



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**PEDRO CHAVES VIEIRA**

**AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE FASE SIGMA EM AÇO**  
**INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2205**

**FORTALEZA**

**2019**

PEDRO CHAVES VIEIRA

AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE FASE SIGMA EM AÇO  
INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2205

Monografia apresentada ao Curso Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

V717a Vieira, Pedro Chaves.  
Avaliação da cinética de precipitação de fase sigma em aço inoxidável duplex SAF 2205 / Pedro Chaves Vieira. – 2019.  
46 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia Metalúrgica, Fortaleza, 2019.  
Orientação: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

1. Aço Inoxidável Duplex. 2. Precipitação de Fase Sigma. 3. Cinética de formação. I. Título.

CDD 669

---

PEDRO CHAVES VIEIRA

AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE FASE SIGMA EM AÇO  
INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2205

Monografia apresentada ao Curso Engenharia Metalúrgica e de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva.

Aprovada em: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Eng. Roberto Abreu Alencar  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

A minha mãe, Márcia, que proporcionou durante todo esse tempo condições para que todos os capítulos da minha vida dessem certo.

Ao meu pai, Prof. Ms. Pedro Paulo Monteiro Vieira, que acreditou em minha capacidade e me incentivou, tornando essa caminhada possível.

A minha irmã e ao meu sobrinho, Prof. Dra. Márcia Paula e Levi, que me ensinaram bastante durante minha vida.

A minha melhor amiga e companheira, Rafaela Sobral, que possui uma paciência incrível e que me estimula a crescer em qualquer área da minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcelo José, que por diversos meios me estimulou durante o curso.

Ao Eng. Luis Flávio, que por muitas vezes ajudou, orientou, emprestou ferramentas e deu conselhos ao longo do curso.

Ao Eng. Roberto Abreu, que é um grande amigo, companheiro de estudos e que orientou durante todo esse trabalho.

Aos amigos de curso, Beatriz Fonteles (maior perda da metal), Davir Marques, Carlos Viana, Andrey Sindeaux, Marister Mendonça, Isaac Nogueira, Darley Lima (parceiro de sala), que são meus pilares, onde conseguimos varias conquistas e que me ajudaram a levantar em diversas ocasiões.

Aos meus irmãos de curso, Renan Gurgel, Carlos Magno, Montezuma e Dinamon, que estavam comigo em todas as ocasiões e que podem contar comigo em qualquer situação.

Agradecer a Deus, que durante muito tempo tivemos nossas diferenças, mas que me deu forças nas horas mais difíceis de minha vida e sou eternamente grato a isso.

## RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex, são aços de alta liga que possuem elevado teor de Cr-Ni-Mo. Tem como característica ótima resistência à corrosão e resistência mecânica superior aos aços inoxidáveis austeníticos. Possuem matriz ferrítica supersaturada de Cr e Mo, e quando expostos a temperaturas elevadas podem formar fases intermetálicas capazes de comprometer as suas propriedades mecânicas e físico-química, comprometendo o desempenho do material em sua aplicação. O presente estudo tem como objetivo avaliar a ocorrência de precipitação de fase intermetálica sigma que é rica em Cr e Mo no aço SAF 2205 nas temperaturas de 650, 750 e 900°C em diversos tempos até 10 horas. A formação dessa fase pode acarretar o empobrecimento de Cr e Mo na matriz ferrítica e comprometer a resistência à corrosão do material. Fazendo a análise de precipitação e crescimento da fase sigma e verificando se a cinética de formação desta fase segue a equação proposta por Johnson-Mehl-Avrami (JMA).

