de TT (750°C por 1h), verificou-se que os seus resultados também foram similares para a fase σ (%Cr = $29,5 \pm 2,6$; %Ni = $5,6 \pm 0,4$ e %Mo = $6,8 \pm 0,7$).

Para o TT a 850°C por 60min, foram realizadas microanálises químicas pontuais na fase σ a partir do EDS. Também foi possível notar que, para esta condição, a fase σ também possui teor mais elevado de Cr e Mo em relação à α e à γ , estando de acordo com Llorca-Isern et al. (2016), Escriba et al. (2009), Yang et al. (2015) e Liu et al. (2015). Comparando-se os resultados das microanálises realizadas na fase σ com os de He et al. (2010) que, submeteu o mesmo material às mesmas condições de TT (850°C por 60min), verificou-se que a seus resultados também foram similares para a fase σ (%Cr = 28,9; %Ni = 2,9 e %Mo = 9,0), com exceção do teor de Ni, que pode ter sofrido influência da matriz austenítica durante a quantificação devido as limitações inerentes à técnica.

Figura 52 – Fotomicrografias das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 120min (a) TT a 750°C (BSE); (b) TT a 850°C (BSE); (c) TT a 750°C (SE); (d) TT a 850°C (SE). Ataque: Marble.



Fonte: Próprio autor

Nas micrografias referentes ao TT realizado a 750°C por 120min é possível observar morfologias tipo coral de σ , representadas pelos retângulos tracejados na Figura 52 (a) e (c), e morfologias contínuas (maciças) representadas pelo círculo tracejado na Figura 52 (a). Dessa forma, a partir das morfologias apresentadas pela fase σ e pelos resultados da metalografia quantitativa exibidos na Tabela 8, conclui-se que as hipóteses dos mecanismos de formação de σ são as mesmas daquelas apresentadas na Tabela 13 para a

amostra submetida ao TT a 850°C por 120min. Segundo a Figura 52 (a), nota-se a fase σ coexistindo com a possível fase χ ($\sigma + \chi$), estando de acordo com Escriba et al. (2009).

Baseado na Figura 52 (b) e (d), observa-se que, para o envelhecimento a 850°C por 120min, a morfologia de σ se apresenta predominantemente maciça, mas também se mostra com a morfologia descontínua, conforme indicada pelo retângulo tracejado na Figura 52 (b). Assim sendo, de acordo com as morfologias apresentadas pela fase σ e os resultados da estereologia quantitativa, conclui-se que as hipóteses dos mecanismos de formação de σ são as mesmas daquelas apresentadas na Tabela 13 acrescido da precipitação descontínua da ferrita ($\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$) gerando morfologia tipo coral observada na Figura 52 (b).

Da mesma forma que na microscopia óptica, percebe-se que a fase σ se apresenta com a morfologia mais maciça na temperatura de 850°C do que quando comparada com a amostra envelhecida a 750°C durante o mesmo tempo de TT, estando de acordo com resultados de Pohl, Storz e Glogowski (2007). Além disso, observa-se que as lamelas de σ indicadas pelo retângulo tracejado a partir da Figura 52 (b) (TT realizado a 850°C) são mais espessas em comparação às lamelas de σ geradas pelo envelhecimento a 750°C, representada pelos retângulos tracejados na Figura 52 (a) que, segundo Santos (2013), ocorre supostamente devido à maior facilidade de difusão de elementos em altas temperaturas, favorecendo o crescimento de sigma.

Os resultados das microanálises químicas a partir do EDS, realizadas nas fases presentes nas amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 120min, estão exibidos na Tabela 20.

Tabela 20 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 120min.

Condição	Fase	Cr	Ni	Mo
TT a 750°C (120min)	α	23 \pm 4	6 \pm 4	4 \pm 0
TT a 750°C (120min)	γ	20 \pm 0	11 \pm 2	3 \pm 0
TT a 750°C (120min)	σ	29 \pm 2	5 \pm 3	7 \pm 1
TT a 850°C (120min)	α	24 \pm 1	4 \pm 1	3 \pm 2
TT a 850°C (120min)	γ	20 \pm 1	10 \pm 4	2 \pm 0
TT a 850°C (120min)	σ	30 \pm 0	5 \pm 3	7 \pm 0

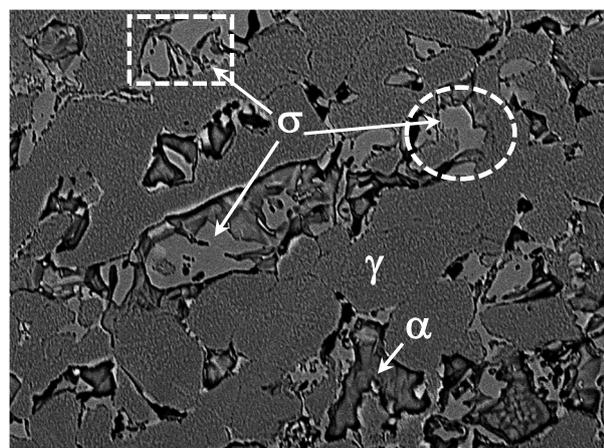
Fonte: Próprio autor

A partir dos resultados expressos na Tabela 20, nota-se que nas duas condições, a α apresentou menores teores de Ni e maiores teores de Cr e Mo quando comparada com a γ .

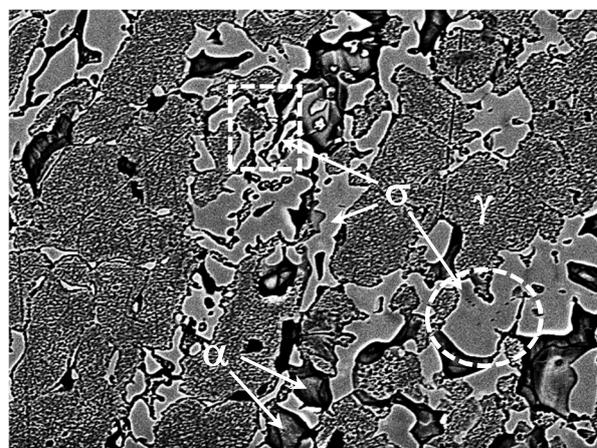
De acordo com a Figura 52 (a) e (c), nota-se a presença da fase σ na microestrutura do material. Com base nos resultados das microanálises realizadas pelo EDS, verifica-se que a fase σ também possui maior teor de Cr e Mo em relação à α e a γ . Observando os resultados das microanálises realizadas a partir do EDS na fase σ e, comparando com os resultados de Michalska e Sozańska (2006), que realizaram, para o mesmo material nas mesmas condições de TT (750°C por 2h), constata-se que os seus resultados também foram similares para a fase σ (%Cr = 30,9; %Ni = 2,9 e %Mo = 6,2).

Com base na Figura 52 (b) e (d), observa-se a presença da fase σ na microestrutura do material. Baseado nos resultados das microanálises realizadas por meio do EDS expressos na Tabela 20, verifica-se que a fase σ possui maior teor de Cr e Mo em relação à α e a γ , estando de acordo com diversos resultados reportados na literatura (LLORCA-ISERN et al., 2016, ESCRIBA et al., 2009, YANG et al., 2015; LIU et al., 2015).

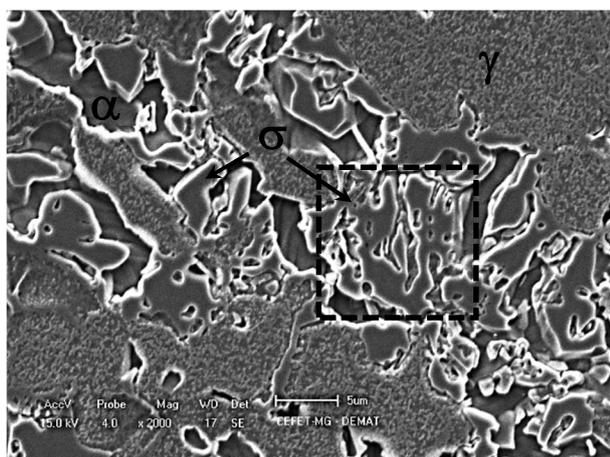
Figura 53 – Fotomicrografias das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 240min (a) TT a 750°C (BSE); (b) TT a 850°C (BSE); (c) TT a 750°C (SE); (d) TT a 850°C (BSE). Ataque: Marble.



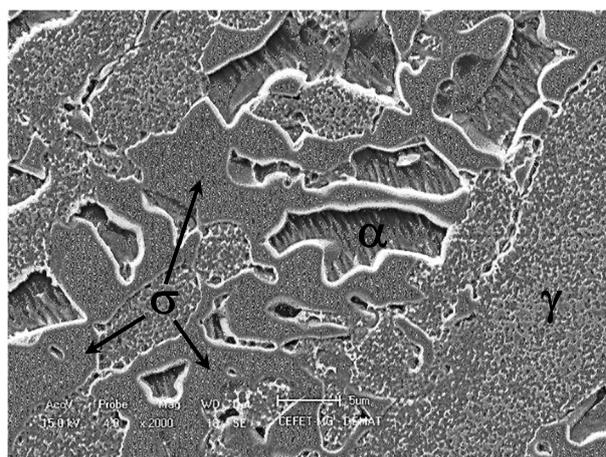
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Próprio autor

A partir da Figura 53 (a) e (c), para o TT realizado a 750°C por 240min, observa-se σ com uma morfologia descontínua identificada pelos retângulos tracejados. Além disso, podem ser observadas morfologias maciças de σ identificadas a partir do círculo tracejado na Figura 53 (a). Desta maneira, conforme as morfologias apresentadas pela fase σ juntamente com os resultados da metalografia quantitativa, conclui-se que as hipóteses dos mecanismos de formação de σ são justas aquelas apresentadas na Tabela 14 para esta condição

de TT. É importante mencionar que, não foi mais observada a presença da possível fase χ , indicando que esta foi inteiramente consumida pela fase σ , confirmando a hipótese de se tratar de uma fase metaestável, conforme reportado por Liu et al. (2015) e Escriba et al. (2009). Neste momento vale mencionar também que a possível fase χ foi inteiramente consumida por σ mais rapidamente no TT a 850°C (10min-30min) do que no TT realizado a 750°C (120min-240min).

A partir da Figura 53 (b) (TT a 850°C por 240min), observam-se algumas morfologias descontínuas de σ indicadas pelo retângulo tracejado, além de morfologias mais maciças sinalizadas pelo círculo tracejado. Desse modo, de acordo com as morfologias apresentadas pela fase σ junto com os resultados da estereologia quantitativa, conclui-se que as hipóteses dos mecanismos de formação de σ são as mesmas daquelas apresentadas na Tabela 14 para esta condição de TT.

Os resultados das microanálises realizadas a partir do EDS, nas amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 240min, são exibidos na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados das microanálises químicas realizadas a partir do EDS para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C por 240min.

Condição	Fase	Cr	Ni	Mo
TT a 750°C (240min)	α	25 ± 0	8 ± 3	2 ± 1
TT a 750°C (240min)	γ	20 ± 1	12 ± 4	3 ± 0
TT a 750°C (240min)	σ	30 ± 3	5 ± 1	7 ± 2
TT a 850°C (240min)	α	25 ± 2	3 ± 0	4 ± 1
TT a 850°C (240min)	γ	18 ± 1	11 ± 1	2 ± 1
TT a 850°C (240min)	σ	34 ± 0	6 ± 5	8 ± 1

Fonte: Próprio autor

A partir da Tabela 21, é possível perceber que a α apresentou maiores teores de Cr e Mo e menores teores de Ni comparativamente à γ para a amostra envelhecida a 850°C por 240min.

Para a amostra envelhecida a 750°C por 240min, percebe-se que a α , possui menor teor de Mo em relação à γ . Porém, conforme mencionado anteriormente, deve-se atentar que a precisão que esta técnica apresenta é limitada, estando sujeita a influências de outras fases presentes nas vizinhanças da fase a ser quantificada. Portanto, não se pode descartar a possibilidade de as análises terem sido realizadas na α_2 (empobrecida em Cr e Mo) e, em virtude disto, terem gerados resultados com baixos teores, principalmente de Mo. Ainda, percebe-se que, nesta condição, a fase σ também possui maior teor de Cr e Mo em relação à α e a γ . Comparando com resultados das microanálises por meio EDS realizadas na fase σ com os de Michalska e Sozańska (2006), que realizaram, para o mesmo material e condições semelhantes de TT (750°C por 5h), verifica-se que os seus resultados também foram similares para a fase σ (%Cr = 31,7; %Ni = 3,1 e %Mo = 7,2).

Para o TT realizado a 850°C por 240min, também foram realizadas microanálises químicas pontuais na fase σ a partir do EDS. Dessa maneira, foi possível notar que, para esta condição, a fase σ também possui teores mais elevados de Cr e Mo em relação à α e à γ . Comparando-se os resultados das microanálises com os de Llorca-Isern et al. (2016), que submeteram o mesmo material a condições similares de TT (850°C por 5h), verificou-se que os seus resultados também foram parecidos para a fase σ (%Cr = 30,1; %Ni = 2,5 e %Mo = 8,9).

5.2.4 Difração de raios X

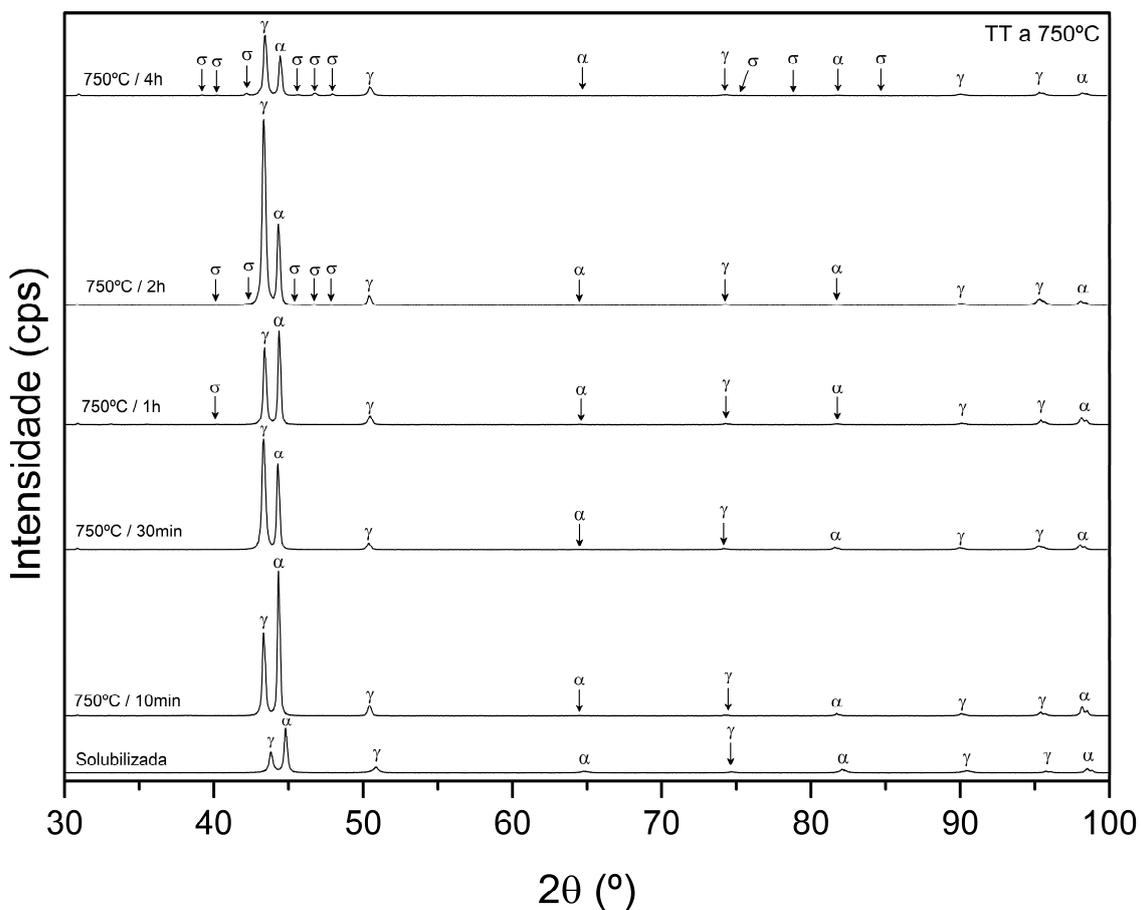
Para a confirmação das fases observadas pela microscopia óptica, e pela microscopia eletrônica de varredura, assim como a detecção das fases não identificadas por estas técnicas, foi realizada difração de raios X na superfície de laminação (plano LT – Figura 32) do material, correspondendo à mesma área de observação realizada pelo MO e MEV.

Os resultados dos difratogramas serão comparados e discutidos fixando-se a temperatura e variando-se o tempo de TT (Figura 54 e Figura 55) com o

objetivo de analisar, principalmente, a evolução das fases em função do tempo de TT.

É importante mencionar que, os picos de difração de χ são, em grande parte, coincidentes com os picos da fase σ , tornando-se difícil a identificação da fase χ por essa técnica. Da mesma forma pode acontecer com os picos de difração dos nitretos de cromo que são, em grande parte, coincidentes com os picos da γ . Portanto, a análise dos resultados desta técnica será conduzida analisando os difratogramas apresentados, comparando-os com as cartas de referência do JPDS mencionadas na seção 4.2.10 e com as micrografias obtidas (MEV e MO) para as condições estudadas.

Figura 54 – Difratogramas de raios X evidenciando a evolução das transformações de fases em função do tempo, em relação à amostra solubilizada, nos TTs realizados a 750°C.



Fonte: Próprio autor

Segundo a Figura 54, observa-se que, a partir do difratograma da amostra solubilizada, foram detectadas somente a presença de α e γ , não sendo observada nenhuma outra fase presente nessa condição, assim como observado pela microscopia óptica e pela microscopia eletrônica de varredura, estando de acordo com resultados de Kashiwar et al. (2012), Magnabosco (2001), Magnabosco (2009) e Santos e Magnabosco (2016).

