



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

Dissertação de Mestrado

**MODELAMENTO DE DOMÍNIO
COMPUTACIONAL E
NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO
DA FASE SIGMA EM AÇOS
INOXIDÁVEIS DUPLEX EM 3D
VIA MÉTODO DO CONE CAUSAL**



Volta Redonda
2021

ANA GABRIELLA CONCEIÇÃO DOS SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal Fluminense, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos.

MODELAMENTO DE DOMÍNIO COMPUTACIONAL E NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DA FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX EM 3D VIA MÉTODO DO CONE CAUSAL

Orientador: **Prof. D. Sc. Wesley Luiz da Silva Assis**

Área de concentração: **Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos**

**Volta Redonda
2021**

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S237m Santos, Ana Gabriella Conceição dos
Modelamento de domínio computacional e nucleação e crescimento da fase sigma em aços inoxidáveis duplex em 3D via método do cone causal / Ana Gabriella Conceição dos Santos ; Wesley Luiz da Silva Assis, orientador. Volta Redonda, 2021.
56 f.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2021.m.10127865799>

1. Simulação por computador. 2. Metalurgia. 3. Propriedade do material. 4. Produção intelectual. I. Assis, Wesley Luiz da Silva, orientador. II. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. III. Título.

CDD -

ANA GABRIELLA CONCEIÇÃO DOS SANTOS

**MODELAMENTO DE DOMÍNIO COMPUTACIONAL E
NUCLEAÇÃO E CRESCIMENTO DA FASE SIGMA EM
AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX EM 3D VIA MÉTODO DO
CONE CAUSAL**

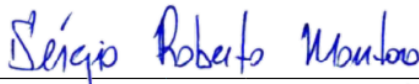
BANCA EXAMINADORA



Prof. D. Sc. Wesley Luiz da Silva Assis – **Orientador**
UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. Ph. D. Paulo Rangel Rios
UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. D.Sc. Sérgio Roberto Montoro
UNIFOA – Centro Universitário de Volta Redonda

Volta Redonda
2021

“O homem não teria alcançado o possível se, repetidas vezes, não tivesse tentado o impossível.”
(Max Weber)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por tudo que Ele me possibilita alcançar com ela;

À minha mãe, Celina da Conceição, e ao meu pai, Aloízio Gomes dos Santos, por todo incentivo e suporte em todos os momentos;

À minha irmã Camila da Conceição Cunha, por sempre se colocar a disposição para me auxiliar no que for necessário;

À minha avó Zélia da Conceição, pelo exemplo de força feminina e por ser minha ancestralidade viva;

Às minhas irmãs Fabíola Santos e Janaína Santos, por mesmo de longe me incentivarem e torcerem por mim;

A todos os meus familiares pelo incentivo;

A todos os amigos pelo apoio, incentivo e alívio nos momentos de estresse;

Ao Prof. Wesley Luiz da Silva Assis pela orientação, apoio e total suporte durante esse mestrado;

A toda a equipe do Núcleo de Modelamento Microestrutural pelo compartilhamento de conhecimento e parceria;

A toda equipe da UFF que auxiliou de alguma forma no desenvolvimento dessa Dissertação; e direta ou indiretamente contribuíram para essa dissertação.

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex são alvo de grande interesse devido ao fato de possuírem boa relação entre propriedades mecânicas e de resistência à corrosão das fases ferrita e austenita, sendo amplamente utilizados na indústria. Em determinada faixa de temperatura (650 a 900°C), porém, fases intermetálicas podem se desenvolver. Entre elas, a que traz maior preocupação é a fase sigma, que possui caráter duro e frágil, prejudicando as propriedades do aço citadas anteriormente. No presente trabalho foi proposto o desenvolvimento de um modelo computacional para a previsão de nucleação e crescimento da fase sigma em uma matriz duplex também modelada computacionalmente. A primeira etapa do trabalho consistiu na construção de uma microestrutura duplex tridimensional por simulação, contendo frações aproximadamente iguais das fases ferrita e austenita. A segunda etapa foi a nucleação e crescimento da fase sigma nesta matriz inicial de ferrita e austenita, também via simulação. Para ambas etapas, foi utilizado o método do Cone Causal. Para a validação do modelo computacional, os resultados obtidos foram comparados com a teoria analítica da cinética formal de JMAK. Esta considera núcleos aleatoriamente distribuídos no espaço. Quando elevado o número de núcleos de fase sigma, percebeu-se um afastamento da curva obtida em relação àquela prevista por JMAK, caracterizando que a distribuição dos mesmos já não pode ser considerada aleatória. A fim de validar o modelo qualitativamente, exemplos preliminares das microestruturas para algumas sessões em 2D foram obtidas para efeito de comparação com micrografias reais. Ao final do trabalho, foi proposta também uma alteração no código que possibilitou a predição de propriedades mecânicas a partir da Regra Linear das Misturas.

Palavras-chave: Fase sigma; Modelamento 3D; Regra das misturas; Propriedades mecânicas; Simulação Computacional

ABSTRACT

Duplex stainless steels are of great interest because they have a good relationship between mechanical and corrosion resistance properties of the ferrite and austenite phases and are widely used in industry. In a certain temperature range (650°C to 900°C), however, intermetallic phases may develop. Among them, the main one is the sigma phase, which has a hard and fragile characteristic, significantly decreasing the properties of steel mentioned above. In the present work it was proposed the development of a computational model to predict the nucleation and growth of the sigma phase in a duplex matrix also computationally modeled. The first stage of the work was the simulation of a three-dimensional duplex microstructure, containing approximately equal fractions of the ferrite and austenite phases. The second stage was the nucleation and growth of the sigma phase in this initial matrix of ferrite and austenite, also via simulation. For both stages, the Causal Cone method was used. For the validation of the computational model, the results were compared with the analytical theory of the formal kinetics of JMAK. It considers that nuclei are randomly distributed in space. When the number of sigma-phase nuclei is high, a JMAK curve distancing is noticed, characterizing that their distribution can no longer be considered random. In order to validate the model qualitatively, preliminary examples of microstructures for some 2D sections were obtained for comparison with real micrographs. At the end of the work, it was also proposed a code change that allowed the prediction of mechanical properties using the Linear Mixture Rule.

Keywords: Sigma phase; 3D modeling; Mixing rule; Mechanical properties; Computational Simulation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Micrografia de um aço inoxidável duplex 2205.	21
Figura 2: Formação da fase sigma no aço duplex 2205.....	23
Figura 3: Ilustração do Método dos Mínimos Quadrados para o caso linear	27
Figura 4: Representação esquemática do Limite de Resistência à Tração	29
Figura 5: Frações das fases primárias medidas no MO e no EBSD e os valores de limite de resistência a tração	30
Figura 6: Fração de fase sigma medidas no MO e EBSD e os valores de limite de resistência a tração.....	30
Figura 7: Fluxograma esquemático do algoritmo desenvolvido.....	33
Figura 8: Exemplo de crescimento via Cone Causal	34
Figura 9: Representação em 3D do Cone Causal	34
Figura 10: Representação esquemática das condições de contorno. (a) face, (b) aresta, (c) vértice.	36
Figura 11: Efeitos da fase sigma no Limite de Resistência à Tração nos Aços Inoxidáveis Duplex.....	36
Figura 12: Reta ajustada a partir da figura 11.....	37
Figura 13 - Simulação inicial da matriz duplex.....	40
Figura 14: Simulação computacional para 500 núcleos	40
Figura 15: Simulação computacional para 1000 núcleos	41
Figura 16: Simulação computacional para 2000 núcleos	41
Figura 17: Simulação computacional para 3000 núcleos	41
Figura 18: Simulação computacional para 4000 núcleos	42
Figura 19: Simulação computacional para 5000 núcleos	42
Figura 20: Comparação entre (a) micrografia real e (b) microestrutura simulada	43
Figura 21: Gráfico da densidade média de volume versus tempo para (a) 1000 núcleos; (b) 1000 núcleos; (c) 2000 núcleos; (d) 3000 núcleos, (e) 4000 núcleos e (f) 5000 núcleos.....	44
Figura 22: Comparação entre a evolução da fase sigma e a fase ferrita.....	45
Figura 23: Gráfico da área superficial média versus tempo para (a) 500 núcleos; (b) 1000 núcleos; (c) 2000 núcleos; (d) 3000 núcleos, (e) 4000 núcleos e (f) 5000 núcleos.....	47
Figura 24: Limite de Resistência à Tração via Ajuste de Curva via mínimos quadrados	47
Figura 25: Limite de Resistência à Tração via Regra das Misturas	48

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Composição química aços inoxidáveis duplex.....	21
Quadro 2: Dados da função f	26
Quadro 3: Propriedades Mecânicas	28
Quadro 4: Limite de resistência à tração para as fases constituintes do aço duplex 2205.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

JMAK	Johnson, Mehl, Avrami e Komolgorov
AISI	American Iron and Steel Institute
3D	Três Dimensões
2D	Duas Dimensões
CC	Cone Causal
Cr	Cromo
Ni	Níquel
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
DSS	Duplex Stainless Steel (Aço Inoxidável Duplex)
C	Carbono
Mo	Molibdênio
V_V	Fração volumétrica transformada
V_E	Fração de volume estendida
V_{VE}	Fração volumétrica estendida
S_V	Área superficial por unidade de volume
N_V	Número de núcleos por unidade de volume
G	Taxa de crescimento
MO	Microscópio ótico
EBS	Difração de elétrons retro-espalhados
P	Propriedade do material
V_v	fração volumétrica
AA	fração de área
LL	fração linear
PP	fração de pontos
σ	Fase sigma
$P_{D(t)}$	Valor da propriedade do aço duplex
P_a	Valor da propriedade da fase austenita
P_σ	Valor da propriedade da fase sigma
P_f	Valor da propriedade da fase ferrita

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO.....	16
	2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
	2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3.	MOTIVAÇÃO, JUSTIFICATIVA E VIABILIDADE	17
	3.1 MOTIVAÇÃO.....	17
	3.2 JUSTIFICATIVA.....	17
	3.3 VIABILIDADE	18
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
	4.1 AÇOS INOXIDÁVEIS	19
	4.1.1 Classificação dos Aços Inoxidáveis	20
	4.1.2 Os Aços Inoxidáveis Duplex	20
	4.1.3 A fase sigma	22
	4.2. ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA.....	23
	4.3. TRANSFORMAÇÕES DE FASE	24
	4.3.1. O Modelo de JMAK	25
	4.4 AJUSTE DE CURVAS	26
	4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	28
	4.5.1 Limite de resistência a tração	29
	4.6 REGRA DAS MISTURAS	31
5.	METODOLOGIA.....	32
	5.1. MODELO COMPUTACIONAL	32
	5.1.1. Método do Cone Causal	34
	5.1.2. Condição de Contorno	35
	5.2 PREDIÇÃO DO LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO VIA REGRESSÃO LINEAR	36

5.3	PREDIÇÃO DO LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO VIA REGRA DAS MISTURAS	38
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
6.1	DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL	39
6.2.	CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO	43
6.2.1	Fração Volumétrica	43
6.2.2	Área Superficial	46
6.3	LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO VIA REGRESSÃO LINEAR	47
6.4	LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO VIA REGRA DAS MISTURAS	48
7	CONCLUSÕES	50
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1. INTRODUÇÃO

As bases da cinética formal de transformação de fase [1-5] – mais conhecidas como teoria de JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) - foram responsáveis por boa parte dos avanços nos estudos sobre nucleação e crescimento de fases sólidas em metais.

Essa teoria considera que a nucleação deve acontecer em um meio infinito, que os núcleos estejam distribuídos aleatoriamente no espaço e possuam geometria similar.

Os aços inoxidáveis duplex são aços com ampla utilização industrial devido ao balanceamento de boas propriedades mecânicas e de resistência a corrosão [6] das fases ferrita e austenita que o compõem. Entretanto, durante o processo de manufatura desse material, outras fases intermetálicas podem surgir, dentre elas, a fase sigma [6].

Esta fase intermetálica em específico é objeto de estudo pelo fato de interferir diretamente nas boas propriedades do aço citadas anteriormente [7].

Estudos experimentais têm demonstrado uma nucleação preferencial da fase sigma nos contornos de grão da ferrita seguido de posterior crescimento dentro da fase ferrita [8]. Isso permite que, dentro de certas condições, a nucleação e crescimento da fase sigma seja interpretada através do modelo matemático proposto por JMAK.

Este trabalho se propõe a simular uma matrix duplex tridimensional, seguida de nucleação e crescimento da fase sigma, utilizando a teoria do Cone Causal. Várias quantidades de núcleos foram testadas. Esses testes puderam ser analisados através de representações gráficas, sendo comparados também com as equações analíticas propostas.

Além dos dados estereológicos, foi possível também analisar o desenvolvimento da microestrutura e a evolução das propriedades mecânicas durante a simulação. Essa análise de

propriedades foi possível graças ao uso da Regra das Misturas. Essa Regra diz que dada uma propriedade qualquer que se comporte de maneira linear, em algum material multifásico, a mesma pode ser estimada a partir das propriedades individuais de cada fase constituinte do material. De acordo com a quantidade de fase sigma, o modelo é capaz de prever como as propriedades mecânicas se comportam. Assim, foi possível concluir que a fase sigma realmente possui influência significativa nas propriedades finais do material em estudo.