**Palavras-chave:** Aço Inoxidável Duplex. Precipitação de Fase Sigma. Cinética de formação.

## ABSTRACT

Duplex stainless steels are high alloy steels which have high Cr-Ni-Mo content. their characteristics are excellent corrosion resistance and superior mechanical resistance to austenitic stainless steels. They have a supersaturated Ferritic matrix of Cr and Mo, and when exposed to high temperatures can form intermetallic phases capable of compromising their mechanical and physico-chemical properties, hindering the performance of the material in their application. The present study aims to evaluate the occurrence of precipitation of intermetallic sigma phase that is rich in Cr and Mo in SAF 2205 steel at temperatures of 650, 750 and 900 ° C several times up to 10 hours. The formation of this phase can lead to the impoverishment of Cr and Mo in the ferritic matrix and compromise the corrosion resistance of the material. Performing the analysis of precipitation and of growth of the sigma phase and verifying if the formation of the kinetics phase follow the equation proposed by Johnson-Mehl-Avrami (JMA).

**Keywords:** Stainless Steel Duplex. Sigma Phase Precipitation. Kinetics of formation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Microestrutura de um aço inoxidável duplex.....	15
Figura 2 –	Influência do Ni na estrutura do aço inoxidável .....	21
Figura 3 –	Efeitos dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica ....	23
Figura 4 –	Movimento dos átomos através das lacunas .....	25
Figura 5 –	Movimentação dos átomos por intertícios .....	25
Figura 6 –	Interface Coerente.....	26
Figura 7 –	Interface Semicoerente.....	26
Figura 8 –	Interface Incoerente.....	26
Figura 9 –	Efeito de elementos de liga na formação de fase Sigma.....	28
Figura 10 –	Diagrama de quantificação de fases para o aço duplex 2205. ....	34
Figura 11 –	Variação do teor de fase sigma com a temperatura para o aço duplex 2205. .....	36
Figura 12 –	Amostra como recebido atacada com behara (CR).....	37
Figura 13 –	Fração de novas fases em função do tempo.....	37
Figura 14 –	Amostra exposta a 650°C por 10 horas.....	38
Figura 15 –	% de precipitação Sigma a 650°C.....	39
Figura 16 –	Amostra exposta a 750°C por 10 horas.....	40
Figura 17 –	% de precipitação Sigma a 750°C.....	40
Figura 18 –	Amostra exposta a 900°C por 10 horas.....	41
Figura 19 –	% de precipitação Sigma a 900°C.....	41
Figura 20 –	Gráfico de JMA para precipitação de Sigma em função do tempo .....	42
Figura 21 –	Digrama TTP experimental.....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composição química (%em massa) do aço SAF 2205 em estudo.....	30
Tabela 2 –	Identificação das amostras .....	31
Tabela 3 –	Composição química (% em massa) do handbook .....	33
Tabela 4 –	Teores das fases em função da temperatura para o aço duplex 2205 .....	35

## **LISTA DE QUADRO**

Quadro 1 –	Aplicações práticas do AID na indústria.....	17
Quadro 2 –	Elementos estabilizadores de ferrita/austenita .....	22

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AIA</b>	<b>Aços Inoxidáveis Austeníticos</b>
<b>AID</b>	<b>Aços Inoxidáveis Duplex</b>
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>C</b>	<b>Carbono</b>
<b>CCC</b>	<b>Cúbica de Corpo Centrado</b>
<b>CFC</b>	<b>Cúbica de Face Centrada</b>
<b>Cr</b>	<b>Cromo</b>
<b>Cu</b>	<b>Cobre</b>
<b>JMA</b>	<b>Johnson-Mehl-Avrami</b>
<b>LACAM</b>	<b>Labatório de Caracterização de Materiais</b>
<b>Mn</b>	<b>Manganês</b>
<b>Mo</b>	<b>Molibdênio</b>
<b>N</b>	<b>Nitrogênio</b>
<b>Ni</b>	<b>Níquel</b>
<b>O</b>	<b>Oxigênio</b>
<b>P</b>	<b>Fosforo</b>
<b>S</b>	<b>Enxofre</b>
<b>ZTA</b>	<b>Zona Termicamente Afetada</b>
<b><math>\alpha</math></b>	<b>Ferrita</b>
<b><math>\gamma</math></b>	<b>Austenita</b>
<b><math>\sigma</math></b>	<b>Sigma</b>