Para os TTs realizados a 750°C, verifica-se que para as amostras submetidas a tempos curtos de TT (10 e 30min) observa-se apenas α e γ na microestrutura do material.

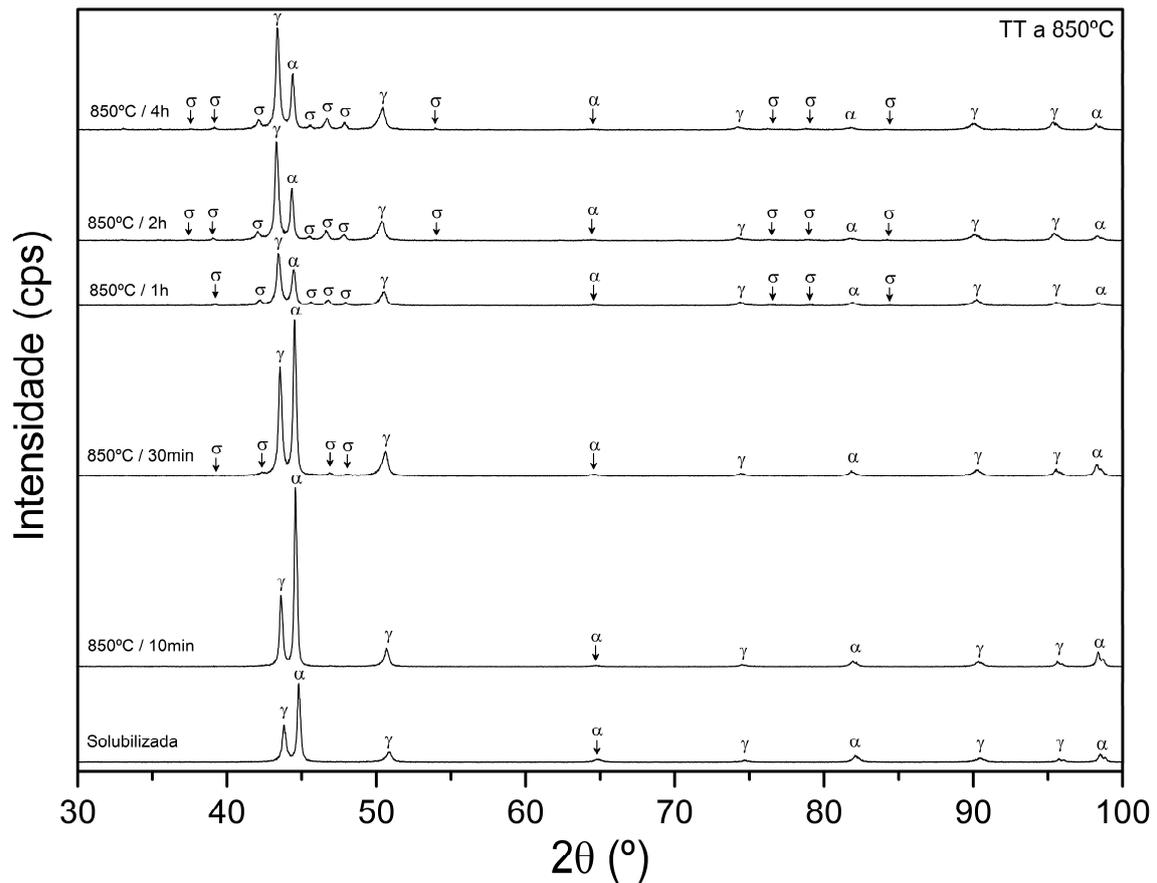
Somente a partir de 1h (60min) de TT foi possível detectar a presença de um pico de baixa intensidade característico da fase σ . Este resultado corrobora com o tempo de incubação da fase σ (entre 30 e 60min) quando o material é exposto a temperatura de 750°C. Além disso, pôde-se observar a presença de σ e da possível fase χ a partir do MEV (Figura 51(a)) porém não foi detectado nenhum pico característico de χ no difratograma, provavelmente em virtude da baixa fração em volume da possível fase χ , e também devido à dificuldade da identificação desta fase em virtude da coincidência dos picos característicos com os de σ .

Observando o difratograma da amostras envelhecida a 750°C por 2h (120min), nota-se que houve uma evolução na quantidade de picos característicos de σ em comparação ao TT realizado por 60min, indicando um acréscimo da fração de σ à medida que se aumenta o tempo de TT, conforme visto a partir dos resultados da estereologia quantitativa (Tabela 8 e Figura 37 (a)), na microscopia óptica (Figura 43 (a)) e na microscopia eletrônica de varredura (Figura 52 (a) e (c)). Conforme indícios da fase χ observada na microscopia eletrônica de varredura (Figura 52 (a)), não foi detectado nenhum pico característico de χ no difratograma, provavelmente, devido às limitações da técnica citadas anteriormente para o TT a 750°C por 1h.

Observando o difratograma da amostra envelhecida por 240min, verifica-se que o acréscimo na quantidade de picos característicos de σ prosseguiu em relação a amostra envelhecida a 750°C por 120min, além de um aumento na intensidade dos picos já existentes no difratograma anteriormente citado,

indicando que a fração de σ continua a aumentar à medida que se prolonga o tempo de TT.

Figura 55 – Difratoograma de raios X evidenciando a evolução das transformações de fases em função do tempo nos TTs realizados a 850°C em relação à amostra solubilizada.



Fonte: Próprio autor

De acordo com a Figura 55, para os TTs realizados a 850°C, nota-se que, pelo difratograma da amostra do envelhecida a 850°C por 10min, que não foi detectada a presença de nenhuma outra fase a não ser a α e a γ . Porém, de acordo com os resultados da microscopia óptica (Figura 40 (b)) e da microscopia eletrônica de varredura (Figura 49 (c) e (d)), observou-se pequenas frações das fases intermetálicas σ e, possivelmente de χ . Provavelmente, as fases intermetálicas não foram detectadas devido à baixa fração em volume destas no

início do envelhecimento, não sendo a técnica de difração de raios X indicada para identificação de fases em baixas quantidades.

Para o difratograma da amostra envelhecida a 850°C por 30min, foram observados picos de baixa intensidade característicos da fase σ . Este resultado está em concordância com o tempo de incubação da fase σ (entre 10 e 30min) quando o material é exposto à temperatura de 850°C.

Observa-se, a partir dos difratogramas das amostras envelhecidas a 850°C por 1h (60min), 2h (120min) e 4h (240min), um aumento na intensidade dos picos já presentes no difratograma em relação às condições anteriores, indicando que a fração de σ continua se sucedendo com o aumento do tempo de TT. Dessa forma, é possível concluir que a velocidade da formação de σ é maior durante o envelhecimento a 850°C do que na temperatura de 750°C conforme mostrado no diagrama TTT (Figura 19) elaborado a partir de estudos de Santos e Magnabosco (2016).

5.2.5 Resumo das fases identificadas

Após a análise microestrutural das amostras do AID UNS S31803, envelhecidas isotermicamente a 750°C e a 850°C a partir da microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, foi elaborada uma tabela resumindo as principais informações (fases identificadas, transformações de fases) para cada condição de TT estudada no presente trabalho. Na Tabela 22 estão exibidas as informações agrupadas e resumidas, a partir das técnicas de caracterização utilizadas.

Tabela 22 – Fases identificadas e principais mecanismos de transformações de fases após TTs de solubilização a 1050°C e envelhecimentos a 750°C e a 850°C.

Condição	Fases identificadas	Hipóteses para as transformações de fases	Figuras representativas da microestrutura
Solubilizada a 1050°C	$\alpha + \gamma$	-	Figura 39 e Figura 48 (a) e (b)
750°C por 10min	$\alpha + \gamma$	$\alpha \rightarrow \gamma_2$	Figura 40 (a) e Figura 49 (a) e (c)
750°C por 30min	$\alpha + \gamma + \sigma + \chi$	$\alpha \rightarrow \gamma_2$	Figura 41 (a) e Figura 50 (a) e (c)
750°C por 1h	$\alpha + \gamma + \sigma + \chi$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ (descontínua) $\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$ $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (lamelar)	Figura 42 (a) e Figura 51 (a) e (c)
750°C por 2h	$\alpha + \gamma + \sigma + \chi$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ (descontínua) $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (lamelar) $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ (contínua) $\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$	Figura 43 (a) e Figura 52 (a) e (c)
750°C por 4h	$\alpha + \gamma + \sigma$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ (descontínua) $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ (contínua) $\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$	Figura 44 (a) e Figura 53 (a) e (c)
850°C por 10min	$\alpha + \gamma + \sigma + \chi$	$\alpha \rightarrow \gamma_2$ $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$	Figura 40 (b) e Figura 49 (b) e (d)
850°C por 30min	$\alpha + \gamma + \sigma$	$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (divorciada) $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (lamelar) $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ (descontínua) $\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$	Figura 41 (b) e Figura 50 (b) e (d)
850°C por 1h	$\alpha + \gamma + \sigma$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ (contínua) $\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$	Figura 42 (b) e Figura 51 (b) e (d)
850°C por 2h	$\alpha + \gamma + \sigma$	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ (contínua) $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ (descontínua)	Figura 43 (b) e Figura 52 (b) e (d)
850°C por 4h	$\alpha + \gamma + \sigma$	$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (divorciada) $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ (lamelar) $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ (descontínua) $\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$	Figura 44 (b) e Figura 53 (b) e (d)

Fonte: Próprio autor

A partir da Tabela 22, observa-se que, além da α , γ e σ , verificaram-se indícios da fase χ , porém esta não foi submetida a quantificação devido às baixas frações em volume presentes. Além disso, nota-se que não foram identificadas outras fases secundárias, tais como carbonetos, nitretos e sulfetos conforme previstas na simulação realizada pelo Thermo-Calc® (Figura 35). Isto ocorreu, possivelmente, devido às baixas frações em volume destas fases além das limitações inerentes às técnicas de caracterização microestrutural utilizadas neste trabalho. Para a detecção das fases secundárias com baixas frações volumétricas, conforme as fases citadas acima, seria necessário utilizar técnicas de caracterização mais avançadas, tais como o *Electron Backscatter Diffraction*

Analysis (EBSD) para o estudo da cristalografia e das frações destas fases, ou até mesmo a microscopia eletrônica de transmissão (MET).

5.3. Energia de ativação da fase σ

A partir da literatura verifica-se que não é possível estabelecer um modelo universal capaz de prever a cinética de decomposição da α , uma vez que diversos parâmetros físicos e metalúrgicos podem afetar a cinética e os mecanismos de decomposição desta. Dentre os principais parâmetros estão: variações na CQ, tamanho do grão da α e sua fração volumétrica, tratamento de solubilização, e principalmente o efeito do tempo do TT de envelhecimento. Diferentemente da α , existem diferentes modelos para prever a energia de ativação da fase σ em condições isotérmicas e, um dos mais utilizados é o modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), também conhecido como modelo de Avrami (RUIZ et al., 2013).

Devido a este fato, as simulações matemáticas realizadas neste trabalho tiveram como base a equação de Avrami, de acordo com a Equação 3 exibida na seção 4.2.11.

Conforme mencionado na seção 4.2.11, considerou-se, em cada condição de TT, que os percentuais máximos de σ (% máx. σ) calculados pela simulação computacional termodinâmica (Tabela 6) fossem igual a 1 (100%) (frações de σ previstas no equilíbrio) para cada uma das temperaturas de envelhecimento (750°C, 800°C e 850°C) e, a partir disso foram calculados os valores da fração relativa de σ (y) (Equação 3). Na Tabela 23 são mostrados os resultados das frações relativas de σ (y), calculados para cada condição de TT, sabendo-se que os percentuais máximos de σ calculadas pelo Thermo-Calc® são iguais a 30,0% para 750°C, 26,3% para 800°C e 23% para 850°C.

Tabela 23 – Resultados dos cálculos da fração relativa de σ (y) considerando os percentuais máximos de σ (simulados no Thermo-Calc®) igual a 1.

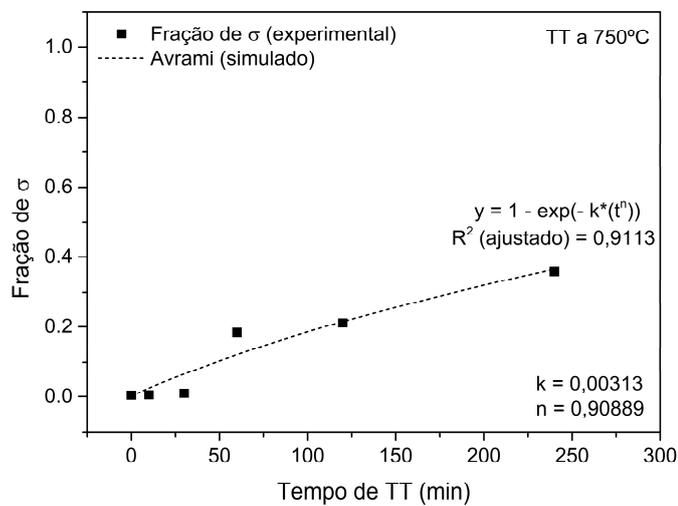
Condição	% σ (experimental)	$y = \frac{\% \sigma (\text{experimental})}{\% \text{ máx. } \sigma (\text{Thermo-Calc}^{\circledast})}$
Solubilizada	0,12	0,00
750°C por 10min	0,15	0,00
750°C por 30min	0,28	0,01
750°C por 1h	5,51	0,18
750°C por 2h	6,33	0,21
750°C por 4h	10,77	0,36
800°C por 10min	0,17	0,01
800°C por 1h	9,53	0,36
800°C por 2h	13,88	0,53
800°C por 4h	15,82	0,60
850°C por 10min	0,27	0,01
850°C por 30min	2,74	0,12
850°C por 1h	16,46	0,72
850°C por 2h	19,44	0,85
850°C por 4h	22,12	0,96

Fonte: Próprio autor

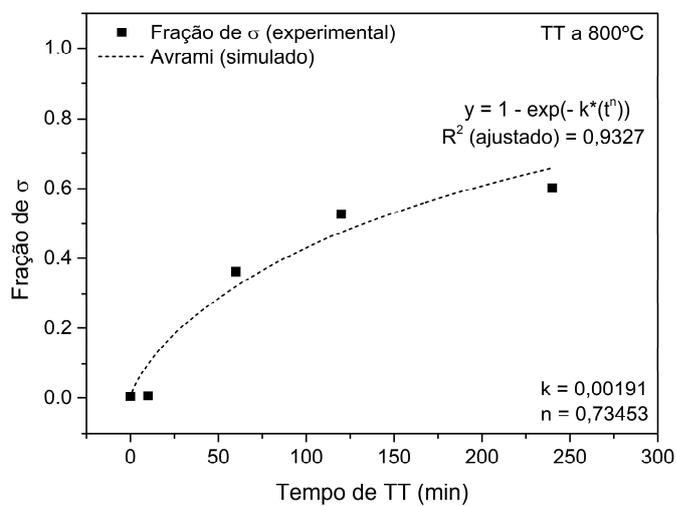
Após os cálculos de y , foram realizadas as simulações no *software* Origin® 9. Os resultados para os TTs realizados a 750°C, 800°C e 850°C, estão expressos na Figura 56 (a), (b) e (c).

A partir da Figura 56 (a) e (b), observa-se que os tempos de TT para o estudo da energia de ativação da fase σ não foram suficientemente longos para que a fração relativa da fase σ (y) atingissem valores próximos a 1,0 (frações de σ previstas no equilíbrio termodinâmico) quando comparado com os TTs realizados a 850°C mostrado na Figura 56 (c). Devido a isto, fez-se necessário simular as curvas para tempos de TT mais longos (2500min, ou seja, aproximadamente 42h - tempo necessário para que a fração relativa da fase σ alcançasse valores próximos a 1 para os TTs realizados a 750°C, devido à sua cinética de formação de fase σ mais lenta), conforme mostrado nas Figura 57 (a), (b) e (c).

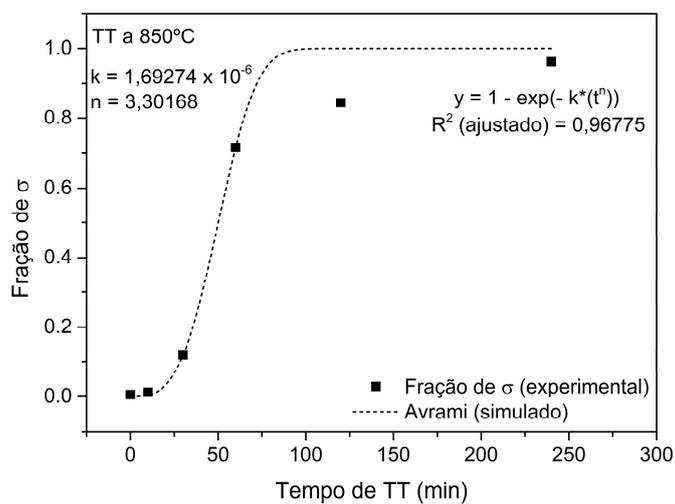
Figura 56 – Fração relativa de σ experimental e simulada em função do tempo de envelhecimento (até 240min). (a) TT a 750°C; (b) TT a 800°C; (c) TT a 850°C.