2. OBJETIVO GERAL E ESPECÍFICO

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a formação de um aço duplex em 3D no estado sólido via Cone Causal (CC) seguida de nucleação e crescimento da fase sigma nesta matriz, também em 3D.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um algoritmo para reproduzir uma malha discreta de aço inoxidável duplex com ferrita e austenita em diferentes proporções;
- A partir do algoritmo anterior, desenvolver um modelo computacional para simular a nucleação da fase sigma e seu subsequente crescimento apenas sobre a ferrita;
- Validar o modelo comparando-o com a teoria de JMAK para baixa densidade de núcleos na matriz (condição de nucleação aleatória);
- Obter seção de microestrutura em 2D para efeito de comparação com micrografias reais;
- Obter microestruturas em 3D por meio das simulações para observar o desenvolvimento da fase sigma na matriz;
- Implementar um modelo preditor de propriedades a partir da Regra Linear das Misturas e comparar seus resultados com o método dos mínimos quadrados.

3. MOTIVAÇÃO, JUSTIFICATIVA E VIABILIDADE

3.1 MOTIVAÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex, devido a sua grande aplicação na indústria, são um campo amplo para estudos que envolvam simulação computacional e modelamento numérico. A partir de modelos, é possível prever o comportamento do aço, como funcionam seus fenômenos microestruturais e analisar dados estereológicos. Essa característica, aliada à análise experimental, oferece mais uma ferramenta para melhorar o direcionamento de experimentos, melhorar a precisão das análises e minimizar o custo com retrabalhos após aplicação do material.

3.2 JUSTIFICATIVA

Considerando a importância da simulação computacional para prever fenômenos e aplicações dos materiais, o presente trabalho pretende propor uma nova maneira de estudar o comportamento da evolução microestrutural dos aços inoxidáveis duplex. Neste sentido, contribuir para o avanço dos estudos de simulação desenvolvidos no Núcleo de Modelamento Microestrutural – NMM, para o espectro de três dimensões. Aperfeiçoando assim, algoritmos e códigos previamente implementados nesta linha de raciocínio.

3.3 VIABILIDADE

Para a execução do trabalho, foi necessário suporte computacional, certa estrutura física e bibliografia para pesquisa. Tudo isto está disponível no NMM/UFF-EEIMVR, que oferece uma ótima estrutura para desenvolvimento de trabalhos de simulação.

A parte de artigos e publicações utilizadas para embasamento teórico do trabalho encontra-se disponível no Portal de Periódicos CAPES.

Para o desenvolvimento do código computacional, da execução da simulação e da análise dos resultados, o laboratório do Núcleo de Modelamento Microestrutural dispõe de doze microcomputadores ligados em rede, com destaque para cinco estações de trabalho com processadores dual Xeon® de última geração e mais de 64 GB de memória RAM.

Além desses computadores do Núcleo, um supercomputador cedido pela Universidade de Tohoku, no Japão, também foi utilizado para simulação do programa.

Os softwares utilizados para que o trabalho fosse executado estão também disponíveis no NMM/UFF-EEIMVR: Pacote Office, Wolfram Mathematica 12®, Paraview 5.9.0®, Microsoft Visual Studio 2012® e Fortran 2003.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Não há dúvida que os aços inoxidáveis são uma classe importante de ligas. Sua importância se manifesta na plenitude de aplicações que dependem de seu uso. Em objetos mais comuns, como utensílios de cozinha e móveis, até utensílios muito sofisticados, como veículos espaciais, o uso de aços inoxidáveis é indispensável [9]. De fato, a onipresença dos aços inoxidáveis na vida diária torna impossível enumerar todas as suas aplicações.

A palavra "aço" significa que o elemento mais abundante na composição química do material é o ferro, enquanto o uso do adjetivo 'inoxidável' implica ausência de manchas, oxidação ou corrosão em ambientes onde os aços são normalmente suscetíveis (por exemplo, em ar seco relativamente puro).

Para que o aço seja considerado inoxidável, é necessário adicionar Cromo (Cr) da ordem de pelo menos cerca de 11% em peso. Nesse nível de Cr, uma camada aderente de óxido de cromo se forma na superfície do aço de maneira relativamente benéfica. No entanto, para evitar corrosão e oxidação em ambientes mais hostis (por exemplo, em atmosferas úmidas ou poluídas) ou na presença de elementos como carbono, teores mais altos de Cr devem ser adicionados [10].

Enquanto o sistema Fe-Cr é a base, os aços inoxidáveis modernos, além do Cr, também contêm uma série de outros elementos de liga cuja presença aprimora propriedades específicas. Molibdênio é adicionado para aumentar a resistência contra corrosão e Níquel para obter austenita, por exemplo.

Não é incomum para algumas classes, por exemplo, os superferríticos e superausteníticos, conter quantidades muito generosas desses elementos de liga. Quando o

conteúdo de Cr e Ni é adicionado em quantidades substanciais, a liga resultante é chamada de liga resistente ao calor. Embora uma mistura de elementos de liga possa estar presente nos aços inoxidáveis, seu conteúdo total geralmente é mantido abaixo do teor de ferro, por uma questão de manter a liga resultante como um aço [10].

4.1.1 Classificação dos Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis possuem três tipos principais de microestruturas, sendo: ferrítica, austenítica e martensítica. Essas microestruturas podem ser obtidas ajustando adequadamente a química do aço. Destas três microestruturas principais, os aços inoxidáveis podem ser classificados em várias classes principais [9,11]. Estes são: (1) aços inoxidáveis ferríticos, (2) aços inoxidáveis austeníticos, (3) aços inoxidáveis martensíticos, (4) aços inoxidáveis duplex, (5) aços inoxidáveis endurecidos por precipitação e (6) aços inoxidáveis austeníticos substituídos por Mn-N. As diferentes classes e aços inoxidáveis possuem propriedades diferentes. Por exemplo, aços inoxidáveis totalmente austeníticos não são magnéticos, mas seus homólogos martensíticos e ferríticos possuem ferromagnetismo [10].

4.1.2 Os Aços Inoxidáveis Duplex

Aços inoxidáveis com quantidades aproximadamente iguais das fases, austenita e ferrita, são chamados de aços inoxidáveis duplex (DSS – do inglês “Duplex Stainless Steel”). O DSS é usado em aplicações em que é necessária uma combinação de excelente resistência à corrosão com muito boas propriedades mecânicas, por exemplo; tubos para indústrias químicas, trocadores de calor, aplicações em águas do mar e como material de construção em aplicações como pontes e tanques de armazenamento [12].

A produção de aços inoxidáveis duplex só surgiu em 1987. Desde então, muita pesquisa foi dedicada ao estudo desse tipo de aços inoxidáveis [10].

Na figura 1 uma micrografia de um aço inoxidável duplex é mostrada, onde estão explícitas as fases ferrita (partes claras) e austenita (partes escuras) [13].

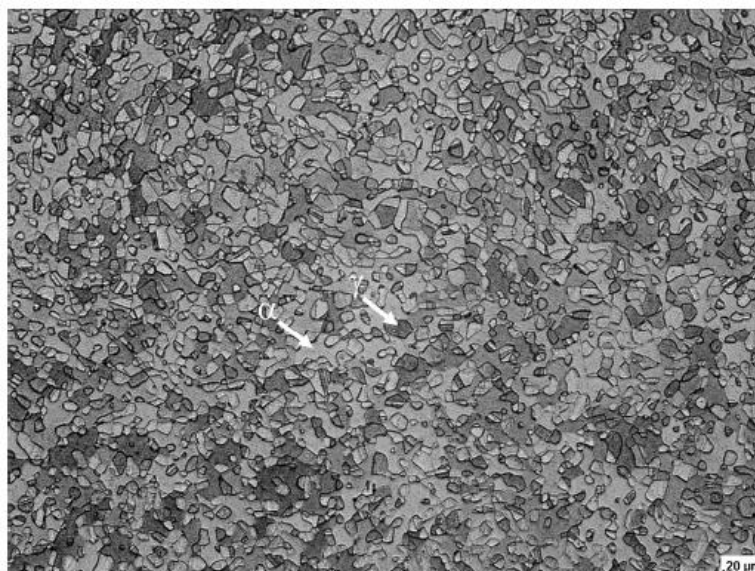


Figura 1: Micrografia de um aço inoxidável duplex 2205.

Fonte: [13]

Para que o aço duplex tenha as frações de ferrita e austenita balanceadas, e com as propriedades mecânicas ideais, os elementos de liga (cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, por exemplo), devem estar balanceados de forma apropriada.

No quadro 1, a composição química dos principais tipos de aços inoxidáveis duplex está demonstrada.

Quadro 1: Composição química aços inoxidáveis duplex.

Fonte: Adaptação de [14]

USN	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)
S 32304	0,03	0,50	1,00	23	4,50	-	0,10
S 31803	0,03	1,00	2,00	22	5,50	3,20	0,18
S 32750	0,03	0,80	1,20	25	7,00	4,00	0,30

Com relação à composição química, os aços inoxidáveis duplex são separados em três grupos [14][15]:

- a) Aços inoxidáveis de baixa liga: devido ao menor teor de elementos de liga e não possuem molibdênio na composição química. Exemplo: UNS S 32304.

b) Aços inoxidáveis duplex de média liga: se enquadram os duplex mais utilizados, pois apresentam resistência a corrosão intermediária. Exemplo: UNS S 31803.

c) Aços inoxidáveis de alta liga: são designados por superduplex, pois apresentam elevada resistência a corrosão comparável aos superausteníticos que possuem entre 5 e 6% de molibdênio. Exemplo: UNS S 32750.

4.1.3 A fase sigma

Posteriormente a elaboração e solidificação, os aços inoxidáveis duplex requerem um controle especial durante os processos de fabricação industrial subsequentes, devido à possibilidade de formação de fases intermetálicas indesejáveis, que podem precipitar e comprometer as propriedades no produto final [16]. A fase intermetálica mais significativa é a sigma (σ) que precipita na faixa de temperatura entre 650 e 950 °C [16,17] e por ser rica em compostos metálicos pode levar a fragilização mecânica e deteriorar a resistência à corrosão do aço [18]. Os aços inoxidáveis duplex com elevada adição de cromo e molibdênio são mais propensos à precipitação de fase sigma, uma vez que esses elementos aceleram sua cinética de precipitação [19].

Devido à sua influência significativa, a fase sigma é pesquisada há muito tempo por um grande número de pesquisadores [6,8,12,22,33]. Apesar dos numerosos estudos anteriores, as pesquisas nessa fase continuam em ritmo acelerado. A maioria dos estudos concentra-se na fase sigma que se forma via envelhecimento térmico [10].

A cinética de formação da fase sigma inicia com nucleação nos campos de alta energia, como: contornos de grãos, pontos triplos de grãos ou discordâncias [21]. Estes núcleos formam-se, predominantemente, nos contornos entre ferrita-ferrita e ferrita-austenita [8,22].

Pode-se observar, na figura 2, as fases sigma, a ferrita e austenita em uma amostra de aço inoxidável 2205:

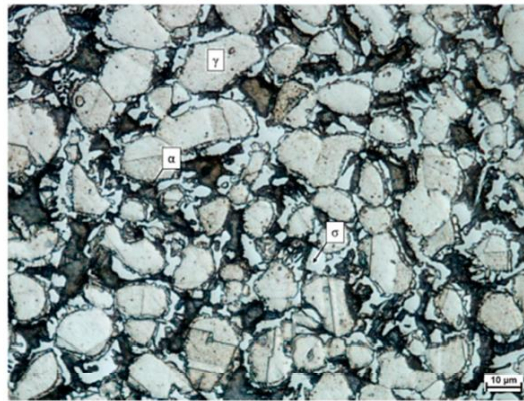


Figura 2: Formação da fase sigma no aço duplex 2205

Fonte: [13]

4.2. ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA

A estereologia pode ser definida como um conjunto de procedimentos baseados em geometria e probabilidade que, a partir de medições ou contagem de elementos estereológicos (segmentos de retas, pontos, área de seções e perímetro) de uma imagem plana de uma estrutura tridimensional, produz informações sobre características da estrutura original. As características estruturais que podem ser determinadas pela estereologia são: volumes de certos elementos estruturais (o que pode representar a determinação de composição de materiais ou frações de fases presentes), áreas de elementos superficiais planos ou não, comprimentos de elementos lineares, nível de vizinhança entre fases presentes em uma estrutura (denominada contiguidade) e tamanhos de elementos volumétricos (como grãos), entre outras [20].

A determinação de frações volumétricas de fases em uma estrutura é a medição mais conhecida e mais fácil de fazer em estereologia. Esta determinação pode ser feita de três maneiras distintas: fração de pontos, fração linear e fração de área.

Esta igualdade está representada na equação 1, onde V_V representa fração volumétrica, A_A fração de área, L_L fração linear e P_P fração de pontos.

$$V_V = A_A = L_L = P_P \quad (1)$$

A forma mais simples de encontrar a fração volumétrica é através da fração de pontos que consiste em dispor uma rede de pontos sobre determinada área da microestrutura e contar

quantos que interceptam determinada fase na malha total considerada. A quantidade das fases presentes em uma microestrutura é geralmente dada pelas suas frações volumétricas.