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>HISTÓRICO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX</b> .....	<b>14</b>
<b>4</b>	<b>AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX</b> .....	<b>18</b>
<b>5</b>	<b>ELEMENTOS DE LIGA</b> .....	<b>19</b>
<b>6</b>	<b>MECANISMOS DE PRECIPITAÇÃO</b> .....	<b>24</b>
<b>6.1</b>	<b>Difusão</b> .....	<b>24</b>
<b>6.2</b>	<b>Fenômenos de interface</b> .....	<b>25</b>
<b>6.3</b>	<b>Processo Eutetóide</b> .....	<b>27</b>
<b>6.4</b>	<b>Fase Sigma</b> .....	<b>27</b>
<b>6.5</b>	<b>AVRAMI</b> .....	<b>29</b>
<b>7</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
<b>7.1</b>	<b>Estudo Thermocalc®</b> .....	<b>30</b>
<b>7.2</b>	<b>Material</b> .....	<b>30</b>
<b>7.3</b>	<b>Composição Química</b> .....	<b>30</b>
<b>7.4</b>	<b>Tratamento de Envelhecimento</b> .....	<b>31</b>
<b>7.5</b>	<b>Preparação dos Corpos de Prova</b> .....	<b>31</b>
<b>7.6</b>	<b>Microscopia Ótica (MO)</b> .....	<b>32</b>
<b>8</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>33</b>
<b>8.1</b>	<b>Composição Química Inicial</b> .....	<b>33</b>
<b>8.2</b>	<b>Análise Thermocalc®</b> .....	<b>33</b>
<b>8.3</b>	<b>Caracterização do Material</b> .....	<b>36</b>
<b>9</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>44</b>
	<b>REFERÊNCIA</b> .....	<b>45</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da humanidade, o homem sempre buscou utilizar materiais na natureza de modo a atender suas necessidades. A partir da descoberta do aço, houve a necessidade de desenvolver estudos sobre suas características mais específicas, pois suas aplicações começaram a ser mais abrangentes, assim, foi necessário desenvolver novas ligas para atender determinadas aplicações. Com o desenvolvimento das ligas metálicas, o aço passou a ser aplicado em diversas áreas.

Dentro desse universo vasto de ligas metálicas existem ligas denominadas Aços-Inoxidáveis. Os aços inoxidáveis são ligas que possuem em sua composição pelo menos 10,5% de cromo, no máximo 30% de níquel (Núcleo Inox), além de outros elementos como, molibdênio, titânio e nióbio que podem ser acrescentados a sua estrutura a fim de se obter determinadas características no material. Essa liga possui como principal característica alta resistência à corrosão e resistência mecânica, sendo muito utilizada em eletrodomésticos, automóveis, construção civil, indústria alimentícia, indústria de produtos químicos, papel e celulose, petrolífera, etc.

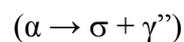
Os aços-inoxidáveis podem ser classificados também pela sua microestrutura e a presença de uma ou mais fases afetam diretamente sua propriedade físico-química. Dentro das classes dessa liga temos então os Aços Inoxidáveis Duplex (AID), que podem ter em sua composição ferro (Fe), cromo (Cr), níquel (Ni), molibdênio (Mo), nitrogênio (N), carbono (C), entre outros, e na sua microestrutura a presença de duas fases, sendo elas Ferrita e Austenita (proporção aproximada de 1:1). A formação de uma estrutura dupla de matriz ferrítica com ilhas de austenita faz com que essas ligas possuam elevada resistência mecânica, podendo ter seu limite de escoamento duas vezes maior que Aço-Inox Austenítico, e elevada resistência à corrosão.