(a)



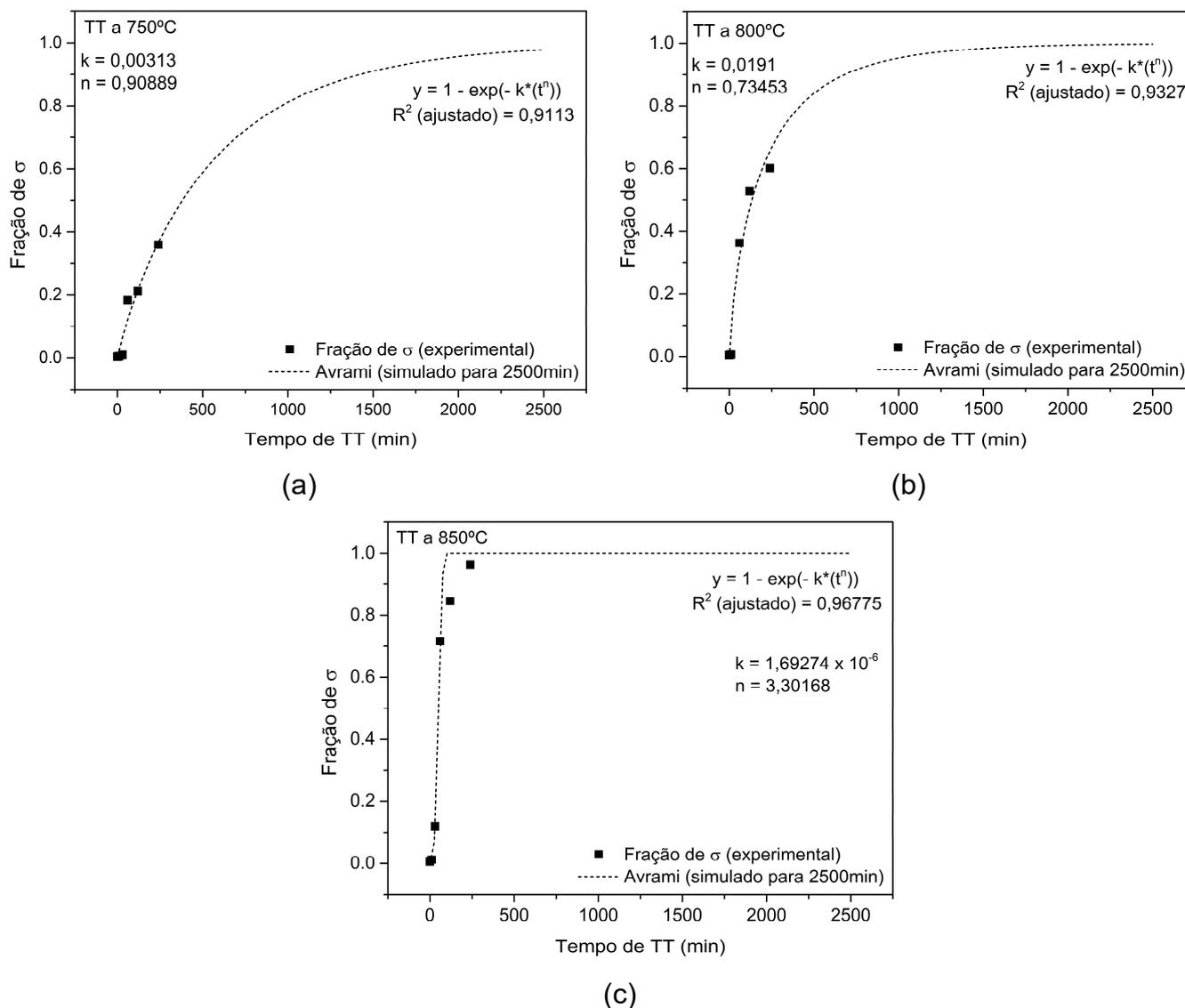
(b)



(c)

Fonte: Próprio autor

Figura 57 – Fração relativa de σ experimental e simulada, a partir da equação de Avrami, em função do tempo de envelhecimento (até 2500min). (a) TT a 750°C; (b) TT a 800°C; (c) TT a 850°C



Fonte: Próprio autor

A partir da Figura 57 (a), (b) e (c) observa-se que, após a simulação para o tempo de 2500min, a fração relativa da fase σ atinge valores próximos à 1,0 (frações de σ previstas no equilíbrio termodinâmico) para as três temperaturas.

Analisando os valores de n verifica-se que, para as temperaturas de 750°C e 800°C o valor de n é um número tendendo a 1, estando em concordância com os resultados de Magnabosco (2009), o que é coerente para esse tipo de sistema, pois o parâmetro n está associado à nucleação da nova fase. Segundo

a literatura, de acordo com Christian (2002), quando o parâmetro n tende a 1, pode-se interpretar que o precipitado se forma após a saturação, onde seu crescimento é controlado por uma interface (contorno de grão) que é o caso da precipitação da fase σ , ou seja, nucleação no contorno de grão após saturação. Essa suposição da saturação do sítio de nucleação é válida, assumindo as microestruturas encontradas nos estágios iniciais da formação de σ , conforme mostrado na Figura 40 (b) e na Figura 49 (b).

Na Tabela 24 são mostrados os valores do parâmetro n de acordo com cada condição de nucleação.

Tabela 24 – Valores do parâmetro n para a equação de Avrami ($y = 1 - e^{-kt^n}$)

Condições	n
aumento da taxa de nucleação	>4
taxa de nucleação constante	4
taxa de nucleação decrescente	3-4
taxa de nucleação zero (saturação dos sítios de nucleação)	3
nucleação na aresta de grão (<i>grain edge</i>) após saturação	2
nucleação no contorno de grão (<i>grain boundary</i>) após saturação	1

Fonte: Christian (2002) (Adaptado)

Portanto, analisando a Tabela 24, recalculou-se os valores de k , reajustando os valores de n para 1, em função da literatura, da física do sistema e do pequeno volume de dados experimentais de quantificação de fase σ .

A partir da Equação 5, apresentada na seção 4.2.11, nota-se que se tem uma equação de primeiro grau, conforme mostrado na Equação 6.

$$y = A + B \cdot x \quad (6)$$

$$\text{Onde: } y = \ln k, A = \ln A, B = -\frac{Q\sigma}{R} \text{ e } x = \frac{1}{T}.$$

Com o valor de n igual a 1, proveniente da literatura, e os valores recalculados de k , foram encontrados os valores de x ($\frac{1}{T}$) e y ($\ln k$) para cada temperatura, conforme descrito na Tabela 25.

Tabela 25 – Parâmetros calculados para realização da simulação matemática e da regressão linear ($n = 1$).

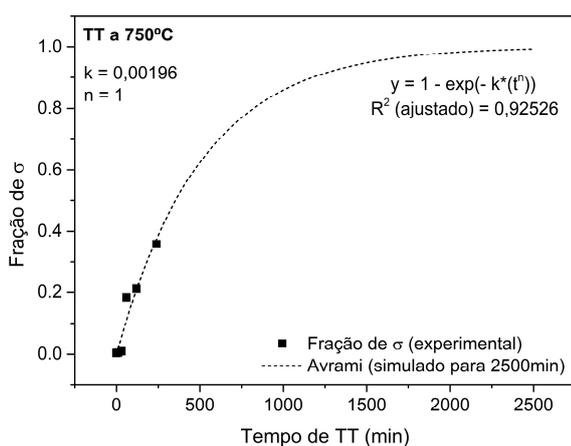
T (°C)	T (K)	k	n	1/T	ln k
750	1023	0,00196	1	0,000978	-6,23481
800	1073	0,00521	1	0,000932	-5,25718
850	1123	0,01352	1	0,00196	-4,30359

Fonte: Próprio autor

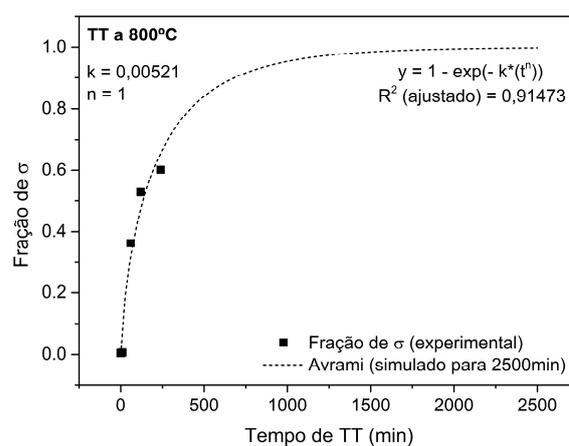
A partir dos valores de k e n , foram plotados os gráficos simulados a partir da equação de Avrami, exibidos na Figura 58 (a), (b) e (c).

Figura 58 – Fração relativa de σ experimental e simulada, a partir da equação de Avrami, em função do tempo de envelhecimento (até 2500min) com $n = 1$.

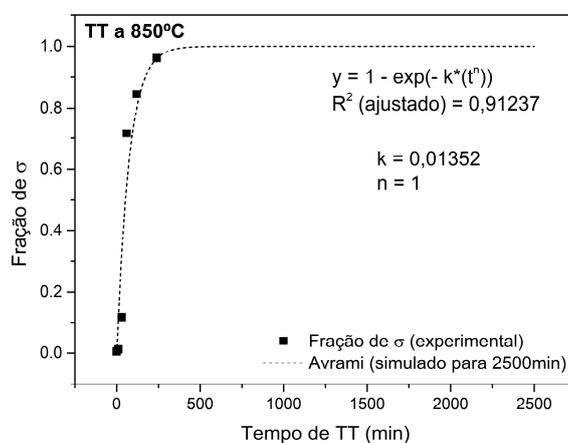
(a) TT a 750°C; (b) TT a 800°C; (c) TT a 850°C.



(a)



(b)

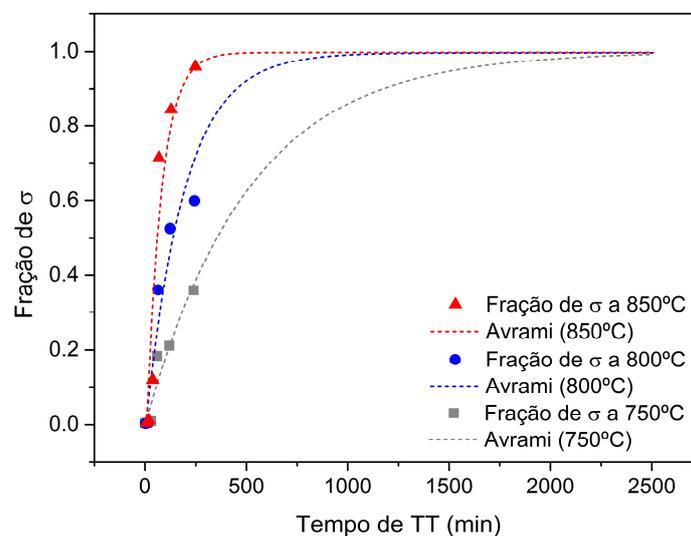


(c)

Fonte: Próprio autor

Além disso, foi plotado um gráfico englobando as três simulações (750°C, 800°C e 850°C) em um mesmo diagrama, conforme mostrado na Figura 59, com o objetivo de comparar a cinética de precipitação de σ nas três temperaturas de envelhecimento na qual o material foi submetido.

Figura 59 – Comparação entre as três simulações (750°C, 800°C e 850°C) das frações relativas de σ experimentais e simuladas, a partir da equação de Avrami, em função do tempo de envelhecimento simulado (2500min) para $n = 1$.

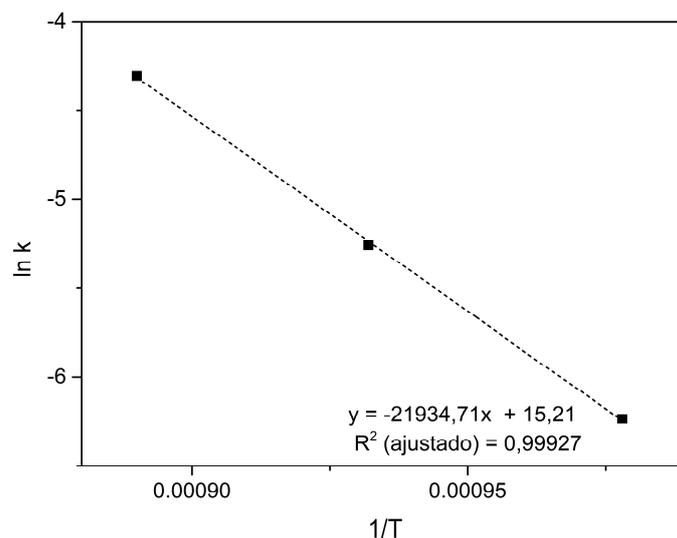


Fonte: Próprio autor

A partir do diagrama representado pela Figura 59 observa-se que, para a temperatura de 850°C a fração relativa de σ chega próximo de 1,0 em torno de 500min de TT, já para a temperatura de 800°C por volta de 1000min e, para a temperatura de 750°C aproximadamente em 2500min. Dessa forma, pode-se constatar que a cinética da formação da fase σ aumenta conforme o aumento da temperatura de TT de envelhecimento isotérmico utilizadas nesse estudo, ou seja, a velocidade/taxa de transformação de $\sigma_{(750^\circ\text{C})} < \text{velocidade/taxa de transformação de } \sigma_{(800^\circ\text{C})} < \text{velocidade/taxa de transformação de } \sigma_{(850^\circ\text{C})}$.

Após plotar os gráficos representados pela Figura 58 (a), (b) e (c), foi feita a regressão linear para calcular a energia de ativação da fase σ (Q_σ), conforme mostrado na Figura 60.

Figura 60 – Regressão linear utilizada para energia de ativação de σ .



Fonte: Próprio autor

Após a regressão linear, a energia de ativação da fase σ foi calculada a partir da Equação 6, onde encontrou-se um valor de 182,4 kJ/mol, corroborando com o resultado de $Q_\sigma = 185$ kJ/mol encontrado por Magnabosco (2009).

Sabe-se ainda que, de acordo com Magnabosco (2009), a energia de ativação da nucleação e crescimento da fase σ ($Q_\sigma = 185$ kJ/mol) é próximo à energia de ativação para a difusão do Cr na α (235 kJ/mol para difusão no interior do grão e 218 kJ/mol para a difusão ao longo da linha do contorno de grão na α), e menor do que a energia de ativação para difusão do Cr na γ (278 kJ/mol), indicando que a nucleação e crescimento da fase σ na α depende fortemente da difusão do Cr nos contornos de grão ou nos contornos de fase α/γ . Portanto, a dependência da formação de σ com difusão de Cr na α é prevista, uma vez que a nucleação de σ sempre ocorre nas interfaces α/γ , e seu crescimento é estreitamente relacionado com o consumo da α , conforme representado na Figura 13.

Além do mais, segundo Magnabosco (2009), a difusão do Mo na α apresenta alta energia de ativação (289 kJ/mol) quando comparada com a energia de ativação para a nucleação e crescimento da fase σ (Q_σ) na α (185 kJ/mol), indicando que a difusão de Cr é, provavelmente, o principal processo termicamente ativado envolvido na formação da fase σ .

5.4. Caracterização mecânica

Para a caracterização mecânica do material, visando identificar possíveis influências das transformações de fases ocorridas nas diferentes condições de TT, foram realizados ensaios de dureza e ultramicrodureza Vickers, tração uniaxial e Charpy-V. Os resultados serão comparados em pares em relação às temperaturas de TT nas quais o material foi submetido.

5.4.1. Ultramicrodureza Vickers

Na Tabela 26 são apresentados os resultados da ultramicrodureza Vickers (penetração instrumentada) da amostra solubilizada e das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C. Estão sendo apresentadas as condições de TT de cada amostra e os valores médios obtidos da ultramicrodureza Vickers (HV 0,005) da α , γ e σ , juntamente com os respectivos desvios padrões para cada uma das condições.

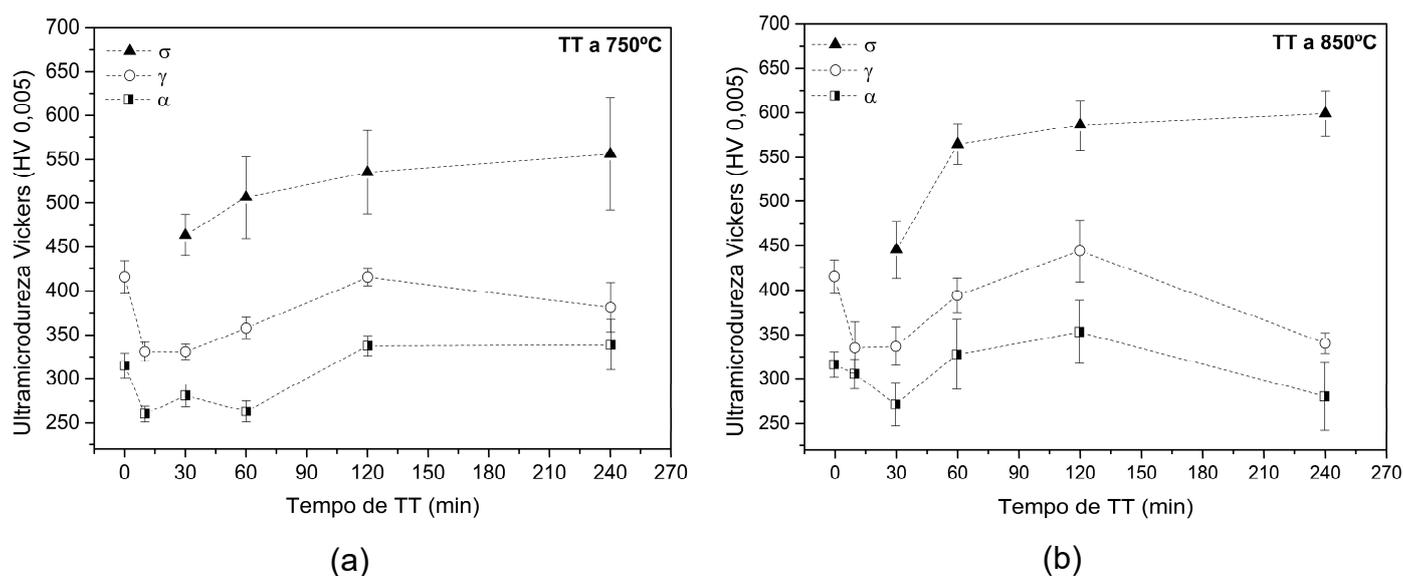
Tabela 26 – Resultados do ensaio de ultramicrodureza para as fases α , γ e σ e seus respectivos desvios padrões.