Para grãos policristalinos esféricos chega-se a uma expressão para N_V (número de núcleos por unidade de volume). Usando $S = 4\pi R^2$ e $V = \frac{3}{4}\pi R^3$, sabendo que $D = 2R$ [23], calcula-se a área superficial por unidade de volume S_V pela equação 2:

$$S_V = \frac{S}{V} = \frac{3}{2R} \quad (2)$$

Onde:

S – Área superficial do grão

V – Volume do grão

R – Raio do grão

Para N_V (número de núcleos por unidade de volume), basta derivar a equação 2 acima, obtendo a equação 3:

$$N_V = \frac{1}{V} = \frac{3}{4\pi R^3} \quad (3)$$

4.3. TRANSFORMAÇÕES DE FASE

As transformações de fase ocorrem na maioria dos materiais metálicos, a qual se dá mais comumente pelas transformações no estado sólido. A transformação de fase provoca uma mudança interna no material com o intuito de diminuir a sua energia interna, atingindo o estado de menor energia e conseqüentemente o maior equilíbrio termodinâmico. Grande parte dessas transformações sólido-sólido ocorre pelo fenômeno da nucleação e crescimento. Elas podem ou não ser difusionais.

Nas transformações de fase essas transformações podem ocorrer em duas etapas [24]. Na primeira etapa, o surgimento ou nucleação tem-se que uma nova região transformada é gerada a partir de sítios de nucleação. Na segunda etapa, o crescimento, a nova fase cresce às expensas da antiga pela migração relativamente lenta das interfaces entre as fases, e o crescimento resulta da transferência dos átomos individuais através da interface. Os núcleos

que inicialmente são pequenos na região transformada crescem consumindo a matriz original não transformada.

4.3.1. O Modelo de JMAK

A teoria inicial desenvolvida por Johnson and Mehl, Komolgorov e Avrami [1]–[5], daqui para frente referenciado como “JMAK”, constitui a fundamentação da teoria cinética formal aplicada hoje. Essa teoria encontra-se amplamente aplicada para transformações de ambos os materiais metálicos e não metálicos [4], [5]. Essas transformações estendem estritamente as transições de primeira ordem “nucleação e crescimento” para situações em que a nucleação e crescimento têm um significado puramente “operacional”. Além disso, exemplos modelados para cinética formal podem ser encontrados em uma diversidade de transformações como recristalização [24], “espalhamento de martensita” [25] e cristalização de polímeros [26].

JMAK considera a transformação de uma fase mãe α , em uma nova fase β , por nucleação e crescimento, e obtém a cinética global medida da fração volumétrica transformada $V_V(t)$, como função do tempo de reação (t). O crescimento irá cessar quando ocorrer o *impingement*, isto é, a interferência entre as regiões que crescem. Uma das principais contribuições dessa teoria foi para resolver o problema do *impingement*. O volume transformado obtido deste modo é obviamente muito maior do que o volume real transformado. Esse volume transformado recebe o nome especial de “volume estendido”, V_E [24]. Essa quantidade é geralmente dividida pelo volume total resultando em uma “fração volumétrica estendida”, V_{VE} . V_{VE} , portanto, pode ser considerada a soma do volume de todos os grãos individuais supondo que eles crescem sem *impingement*. A expressão exata que associa V_V a fração de volume estendida V_E é dada pela equação 4:

$$V_V = 1 - \exp^{-V_E} \quad (4)$$

Essa solução exata obtida para o problema de nucleação e crescimento de uma nova fase não é geral. Duas expressões analíticas são normalmente associadas com esse trabalho inicial. A nucleação uniformemente aleatória pode ser por saturação de sítios ou é realizada através de uma taxa de nucleação constante. A nucleação por saturação de sítios implica que todos os sítios de nucleação estejam ocupados antes da transformação, ou seja, todos os núcleos já estão presentes no tempo inicial, $t = 0$. Enquanto que a taxa de nucleação constante apresenta o

número de núcleos novos por unidade de tempo por unidade de volume constante. Além do mais, foi assumido que a transformação ocorre em meio infinito, a taxa de crescimento, G , é constante e as regiões crescem com o formato esférico.

Especificamente, a expressão analítica exata para saturação de sítios é dada pela equação 5:

$$V_V(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4}{3}\pi N_V G^3 t^3\right) \quad (5)$$

Onde N_V é o número de núcleos por unidade de volume.

4.4 AJUSTE DE CURVAS

Durante a tentativa de resolução de vários problemas práticos, é necessário encontrar uma função para representar um conjunto de dados experimentais. É possível descrever esses problemas matematicamente do seguinte modo [29]:

Dada uma família de funções

$$\{\varphi_1, \dots, \varphi_n\} \text{ onde } \varphi_i: [a, b] \rightarrow R, i = 1, \dots, n \quad (6)$$

E uma tabela da função f

Quadro 2: Dados da função f

Fonte:[29]

x_0	x_1	...	x_n
f_{x_0}	f_{x_1}	...	f_{x_n}

Uma função g que seja membro da família G e que se ajuste aos dados $(x_i, f_i), i = 0, \dots, m$ onde $f_i = f(x_i)$ deve possuir constantes $c_0, c_1, \dots, c_n \in R$ não todas nulas tal que,

$$g(x) = c_0\varphi_0(x) + c_1\varphi_1(x) + c_n\varphi_n(x) = \sum_{i=0}^n c_i\varphi_i(x) \quad (7)$$

“Como os parâmetros c_0, c_1, \dots, c_n a serem determinados aparecem linearmente na definição da função $g(x)$ este caso é conhecido como o caso linear do Método dos Mínimos Quadrados” [29].

Dessa forma, o problema se resume a encontrar uma reta $g(x) = c_0 + c_1x$ que se ajuste melhor à função f .

Através da observação da figura 3 pode-se concluir que a forma mais simples de escolher as constantes c_0 e c_1 acontece quando d_0, d_1 e d_2 sejam os menores possíveis [29].

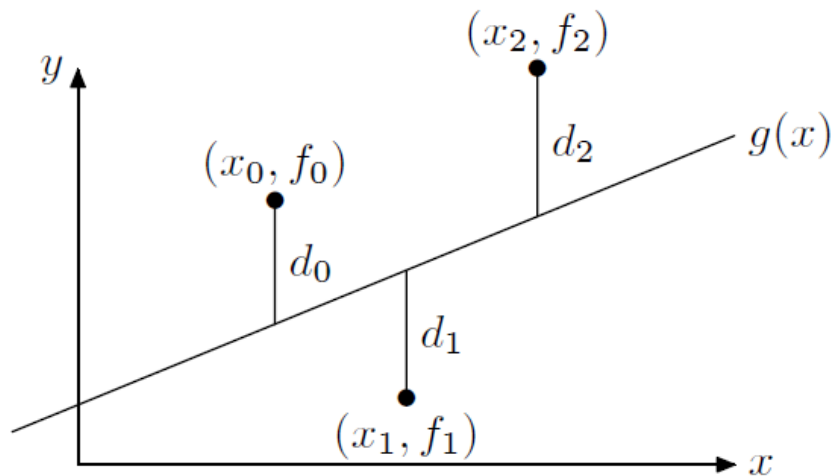


Figura 3: Ilustração do Método dos Mínimos Quadrados para o caso linear

Fonte: [29]

Dentre as possibilidades de resolução desse problema, está minimizar a soma dos desvios d_i ,

$$\text{Minimizar } \sum_{i=0}^2 d_i$$

Sabendo-se que os d_i , podem ser de sinais diferentes, é possível minimizar a soma do valor absoluto dos desvios,

$$\text{Minimizar } \sum_{i=0}^2 |d_i|$$

Porém, “o problema neste caso surge quando utilizamos as técnicas de minimização envolvendo o cálculo de derivadas pois como se sabe a função valor absoluto não é derivável na origem” [29].

Neste caso então, a melhor forma de resolução é minimizar a soma do quadrado dos desvios, ou seja,

$$\text{Minimizar } \sum_{i=0}^2 d_i^2$$

4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS NOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

As diferentes propriedades dos vários aços inoxidáveis foram estudadas extensivamente por um período muito longo e, portanto, está muito bem documentado na literatura [14].

As principais propriedades mecânicas desses aços estão descritas no quadro 2:

Quadro 3: Propriedades Mecânicas

Fonte: Adaptação de [14]

AISI/UNS	Resistência ao escoamento (MPa)	Resistência a Tração (MPa)	Alongamento mínimo (%)	Dureza Vickers
S 32304	400	600-820	25	230
S 31803	450	680-880	25	260
S 32750	550	800-1000	25	290

Os aços inoxidáveis duplex apresentam excelentes propriedades mecânicas, através da combinação entre os elevados limites de escoamento da fase ferrítica com altos valores de alongamento da fase austenítica. O limite de escoamento desses aços chega a ser duas vezes maior do que o dos aços austeníticos, além disso, os aços duplex apresentam um alongamento mínimo em torno de 25%.

O comportamento mecânico dos aços inoxidáveis duplex está intimamente ligado com as características mecânicas de cada fase, por isso, um correto balanceamento entre as fases ferrita/austenita é tão importante para o comportamento mecânico do material.

Os aços duplex têm sua tenacidade limitada à distribuição e fração volumétrica da fase ferrítica e, que com uma fração volumétrica de cerca de 40% da fase austenítica, obtém-se uma prevenção efetiva da ocorrência e crescimento de trincas. Além disso, os aços duplex à temperatura ambiente apresentam uma alta resistência ao impacto e boa tenacidade [14].

Enquanto os efeitos da fase sigma nas propriedades mecânicas de aços inoxidáveis são bem conhecidos, estudos sobre as propriedades da fase sigma em si parecem não ser tão numerosas. Um estudo recente de Ohmura et al. [27] determinou que a dureza da fase sigma seja de cerca de 17 GPa na carga de pico de 500 mN usando nanoindentação.

4.5.1 Limite de resistência a tração

O limite de resistência à tração é a tensão no ponto "mais alto" da curva tensão/deformação de engenharia. Em outras palavras é a tensão máxima que pode ser sustentada por um material sob tração. O alongamento mínimo identifica a deformação do material quando submetido a uma carga axial.

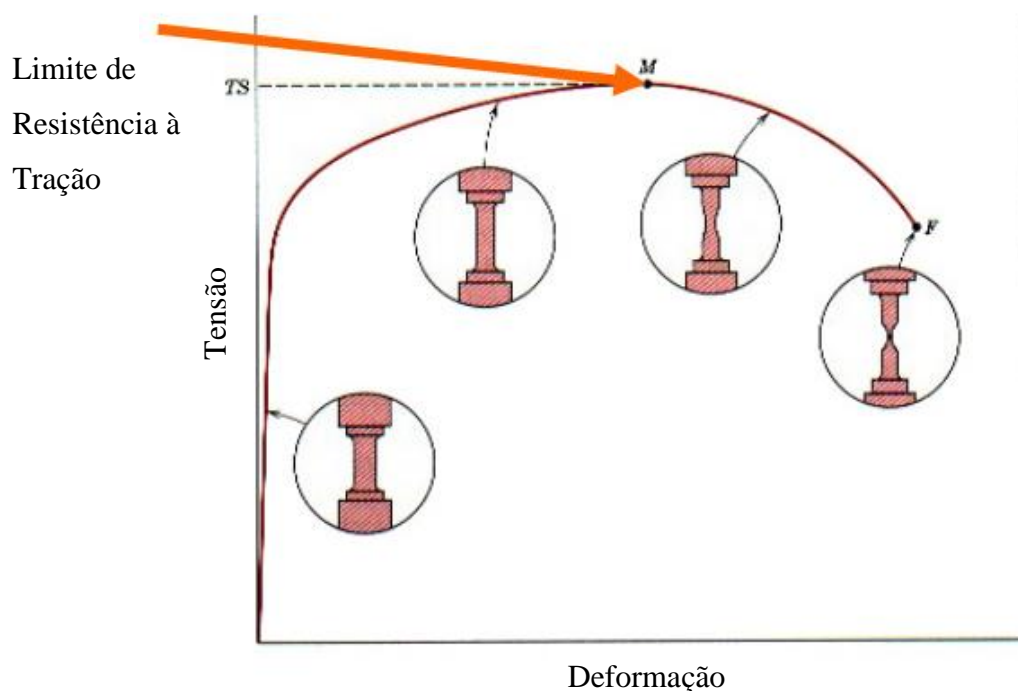


Figura 4: Representação esquemática do Limite de Resistência à Tração

Fonte: [37]

Apesar de existirem estudos investigando a cinética de precipitação de fase sigma [8,13], trabalhos mostrando os efeitos de pequenas frações desta fase nas propriedades

mecânicas clássicas (limite de escoamento, resistência e alongamento) e na tenacidade ao impacto do material em tempos curtos (<10 min) são pouco encontrados na literatura científica [28].

Em MARTINS et al. (2018) a influência de diferentes tratamentos térmicos nas frações de fases (ferrita, austenita e sigma) e seus efeitos nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável duplex UNS S31803 foram investigados. A quantificação das fases foi feita por técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e as propriedades mecânicas avaliadas através de ensaios de tração uniaxial e impacto Charpy-V [28].