Devido as várias aplicações do AID é preciso ter certo cuidado, já que a maioria de suas aplicações inclui submeter o material há elevadas temperaturas e pressões, sendo possível se obter condições necessárias para que ocorra difusão entre os átomos (tempo, temperatura e espaço), e desta forma, pode ocorrer mudanças na sua microestrutura original (Ferrita e Austenita) e ter formação de novas fases intermetálicas como a sigma, chi e nitretos (Cr<sub>2</sub>N), essas mudanças afetam diretamente as propriedades mecânicas e físico-químicas da liga, podendo não ser benéficas.

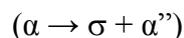
A fase intermetálica sigma, possui uma estrutura tetragonal composta de Fe-Cr-Mo, sua formação se inicia a partir 500°C e tem sua precipitação na interface Ferrita/Austenita. Por ser uma fase com elevada dureza, acaba por alterar a propriedade mecânica como também alterar sua resistência a corrosão devido ao empobrecimento de Cr na matriz ferrítica, podendo comprometer a utilização dos aços inox duplex em determinadas aplicações.

A fase denominada de sigma é uma microestrutura rica em Cr e Mo e pode ser formada através de três mecanismos distintos:

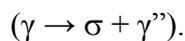
1. Decomposição Eutetóide da ferrita formando Sigma e Austenita secundária;



2. Decomposição da ferrita formando Sigma e Ferrita secundária;



3. Decomposição da Austenita formando Sigma e Austenita secundária;



Diante do exposto é importante fazer uma análise da cinética de formação da microestrutura sigma, já que é tão prejudicial aos aços. Sabendo que a formação dessa fase segue o modelo cinético desenvolvido por Johnson-Mehl-Avrami (JMA), esse modelo descreve que a cristalização depende do tempo e da temperatura. Fazendo essa análise, é possível entender a cinética de nucleação dessa fase já que a formação dela é tão relevante aos AID.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

O presente trabalho tem, como objetivo geral, analisar a cinética de formação da fase sigma no aço SAF 2205 em diferentes temperaturas.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Para se alcançar o objetivo geral, foram estabelecidos, como objetivos específicos:

- a) Comparar as microestruturas das ligas expostas ao tratamento de envelhecimento por meio de microscopia óptica;
- b) Identificar através das micrografias a nucleação e crescimento da fase sigma no material após o envelhecimento; e,
- c) Realizar o cálculo de cinética química para a precipitação da fase sigma através da equação JMA.

### 3 HISTÓRICO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

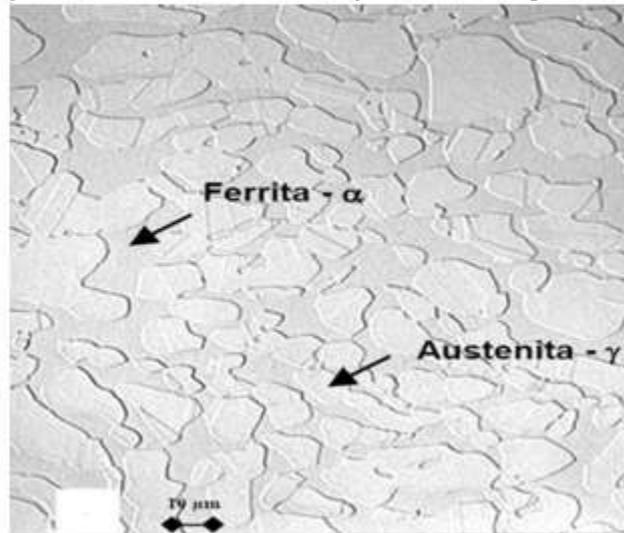
No decorrer da história da humanidade, a extração do minério de ferro e a sua transformação em aço tiveram um enorme desenvolvimento tecnológico, tanto de beneficiamento quanto de produção e aplicação, porém, até o início do século XX, os metalurgistas ainda passam pelo desafio de produzir ligas ferrosas suficientemente resistentes à corrosão (COSTA E SILVA, 2001).