Condição	Dureza da α (HV 0,005)	Desvio Dureza da α (HV 0,005)	Dureza da γ (HV 0,005)	Desvio Dureza da γ (HV 0,005)	Dureza de σ (HV 0,005)	Desvio Dureza da γ (HV 0,005)
Solubilizada a 1050°C	306	13	395	17	-	-
750°C por 10min	257	8	319	10	-	-
750°C por 30min	275	11	319	8	464	24
750°C por 1h	260	11	343	11	506	47
750°C por 2h	326	10	395	8	535	47
750°C por 4h	327	25	364	25	556	64
850°C por 10min	296	15	324	26	-	-
850°C por 30min	266	21	325	19	446	33
850°C por 1h	316	35	376	17	565	23
850°C por 2h	339	32	421	31	586	28
850°C por 4h	274	34	328	10	599	26

Fonte: Próprio autor

A partir da Tabela 26, plotou-se os gráficos (Figura 61 (a) e (b)) da ultramicrodureza em função do tempo de TT para as amostras submetidas ao envelhecimento a 750°C e a 850°C.

Figura 61 – Ultramicrodureza Vickers em função do tempo de TT para a α , γ e σ : (a) TT a 750°C e (b) 850°C.



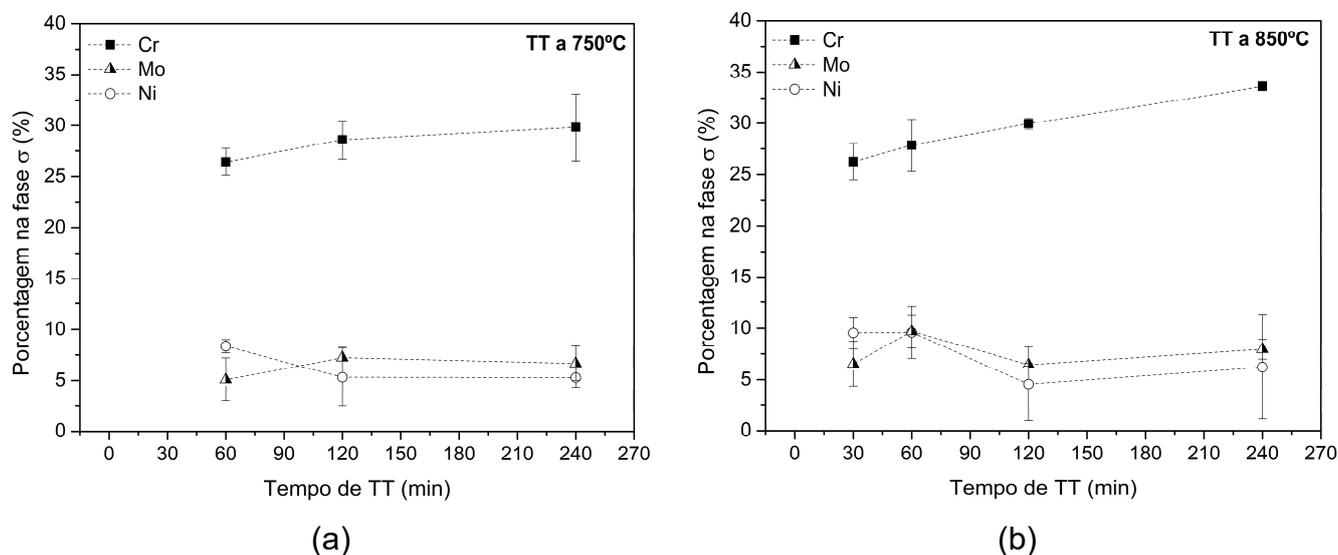
Fonte: Próprio autor

Com base na Figura 61 (a) e (b), percebe-se que os valores médios da ultramicrodureza das fases (α , γ e σ) apresentaram comportamentos similares nas duas condições de TT. Diferentemente dos resultados encontrados na literatura, por Mélo (2013) e Wang et al. (2013), nota-se que os resultados obtidos da dureza da γ foram, em todas as condições, maiores do que as da α . Algumas hipóteses para este fato poderiam ser: a precipitação de nitretos (nanométricos) na γ ou até mesmo a transformação da γ em martensita induzida por deformação, durante a indentação realizada durante o ensaio, poderiam ter tido influência no aumento da dureza da γ (VIANA, 2014).

De acordo com Mélo (2013), a queda inicial na dureza da α , em ambas temperaturas de TT, pode ter ocorrido devido à formação da γ de reequilíbrio (formada durante os estágios iniciais de TT) alterar a CQ da α , reduzindo assim o teor de elementos de liga presentes em solução sólida levando ao decréscimo da dureza da α . Além disso, a queda inicial nas durezas da γ e também da α , podem estar associadas ao fenômeno da incubação da fase σ , durante os estágios iniciais de TT, que leva à segregação de Cr e Mo nos contornos de grão, empobrecendo estas fases nesses elementos, justificando assim a redução na dureza observada nas fases. Por outro lado, após a queda inicial da dureza da α e da γ , verifica-se um aumento da dureza destas fases até 120min de TT que, possivelmente estaria associada a deformações impostas pela fase σ que, em virtude de ser menos compacta introduziria tensões compressivas na matriz ferrítica/austenítica. Já a queda nos valores das durezas da α e da γ , observadas a partir de 120min até 240min, poderiam estar associadas a difusão de Cr e Mo para a fase σ , provocando a diminuição da dureza destas fases.

Para a fase σ , percebe-se que o valor médio da dureza sofre um acréscimo conforme o aumento do tempo de TT para ambas as condições de envelhecimento. Este fato, possivelmente, está associado à variação da CQ da fase σ (sobretudo o enriquecimento em Cr e Mo), conforme se aumenta o tempo de TT. Na Figura 62 (a) e (b) é apresentada a evolução dos elementos Cr, Ni e Mo em função do tempo de TT na fase σ .

Figura 62 – Evolução dos elementos Cr, Ni e Mo em função do tempo de TT na fase σ em função do tempo de TT: (a) envelhecimento a 750°C; (b) envelhecimento a 850°C.



Fonte: Próprio autor

Observa-se que há um aumento principalmente do teor de Cr na fase σ à medida que se prolonga o tempo de TT. Sendo assim, é provável que o aumento da dureza da fase σ esteja associada a esse aumento do teor de Cr. É possível perceber ainda que, o teor de Cr é maior para a amostra submetida ao TT a 850°C. Este fato pode ser explicado devido à maior facilidade de difusão deste elemento em temperaturas mais altas, fazendo com que a dureza da fase σ se apresente mais elevada nas amostras submetidas aos TTs realizados a 850°C do que nas amostras envelhecidas a 750°C.

5.4.2. Dureza Vickers

Na Tabela 27 são mostrados os resultados obtidos a partir do ensaio de dureza Vickers da amostra solubilizada e das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C. Estão sendo apresentadas as condições de TT nas quais cada amostra fora submetida, os valores médios obtidos por meio do ensaio de dureza, as frações das fases (α , γ e σ), provenientes da estereologia quantitativa, juntamente com seus respectivos desvios padrões.

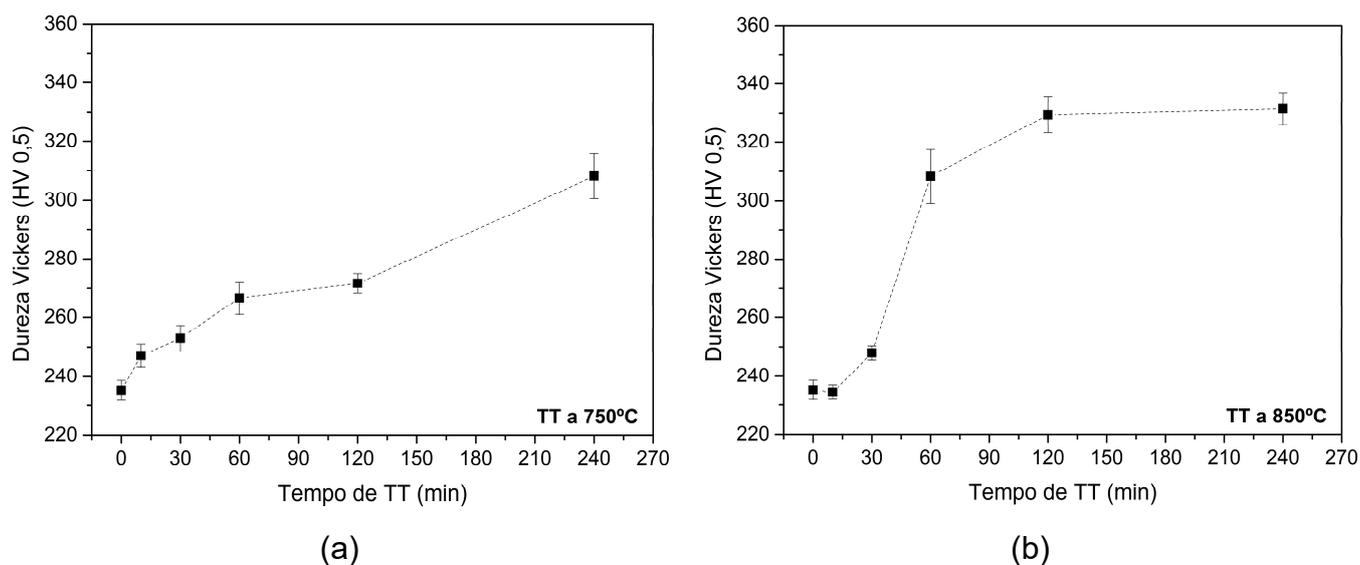
Tabela 27 – Resultados dos ensaios de dureza Vickers e das frações de σ para as amostras solubilizada e envelhecidas a 750°C e a 850°C.

Condição	% α	Desvio Padrão (% α)	% γ	Desvio Padrão (% γ)	% σ	Desvio Padrão (% σ)	Dureza Vickers (HV 0,5)	Desvio da dureza Vickers (HV 0,5)
Solubilizada a 1050°C	44,9	5,5	55,0	5,5	0,1	0,0	235	3
750°C por 10min	44,8	5,2	55,1	5,2	0,2	0,0	247	4
750°C por 30min	47,0	5,4	52,7	5,4	0,3	0,1	253	4
750°C por 1h	36,2	4,3	58,3	4,4	5,5	0,9	267	6
750°C por 2h	30,5	2,6	63,4	2,7	6,3	1,6	272	3
750°C por 4h	25,6	2,9	63,8	3,0	10,8	2,3	308	8
850°C por 10min	44,4	5,3	55,3	5,3	0,3	0,1	234	2
850°C por 30min	37,8	3,8	59,5	3,8	2,7	0,5	248	2
850°C por 1h	34,0	3,0	51,9	4,0	16,5	1,6	308	9
850°C por 2h	29,4	2,0	51,2	3,4	19,4	2,1	330	6
850°C por 4h	22,1	2,8	55,7	4,9	22,1	3,5	332	5

Fonte: Próprio autor

A partir da Tabela 27 plotou-se os gráficos da dureza Vickers (HV 0,5) em função do tempo de TT (min) para as amostras submetidas ao envelhecimento a 750°C (Figura 63 (a)) e a 850°C (Figura 63 (b)).

Figura 63 – Dureza Vickers em função do tempo de TT (a) envelhecimento a 750°C e (b) envelhecimento a 850°C.



Fonte: Próprio autor

Para o envelhecimento realizado a 750°C observa-se que, a partir da Tabela 27 e da Figura 63 (a), a amostra submetida ao TT por 10min apresentou pequeno acréscimo de 235HV para 247HV (\uparrow 12HV) no valor médio da dureza em relação à amostra solubilizada (0min). A partir da Figura 39 e da Figura 40 (a) e da Figura 48 (a) e (b) e da Figura 49 (a) e (c), observa-se que a microestrutura praticamente não se alterou. Porém, a partir da Tabela 27, percebe-se que houve um aumento sucinto de 0,1% nas frações de σ e da γ (fases que se apresentaram mais duras pela ultramicrodureza, conforme mostrado na Figura 61 (a)) e um decréscimo de 0,1% na fração de α (fase que se apresentou mais macia pela ultramicrodureza de acordo com a Figura 61 (a)), o que poderia explicar o pequeno acréscimo observado no valor da dureza Vickers.

Entre 10min e 30min de TT ocorreu um aumento sutil de 247HV para 253HV (\uparrow 6HV) no valor médio da dureza do material. Pela Tabela 27, nota-se que houve um aumento de 2,2% na fração de α , um decréscimo de 2,4% de γ e um aumento de 0,1% de σ . Além disso, observa-se que, a partir da Figura 50 (a), há indícios da fase χ na microestrutura do material, mesmo que em uma fração muito baixa, o que explicaria o sutil aumento no valor da dureza.

Entre 30min e 60min de TT houve um aumento de 253HV para 267HV (\uparrow 14HV) no valor médio da dureza Vickers. Verifica-se que, a partir da Tabela 27, houve um decréscimo de 10,8% de α , um aumento de 5,6% na fração de γ e um incremento de 5,2% na fração de σ , corroborando com os resultados de Zou et al. (2010) que afirmaram que a dureza começa a aumentar de maneira mais significativa após o período de incubação da fase σ , conforme observado no gráfico da Figura 63 (a).

Entre 60min e 120min de TT houve um pequeno acréscimo de 267HV para 272HV (\uparrow 5HV) na dureza Vickers do material. A partir da Tabela 27, pode-se constatar que ocorreu um pequeno acréscimo de 0,8% na fração de σ , o que justificaria o pequeno aumento da dureza.

Entre 120min e 240min de TT a 750°C, houve um aumento significativo de 272HV para 308HV (\uparrow 36HV) no valor da dureza, ou seja, um acréscimo de 13,2% em relação a dureza da amostra envelhecida a 750°C por 120min, atingindo a sua dureza máxima. Com base na Tabela 27, constata-se que a

fração de σ (fase mais dura) aumentou de 6,3% para 10,8% (\uparrow 4,5%), tal aumento pode ser verificado também a partir da Figura 52 (a) e da Figura 53 (a). Além disso, percebe-se um decréscimo de 4,9% de α (fase mais macia), um pequeno acréscimo de 0,4% de γ (fase com dureza intermediária) o que explicariam também o aumento brusco do valor médio da dureza do material.

Por fim, vale ressaltar que, para o TT realizado a 750°C, o aumento total na dureza Vickers do material foi de 73HV, ou seja, um acréscimo de aproximadamente 32% em relação à amostra solubilizada.

A partir da Tabela 27, verifica-se que, para o envelhecimento realizado a 850°C, a amostra submetida ao TT por 10min exibiu, praticamente, uma manutenção do valor médio da dureza em relação à amostra solubilizada (0min), o que era esperado, pois a fase σ ainda está em período de incubação conforme exibido na Tabela 9. Além disso, segundo Zou et al. (2010), sabe-se a dureza começa a aumentar de maneira mais significativa após o período de incubação da fase σ .

Entre 10min e 30min de TT houve um incremento de 234HV para 248HV (\uparrow 14HV), ou seja, aproximadamente 6% de aumento no valor médio da dureza em relação à amostra submetida ao TT de 850°C por 10min. Verifica-se que, a partir da Tabela 27, houve um incremento de 2,4% na fração de σ , concordando com os resultados de Zou et al. (2010) que afirmaram que a dureza começa a aumentar de forma significativa após o período de incubação da fase σ , conforme observado na Figura 63 (b). Ademais, pode-se observar, a partir da Figura 41 (b) e da Figura 50 (b) e (d), que a fração de fase σ aumentou consideravelmente. E ainda, ocorreu um decréscimo de 6,6% de α e um aumento de 4,2% na fração de γ . Todos esses fatores, em conjunto, explicariam o aumento do valor médio da dureza do material.

Entre 30min e 60min houve um aumento significativo de 248HV para 308HV (\uparrow 60HV), ou seja, aproximadamente 24% de aumento no valor médio da dureza em relação à amostra submetida ao TT de 850°C por 30min. De acordo com a Tabela 27, constata-se que a fração de σ aumentou de 2,7% para 16,5% (\uparrow 13,8%), da mesma maneira, a partir da Figura 42 (b) e da Figura 51 (b) e (d), observa-se que, a fração de fase σ na microestrutura do material aumentou de forma significativa. Além disso, nota-se um decréscimo de 3,8%

de α , um decréscimo de 7,6% de γ . Apesar do decréscimo acentuado da fração de γ , o aumento expressivo da fração de σ é o suficiente para explicar o aumento brusco do valor médio da dureza do material, devido à elevada dureza que esta fase possui.

Da mesma forma, entre 60min e 120min houve um aumento relativamente expressivo de 308HV para 330HV (\uparrow 22HV) no valor médio da dureza do material. Conforme resultados da Tabela 27, é possível perceber que a fração de σ aumentou de 16,5% para 19,4% (\uparrow 2,9%). A partir da Figura 43 (b) e da Figura 52 (b) e (d), também é possível observar que a fração de fase σ aumentou. Além de que, ocorreu um decréscimo de 4,6% de α e um decréscimo sutil de 0,7% na fração de γ . Principalmente o acréscimo de σ (fase mais dura), juntamente com o decréscimo da α (fase mais macia) justificariam o aumento do valor médio da dureza do material.

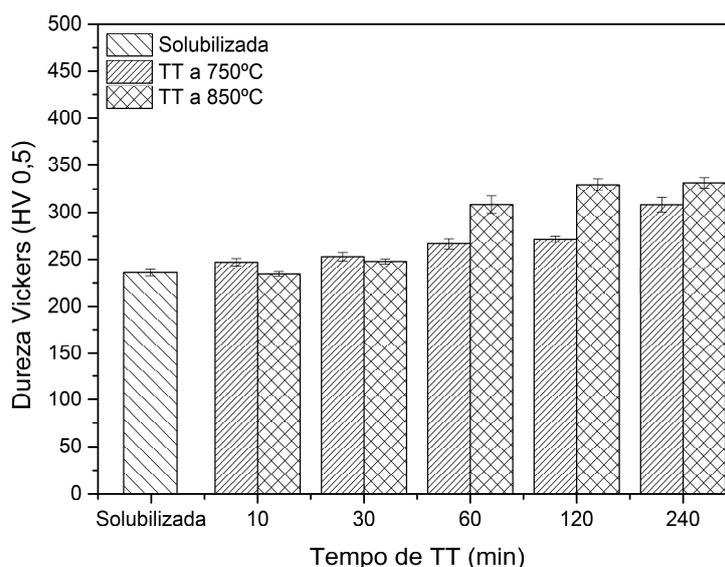
Entre 120min e 240min de TT a 850°C, verificou-se, praticamente, uma manutenção no valor médio da dureza do material em relação à amostra envelhecida a 850°C por 120min.