Os dados para o limite de resistência a tração podem ser avaliados nas figuras 5 e 6:

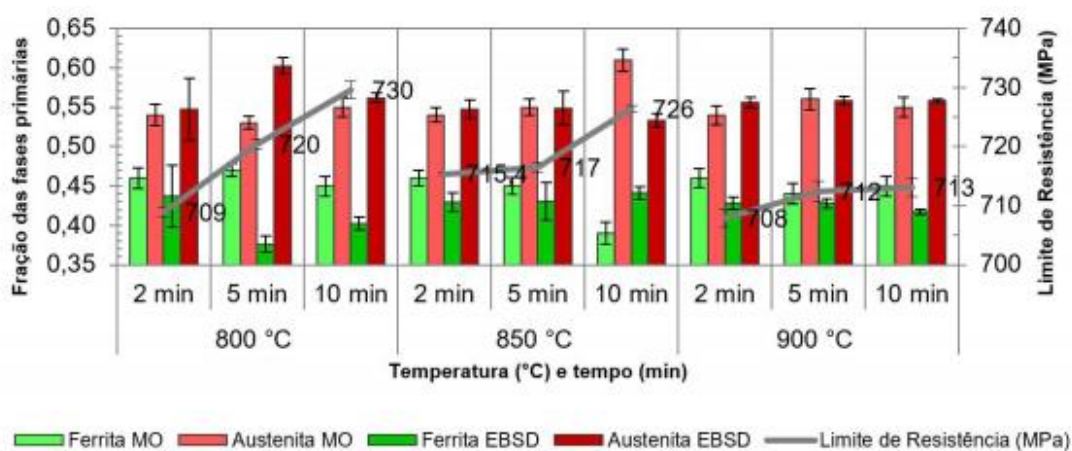


Figura 5: Frações das fases primárias medidas no MO e no EBSD e os valores de limite de resistência a tração

Fonte: [28]

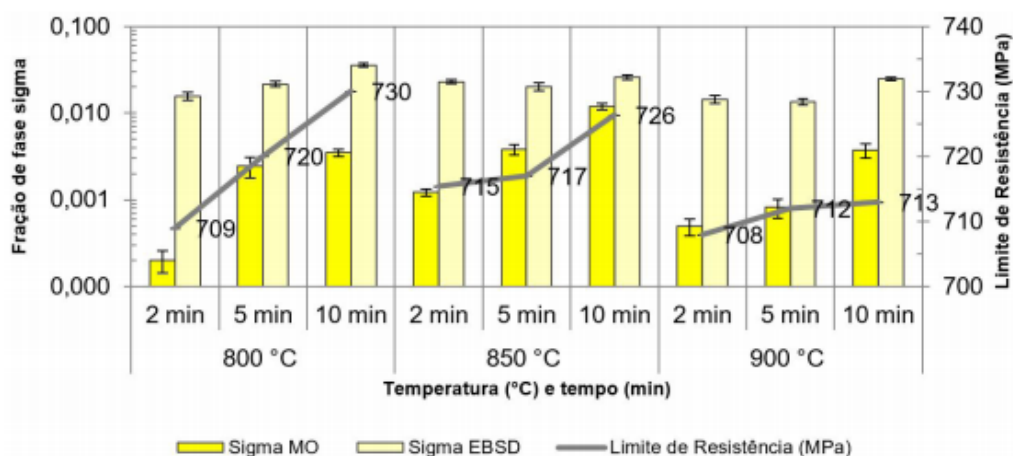


Figura 6: Fração de fase sigma medidas no MO e EBSD e os valores de limite de resistência a tração.

Fonte: [28]

4.6 REGRA DAS MISTURAS

A chamada Regra das Misturas, no caso dos materiais metálicos, é uma analogia a Regra das Misturas para soluções no estado líquido na área de química.

A formulação dessa regra é feita a partir de uma analogia e generalização da regra aplicada para misturas ideais, na qual a propriedade da mistura é uma ponderação das propriedades dos componentes puros, introduzindo um fator de ponderação alternativo à fração molar (ou mássica), que seria avaliado como função da composição da mistura. As constantes do modelo são obtidas a partir da ideia de uma composição local característica com considerações simplificadas de volume e área superficial das moléculas dos compostos na mistura [30].

O peso de cada componente presente na solução contribui de maneira linearmente ponderada para as propriedades da mistura de acordo com sua fração mássica.

No caso de materiais metálicos, no estado sólido, a analogia é feita utilizando-se as frações volumétricas presentes de cada fase. A propriedade final do material é determinada, portanto, pela contribuição de cada propriedade de cada fase presente [31-32].

Suas respectivas frações volumétricas ditam o quanto cada fase vai influenciar na propriedade em análise. Esta é determinada regra das misturas linear e pode ser observada na Equação 8:

$$P = P_1 V_{V_1} + P_2 V_{V_2} \dots P_n V_{V_n} \quad (8)$$

Onde P é a propriedade da mistura que se deseja calcular, $P_1 \dots P_n$ são os valores da propriedade de cada componente separadamente e $V_{V_1} \dots V_{V_n}$ são os valores da fração volumétrica de cada componente da mistura.

5. METODOLOGIA

No presente trabalho, o foco se encontra na utilização de simulação computacional e modelamento analítico para obtenção dos resultados. O modelo analítico utilizado para validação e comparação das simulações foi o de cinética formal. O código computacional utilizado foi desenvolvido pelo Núcleo de Modelamento Microestrutural, utilizando a linguagem de programação Fortran e sendo compilado pelo *Microsoft Visual Studio 2012*[®] com paralelização em Open MP. Para a visualização das microestruturas geradas utilizou-se o programa *Paraview 5.9.0*[®] e os gráficos com o auxílio do programa *Wolfram Mathematica 10*[®].

5.1. MODELO COMPUTACIONAL

Para esse trabalho foi utilizada uma matriz com 300^3 células em todas as simulações. Foi avaliado o comportamento microestrutural para 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 núcleos iniciais de fase sigma na matriz duplex. A matriz inicial duplex possui 80 núcleos de fase austenita e 70 núcleos de fase ferrita. As condições de contorno periódico foram adotadas exceto ao longo da direção x_1 . No fluxograma mostrado na Figura 7 é apresentado esquematicamente o algoritmo que foi utilizado.

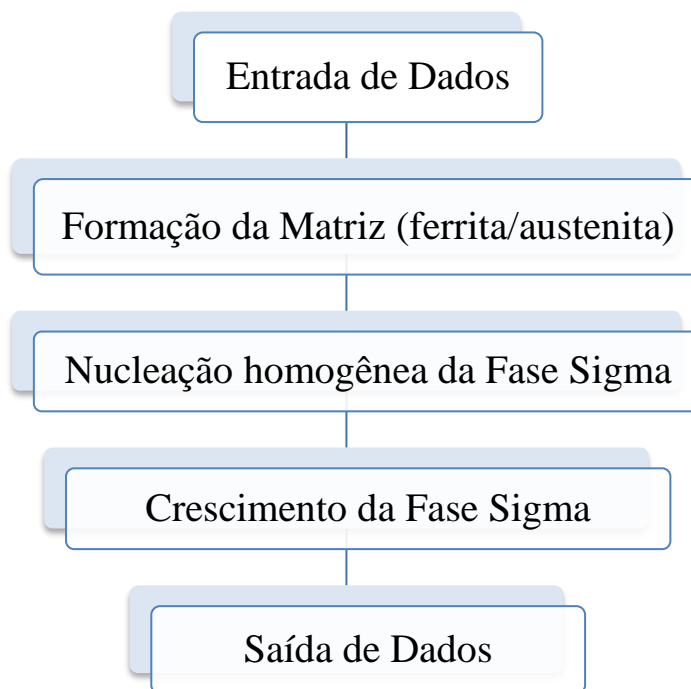


Figura 7: Fluxograma esquemático do algoritmo desenvolvido.

Fonte: Próprio Autor

A parte de entrada de dados corresponde a inserção no programa de todos os parâmetros necessários para a simulação, como: o tamanho da matriz, quantidade de núcleos iniciais de ferrita, austenita e sigma, tipo de nucleação (aleatória, homogênea), frações volumétricas para serem plotadas, valores das propriedades mecânicas a serem avaliadas.

A primeira simulação foi responsável por formar a matriz ferrita/austenita, onde posteriormente a fase sigma iria nuclear. Essa matriz foi alocada na memória do computador. A próxima etapa consistiu na nucleação e crescimento da fase sigma na matriz supracitada. A nucleação foi homogênea e aconteceu por saturação de sítios, utilizando o método do cone causal.

Para a nucleação e crescimento da fase sigma, a quantidade de núcleos foi variável, e o crescimento da fase ocorreu também de forma variável, para avaliar o efeito da quantidade de fase sigma para as variáveis em estudo.

Por fim, tem-se a geração dos dados que ocorreu na Saída de dados, que foram: tempo de reação, fração volumétrica transformada (V_V) e área por unidade de volume (S_V). Também se geram outros dados que são utilizados para a visualização das microestruturas e sua evolução.

5.1.1. Método do Cone Causal

Neste trabalho, considerou-se que a nucleação aconteceu por saturação de sítios. Isso significa que no instante de tempo $t = 0$ todos os núcleos aparecem na matriz. Logo após, a cada incremento de tempo, os núcleos crescem, até preencherem totalmente a matriz. Este crescimento é regido pelo método do Cone Causal, como citado anteriormente. Na figura 8, os pontos amarelos representam núcleos da nova fase, e os pontos azuis, partículas não transformadas. Na figura 9, é apresentada uma representação esquemática em três dimensões para o método do Cone Causal.

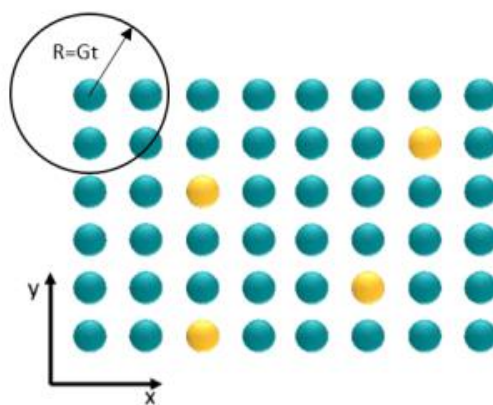


Figura 8: Exemplo de crescimento via Cone Causal

Fonte: [38]

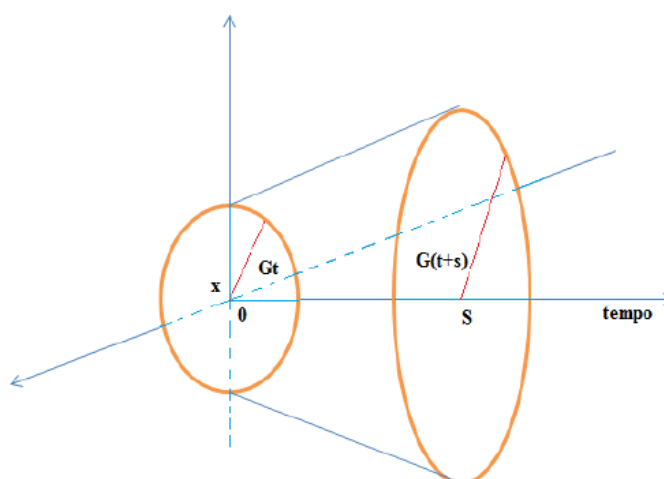


Figura 9: Representação em 3D do Cone Causal

Fonte: [38]

Esse método é definido como a região no espaço-tempo na qual pelo menos um evento de nucleação tem que ocorrer para cobrir o ponto x no tempo t [36]. Isto significa que, considerando que essa região seja uma esfera de raio R , com centro em um ponto x qualquer da matriz; esse ponto x será transformado se, e somente se, houver um núcleo dentro dessa esfera de raio R . A cada incremento de tempo, como a esfera é dependente do tempo, o raio da mesma aumenta, elevando também a probabilidade de que haja algum núcleo dentro dela, transformando assim, o ponto x .

Para que o método seja utilizado computacionalmente, as simulações avaliam, a cada iteração de tempo, todos os pontos da matriz, a fim de verificar quais deles serão transformados. Isso é possível graças ao cálculo da distância da esfera em relação aos núcleos dispersos na matriz. No caso da distância entre o núcleo e a esfera for menor do que o raio R , o núcleo está dentro da esfera e o ponto será transformado.

5.1.2. Condição de Contorno

Condições de fronteira periódicas (CFPs) ou condições de contorno são um grupo de condições de delimitação espacial que são escolhidas para aproximar um sistema demasiadamente grande (podendo ser considerado, portanto, infinito) usando uma pequena peça chamada célula unitária.

Como neste trabalho a matriz possui um tamanho limitado, faz-se necessária a utilização de condições de contorno.

Para cada situação apresentada na figura, o crescimento continua a acontecer em faces, arestas e vértices, ou seja, ao atingir uma face, um núcleo continua crescendo na face oposta (figura 10a). Ao atingir uma aresta, o crescimento continua nas arestas opostas (figura 10b). E quando um vértice é atingido, o crescimento continua em todos os outros vértices (figura 10c).