Os aços ricos em cromo denominados Inoxidáveis foram descobertos por volta de 1900 em diversos países, sendo os três tipos básicos: Ferríticos, Austeníticos e Martensíticos. Apesar de possuir ótima resistência a corrosão e à oxidação, os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos apresentavam uma resistência mecânica em temperatura ambiente moderada quando comparados aos outros aços (PADILHA, 1988).

No ano de 1927, na França, foi noticiado pela primeira vez por dois cientistas, Bain e Griffiths, a existência de uma estrutura bifásica no sistema Fe-Cr-Ni, que possuía parcelas análogas de Ferrita e Austenita. Na Suécia, por volta de 1930, os aços denominados Aço Inoxidáveis Duplex (AID) começaram a ser oficialmente utilizados na indústria celulósica com o intuito de diminuir problemas de corrosão intergranular. Esta corrosão ocorria com frequência nos Aços Inoxidáveis Austeníticos (AIA) que possuíam elevados teores de carbono. Nos EUA, no mesmo ano, eram desenvolvidos vários estudos sobre o efeito das frações volumétricas crescentes de ferrita nas propriedades dos AIA cuja a principal constatação foi o aumento significativo da tensão de escoamento (PARDAL, 2009).

Houve um crescente interesse pelo estudo dos aços inoxidáveis duplex, ligas que são caracterizadas por possuírem uma matriz composta de ferrita de estrutura Cúbica de Corpo Centrado (CCC) e austenita de estrutura Cúbica de Face Centrada (CFC), com proporção semelhantes, como mostrado na Figura 1 (MIDORE, 2011).

Figura 1 – Microestrutura de um aço inoxidável duplex.



Fonte: Midore, 2011.

Com o avanço desses estudos, foi desenvolvida uma combinação interessante de propriedades, tais como: limite de escoamento cerca de o dobro do limite dos inoxidáveis austeníticos e ferríticos mais comuns, maior plasticidade que a dos inoxidáveis martensíticos e que a dos inoxidáveis endurecíveis por precipitação, excelente resistência à corrosão intergranular, resistência à corrosão localizada (*pitting corrosion*) e resistência à corrosão sob tensão (PADILHA, 1988).

Ao fim da segunda guerra mundial, os AID foram empregados em diversos campos da indústria, como: tubos de trocadores de calor, vasos de pressão e outros. A dificuldade na utilização desses aços era o conhecimento limitado, um exemplo era a soldabilidade do material que ao aplicar o aquecimento localizado no metal base causava redução de sua tenacidade na Zona Termicamente Afetada (ZTA) da junta soldada, em decorrência do excesso de ferrita. Possuindo também como consequência a sua tendência à corrosão se comparado ao metal base. Outro agravante era a suscetibilidade à corrosão por pites que é explicado pelo enriquecimento preferencial da ferrita em elementos de liga como Cromo (Cr) e Molibdênio (Mo), os quais conferem resistência a esse tipo de corrosão. Essas características limitavam o uso de AID em aplicações específicas (PARDAL, 2009).

O início da guerra da Coreia, na década de 50, gerou uma grande escassez de Níquel (Ni) no mundo e incentivou a evolução dos aços inoxidáveis com teores mais baixos de Ni e gerou uma crise na produção dos AID. Os desenvolvimentos em engenharia de materiais desta época não elaboraram produtos com boa tenacidade. A razão principal foi o não reconhecimento da necessidade de tratamento de solubilização seguido de resfriamento rápido para evitar precipitação de diversos compostos (PARDAL, 2009).

Os trabalhos de desenvolvimento de novas ligas se baseavam no crescimento da indústria *offshore* que requeria aços para trabalhar em ambientes agressivos. Na década de 70, houve um investimento em processos de refino de elementos residuais na tentativa de controlar a quantidade de O (oxigênio), S (enxofre), C (carbono) e outros elementos, tornando possível a adição de N (Nitrogênio) como elemento de liga, visto que, este é capaz diminuir os problemas relacionados a ZTA (PARDAL, 2009).

