

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA

**CAMILA DOS SANTOS PINTO**

**ANÁLISE EM CONDIÇÕES NÃO  
ISOTÉRMICAS DE UM AÇO INOXIDÁVEL  
SUPERDUPLEX SAF 2507 VIA  
DILATOMETRIA**

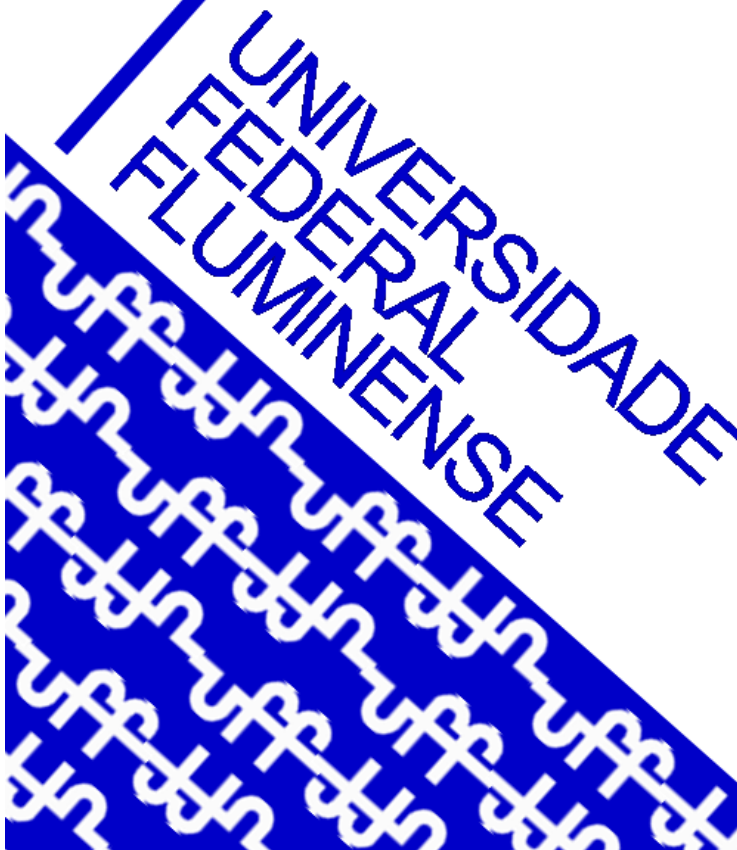
**ORIENTADOR:**

Paulo Rangel Rios, Ph. D.

**CO-ORIENTADOR:**

Gláucio Soares da Fonseca, D. Sc.

**Volta Redonda, RJ  
2019**



**CAMILA DOS SANTOS PINTO**

**ANÁLISE EM CONDIÇÕES NÃO ISOTÉRMICAS DE UM AÇO INOXIDÁVEL  
SUPERDUPLEX SAF 2507 VIA DILATOMETRIA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

**ORIENTADOR:**

Paulo Rangel Rios, Ph. D.

**CO-ORIENTADOR:**

Gláucio Soares da Fonseca, D. Sc.

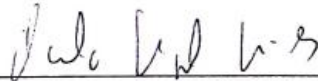
**Volta Redonda, RJ  
2019**

# CAMILA DOS SANTOS PINTO

## ANÁLISE EM CONDIÇÕES NÃO ISOTÉRMICAS DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX SAF 2507 VIA DILATOMETRIA

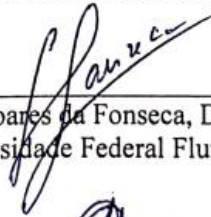
Proposta de dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

### BANCA EXAMINADORA



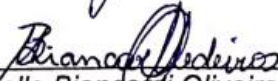
---

Prof. Paulo Rangel Rios, Ph. D. - Orientador  
UFF - Universidade Federal Fluminense – PPGEM



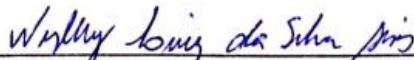
---

Prof. Gláucio Soares da Fonseca, D. Sc. – Co-orientador  
UFF - Universidade Federal Fluminense – PPGEM



---

Prof.<sup>a</sup> Mabelle Biancardi Oliveira de Medeiros, D. Sc.  
CEFET – Centro Federal de Educação Tecnológica



---

Prof. Wesley Luiz da Silva Assis, Ph. D.  
UFF – Universidade Federal Fluminense

## RESUMO

O aço SAF 2507 conhecido como Superduplex, é bastante utilizado em indústrias offshore, de papel e celulose, e entre outras, devido a suas ótimas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, em função da estrutura balanceada de ferrita e austenita. Quando submetido a elevadas temperaturas, este balanço entre as fases pode ser comprometido e fases intermetálicas que degradam suas propriedades e limitam a sua utilização podem precipitar. A principal fase intermetálica é a fase sigma que nucleia no aço inoxidável e como consequência degrada as suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Os principais estudos na área simulam situações de envelhecimento, mantendo o material em um patamar isotérmico, para propiciar a formação desta fase e resfriamento rápido para posterior caracterização da fase sigma. Neste trabalho as amostras sofreram ciclos térmicos de resfriamento e aquecimento sob taxas controlada sem condições não isotérmicas em um simulador termomecânico Gleeble, instalado na EEIMVR/UFF. A caracterização microestrutural após os ciclos térmicos foi realizada via microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) acoplada com detector de espectro de energia dispersiva (EDS). No resfriamento contínuo as amostras foram homogeneizadas a 1100°C por 30 minutos antes da aplicação das taxas controladas, a fim de garantir uma microestrutura inicial balanceada de ferrita e austenita. E para esta condição de ensaio, tem-se como resultado a formação da reação de ferrita se transformando em austenita secundária e fase sigma. No aquecimento contínuo, não foi realizada a homogeneização prévia, e é sugerida a sequência de precipitados intermetálicos, austenita secundária, fase chi, fase sigma e precipitado de cromo  $M_{23}C_6$ . A fase em maior formação é a fase sigma que também é encontrada em todas as amostras analisadas. O que é confirmado pela microscopia e pelos picos de temperaturas de transformação típicos desta fase visíveis nas curvas dilatométricas. A fragilização do material foi evidenciada ao constatar seu aumento de dureza, devido ao fato dos elementos que compõem as fases intermetálicas, ricas em Cr e Mo, tornarem o material duro e frágil. As energias de ativação para formação da fase sigma foram determinadas e calculadas através do método dilatométrico da Gleeble e através da equação de Kissinger, considerando as temperaturas onde ocorrem o início e o fim de uma transformação tanto no aquecimento quanto no resfriamento, verificando que os valores estão próximos aos obtidos na literatura.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável superduplex; Transformações de fase; Transformação não isotérmica; Gleeble; Dilatometria.

## ABSTRACT

The SAF 2507 steel known as superduplex is widely used in offshore, paper and pulp industries, among others, due to its excellent mechanical properties and resistance to corrosion, due to balanced structure of ferrite and austenite. When subjected to high temperatures, this balance between phases may be compromised and intermetallic phases that degrade their properties and limit their use may precipitate. The main intermetallic phase is the sigma phase that nucleates in the stainless steel and as a consequence degrades its mechanical properties and resistance to corrosion. The main studies in the area simulate aging situations, keeping the material at an isothermal level, to provide the formation of this phase and fast cooling for later sigma phase characterization. In this work the samples were submitted to thermal cycles of cooling and heating under controlled rates in non-isothermal conditions in a Gleeble thermomechanical simulator, installed in the EEIMVR / UFF. The microstructure characterization after the thermal cycles is performed by optical microscopy (MO) and scanning electron microscopy (SEM) coupled with a dispersive energy spectrum detector (EDS). On continuous cooling, the samples were homogenized at 1100 ° C for 30 minutes prior to application of the controlled rates in order to ensure a balanced initial microstructure of ferrite and austenite. And for this test condition, there was the formation of the traditional reaction of ferrite transforming in secondary austenite and sigma phase. In the continuous heating, the previous homogenization was not carried out, and the sequence of intermetallic precipitates, secondary austenite, chi phase, sigma phase and chromium precipitate  $M_{23}C_6$  is suggested. The phase in greatest formation is the sigma phase that is also found in all the samples analyzed thermally under the controlled cooling / heating conditions. This is confirmed by microscopy and typical temperatures transformation peaks visible in the dilatometric curves. The brittleness of material was evidenced by the increase in hardness due to the fact that the elements that composes the intermetallic phases, Cr and Mo rich, making the material hard and brittle. The activation energies to form sigma phase were determined and calculated through dilatometric method and through the Kissinger equation, considering the temperatures at the beginning and end of a transformation in both the heating and the cooling, verifying that the values are close to that obtained in the literature.

**Keywords:** Stainless steel duplex; Phase transformations; Non-isothermal transformation; Gleeble; Dilatometry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Microestrutura do metal base obtida com ataque Behara (ferrita $\alpha$ : tonalidade marrom escuro e austenita $\gamma$ : coloração mais clara) (SOUZA et al., 2014) .....	20
Figura 2. Diagrama pseudo-binário da liga Fe-Cr-Ni, com teor de ferro fixado em 70%(LIPPOLD; KOTECKI, 2005) .....	21
Figura 3. Resistência ao impacto de aços inoxidáveis. Ensaio Charpy, corpos de prova de seção 10x10x50 mm e entalhe V. Ensaios realizados na direção transversal à direção da laminação. (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007) .....	24
Figura 4. Diagrama de transformação isotérmica ferrita/austenita de um aço inoxidável duplex (26%Cr – 5%Ni) com resfriamento após solubilização a 1300°C por 30s (REIS, 1999) .....	25
Figura 5. Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1100°C (HANDBOOK, 1992) .....	26
Figura 6. Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C (ROMANA, 2009). .....	27
Figura 7. Diagrama TTT esquemático de precipitação de fases nos aços inoxidáveis duplex (CHARLES, 1994) .....	28
Figura 8. Precipitação de $M_{23}C_6$ e $\gamma_2$ a partir da interface, seguida de precipitação de $\sigma$ ((LEE; CHO; CHOI, 1999) .....	31
Figura 9. Efeito da porcentagem de nitrogênio na precipitação de $M_{23}C_6$ em ligas de aços inoxidáveis (NUNES, 2009a) .....	31
Figura 10. Diagrama esquemático demonstrando a decomposição eutetóide da ferrita para a formação da fase sigma (BRANDI; PADILHA, 1990).....	34
Figura 11. Variação da dureza (HRC) em função do tempo de envelhecimento a diferentes temperaturas (NILSSON, 1992) .....	35
Figura 12. Curvas de transformação versus tempo gerado a partir da equação JMAK não linearizada (FERREIRA, 2002b).....	38
Figura 13. Curvas de transformação versus tempo gerado a partir da equação JMAK na forma .....	38
Figura 14. Representação típica da curva TTT(YOON-JUN, 2004).....	40
Figura 15. Controle da microestrutura a partir da variação de taxas de resfriamento (YOON-JUN, 2004) .....	41
Figura 16. Curva dilatométrica e sua derivada obtida para a taxa de 2,5K/min na condição de aquecimento (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018) .....	42

Figura 17. Curvas dilatométricas e suas derivadas versus temperatura para as diferentes taxas por testes em condição não isotérmica (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018) .....	43
Figura 18. Fases secundárias nucleadas a partir de testes dilatométricos não isotérmicos em diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5,0; 7,5 K/min, austenita: parte clara; $\sigma + \gamma$ : fase lamelar) (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018) .....	43
Figura 19. Desenho técnico do corpo de prova utilizados em CCT para o simulador termomecânico Gleeble <sup>®</sup> 3500. ....	47
Figura 20. Esquema de montagem do ensaio na Gleeble <sup>®</sup> 3500 .....	48
Figura 21. Método da derivada para determinação de temperaturas de transformação(CASARIN, 1996) .....	50
Figura 22. Ciclo Térmico simulado na Gleeble <sup>®</sup> 3500 para as taxas de resfriamento de 3,5°C/min; 2,0°C/min e 1,0°C/min .....	54
Figura 23. Ciclo Térmico simulado na Gleeble <sup>®</sup> 3500 para as taxas de aquecimento de 3,5°C/min; 2,5°C/min e 1,0°C/min .....	55
Figura 24. Curva dilatométrica e sua derivada referente à taxa de resfriamento 3,5°C/min..	56
Figura 25. Curva dilatométrica e sua derivada referente à taxa de resfriamento 2,0°C/min..	56
Figura 26. Curva dilatométrica e sua derivada referente à taxa de resfriamento 1,0°C/min..	57
Figura 27. Curva de aquecimento e sua derivada referente à taxa de aquecimento 3,5°C/min .....	57
Figura 28. Curva de aquecimento e sua derivada referente à taxa de 2,5°C/min.....	58
Figura 29. Curva de aquecimento e sua derivada referente à taxa de 1,0°C/min.....	58
Figura 30. Curvas dilatométricas e suas derivadas versus temperatura para as taxas de aquecimento 3,5°C/min, 2,5°C/min e 1,0°C/min em condição não isotérmica .....	59
Figura 31. Curvas dilatométricas e suas derivadas versus temperatura para as taxas de resfriamento 3,5°C/min, 2,0°C/min e 1,0°C/min em condição não isotérmica.....	60
Figura 32. Micrografia da amostra como recebida (ferrita $\alpha$ : tonalidade marrom escuro e austenita $\gamma$ : coloração mais clara).....	61
Figura 33. Micrografia da amostra referente à taxa de aquecimento 1,0°C/min (ferrita $\alpha$ : tonalidade marrom escuro, austenita $\gamma$ : coloração marrom claro e fase sigma $\sigma$ : parte clara intercalada com a ferrita).....	62
Figura 34. Micrografia da amostra referente à taxa de aquecimento 2,5°C/min (ferrita $\alpha$ : tonalidade marrom escuro, austenita $\gamma$ : coloração marrom claro e fase sigma $\sigma$ : parte clara intercalada com a ferrita).....	62

Figura 35. Micrografia da amostra referente à taxa de aquecimento 3,5°C/min (ferrita $\alpha$ : tonalidade marrom escuro, austenita $\gamma$ : coloração marrom claro e fase sigma $\sigma$ : parte clara intercalada com a ferrita).....	63
Figura 36. Micrografia da amostra referente à taxa de resfriamento 1,0°C/min (ferrita $\alpha$ : tonalidade cinza escuro, austenita $\gamma$ : coloração cinza claro e fase sigma $\sigma$ : parte azulada intercalada com a ferrita).....	63
Figura 37. Micrografia da amostra referente à taxa de resfriamento 2,0°C/min (ferrita $\alpha$ : tonalidade marrom escuro, austenita $\gamma$ : coloração marrom claro e fase sigma $\sigma$ : parte clara presente na ferrita).....	64
Figura 38. Micrografia da amostra referente à taxa de resfriamento 3,5°C/min (ferrita $\alpha$ : tonalidade cinza escuro, austenita $\gamma$ : coloração cinza claro e fase sigma $\sigma$ : parte azulada presente na ferrita).....	64
Figura 39. Amostra CR aço inoxidável superduplex (A) micrografia MEV sinal elétrons secundários; (B) micrografia MEV sina elétrons retroespalhados; $\alpha$ – fase ferrítica, $\gamma$ – fase austenítica.....	65
Figura 40. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa 1,0°C/min – resfriamento com homogeneização prévia (austenita $\gamma$ : coloração cinza claro; austenita secundária: coloração cinza escuro; fase sigma $\sigma$ : cinza claro intercalada com $\gamma_2$ ; partes pretas: desníveis).....	66
Figura 41. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa 2,0°C/min - resfriamento com homogeneização prévia (ferrita $\alpha$ : coloração cinza escuro; austenita $\gamma$ : coloração cinza claro; austenita secundária: coloração cinza escuro intercalada com $\sigma$ ; fase sigma $\sigma$ : parte clara intercalada com $\gamma_2$ ; partes pretas: desníveis).....	67
Figura 42. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa 3,5°C/min - resfriamento com homogeneização prévia (ferrita $\alpha$ : coloração cinza escuro; austenita $\gamma$ : coloração cinza claro; austenita secundária: coloração cinza escuro intercalada com $\sigma$ ; fase sigma $\sigma$ : parte clara intercalada com $\gamma_2$ ; partes pretas: desníveis).....	67
Figura 43. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa 1,0°C/min - aquecimento sem homogeneização prévia (ferrita $\alpha$ : coloração cinza escuro; austenita $\gamma$ : coloração cinza claro; austenita secundária: coloração cinza escuro intercalada com $\sigma$ ; fase sigma $\sigma$ : parte clara intercalada com $\gamma_2$ ; PPT Cr ( $M_{23}C_6$ ): precipitados claros no interior e bordas da $\alpha$ ; partes pretas: desníveis).....	68
Figura 44. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa 2,5°C/min - aquecimento sem homogeneização prévia (ferrita $\alpha$ : coloração cinza escuro; austenita $\gamma$ : coloração cinza claro; austenita secundária: coloração cinza escuro intercalada com $\sigma$ ; fase sigma $\sigma$ : parte clara	



intercalada com $\gamma_2$ ; fase chi $\chi$ : branca; PPT Cr ( $M_{23}C_6$ ): precipitados claros no interior e bordas da $\alpha$ ; partes pretas: desníveis).....	68
Figura 45. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa 3,5°C/min - aquecimento sem homogeneização prévia .....	69
Figura 46. Composição química EDS das fases da amostra de 1,0°C/min - resfriamento.....	71
Figura 47. Composição química EDS das fases da amostra de 2,0°C/min - resfriamento.....	71
Figura 48. Composição química típica EDS para a amostra 3,5°C/min – resfriamento .....	72
Figura 49. Composição química EDS das fases da amostra de 1,0°C/min - aquecimento ....	72
Figura 50. Composição química EDS das fases da amostra de 2,5°C/min - aquecimento ....	73
Figura 51. Composição química típica EDS para a amostra 3,5°C/min – aquecimento .....	73
Figura 52. Composição típica EDS da fase sigma nas amostras – aquecimento .....	74
Figura 53. Composição típica EDS da fase sigma nas amostras – resfriamento.....	74
Figura 54. Composição típica EDS de precipitados de Cr ( $M_{23}C_6$ ) nas amostras – aquecimento .....	75
Figura 55. Composição típica EDS da fase chi nas amostras – aquecimento .....	76
Figura 56. Composição típica EDS da fase austenita secundária nas amostras – aquecimento e resfriamento (*Composição química estimada conforme Tabela 3 deste trabalho).....	76
Figura 57. Gráfico da fração volumétrica das fases presentes nas amostras CR e taxas de aquecimento de 3,5°C/min; 2,5°C/min e 1°C/min .....	78
Figura 58. Gráfico da fração volumétrica das fases presentes nas amostras CR e taxas de resfriamento de 3,5°C/min; 2,0°C/min e 1°C/min .....	78
Figura 59. Relação de fração volumétrica de ferrita e fases precipitadas versus amostras CR e taxas de resfriamento 3,5°C/min, 2,0°C/min e 1,0°C/min .....	80
Figura 60. Relação de fração volumétrica de ferrita e fases precipitadas versus amostras CR e taxas de aquecimento 3,5°C/min, 2,5°C/min e 1,0°C/min .....	80
Figura 61. Fração volumétrica da fases precipitadas em relação à dureza nas amostras CR e as taxas de resfriamento 3,5°C/min, 2,0°C/min e 1,0°C/min .....	82
Figura 62. Fração volumétrica da fases precipitadas em relação à dureza nas amostras CR e as taxas de aquecimento 3,5°C/min, 2,5°C/min e 1,0°C/min.....	82
Figura 63. Correlação entre fração volumétrica de fases intermetálicas e a microdureza nas amostras CR e taxas de aquecimento de 3,5°C/min, 2,5°C/min e 1,0°C/min.....	83
Figura 64. Correlação entre fração volumétrica de fases intermetálicas e a microdureza nas amostras CR e taxas de resfriamento de 3,5°C/min, 2,0°C/min e 1,0°C/min .....	83
Figura 65. Gráfico equação de Kissinger – Aquecimento.....	84

Figura 66. Gráfico equação de Kissinger – Resfriamento.....85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades físicas dos aços inoxidáveis (LONDOÑO, 1997).....	22
Tabela 2. Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex mais comuns. (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007) adaptada.....	24
Tabela 3. Fases observadas nos AID (LONDOÑO, 1997) adaptada .....	29
Tabela 4. Reações distintas para decomposição da ferrita ( $\delta$ ) (MAGNABOSCO, 2001a).....	33
Tabela 5. Valores de n da equação JMAK para transformação de fase com crescimento de grão controlado por difusão (FERREIRA, 2002a) .....	39
Tabela 6. Valores de energia de ativação e $K_0$ caracterizando os processos de transformação de fase do aço inoxidável duplex F55 na faixa de temperatura de 700°C a 900°C, obtidos por investigação dilatométrica em condição não isotérmica (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018). Adaptada. ....	46
Tabela 7 Composição química do aço superduplex SAF 2507 (% peso) (SANDVIK SAF 2507, 2019).....	47
Tabela 8 Ciclo térmico resfriamento com homogeneização para o aço SAF 2507.....	49
Tabela 9 Ciclo térmico aquecimento sem homogeneização prévia para o aço SAF 2507 .....	49
Tabela 10. Temperaturas de transformação – Aquecimento e Resfriamento.....	59
Tabela 11. Composição química obtida por EDS – Amostra como recebida (CR) .....	69
Tabela 12. Composição química obtida por EDS – Resfriamento com homogeneização .....	69
Tabela 13. Composição química obtida por EDS – Aquecimento sem homogeneização.....	70
Tabela 14. Microestrutura final do SAF 2507 após análise térmica .....	77
Tabela 15. Quantificação de Fases – Estereologia Quantitativa .....	77
Tabela 16. Tabela simplificada das frações volumétricas e desvio padrão da fase ferrita por amostra .....	79
Tabela 17. Relação fração volumétrica de fases precipitadas vs dureza .....	81
Tabela 18. Dados equação de Kissinger - Aquecimento .....	84
Tabela 19. Dados equação de Kissinger - Resfriamento .....	85
Tabela 20. Valores de $E_a$ e $K_0$ – Aquecimento e Resfriamento .....	85

## LISTA DE SIGLAS

AID	Aço Inoxidável Duplex
AISD	Aço Inoxidável Superduplex
BSD	Sinal de elétrons retroespalhados
CP	Corpo de Prova
CP's	Corpos de Prova
CCT	Diagrama de transformação por resfriamento contínuo
min	Minutos
MO	Microscopia óptica
MEV	Microscopia eletrônica por varredura
K	Kelvin
s	Segundos
SE	Sinal de elétrons secundários
T	Temperatura
TTT	Diagrama de transformação-tempo-temperatura
UFF	Universidade Federal Fluminense
V <sub>v</sub>	Fração Volumétrica
$\alpha$	Ferrita
$\sigma$	Fase Sigma
$\gamma$	Austenita
°C	Graus Celsius

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	15
2. OBJETIVO.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1. Aço Inoxidável Superduplex .....	19
3.2. Precipitação de Fases .....	25
3.2.1. Austenita Secundária .....	29
3.2.2. Fase Chi .....	30
3.2.3. Carbonetos .....	30
3.2.4. Fase Sigma.....	32
3.2.4.1. Cinética de Precipitação da Fase Sigma.....	36
3.3. Técnica Dilatométrica.....	44
3.3.1. Método Kissinger/Energia de Ativação e Constante Pré-exponencial $K_0$ .....	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	47
4.1. Material.....	47
4.2. Métodos .....	47
4.2.1. Análise Térmica via Dilatometria.....	47
4.2.1.1. Ciclos Térmicos.....	48
4.2.2. Caracterização Microestrutural.....	50
4.2.2.1. Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) .....	50
4.2.2.2. Quantificação de Fases.....	51
4.2.2.3. Análise com Ferritoscópio .....	52
4.2.3. Ensaio de Dureza .....	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
5.1. Análise Térmica via Dilatometria.....	54
5.2. Caracterização Microestrutural.....	60

5.2.1. Microscopia Óptica.....	60
5.2.2. Microscopia eletrônica por varredura – MEV / Espectroscopia por energia dispersiva - EDS.....	65
5.2.3. Quantificação de Fases – Estereologia .....	77
5.2.4. Análise com Ferritoscópio.....	79
5.3. Ensaio de Dureza .....	81
5.4. Energia de ativação e $K_0$ .....	84
6. CONCLUSÃO .....	87
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	89

## 1. INTRODUÇÃO

A origem dos aços inoxidáveis duplex se dá a partir de 1933, na França, quando um erro de adição de cromo em uma liga resultou numa composição química com um teor maior de cromo promovendo alta fração volumétrica de ferrita em meio a uma matriz austenítica. Com o intuito de aprimorar seu comportamento mecânico, essas ligas vêm sendo estudadas e desenvolvidas. Os aços inoxidáveis duplex vêm se destacando em relação aos austeníticos através de novas técnicas metalúrgicas, maior disponibilidade de produtos e melhoria da qualidade da soldabilidade (MARTINS; CASTELETTI, 2007).

Essas ligas são largamente utilizadas nas atividades de exploração e produção de petróleo e em componentes tais como, trocadores de calor, linhas de injeção de água salgada e em diversos equipamentos que requeiram uma elevada resistência à corrosão com altos valores de resistência mecânica. Estas propriedades são devidas à sua fina microestrutura bifásica composta por proporções semelhantes de austenita ( $\gamma$ ) e ferrita ( $\alpha$ ) (FONSECA et al., 2017) (DE CASTRO et al., 2018) (CASTRO et al., 2018) (FONSECA; MENDES; SILVA, 2019).

A aplicação desses aços é um desafio, pois quando expostos a temperaturas entre 600°C e 1000°C por um período de tempo, são propensos à formação de precipitados intermetálicos, deletérios a suas propriedades compostos pelas fases sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ) além de carbonetos e nitretos (ELMER; PALMER; SPECHT, 2007) (SIEURIN; SANDSTRÖM, 2007). Desta maneira, o estudo destas transformações de fase é crucial para evitar que essas propriedades sejam afetadas comprometendo sua aplicação.

A fase  $\sigma$  é a fase que mais prejudica as propriedades dos aços inoxidáveis duplex e superduplex, pois surge facilmente no aço devido sua rápida cinética de formação (CHEN; WENG; YANG, 2002). A nucleação desta fase ocorre entre interfaces de austenita e ferrita e tem seu crescimento a partir do consumo da ferrita da matriz que fornece os elementos de liga como o cromo e o molibdênio para sua formação, que em contrapartida diminui a resistência à corrosão e tenacidade nestes materiais (VORONENKO, 1997) (MARTINS; CASTELETTI, 2007).

A determinação da cinética de precipitação da fase sigma em aços inoxidáveis duplex e superduplex é de grande relevância, pois a fase sigma é uma fase extremamente indesejável nos aços, alterando seu comportamento mecânico (como a tenacidade do material e a resistência à

corrosão) e restringindo suas aplicações industriais (FONSECA et al., 2017) (FONSECA; MENDES; SILVA, 2019).

Os principais estudos na área simulam situações de envelhecimento, mantendo o material em um patamar isotérmico, para propiciar a formação desta fase e resfriamento rápido para posterior caracterização da fase sigma. Poucos estudos caracterizam a formação desta fase em aços inoxidáveis duplex e superduplex em ciclos térmicos envolvendo taxas de aquecimento (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018) e resfriamento (KIM; CHUMBLEY; GLEESON, 2008a).

Um dos métodos usados para determinar as temperaturas de transição de fases (pontos críticos) é o método dilatométrico, através do qual é possível monitorar as variações de comprimento de um corpo de prova em condições de resfriamento ou aquecimento, ou ainda, sob condições isotérmicas. Por meio de um método derivativo, é possível encontrar os pontos de inflexão na curva de expansão volumétrica versus temperatura ou tempo, sendo assim, uma forma de identificar a fase transformada (YOON-JUN, 2004).

(RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018) investigaram a cinética de precipitação da fase sigma no aço inoxidável duplex F55 através da técnica dilatométrica em condições não isotérmicas considerando o aquecimento e aplicou o método Kissinger (MITTEMEIJER et al., 1988) para calcular a energia de ativação.

Através do método Kissinger, é possível calcular a energia de ativação em processos de cinética de transformação de fase, baseado no fato de que o pico de temperatura observado depende da faixa de varredura dos experimentos (VYAZOVKIN, 2002). O método é justificado por (MITTEMEIJER et al., 1988) e relaciona temperatura de pico, que corresponde ao máximo de transformação de fase, e taxa de aquecimento (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018).