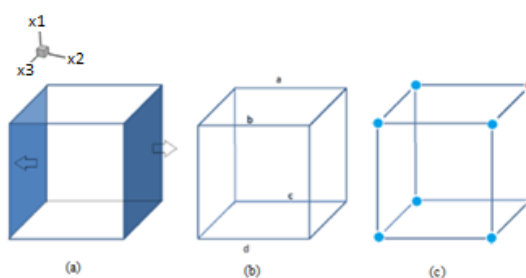


Figura 10: Representação esquemática das condições de contorno. (a) face, (b) aresta, (c) vértice.

Fonte: [39]

5.2 PREDIÇÃO DO LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO VIA REGRESSÃO LINEAR

Uma das formas de prever valores de propriedades dos materiais que se comportem de maneira linear, é através do ajuste de curvas, que foi tratado no tópico 4.4.

De posse dos dados de determinada propriedade do material em função da fração volumétrica de determinada fase, ou composição do mesmo, é possível encontrar uma equação da reta que melhor ajuste esses pontos e, a partir dessa equação da reta, encontrar os valores da propriedade para diferentes frações volumétricas ou diferentes composições.

No trabalho de POHL, STORZ e GLOGOWSKI [40] os autores compartilham a influência da precipitação de fase sigma no Limite de Resistência a Tração nos Aços Inoxidáveis Duplex.

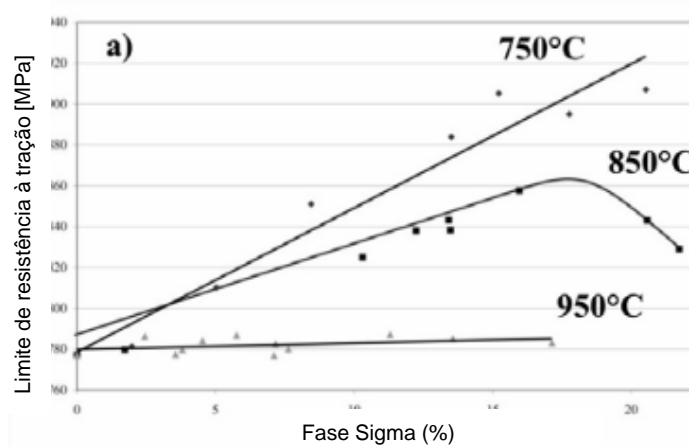


Figura 11: Efeitos da fase sigma no Limite de Resistência à Tração nos Aços Inoxidáveis Duplex

Fonte: [40]

Utilizando o Método dos Mínimos Quadrados a partir de um programa de captura de pontos, GetData Graph Digitizer, e ferramentas do Windows Excel, foi possível encontrar a equação que descreve os pontos da figura 11 e extrapolar os resultados para outras frações volumétricas de fase sigma no material a partir do resultado das simulações. Para isso, considerou-se o conjunto de dados para a temperatura de 750 °C, que exibiu o comportamento linear mais pronunciado e possuía mais similaridade com os dados encontrados via Regra Linear das Misturas.

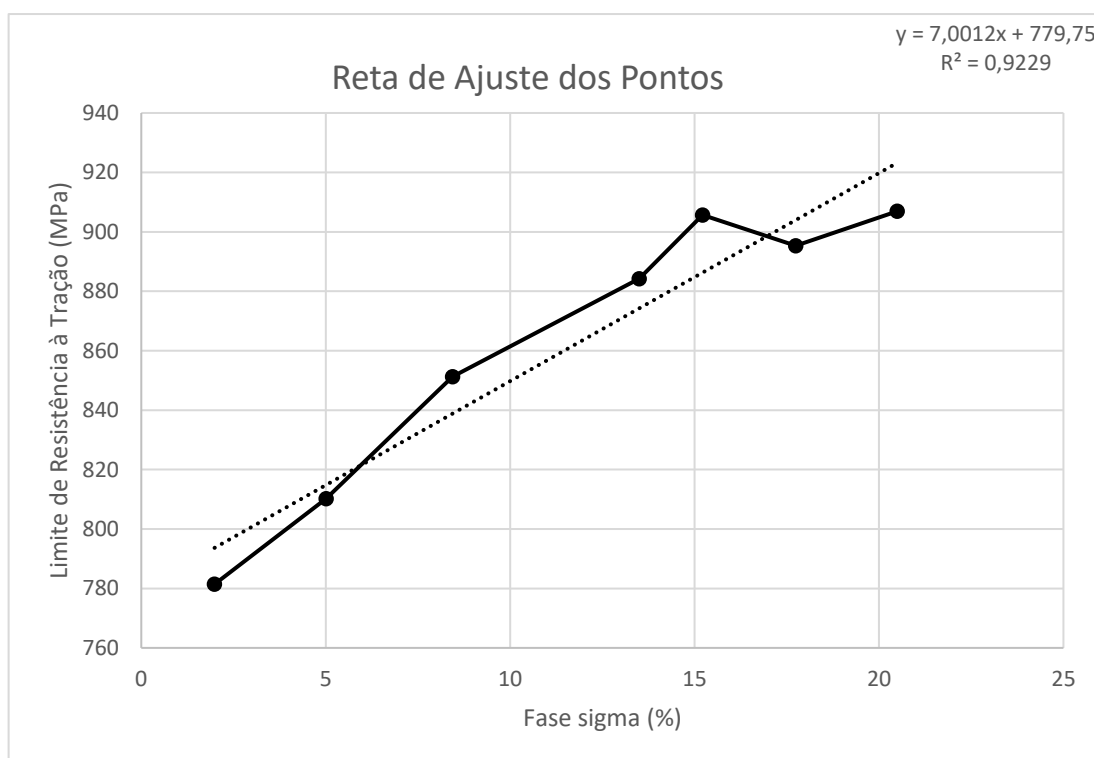


Figura 12: Reta ajustada a partir da figura 11

Fonte: Próprio Autor

Sendo assim, a equação da reta encontrada que descreve o comportamento do Limite de Resistência à Tração dos aços inoxidáveis duplex é dada aproximadamente por:

$$y = 7,0012x + 779,75 \quad (9)$$

Com essa equação, o Limite de Resistência à Tração pôde ser estimado utilizando os dados provenientes das simulações.

5.3 PREDIÇÃO DO LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO VIA REGRA DAS MISTURAS

A partir da equação (8), é possível fazer a extrapolação do conceito para as propriedades dos aços inoxidáveis. Considerando as três fases presentes na microestrutura dos aços duplex (ferrita, austenita e sigma) a equação (8) toma a forma da equação 10:

$$P_{D(t)} = P_a V_{v_a(t)} + P_\sigma V_{v_\sigma(t)} + P_f V_{v_f(t)} \quad (10)$$

Onde $P_{D(t)}$, P_a , P_σ , P_f são as propriedades do aço duplex, fase austenita, sigma e ferrita, respectivamente.

A partir dos dados encontrados para cada fase em dados da literatura [28] para o aço inoxidável duplex SAE 2205, foi possível predizer o limite de resistência a tração para esse aço.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do código computacional foi possível simular o comportamento da fase sigma. Foram analisados os comportamentos microestruturais e dados estereológicos para 500, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 núcleos iniciais de fase sigma na matrix duplex. As simulações avançaram, a título didático, até 100% de preenchimento da fase sigma dentro da matriz ferrítica. Os resultados da cinética de desenvolvimento das fases foram comparados com a teoria de cinética formal para validação do modelo.

6.1 DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL

A princípio, a microestrutura duplex foi gerada, como mostrado na figura 13. Tem-se a matriz duplex inicial, onde as posteriores simulações foram feitas. A fase ferrita é representada em preto, nessa matriz inicial e a fase austenita é representada pelos grãos em tons cinza claro. Nas matrizes seguintes a fase ferrita aparece em tons de cinza escuro.

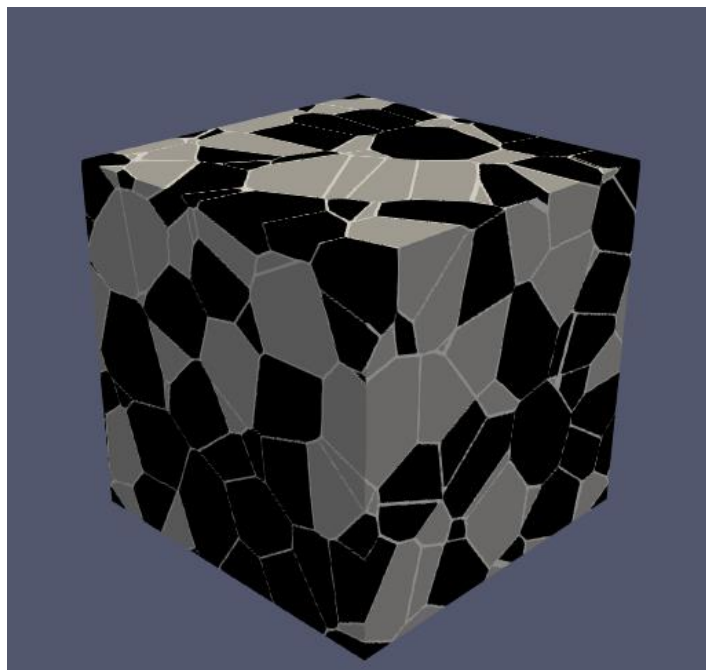
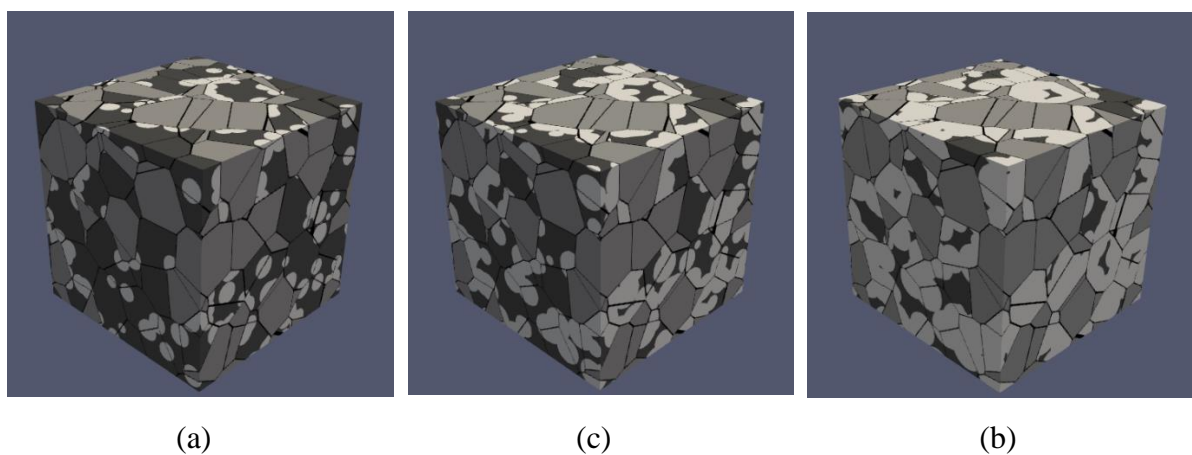


Figura 13 - Simulação inicial da matriz duplex.

Fonte: Próprio Autor

Nas figuras 14, 15, 16, 17, 18 e 19 estão representados os avanços microestruturais para 500, 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 núcleos iniciais de sigma. Percebeu-se a concentração de núcleos nos contornos de grão ferríticos conforme o número inicial dos mesmos aumentou. Para cada imagem (a), (b) e (c), as porcentagens de fração volumétrica transformada foram de aproximadamente 25% a 30%, 50% a 60% e 70% a 80% de transformação, respectivamente. A fase sigma, é representada nas figuras pela cor branca.