Apesar do baixo teor de carbono, alguns aços inoxidáveis duplex ainda eram susceptíveis à corrosão intergranular sob certas condições de serviço, devido à alta relação entre os elementos Cr e Ni contida na liga. Tal relação conduzia à obtenção de juntas soldadas com ZTA quase ferríticas e granulação grosseira. Naqueles anos, os soviéticos acrescentaram até 0,4% em peso de titânio (Ti) ao AID para obter diferentes efeitos de estabilização em AIA com problemas de sensitização. A formação de carbonetos de titânio nos contornos de grãos atuaram como barreira para o crescimento dos mesmos, de maneira a impedir um excessivo crescimento de grão ferrítico na ZTA (GUNN 2003).

Foi relatado que a geração AID foi marcada então pela adição de N como elemento de liga. A exploração de petróleo na Escócia exigia aços inoxidáveis com alta resistência mecânica e à corrosão. Sua alta resistência à corrosão e sua resistência mecânica tiveram um papel importante na aplicação de Duplex nessas plataformas, pois a redução nas espessuras de diversos equipamentos de processo permitiu uma considerável diminuição do peso das mesmas (*INTERNATIONAL MOLYBDENIUM ASSOCIATION apud* PARDAL, 2009).

Os aço SAF 2205 ou DIN W. Nr. 1.4462 (UNS S31803), desenvolvido na Alemanha, ficou popular devido ao seu balanço na composição química (relação Cr/Ni), além da adição de N, proporcionando resistência à corrosão intergranular, tendendo sempre a manter os mesmos em níveis próximos ao limite de solubilidade da liga. Este fato se constituiria no desenvolvimento de todas as gerações de AID, sinalizando que a produção e a soldabilidade, do ponto de vista metalúrgico, tinham sido estabelecidas (GUNN, 2003).

As aplicações dos AID podem ser encontradas nos setores de processamento químico, petroquímico, papel e celulose, extração de petróleo *on e offshore*, fertilizantes e indústria nuclear. Nestes setores, os AID têm sido utilizados em tubulações, bombas, tanques e vasos de pressão em função do PRE do aço. No quadro 1 apresenta algumas dessas aplicações em vários segmentos industriais (PARDAL, 2009).

Quadro 1 – Aplicações práticas do AID na indústria.

<b>Segmento Industrial</b>	<b>23% Cr, sem Mo PRE = 25</b>	<b>22% Cr+Mo 30 &lt; PRE &lt; 36</b>	<b>25% Cr 32 &lt; PRE &lt; 40</b>	<b>26 –27% Cr PRE &gt; 40</b>
<b>Processamento Químico</b>	Tubulações.	Bombas, tanques de produtos químicos, serpentinas para fusão de enxofre e centrifugadores.	Extratores de uréia, reatores agitadores e trocadores de calor.	Evaporação salina, tubulações, bombas, sistemas de refrigeração de água do mar.
<b>Petroquímico</b>	Reatores tubulares com revestimento de aço carbono.	Unidades de dessalinização e destilação.	Carcaças de bombas de dessulfuração.	Tubulações para meios contendo Cl <sup>-</sup> ou HCl.
<b>Polpa e papel</b>	Digestores, pré-aquecedores e evaporadores.	Digestores contendo sulfatos e sulfitos.	Digestores e pré-aquecedores.	Equipamento de branqueamento contendo cloretos.
<b>Geração de Energia (fóssil e nuclear)</b>	Reaquecedores, aquecedores de água de alimentação.	Tubo de injeção de alta velocidade em poços geométricos.		Trocadores de calor e sistemas em condições geotérmicas ou salinas.
<b>Extração de Petróleo e gás (on e offshore)</b>	Refrigeradores, tubulações e linhas de distensão.	Estruturas e revestimentos (H <sub>2</sub> S+CO <sub>2</sub> ).	Transporte de gás sulfuroso, bombas de injeção de água salgada.	Sistemas de refrigeração, bombas, separadores, vasos de pressão e válvulas.