Por definição tem-se que a taxa de resfriamento ou aquecimento é a variação da temperatura em relação ao tempo. Assim, para análises térmicas em condições de resfriamento, obtêm-se valores negativos para a taxa devido ao fato de a temperatura diminuir com o aumento do tempo. (VYAZOVKIN, 2002) considera esta questão ser uma limitação do método de Kissinger, pois valores negativos de taxa não podem ser substituídos na equação de Kissinger e deveria, entretanto, ser salientado que somente é possível calcular a energia de ativação para processos de cinética de transformação em condições de aquecimento, uma vez que nessa condição a taxa é sempre positiva. (VYAZOVKIN, 2002) afirma que em sua opinião diversos estudos sob taxa de resfriamento que utilizaram o método de Kissinger, deveriam ser revisados.



Assim, neste estudo é feita uma análise da transformação de fase do aço inoxidável superduplex SAF 2507 com foco na precipitação da fase sigma, em condições não isotérmicas a diferentes taxas de resfriamento e aquecimento via análise térmica no simulador termomecânico *Gleeble 3500*<sup>®</sup>. A caracterização microestrutural após os ciclos térmicos é realizada via Microscopia ótica (MO) e eletrônica de varredura (MEV) acoplada com detector de espectro de energia dispersiva (EDS). A fase sigma é encontrada em todas as taxas de resfriamento/aquecimento, o que é confirmado pela microscopia e ensaio de microdureza Vickers. Através do método dilatométrico da Gleeble, temperaturas onde ocorrem o início e o fim de uma transformação foram determinadas e calculadas as energias de ativação para formação desta fase frágil para taxas de aquecimento e resfriamento.

## 2. OBJETIVO

Com o propósito de aprofundar os estudos sobre o desempenho dos aços inoxidáveis superduplex, este trabalho visa analisar o comportamento microestrutural do aço superduplex SAF 2507 em condições não isotérmicas, considerando testes dilatométricos através do simulador termomecânico *Gleeble*<sup>®</sup> 3500, submetendo amostras a diferentes taxas de resfriamento e aquecimento contínuos. A partir dos dados coletados objetiva-se determinar as temperaturas de início e fim de transformação de fase (com o intuito de investigar a precipitação de fase sigma) indicadas nas curvas de expansão térmica, a fim de calcular a energia de ativação utilizando a equação de Kissinger e os valores de  $K_0$ , fator pré-exponencial na equação de Arrhenius. Com a caracterização microestrutural espera-se analisar a variação da fração volumétrica da fase ferrita e através de ensaios de dureza, estabelecer uma relação entre a dureza e a formação de fases deletérias no aço.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Aço Inoxidável Superduplex

Os aços inoxidáveis oferecem em geral, uma boa resistência à corrosão, boa ductilidade e boa aparência. Essas características favorecem o aproveitamento dos aços em diversas aplicações como indústria química, farmacêutica, alimentícia, petróleo, offshore e outras. Estes aços atingem características inoxidáveis devido à formação de um filme invisível, rico em óxido de cromo e aderente a superfície do material. As características desse filme dependem da quantidade de elementos de liga, como o cromo, molibdênio e o nitrogênio. Outros elementos também podem integrar estas ligas, alterando propriedades específicas mediante solicitações mecânicas, temperaturas e meios agressivos. Elementos como Cromo (Cr), Silício (Si), Titânio (Ti) e Nióbio (Nb) estabilizam a ferrita. Molibdênio (Mo) é adicionado para aumentar a resistência contra a corrosão e níquel (Ni), nitrogênio (N) e manganês (Mn) são responsáveis pela estabilização da austenita (ISHIDA, 2009)

A classificação mais usual para estes aços baseia-se na sua microestrutura, resultante do balanço de elementos de liga e dos tratamentos térmicos e mecânicos aplicados. Os grupos de aços inoxidáveis possuem propriedades distintas. Os aços austeníticos, por exemplo, não são magnéticos, enquanto os martensíticos e ferríticos possuem ferromagnetismo. Sendo divididos em aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis austeníticos, aços inoxidáveis martensíticos, aços inoxidáveis duplex/superduplex e aços inoxidáveis endurecidos por precipitação (MODENESI, 2011)

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) são caracterizados pela composição química similar a dos aços inoxidáveis duplex com maiores teores de Cr, Ni, Mo e N e com adições menores de Cu e W. Estes aços fazem parte de uma classe de materiais com microestrutura bifásica, composta por frações volumétricas aproximadamente iguais das fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) (SOUZA et al., 2014)(FONSECA et al., 2017)(FONSECA; MENDES; SILVA, 2019). A Figura 1, apresenta uma microestrutura típica do aço inoxidável superduplex, com porcentagens balanceadas de ferrita e austenita.

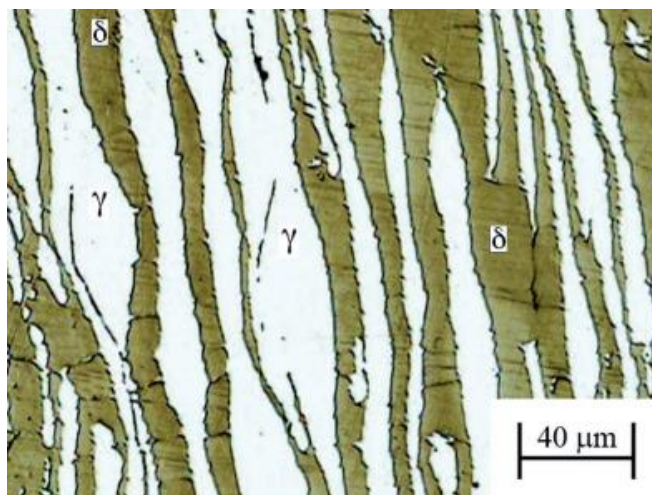


Figura 1. Microestrutura do metal base obtida com ataque Behara (ferrita  $\delta$ : tonalidade marrom escuro e austenita  $\gamma$ : coloração mais clara) (SOUZA et al., 2014)

Estes aços podem ser classificados, de acordo com sua composição química em aços inoxidáveis duplex de baixa liga, que são materiais econômicos (devido ao baixo teor de elementos de liga), aços inoxidáveis duplex de média liga, que são os aços duplex mais utilizados, pois apresentam resistência à corrosão intermediária entre os aços austeníticos e os superausteníticos e aços inoxidáveis duplex de alta liga (designados como superduplex), apresentam elevada resistência à corrosão, como os superausteníticos, um exemplo é o aço inoxidável superduplex SAF 2507, objeto deste trabalho.

Devido ao fato de a austenita ser estável à temperatura ambiente, estes aços podem ser usados para estudar a reação de formação da austenita a partir da ferrita. Os resultados podem ser aplicados aos aços de baixa liga, quando a austenita se transforma em martensita no resfriamento rápido, e a outros sistemas cristalinos com transformações de fases cúbicas de corpo centrado (CCC) e cúbicas de face centrada (CFC) (MONLEVADE, 2002).

Estes aços são baseados no sistema Fe-Cr-Ni e sua composição química e processamento termomecânico concedem-lhes a microestrutura bifásica ferrita/austenita, obtida após solubilização entre 1020°C e 1100°C (ASTM 2015) e resfriamento brusco, sendo que temperaturas acima desta faixa de temperatura pode causar oxidação e crescimento de grão e, abaixo desta faixa, precipitações relacionadas a fragilização e solubilização não adequada dos átomos de soluto (ASTM 2015). Os AID/AISD possuem tipicamente um teor de cromo entre 20 e 30%, um teor de níquel de 5% a 10%, teores baixos de carbono de 0,03%, além de adições de 2% a 4% de molibdênio, frequentemente com nitrogênio, tungstênio e cobre algumas

vezes (SOLOMON; DEVINE JR, 1982). O resfriamento rápido após tratamento térmico de solubilização é feito para assegurar que a microestrutura permaneça duplex e sem fases intermetálicas que podem ser algumas vezes formadas durante o trabalho a quente (NUNES, 2009a).

Na Figura 2 está representado o diagrama pseudo-binário para o sistema Fe-Cr-Ni. Na maioria dos aços inoxidáveis duplex o teor de ferro é de aproximadamente 70% (LIPPOLD; KOTECKI, 2005) e a análise do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni para esta porcentagem de ferro mostra que para uma estrutura duplex ser possível nos aços inoxidáveis, o teor de cromo deve variar de 20 a 30% e o de níquel de 5 a 10%, para aquele teor de ferro (SOLOMON; DEVINE JR, 1982). Através da análise do diagrama é possível verificar também que os AID ao solidificarem são essencialmente compostos por ferrita e no resfriamento parte da ferrita se transforma em austenita. Em altas temperaturas em torno de 1300°C, a austenita nucleia e cresce a partir dos contornos de grão da ferrita e depois ao longo das direções cristalinas preferenciais no interior dos grãos ferríticos (LIPPOLD; KOTECKI, 2005).

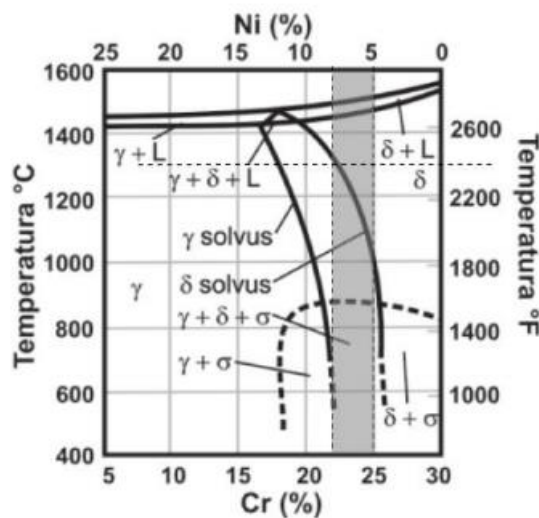


Figura 2. Diagrama pseudo-binário da liga Fe-Cr-Ni, com teor de ferro fixado em 70% (LIPPOLD; KOTECKI, 2005)

A combinação de ferrita, mais dura e relativamente menos dúctil e, austenita, macia e mais dúctil, promove o conjunto de boas propriedades mecânicas e de corrosão do aço inoxidável duplex (PLATT et al., 1997). Na Tabela 1 são mostradas as principais características físicas dos AID em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.

Tabela 1. Principais propriedades físicas dos aços inoxidáveis (LONDOÑO, 1997)

Tipo	Grau UNS	Temp. (°C)	Módulo Young (GPa)	Calor Específico (J/kg. K)	Condutividade Térmica (W/m. K)	Coeficiente de Expansão Térmica Linear	
						Temp.	10 <sup>-6</sup> K
						(°C)	
Ferrítico	S 43000	20	205	480	22	20-100	10
	S 44700	20	205	480	21	20-100	10
Austenítico	S 30400	20	205	520	16	20-100	16
	S 08904	20	205	544	15	20-100	16
Duplex	S 31803	20	200	400	17	20-100	13,5
		100	190	400	18		
		200	180	500	19	20-200	14
		300	170	550	20	20-300	14,5
	S 32550	20	200	450	17	20-200	13,5
		100	190	450	18	20-300	14
		200	180	530	19	20-500	14,5
	S 32750	20	200	470	16	20-100	13
		100	190	-	17		
		200	180	-	19	20-200	13,5
		200	170	-	20	20-300	14
		400	160	-	21	20-400	14,5

Os AID são fortemente magnéticos devido a presença de ferrita e apresentam menores coeficientes de expansão térmica do que os aços inoxidáveis austeníticos, o que favorece uso em temperaturas de aplicação menores que 300°C. A condutividade térmica é maior do que nos aços inoxidáveis austeníticos, que junto a menor expansão térmica, os tornam apropriados à utilização em trocadores de calor (SERNA GIRALDO, 2001).

Sobre a influência da temperatura nas propriedades das fases presentes no aço inoxidável duplex, (SILBERSCHMIDT; WERNER, 1999) abordam que uma maior temperatura provoca diminuição do módulo de Young e aumento do coeficiente de expansão das fases ferrítica e

austenítica. O coeficiente de expansão térmica da fase austenítica é maior do que da fase ferrítica e que para elevadas temperaturas, o módulo de Young é maior para a fase austenítica.

Numerosas são as vantagens dos AID sobre os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos tradicionais. A resistência mecânica dos AID é aproximadamente o dobro da dos aços inoxidáveis austeníticos, além de apresentarem boa tenacidade. Apresentam elevada resistência ao trincamento por corrosão sob tensão e à corrosão localizada em meios contendo cloretos. Sua soldabilidade é superior à dos aços inoxidáveis ferríticos (SATO et al., 2005). Estes aços contêm um teor de níquel menor, o que os torna mais econômicos. Cada vez mais, tem-se aços ligados com nitrogênio, estabilizando a fase austenítica e diminuindo a partição do cromo na ferrita e, como consequência, melhorando as propriedades de resistência a corrosão (SERNA GIRALDO, 2001). Em contrapartida, os AID são menos apropriados que os austeníticos em aplicações acima de 250°C, devido à precipitação de fases que fragilizam a ferrita e, abaixo de -50°C, em virtude de a ferrita absorver pouca energia na fratura em baixas temperaturas (LOPES, 2006).

Os aços inoxidáveis duplex apresentam alta resistência ao impacto na temperatura ambiente (25°C). A tenacidade destes aços está limitada à fração volumétrica e distribuição de ferrita. A Figura 3 ilustra resultados de ensaio Charpy para os aços inoxidáveis austenítico (316L); duplex (SAF 2304), duplex de média liga (SAF 2205) e duplex de alta liga ou superduplex (SAF 2507).

A partir desta figura é possível notar que a temperatura de transição dúctil-frágil para o duplex é em torno de -50°C enquanto que a liga 316L não apresenta este fenômeno. A transição dúctil-frágil dos aços inoxidáveis duplex é característica da fase ferrítica (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

O pequeno tamanho de grão e a forte presença de austenita na estrutura resultam em alta tenacidade deste aço.

A resistência a tração destes aços chega a 770 MPa, permitindo assim importantes reduções na seção resistente, obtendo-se grandes economias de peso podendo chegar a 50% (CHARLES, 2008).

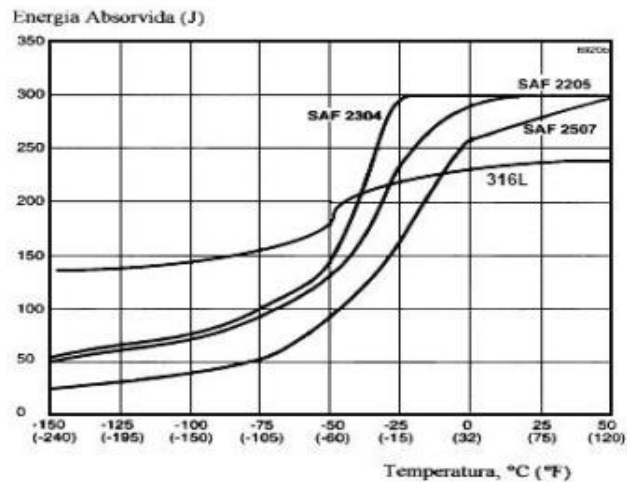


Figura 3. Resistência ao impacto de aços inoxidáveis. Ensaio Charpy, corpos de prova de seção 10x10x50 mm e entalhe V. Ensaio realizado na direção transversal à direção da laminação (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007)

Além disso, devido à excelente resistência à corrosão, a vida útil do equipamento pode ser prolongada, dependendo da aplicação e do material que está sendo substituído pelo AID. A combinação entre os elevados valores de alongamento da austenita com o elevado limite de escoamento da ferrita, além dos pequenos tamanhos de grão ferrítico e austenítico, forma um conjunto de notáveis propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex. Na Tabela 2, podem ser vistas essas propriedades.

Tabela 2. Propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex mais comuns. (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007) adaptada

<b>Tipo AID</b>	<b>Limite de Escoamento (N/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Limite de Resistência (N/mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Alongamento (%)</b>
UNS S 32750	550	800	25
UNS S 31200	450	690	25
UNS S 31803	450	680	25
UNS S 32550	550	760	15
UNS S 32900	485	620	20
UNS S32500	440	630	30



### 3.2. Precipitação de Fases

A solidificação dos aços duplex forma uma microestrutura ferrítica, entretanto, durante o resfriamento pode ocorrer a transformação natural e reversível da fase ferrita em austenita, formando assim a sua microestrutura duplex característica. A temperatura e a cinética dessa transformação dependem da composição da liga. A cinética de transformação ferrita/austenita é controlada pela difusão na interface. A fração de austenita transformada durante o processo pode ser estimada a partir das curvas de transformação - tempo - temperatura (TTT), como mostrado na Figura 4 (REIS, 1999).

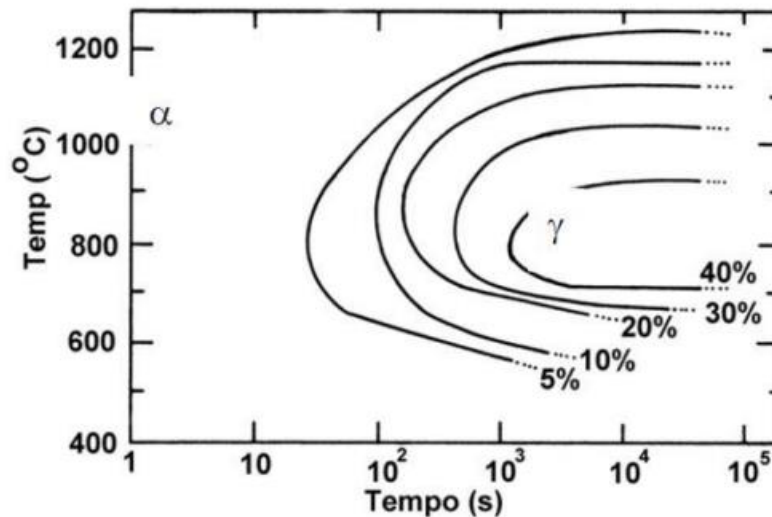


Figura 4. Diagrama de transformação isotérmica ferrita/austenita de um aço inoxidável duplex (26%Cr – 5%Ni) com resfriamento após solubilização a 1300°C por 30s (REIS, 1999)

Os aços inoxidáveis também são classificados através do equivalente de resistência a pite (PRE – Pitting Resistance Equivalente), descrito pela equação 1 (CVIJOVIĆ; RADENKOVIĆ, 2006):

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

Para o aço em estudo, UNS S32750 (SAF 2507), obtêm-se o valor de PRE igual a 42,5%, ou seja, maior que 40, que é a referência mínima para classificar um aço inoxidável como superduplex.

Os aços inoxidáveis duplex e superduplex, quando solubilizados e resfriados em água, apresentam-se termodinamicamente metaestáveis, isto é, suas estruturas cristalinas são termicamente estáveis em altas temperaturas, e quando resfriados a temperatura ambiente tornam-se metaestáveis e, a qualquer sinal de aquecimento, a estrutura tende a se organizar de modo a obter equilíbrio estável. A partir destes rearranjos na estrutura, fases secundárias se formam de acordo com a temperatura a qual este material está submetido.

Na Figura 5, é mostrada a seção isotérmica do diagrama de fase ternário do sistema Fe-Cr-Ni a 1100°C, temperatura que o aço encontra-se solubilizado. É possível observar somente as fases ferrita e austenita na estrutura do material. Já a Figura 6, prevê a coexistência de outras fases além da austenita e ferrita. Assim, sob tratamento térmico, a microestrutura básica dos aços inoxidáveis duplex, proveniente de trabalho a quente ou por tratamento de solubilização se torna instável podendo se transformar em outras fases. Sob essas condições, tanto a ferrita quanto a austenita são suscetíveis de se decompor em fases secundárias (SHEK; WONG; LAI, 1997a). Quando exposto a temperaturas entre 600°C e 1000°C por um período de tempo determinado, precipitados indesejáveis podem surgir na estrutura dos aços inoxidáveis duplex. De fato, a seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C apresentado na Figura 6 mostra quatro fases distintas: ferrita ( $\alpha$ ), austenita ( $\gamma$ ),  $\alpha'$  (fase rica em cromo) e sigma ( $\sigma$ ) (ROMANA, 2009).

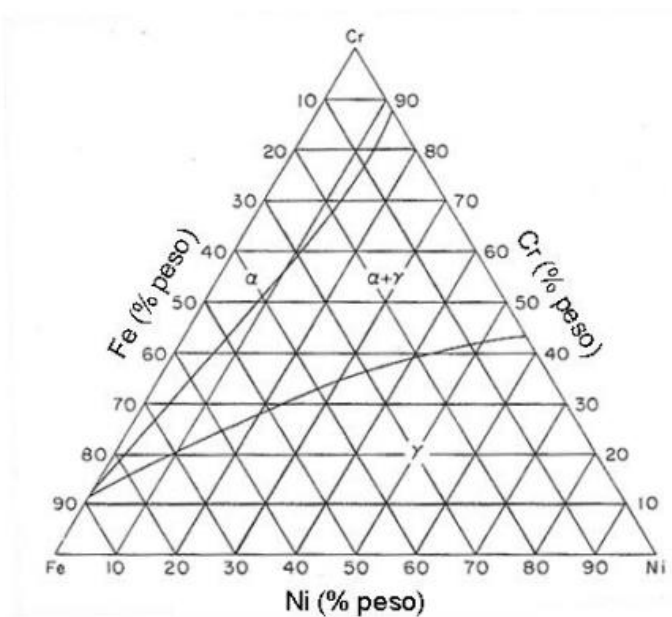


Figura 5. Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1100°C (HANDBOOK, 1992)

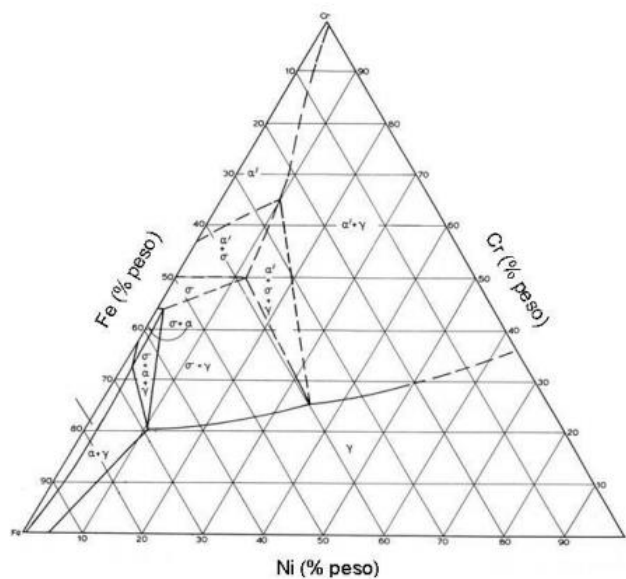


Figura 6. Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C (ROMANA, 2009).

A exposição deste material à elevadas temperaturas devido a ciclos térmicos de soldagem, tratamentos térmicos ou condições de serviço é comum e pode ocasionar o surgimento das chamadas fases intermetálicas ou precipitados, que ocorrem nos contornos de grão e discordâncias (NUNES, 2009b).

Essas fases apresentam um caráter fragilizante, seja por um aumento de dureza, seja por formação de zonas empobrecidas em cromo na microestrutura, ou ainda, por alteração na composição química original. A fragilização dos AID pode ocorrer em:

- Baixa temperatura: chamada de fragilização de 475°C, que normalmente acontece numa faixa de temperatura de 300 a 500°C, limitando a temperatura máxima de aplicação em serviço (SOLOMON; DEVINE JR, 1982)(NORBERG, 1986);
- Alta temperatura: ocorre na faixa de 600 a 1000°C, onde precipitam diversas fases intermetálicas ( $\sigma$ ,  $\chi$ , t, R, Cr<sub>2</sub>N...), geralmente durante a soldagem ou no tratamento térmico pós-soldagem.

Em ambos os casos as propriedades mecânicas podem ser deterioradas comprometendo o desempenho do material. Estudos têm sido desenvolvidos através de modelos analíticos, precipitação de fases a fim de explorar os mecanismos que governam as transformações de fases durante o aquecimento e resfriamento (PALMER; ELMER; BABU, 2004). A Figura 7 representa uma curva TTT para as fases que podem precipitar nos aços inoxidáveis duplex como fase sigma, carbonetos, austenita secundária entre outras. A ferrita é mais susceptível às transformações de fases do que a austenita, devido ao seu maior coeficiente de difusão

associados a sua estrutura cristalina CCC e a alta concentração de Cr e Mo nela dissolvidos (DUPOIRON, 1995).

A quantidade de fases precipitadas no material está relacionada à composição química da liga, a taxa de resfriamento e ao fato de a ferrita apresentar taxas de difusão de Cr e Mo mais elevadas do que a austenita (CALLIARI; ZANESCO; RAMOUS, 2006).

As frações de volumes das fases intermetálicas são diferentes e também dependem da composição química dos aços, como confirmado por dados experimentais com diversos estudos relatando os efeitos do envelhecimento e resfriamento contínuo em experimentos com aços inoxidáveis duplex 2205 e 2507 (CALLIARI; ZANESCO; RAMOUS, 2006).

A composição química e o intervalo de temperatura de algumas das fases mais comuns que podem precipitar nos AID estão descritas na Tabela 3.

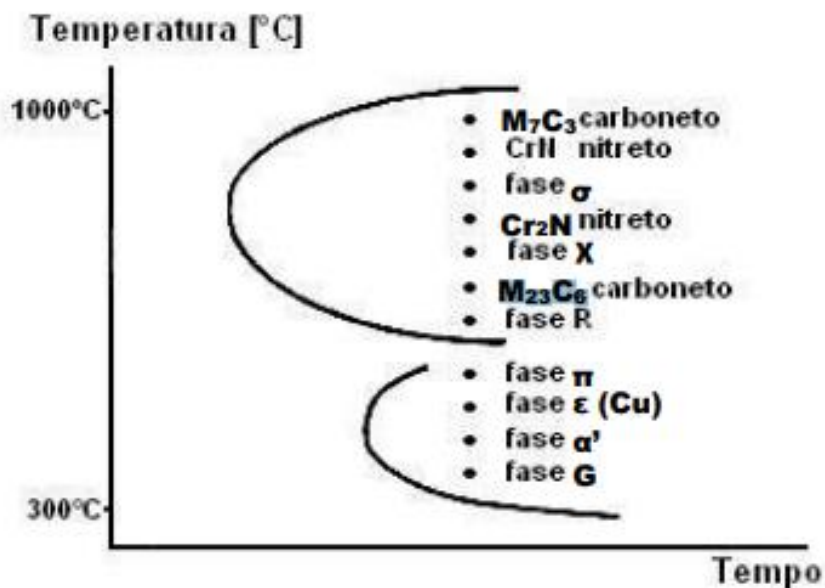


Figura 7. Diagrama TTT esquemático de precipitação de fases nos aços inoxidáveis duplex (CHARLES, 1994)

Tabela 3. Fases observadas nos AID (LONDOÑO, 1997) adaptada

Fase (Precipitado)	Estrutura Cristalina	Faixa de Temperatura (°C)	Composição Química				
			Fe	Cr	Ni	Mo	Outros
Ferrita ( $\alpha$ )	CCC	-	54,5	27,9	8,4	2,9	0,05N
Austenita ( $\gamma$ )	CFC	-	55,5	27	10	3,6	0,54N
Austenita Secundária ( $\gamma_2$ )	CFC	600-1000	56,8	25,3	11,2	2,4	0,19N
Sigma ( $\sigma$ ) FeCrMo	Tetragonal	650-1000	55	29	5	11	-
Carboneto $M_{23}C_6$	CFC	550-1000	35	60	2	3	C
Chi ( $\chi$ ) $Fe_{18}Cr_6Mo_5$	CCC	400-950	48,2	26,7	3,5	21,8	-

### 3.2.1. Austenita Secundária

Nos aços inoxidáveis duplex, durante o resfriamento, parte da fase ferrítica se transforma em austenita primária  $\gamma_1$ . Se o resfriamento for muito rápido, a formação de  $\gamma_1$  pode ser prejudicada e uma microestrutura metaestável com teores elevados de ferrita é obtida. Assim, durante o reaquecimento por tratamento isotérmico ou por reaquecimento num processo de soldagem, por exemplo, a austenita secundária  $\gamma_2$  precipita a partir da ferrita.

A austenita secundária é formada nas interfaces ferrita/austenita, na faixa de temperatura de 800 a 900°C e no interior da ferrita, na forma de finas partículas aciculares, na faixa de temperatura de 800 a 1000°C. O processo de nucleação e crescimento desta austenita acicular segundo (NILSSON; KARLSSON; ANDERSSON, 1994), mostra uma cinética de curva em C, indicando que a transformação é controlada por difusão.

A precipitação desta fase leva a um decaimento da resistência a corrosão (NILSSON; WILSON, 1993) e por outro lado, devido a excelente tenacidade da austenita, a precipitação da  $\gamma_2$  confere melhor tenacidade de juntas soldadas dos aços inoxidáveis duplex.