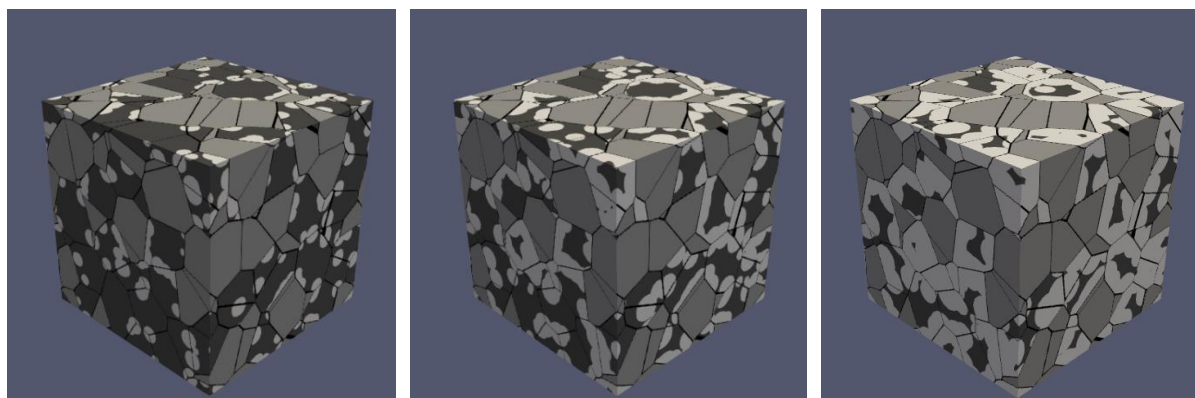
(a)

(c)

(b)

Figura 14: Simulação computacional para 500 núcleos

Fonte: Próprio Autor



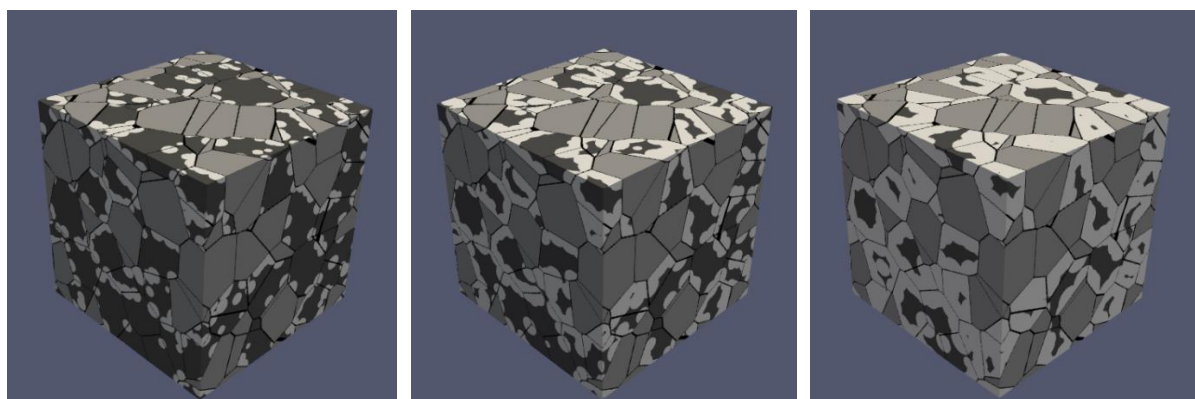
(a)

(c)

(b)

Figura 15: Simulação computacional para 1000 núcleos

Fonte: Próprio Autor



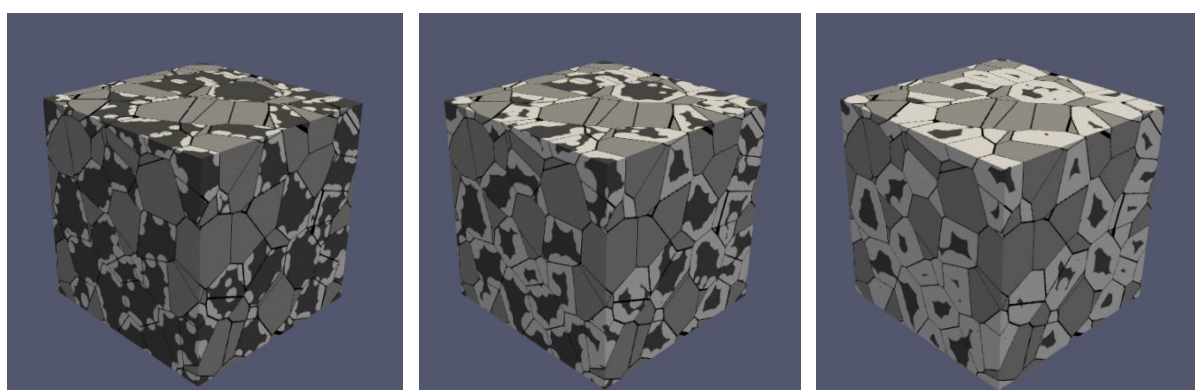
(a)

(c)

(b)

Figura 16: Simulação computacional para 2000 núcleos

Fonte: Próprio Autor



(a)

(c)

(b)

Figura 17: Simulação computacional para 3000 núcleos

Fonte: Próprio Autor

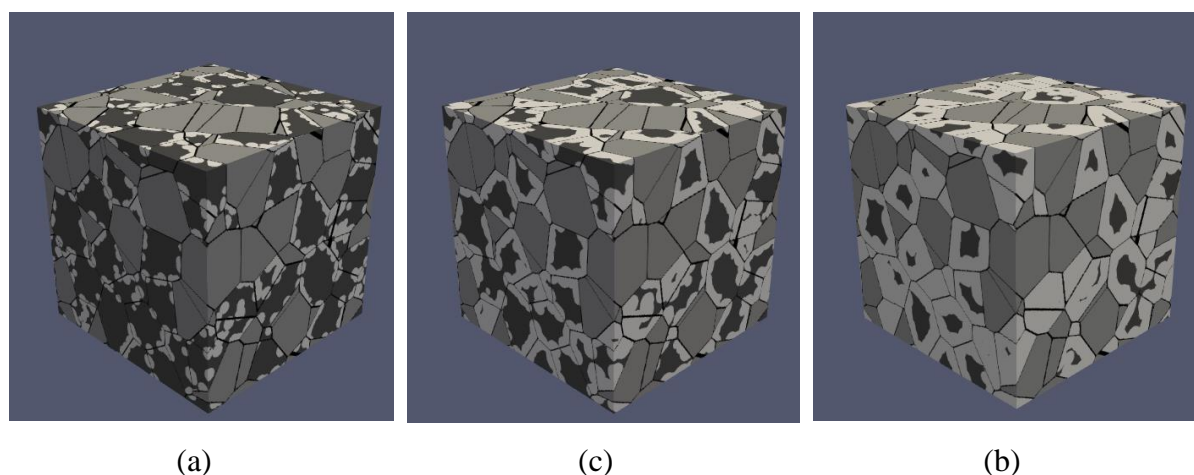


Figura 18: Simulação computacional para 4000 núcleos

Fonte: Próprio Autor

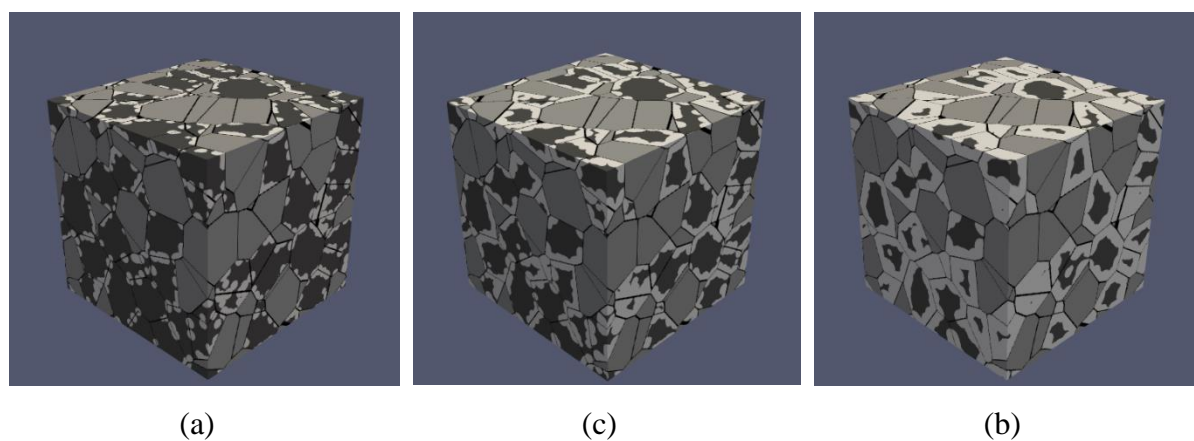


Figura 19: Simulação computacional para 5000 núcleos

Fonte: Próprio Autor

A nucleação e crescimento da fase sigma, foi programada para acontecer nos contornos de grão ferrita/ferrita e ferrita/austenita, como sugere a literatura [8,22]. Conforme o tempo avançou, seguindo o Método do Cone Causal, os sítios adjacentes às partículas transformadas, foram se transformando também, tornando-se partículas de fase sigma.

Na figura 20 é mostrada uma seção de corte da microestrutura tridimensional comparando-a com uma micrografia real [34] onde pode-se perceber boa semelhança entre a simulação e a micrografia real. Os contornos de grão com perfil reto encontrados via simulação podem estar relacionados a velocidade de crescimento, que foi considerada constante para todas as fases.

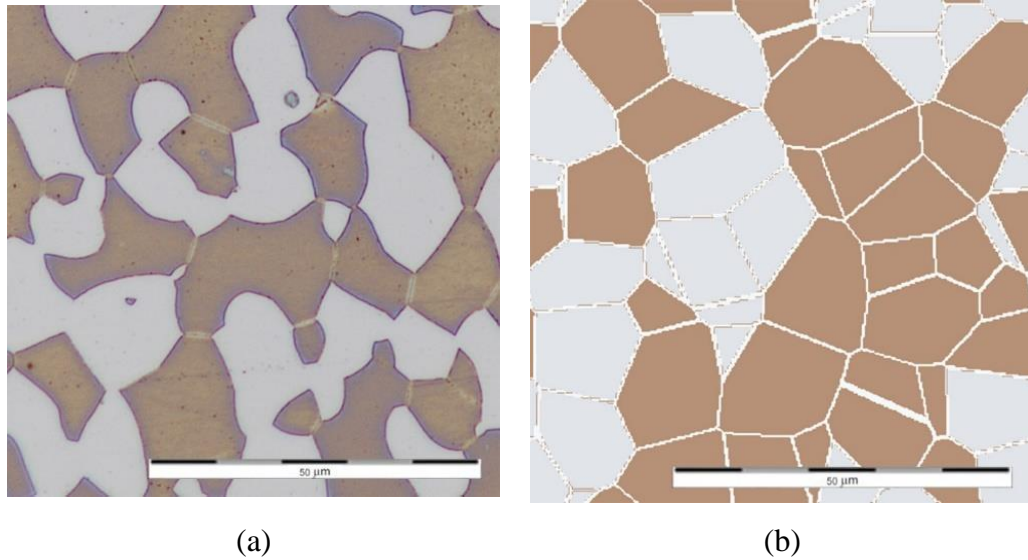


Figura 20: Comparação entre (a) micrografia real e (b) microestrutura simulada

Fonte: [34] / Próprio Autor

6.2. CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO

6.2.1 Fração Volumétrica

A partir da equação (5) consegue-se calcular a evolução da fração volumétrica da fase sigma. Como a formação da fase ocorreu a partir dos contornos da ferrita e considerando que a nucleação ocorreu somente consumindo ferrita, a fração volumétrica de sigma foi limitada pela fração inicial de ferrita ($V_{Vf\text{inicial}}$).

Assim, obtém-se a equação 11:

$$V_{V\sigma}(t) = (1 - \exp(-\pi N_V G^3 t^3)) * V_{Vf\text{inicial}} \quad (11)$$

No decorrer do tempo de aquecimento, a fração volumétrica de ferrita decai e é demonstrada pela equação 12:

$$V_{Vf}(t) = V_{Vf\text{inicial}} - V_{V\sigma}(t) \quad (12)$$

Os dados de cinética de transformação estão mostrados nas imagens a seguir. Na figura 21, tem-se representada a fração volumétrica versus tempo para 1000, 2000, 3000, 4000 e 5000 núcleos de fase sigma, respectivamente.

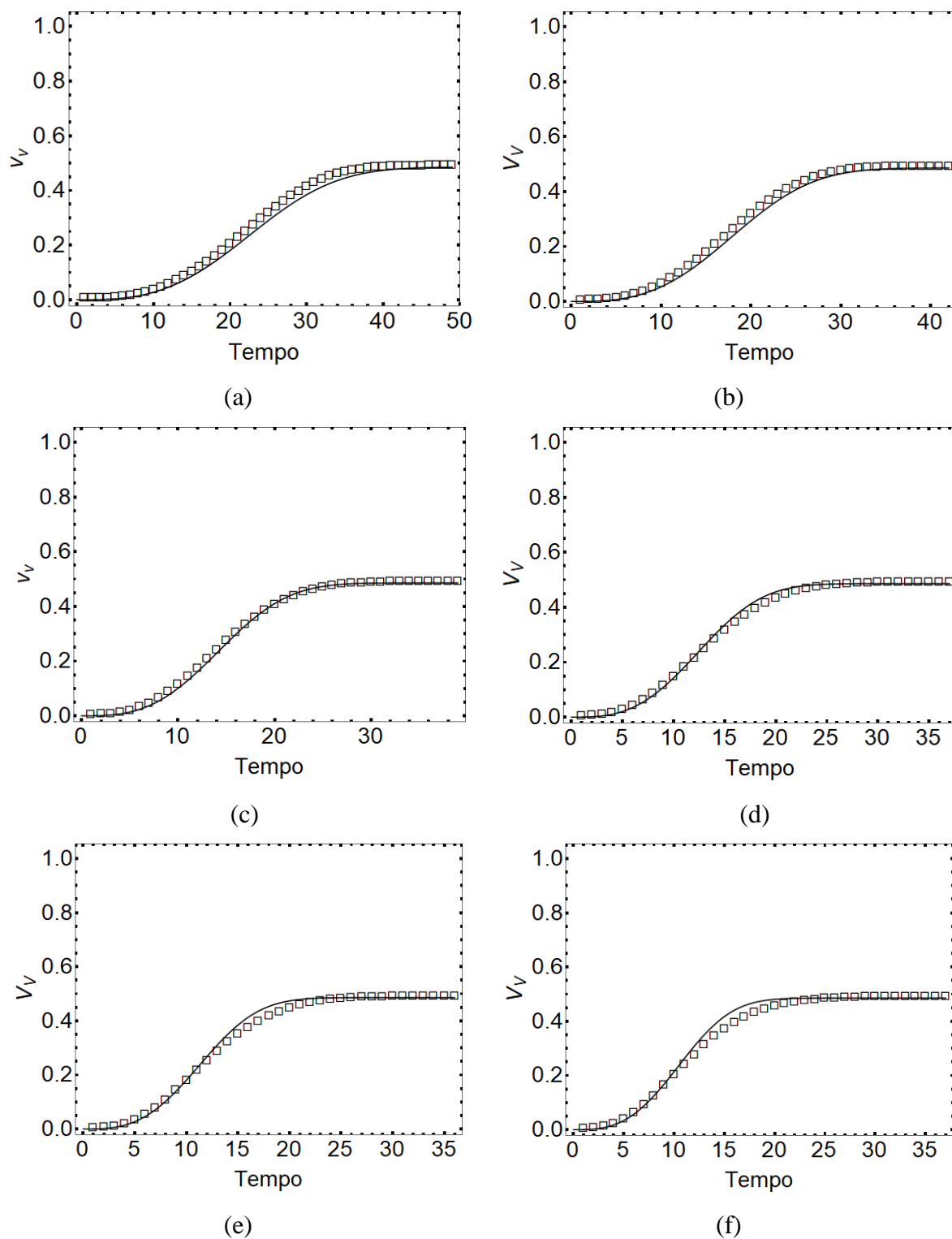


Figura 21: Gráfico da densidade média de volume versus tempo para (a) 1000 núcleos; (b) 1000 núcleos; (c) 2000 núcleos; (d) 3000 núcleos, (e) 4000 núcleos e (f) 5000 núcleos. A linha sólida representa os resultados analíticos. Os pontos representam os dados simulados.