Finalmente, vale ressaltar que, para o TT realizado a 850°C, o aumento total na dureza foi de 97HV, ou seja, um aumento de aproximadamente 41% em relação à amostra solubilizada.

Portanto, de acordo com Ruiz et al. (2013), para compreender as variações na dureza ao longo do tratamento do envelhecimento, é importante mencionar que as mudanças microestruturais ocorridas no AID UNS S31803 são processos complexos que incluem a precipitação e o crescimento de fases secundárias (neste caso a fase σ) e as transformações da α e da γ . Dessa forma, as alterações na dureza são atribuídas ao efeito combinado desses fenômenos e, em certos estágios do envelhecimento, eles poderiam atuar como mecanismos opostos que operam simultaneamente. Nos estágios iniciais do envelhecimento, o mecanismo é atribuído à nucleação de pequenas partículas de fases deletérias (fase σ) e o reequilíbrio das fases primárias (α e γ). Neste caso em específico, onde foram encontrados valores de dureza mais elevados para a γ (conforme visto na seção 5.4.1), a redução dos valores de dureza podem estar relacionadas a transformação da γ e o aumento brusco na dureza estaria relacionado à precipitação e ao crescimento da fase σ .

No gráfico representado pela Figura 64 é exibida uma comparação entre os valores médios das durezas da amostra solubilizada e das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C.

Figura 64 – Gráfico comparativo entre os resultados da dureza Vickers em função do tempo de TT para as amostras solubilizadas e envelhecidas a 750°C e a 850°C.



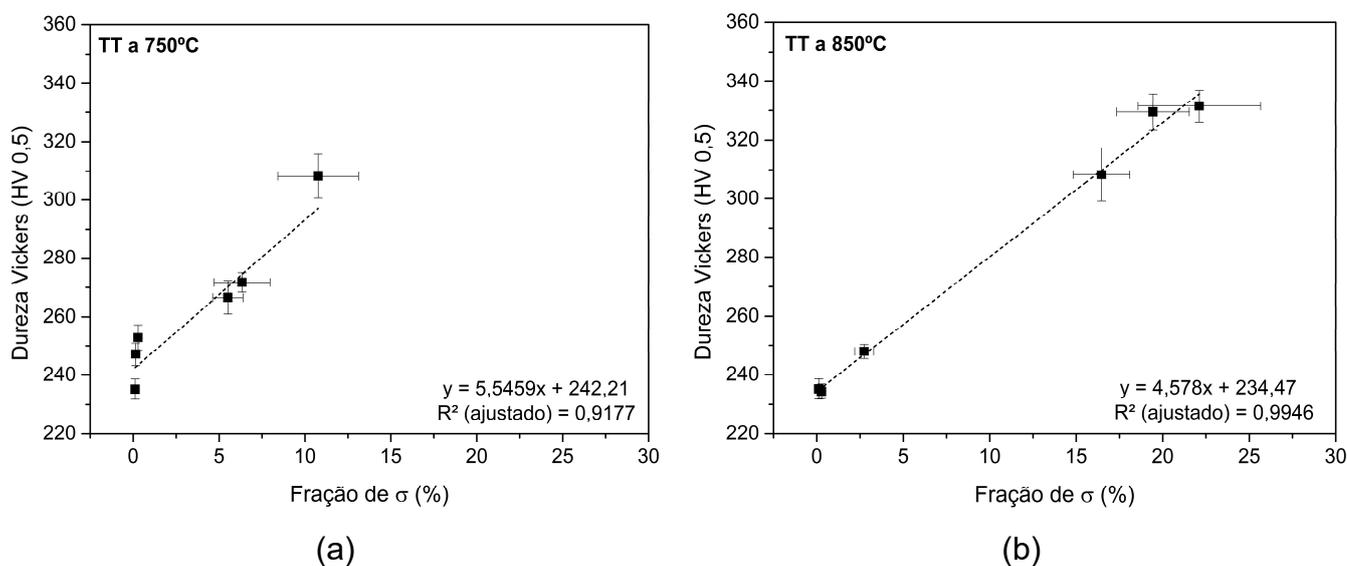
Fonte: Próprio autor

Observa-se claramente que, os valores médios das durezas das amostras envelhecidas a 850°C são superiores, a partir de 60min, aos valores das amostras envelhecidas a 750°C. Este fato pode ser explicado devido à maior fração da fase σ e ao maior consumo de α ocorridos nas amostras envelhecidas a 850°C, conforme visto na Tabela 27. Por outro lado, para tempos inferiores a 60min, nota-se que os valores médios da dureza das amostras envelhecidas a 750°C são ligeiramente maiores do que as amostras submetidas aos TTs a 850°C. Isto provavelmente ocorreu devido aos indícios das pequenas frações da fase χ presentes, principalmente, nas amostras envelhecidas a 750°C quando submetidas a tempos curtos de TT. Nota-se ainda que, a maior diferença (58HV) observada no valor médio da dureza foi nas amostras envelhecidas por tempos

de 120min de TT. Isto ocorreu, provavelmente, devido a maior diferença (13,1%) observada entre as frações de σ , conforme observado na Tabela 27.

Na Figura 65 (a) e (b), pode-se verificar o comportamento da dureza Vickers em função da fração volumétrica de σ para os TTs realizados a 750°C e a 850°C.

Figura 65 – Dureza Vickers em função da fração de σ (a) TT a 750°C; (b) TT a 850°C.



Fonte: Próprio autor

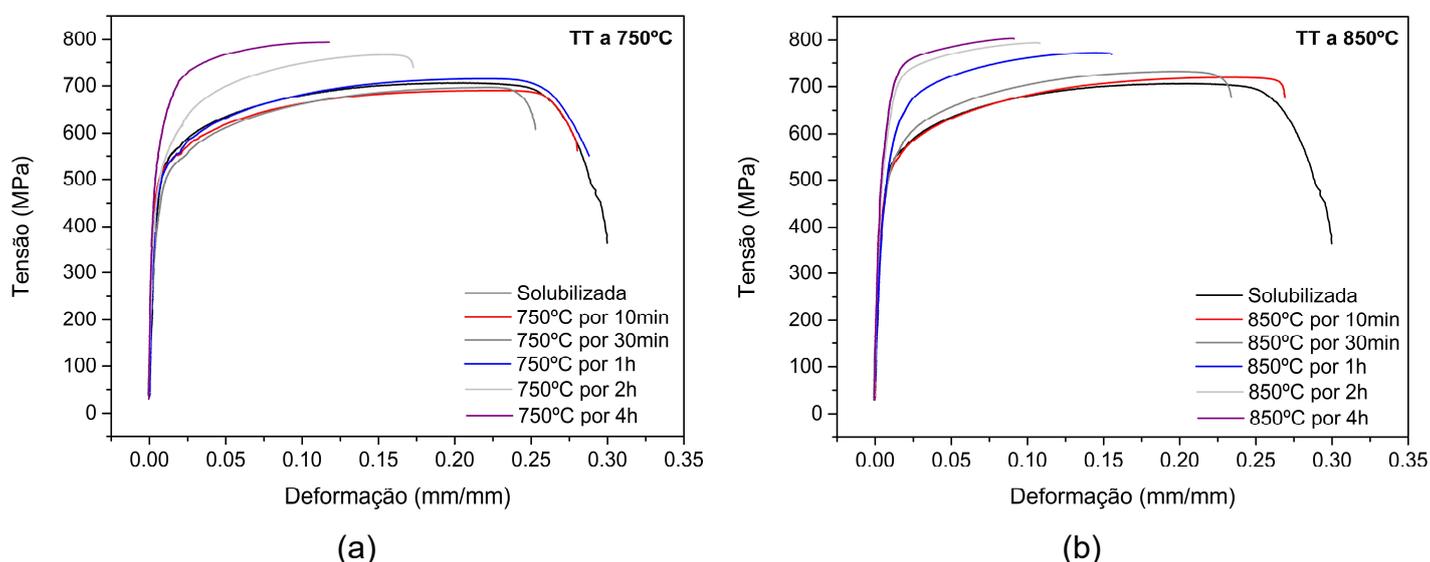
Analisando o coeficiente de correlação R^2 de cada um dos gráficos, verifica-se que tais valores são próximos de 1 (0,9177 e 0,9946 para os TTs realizados a 750°C e a 850°C, respectivamente), onde quanto mais próximo de 1 o valor absoluto de R^2 , mais perfeito é o grau de correlação linear entre as variáveis x e y. Isto indica que há uma relação direta entre a dureza Vickers e a fração volumétrica de σ , ou seja, quanto maior a fração volumétrica de σ , maior será a sua dureza Vickers, condizente com os resultados de Romana (2009).

5.4.3. Tração uniaxial

5.4.3.1. Curvas tensão x deformação convencional ou de engenharia

Na Figura 66 (a) e (b) são apresentados os gráficos comparativos de tensão (σ) x deformação (ϵ) de engenharia das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C.

Figura 66 – Curvas tensão (σ) x deformação (ϵ) de engenharia das amostras submetidas aos TTs de envelhecimento (a) TT a 750°C e (b) TT a 850°C.



Fonte: Próprio autor

É importante salientar que, estes gráficos são referentes a uma única amostra de cada condição de TT, e não representa a média dos resultados gerados pela máquina de tração. O objetivo da apresentação destes gráficos é meramente ilustrativo, auxiliando na explicação do efeito das transformações de fases nas curvas $\sigma \times \epsilon$ de engenharia geradas a partir dos resultados do ensaio de tração.

Observa-se que, de uma maneira geral, conforme os TTs se tornam mais rigorosos (tempos mais longos) as curvas se deslocam da direita para a esquerda, indicando que parâmetros de ductilidade (deformação total (ϵ_t),

deformação uniforme (ϵ_u) e deformação não uniforme (ϵ_{nu}) sofrem uma redução com o aumento do tempo de TT. Além disso, nota-se que, as curvas se deslocam de baixo para cima, sinalizando que os parâmetros de resistência mecânica do material (limite de escoamento (σ_e) e, principalmente, o limite de resistência à tração (LRT)) aumentam conforme o aumento do tempo de TT, corroborando com trabalhos anteriores realizados por Zempulski (2011). Pode-se verificar ainda que, a partir dos gráficos da Figura 66 (a) e (b), a redução dos parâmetros de ductilidade do material é muito mais sensível aos TTs realizados a 850°C do que a 750°C, pois para os mesmos tempos de TT as curvas foram mais deslocadas para à esquerda. Além disso, observa-se um maior incremento nos parâmetros de resistência mecânica, em especial o LRT, para os TTs realizados a 850°C do que a 750°C, pois para os mesmos tempos de TT as curvas foram, em geral, mais deslocadas para cima.

Na Tabela 28 estão representados os resultados gerados para os parâmetros de resistência mecânica (σ_e e LRT) e de ductilidade (ϵ_t , ϵ_u e ϵ_{nu}) a partir do ensaio de tração para as amostras envelhecidas a 750°C e 850°C e solubilizada. Estão sendo apresentadas a média e o respectivo desvio padrão para cada um dos parâmetros.

Tabela 28 – Resultados dos parâmetros gerados a partir do ensaio de tração e seus respectivos desvios padrões para as amostras solubilizada e envelhecidas a 750°C e a 850°C.

Condição	σ_e (0,2%) (MPa)	Desvio σ_e (0,2%) (MPa)	LRT (MPa)	Desvio LRT (MPa)	ϵ_t (%)	Desvio ϵ_t	ϵ_u (%)	Desvio ϵ_u (%)	ϵ_{nu} (%)	Desvio ϵ_{nu} (%)
Solubilizada a 1050°C	505	14	705	10	28	2	21	1	7	2
750°C por 10min	492	16	694	4	28	1	22	1	6	1
750°C por 30min	496	8	700	4	25	3	21	1	4	2
750°C por 1h	479	18	713	3	27	2	22	1	5	2
750°C por 2h	475	35	759	6	19	2	16	1	2	0
750°C por 4h	518	47	803	9	11	3	10	2	1	1
850°C por 10min	517	3	721	9	27	1	22	0	5	1
850°C por 30min	506	8	727	5	23	1	20	0	4	0
850°C por 1h	516	21	778	7	15	0	14	1	1	0
850°C por 2h	614	78	789	5	11	1	11	1	0	0
850°C por 4h	592	30	791	13	10	1	10	1	0	0

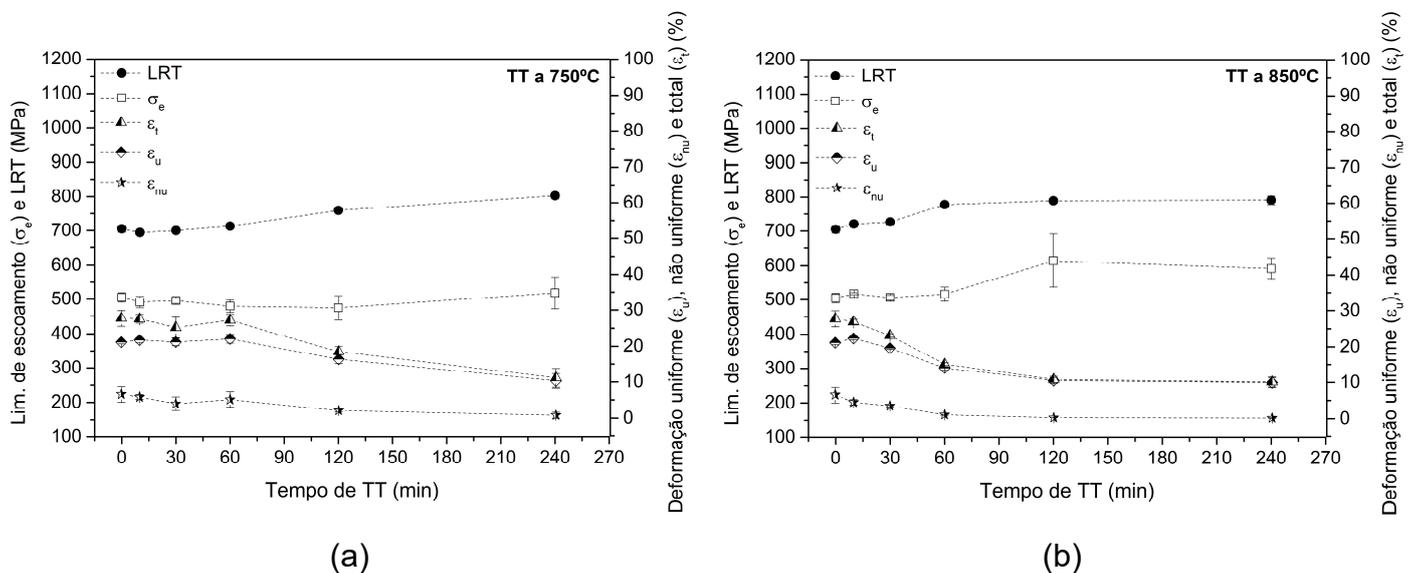
Fonte: Próprio autor

É importante ressaltar que, estes parâmetros foram gerados automaticamente pelo *software* aquisição de dados do computador acoplado à máquina de ensaio de tração, com exceção do parâmetro deformação não uniforme (ϵ_{nu}) que foi calculado a partir da Equação 9:

$$\epsilon_{nu} = \epsilon_t - \epsilon_u \quad (9)$$

Na Figura 67 (a) e (b) estão representados os gráficos contendo os resultados de todos os parâmetros expressos na Tabela 28 em função do tempo de TT, para a amostra solubilizada (0min de TT) e para os envelhecidas a 750°C e a 850°C.

Figura 67 – Parâmetros (LRT, σ_e , ϵ_t , ϵ_u e ϵ_{nu}) gerados a partir do ensaio de tração em função do tempo de TT: (a) envelhecimento a 750°C e (b) envelhecimento a 850°C.



Fonte: Próprio autor

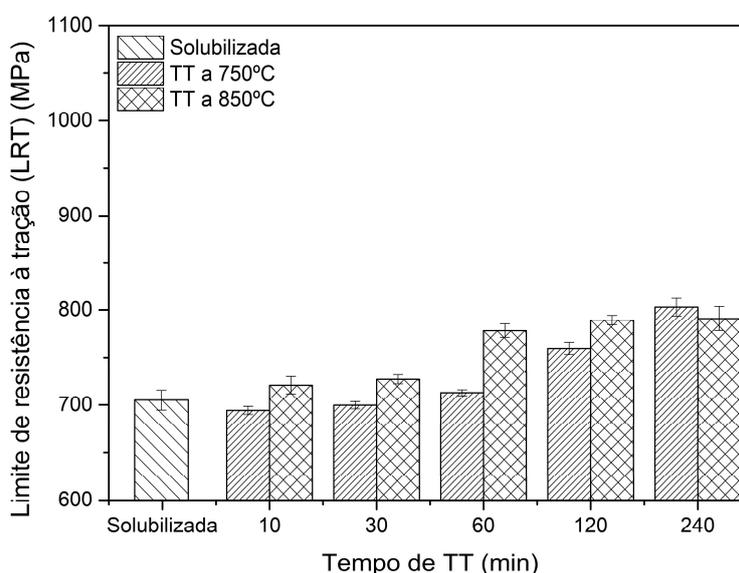
5.4.3.2. Parâmetros de resistência mecânica (LRT e σ_e):

a) Limite de resistência à tração (LRT)

Observa-se pelas Figura 67 (a) e (b) que, de maneira geral, o LRT aumenta conforme prolonga-se o tempo de TT. Estes resultados são compatíveis com trabalhos anteriores de Wilms et al. (1991) e Zempulski (2011), que explicam que este fenômeno ocorre devido ao efeito de endurecimento do material causado, principalmente, pela fase σ , que é caracterizado como um fenômeno de endurecimento por precipitação. Além disso, de acordo com Wilms et al. (1991), o endurecimento por precipitação sucedido em tempos curtos é uma indicação da formação de precipitados (coerentes).