### 3.2.2. Fase Chi

A fase chi ( $\chi$ ) é rica em molibdênio, o que faz com a mesma tenha uma coloração clara quando analisada através de sinal de elétrons retroespalhados (BSD), pois elementos químicos com pesos atômicos maiores ficam mais claros por esta técnica (CALLIARI; ZANESCO; RAMOUS, 2006). A fase surge quando o material é exposto a temperaturas entre 400°C e 950°C, podendo atuar como núcleo para que se inicie a precipitação da fase sigma. A existência da fase chi na estrutura do aço duplex é um dos fatores que influenciam a precipitação e crescimento de sigma. A fase chi ( $\chi$ ) é termodinamicamente instável, e quando a fase sigma inicia sua precipitação, chi se solubiliza lentamente na estrutura de sigma. (POHL; STORZ; GLOGOWSKI, 2007) notaram que com o progresso da precipitação de sigma, verifica-se que a fase chi encontra-se parcialmente solubilizada em sigma e o restante encontra-se nas regiões próximas aos contornos de grãos.

### 3.2.3. Carbonetos

No sistema Fe-Cr-C, a formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ ,  $M_7C_3$  e  $M_3C$  é possível, entretanto, em aços duplex, somente carbonetos  $M_{23}C_6$  são geralmente observados.

Os carbonetos do tipo  $M_7C_3$  precipitam na faixa de temperaturas entre 950°C a 1050°C e são predominantemente observados nas interfaces austenita/ferrita, contornos ferrita/ferrita e austenita/austenita. Já os carbonetos  $M_{23}C_6$ , têm estrutura cristalina cúbica de face centrada CFC, precipitam abaixo de 950°C, necessitando de menos de 1 minuto para precipitar-se a 800°C. Estes carbonetos precipitam em contornos ferrita/ferrita e austenita/austenita e em menor escala em ferrita/austenita (MORENO, 2004). O M inclui Cr, Fe e Mo com algum Ni (LEE; CHO; CHOI, 1999), porém a maior proporção em peso é de Cr. O carbonetos podem originar-se por uma precipitação lamelar que pode ser formado por uma reação eutetóide  $\delta \leftrightarrow M_{23}C_6 + \gamma_2$  (LEE; CHO; CHOI, 1999), mostrada na Figura 8, e podem ocorrer ocasionalmente nas discordâncias com grão de ferrita. Estes carbonetos formam-se de forma rápida devido a segregação ao longo dos espaços onde ocorrem nucleações iniciais e também devido a rápida difusão dos átomos de carbono (MARTINS; JULIANO, 2004).

A formação dos carbonetos precede a formação da fase sigma (GIRALDO, 2001), e como uma regra, a precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis duplex é também mais lenta

que a precipitação de  $M_{23}C_6$  devido a sua nucleação lenta, que está relacionado ao seu desajuste de rede com a matriz de austenita. Portanto, a segunda decomposição eutetóide  $\alpha \leftrightarrow \sigma + \gamma_2$ , ocorre principalmente depois da completa precipitação lamelar citada anteriormente.

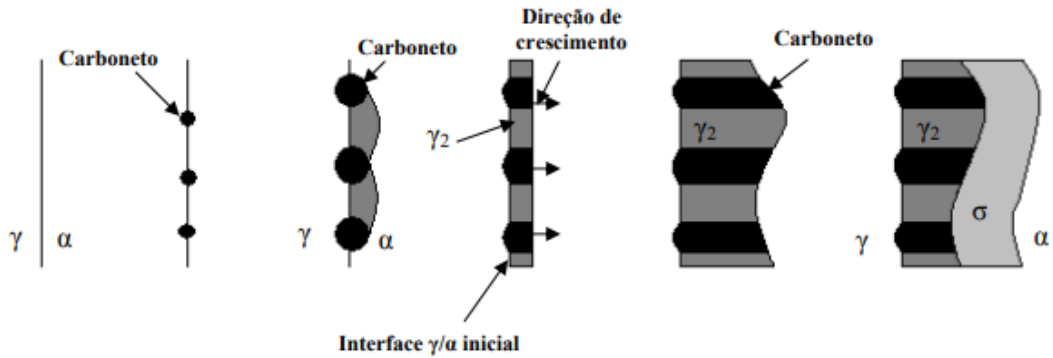


Figura 8. Precipitação de  $M_{23}C_6$  e  $\gamma_2$  a partir da interface, seguida de precipitação de  $\sigma$  ((LEE; CHO; CHOI, 1999)

O nitrogênio retarda a precipitação de  $M_{23}C_6$  como mostrado na Figura 9.

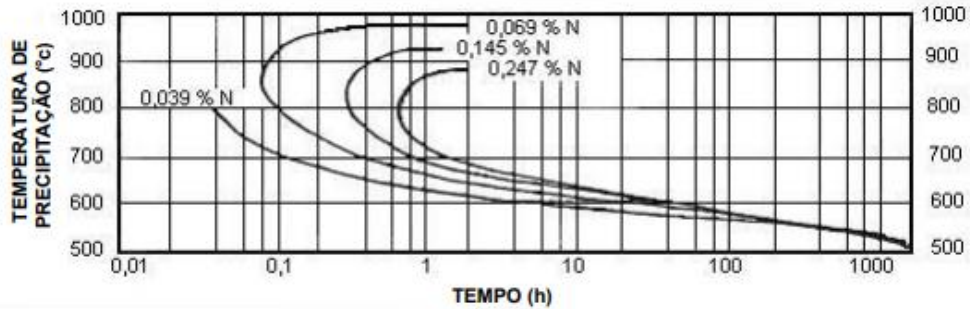


Figura 9. Efeito da porcentagem de nitrogênio na precipitação de  $M_{23}C_6$  em ligas de aços inoxidáveis (NUNES, 2009a)

Se a fração de austenita for diminuída, a fração de carbonetos de Cr pode vir a ser maior, sendo que isto é explicado pela maior solubilidade do C na austenita.

Quando a ferrita começa a se decompor, a precipitação de carbonetos de cromo na interface ferrita/austenita ocorre por reação eutetóide. Isso pode ser explicado em termos de

migração de interface inicial de ferrita/austenita dentro da região da fase ferrítica como a região preferencial de crescimento de carbonetos dentro da ferrita.

O carboneto precipitado  $M_{23}C_6$  na interface austenita/ferrita cresce continuamente com a austenita dentro da ferrita. A nova austenita é chamada austenita secundária  $\gamma_2$ , por causa da diferença de composição da austenita original. O carboneto precipitado na interface austenita/ferrita tem um alto teor de Cr e levam a diminuição de Cr na vizinhança da interface com a ferrita. Isto é a força motriz para o crescimento de austenita dentro da ferrita e conseqüentemente a região da ferrita com menor teor de Cr se transforma em austenita secundária, enquanto a vizinhança da austenita secundária tem alto teor de Cr na ferrita adjacente. Isto também é uma força motriz para o crescimento de carbonetos dentro da ferrita (LEE; CHO; CHOI, 1999).

#### **3.2.4. Fase Sigma**

Dentre as fases intermetálicas, é a fase sigma a que mais deteriora as propriedades do AID, pois surge mais facilmente graças a sua rápida cinética de formação (MAGNABOSCO, 2001a)(FONSECA et al., 2017)(FONSECA; MENDES; SILVA, 2019), e por ser rica em cromo (30% em peso) e molibdênio (8% em peso), diminui a resistência à corrosão e tenacidade nestes materiais (MARTINS; CASTELETTI, 2007). A fase sigma é não magnética, possui estrutura cristalina tetragonal e tem 26 quantidades de cromo superiores se comparadas a da matriz, crescendo em direção a ferrita, que fornece elementos de liga (cromo e molibdênio) para sua formação.

Durante o processamento em altas temperaturas de aços duplex e ligas de aço inoxidável austenítico, observa-se que a fase sigma nucleia de modo heterogêneo e cresce a partir de qualquer contorno de grão austenita/ferrita ou ferrita/ferrita na microestrutura em temperaturas de 650°C a 1000°C, apresentando elevada dureza (chegando a 940HV ou 68HRC) (ALVAREZ-ARMAS, 2008). A quantidade de fase sigma que se forma depende tanto da composição da liga como da quantidade de ferrita na microestrutura de partida. Assim, maiores quantidades de fase ( $\sigma$ ) se formam em ligas de aços inoxidáveis duplex do que em ligas de aço inoxidável austenítico, devido ao maior teor de ferrita do material (ELMER; PALMER; SPECHT, 2007a).

A ferrita proveniente da solidificação, pode estar presente na matriz dos aços duplex, dependendo de sua composição e dos tratamentos térmicos impostos ao aço estudado, sendo



mais comum em temperaturas acima de 1100°C, por isso, muito frequente em peças brutas de fusão e em componentes soldados. Em temperaturas de trabalho, (abaixo de 900°C), a ferrita se decompõe em austenita e fases intermetálicas. Em aços inoxidáveis que já contém ferrita ( $\alpha$ ) previamente, a formação de uma fase sigma ( $\sigma$ ) durante um posterior envelhecimento é visivelmente acelerada. O que pode ser explicado pelo fato de que a ferrita é mais rica em elementos formadores de fase sigma do que a austenita. Para a maioria das temperaturas, a fase ferrita se decompõe em austenita secundária ( $\gamma_2$ ) e fase sigma ( $\sigma$ ) com uma reação eutetóide, onde  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$  (SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007). A decomposição de ferrita ( $\alpha$ ) em fase sigma ( $\sigma$ ) pode ocorrer de quatro formas distintas nos aços inoxidáveis duplex, conforme mostra a Tabela 4 (MAGNABOSCO, 2001a).

Tabela 4. Reações distintas para decomposição da ferrita ( $\delta$ ) (MAGNABOSCO, 2001a)

<b>Tipo de Reação</b>	<b>Decomposição</b>
(1) Precipitação contínua	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha$ empobrecida em Cr e Mo
(2) Precipitação descontínua	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha$ empobrecida em Cr e Mo
(3) Eutetóide lamelar	$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$
(4) Eutetóide divorciado	$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$

As reações (2) e (3) da tabela 4 formam uma fase sigma ( $\sigma$ ) com estrutura lamelar, típica de crescimento cooperativo, enquanto as duas restantes acarretam o aparecimento de uma fase sigma com arranjo de partículas isoladas (MAGNABOSCO, 2001a).

A fase sigma com morfologia de partículas isoladas se forma quando o envelhecimento a que o aço é exposto ocorre a temperaturas próximas a 900°C. Já a temperaturas em torno de 700 e 800°C, a estrutura da fase sigma formada é do tipo lamelar, com o aparecimento de uma austenita secundária ( $\gamma_2$ ) que, além de ser uma estrutura formada a partir de uma reação eutetóide, apresenta composição química diferente da austenita primária (MAGNABOSCO, 2001a). A fase sigma ( $\sigma$ ) pode se formar por dois caminhos distintos, de acordo com o tratamento térmico empregado: por resfriamento contínuo e lento a partir de 1000°C, ou por exposição isotérmica no intervalo de 600 a 1000°C, com a temperatura ótima para seu crescimento na faixa de 800 a 900°C (TAVARES et al., 2010a).

A diferença entre a formação das estruturas eutetóide lamelar e eutetóide divorciada está associada ao potencial termodinâmico disponível para criar interfaces  $\alpha/\gamma$ . Em temperaturas

elevadas (estrutura divorciada), o potencial termodinâmico é menor, devido a diminuição natural da supersaturação da ferrita, decorrente da precipitação da fase sigma ( $\sigma$ ) (TAVARES et al., 2010b). Entretanto, a principal reação que leva a formação de sigma nos aços inoxidáveis dúplex é a decomposição eutetóide da ferrita, gerando ainda austenita secundária, uma vez que a fração volumétrica de ferrita diminui com o avanço do envelhecimento, mostrando o seu consumo (BRANDI; PADILHA, 1990), Figura 10.

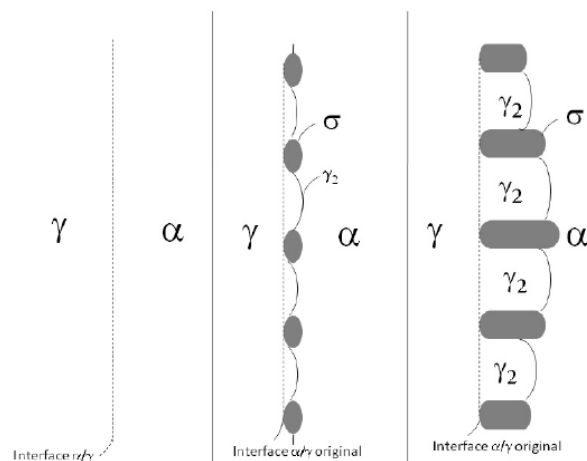


Figura 10. Diagrama esquemático demonstrando a decomposição eutetóide da ferrita para a formação da fase sigma (BRANDI; PADILHA, 1990)

Há a possibilidade de formação da fase sigma a partir da austenita (MAGNABOSCO, 2001b). Após todo o consumo da fase ferrita por decomposição eutetóide durante o processo de envelhecimento (cerca de 9 h de tratamento) do aço SAF 2205 a 850°C, ocorreu então, o crescimento de uma fase sigma ( $\sigma$ ) a partir da fase austenita ( $\gamma$ ), o que foi comprovado por um aumento da dureza do material (SOUZA et al., 2014).

O efeito de endurecimento causado pela precipitação da fase sigma ( $\sigma$ ) não aparece no início da formação da fase, já a tenacidade, é afetada mesmo por pequenos teores (SHEK; WONG; LAI, 1997b). Na Figura 11 é possível ver a dureza de amostras tratadas termicamente em diferentes temperaturas e diferentes tempos, que mostra a variação da dureza com o tempo de envelhecimento das amostras (NILSSON, 1992).

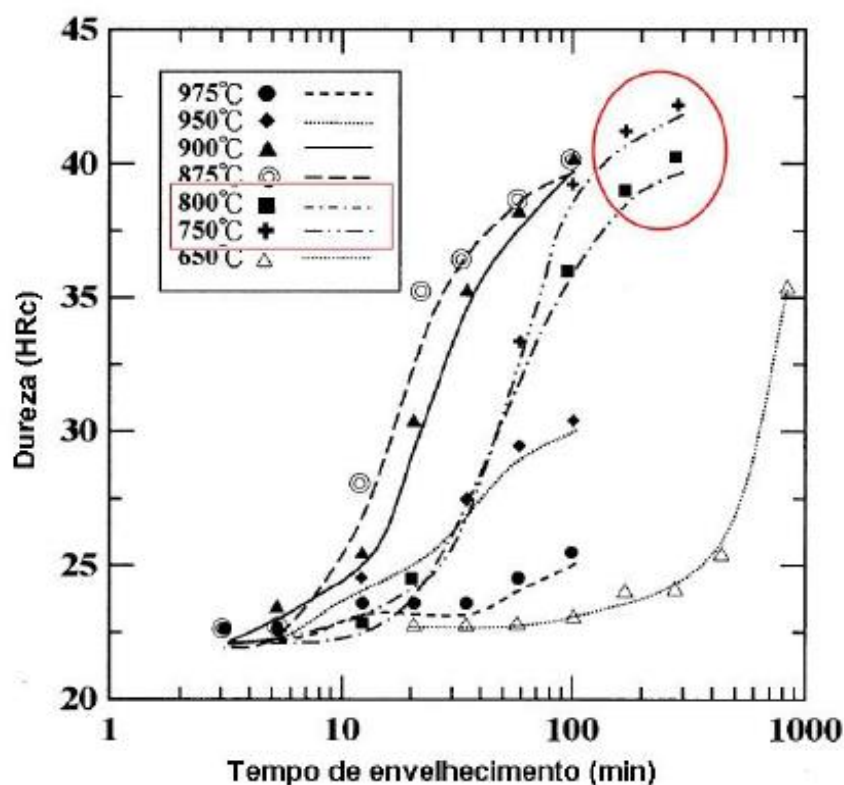


Figura 11. Variação da dureza (HRC) em função do tempo de envelhecimento a diferentes temperaturas (NILSSON, 1992)

Em um aço SAF 2205, a fase sigma pode ser encontrada após um processo de envelhecimento de 10 a 30 minutos a temperaturas de 700 a 850°C, com composição química de 29%Cr, 3%Ni, 10%Mo e 1%Mn. (SOUZA et al., 2014) expõem que, em ligas com composição química (25%Cr, 20%Ni e Mo < 8,2%), o aumento do teor de Mo (para até cerca de 14,3%) causa uma diminuição do teor de cromo na fase sigma ( $\sigma$ ) de 42,6% para 31,0%, o teor de ferro passa de 43,3% para 38,8% enquanto o teor de níquel mantém-se constante em 10%. Além disso, a porcentagem de fase sigma ( $\sigma$ ) formada durante o envelhecimento a 850°C por até 525 h passa de 3% para 60%.

Foi verificado que em um aço 26%Cr, 5,5%Ni, 2,35%Mo, 0,8%Mn, 0,45%Si, 1,7%Cu, 0,02%C, 0,17%N com fração volumétrica de 60% de ferrita ( $\alpha$ ) e 40% de austenita ( $\gamma$ ), após envelhecimentos com temperaturas de 750 a 850°C por até 10 h, através de microscopia eletrônica de transmissão, ocorria precipitação apenas de fase sigma ( $\sigma$ ), não havendo indícios de fases secundárias, como nitretos (SOUZA et al., 2014).

### 3.2.4.1. Cinética de Precipitação da Fase Sigma

Como dito anteriormente, a precipitação da fase sigma ocorre principalmente a partir da decomposição da fase ferrita, que se dá geralmente através de uma fase eutetóide, formando sigma e austenita secundária (MAEHARA et al., 1983). A fase sigma rica em Cr e Mo, deixa a matriz ferrítica sem os seus principais estabilizadores e a fase austenítica se torna mais estável devido a presença de níquel dissolvido, favorecendo a transformação alotrópica ferro  $\delta$  (ferrita) para ferro  $\gamma$  (austenita). Contornos de grão ferrítico e interfaces  $\alpha/\gamma$  são locais preferenciais para nucleação e crescimento da fase sigma nos AID.

Transformações de fase difusionais são aquelas em que a cinética é controlada pela movimentação e difusão de átomos através da rede cristalina. Os processos difusionais são termicamente ativados, ou seja, em determinadas temperaturas, a movimentação de átomos pode produzir variações na composição química da solução sólida em pontos específicos. Entretanto, para que essa modificação química pontual seja convertida na produção de uma nova fase deve haver um favorecimento termodinâmico. Precipitação, Reação eutetóide e Decomposição spinoidal são exemplos de processos de transformação difusional (LONDOÑO, 1997). Neste trabalho, será abordada a reação eutetóide, que é o principal tipo de processo de difusão responsável pela formação da fase sigma nos aços duplex.

A reação eutetóide é aquela em que ocorre a decomposição da fase matriz, em equilíbrio a alta temperatura, em duas novas fases devido a impossibilidade dos átomos da liga se acomodarem numa única célula, sendo assim a formação de duas estruturas cristalinas diferentes da matriz o único modo de se atingir o equilíbrio (LONDOÑO, 1997).

A composição química da liga, as frações volumétricas de ferrita e austenita, deformações a frio ou a quente e a temperatura do tratamento térmico de solubilização são fatores que influenciam a cinética de precipitação da fase sigma. A deformação plástica, por exemplo, pode retardar ou acelerar a precipitação da fase sigma. O favorecimento ocorre quando a deformação plástica é seguida de recristalização devido à grande movimentação atômica produzida, o que promove a formação dos núcleos de fase sigma (TAVARES et al., 2010b).

A determinação da cinética global de transformação de fases é determinada pela fração volumétrica ou concentração de determinada fase em função do tempo, obtendo-se, então, a velocidade de transformação. Portanto, a determinação da fração volumétrica ( $V_V$ ) da fase que

se forma ou se dissolve em função do tempo de reação (t), é o principal ponto de estudo da cinética das transformações de fase (FERREIRA, 2002a).

A cinética de precipitação da fase sigma ( $\sigma$ ) pode ser estudada pela equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), para descrever a taxa de transformação global, segundo a equação 2 (JOHNSON et al., 2004)(AVRAMI, 1939)(AVRAMI, 1940)(AVRAMI, 1941)(KOLMOGOROV, 1937).

$$V_v = 1 - e^{-kt^n} \quad (2)$$

onde  $V_v$  é fração volumétrica,  $t$  é o tempo (s),  $n$  é o expoente JMAK, e  $k$  é uma taxa constante dada pela equação 3(FERREIRA, 2002b).

$$k = k_0 e^{\frac{Q}{RT}} \quad (3)$$

Nesta expressão,  $k_0$  é uma constante pré-exponencial,  $Q$  é a energia de ativação da transformação (J/mol), incluindo a força motriz tanto para nucleação quanto para crescimento,  $R$  é a constante dos gases (J/mol.K) e  $T$  é a temperatura absoluta (K) (ELMER; PALMER; SPECHT, 2007b).

A partir da linearização da equação 3 mostrada na equação 4, é possível determinar a energia de ativação ( $Q$ ) e a constante pré-exponencial ( $k_0$ ) para nucleação e crescimento da fase sigma a partir da ferrita (FERREIRA, 2002b).

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{Q}{R T} \quad (4)$$

O expoente JMAK,  $n$ , geralmente está relacionado a diferentes tipos de condições de nucleação e crescimento e é um indicador da cinética responsável pela transformação (ELMER; PALMER; SPECHT, 2007b). Os valores de  $k$  e  $n$  são determinados ajustando a equação de JMAK aos valores experimentais, permitindo que se avalie a influência de fatores como temperatura e composição por meio da comparação entre valores de  $k$  e  $n$ .

A equação JMAK gera gráficos com curvas típicas para uma transformação de fases heterogênea, como mostra a Figura 12.

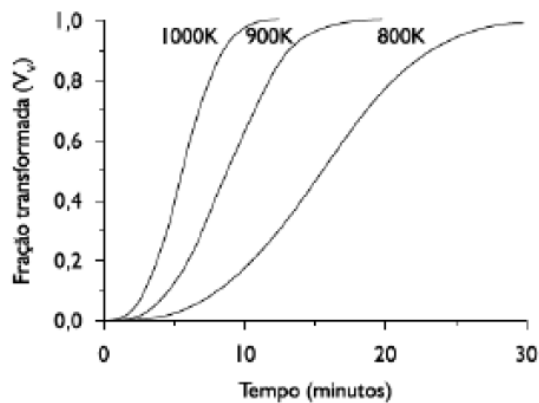


Figura 12. Curvas de transformação versus tempo gerado a partir da equação JMAK não linearizada (FERREIRA, 2002b)

Podem-se obter os valores de  $n$  e  $k$  ajustando-se os dados experimentais a equação 2 através de software computacional. A linearização da equação possibilita que se obtenha o valor do expoente  $n$  a partir da curva de dados sobre essas coordenadas. A equação 5 apresenta a forma linearizada da equação JMAK:

$$\ln\left(\frac{1}{1-V_v}\right) = \ln k + n \ln(t) \quad (5)$$

A equação JMAK é, então, usualmente utilizada em sua forma linearizada, equação 5, gerando curvas como as apresentadas na Figura 13.

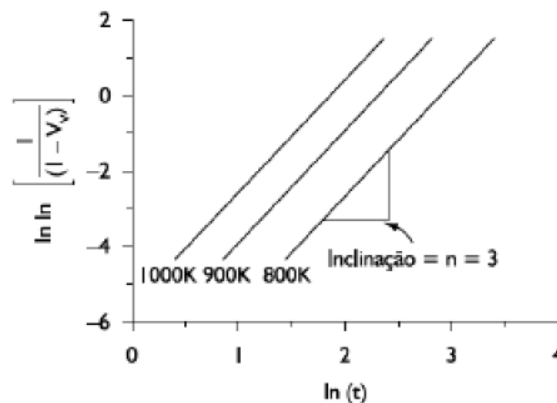


Figura 13. Curvas de transformação versus tempo gerado a partir da equação JMAK na forma contra  $\ln(t)$ , resultando em uma linha reta, no caso de  $n$  e  $k$  serem independentes do tempo, linearizado (FERREIRA, 2002b)

Como ilustrado, a primeira parte da equação linearizada é plotada de retas paralelas. O mecanismo operante é o mesmo e a energia de ativação pode ser determinada (FERREIRA, 2002b). Em certos casos, é possível atribuir significados mais precisos a valores de  $n$  e  $k$ , relacionados a conceitos de nucleação e crescimento (FERREIRA, 2002b).

Embora o expoente JMAK ( $n$ ) não possa ser usado para identificar com precisão o mecanismo de nucleação, pode ser usado como um indicador do tipo de condições de nucleação e crescimento que estão ocorrendo. Os valores de  $n$  para diferentes transformações de fases podem ser observados na

Tabela 5.

A partir de curvas cinéticas, por exemplo, do tipo JMAK, é possível a construção de curvas do tipo TTT, tempo-temperatura-transformação. Essas curvas são essencialmente uma representação gráfica da cinética isotérmica da reação para diversas temperaturas (FERREIRA, 2002a). A taxa total de transformação dependerá essencialmente das taxas de nucleação e crescimento. Como a taxa de difusão e o grau de sub-resfriamento desempenham papéis críticos na determinação da taxa de transformação, o tempo total necessário para a transformação de fase segue curvas em forma de C em gráficos de temperatura versus tempo como mostrado na Figura 13.

Tabela 5. Valores de  $n$  da equação JMAK para transformação de fase com crescimento de grão controlado por difusão (FERREIRA, 2002a)

<b>Condições</b>	<b>Valor de <math>n</math></b>
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação crescente	>2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação constante	2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação decrescente	1,5 – 2,5
Qualquer geometria, crescimento a partir de pequenas partículas, taxa de nucleação zero	1,5
Crescimento de partículas com volume inicial apreciável	1 – 1,5
Agulhas e plaquetas com dimensões finitas, longas, mas pequenas em comparação com a distância entre as mesmas	1
Engrossamento de cilindros longos (agulhas), por exemplo, após colisão completa de pontas	1
Engrossamento de plaquetas muito grandes, por exemplo, após colisão completa de arestas	0,5
Precipitação em discordâncias, estágios bem iniciais	0,67 (2/3)

As curvas TTT, Figura 14, podem ser determinadas para todas as temperaturas empregando a equação JMAK, com a substituição das frações numéricas de volume obtidas experimentalmente. Quando ocorre uma transformação de fase, não só mudanças na microestrutura do material são evidenciadas. O surgimento ou a ausência de uma fase pode acarretar inúmeras mudanças nas propriedades, como por exemplo, o volume específico, resistividade elétrica e permeabilidade magnética. A variação de uma destas propriedades em uma determinada condição empregada pode ser utilizada para deduzir as curvas TTT. Os métodos mais utilizados são dilatométrica e análise térmica diferencial (DTA) (YOON-JUN, 2004). A dilatométrica é uma técnica na qual se realiza a análise térmica para registrar mudanças de volume. Como os coeficientes de expansão térmica  $\alpha = \left(\frac{1}{V}\right) \left(\frac{dV}{dT}\right)$  variam para cada fase, pode-se construir um gráfico mostrando a expansão térmica em função da temperatura, que terá declives diferentes à medida que as fases se formam e/ou desaparecem. Como a taxa de difusão e o grau de sub-resfriamento desempenham papéis críticos na determinação da taxa de transformação, o tempo real necessário para a transformação de fase segue curvas em forma de C em gráficos de temperatura versus tempo como mostra a figura 14.