Fonte: Próprio Autor

Através dos gráficos foi possível visualizar que, para uma densidade de núcleos muito baixa (500 núcleos), a curva analítica se afastou ligeiramente da curva simulada. Isso ocorreu porque a cinética de crescimento da fase sigma foi calculada em decorrência da somatória das transformações que ocorreram dentro de cada grão de ferrita. Em um cenário de poucos núcleos, haviam poucos núcleos de fase sigma por grão de ferrita, portanto, estatisticamente a quantidade de núcleos foi baixa para concordar com a teoria analítica.

As simulações com 1000 e 2000 núcleos foram as que tiveram mais congruência com o modelo analítico de JMAK.

A partir de 3000 núcleos, as curvas recomeçam a se afastar. Como a fase sigma está programada para nuclear e crescer somente nos contornos de grãos de ferrita/ferrita e ferrita/austenita, se a densidade de núcleos fosse muito alta, haveria um aglomerado de núcleos nessas regiões supracitadas. Dado que o modelo proposto por JMAK assume condições de nucleação aleatória, um grande número de núcleos nos contornos, deixa de ser uma condição aleatória para se tornar uma condição de grãos aglomerados, ferindo assim o modelo. Isso justifica o afastamento do modelo analítico para a simulação.

A fração volumétrica da fase sigma foi acompanhada durante a simulação, e sua comparação com a porcentagem de fase ferrita, para dados simulados e o modelo de cinética de JMAK estão demonstrados na figura 22, onde foi possível perceber a diminuição da fase ferrita enquanto a fase sigma aumentou, consumindo a área antes ocupada pela ferrita.

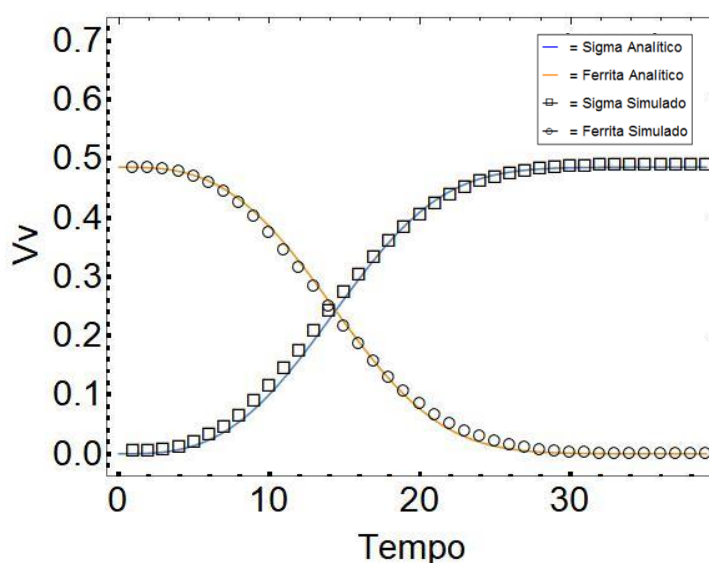


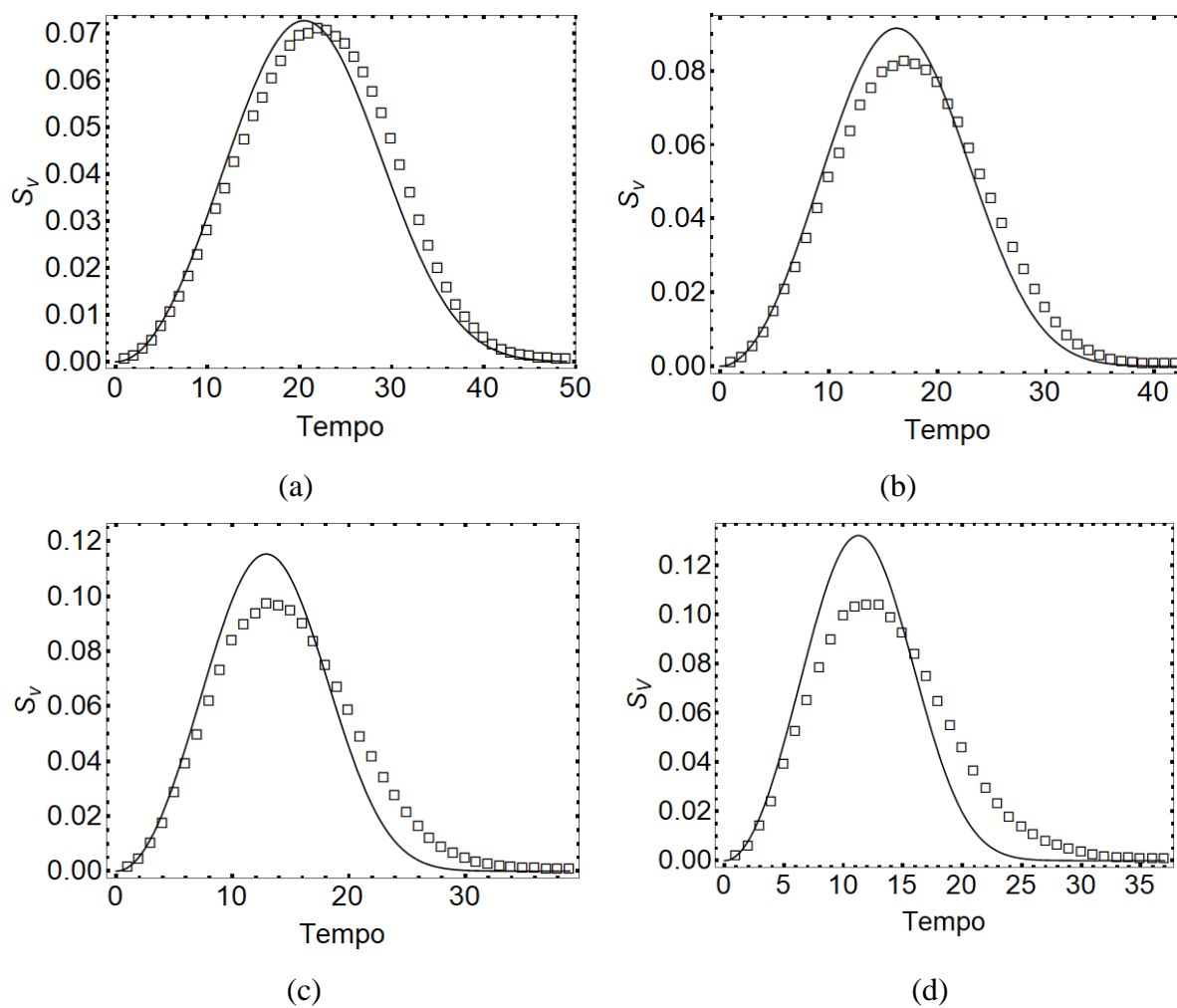
Figura 22: Comparação entre a evolução da fase sigma e a fase ferrita

Fonte: Próprio Autor

6.2.2 Área Superficial

Na figura 23 foi possível analisar a influência do número de núcleos de fase sigma na área superficial, S_V .

No caso da área superficial, similarmente à fração volumétrica, a curva analítica se afastou da curva simulada conforme o número de núcleos aumentou, como era esperado.



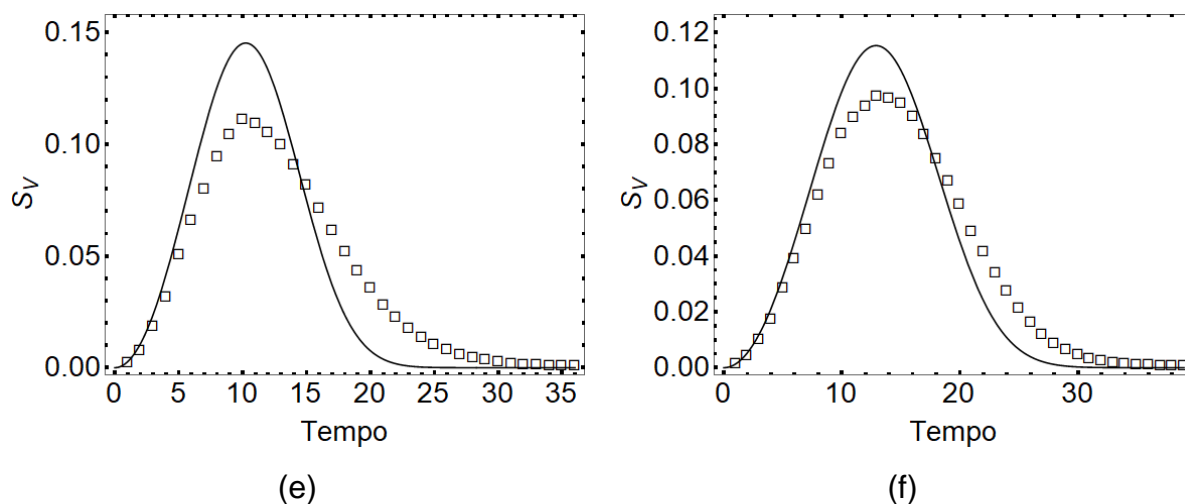


Figura 23: Gráfico da área superficial média versus tempo para (a) 500 núcleos; (b) 1000 núcleos; (c) 2000 núcleos; (d) 3000 núcleos, (e) 4000 núcleos e (f) 5000 núcleos. A linha sólida representa os resultados analíticos. Os pontos representam os dados simulados.

Fonte: Próprio Autor

6.3 LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO VIA REGRESSÃO LINEAR

Utilizando a equação (9), e os valores de fração volumétrica das simulações, foi possível obter o gráfico da evolução do Limite de Resistência à Tração considerando um ajuste a partir de dados reais.

Na figura 24 estes dados podem ser visualizados:

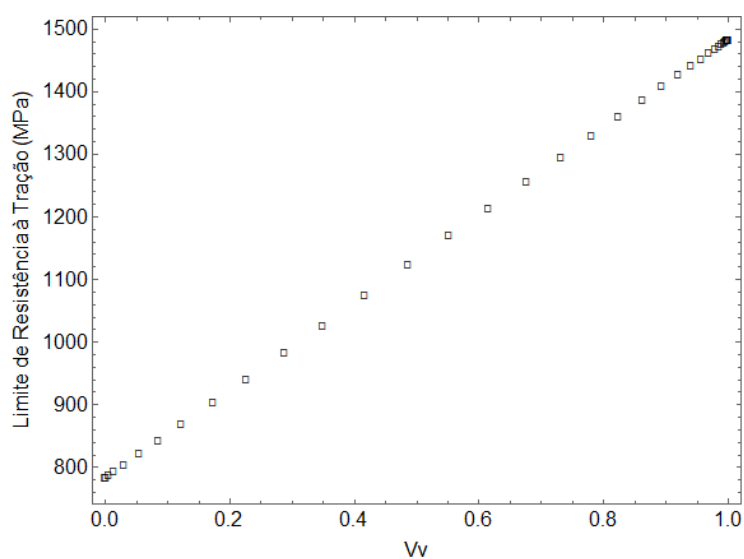


Figura 24: Limite de Resistência à Tração via Ajuste de Curva via mínimos quadrados

Fonte: Próprio Autor

6.4 LIMITE DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO VIA REGRA DAS MISTURAS

Utilizando as frações volumétricas de cada fase geradas durante as simulações, e utilizando a equação (10), foi possível fazer o uso da regra das misturas para predição das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex.

Segundo dados obtidos da literatura [28] foi possível encontrar valores para os limites de resistência à tração para cada fase do aço inoxidável duplex 2205, através da solução de um sistema linear de equações.