Na Figura 68 é exibida uma comparação entre o LRT em função do tempo de TT das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C e da amostra solubilizada.

Figura 68 – Comparação entre os valores de LRT em função do tempo de TT para as amostras solubilizada e envelhecidas a 750°C e a 850°C.



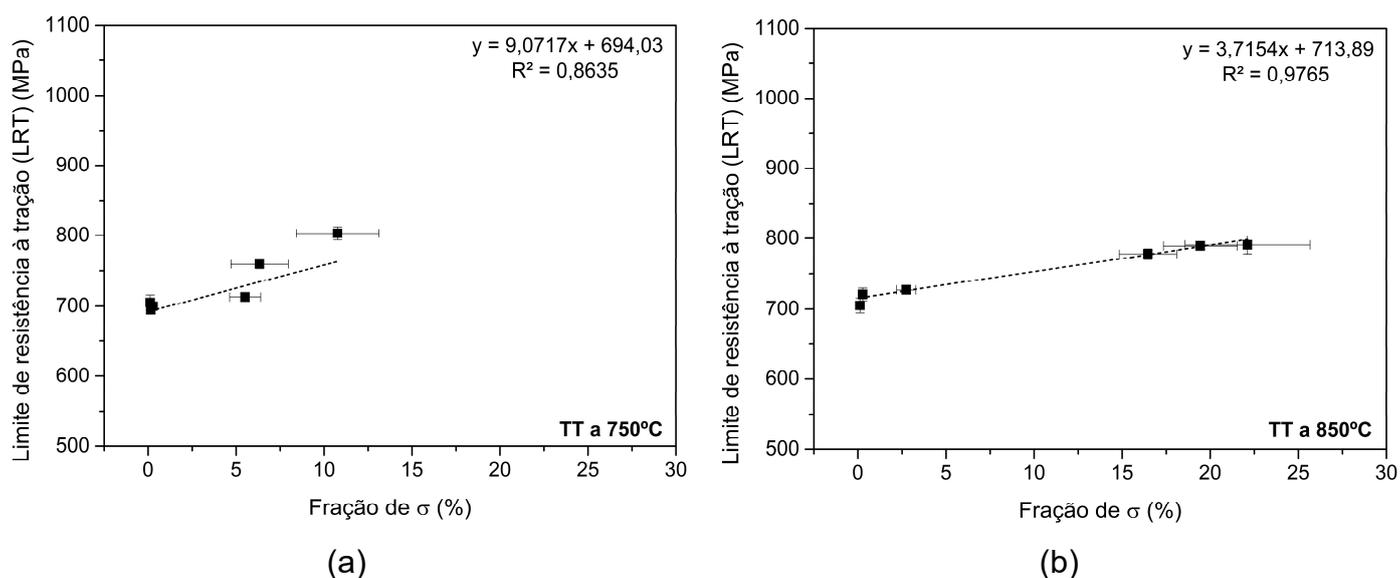
Fonte: Próprio autor

Percebe-se que os valores de LRT para as amostras envelhecidas a 850°C são, geralmente, mais elevados quando comparados aos das amostras

tratadas termicamente a 750°C. Isto pode ser explicado devido as maiores frações de σ encontradas nas amostras envelhecidas a 850°C.

Na Figura 69 (a) e (b) são apresentas as correlações entre a fração de σ , medidas através da estereologia quantitativa, para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C, respectivamente, em função do LRT.

Figura 69 – LRT em função da fração de σ : (a) TT a 750°C; (b) TT a 850°C.



Fonte: Próprio autor

Analisando a Figura 69 (a) e (b), nota-se que os pontos experimentais apresentam uma tendência linear descrita pelas retas de ajuste (linha tracejada), estando em concordância com os resultados encontrados por Martins (2017). De acordo com Dieter (1986), o LRT está diretamente relacionado à capacidade de encruamento do material. Dessa forma, à medida que a densidade de discordâncias aumenta, em decorrência da deformação plástica ininterrupta, o acréscimo da fração de σ poderia aumentar a contribuição para o ancoramento das discordâncias, o que levaria ao aumento da tensão necessária para continuar promovendo a deformação plástica, explicando assim o incremento do LRT com o aumento da fração de fase σ , corroborando também com Wang et al. (2013) que afirma que a fase σ pode dificultar o movimento das discordâncias

durante o processo de tração e, em consequência disso, aumentar o LRT do material.

Conforme visto anteriormente na seção 3.1.6.2, sabe-se que a nucleação da fase σ ocorre preferencialmente na interface α/γ . Sabe-se ainda que a taxa de crescimento de σ é controlada pela difusão de Cr e Mo. Dessa forma, o que determina a precipitação da fase σ nos AIDs são as concentrações de Cr e Mo e a quantidade de interface α/γ presentes na microestrutura. Portanto, de acordo com Wang et al. (2013), a baixa fração e os precipitados de fase σ finamente dispersos na interface α/γ , formados em tempos curtos de envelhecimento, formam grandes cavidades na microestrutura do material quando este é submetido à um esforço de tração e, em consequência disso, podem prejudicar a continuidade da microestrutura proporcionando sítios propícios para formação e propagação de trincas, deteriorando assim a resistência do material. Ao mesmo tempo, o acúmulo de Cr na interface α/γ pode resultar no endurecimento por solução sólida de Cr, acarretando em concentração de tensão e trincas na interface α/γ durante os ensaios de tração.

b) Limite de escoamento (σ_e)

Com base na Figura 67 (a) e (b) observa-se o comportamento do σ_e em função do tempo de TT para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C respectivamente.

Para o TT realizado a 750°C nota-se uma queda inicial no valor do σ_e até 60min de TT e um sutil aumento até a amostra envelhecida por 240 min (4h).

Para o TT realizado a 850°C observa-se a formação de um patamar nos valores do σ_e entre a amostra solubilizada (0min) até a amostra envelhecida por 60min (1h) seguido de um aumento até 120min (2h) e uma posterior queda até 240min (4h) de tratamento térmico. Assim sendo, não foi observada uma tendência entre o σ_e e o tempo de TT em nenhum dos casos, corroborando com resultados encontrados por Willms (1991). Além disso, não foram observadas correlações entre o σ_e e a fração de σ para os TTs realizados a 750°C e a 850°C,

conforme reportado em trabalhos anteriores (PINTO, 2001; MARTINS, 2017). Isto pode ser explicado devido ao σ_e estar associado ao início do escorregamento de planos cristalográficos (quebra de ligações químicas) e este mecanismo seria mais influenciado pela mobilidade das discordâncias na microestrutura do material (DIETER, 1986). Assim sendo, possivelmente, para as frações de fase σ obtidas, esta mobilidade não teria sido diretamente afetada, e por isso não houve correlação.

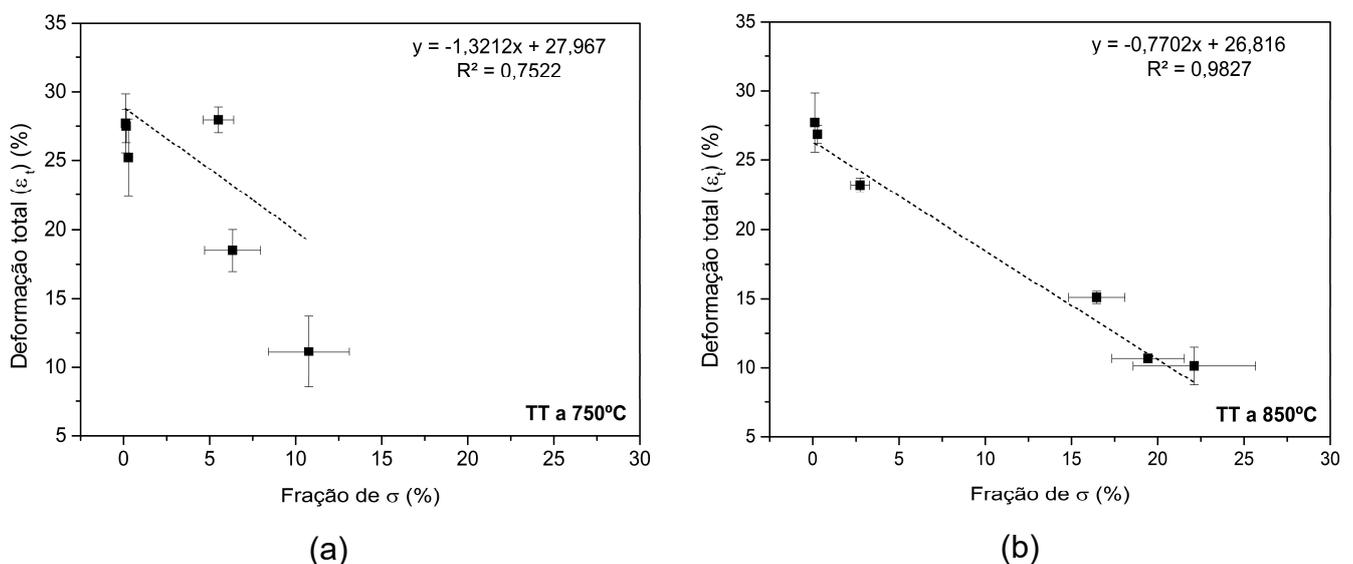
5.4.3.1. Parâmetros de ductilidade (ϵ_t , ϵ_u e ϵ_{nu}):

Baseado na Figura 67 (a) e (b), nota-se que, de maneira geral, os parâmetros relacionados à ductilidade do material (ϵ_t , ϵ_u e ϵ_{nu}) decrescem conforme aumenta-se o tempo de TT. Estes resultados estão em conformidade com os trabalhos de Wilms et al. (1991), Shek et al. (1997) e Pinto (2001).

Na Figura 70 (a) e (b) a Figura 72 (a) e (b) estão representados os parâmetros de ductilidade (ϵ_t , ϵ_u e ϵ_{nu}) em função da fração de σ e suas respectivas correlações para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C.

Figura 70 – Deformação total (ϵ_t) em função da fração de σ :

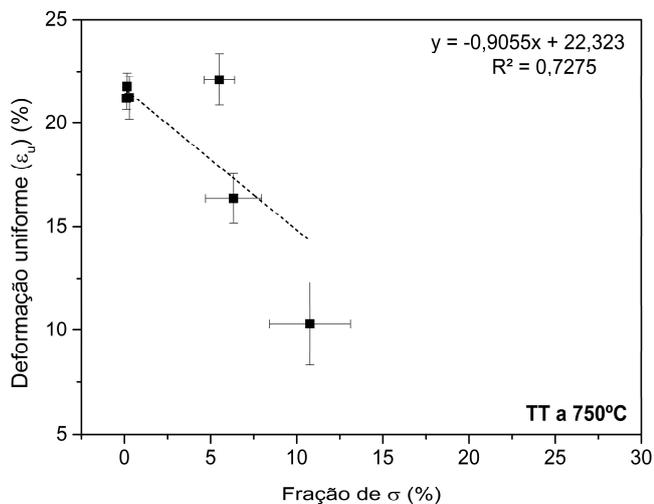
(a) TT a 750°C; (b) TT a 850°C.



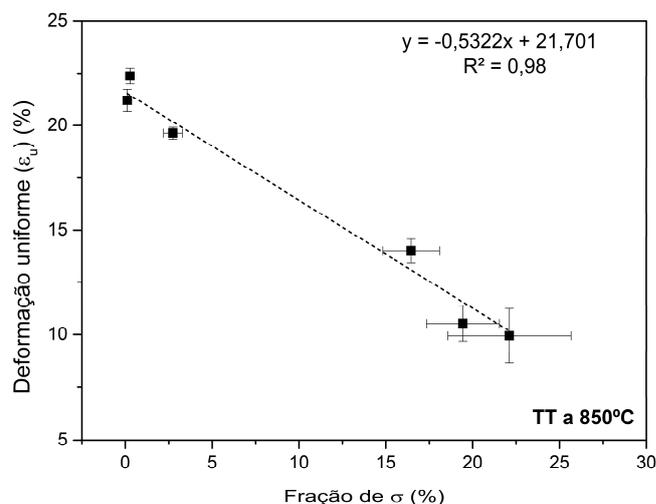
Fonte: Próprio autor

Figura 71 – Deformação uniforme (ϵ_u) em função da fração de σ :

(a) TT a 750°C; (b) TT a 850°C.



(a)

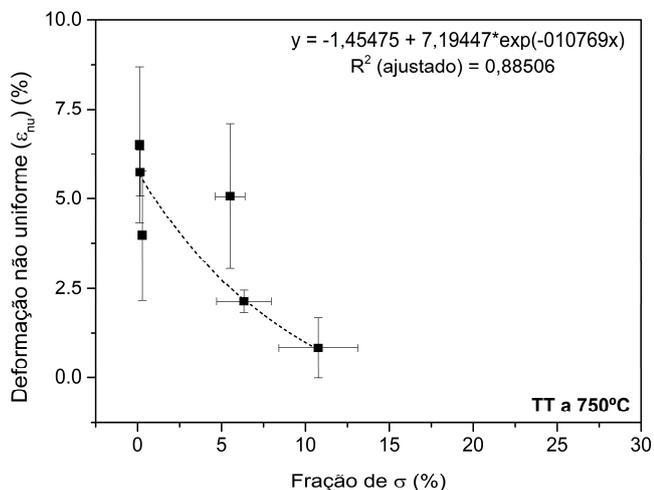


(b)

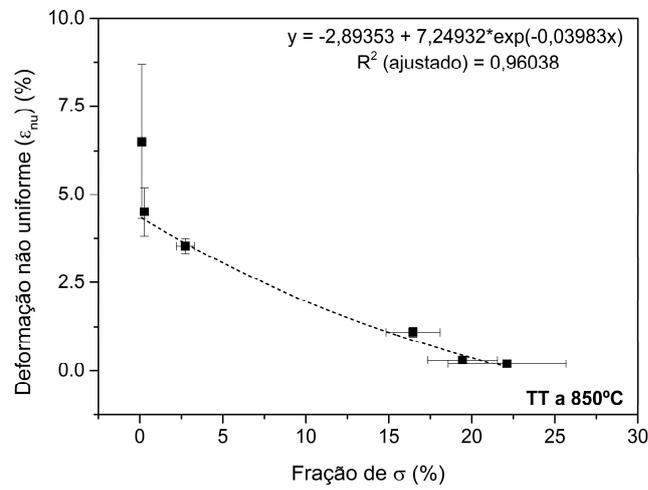
Fonte: Próprio autor

Figura 72 – Deformação não uniforme (ϵ_{nu}) fração de σ :

(a) TT a 750°C; (b) TT a 850°C.



(a)



(b)

Fonte: Próprio autor

Verifica-se que a fração volumétrica da fase σ possui um efeito significativo nos parâmetros de ductilidade do material. Além do mais, a partir da Figura 70 (a) e (b) e da Figura 71 (a) e (b), observa-se uma tendência (linear) de

queda dos parâmetros ϵ_u e ϵ_t com o aumento da fração volumétrica de σ , conforme reportado por Pinto (2001) e Wilms et al. (1991). A partir da Figura 72 (a) e (b), percebe-se que a correlação entre o ϵ_{nu} e a fração de σ é do tipo exponencial, onde pequenas frações de σ influenciam de forma expressiva no parâmetro, fazendo com que os valores de ϵ_{nu} decaiam de maneira abrupta.

Os resultados das correlações entre os parâmetros de ductilidade com a fração de σ corroboram com os de outros autores (WILMS et al., 1991; SHEK et al., 1997; WANG et al., 2013) que também concluíram que as quedas nos parâmetros de ductilidade estão diretamente relacionadas com σ por ser uma fase fragilizante.

Segundo Pinto (2001), a ϵ_t apresenta uma tendência de redução conforme o aumento da fração da fase σ , devido à contribuição da fragilização metalúrgica que reduz o ϵ_{nu} .

Pelos resultados da Tabela 28, percebe-se que a redução dos parâmetros de ductilidade são aproximadamente 51% e 53% para o ϵ_u , 60% e 63% para o ϵ_t e 87% e 97% para o ϵ_{nu} para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C respectivamente (comparando as amostras envelhecidas por 240min com a amostra solubilizada). Ou seja, a maior parte da redução do valor do ϵ_t é atribuída ao ϵ_{nu} que, segundo Pinto (2001), ocorre em virtude da maior sensibilidade à presença de σ na região da estrição, devido ao estado complexo de tensões nessa região.

Comparando-se a sensibilidade dos parâmetros de alongamento em função da fração de σ , verifica-se que o mais sensível foi o ϵ_{nu} e os menos sensíveis foram o ϵ_u seguido do ϵ_t . Segundo Pinto (2001), o estado triaxial de tensões gerado na estrição pode ser considerado o principal fator responsável pela maior sensibilidade à precipitação das fases frágeis no parâmetro ϵ_{nu} em relação ao ϵ_u e ϵ_t .

Dessa forma, de acordo com Pinto (2001), pelo fato de os parâmetros de ductilidade serem determinados em ensaios de tração comumente realizados na certificação de materiais metálicos e, serem sensíveis a influências das fases deletérias, eles devem ser considerados como parâmetros críticos no controle de qualidade desses materiais.

5.4.4. Impacto Charpy

Os resultados gerados a partir do ensaio de impacto Charpy-V das amostras solubilizada e envelhecidas a 750°C e a 850°C estão apresentados na Tabela 29. Estão sendo apresentadas as condições de TT de cada amostra, os valores médios obtidos da energia absorvida (J) e as frações das fases (α , γ e σ) (%), quantificadas a partir da estereologia quantitativa, juntamente com seus respectivos desvios padrões.