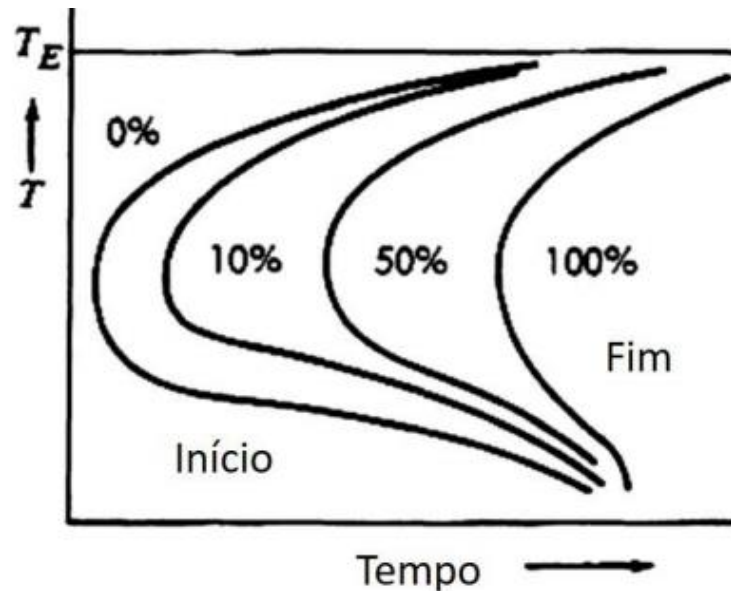


Figura 14. Representação típica da curva TTT(YOON-JUN, 2004)

As curvas TTT têm relevância prática limitada, em virtude de que, efetivamente a maior parte das transformações ocorre durante o resfriamento (FERREIRA, 2002a). Diferentemente das transformações isotérmicas que são fundamentadas somente em temperaturas fixas, os



diagramas de transformação em resfriamento e aquecimento contínuos estão relacionados tanto com o tempo de transformação quanto com a temperatura sob certas taxas de resfriamento. A figura 15 mostra a variação da microestrutura através de diversas taxas de resfriamento. Os diagramas CCT definem a cinética das transformações de fase e fornecem base para se determinar o tratamento térmico mais adequado para obtenção da microestrutura desejada. Os principais fatores que influenciam a posição dessas curvas são: a composição química (em geral, aumentando-se o teor dos elementos de liga, atrasa-se o início das transformações) e o tamanho de grão (aumentando-se o tamanho de grão atrasa-se o começo e o fim da transformação) (YOON-JUN, 2004).

Assim como as curvas TTT a técnica de dilatométrie também pode ser utilizada na obtenção de curvas CCT. Esta é construída realizando uma série de taxas de resfriamento variáveis e, com base nos dados experimentais encontrados, é então possível determinar os tempos e temperaturas de transformação. Um diagrama de CCT pode ser determinado por comparação de observações metalográficas aos dados de experimentos de dilatométrie.

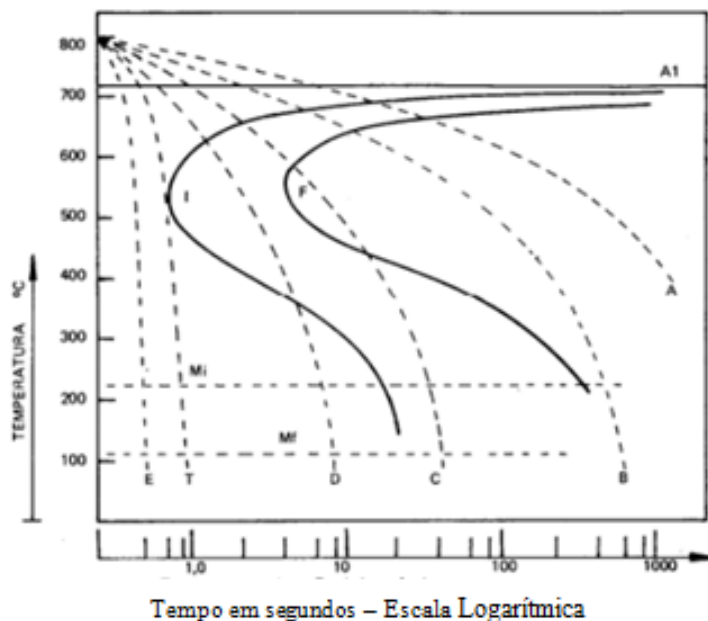


Figura 15. Controle da microestrutura a partir da variação de taxas de resfriamento (YOON-JUN, 2004)

(RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018) investigaram a cinética de precipitação da fase sigma no aço inoxidável duplex F55 através da técnica dilatométrica em condições não isotérmicas considerando taxas de aquecimento de 2,5K/min, 5,0K/min e 7,5K/min. Para a curva referente a taxa de 2,5K/min, foi caracterizada a presença de 2 picos negativos na faixa

de temperatura de 700°C a 900°C, Figura 16, o que indica que diferentes transformações ocorreram. Segundo a literatura (TOPOLSKA; ŁABANOWSKI, 2009), o primeiro pico está associado a precipitados de Cr, enquanto o segundo pico está associado a com a formação de fase sigma.

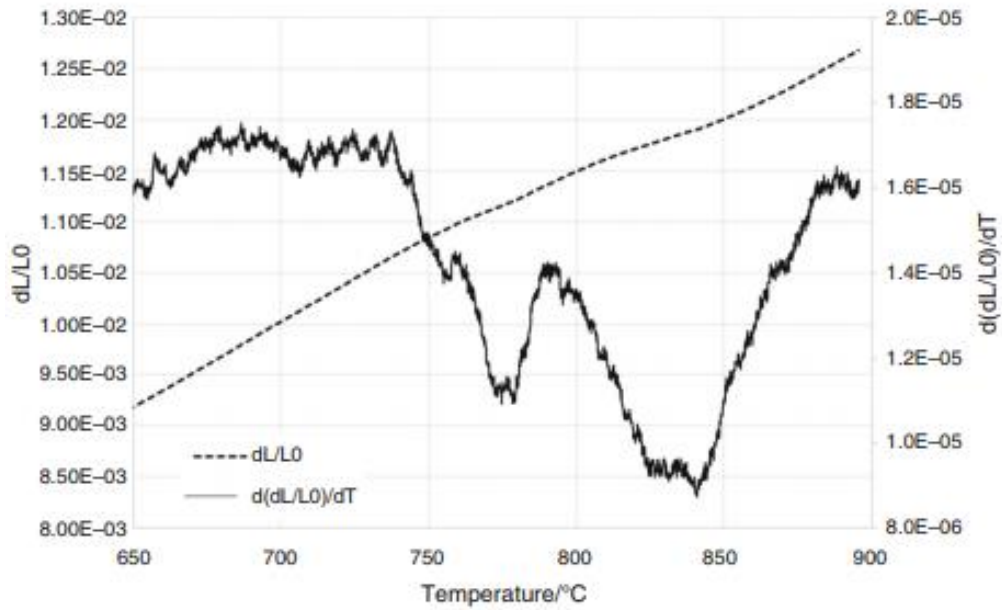


Figura 16. Curva dilatométrica e sua derivada obtida para a taxa de 2,5K/min na condição de aquecimento (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018)

De acordo com alguns resultados relatados na literatura (RIVOLTA; GEROSA, 2010), para maiores taxas de aquecimento, os picos negativos estão localizados a temperaturas mais elevadas, como mostra a Figura 17.

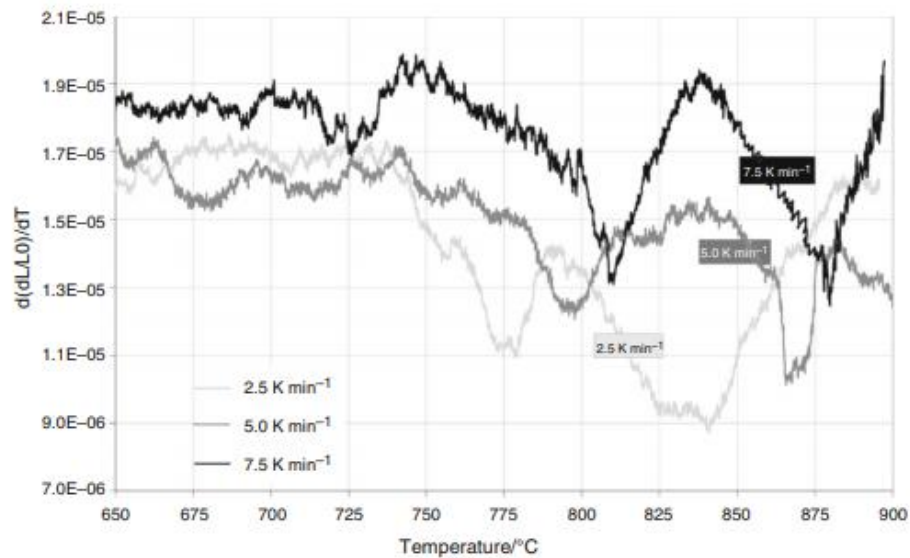


Figura 17. Curvas dilatométricas e suas derivadas versus temperatura para as diferentes taxas por testes em condição não isotérmica (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018)

(RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018), em análise ao aço inoxidável duplex SAF 2205, aço inoxidável de composição similar ao SAF 2507 objeto deste trabalho, detectaram a precipitação de fases intermetálicas, onde a matriz ferrítica foi completamente substituída pela precipitação eutetóide  $\sigma + \gamma$  e precipitados de Cr na região austenítica como indicado na Figura 18.

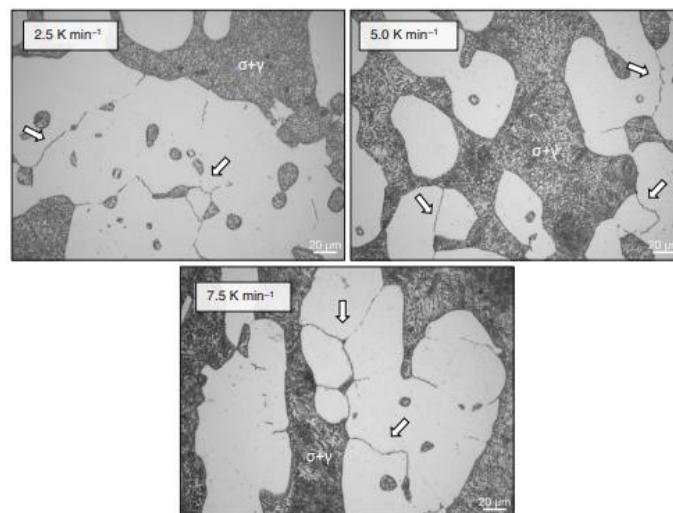


Figura 18. Fases secundárias nucleadas a partir de testes dilatométricos não isotérmicos em diferentes taxas de aquecimento (2,5; 5,0; 7,5 K/min, austenita: parte clara;  $\sigma + \gamma$ : fase lamelar) (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018)

### 3.3. Técnica Dilatométrica

As curvas de transformação de fase sejam elas obtidas por resfriamento e aquecimento contínuo ou por tratamentos isotérmicos, permitem caracterizar os vários microconstituintes que compõem os aços e ligas metálicas através dos intervalos de temperatura ou tempo de transformação, permitindo a escolha pelas temperaturas mais adequadas a determinados tratamentos térmicos, bem como fazer o controle da composição química desses aços. O estudo das transformações de fases de aços e ligas metálicas se apresenta como um das principais aplicações da dilatométrica (YOON-JUN, 2004).

O método dilatométrico é usado para determinar as temperaturas de transformação de fases (pontos críticos), nos quais as variações de comprimento de um corpo de prova de dimensões padronizadas são monitoradas nas etapas de aquecimento ou resfriamento, ou ainda, sob condições isotérmicas. As variações no comprimento do corpo de prova indicam variações volumétricas que acompanham a transformação do material (YOON-JUN, 2004).

A dilatométrica é uma técnica antiga utilizada para estudar o comportamento térmico dos materiais. Registros anteriores a 1900 já demonstravam que ela foi utilizada para acompanhar reações lentas próximas a temperatura ambiente e em 1919 pesquisadores franceses utilizaram esse método para estudar a influência da velocidade de resfriamento sobre o tratamento térmico de têmpera dos aços carbono (YOON-JUN, 2004). Por meio da curva plotada expansão versus temperatura ou tempo são observadas as transformações de fase nos pontos de inflexão da curva, tanto no aquecimento ou resfriamento. A interpretação destas curvas é baseada nestas inflexões, sendo possível determinar as temperaturas de início e fim de transformação.

#### 3.3.1. Método Kissinger/Energia de Ativação e Constante Pré-exponencial $K_0$

As Equações 1 e 2 e o diagrama TTT, Figura 14, apresentados anteriormente são utilizados para transformação de fase isotérmica. A maioria das transformações de fase ocorre de forma não isotérmica. Mittemeijer e colaboradores (1988) estudaram a cinética de precipitação de vários componentes em ligas Ferro- Carbono e Ferro-Nitrôgenio sob condições não isotérmicas. O modelo adotado pelos autores é uma equação do tipo Kissinger, Equação 6:

$$\ln \frac{T_p^2}{S} = \frac{E_a}{RT_p} + \ln \frac{E_a}{Rk_0} \quad (6)$$

Onde  $T_p$  é a temperatura de pico em Kelvin,  $S$  é a taxa de aquecimento (K/s),  $E_a$  é a energia de ativação do Processo (J/mol),  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J/mol. K) e  $k_0$  é o fator pré-exponencial na equação de Arrhenius, Equação 3. Assim, a energia de ativação pode ser determinada fazendo um gráfico de  $\ln (T_p^2/S)$  em função de  $1/T$ .

Na condição de resfriamento, o valor da divisão da temperatura de pico ao quadrado pela taxa, é multiplicado por menos 1, Equação 7.

$$\ln - \frac{T_p^2}{S} = \frac{E_a}{RT_p} + \ln \frac{E_a}{Rk_0} \quad (7)$$

O coeficiente angular é igual  $E_a/R$ . Com o valor de  $E_a$  é possível encontrar o valor de  $k_0$  pelo coeficiente linear que é igual a  $E_a/Rk_0$ . Mittemeijer e colaboradores (1988) através de técnicas “térmicas” tais como dilatométrica e calorimétrica encontraram a energia de ativação e  $k_0$  para formação de vários precipitados. Recentemente Rivolta e colaboradores (2018) estudando a precipitação de fase sigma em aço inoxidável duplex em diferentes taxas de aquecimento através da técnica de dilatométrica, aplicaram a equação 6 e mostraram que a Energia de ativação para a formação da fase sigma é em torno de 201 KJ/mol como mostra a Tabela 6, (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018), e que este valor está de acordo com o encontrado por outros autores através de diferentes técnicas. (BŁACHOWSKI; DUBIEL; ŻUKROWSKI, 2001) determinaram a energia de ativação por vários métodos para a liga Fe53,8–Cr46,2, e encontrou valores entre 197 and 260 KJ/Mol. (FERRO, 2013) determinou 202 KJ/mol para o aço Inoxidável duplex SAF 2205 através de modelo semi-empírico. (BERECZ et al., 2015) também estudaram a cinética de decomposição de ferrita por envelhecimento isotérmico da liga SAF 2507 por análise térmica diferencial (DTA) e estimaram a energia de ativação para fase sigma de 243 KJ/mol.

Tabela 6. Valores de energia de ativação e  $K_0$  caracterizando os processos de transformação de fase do aço inoxidável duplex F55 na faixa de temperatura de 700°C a 900°C, obtidos por investigação dilatométrica em condição não isotérmica (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018). Adaptada.

Taxa (K/min)	Transformação		
	T	Eact (KJ/mol)	$K_0$
2,5	834		
5,0	874	201	2,51E+06
7,5	883		

Vyazovkin (VYAZOVKIN, 2002) estudando cristalização de polímeros encontrou um valor energia de ativação de 100 kJ/mol aplicando a equação de Kissinger na condição de resfriamento e na verdade o valor de energia de ativação era 328 KJ/mol. Baseado nos resultados, Vyazovkin questionou se o método Kissinger podia ser aplicado em condições de resfriamento controlado e sugeriu que diversos artigos deveriam ser revistos.

Nesse sentido, as amostras deste trabalho tiveram além do aquecimento, o resfriamento controlado, a partir da homogeneização a 1100°C por 30 min, como sugerido por Kim e colaboradores (KIM; CHUMBLEY; GLEESON, 2008a), partindo de microestrutura inicial balanceada de ferrita e austenita. Valores da Energia de ativação e da constante  $k_0$  foram obtidos e posteriormente comparados com os valores obtidos na literatura (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018), utilizando o aço inoxidável SAF 2205 de composição química e propriedades semelhantes ao aço inoxidável SAF 2507, objeto de estudo deste trabalho.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Material

O material utilizado no presente estudo foi o aço inoxidável superduplex identificado pela Unified Numbering System por UNS S32750, fabricado e comercializado pela Sandvik sob o nome comercial de SAF 2507. A matéria prima foi fornecida na forma de chapa de dimensões iniciais igual a 8 x 60 x 210 mm. A composição química deste aço está descrita na Tabela 7.

Tabela 7 Composição química do aço superduplex SAF 2507 (% peso)(SANDVIK SAF 2507, 2019)

<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Cu</i>	<i>N</i>
≤0.030	≤0.8	≤1.2	≤0.035	≤0.015	25	7	4	≤0.5	0.3

Para a execução da simulação térmica no simulador termomecânico *Gleeble*<sup>®</sup>3500, os corpos de prova foram usinados conforme as dimensões especificadas na Figura 19.

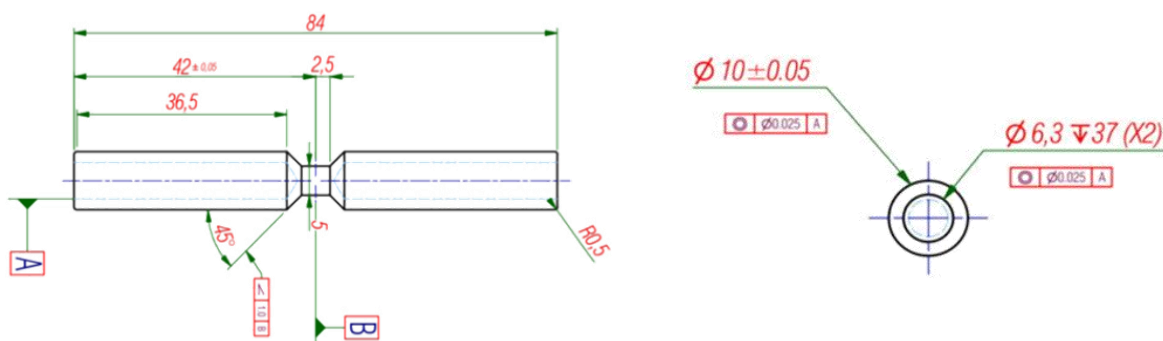


Figura 19. Desenho técnico do corpo de prova utilizados em CCT para o simulador termomecânico *Gleeble*<sup>®</sup> 3500.

### 4.2. Métodos

#### 4.2.1. Análise Térmica via Dilatometria

Ciclos térmicos em condições não isotérmicas foram simulados no equipamento termomecânico *Gleeble*<sup>®</sup> 3500, alocado na Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR). O equipamento permite realizar tratamento termomecânico simples ou

complexo em materiais condutivos ao acessar a resposta térmica, elétrica e mecânica do material e ao mesmo tempo, transformações de fases podem ser rastreadas via dilatométrica. A amostra é montada dentro de uma câmara bombeada a vácuo, esquematizada conforme mostra a Figura 20. A pressão mínima na câmara é da ordem de aproximadamente  $10^{-1}$  a  $10^{-2}$  Torr. As taxas de aquecimento por efeito joule atingem até  $10.000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ . A máquina dispõe de garras de cobre que favorecem o resfriamento acelerado da câmara e acessórios que permitem o uso de água, gás inerte ou nitrogênio líquido para taxas elevadas. Nos ensaios objetos deste trabalho, a câmara foi resfriada por ar comprimido, já que as taxas de aquecimento e resfriamento empregadas são consideradas lentas, não sendo necessário o uso dos acessórios supracitados. O monitoramento de temperatura foi feito através de um termopar do tipo K chromel/alumel, possuindo uma faixa de temperatura de trabalho de 0 a  $1250^{\circ}\text{C}$ . Já para o acompanhamento da variação de volume do material, foi utilizado o dilatômetro de modelo 39018, possuindo duas hastes de quartzo com faixa de temperatura de operação entre  $11^{\circ}\text{C}$  a  $1300^{\circ}\text{C}$ .

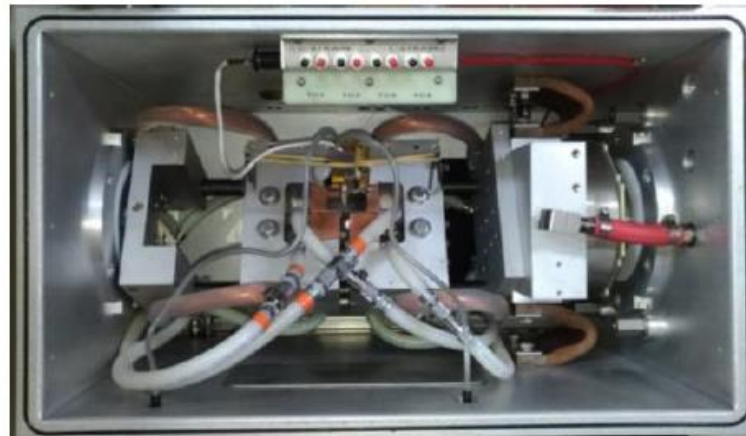


Figura 20. Esquema de montagem do ensaio na *Gleeble*® 3500

#### 4.2.1.1. Ciclos Térmicos

Para a aplicação em resfriamento contínuo, Tabela 8, três corpos de prova (CP1, CP 2 e CP3) foram aquecidos a taxa de  $20^{\circ}\text{C/s}$  e homogeneizados a  $1100^{\circ}\text{C}$  durante 30 min, onde se obtém de forma parcial as duas fases  $\alpha$  e  $\gamma$  na matriz (KIM; CHUMBLEY; GLEESON, 2008b). O resfriamento foi realizado em diferentes taxas  $3,5^{\circ}\text{C/min}$ ;  $2,0^{\circ}\text{C/min}$  e  $1,0^{\circ}\text{C/min}$ . Empregaram-se as taxas de resfriamento de  $1100^{\circ}\text{C}$  a  $400^{\circ}\text{C}$  e posteriormente a esta temperatura foram realizadas as têmperas (resfriamento rápido ao ar comprimido), pois abaixo de  $400^{\circ}\text{C}$  nenhuma transformação de fase ocorre nesta liga.



Tabela 8 Ciclo térmico resfriamento com homogeneização para o aço SAF 2507

Amostras	1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa	4ª etapa
	Taxa Aquecimento	Homogeneização	Taxa resfriamento controlado	Têmpera
CP 1			1100°C a 400°C	
CP 2	23°C a 1100°C (20°C/min)	1100°C (30 min)	(3,5°C/min; 2,0°C/min e 1,0°C/min)	400°C a 23°C
CP 3				

A aplicação em aquecimento contínuo consistiu em utilizar três corpos de prova (CP4, CP5 e CP 6), que foram aquecidos sem homogeneização prévia em diferentes taxas 3,5°C/min; 2,5°C/min e 1,0°C/min na faixa de temperatura de 500°C a 900°C, taxa escolhidas de acordo com o trabalho de (KIM; CHUMBLEY; GLEESON, 2008a), e posteriormente a 900°C foram realizadas as têmperas, Tabela 9.

Tabela 9 Ciclo térmico aquecimento sem homogeneização prévia para o aço SAF 2507

Amostras	1ª etapa	2ª etapa	3ª etapa
	Taxa Aquecimento	Taxa aquecimento controlado	Têmpera
CP 4		500°C a 900°C	
CP 5	23°C a 500°C (20°C/min)	(3,5°C/min; 2,5°C/min e 1,0°C/min)	900°C a 23°C
CP 6			

Através dos dados de ensaio são traçadas as curvas de dilatação ( $\Delta d/d_0$ ) versus temperatura (°C), onde são observadas as temperaturas de início e fim de transformação de fase nos pontos onde a curva se desvia da linearidade (pontos de inflexão). Para determinar de forma exata estas temperaturas, aplica-se o método da primeira derivada na curva de dilatação versus temperatura (CASARIN, 1996). Este procedimento é utilizado, já que onde ocorrem as maiores variações dilatométricas é onde o gráfico atinge um pico mais alto, ou seja, onde ocorre de forma efetiva uma transformação, conforme elucidada Figura 21.

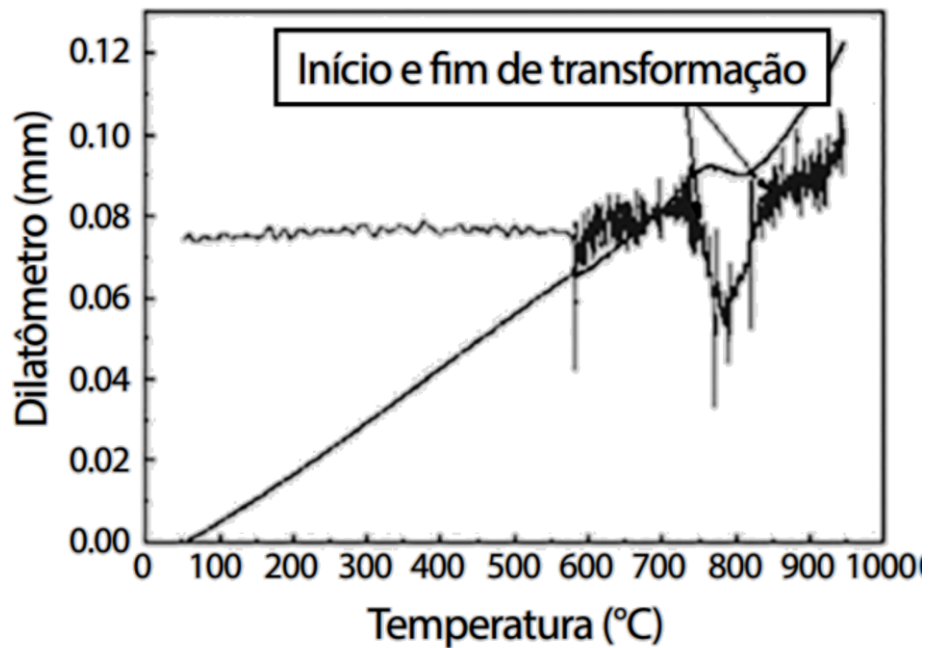


Figura 21. Método da derivada para determinação de temperaturas de transformação(CASARIN, 1996)

#### 4.2.2. Caracterização Microestrutural

##### 4.2.2.1. Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)/Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

O objetivo desta etapa é identificar, analisar e validar as fases encontradas nas micrografias através de microscopia óptica e eletrônica por varredura, bem como obter a composição química dos elementos presentes nas microestruturas via análise de espectrometria de energia dispersiva, EDS, correlacionando-as com as fases presentes na literatura para as faixas de temperatura do estudo em questão. Assim, a caracterização microestrutural tanto das amostras como recebidas (CR) como das ensaiadas nas faixas de resfriamento e aquecimento foi contemplada. A fim de revelar as microestruturas presentes no material, as amostras foram lixadas de 320 a 2500 mesh, depois realizou-se o polimento mecânico com pasta de diamante de 6 $\mu$ , 3 $\mu$  e 1 $\mu$  e por último realizado o ataque químico Behara, composto por 20 ml de ácido clorídrico (HCl), 80 ml de água destilada (H<sub>2</sub>O) e, a cada 100 ml desta solução estoque, adiciona-se 0,3 g de metabissulfito de potássio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), com tempo de imersão em torno de 30 à 45 s.

Após a etapa de preparação metalográfica, as micrografias foram obtidas através do microscópio óptico Olympus Modelo BX51M. Posteriormente, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura EVO MA 10 para melhor observação das fases bem como a obtenção das composições químicas das mesmas com a utilização da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os equipamentos pertencem a Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR).

#### 4.2.2.2. Quantificação de Fases

As micrografias obtidas pelo MO com aumento de 500x foram analisadas com o auxílio do software de domínio público IMAGEJ. Dez micrografias foram coletadas de cada amostra para realizar a quantificação de fases. O software foi utilizado como suporte no método manual de contagem seguindo o padrão contido na norma ASTM E562 – 11. O intuito era determinar o percentual de ferrita, austenita e possivelmente, fases deletérias presentes em cada região das amostras através de fração de pontos (RUSS; DEHOFF, 2000).

A partir da quantificação de fases presentes em cada micrografia, um levantamento estatístico destas fases foi realizado para determinar um valor considerado válido para os resultados. Assim, foi calculada uma média dos percentuais encontrados nas micrografias, equação 8, acrescido do erro padrão, equação 9.

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n Vv \quad (8)$$

onde,  $\bar{x}$  representa a média da fração volumétrica,  $Vv$  é a fração volumétrica medida em cada campo e  $n$  representa o número de campos em uma amostra.

$$EP = \frac{2S}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

onde, EP representa o erro padrão e S o desvio padrão, onde S é calculado pela equação 10:

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x - \bar{x})^2}}{n-1} \quad (10)$$

### 4.2.2.3. Análise com Ferritoscópio

A ferritoscopia é o método que pode ser empregado, o qual se baseia na quantificação das fases magnéticas, permitindo assim o cálculo da fração volumétrica de ferrita transformada consumida pela formação de fases deletérias que não são magnéticas. Primeiramente, o ferritoscópio deve ser calibrado com os valores de cada faixa que deve reconhecer. A resposta magnética sofre influência com a composição da amostra, então é necessário criar o padrão de acordo com a composição da mesma. As análises foram realizadas no ferritoscópio Fischer, modelo FMP30 e conta com uma faixa de medição de 0,1 a 80% de ferrita e padrões de calibragem de acordo com os requisitos da norma ISO 8249:2000.