Os valores calculados com base nos dados de [28] e a lei das misturas são apresentados no quadro 4:

Quadro 4: Limite de resistência à tração para as fases constituintes do aço duplex 2205

Fonte: Próprio Autor

LRT (MPa)	Ferrita	Austenita	Sigma
	637	749	1129

De posse desses dados, e dos dados de fração volumétrica disponibilizados pela simulação, o desenvolvimento do limite de resistência à tração durante o crescimento da fase sigma na microestrutura pôde ser calculado.

Os resultados se encontram na figura 25:

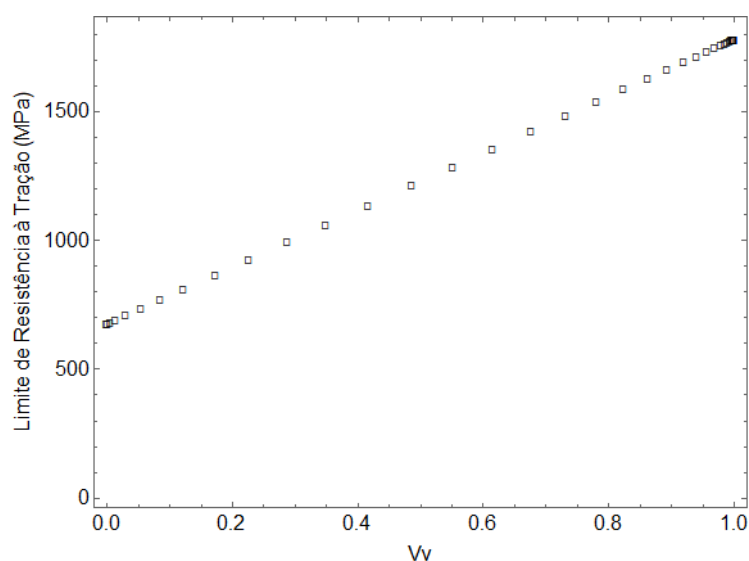


Figura 25: Limite de Resistência à Tração via Regra das Misturas

Fonte: Próprio Autor

Para o cálculo dos Limites de Resistência à tração, foram utilizados os valores encontrados na simulação com 2000 núcleos iniciais de fase sigma. Quaisquer simulações poderiam ter sido utilizadas. A escolha pela simulação com 2000 núcleos ocorreu pela proximidade dessa simulação com o modelo analítico.

7 CONCLUSÕES

- Através do presente trabalho, foi possível observar que o objetivo proposto foi alcançado, sendo possível simular e analisar a nucleação e crescimento da fase sigma, bem como atestou-se a boa correlação da regra das misturas com os dados analíticos;
- A partir da boa correlação entre os dados simulados e analíticos, demonstrou-se que o uso de programas de simulação computacional podem ser bons meios para modelar situações de nucleação e crescimento de grãos;
- Pôde-se verificar que, como previsto, o aumento no número de núcleos afastou a curva de Fração Volumétrica simulada da curva analítica, o que comprovou que, conforme o número de núcleos aumentou, o modelo perdeu a característica de nucleação aleatória que é premissa do modelo analítico de JMAK;
- O objetivo de nuclear a fase sigma nos contornos de ferrita e austenita, e fazê-la crescer somente para dentro da fase ferrita foi alcançado, e as simulações foram executadas até 100% do preenchimento da matriz ferrítica para título didático;
- O número ideal de núcleos de fase sigma para a simulação estar em maior concordância com o modelo proposto por JMAK encontrado foi entre 1000 e 2000 núcleos. Para valores abaixo ou acima desta faixa, o resultado simulado começou a se distanciar da teoria de cinética formal. Isso se deve a perda da característica de aleatoriedade dos núcleos na matriz, para um número grande de núcleos, e à baixa densidade de núcleos por grão de ferrita, para um número baixo de núcleos.

- As microestruturas em duas dimensões foram comparadas com micrografias reais, e demonstraram grande similaridade morfológica. Como ainda existem parâmetros reais que não são contemplados pela simulação, como a influência de outras fases, temperatura, etc., conforme o programa for aperfeiçoado, espera-se que essa similaridade aumente;
- O Método do Cone Causal se mostrou um bom método para simulações de transformações de fase.
- A Lei das Misturas mostrou ser uma boa forma de avaliar o comportamento de propriedades dos materiais que se comportem de maneira linear. Para o caso da fase sigma em Aços Inoxidáveis Duplex, várias propriedades podem ser avaliadas. O desafio é encontrar o valor dessas propriedades para cada fase constituinte do material.
- O método de ajuste de curva, quando comparado a Lei das Misturas, apresentou uma ligeira diferença conforme a porcentagem de fase sigma aumentava na matriz. Isso pode acontecer devido ao fato que o ajuste foi feito com um número reduzido de pontos, e esses pontos serem também relacionados aos aços duplex em geral, e não especificamente ao aço 2205, como usado no cálculo para a Regra das Misturas;
- O uso de simulações computacionais se mostrou uma ferramenta promissora na análise e resolução de problemas reais, a partir de ferramentas acessíveis e métodos simples, que podem trazer economia de tempo, recursos financeiros e humanos para o futuro da engenharia.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar simulações utilizando outros modelos de contorno, como as Equações de Rios e Villa para crescimento em espaço confinado;
- Avaliar se o aumento elevado no número de núcleos pode ser modelado de maneira eficaz considerando-os como clusters de fase sigma na matriz austenítica;
- Ajustar parâmetros como velocidade de transformação e temperatura para melhorar a precisão do programa;
- Estrapolar a análise da Regra Linear das Misturas para outras propriedades mecânicas, comparando os dados simulados com dados experimentais;
- Avaliar a nucleação e crescimento de outras fases, como a fase chi, no aço.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W.A. JOHNSON, R.F. MEHL, “Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth”, *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol 135, pp 416–441, 1939.
- [2] M. AVRAMI, “Kinetics of Phase Change. I General Theory”, *J. Chem. Phys.* vol 1103, 1939.
- [3] M. AVRAMI, “Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei”, *J. Chem. Phys.* vol 212 (8), 1940.
- [4] M. AVRAMI, “Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III”, *J. Chem. Phys.* vol 177 (9), 1941.
- [5] A.N. KOLMOGOROV, “On the Statistical Theory of Metal Crystallization”, *Isvetiia Acad. Nauk. SSSR-Seriia Mat*, vol 1, pp. 335–359, 1937.
- [6] N.L. ISERN, H.L. LUQUE, I.L. JIMÉNEZ, M.V. BIEZMA. “Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels”. *Materials Characterization.*; vol 112, pp. 20-29, 2016.
- [7] K. M. ADHE, V. KAIN, K. MADANGOPAL, H. S. GADIYAR. “Influence of sigma-phase formation on the localized corrosion behavior of a duplex stainless steel”. *Journal of Materials Engineering and Performance*; vol 5: pp. 500-506, 1996.
- [8] G. S. FONSECA, ET AL. “Sigma Phase in Superduplex Stainless Steel: Formation, Kinetics and Microstructural Path”. *Materials Research.*; vol 20(1), pp. 249–255, 2017.
- [9] R.A. LULA, “Stainless Steel”. American Society for Metals, 1986.
- [10] K.H. LO, C.H. SHEK, J.K.L. LAI. “Recent developments in stainless steels”. *Materials Science and Engineering*, pp. 39–104, 2009.
- [11] J. BEDDOES, J.G. PARR, “Introduction to Stainless Steels”, 3rd edition, *ASM International, Materials Park, OH, USA*, 1999.

- [12] A. MALIK, J. ODQVIST, L. HO" GLUND, S. HERTZMAN, J. A. GREN. "Phase-Field Modeling of Sigma-Phase Precipitation in 25Cr7Ni4Mo Duplex Stainless Steel". *Metallurgical And Materials Transactions A*, vol 48A, 2017.
- [13] G.S FONSECA., P.S.N MENDES, A.C.M SILVA, "Sigma Phase: Nucleation and Growth", *Metals (Basel)*, vol 9(1), 2019.
- [14] M SENATORE, L. FINZETTO, E PEREA. "Estudo Comparativo entre os Aços Inoxidáveis Dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L". *Revista de Minas, Ouro Preto*, vol 60.
- [15] J. P LOUREIRO, "Caracterização do Aço Inoxidável Duplex S31803 pela técnica não destrutiva de correntes parasitas pulsada". *TCC, UFRJ*, 2010
- [16] H.D. SOLOMON, T.M. DEVINE JR. "Duplex stainless steels: a tale of two phases. In: Proceedings of the Conference Duplex Stainless Steels", Ohio, *ASM*, pp. 693-756, 1982.
- [17] J.O. NILSSON, G. CHAI, "The physical metallurgy of duplex stainless steels". *Sandviken: Sandvik Materials Technology, R&D Centre*; 1997.
- [18] J CHARLES, P CHEMELLE, "The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends". *World Iron & Steel.*; vol 1, pp. 46-57, 2012.
- [19] H SIEURIN, R SANDSTRÖM. "Sigma phase in duplex stainless steel 2205". *Materials Science and Engineering.*; vol 444A(1-2), pp.271-276, 2007.
- [20] E.M Esteves., "Simulação computacional de medidas estereológicas em estruturas de metal duro (WC-Co)", *Tese, Universidade Federal do Rio Grande do Norte*, 2011.
- [21] C. P. S. GIRALDO, "Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex". 2001. *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*, 2001.
- [22] R ROMANA, "Cinética De Formação De Fase Sigma Entre 700°C E 900°C No Aço Inoxidável Superdúplex Uns S32750 (Saf 2507)". 2009. *Centro Universitário da FEI*, 2009.
- [23] R. T. DEHOFF, "Annealing Processes - Recovery, Recrystallization and Grain Growth": Proceedings of the 7. In: *Risø International Symposium on Metallurgy and Materials Science*, Risø, 1986.
- [24] E. VILLA AND P. R. RIOS, "On modelling recrystallization processes with random growth velocities of the grains in materials science," no. 1937, pp. 149–162, 2012.
- [25] D. AQUILANO, V. CAPASSO, A. MICHELETTI, S. PATTI, L. PIZZOCCHERO, AND M. RUBBO, "A birth and growth model for kinetic-driven crystallization

- processes , Part I : Modeling,” vol. 10, pp. 71–92, 2009.
- [26] M. FANFONI AND M. TOMELLINI, “Film growth viewed as stochastic dot processes,” *J. Phys. Condens. MATTER*, vol. 571, pp. R571–R605, 2005.
- [27] T. OHMURA, K. TSUZAKI, K. SAWADA, K. KIMURA, *Journal of Materials Research*, vol 21, pp. 1229.,2006.
- [28] M. A. MARTINS,G. L. FARIA, T. R. OLIVEIRA. “Influência de diferentes tratamentos térmicos de Recozimento nas frações de fases e nas propriedades Mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S31803”. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração.*; vol 15, pp. 458-464, 2018.
- [29] S. R. DE FREITAS, “Métodos Numéricos”. pp.119-122, 2000. Disponível em: <https://docplayer.com.br/22715662-Prof-sergio-roberto-de-freitas.html>
- [30] J.A.H. WAISBERG, “Elaboração de regra da mistura para estimativa de viscosidade dinâmica de mistura binaria homogênea líquida”, *Dissertação, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*, 2016.
- [31] E. M. BORTOLETO. “Modelamento numérico-computacional das transformações de fase nos tratamentos térmicos de aços”. *Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*, 2010.
- [32] B. FENG, ET AL. “On the rule of mixtures for bimetal composites”. *Materials Science & Engineering A*; vol 704, 173-180, 2017.
- [33] N. LOPEZ, M. CID, M. PUIGGALI. “Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels”. *Corrosion Science*; vol 41, pp. 1615-1631, 1999.
- [34] F. DE S. P. MACHADO, “Caracterização da Cinética da Fase Sigma no Aço Inoxidável Duplex 2205”, *TCC, Universidade Federal Fluminense*, 2014.
- [35] E. VILLA AND P. R. RIOS, “On volume and surface densities of dynamical germ-grain models with ellipsoidal growth: a rigorous approach with applications to Materials Science”, pp. 6-7, 2019.
- [36] P. R. RIOS AND E. VILLA, “Transformation kinetics for inhomogeneous nucleation”, *Acta Materialia*, pp. 1199–1208, 2009.
- [37] W. D. CALLISTER Jr., D.G. Rethwisch. “Ciência e Engenharia dos Materiais – Uma Introdução”. *Sétima Edição*, pp. 108, 2007.
- [38] T.C.S. RIBEIRO. “Simulação Computacioanl da Microestrutura das Transformações por Nucleação e Crescimento.” *Tese de Doutorado*, UFF-Volta Redonda, 2011.

- [39] G. D. FONSECA. “Comparação do Modelo Analítico com a Simulação Computacional da Nucleação nos Contornos de Grão”. *Dissertação de Mestrado*. pp. 45, 2016.
- [40] M. POHL, O. STORZ, T. GLOGOWSKI. “Effect of Sigma-Phase Morphology on the Properties of Duplex Stainless Steels”. *Microscopy and Microanalysis*, vol 11, n. S02, pp. 230– 231, 2005.