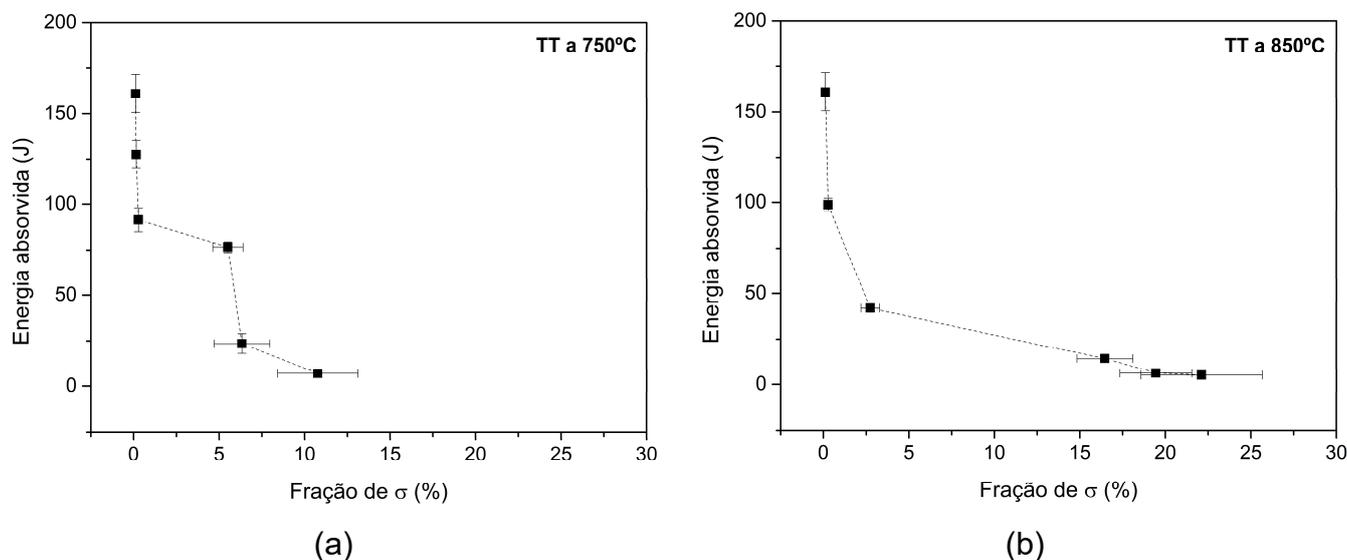
Tabela 29 – Resultados gerados a partir do ensaio de impacto Charpy-V, das frações das fases (α , γ e σ) e seus respectivos desvios padrões, para as amostras solubilizada e envelhecidas a 750°C e a 850°C .

Condição	% α	Desvio Padrão (% α)	% γ	Desvio Padrão (% γ)	% σ	Desvio Padrão (% σ)	Energia absorvida (J)	Desvio da energia absorvida (J)
Solubilizada a 1050°C	44,9	5,5	55,0	5,5	0,1	0,0	161	10
750°C por 10min	44,8	5,2	55,1	5,2	0,2	0,0	127	7
750°C por 30min	47,0	5,4	52,7	5,4	0,3	0,1	91	6
750°C por 1h	36,2	4,3	58,3	4,4	5,5	0,9	76	3
750°C por 2h	30,5	2,6	63,4	2,7	6,3	1,6	24	5
750°C por 4h	25,6	2,9	63,8	3,0	10,8	2,3	7	1
850°C por 10min	44,4	5,3	55,3	5,3	0,3	0,1	99	3
850°C por 30min	37,8	3,8	59,5	3,8	2,7	0,5	42	1
850°C por 1h	34,0	3,0	51,9	4,0	16,5	1,6	14	1
850°C por 2h	29,4	2,0	51,2	3,4	19,4	2,1	6	1
850°C por 4h	22,1	2,8	55,7	4,9	22,1	3,5	5	1

Fonte: Próprio autor

A partir da Tabela 29 plotou-se os gráficos da Figura 73 (a) e (b) da energia absorvida em função da fração de σ , para as amostras submetidas ao envelhecimento a 750°C e a 850°C.

Figura 73 – Energia absorvida em função da fração de σ : (a) TT a 750°C; (b) TT a 850°C.



Fonte: Próprio autor

Nota-se que existe uma forte correlação inversamente proporcional entre a energia absorvida ao impacto e a fração de σ e, além disso, é possível observar que ocorre uma queda substancial na energia absorvida do material logo no início dos gráficos, quando as frações de σ ainda são bem baixas, menores do que 1,0%, corroborando com os resultados de Pohl et al. (2007), Børvik et al. (2010), Rocha (2015) e Zucato et al. (2002).

Segundo a Figura 73 e a Tabela 29, para o TT realizado a 750°C, percebe-se que, com valores menores do que 0,5% de σ , a energia absorvida ao impacto sofre uma queda abrupta de 161J para 91J (\downarrow ~43%). Observa-se ainda que, a última deterioração severa da tenacidade (\downarrow de 91J para 24J, ou seja, \downarrow ~74%), é induzida por frações maiores de σ (0,5% a 6,3%).

Da mesma forma nota-se a partir da Figura 73 (b) e da Tabela 29 que, para o TT realizado a 850°C, com frações menores do que 0,5% de σ a energia absorvida ao impacto sofre um decréscimo abrupto de 161J para 99J (\downarrow ~39%). Assim como para o TT a 750°C, nota-se que a última queda acentuada da tenacidade (\downarrow de 99J para 42J, ou seja, \downarrow ~78%) é provocada por maiores frações de σ (0,5% a 2,7%).

Segundo Pohl et al. (2007), a explicação para a queda drástica da absorção de energia para ambas as condições de TT, é relacionado à baixa capacidade de deformação de σ . Além disso, de acordo com Børvik et al. (2010), uma justificativa para este fenômeno seria devido a introdução de condições de carga dinâmicas, provenientes do ensaio de impacto Charpy, combinadas com a alta fragilidade dos precipitados de σ .

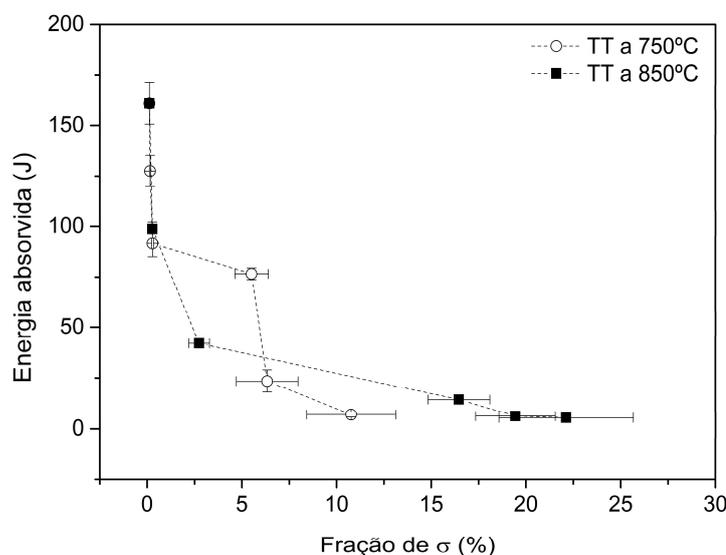
Além do mais, segundo Børvik et al. (2010), comparando com o ensaio de tração, é coerente ocorrer uma queda mais acentuada na propriedade de tenacidade ao impacto do que nas propriedades de ductilidade do material, principalmente em virtude do efeito fragilizante da fase σ combinado com um nível muito mais alto de complexidade do estado triaxial de tensões nos CPs entalhados em V do ensaio Charpy do que nos CPs do ensaio de tração uniaxial.

Dessa forma, corroborando com os resultados de Wilms et al. (1991), entre todas as propriedades mecânicas avaliadas no presente trabalho, a tenacidade ao impacto se mostrou a mais sensível a formação da fase σ .

Diante disso, alguns autores (BØRVIK et al., 2010; ROCHA, 2015; ZUCATO et al. 2002; PINTO, 2001) corroboram com a hipótese de que a fase σ é o principal fator que deteriora as propriedades de tenacidade do material, sendo o efeito da sua formação o maior responsável pela queda na energia absorvida.

Com o objetivo de comparar a influência da temperatura de envelhecimento na tenacidade ao impacto do material, foi plotado um gráfico comparativo (Figura 74) da energia absorvida em função da fração de σ

Figura 74 – Gráfico comparativo da energia absorvida em função da fração de σ para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C.



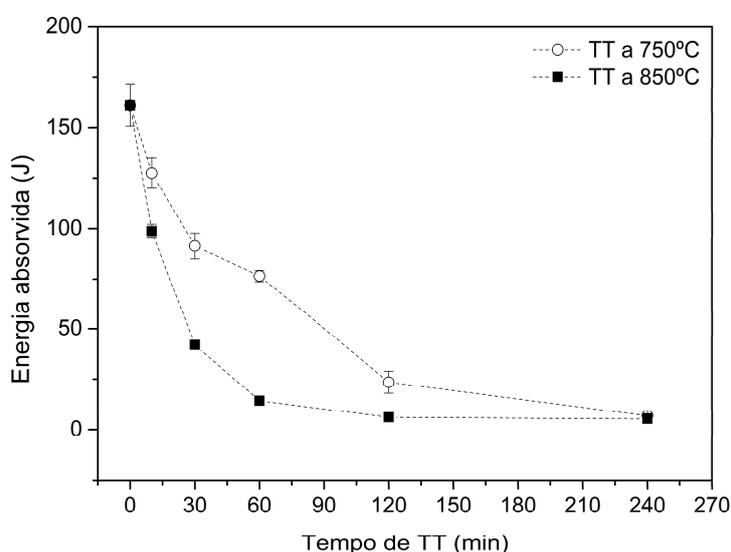
Fonte: Próprio autor

A partir da Figura 74, observa-se que, apesar da forte queda da tenacidade apresentada pelas duas condições de TT, o material se comportou de maneira diferente diante o ensaio de impacto, quando envelhecido a 750°C e a 850°C, mesmo contendo as mesmas frações de σ . Constata-se que, quanto menor a temperatura de TT, em geral, mais frágil foi o comportamento do material. Segundo Pohl et al. (2007), este fenômeno ocorre, principalmente, devido à diferença da morfologia da fase σ , onde, conforme visto nas seções 3.1.6.2, 5.2.2 e 5.2.3, a morfologia descontínua (tipo coral) de σ , é formada especialmente em temperaturas mais baixas enquanto que a morfologia contínua (maciça), é formada preferencialmente em temperaturas mais elevadas. Dessa forma, quando o material é submetido a temperaturas menos elevadas de TT (promovendo majoritariamente a formação de σ com morfologias descontínuas) e, em seguida, é submetido a condições de carga dinâmicas, como é o caso do ensaio de impacto Charpy-V, as trincas conseguem percorrer longas distâncias através das partículas de σ , onde os pequenos campos de α próximos a fase σ são forçados a se clivar, e os pequenos campos de γ apresentam falhas dúcteis. Ao passo que, a fase σ com morfologia mais maciça e mais volumosa, formadas em temperaturas mais altas, possui uma matriz

cercada de α e γ mais contínua. Em consequência disso, a α que envolve a fase σ , passa a ter falha mais dúctil. Dessa forma, o material submetido ao TT a 850°C se apresentou menos sensível ao impacto, mesmo contendo as mesmas frações de σ , quando comparado ao material envelhecido a 750°C.

A partir da Tabela 29, plotou-se um gráfico comparativo (Figura 75) da energia absorvida em função do tempo de TT para as amostras submetidas aos envelhecimentos a 750°C e a 850°C.

Figura 75 – Gráfico comparativo da energia absorvida em função do tempo de TT para as amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C.



Fonte: Próprio autor

De acordo com a Figura 75 e a Tabela 29, percebe-se que a amostra solubilizada (0min) se apresenta como a condição que, comparativamente as demais amostras, possui o maior valor de resistência ao impacto (161J). Além disso, percebe-se que a energia absorvida, em ambas as condições de envelhecimento, decresce com o aumento do tempo de TT, estando de acordo com Wei et al. (2009), Ruiz et al. (2013), Zou et al. (2010) e Zucato et al. (2002).

Segundo a Figura 75, nota-se que, para o envelhecimento a 750°C, já nos primeiros minutos de TT ocorre uma queda bastante acentuada da energia absorvida ao impacto. A energia absorvida da amostra solubilizada que apresenta um valor de 161J, cai para 127J, representando um decréscimo de

aproximadamente 21%, com apenas 10min de envelhecimento a 750°C. Porém, a partir da Tabela 29, nota-se que as frações das fases (α , γ e σ) praticamente não se alteram em relação a amostra solubilizada.

Da mesma maneira, pode-se observar ainda que, para 30min de TT a 750°C, a energia absorvida ao impacto cai para 91J apresentando uma queda de 43% na energia absorvida em relação à amostra solubilizada. A partir da Tabela 29, percebe-se que as frações a fração de σ praticamente não se alterou (σ em fase de incubação), por outro lado, nota-se que ocorreu um decréscimo de 2,4% de γ e um acréscimo de 2,2% na fração de α . Contudo, somente a variação nas frações de α e γ não seriam o suficiente para explicar uma queda tão significativa na energia absorvida do material.

Ainda de acordo com a Figura 75, observa-se que após os primeiros 30min de TT (após o período de incubação de σ) até os 120min de TT, a energia absorvida continua a cair, porém de maneira um pouco mais suave em relação aos tempos mais curtos de TT (até 30min). Entre 120min de TT até os 240 min de envelhecimento a 750°C, onde são observados os maiores valores nas frações de σ e os menores valores nas frações de α , a energia absorvida decresce de maneira ainda mais suave em comparação aos tempos mais curtos de TT.

Dessa maneira, para o TT realizado a 750°C, a queda total no valor da energia absorvida foi de 154J, representando um decréscimo de aproximadamente 96% em relação à amostra solubilizada.

A partir da Figura 75, percebe-se que, para o TT realizado a 850°C, da mesma forma que para o TT a 750°C, o valor da energia absorvida ao impacto sofre uma queda abrupta durante os primeiros minutos de TT. De acordo com a Tabela 29, a amostra envelhecida a 850°C por 10min possui um valor médio de 99J de energia absorvida, e isso representa um decréscimo de aproximadamente 39%, em relação a amostra solubilizada. Não obstante, a partir da Tabela 29, bem como a amostra envelhecida a 750°C por 10min, percebe-se que as frações das fases (α , γ e σ) praticamente não se alteram em relação a amostra solubilizada.

Com 30min de envelhecimento a 850°C, o valor médio da energia absorvida cai de 99J para 42J (\downarrow ~74% em relação à amostra solubilizada). Com

base na Tabela 29, nota-se que ocorreu um acréscimo de 2,4% na fração de σ , um decréscimo de 6,6% da α e um acréscimo de 4,2% da γ . Dessa forma, as variações nas frações de α , γ e σ podem explicar parcialmente a queda abrupta da energia absorvida do material.

De acordo com a Figura 75, percebe-se que após os primeiros 30min de TT até os 60min de TT, a energia absorvida continua a decair, porém de maneira um pouco mais suave em relação aos tempos mais curtos de TT (até 30min). No intervalo entre 60min de TT até os 240 min de envelhecimento a 850°C, onde são observadas cada vez maiores frações de σ e menores de α , a energia absorvida decresce de maneira ainda mais suave em comparação aos tempos mais curtos de TT.

Assim sendo, para o TT realizado a 850°C, o decréscimo total do valor da energia absorvida foi 156J, representando uma queda de aproximadamente 97% em relação à amostra solubilizada.

Comparando as curvas da energia absorvida em função do tempo de TT, percebe-se que, para ambas as temperaturas de TT, as propriedades de tenacidade ao impacto apresentaram uma queda drástica até os 30min de envelhecimento. Após 30 min de TT, a energia de impacto continua caindo de forma um pouco menos acentuada até os 60min (850°C) e os 120min (750°C) e decresce de maneira mais tênue para os tempos de restantes de TT.

Diante disso, alguns autores (WEI et al., 2009; ZOU et al., 2010; VIANA, 2014) relatam que a queda drástica inicial da absorção da energia ao impacto pode estar relacionada à precipitação de nitretos de cromo do tipo Cr_2N , principalmente devido a rápida cinética de precipitação desses nitretos que, conforme visto na Figura 9, é mais acelerada do que a da fase σ (podendo se precipitar com apenas 2min de TT). Além de que, nos instantes iniciais de TT, a fase σ ainda se encontra em estado incipiente ou até mesmo em fase de incubação dependendo da temperatura.

Ademais, outros autores (CALLIARI; ZANESCO; RAMOUS, 2006) também corroboram com a afirmação de que a deterioração drástica inicial da tenacidade dos AIDs é atribuída à fase σ não é muito precisa. Os autores concordam que, se a fase σ coexiste na microestrutura do material, sua tenacidade será prejudicada, porém, conforme discutido anteriormente e

mostrado na Figura 75, a energia absorvida cai bruscamente antes mesmo de haver frações significativas de σ , ou seja, quando σ ainda está em estado incipiente ou em fase de incubação. Conforme mencionado anteriormente, a queda mais drástica na tenacidade ocorre nos estágios iniciais de envelhecimento (até 30min), quando, praticamente, a única fase deletéria detectada foram indícios da fase χ com partículas de tamanhos diminutos e em baixa quantidade.

Sem dúvida, a fase σ é uma fase prejudicial para a tenacidade dos AIDs, porém não parece ser a fase que determina a fragilização de maneira mais significativa da tenacidade ao impacto dos AIDs, especialmente durante os estágios iniciais de envelhecimento, quando ainda há frações muito baixas de fases deletérias, e σ ainda está em estágio incipiente de precipitação ou até mesmo em fase de incubação.

Portanto, de acordo com Ruiz et al. (2013), é extremamente importante a detecção prévia de possíveis danos térmicos causados aos AIDs, principalmente, ao longo do processo produtivo, em especial durante as paradas de linha de produção, ou até mesmo em condições de serviço.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi exposto que a complexidade das transformações de fases ocorridas no aço UNS S31803 envelhecido a 750°C e a 850°C demandam estudos detalhados dos mecanismos e da cinética de precipitação das fases deletérias que exercem influência nas propriedades mecânicas do material.