A fração volumétrica de ferrita ( $V_v$  Ferrita) é obtida por meio da análise utilizando o ferritoscópio Helmut Fischer<sup>®</sup>. De posse da fração volumétrica de ferrita ( $V_v$  Ferrita), estima-se a fração de austenita ( $V_v$  Austenita) na amostra como recebida aplicando a equação 11:

$$\%V_{v\gamma} = 100\% - \%V_{v\alpha} \quad (11)$$

A fração volumétrica de fases precipitadas presentes nas demais amostras que sofreram tratamento térmico é obtida a partir da equação 12:

$$\%V_{v\sigma} = \%V_{v\alpha 1} - \%V_{v\alpha 2} \quad (12)$$

Onde,  $V_{v\sigma}$  é fração volumétrica de sigma,  $V_{v\alpha 1}$  é a fração volumétrica de ferrita da amostra como recebida e  $V_{v\alpha 2}$  é a fração volumétrica de ferrita após os tratamentos térmicos.

Este procedimento foi feito para todas as amostras do trabalho para estimar a fração volumétrica de fases precipitadas.

### 4.2.3. Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza vickers consiste em produzir uma indentação na superfície do material ensaiado com o auxílio de um penetrador de diamante na forma de uma pirâmide reta de base quadrada e um ângulo de 136° entre as faces opostas, utilizando uma carga de 1(um) a 100 kgf. A carga total é aplicada entre 10 e 15 segundos e após a remoção da carga são medidas as

diagonais da indentação. O valor da média das diagonais é utilizado para obtenção da medida da dureza (E28 COMMITTEE, 2017).

O procedimento para microdureza Vickers (HV) é muito semelhante ao do teste padrão, exceto que é feito numa escala microscópica, com instrumentos de precisão mais alta. Neste trabalho, os ensaios foram realizados em todas as amostras utilizando o durômetro com microindentação HMV – 2 Shimadzu, com carga de 0,1 gf (9,807N), com um tempo de indentação de 15s.

Foram realizadas dez medições ao longo de cada amostra. Destas medições, foi feita a média dos valores encontrados, como na equação 8, depois foram calculados o erro padrão conforme equação 9 e desvio padrão conforme equação 10.

Com o intuito de verificar a relação entre dureza e precipitação das fases deletérias, foram realizadas medidas de microdureza utilizando o durômetro com microindentação HMV – 2 Shimadzu, com carga de 0,1 gf (9,807N), com um tempo de indentação de 15 s. Bem como a determinação do coeficiente de correlação (R), que é uma medida da força e direção de uma relação linear entre duas variáveis x e y, como mostra a equação 13, em que n é o número de pares de dados, x é a fração volumétrica de fase sigma e y é a dureza.

$$R = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{nx^2 - (\sum x)^2} \sqrt{n \sum y^2 - (\sum y)^2}} \quad (13)$$

Ao elevar (R) ao quadrado, obtém-se o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) que quanto mais próximo de +1, indica maior linearidade, ou seja, as variáveis estarão mais diretamente relacionadas (“FARBER, L. Estatística aplicada. Ed. Pearson – 4a ed. São Paulo, 2010.527 p..pdf”, 2010).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos experimentos realizados, e uma discussão detalhada destes abordando os métodos empregados para realizar as etapas de análise térmica, metalografia; ferritoscopia e dureza das amostras.

### 5.1. Análise Térmica via Dilatometria

A partir dos dados de ensaio  $T(^{\circ}\text{C})$  e  $t(\text{s})$ , os ciclos térmicos, tabelas 8 e 9, referentes às condições de resfriamento e aquecimento, estão ilustrados nas figuras 22 e 23, respectivamente. Nota-se que para menores taxas o tempo de duração do ensaio aumenta em ambas as situações. Isso ocorre, pois diferentemente de uma transformação isotérmica, durante o resfriamento contínuo, a força motriz para o início da transformação aumenta de maneira contínua e às vezes gradual com o resultado do resfriamento.

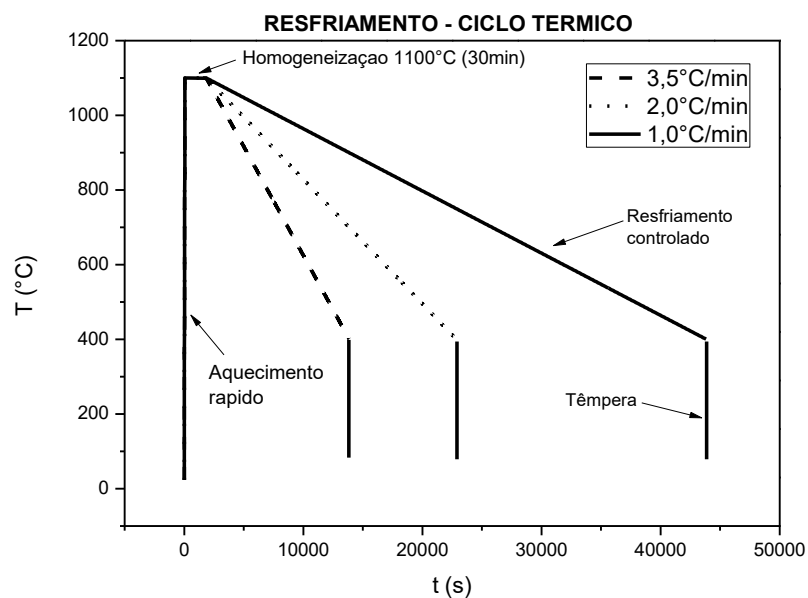


Figura 22. Ciclo Térmico simulado na *Gleeble*<sup>®</sup> 3500 para as taxas de resfriamento de 3,5°C/min; 2,0°C/min e 1,0°C/min

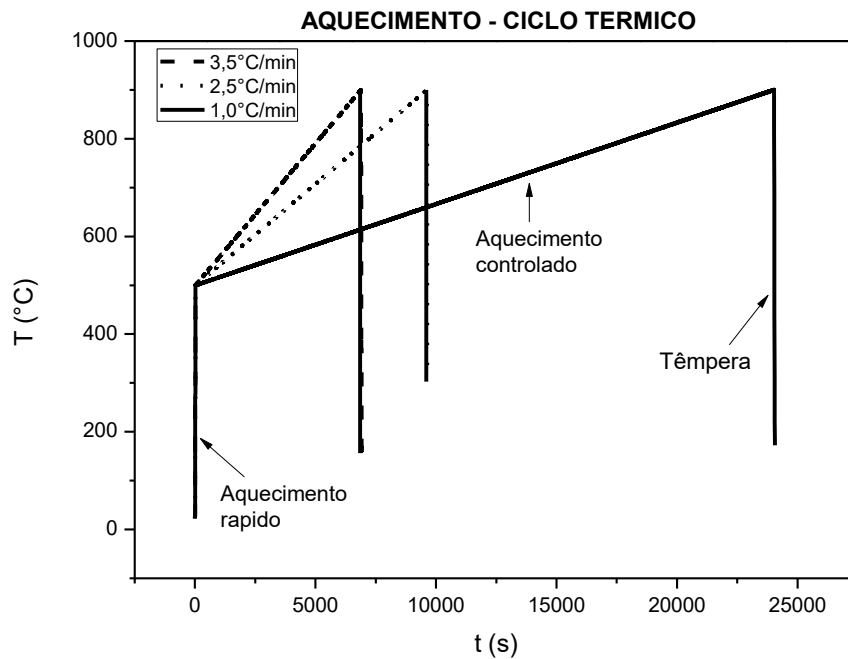


Figura 23. Ciclo Térmico simulado na *Gleeble*<sup>®</sup> 35b00 para as taxas de aquecimento de 3,5°C/min; 2,5°C/min e 1,0°C/min

A Figura 24 a Figura 29 representam as curvas dilatométricas referentes ao aquecimento e resfriamento controlados, obtidas a partir da cinética de precipitação da fase sigma no aço inoxidável superduplex SAF 2507 através da técnica dilatométrica em condições não isotérmicas. Para cada taxa de ensaio foi caracterizada a presença de picos negativos na faixa de temperatura de 700°C a 900°C, de modo similar a literatura, Figura 16, (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018). Os círculos nas curvas dilatométricas indicam onde ocorreram as mudanças de inclinação das curvas, apontando início de transformação de fase.

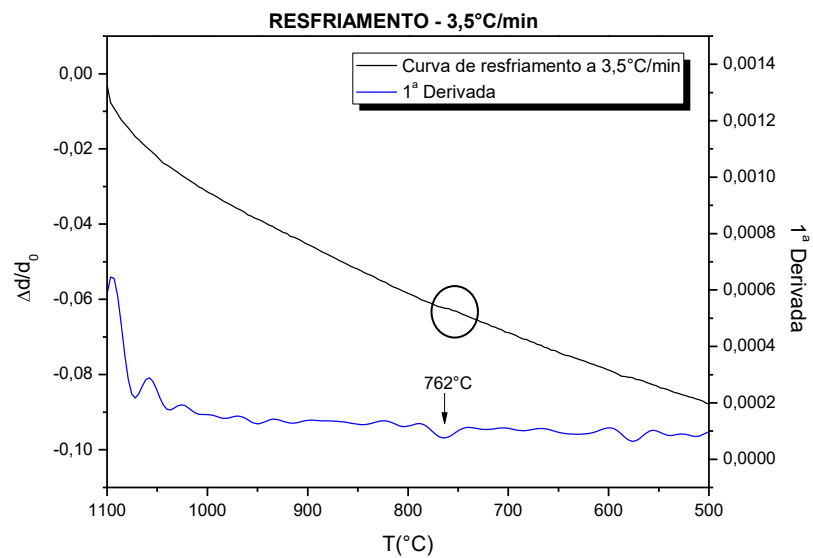


Figura 24. Curva dilatométrica e sua derivada referente à taxa de resfriamento 3,5°C/min

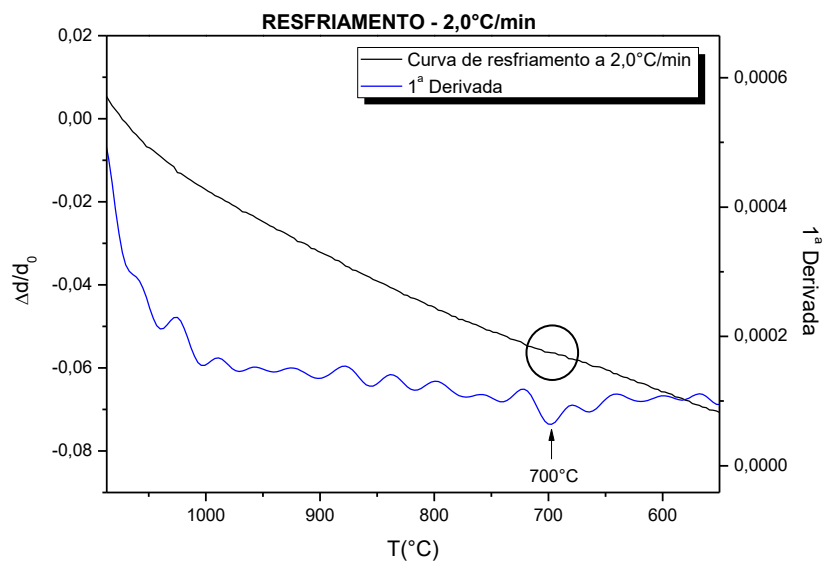


Figura 25. Curva dilatométrica e sua derivada referente à taxa de resfriamento 2,0°C/min



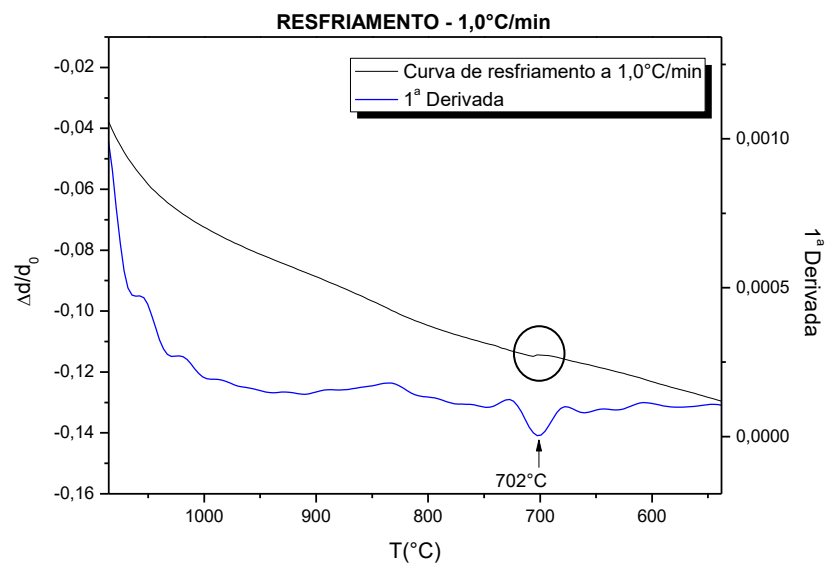


Figura 26. Curva dilatométrica e sua derivada referente à taxa de resfriamento 1,0°C/min

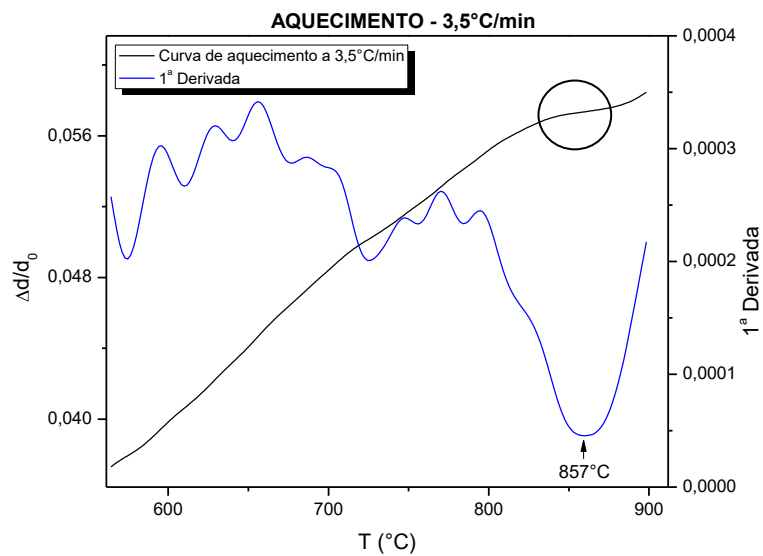


Figura 27. Curva de aquecimento e sua derivada referente à taxa de aquecimento 3,5°C/min

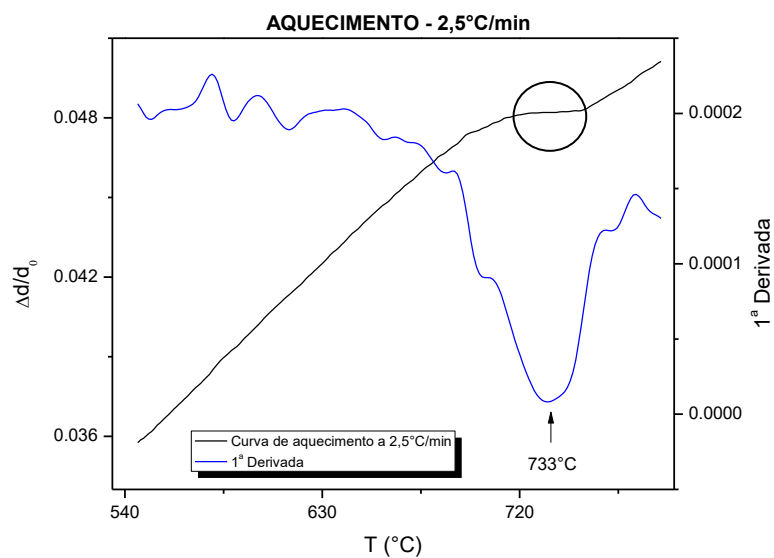


Figura 28. Curva de aquecimento e sua derivada referente à taxa de 2,5°C/min

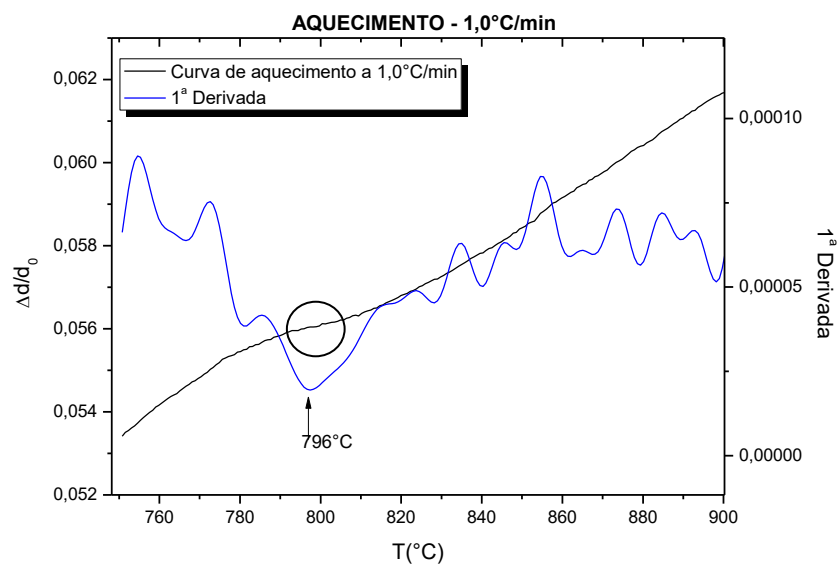


Figura 29. Curva de aquecimento e sua derivada referente à taxa de 1,0°C/min

As temperaturas de transformação para a condição de aquecimento e resfriamento estão relacionadas na Tabela 10.

Tabela 10. Temperaturas de transformação – Aquecimento e Resfriamento

Taxa de Resfriamento	Temperatura de Transformação (°C)	Taxa de Aquecimento	Temperatura de Transformação (°C)
3,5°C/min	762,0	3,5°C/min	857,0
2,0°C/min	700,0	2,5°C/min	733,0
1,0°C/min	702,0	1,0°C/min	796,0

(RIVOLTA; GEROSA, 2010) estudando o aço inoxidável SAF 2205, de composição química similar ao aço SAF 2507 objeto deste trabalho, relatam que para maiores taxas de aquecimento, os picos negativos estão localizados a temperaturas mais elevadas, como mostra a Figura 17. Para os resultados deste trabalho dispostos na Tabela 10, os picos negativos de temperatura variam para as diferentes taxas, Figura 30 e Figura 31.

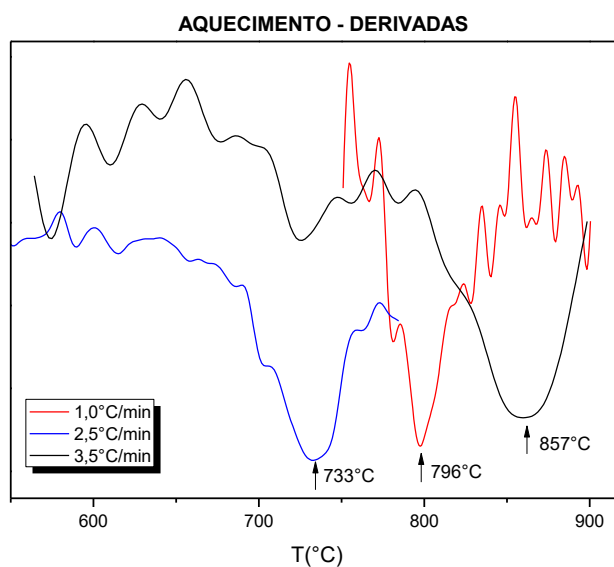


Figura 30. Curvas dilatométricas e suas derivadas versus temperatura para as taxas de aquecimento 3,5°C/min, 2,5°C/min e 1,0°C/min em condição não isotérmica

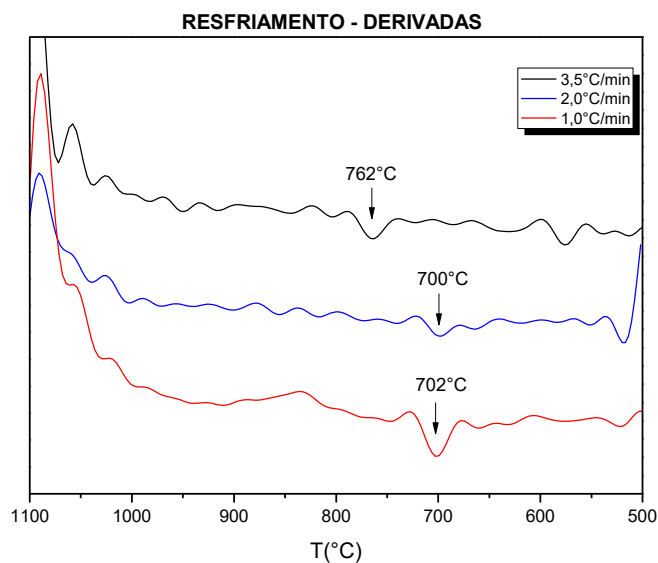


Figura 31. Curvas dilatométricas e suas derivadas versus temperatura para as taxas de resfriamento 3,5°C/min, 2,0°C/min e 1,0°C/min em condição não isotérmica

A partir das figuras 24 e 29, pode-se supor que a estas temperaturas tem-se a precipitação de fases intermetálicas que ocorrem em temperaturas de 600 a 1000°C (FONSECA et al., 2017). No entanto, como esta análise é feita de forma indireta, fez-se necessário o uso da microscopia óptica e eletrônica por varredura para validar tal afirmação.

## 5.2. Caracterização Microestrutural

### 5.2.1. Microscopia Óptica

A micrografia apresentada na Figura 32 ilustra a condição inicial do aço objeto deste estudo. Por meio do ataque químico Behara, as fases tornam-se evidentes, sendo a fase ferrita a que apresenta uma tonalidade mais escura, uma vez que é sobre ela que o filme de óxido se forma e a austenita aparece com a coloração mais clara, já que não sofre de maneira efetiva o ataque. A amostra apresenta uma microestrutura característica de aço duplex

(FONSECA et al., 2017), com as fases ferrita e austenita presentes na matriz e, por se tratar de uma amostra inicial laminada, a morfologia dos grãos exibe a forma alongada.

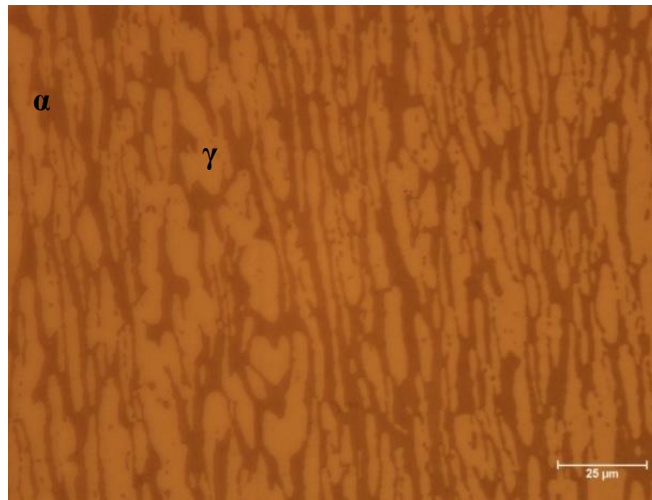


Figura 32. Micrografia da amostra como recebida (ferrita  $\alpha$ : tonalidade marrom escuro e austenita  $\gamma$ : coloração mais clara)

As figuras 33 a 35 representam as micrografias resultantes dos ensaios referentes ao aquecimento contínuo e as figuras 36 a 38, representam as micrografias resultantes dos ensaios referentes ao resfriamento contínuo.

É possível observar mediante estas micrografias, a formação de uma nova fase, possivelmente a fase sigma, que aparece com uma coloração branca em forma de lamelas, provavelmente intercalada com ferrita ou austenita empobrecidas. Referente à morfologia da fase, a estrutura lamelar desta fase aparece em temperaturas entre 700 e 800°C (MAGNABOSCO, 2001c), faixa esta que é validada pelas temperaturas de transformação obtidas no estudo.

A microestrutura apresenta um perfil similar ao encontrado na amostra como recebida, tendo a ferrita presente como fase escura e austenita como fase clara.

Nota-se que para taxa de 1°C/min em ambas as condições de teste, uma maior quantidade de fase intermetálica sigma é formada. Visto que para essa taxa o aquecimento e resfriamento de temperatura ocorrem de uma forma mais demorada e, como o processo de difusão é termoativado, este fator auxilia neste processo de forma positiva, promovendo uma maior difusão dos elementos Cr e Mo da ferrita para a sigma. Não se observa através das micrografias obtidas por meio de microscopia óptica a formação de outras fases intermetálicas além da fase sigma.

### AQUECIMENTO SEM HOMOGENEIZAÇÃO PRÉVIA - 1,0°C/min

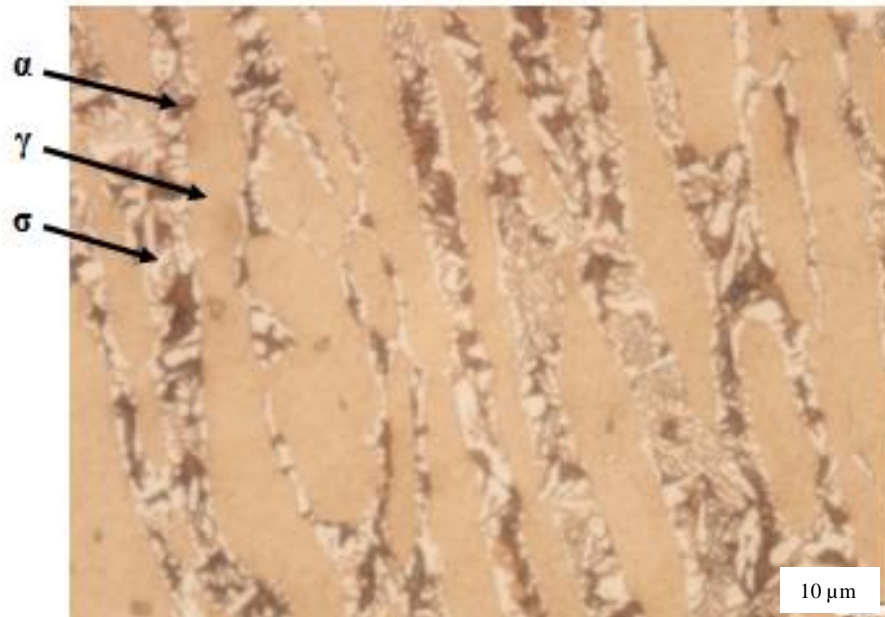


Figura 33. Micrografia da amostra referente à taxa de aquecimento 1,0°C/min (ferrita  $\alpha$ : tonalidade marrom escuro, austenita  $\gamma$ : coloração marrom claro e fase sigma  $\sigma$ : parte clara intercalada com a ferrita)

### AQUECIMENTO SEM HOMOGENEIZAÇÃO PRÉVIA - 2,5°C/min

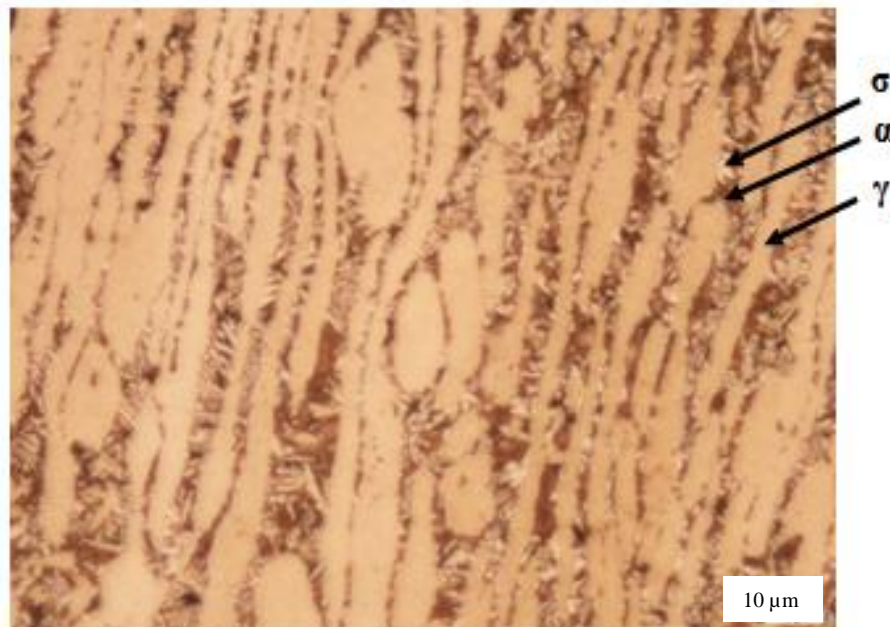


Figura 34. Micrografia da amostra referente à taxa de aquecimento 2,5°C/min (ferrita  $\alpha$ : tonalidade marrom escuro, austenita  $\gamma$ : coloração marrom claro e fase sigma  $\sigma$ : parte clara intercalada com a ferrita)

### AQUECIMENTO SEM HOMOGENEIZAÇÃO PRÉVIA - 3,5°C/min

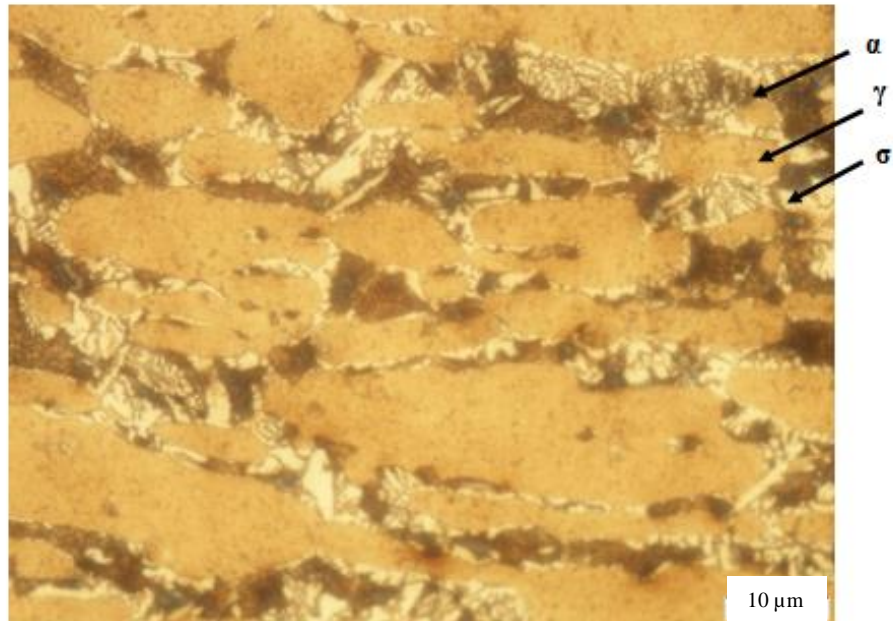


Figura 35. Micrografia da amostra referente à taxa de aquecimento 3,5°C/min (ferrita  $\alpha$ : tonalidade marrom escuro, austenita  $\gamma$ : coloração marrom claro e fase sigma  $\sigma$ : parte clara intercalada com a ferrita)

### RESFRIAMENTO COM HOMOGENEIZAÇÃO PRÉVIA - 1,0°C/min

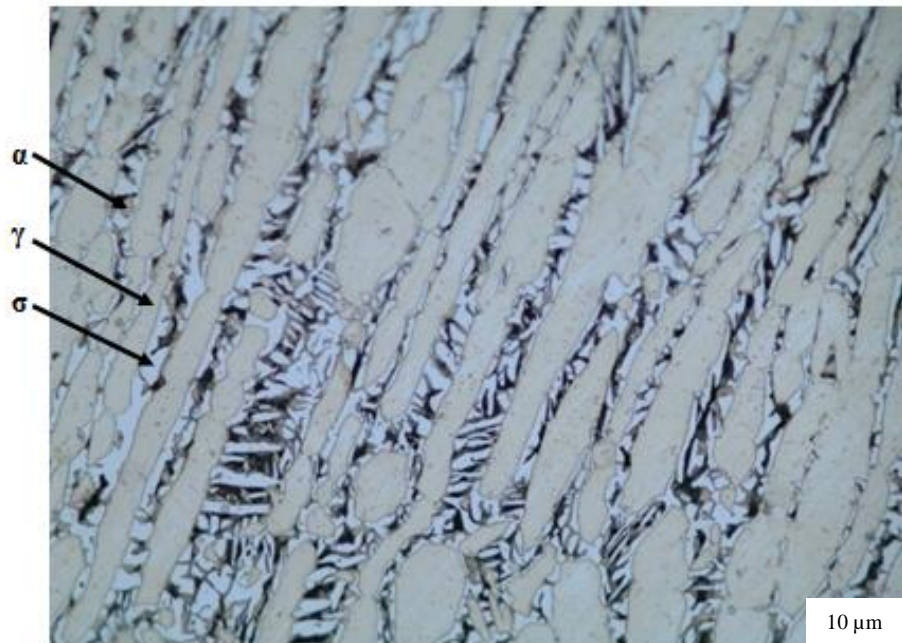


Figura 36. Micrografia da amostra referente à taxa de resfriamento 1,0°C/min (ferrita  $\alpha$ : tonalidade cinza escuro, austenita  $\gamma$ : coloração cinza claro e fase sigma  $\sigma$ : parte azulada intercalada com a ferrita)

### RESFRIAMENTO COM HOMOGENEIZAÇÃO PRÉVIA - 2,0°C/min

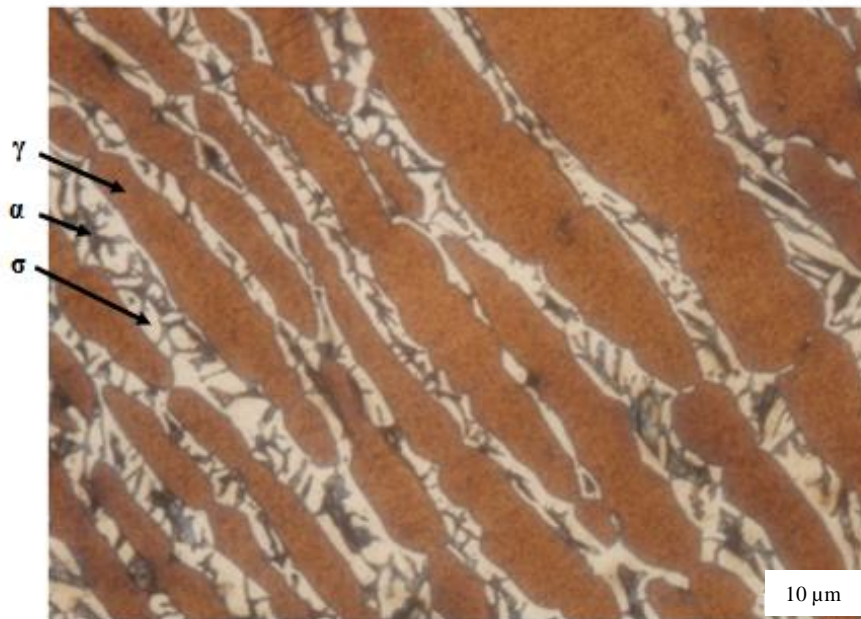


Figura 37. Micrografia da amostra referente à taxa de resfriamento 2,0°C/min (ferrita  $\alpha$ : tonalidade marrom escuro, austenita  $\gamma$ : coloração marrom claro e fase sigma  $\sigma$ : parte clara intercalada com a ferrita).

### RESFRIAMENTO COM HOMOGENEIZAÇÃO PRÉVIA - 3,5°C/min

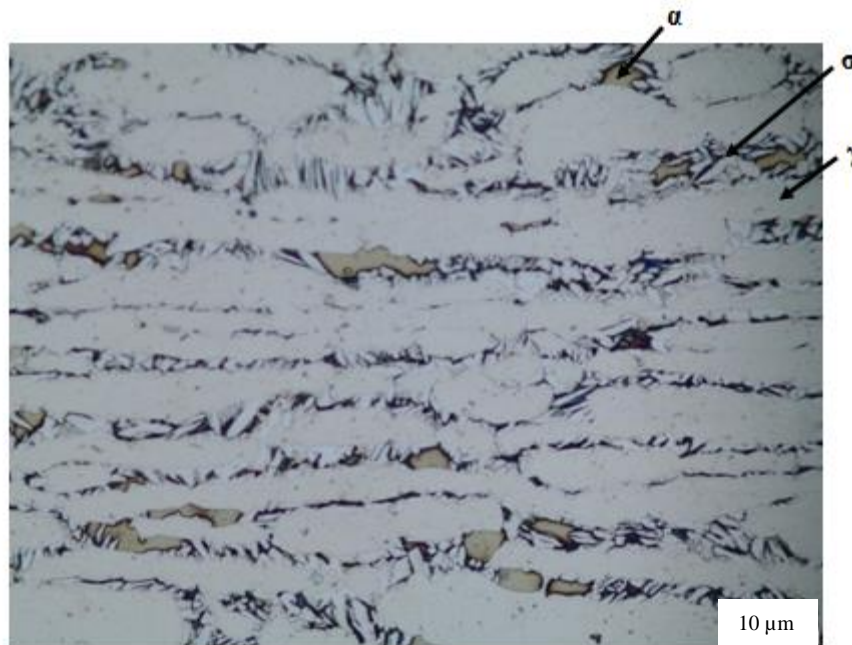


Figura 38. Micrografia da amostra referente à taxa de resfriamento 3,5°C/min (ferrita  $\alpha$ : tonalidade cinza escuro, austenita  $\gamma$ : coloração cinza claro e fase sigma  $\sigma$ : parte azulada intercalada com a ferrita).



### 5.2.2. Microscopia eletrônica por varredura– MEV / Espectroscopia por energia dispersiva - EDS

Após análise metalográfica através de microscopia óptica, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) para melhor observação das fases bem como a obtenção das composições químicas das mesmas com a utilização da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

A Figura 39 mostra as micrografias da amostra CR do aço inoxidável superduplex observada no MEV através do sinal de elétrons secundários (SE) e retroespalhados (BSD) – 20 KV – spot size 550, respectivamente, e apresenta morfologia típica, composta de lamelas de ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) com uma topografia mais elevada que a ferrita, como esperado e indicado nas micrografias.

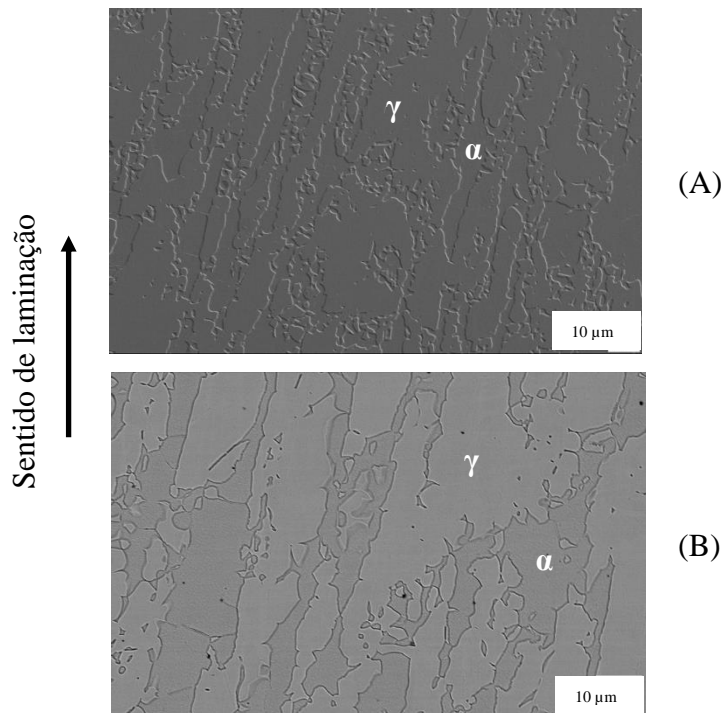


Figura 39. Amostra CR aço inoxidável superduplex (A) micrografia MEV sinal elétrons secundários; (B) micrografia MEV sinal elétrons retroespalhados;  $\alpha$  – fase ferrítica,  $\gamma$  – fase austenítica

Nas figuras 40 a 45 são apresentadas as micrografias das amostras submetidas ao simulador termomecânico nas condições de resfriamento contínuo (taxas 1,0°C/min, 2,0°C/min e 3,5°C/min) e aquecimento contínuo (taxas 1,0°C/min, 2,5°C/min e 3,5°C/min).

Em análise do aço inoxidável duplex SAF 2507, foi detectada a precipitação de fases intermetálicas, onde a fase ferrita foi substituída por  $\gamma_2 + \sigma$  e precipitados de Cr na região austenítica como indicado na Figura 18 página 43, de modo similar ao que (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018) detectaram para o aço inoxidável SAF 2205.

No resfriamento controlado com homogeneização prévia, observa-se a micrografia da Figura 40, referente à taxa  $1,0^\circ\text{C}/\text{min}$ , que a fase ferrita inicial se transformou supostamente em austenita secundária ( $\gamma_2$ ), e fase sigma ( $\sigma$ ). Nota-se que a ferrita inicial foi totalmente consumida na micrografia de  $1,0^\circ\text{C}/\text{min}$ .

No aquecimento controlado sem homogeneização prévia, observa-se na micrografia referente a taxa  $1,0^\circ\text{C}/\text{min}$ , Figura 43, que a fase ferrita inicial se transformou supostamente em austenita secundária ( $\gamma_2$ ), sigma ( $\sigma$ ) e precipitado de Cr (carbonetos). Já nas micrografias referentes às taxas  $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Figura 44 e  $3,5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Figura 45, é possível observar que as fases ferrita e austenita iniciais se transformam supostamente em austenita secundária ( $\gamma_2$ ), sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ) e precipitado de Cr (carbonetos). Nota-se nestas micrografias que a ferrita inicial não foi totalmente consumida.

Nas micrografias observadas no MEV através do sinal de elétrons retroespalhados, as partes pretas são desníveis ou valas.

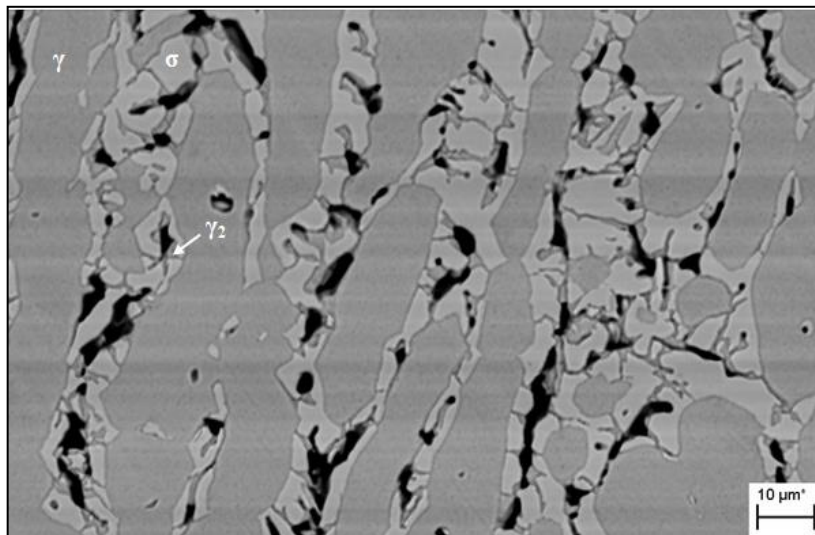


Figura 40. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa  $1,0^\circ\text{C}/\text{min}$  – resfriamento com homogeneização prévia (BSD - austenita  $\gamma$ : coloração cinza claro; fase sigma  $\sigma$ : cinza claro que consome a  $\alpha$ ; austenita secundária  $\gamma_2$ : coloração cinza intercalada com a  $\sigma$ ; partes pretas: desníveis)

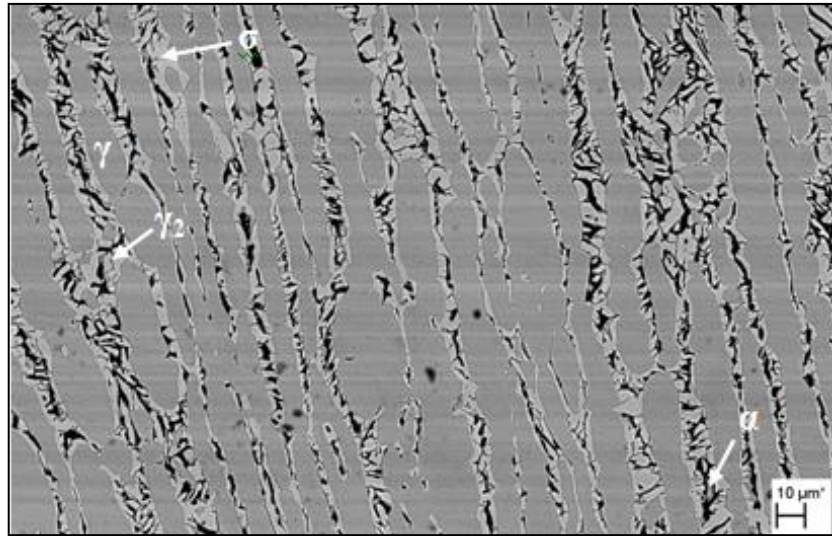


Figura 41. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa 2,0°C/min - resfriamento com homogeneização prévia (BSD - ferrita  $\alpha$ : coloração cinza escuro; austenita  $\gamma$ : coloração cinza claro; fase sigma  $\sigma$ : parte clara que consome a  $\alpha$ ; austenita secundária  $\gamma_2$ : coloração cinza intercalada com a  $\sigma$ ; partes pretas: desníveis)

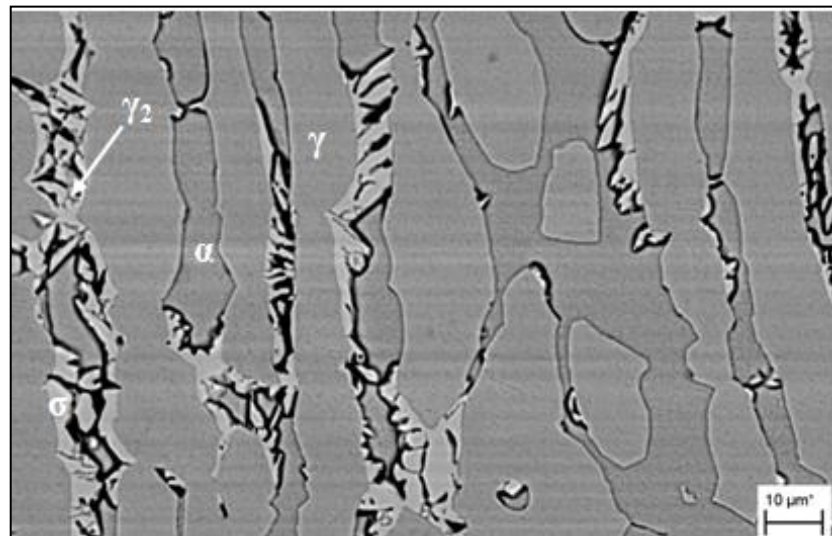


Figura 42. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa 3,5°C/min -resfriamento com homogeneização prévia (BSD - ferrita  $\alpha$ : coloração cinza escuro; austenita  $\gamma$ : coloração cinza claro; austenita secundária  $\gamma_2$ : coloração cinza intercalada com a  $\sigma$ ; fase sigma  $\sigma$ : parte clara que consome a  $\alpha$ ; partes pretas: desníveis)

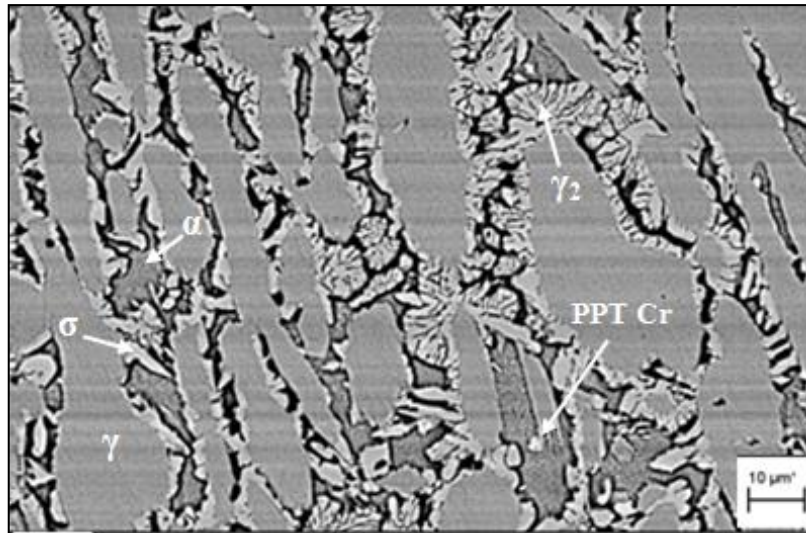


Figura 43. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa 1,0°C/min - aquecimento sem homogeneização prévia(BSD - ferrita  $\alpha$ : coloração cinza escuro; austenita  $\gamma$ : coloração cinza claro; fase sigma  $\sigma$ : parte clara que consome a  $\alpha$ ; austenita secundária  $\gamma_2$ : coloração cinza intercalada com a  $\sigma$ ; PPT Cr ( $M_{23}C_6$ ): precipitados claros no interior e bordas da  $\alpha$ ; partes pretas: desniveis)

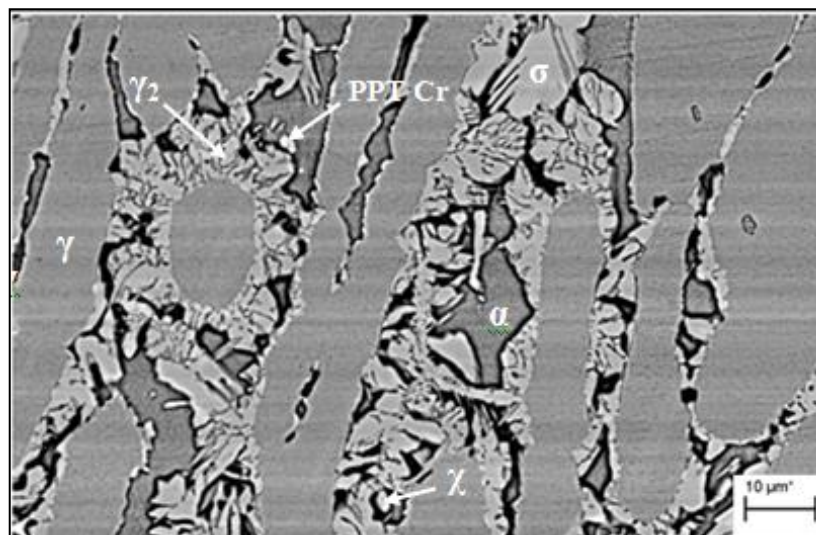


Figura 44. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa 2,5°C/min - aquecimento sem homogeneização prévia(BSD - ferrita  $\alpha$ : coloração cinza escuro; austenita  $\gamma$ : coloração cinza claro; austenita secundária  $\gamma_2$ : coloração cinza intercalada com  $\sigma$ ; fase sigma  $\sigma$ : parte clara que consome a  $\alpha$ ; fase chi  $\chi$ : branca; PPT Cr ( $M_{23}C_6$ ): precipitados claros no interior e bordas da  $\alpha$ ; partes pretas: desniveis)

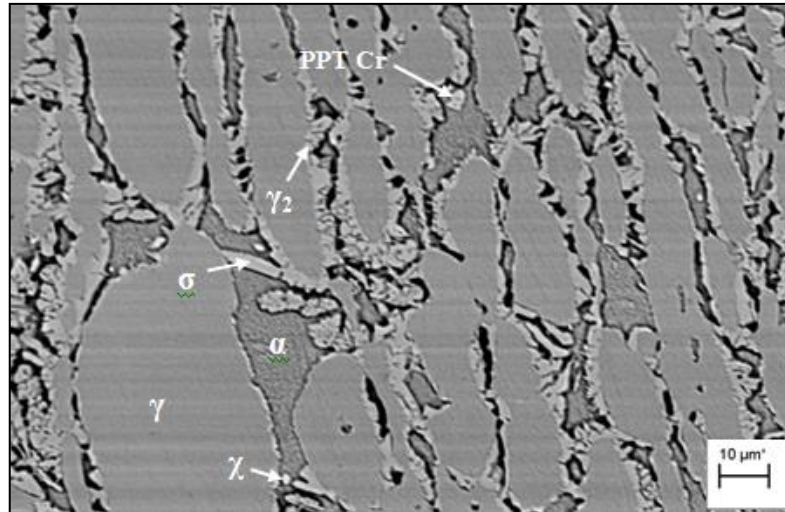


Figura 45. Micrografia aço inoxidável superduplex – taxa 3,5°C/min - aquecimento sem homogeneização prévia (BSD - ferrita  $\alpha$ : coloração cinza escuro; austenita  $\gamma$ : coloração cinza claro; austenita secundária  $\gamma_2$ : coloração cinza intercalada com  $\sigma$ ; fase sigma  $\sigma$ : parte clara que consome a  $\alpha$ ; fase chi  $\chi$ : branca; PPT Cr ( $M_{23}C_6$ ): precipitados claros no interior e bordas da  $\alpha$ ; partes pretas: desniveis)

A composição química obtida por EDS caracteriza as fases presentes nas microestruturas e o resultado desta análise para a amostra como recebida, para as amostras ensaiadas em resfriamento controlado com homogeneização e para as amostras ensaiadas em aquecimento controlado sem homogeneização são apresentados nas Tabela 11 a Tabela 13.

Tabela 11. Composição química obtida por EDS – Amostra como recebida (CR)

% em peso	Fe	Cr	Ni	Mo
CR Austenita	60,9	22,5	7,5	4,3
CR Ferrita	55,5	23,8	5,1	10,2

Tabela 12. Composição química obtida por EDS – Resfriamento com homogeneização

RESFRIAMENTO													
Taxas	1,0°C/min				2,0°C/min				3,5°C/min				
% em peso	Fe	Cr	Ni	Mo	Fe	Cr	Ni	Mo	Fe	Cr	Ni	Mo	
Austenita	59,1	21,8	8,0	3,9	56,3	22,2	7,3	3,5	58,9	22,3	7,8	3,5	
Ferrita	-	-	-	-	53,9	25,1	3,45	4,7	56,4	25,2	3,9	6,6	
Austenita 2	55,6	25,0	10,8	2,4	55,6	25,0	10,8	2,4	55,6	25,0	10,8	2,4	
Sigma	53,3	28,6	3,6	7,7	53,2	28,7	3,5	6,7	52,5	25,8	3,2	6,1	

Tabela 13. Composição química obtida por EDS – Aquecimento sem homogeneização

AQUECIMENTO												
Taxas	1,0°C/min				2,5°C/min				3,5°C/min			
% em peso	Fe	Cr	Ni	Mo	Fe	Cr	Ni	Mo	Fe	Cr	Ni	Mo
Austenita	59,7	22,7	7,5	3,5	59,4	22,7	7,6	3,4	59,3	22,5	7,4	3,6
Austenita 2	55,6	25,0	10,8	2,4	55,6	25,0	10,8	2,4	55,6	25,0	10,8	2,4
Ferrita	58,1	24,3	4,1	5,5	58,5	24,1	3,6	5,4	57,5	24,9	4,3	5,8
Sigma	52,8	26,7	3,5	7,4	52,9	27,7	4,5	6,8	51,9	26,6	4,7	6,7
Chi	-	-	-	-	48,9	23,3	2,9	13,8	46,5	24,8	3,4	9,1
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	53,0	25,3	3,1	7,4	57,3	25,7	2,3	1,9	60,2	26,0	3,3	3,6

As figuras 46 a 51 apresentam os resultados das análises por EDS das amostras referentes às taxas de resfriamento e aquecimento controlados. As porcentagens em peso dos elementos Cr e Mo, é maior na fase sigma do que na fase ferrita, como anteriormente mencionado, devido à precipitação da fase sigma ocorrer principalmente a partir da decomposição da fase ferrita, que se dá geralmente através de uma fase eutetóide, formando sigma e austenita secundária. A composição de  $\gamma_2$  está de acordo com a composição exposta na Tabela 3 deste trabalho.

A fase sigma, rica em Cr e Mo, deixa a matriz ferrítica sem os seus principais estabilizadores e a fase austenítica se torna mais estável devido a presença de níquel dissolvido, favorecendo a transformação alotrópica ferro  $\delta$ (ferrita) para ferro  $\gamma$  (austenita). Supõe-se que a estrutura da fase sigma formada é do tipo lamelar:  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ , devido ao aparecimento de austenita secundária ( $\gamma_2$ ). E observa-se a decomposição eutetóide da ferrita, gerando ainda austenita secundária, uma vez que a fração volumétrica de ferrita diminui com o avanço do tratamento térmico, mostrando o seu consumo, como evidenciado nos gráficos 46 a 51 de composição química via EDS. A composição de  $\gamma_2$  está de acordo com a Tabela 3.