As principais conclusões encontradas a partir deste trabalho foram:

- A simulação termodinâmica realizada com o auxílio do Thermo-Calc® previu frações de fase σ em temperaturas entre 970°C-500°C, e baixas frações de nitretos, carbonetos, fosfetos e sulfetos no intervalo de temperatura entre 915°C a aproximadamente 500°C. A fase χ não foi prevista na simulação, indicando χ tratar-se de uma fase metaestável, não sendo prevista em condições de equilíbrio.
- Resultados do ferritoscópio indicaram que a fração de α está intimamente relacionada com o tempo de exposição do material ao TT de envelhecimento e que ocorreu um maior consumo da α em função do tempo no TT a 850°C quando comparado com o TT a 750°C. Porém, as medições realizadas pelo ferritoscópio são fortemente influenciadas pela textura cristalográfica do material e, além disso, ocorre um subdimensionamento da fração de α em aços bifásicos, do tipo duplex, devido aos padrões de calibração serem compostos por diversas ligas.
- O Beraha modificado se apresentou o reativo mais eficiente para a quantificação das fases intermetálicas precipitadas na microestrutura do AID UNS S31803 em comparação ao KOH 10% e o Marble.
- Pelas análises dos resultados da estereologia quantitativa, foi observado que houve um reequilíbrio entre as fases α e γ , durante o início dos TTs a 750°C

e a 850°C, antes mesmo do aumento acentuado da fase σ , representando o tempo incubação para o início da formação da fase σ .

- Análises das imagens geradas a partir da microscopia óptica e da microscopia eletrônica de varredura evidenciaram que para os TTs realizados a 750°C a morfologia de σ se apresentou, majoritariamente, menos compacta (tipo coral). Por outro lado, para os TTs realizados a 850°C a morfologia de σ se mostrou, predominantemente, contínua (maciça ou compacta).
- As análises dos difratogramas de raios X das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C indicam a presença da fase σ , porém não detectaram outras fases deletérias tais como a fase χ , nitretos e carbonetos devido à baixa fração em volume destas fases na microestrutura do material.
- A energia de ativação da fase σ (Q_σ) foi calculada (182,4 kJ/mol), estando próximo ao valor da energia de ativação para a difusão do Cr na α , indicando que a difusão do Cr é, provavelmente, o principal processo termicamente ativado envolvido na formação da fase σ .
- As análises da ultramicrodureza das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C mostraram que os valores médios das durezas das fases (α , γ e σ) em ambas as condições apresentaram comportamentos similares ao longo do tempo de TT. Em todas as condições de TT, a fase σ apresentou valores de dureza mais elevados, seguida da γ e da α . Foram propostas algumas hipóteses na tentativa de explicar os maiores valores de dureza da γ em relação à α , e entre elas estão: a precipitação de nitretos (nanométricos) na γ ou até mesmo uma transformação da γ em martensita induzida por deformação poderiam ter influenciado no aumento da dureza da γ .
- A dureza Vickers (HV 0,5) aumenta conforme prolonga-se o tempo de TT para ambas as condições de TT (750°C e 850°C). De modo semelhante, a

dureza Vickers possui uma tendência linear direta com a fração volumétrica de σ . Destaca-se que, além da fração de σ , o balanço entre a α e γ , também possui influência no valor da dureza do material.

- Os parâmetros de resistência mecânica (LRT e σ_e) e de ductilidade (ϵ_t , ϵ_u e ϵ_{nu}) apresentam comportamentos distintos em relação ao tempo de TT e a presença da fase σ . O LRT, de maneira geral, aumenta conforme prolonga-se o tempo de TT e, além disso, apresenta um comportamento linear direto em função da fração de σ . Os parâmetros de ductilidade possuem uma maior sensibilidade à presença de σ , onde o ϵ_{nu} se mostrou o parâmetro mais sensível seguido do ϵ_t e ϵ_u . Portanto, tendo em vista aos AIDs serem sensíveis a influências das fases deletérias, estes parâmetros devem ser considerados como críticos no controle de qualidade desses materiais.
- A tenacidade ao impacto, medida pela energia absorvida pelo ensaio de impacto Charpy, possui uma forte correlação inversamente proporcional a fração de σ , mesmo quando as frações de σ são inferiores a 0,5%. Além disso, foi observado que quanto menor a temperatura de TT, em geral, mais frágil foi o comportamento do material devido à morfologia descontínua (tipo coral) da fase σ . Observou-se uma queda abrupta da energia absorvida ao impacto em função do tempo de TT para ambas as condições, principalmente durante os estágios iniciais dos TTs, o que levantou a suspeita de que o efeito mais significativo na tenacidade ao impacto dos AIDs pode não ser determinado pela fase σ pois ela ainda está em estágio incipiente de precipitação ou até mesmo em fase de incubação. Portanto a hipótese de que os maiores responsáveis pela queda abrupta na tenacidade, mesmo com baixas frações, são as fases Cr_2N e χ não foram descartadas, principalmente devido a suas rápidas cinéticas de precipitação. Por fim, a propriedade mecânica que se mostrou maior sensibilidade à presença das fases deletérias foi a tenacidade ao impacto. Por isso a necessidade de uma detecção prévia de possíveis danos térmicos causados no material se torna tão importante.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar análises utilizando a técnica de Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD - *Electron Backscattered Diffraction*) visando caracterizar outras fases deletérias que, por ventura, tenham se formado em decorrência dos TTs de envelhecimento a 750°C e a 850°C, a fim de comprovar a sua existência por meio da combinação da microanálise química utilizando o EDS com a cristalografia das fases a partir do EBSD.
- Realizar análises por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET), com a finalidade de comprovar a presença de fases deletérias (nitretos, carbonetos) de difícil detecção pelos métodos tradicionais de caracterização.
- Realizar TTs de envelhecimento com tempos curtos (inferiores a 30min para o TT a 750°C e inferiores a 10 min para o TT a 850°C) para se obter o tempo de incubação da fase σ .
- Realizar TTs de envelhecimento mais longos, com o objetivo de aumentar o número de dados experimentais e alcançar frações de σ próximas ao equilíbrio, para se calcular a energia de ativação de σ com mais embasamento estatístico.
- Realizar análises fractográficas das superfícies de fratura das amostras envelhecidas a 750°C e a 850°C com o intuito de analisar as mudanças nos modos de fratura e os mecanismos de fratura em função da fração das fases deletérias dos CPs submetidos aos ensaios de tração e Charpy.
- Realizar ataques com reativos metalográficos específicos a fim de revelar outras fases deletérias na microestrutura do material envelhecido.
- Realizar ensaios de corrosão nas amostras submetidas aos TTs.

REFERÊNCIAS

4SUBSEA. **Flexible pipeline engineering**. Disponível em: <
<https://www.4subsea.com/solutions/flexible-risers/flexible-pipeline-engineering/>>
Acesso em: 10 abr. de 2019.

ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, [S.l.], v. 1, n. 1, p.51-57, Jan. 2008.

ALVAREZ-ARMAS, I.; DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex stainless steels**. London: ISTE Ltd, UK e Hoboken: John Wiley & Sons Inc., US, 2009. 464 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM A240/A240M-18**: standard specification for chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels and for general applications. West Conshohocken – USA. 2018. 12 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E8/E8M-16**: standard test methods for tension testing of metallic materials. West Conshohocken – USA. 2016. 29 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E23-16**: standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials. West Conshohocken – USA. 2016. 26 p.

APERAM. [Soluções Aperam]: óleo e gás - parte 2. Aperam no Brasil. **YouTube**. 12 fev. 2019. 3min55s. Disponível em:
<https://www.youtube.com/watch?v=d9Ypvlz_XOA>. Acesso em 10 abr. 2019.

ATAMERT, S.; KING, J. E. Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels. **Journal of Materials Science Letters**, [S.l.], v. 12, n. 14, p.1144-1147, 1993.

BØRVIK, T. et al. Pipe fittings in duplex stainless steel with deviation in quality caused by sigma phase precipitation. **Materials Science and Engineering A**, [S.l.], v. 527, n. 26, p.6945-6955, Oct. 2010.

BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO SOBRE AÇOS INOXIDÁVEIS. 1990, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 1990, p. 135- 52.

CALLIARI, I.; ZANESCO, M.; RAMOUS, E. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 41, n. 22, p.7643-7649, Sep. 2006.

CAMERINI, C. G. et al. Avaliação do ferritoscópio para quantificação de ferrita delta em aços inoxidáveis superduplex. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 72. 2017, São Paulo. **Anais...**São Paulo, 2017, p. 2491-2501.

CHARLES, J. Past, present and future of the duplex stainless steel. In: DUPLEX 2007 INTERNATIONAL CONFERENCE & EXPO, 7., Grado, ITA. **Proceedings...** Grado: AIM, 2007. p. 1-10.

CHARLES, J. CHEMELLE, P. The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends. In: DUPLEX STAINLESS STEELS CONFERENCE, 8., 2011, Beaune, FRA. **Proceedings...** Beaune: Duplex stainless steels conference, 2011, [s/v], p. 1-50.

CHRISTIAN, J. W. **The theory of transformations in metals and alloys.** Kidlington, OX: Pergamon Press, UK, 2002. 1200 p.

COOB, H. M. **The history of stainless steel.** Cleveland, OH: ASM International, US, 2010. 359 p.

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns.** 4. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2008. 652 p.

DAVIS, J. R. **ASM specialty handbook: stainless steels.** Cleveland, OH: ASM International, US, 1994. 584 p.

DENG, B. et al. Effect of thermal cycles on the corrosion and mechanical properties of UNS S31803 duplex stainless steel. **Corrosion Science**, [S.I.], v. 51, n. 12, p.2969-2975, Dec. 2009.

DIETER, G. E. **Mechanical metallurgy.** 3rd ed. London, UK: McGraw-Hill Book Inc, UK, 1986. 751 p.

ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, [S.I.], v. 60, n. 11, p.1214-1219, Nov. 2009.

GIRALDO, C. P. S. **Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex.** 2001. 127 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.

GUNN, R. N. **Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications.** Abington, CB: Woodhead Publishing, UK, 2003. 216 p.

HE, Y. et al. Experimental and computational study on microstructural evolution in 2205 duplex stainless steel during high temperature aging. **Materials Science and Engineering A**, [S.I.], v. 528, n. 2, p.721-729, Dec. 2010.

HENRIQUES, C.C.D. et al. Material selection for Brazilian presalt fields. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, 43., 2012, Houston, USA.

Proceedings... Houston: Offshore Technology Conference (OTC), 2012. v. 4, p. 1884 - 1894.

HSIEH, C.; WU, W. Overview of intermetallic sigma (σ) phase precipitation in stainless steels. **ISRN Metallurgy**, [S.l.], v. 2012, p.1-16, Jan. 2012.

INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION. **Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steel**. 3rd ed. London – UK. 2014. 67 p.

KASHIWAR, A. et al. Effect of solution annealing temperature on precipitation in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, [S.l.], v. 74, p.55-63, Dec. 2012.

KISASOZ, A.; KARAASLAN, A.; BAYRAK, Y. Effect of etching methods in metallographic studies of duplex stainless steel 2205. **Metal Science and Heat Treatment**, [S.l.], v. 58, n. 11-12, p.704-706, Dec. 2016.

LIU, H. et al. Analysis of χ phase precipitation in aged 2205 duplex stainless steel. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, [S.l.], v. 30, n. 3, p.591-595, June 2015.

LLORCA-ISERN, N. et al. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**, [S.l.], v. 112, p.20-29, Feb. 2016.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. 181 f. Tese (Doutorado) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2001.

MAGNABOSCO, R. Formação de fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 60. 2005, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte, 2005, p. 1-10.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Materials Research**, [S.l.], v. 12, n. 3, p.321-327, set. 2009.

MARTINS, M. et al. Effect of stress relief at 350°C and 550°C on the impact properties of duplex stainless steels. **Materials Characterization**, [S.l.], v. 58, n. 10, p.909-916, Sep. 2007.

MARTINS, M. A. **Influência de tratamentos térmicos de recozimento na precipitação de fase sigma e nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável duplex UNS S31803**. 2017. 80 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. 2017.

MÉLO, E. B. **Influência das transformações de fase a 475°C e a 650°C no comportamento eletroquímico do aço UNS S31803**. 2013. 283f. Tese

(Doutorado) – Engenharia Aeronáutica e Mecânica, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 2013.

MICHALSKA, J.; SOZAŃSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, [S.I.], v. 56, n. 4-5, p.355-362, June. 2006

OLIVEIRA, I. P. G.; LUZ, T. S. Estudo do processo de fabricação de tubos flexíveis de aço inoxidável duplex UNS 32304 utilizados na indústria de petróleo e gás. **Soldagem & Inspeção**, [S.I.], v. 18, n. 1, p.02-11, mar. 2013

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. Phase transformation and microstructure. In: ALVAREZ-ARMAS, I. (Org.), DEGALLAIX-MOREUIL, S. **Duplex Stainless Steels**. London: ISTE Ltd, UK e Hoboken: John Wiley & Sons Inc., US, 2009. p. 115-139.

PADILHA, A. F.; AGUIAR, D. J. M.; PLAUT, R. L. Duplex stainless steels: a dozen of significant phase transformations. **Defect and Diffusion Forum**, [S.I.], v. 322, p.163-174, Mar. 2012.

PAULRAJ, P.; GARG, R. Effect of intermetallic phases on corrosion behavior and mechanical properties of duplex stainless steel and super-duplex stainless steel. **Advances in Science and Technology Research Journal**, [S.I.], v. 9 n. 27, p.87-105, Sep. 2015.

PETROBRÁS. **Pré-Sal**. Disponível em:
<<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>> Acesso em: 07 jan. de 2018.

PINTO, T. B. **Comportamento mecânico de um aço inoxidável duplex do tipo 2205 sob influência da temperatura e da precipitação de fases frágeis**. 2001. 180f. Tese (Doutorado) – Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2001.

POHL, M.; STORZ, O. Sigma-phase in duplex-stainless steels. **Zeitschrift Für Metallkunde**, [S.I.], v. 95, n. 7, p.631-638, July 2004.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, [S.I.], v. 58, n. 1, p.65-71, Jan. 2007.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. σ -phase morphologies and their effect on mechanical properties of duplex stainless steels. **International Journal of Materials Research**, [S.I.], v. 99, n. 10, p.1163-1170, Oct. 2008.

RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S. D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [S.I.], v. 34, n. 8, p.1575-1597, Aug. 2003.

ROCHA, C. L. F. **Influência das fases intermetálicas precipitadas a 780°C em um aço UNS S 31803**. 2015. 69f. Tese (Doutorado) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2015.

ROMANA, R. **Cinética de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superduplex UNS S32750 (SAF 2507)**. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Mecânica, Centro Universitário da FEI. São Bernardo do Campo. 2009.

RUBIN, A. Qualification of steel wire for flexible pipes. In: CORROSION NACEXPO, 61., 2006, San Diego, USA. **Proceedings...** San Diego: Corrosion NACExpo, 2006, [s/v], p. 1-19.

RUIZ, A. et al. Application of ultrasonic methods for early detection of thermal damage in 2205 duplex stainless steel. **NDT&E International**, [S.I.], v. 54, p.19-26, Mar. 2013.

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

SANTOS, D. C.; BARBOSA, G. L. Estudo de técnicas de caracterização microestrutural de aços inoxidáveis dúplex por meio microscopia óptica. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 72. 2017, São Paulo. **Anais...** São Paulo, 2017, p.1142-1153.

SANTOS, D. C.; MAGNABOSCO, R. Kinetic study to predict sigma phase formation in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [S.I.], v. 47, n. 4, p.1554-1565, Jan. 2016.

SANTOS, D. C.; MAGNABOSCO, R.; MOURA NETO, C., Influência do método de quantificação de fases na análise da formação de sigma em aço inoxidável duplex UNS S31803. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 67. 2012, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro, 2012, p.1-12.

SHEK, C. H. et al. Creep properties of aged duplex stainless steels containing σ phase. **Materials Science and Engineering A**, [S.I.], v. 266, n. 1-2, p.30-36, June. 1999.

TOTTEN, G. E. **Steel heat treatment: metallurgy and technologies**. Portland, OR: CRC Press, US, 2007. 848 p.

VIANA, A. K. N. **Influência do molibdênio nas propriedades mecânicas e de corrosão dos aços inoxidáveis duplex UNS S31803 e UNS S32304**. 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2014.

- VILLANUEVA, D. M. E. et al. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Technology**, [S.I.], v. 22, n. 9, p.1098-1104, Sep. 2006.
- WANG, Y.Q. et al. Effect of sigma phase precipitation on the mechanical and wear properties of Z3CN20.09M cast duplex stainless steel. **Nuclear Engineering and Design**, [S.I.], v. 259, p.1-7, June. 2013.
- WARREN, A. D. et al. Quantification of sigma-phase evolution in thermally aged 2205 duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**, [S.I.], v. 51, n. 2, p.694-707, Nov. 2015.
- WEI, Z. et al. Effect of ageing on precipitation and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel. **Materials Characterization**, [S.I.], v. 60, n. 1, p.50-55, Jan. 2009.
- WILMS, M. E. et al. The effect of σ -phase precipitation at 800°C on the mechanical properties of a high alloyed duplex stainless steel. **Materials at High Temperatures**, [S.I.], v. 9, n. 3, p.160-166, Aug. 1991.
- YANG, S. et al. Microstructural characterization of $\delta/\gamma/\sigma/\gamma_2/\chi$ phases in silver-doped 2205 duplex stainless steel under 800°C aging. **Journal of Alloys and Compounds**, [S.I.], v. 633, p.48-53, June. 2015.
- ZEMPULSKI, P. R. S. **Correlação de propriedades eletroquímicas da fase sigma com propriedades mecânicas e metalográficas em aços inoxidáveis duplex SAF2205**. 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2011.
- ZOU, D. et al. Phase transformation and its effects on mechanical properties and pitting corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. **Journal of Iron and Steel Research, International**, [S.I.], v. 17, n. 11, p.67-72, Nov. 2010.
- ZUCATO, I. et al. Microstructural characterization and the effect of phase transformations on toughness of the UNS S31803 duplex stainless steel aged treated at 850°C. **Materials Research**, [S.I.], v. 5, n. 3, p.385-389, Set. 2002.