Houve também a precipitação da fase chi ( $\chi$ ) que é rica em molibdênio, surgindo quando o material é exposto a temperaturas entre 400°C e 950°C. Esta fase aparece antes de sigma, podendo atuar como núcleo para que se inicie a precipitação da fase sigma. A existência da fase chi na estrutura do aço duplex é um dos fatores que influenciam a precipitação e crescimento

de sigma. A fase chi ( $\chi$ ) é termodinamicamente instável, e quando a fase sigma inicia sua precipitação, chi se solubiliza lentamente na estrutura de sigma.

A precipitação de carbonetos ocorre a partir da interface austenita/ferrita retirando Cr da  $\alpha$ , e desta forma a  $\alpha$  empobrecida em Cr transforma para  $\gamma_2$ , transformação que, por sua vez, cede Cr para a  $\alpha$  adjacente, resultando no crescimento dos carbonetos.

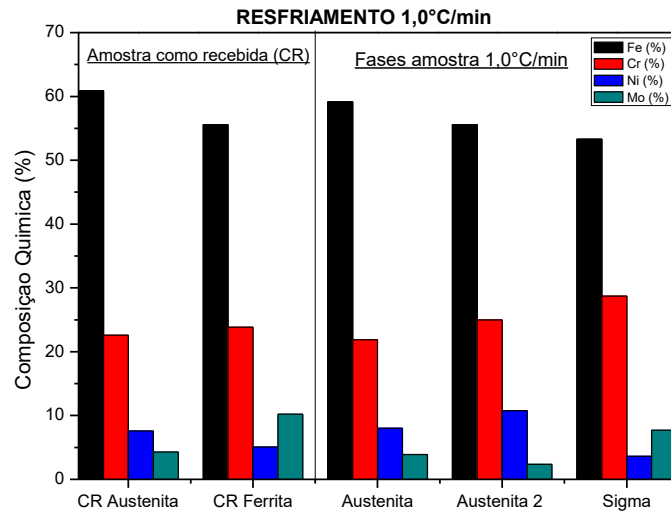


Figura 46. Composição química EDS das fases da amostra de 1,0°C/min - resfriamento

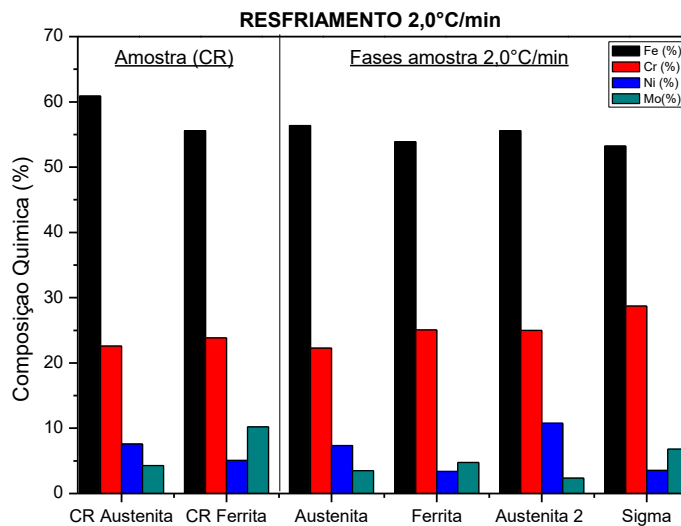


Figura 47. Composição química EDS das fases da amostra de 2,0°C/min - resfriamento

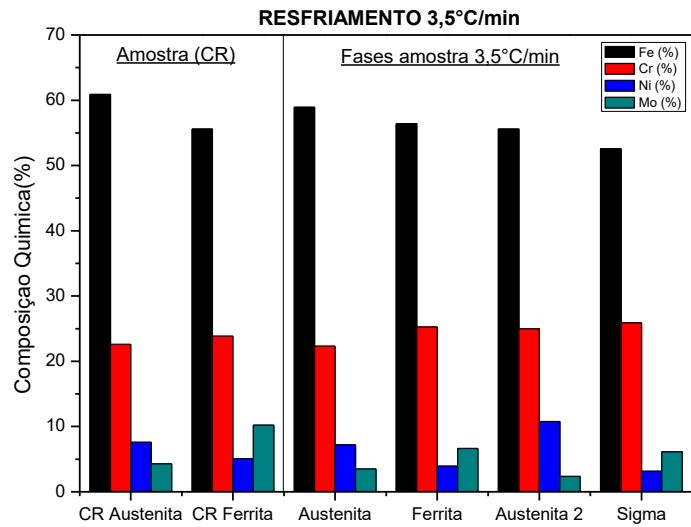


Figura 48. Composição química típica EDS para a amostra 3,5°C/min – resfriamento

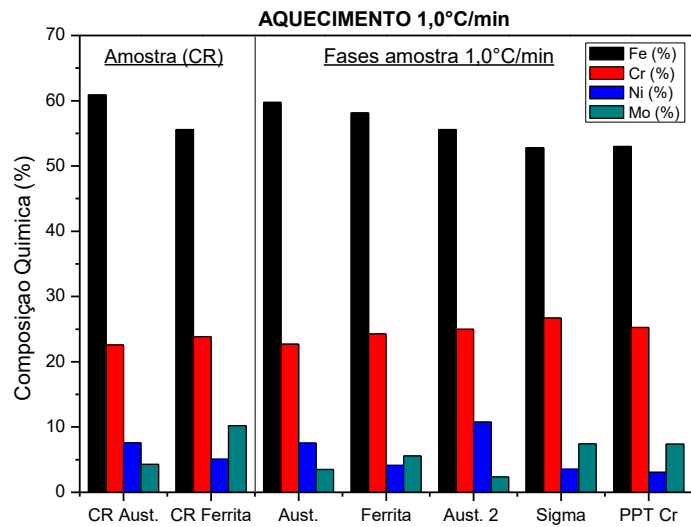


Figura 49. Composição química EDS das fases da amostra de 1,0°C/min - aquecimento



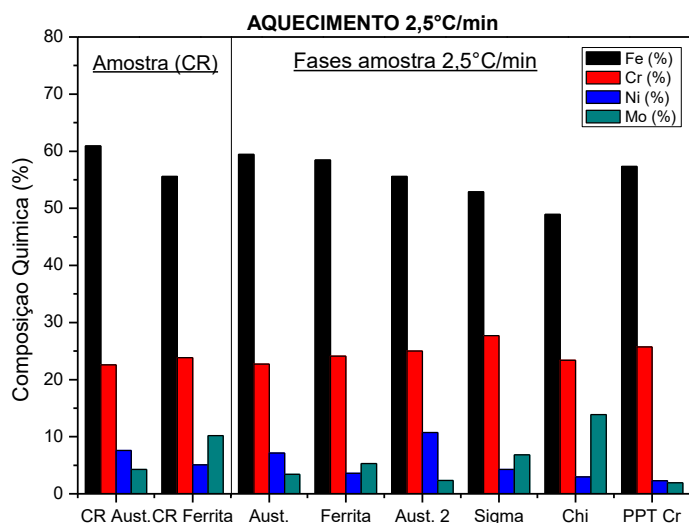


Figura 50. Composição química EDS das fases da amostra de 2,5°C/min - aquecimento

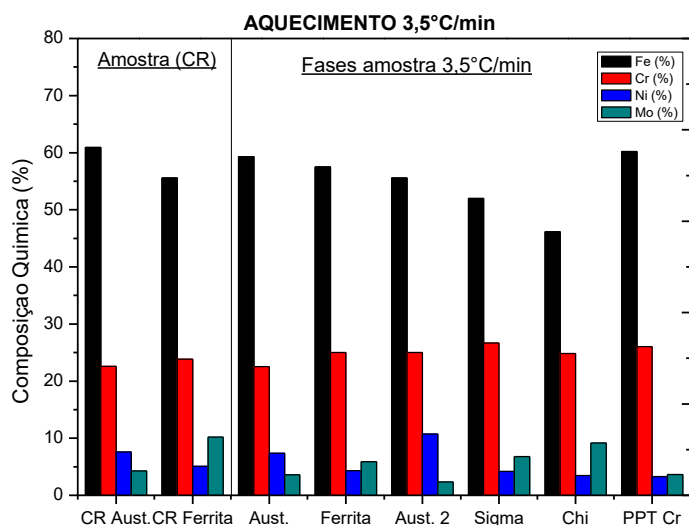


Figura 51. Composição química típica EDS para a amostra 3,5°C/min – aquecimento

A Figura 52 e a Figura 53 representam as composições da precipitação de fase sigma na condição de aquecimento e resfriamento, respectivamente. Observam-se para ambas as condições de ensaio que as porcentagens em peso do elemento Cr são maiores nas amostras ensaiadas do que na amostra como recebida, CR ferrita e CR austenita e os teores de Mo são acrescidos nas amostras ensaiadas quando comparados a amostra CR. Houve formação da fase

sigma em todas as amostras. Isso ocorre, como mencionado anteriormente, devido à precipitação da fase sigma ocorrer principalmente a partir da decomposição da fase ferrita, que se dá geralmente através de uma fase eutetóide, formando sigma e austenita secundária.

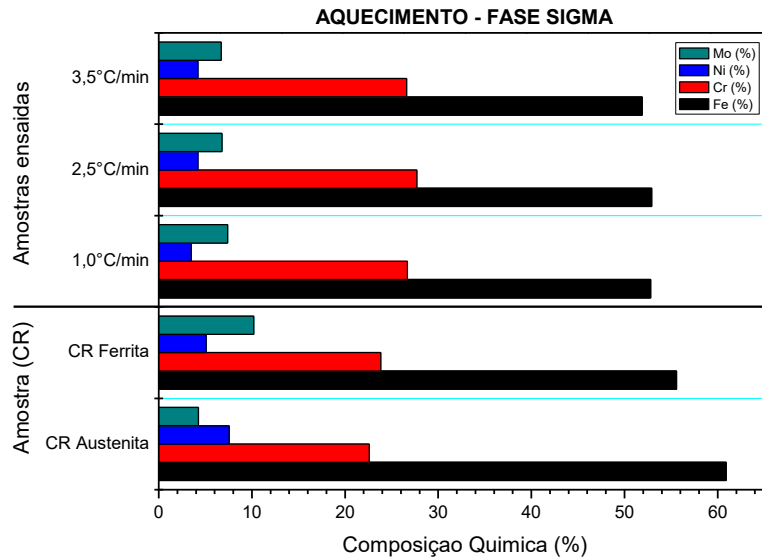


Figura 52. Composição típica EDS da fase sigma nas amostras – aquecimento

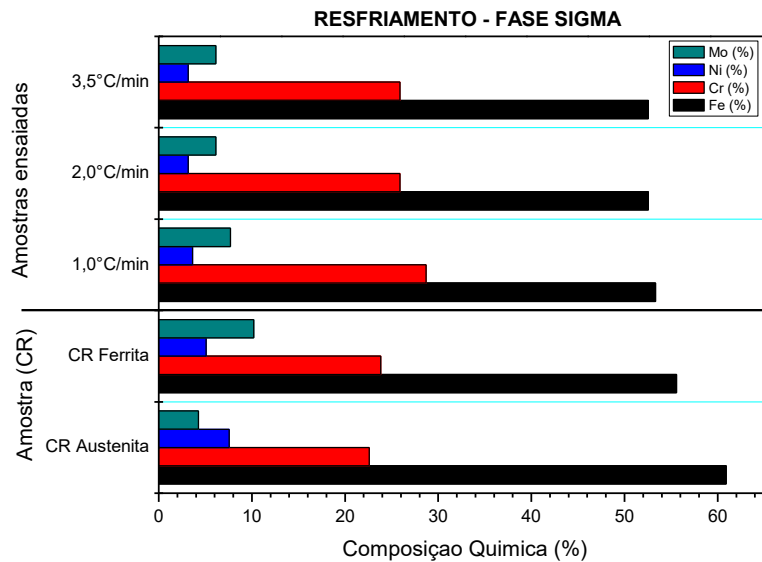


Figura 53. Composição típica EDS da fase sigma nas amostras – resfriamento

A Figura 54, referente a condição de aquecimento, apresenta a composição química via EDS de provavelmente precipitados de Cr ( $M_{23}C_6$ ) (MAETZ et al., 2016) (KNYAZEVA; POHL, 2013) (LEE; CHO; CHOI, 1999). Nota-se que houve precipitação de  $M_{23}C_6$  em todas as amostras submetidas a aquecimento sem homogeneização prévia. O carboneto precipitado  $M_{23}C_6$  na interface austenita/ferrita cresce continuamente com a austenita dentro da ferrita. A nova austenita é chamada austenita secundária  $\gamma_2$ , por causa da diferença de composição da austenita original. Se a fração de austenita for diminuída, a fração de carbonetos de Cr pode vir a ser maior, sendo que isto é explicado pela maior solubilidade do C na austenita. A formação dos carbonetos precede a formação da fase sigma (GIRALDO, 2001), e como uma regra, a precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis duplex é também mais lenta que a precipitação de  $M_{23}C_6$  devido a sua nucleação lenta, que está relacionado ao seu desajuste de rede com a matriz de austenita. Portanto, a segunda decomposição eutetóide  $\delta \leftrightarrow \sigma + \gamma_2$ , ocorre principalmente depois da completa precipitação lamelar citada anteriormente.

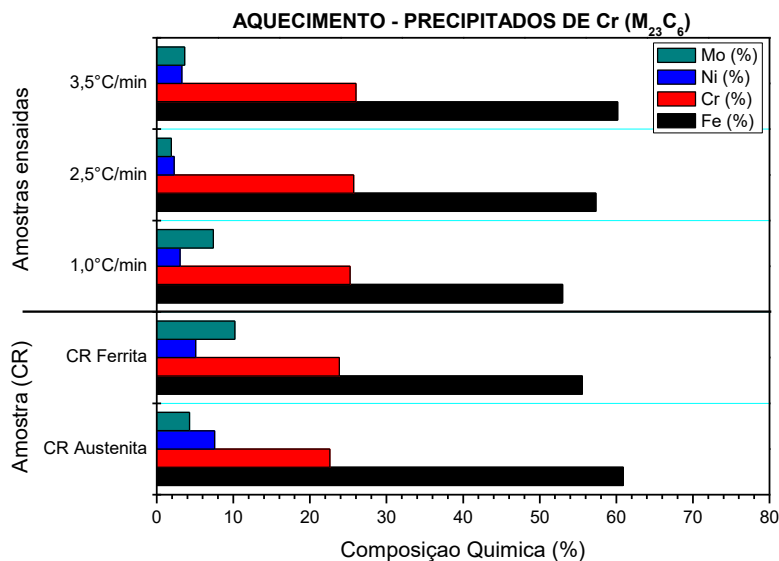


Figura 54. Composição típica EDS de precipitados de Cr ( $M_{23}C_6$ ) nas amostras – aquecimento

A Figura 55, referente à condição de aquecimento apresenta a composição química via EDS de precipitação de fase chi ( $\chi$ ). Esta fase é rica em molibdênio, como pode ser visto na composição e aparece antes de sigma, podendo atuar como núcleo para que se inicie a precipitação da fase sigma. Nota-se que houve precipitação de fase chi ( $\chi$ ) nas amostras 2,5°C/min e 3,5°C/min. Supõe-se que não há formação de fase chi na amostra de

1,0°C/min pois esta taxa é lenta e possivelmente a fase chi se solubilizou na estrutura de sigma. A Figura 56 representa a composição típica da fase austenita secundária para o aquecimento e resfriamento. As porcentagens em peso foram estimadas conforme a Tabela 3 deste trabalho.

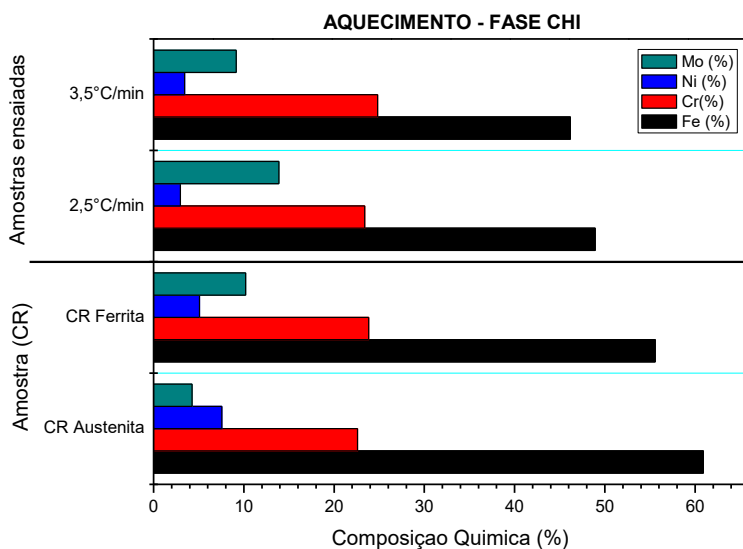


Figura 55. Composição típica EDS da fase chi nas amostras – aquecimento

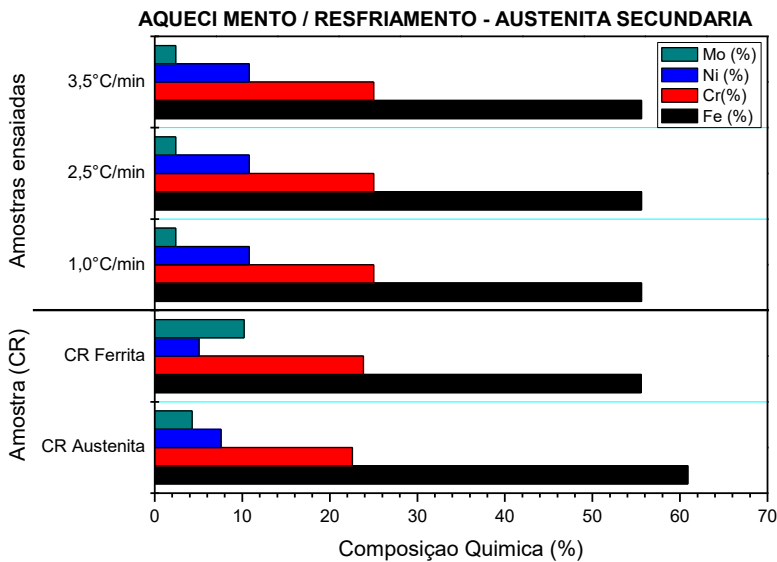


Figura 56. Composição típica EDS da fase austenita secundária nas amostras – aquecimento e resfriamento

Após os resultados apresentados pela análise térmica e pelas micrografias, Figura 40 a Figura 45, a tabela 14 mostra as fases presentes em cada condição ensaiada.

Tabela 14. Microestrutura final do SAF 2507 após via microscopia

MICROEST. INICIAL	MICROESTRUTURA FINAL					
	AQUECIMENTO			RESFRIAMENTO		
	1,0°C/min	2,5°C/min	3,5°C/min	1,0°C/min	2,5°C/min	3,5°C/min
$\alpha + \gamma$	$\alpha, \gamma, \gamma_2, \sigma,$ $M_{23}C_6$	$\alpha, \gamma, \gamma_2, \sigma,$ $M_{23}C_6, \chi$	$\alpha, \gamma, \gamma_2, \sigma,$ $M_{23}C_6, \chi$	$\gamma, \gamma_2, \sigma$	$\alpha, \gamma, \gamma_2, \sigma$	$\alpha, \gamma, \gamma_2, \sigma$

### 5.2.3. Quantificação de Fases – Estereologia

A quantificação das fases foi realizada com o auxílio do programa Image J que evidenciou as frações volumétricas das fases ferrita, austenita e sigma de cada amostra, como apresentado na Tabela 15.

A relação entre o decaimento da fase ferrita conforme ocorre a formação das fases precipitadas reafirma o que foi observado nas micrografias e curvas dilatométricas referentes às amostras, Figura 57 e Figura 58. Também se constata que uma maior fração de fases intermetálicas é precipitada para taxas menores de aquecimento e resfriamento controlados, já que os elementos formadores de fases como Cr e Mo tem mais tempo para se estabilizar na fase sigma.

Tabela 15. Quantificação de Fases – Estereologia Quantitativa

Amostras	Ferrita (%)	Austenita (%)	Fases Precipitadas (%)
CR	46,8	53,2	0
3,5°C/min – aquecimento	24,4	39,8	15,5
2,5°C/min – aquecimento	17,9	43,6	25,7
1,0°C/min - aquecimento	14,8	46,0	31,8
3,5°C/min – resfriamento	22,4	40,0	20,7
2,0°C/min – resfriamento	22,4	45,0	22,7
1,0°C/min – resfriamento	13,5	42,0	28,3

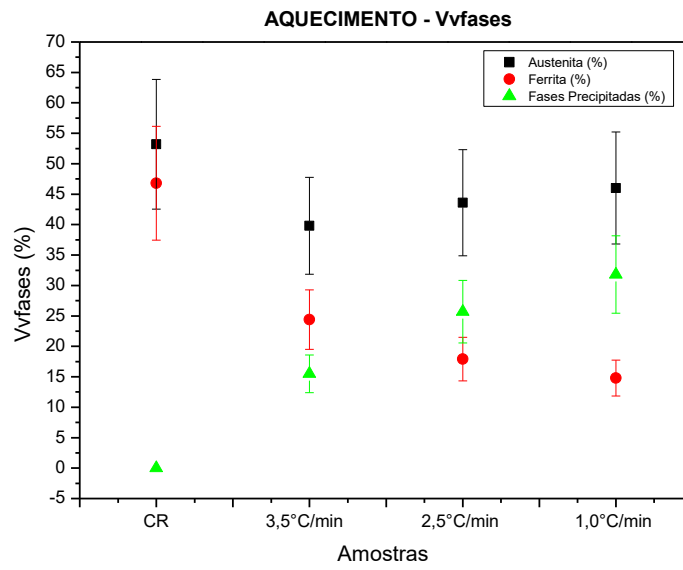


Figura 57. Gráfico da fração volumétrica das fases presentes nas amostras CR e taxas de aquecimento de 3,5°C/min; 2,5°C/min e 1°C/min

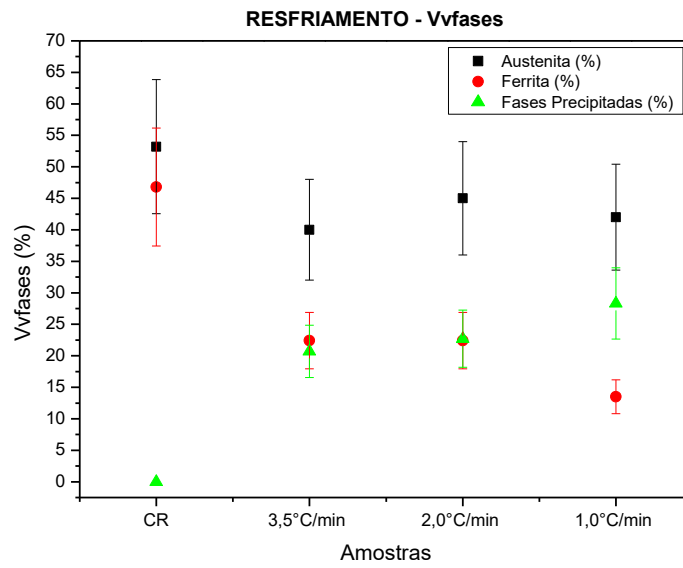


Figura 58. Gráfico da fração volumétrica das fases presentes nas amostras CR e taxas de resfriamento de 3,5°C/min; 2,0°C/min e 1°C/min

#### 5.2.4. Análise com Ferritoscópio

Por meio da análise com o ferritoscópio obtêm-se as frações volumétricas da fase ferrita de forma indireta. Como mencionado anteriormente, a nucleação da fase sigma ocorre entre interfaces de austenita e ferrita e tem seu crescimento a partir do consumo da ferrita resultando no decaimento desta fase, já que esta seria consumida durante a transformação. No entanto, neste trabalho, foi visto nos tópicos anteriores e na Tabela 14, que além da precipitação de fase sigma, ocorreu a precipitação de austenita secundária, de fase chi e de precipitados de Cr. Então o decaimento do sinal de ferrita está relacionado com a formação de todas estas fases.

Isso pode ser constatado pela avaliação da relação entre a fração volumétrica das fases intermetálicas e fase ferrita demonstradas na Tabela 16, onde encontram-se os valores de fração volumétrica e desvio padrão da fase ferrita de cada amostra de acordo com as taxas de resfriamento e aquecimento, Figura 59 e na Figura 60 que ilustram a relação de fração volumétrica da fase ferrita vs fração volumétrica das fases precipitadas referente a condição de resfriamento e aquecimento, respectivamente, para cada amostra ensaiada.

Tabela 16. Tabela simplificada das frações volumétricas e desvio padrão da fase ferrita por amostra

<b>Amostras</b>	<b>Ferrita (%)</b>	<b>Fases Precipitadas (%)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
CR	46,8	0	2,6
3,5°C/min – resfriamento	12,3	20,4	0,8
2,0°C/min – resfriamento	6,5	22,7	0,5
1,0°C/min – resfriamento	3,5	28,3	0,2
3,5°C/min – aquecimento	15,4	15,5	3,9
2,5°C/min – aquecimento	13,9	25,7	0,7
1,0°C/min - aquecimento	5,1	31,8	0,5

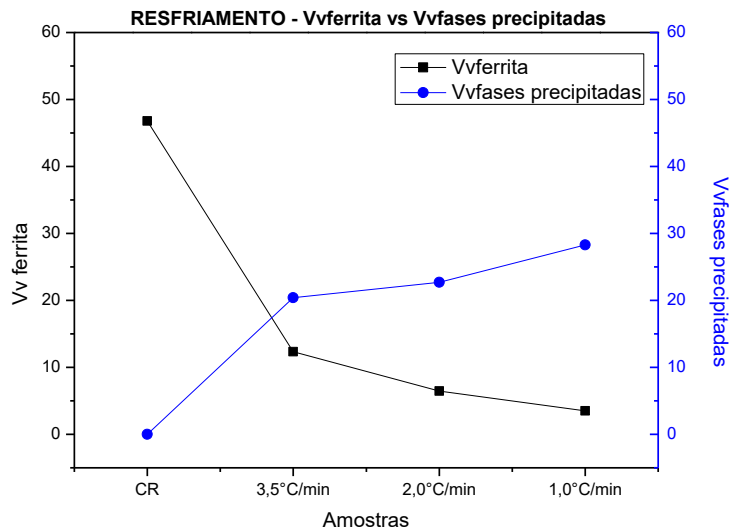


Figura 59. Relação de fração volumétrica de ferrita e fases precipitadas versus amostras CR e taxas de resfriamento 3,5°C/min, 2,0°C/min e 1,0°C/min

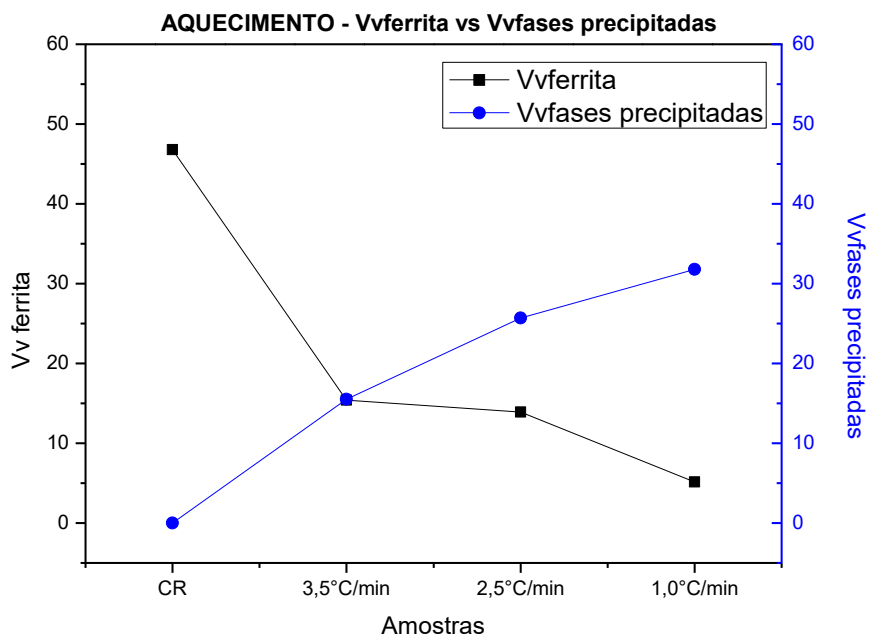


Figura 60. Relação de fração volumétrica de ferrita e fases precipitadas versus amostras CR e taxas de aquecimento 3,5°C/min, 2,5°C/min e 1,0°C/min



### 5.3. Ensaio de Dureza

Com o propósito de avaliar a influência das fases precipitadas nas propriedades mecânicas do aço inoxidável superduplex, uma correlação entre a formação destas fases intermetálicas e a propriedade de dureza é expressa na Figura 61 para a condição de resfriamento contínuo e na Figura 62 para a condição de aquecimento contínuo. Nota-se que com o aumento da fração volumétrica das fases precipitadas, obtém-se uma dureza mais elevada. Isto se deve ao fato dos elementos que compõem essas fases, principalmente a fase sigma, rica em Cr e Mo, ao formarem o composto intermetálico tornarem o material duro e frágil.

Inicialmente, a dureza apresentada pela amostra como recebida foi de 248,4 HV. Nota-se que para a condição de resfriamento contínuo a taxa de 3,5°C/min a uma fração volumétrica de fases precipitadas de 0,204 tem-se a dureza 362,6 HV, para a taxa 2,0°C/min a uma fração volumétrica de fases precipitadas de 0,227 tem-se a dureza 368,3 HV e para a taxa de 1,0°C/min, a uma fração volumétrica de fases precipitadas de 0,288 tem-se a dureza de 389 HV. Para a condição de aquecimento, a taxa de 3,5°C/min a uma fração volumétrica de fases precipitadas de 0,155, tem-se a dureza 350,2 HV, para a taxa de 2,5°C/min a uma fração volumétrica de fases precipitadas de 0,257, tem-se a dureza 354,7 e para a taxa de 1,0°C/min, tem-se a dureza de 412,6 HV com a fração volumétrica de fases precipitadas a 0,318. Os valores acima mencionados referentes a fração volumétrica das fases precipitadas e de dureza estão relacionados na Tabela 17.

Tabela 17. Relação fração volumétrica de fases precipitadas vs dureza

<b>Amostras</b>	<b>Fases Precipitadas (%)</b>	<b>Dureza (HV)</b>
CR	0	248,4
3,5°C/min – resfriamento	20,4	362,6
2,0°C/min – resfriamento	22,7	368,3
1,0°C/min – resfriamento	28,3	389,0
3,5°C/min – aquecimento	15,5	350,2
2,5°C/min – aquecimento	25,7	354,7
1,0°C/min - aquecimento	31,8	412,6

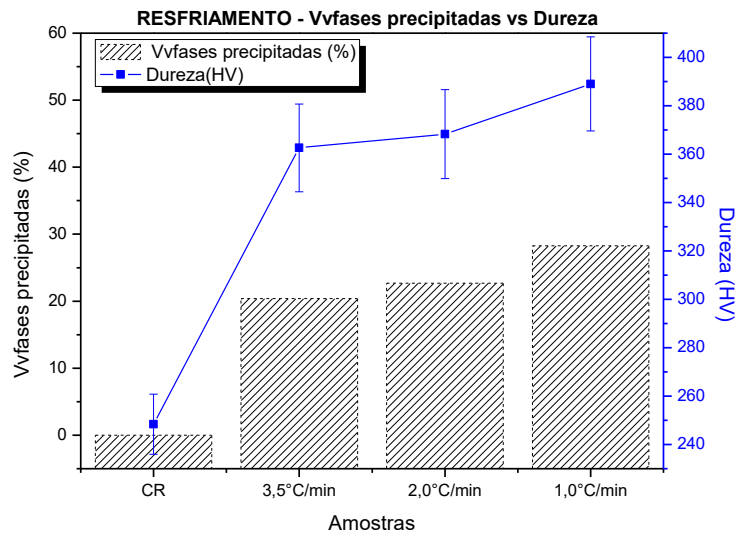


Figura 61. Fração volumétrica das fases precipitadas em relação à dureza nas amostras CR e as taxas de resfriamento 3,5°C/min, 2,0°C/min e 1,0°C/min

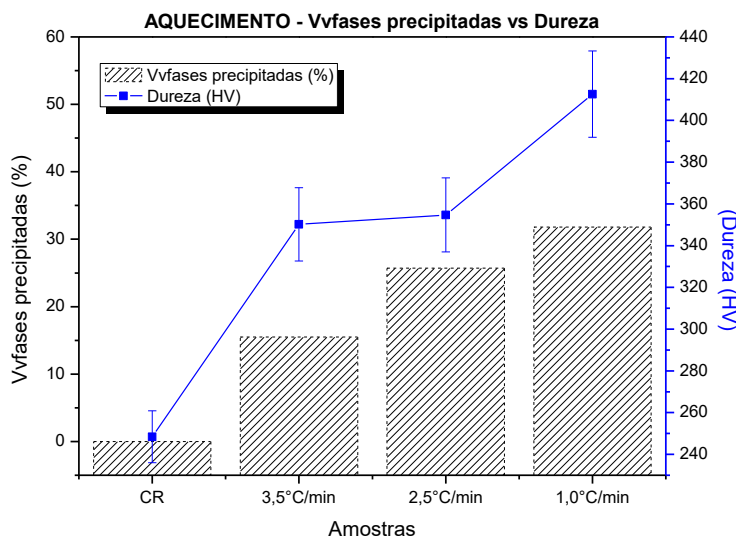


Figura 62. Fração volumétrica das fases precipitadas em relação à dureza nas amostras CR e as taxas de aquecimento 3,5°C/min, 2,5°C/min e 1,0°C/min

A fim de verificar uma relação entre os dados de dureza e a fração volumétrica das fases precipitadas nas amostras, foram realizados ajustes lineares para determinar o coeficiente de determinação  $R^2$ , que no caso deste estudo foi próximo de +1.

A Figura 63 e a Figura 64, mostram os valores obtidos de 0,88 para  $R^2$  para a condição de aquecimento e 0,98 para o resfriamento, respectivamente, e indicam que o aumento da dureza está diretamente relacionado com o aumento da porcentagem de fases intermetálicas presentes nas amostras.

#### COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO –AQUECIMENTO

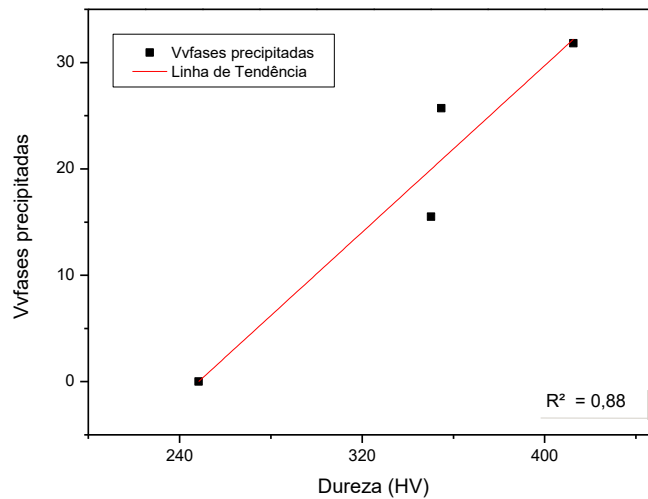


Figura 63. Correlação entre fração volumétrica de fases intermetálicas e a microdureza nas amostras CR e taxas de aquecimento de 3,5°C/min, 2,5°C/min e 1,0°C/min

#### COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO - RESFRIAMENTO

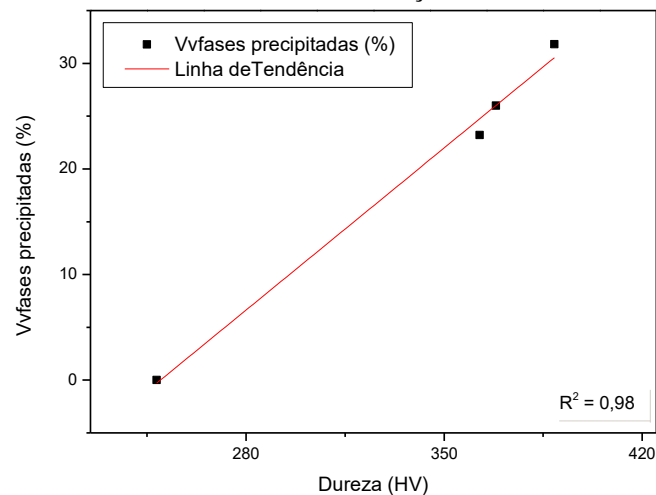


Figura 64. Correlação entre fração volumétrica de fases intermetálicas e a microdureza nas amostras CR e taxas de resfriamento de 3,5°C/min, 2,0°C/min e 1,0°C/min

#### 5.4. Energia de ativação e $K_0$

Valores de energia de ativação dos fenômenos de precipitação e de  $K_0$  usados para avaliar cinéticas de processos de transformações de fase, foram calculados a partir de dados dilatométricos resultantes de análise térmica em condição não isotérmica considerando o aquecimento e resfriamento contínuos. Estes valores foram calculados com base na equação de Kissinger, a fim de confirmar os dados apresentados na literatura (RIVOLTA; GEROSA; TAVASCI, 2018)(KIM; CHUMBLEY; GLEESON, 2008a). Para o cálculo foram selecionadas as menores e maiores taxas já que paraas taxas intermediárias a temperatura de pico variou pouco em comparação a taxa menor, ou teve comportamento inesperado, Tabela 10.

Nas Tabelas 18 e 19 são apresentados os dados da quação de Kissinger para a condição de aquecimento e resfriamento, respectivamente. E os gráficos 65 e 66, representam as retas obtidas a partir do emprego da equação de Kissinger utilizando as menores e maiores taxas aplicadas neste estudo para as condições de aquecimento e resfriamento.

Tabela 18. Dados equação de Kissinger - Aquecimento

Taxa	T (K)	$T_p^2/\text{taxa}$	$\ln T_p^2/\text{taxa}$	1/T
1,0	1069	1132096	13,9	0,00094
3,5	1130	366121,1	12,8	0,000883

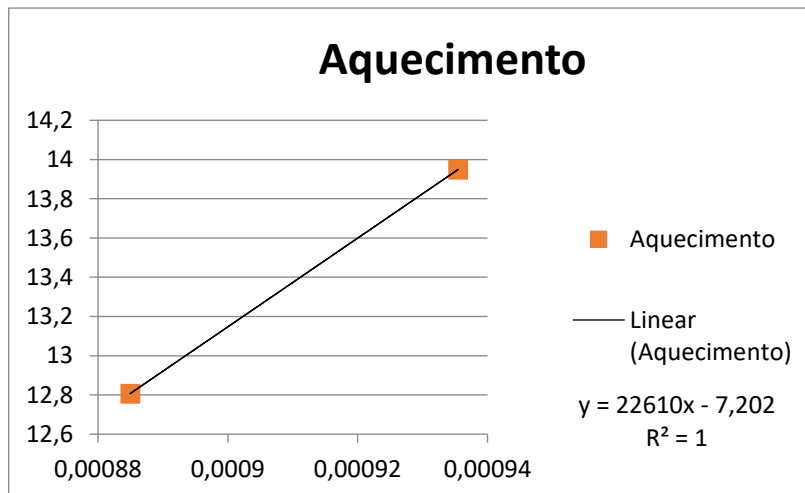


Figura 65. Gráfico equação de Kissinger – Aquecimento

Tabela 19. Dados equação de Kissinger - Resfriamento

Taxa	T (K)	$T_p^2/\text{taxa}$	$\ln T_p^2/\text{taxa}$	1/T
1	975	950625	13,76487	0,001026
3,5	1035	306064,3	12,63155	0,000966

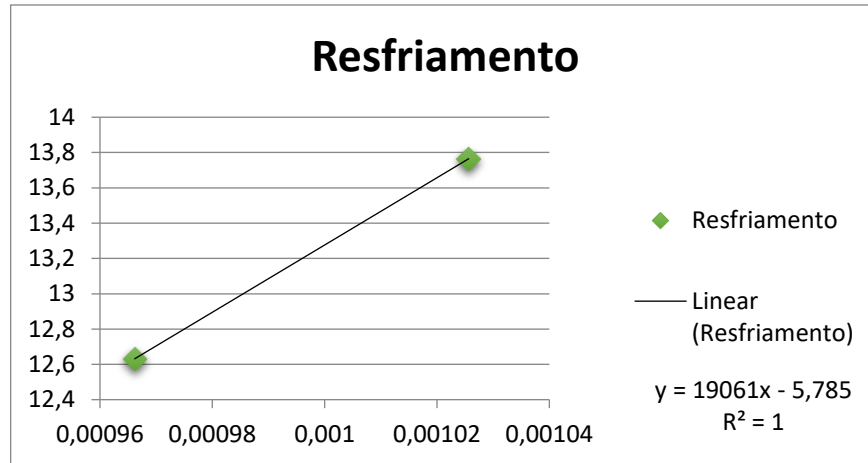


Figura 66. Gráfico equação de Kissinger – Resfriamento

Os valores de energia de ativação e  $K_0$  caracterizando os processos de transformação de fase do aço inoxidável duplex SAF 2507 na faixa de temperatura de 700°C a 900°C, obtidos por investigação dilatométrica em condição não isotérmica estão descritos na Tabela 20.

Tabela 20. Valores de  $E_a$  e  $K_0$  – Aquecimento e Resfriamento

Condição	Taxa (K/min)	Transformação		
		T (K)	$E_{act}$ (KJ/mol)	$K_0$
Artigo referênci	2,5	834	201	2,51E+06
	5,0	874		
	7,5	883		
Aquecimento	1,0	1069	187	2,40E+06
	3,5	1130		
Resfriamento	1,0	975	158	7,64E+03
	3,5	1035		

Considerando apenas a maior e menor taxa de aquecimento/resfriamento, o valor de  $E_a$  fica próximo ao valor da literatura, levando em consideração que Rivolta e colaboradores, estudaram um aço inoxidável duplex, encontraram o valor de 201 KJ/mol para a energia de ativação para formação da fase sigma. Neste trabalho foi estudado, um aço inoxidável superduplex, que tem mais Cromo e em tese seria mais "fácil" a formação da fase sigma

(FONSECA; MENDES; SILVA, 2019), então o valor da energia de ativação seria um pouco menor. O valor de 187 KJ/mol encontrado para a energia de ativação para o aquecimento é um indicativo desta ideia. Ao analisar o valor de  $E_a$  para o resfriamento, foi encontrado um valor de 158 kJ/mol. A diferença deste valor e o encontrado para o aquecimento (187kJ/mol) é menor que 20%. Não é possível concluir que as Energias para o aquecimento e resfriamento são diferentes devido esta pequena diferença. Como comparação no trabalho de (VYAZOVKIN, 2002) em cristalização de polímeros, o mesmo encontrou 100kJ/mol aplicando equação do tipo Kissinger no resfriamento e na verdade o valor de  $E_a$  era 328 KJ/mol, ou seja, três vezes maior. E ele conclui que para o resfriamento equações do tipo kissinger não deveriam ser usadas para estimar  $E_a$ . Neste trabalho, os resultados apresentados na tabela 20 sugerem que tanto no aquecimento como no resfriamento a Equação do tipo Kissinger poderia ser utilizada. Mas ainda são resultados preliminares. É necessário testar em diferentes taxas.

## 6. CONCLUSÃO

A precipitação de fases deletérias em aço inoxidável superduplex SAF 2507 tratados termicamente em condições não isotérmicas foi estudada e comprovada mediante os resultados adquiridos da simulação térmica e caracterização microestrutural via microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com detector de espectro de energia dispersiva (EDS). As principais conclusões foram:

- O equipamento termomecânico Gleeble pode ser considerado eficaz para simular ciclos térmicos de aquecimento e resfriamento para investigação da formação de fases deletérias;
- No aquecimento é sugerida a sequência de precipitados intermetálicos: austenita secundária, fase chi, precipitado de cromo  $M_{23}C_6$  e fase sigma, e no resfriamento, ocorre a precipitação de austenita secundária e de fase sigma. A fase em maior formação é a fase sigma que também é encontrada em todas as amostras analisadas termicamente nas condições de resfriamento/aquecimento controlados, o que é confirmado pela microscopia ótica (MO) e eletrônica por varredura (MEV) e pelos picos de temperaturas de transformação típicos desta fase visíveis nas curvas dilatométricas;
- Como o processo de formação da fase sigma é termicamente ativado, o tempo de exposição do material com relação à temperatura é relevante. E foi possível notar maior teor de precipitação da fase intermetálica sigma nas amostras de 1,0°C/min, taxa mais lenta usada, para ambas as condições de ensaio;
- A medida indireta da quantidade ferrita através de ferritoscopia também confirma a precipitação outras fases com o decaimento da fase ferrita;
- Com o aumento da fração volumétrica das fases deletérias, ocorre o aumento da dureza do material, evidenciando a sua fragilização. Isto se deve ao fato dos elementos que compõem as fases como sigma, chi, precipitados de Cr, ricos em Cr e Mo, ao formarem o composto intermetálico tornam o material duro e frágil;
- Os valores das energias de ativação e de  $K_0$  para formação da fase sigma foram determinadas e calculadas a partir do método dilatométrico da Gleeble e através da equação de Kissinger, considerando as temperaturas onde ocorre uma transformação, tanto no aquecimento quanto no resfriamento. Foram utilizados os valores de

temperatura de pico obtidos nas maiores e menores taxas e verificado que os valores estão próximos ao obtido na literatura.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General theory. **The Journal of chemical physics**, v. 7, n. 12, p. 1103–1112, 1939.

AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 2, p. 212–224, fev. 1940.

AVRAMI, M. Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III. **The Journal of Chemical Physics**, v. 9, n. 2, p. 177–184, fev. 1941.

BERECZ, T. et al. Decomposition kinetics of ferrite in isothermally aged SAF 2507-type duplex stainless steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 24, n. 12, p. 4777–4788, 2015.

BŁACHOWSKI, A.; DUBIEL, S. M.; ŻUKROWSKI, J. On the activation energy of the  $\sigma$ -phase formation in a pure and Ti-doped Fe–Cr alloy. **Intermetallics**, v. 9, n. 6, p. 493–498, 2001.

BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. 1990.

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**, v. 41, n. 22, p. 7643–7649, 2006.

CASARIN, S. J. **Caracterização da temperabilidade de um aço C-Mn microligado ao boro, através de dilatometria e curvas de transformações de fases por resfriamento contínuo.** [s.l.] Universidade de São Paulo, 1996.

CASTRO, J. A. DE et al. Effects of Local Heat Input Conditions on the Thermophysical Properties of Super Duplex Stainless Steels (SDSS). **Materials Research**, v. 20, n. suppl 1, p. 153–161, 11 jan. 2018.

CHARLES, J. **Structure and mechanical properties of duplex stainless steels.** Conference Duplex Stainless Steels. **Anais...**1994

CHARLES, J. Duplex stainless steels, a review after DSS'07 in Grado. **Revue de Métallurgie–International Journal of Metallurgy**, v. 105, n. 3, p. 155–171, 2008.

CHEN, T. H.; WENG, K. L.; YANG, J. R. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 338, n. 1–2, p. 259–270, dez. 2002.

CVIJOVIĆ, Z.; RADENKOVIĆ, G. Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 48, n. 12, p. 3887–3906, 2006.

DE CASTRO, J. A. et al. Effects of Heat Input Conditions on the Local Thermophysical Properties of Super Duplex Stainless Steels. **Materials Science Forum**, v. 930, p. 317–321, set. 2018.

DUPOIRON, F. **Duplex stainless steels: a high mechanical properties stainless steels family**. French-Swedish Seminar on Stainless Steels and Powder Metallurgical Materials. **Anais...**1995

E28 COMMITTEE. **Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials**. [s.l.] ASTM International, 2017. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?E92-17>>. Acesso em: 2 abr. 2019.

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38, n. 3, p. 464–475, 28 abr. 2007a.

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38, n. 3, p. 464–475, 28 abr. 2007b.

FARBBER, L. **Estatística aplicada. Ed. Pearson – 4a ed. São Paulo, 2010.527 p..pdf.** , 2010.

FERREIRA, R. S. Transformação de Fase–Aspectos Cinéticos e Morfológicos. **Editora Universitária**, p. 15–92, 2002a.

FERREIRA, R. S. Transformação de fase–aspectos cinéticos e morfológicos. **Editora Universitária**, p. 15–92, 2002b.

FERRO, P. A dissolution kinetics model and its application to duplex stainless steels. **Acta Materialia**, v. 61, n. 9, p. 3141–3147, 2013.

FONSECA, G. S. DA et al. Sigma Phase in Superduplex Stainless Steel: Formation, Kinetics and Microstructural Path. **Materials Research**, v. 20, n. 1, p. 249–255, 9 jan. 2017.

FONSECA, G.; MENDES, P.; SILVA, A. Sigma Phase: Nucleation and Growth. **Metals**, v. 9, n. 1, p. 34, 3 jan. 2019.

GIRALDO, C. P. S. Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex. **São Paulo: São Paulo: Escola Politécnica da Cidade de São Paulo**, 2001.

HANDBOOK, A. S. M. Alloy phase diagrams. **ASM international**, v. 3, p. 2.319, 1992.

ISHIDA, M. A. Avaliação Comparativa de Barras Laminadas do Aço AISI 316L com e sem tratamento térmico de solubilização. 2009.

JOHNSON, E. et al. Initial phase transformation diagram determination for the CD3MN cast duplex stainless steel. **Scripta materialia**, v. 50, n. 10, p. 1351–1354, 2004.

KIM, Y.-J.; CHUMBLEY, L. S.; GLEESON, B. Continuous Cooling Transformation in Cast Duplex Stainless Steels CD3MN and CD3MWCuN. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 17, n. 2, p. 234–239, abr. 2008a.

KIM, Y.-J.; CHUMBLEY, L. S.; GLEESON, B. Continuous Cooling Transformation in Cast Duplex Stainless Steels CD3MN and CD3MWCuN. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 17, n. 2, p. 234–239, abr. 2008b.

KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 2, n. 5, p. 343–351, out. 2013.

KOLMOGOROV, N. A. The statistics of crystal growth in metals. **Isvestiia Akademii Nauk SSSR-Seriia Matematicheskaja**, v. 1, p. 333–359, 1937.

LEE, K. M.; CHO, H. S.; CHOI, D. C. Effect of isothermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of  $\delta/\gamma$  interface boundary and growth of austenite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 285, n. 1–2, p. 156–161, 1999.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. Welding metallurgy and weldability of stainless steels. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**, by John C. Lippold, Damian J. Kotecki, pp. 376. ISBN 0-471-47379-0. Wiley-VCH, March 2005., p. 376, 2005.

LONDOÑO, A. Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis Dúplex. 1997. 1997.

LOPES, J. T. DE B. Influencia da presença de fases frágeis e da temperatura nas propriedades de propagação de trinca por fadiga do aço inoxidável duplex UNS S31803. 2006.

MAEHARA, Y. et al. Effects of alloying elements on  $\sigma$  phase precipitation in  $\delta$ - $\gamma$  duplex phase stainless steels. **Metal Science**, v. 17, n. 11, p. 541–548, 1983.

MAETZ, J.-Y. et al. M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> carbides and Cr<sub>2</sub>N nitrides in aged duplex stainless steel: A SEM, TEM and FIB tomography investigation. **Micron**, v. 84, p. 43–53, maio 2016.

MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). **São Paulo**, 2001a.

MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205). **São Paulo**, 2001b.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço SAF 2205**. [s.l.] Tese (Doutorado em engenharia)–Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, 2001c.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Aços inoxidáveis duplex e super duplex–obtenção e caracterização. **Revista Fundição e Serviços**, ano, v. 17, 2007.

MARTINS, M.; JULIANO, R. C. Influência da Temperatura de Tratamento Térmico na Microestrutura do Aço Inoxidável Super Dúplex ASTM A890/A890M Grau 5<sup>a</sup>. **Revista Fundição & Matérias Primas**, v. 68, 2004.

MITTEMEHER, E. J. et al. Analysis of nonisothermal transformation kinetics; tempering of iron-carbon and iron-nitrogen martensites. **Metallurgical Transactions A**, v. 19, n. 4, p. 925–932, abr. 1988.

MODENESI, P. J. Soldabilidade de algumas ligas metálicas. **Belo Horizonte: UFMG–Universidade Federal de Minas Gerais**, v. 26, 2011.

MONLEVADE, E. F. DE. **Relações de orientação resultantes da precipitação de austenita em ferrita em aço inoxidável dúplex**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2002.

MORENO, J. R. S. Degradação da resistência à corrosão de aços inoxidáveis duplex, devido ao envelhecimento em baixas temperaturas por tempos prolongados. 2004.

NILSSON, J. O.; KARLSSON, L.; ANDERSSON, J. O. Formazione ed effetto dell'austenite secondaria nei cordoni di saldatura di acciai inossidabili duplex e superduplex. **L'acciaio Inossidabile**, v. 1, p. 18–22, 1994.

NILSSON, J. O.; WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. **Materials Science and Technology**, v. 9, n. 7, p. 545–554, 1993.

NILSSON, J.-O. Super duplex stainless steels. **Materials science and technology**, v. 8, n. 8, p. 685–700, 1992.

NORBERG, P. **Applicability of duplex stainless steels above 300 C**. Proc. Conf. Duplex Stainless Steels. **Anais...**1986

NUNES, E. B. **Propriedades mecânicas e caracterização microestrutural na soldagem do aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205)**. [s.l.] Dissertação (Mestrado)–Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais ..., 2009a.

NUNES, E. B. **Propriedades mecânicas e caracterização microestrutural na soldagem do aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205)**. [s.l.] Dissertação (Mestrado)–Departamento de Eng. Metalúrgica e de Materiais ..., 2009b.

PALMER, T. A.; ELMER, J. W.; BABU, S. S. Observations of ferrite/austenite transformations in the heat affected zone of 2205 duplex stainless steel spot welds using time resolved X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering: A**, v. 374, n. 1–2, p. 307–321, 2004.

PLATT, J. A. et al. Corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel. **American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics**, v. 112, n. 1, p. 69–79, 1997.

POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials characterization**, v. 58, n. 1, p. 65–71, 2007.

REIS, G. S. **Influência da microestrutura e das condições de deformação nas curvas de escoamento plástico de aços inoxidáveis duplex no ensaio de torção a quente. 1999. 161f**. [s.l.] Tese (Doutorado)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1999.

RIVOLTA, B.; GEROSA, R. On the non-isothermal precipitation of copper-rich phase in 17-4 PH stainless steel using dilatometric techniques. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 102, n. 3, p. 857–862, dez. 2010.

RIVOLTA, B.; GEROSA, R.; TAVASCI, F. The dilatometric technique for studying sigma phase precipitation kinetics in F55 steel grade. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, n. 2, p. 869–877, maio 2018.

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

RUSS, J. C.; DEHOFF, R. T. **Practical Stereology**. Boston, MA: Springer US, 2000.

SANDVIK SAF 2507. **datasheet-sandvik-saf-2507-en-v2019-03-29 10\_44 version 1.pdf**. [s.l.: s.n.]. . Acesso em: 7 maio. 2019.

SATO, Y. S. et al. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 397, n. 1–2, p. 376–384, 2005.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 175–181, 2007.

SERNA GIRALDO, C. P. **Precipitação de fases intermetálicas na Zona Afetada pelo Calor de Temperatura Baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2001.

SHEK, C. H.; WONG, K. W.; LAI, J. K. L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 19, n. 5–6, p. 153–200, 1997a.

SHEK, C. H.; WONG, K. W.; LAI, J. K. L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 19, n. 5–6, p. 153–200, 1997b.

SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering: A**, v. 444, n. 1–2, p. 271–276, 2007.

SILBERSCHMIDT, V. V.; WERNER, E. Analysis of thermal residual stresses in duplex-type materials. **Computational materials science**, v. 16, n. 1–4, p. 39–52, 1999.

SOLOMON, H. D.; DEVINE JR, T. M. **Duplex Stainless Steels--A Tale of Two Phases**. Duplex stainless steels. **Anais...**1982

SOUZA, G. C. DE et al. Avaliação das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão em soldas de reparo pelo processo GTAW no aço inoxidável superduplex UNS S32760. **Soldagem & Inspeção**, v. 19, n. 4, p. 302–313, dez. 2014.

TAVARES, S. S. M. et al. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 17, p. L29–L33, 2010a.

TAVARES, S. S. M. et al. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. **Engevista**, v. 8, n. 2, 2010b.

TOPOLSKA, S.; ŁABANOWSKI, J. Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**, v. 36, n. 2, p. 142–149, 2009.

VORONENKO, B. I. Austenitic-ferritic stainless steels: A state-of-the-art review. **Metal Science and Heat Treatment**, v. 39, n. 10, p. 428–437, out. 1997.

VYAZOVKIN, S. Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling? **Macromolecular rapid communications**, v. 23, n. 13, p. 771–775, 2002.

YOON-JUN, K. Phase transformations in cast duplex stainless steels. 2004.