Fonte: Pardal, 2009.

Os aços inoxidáveis continuam em processo de desenvolvimento. Atualmente as normas de cada país apresentam dezenas de composições diferentes desenvolvidas para aplicações e exigências específicas (PADILHA, 1994).

#### 4 AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

São denominados aços inoxidáveis as ligas metálicas que possuem teores acima de 12% de cromo em peso o que protege a liga contra corrosão na maioria dos meios que são expostos (SOLOMO E DIVINE, 1983).

São ligas que possuem, como base, os sistemas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni, quando expostas à atmosfera com oxigênio, formam um filme fino denominado camada passiva e que impede o contato do metal base com a atmosfera agressiva (CARBÓ, 2008).

Os aços inoxidáveis duplex (AID) possuem como principal característica uma composição balanceada a fim de obter uma microestrutura de 1:1 de ferrita e austenita. Possuem alto teor de cromo, níquel e baixos teores de carbono, sendo assim, tem como suas principais ligações Fe-Cr-Ni (COSTA E SILVA, 2001).

A ferrita causa aumento da resistência mecânica tanto pelas características da fase, como promove um refino nos grãos austeníticos, dificultando o movimento de discordâncias e aumentando sua resistência mecânica (COSTA E SILVA, 2001). Quando essa liga é submetida ao tratamento de solubilização com resfriamento rápido, é possível ter uma melhora na tenacidade (CHIAVERINI, 2012).

Além de possuírem maior resistência mecânica, os AID são superiores também por apresentar melhores resistências à corrosão localizada e melhor resistência a propagação de trincas por corrosão sob tensão (CHIAVERINI, 2012).

## 5 ELEMENTOS DE LIGA

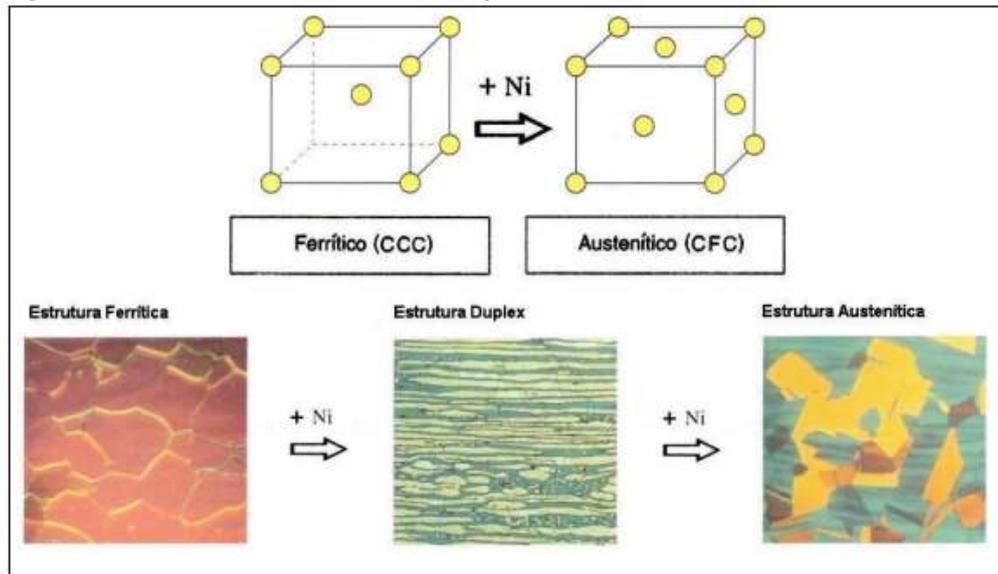
As propriedades dos AID são geralmente atribuídas a estrutura bifásica de ferrita e austenita em proporções semelhantes. Porém, outros fatores como a proporção de elementos de liga também possuem ligação direta na influência em suas propriedades, inclusive em manter uma fase metaestável como austenita. Elas influenciam tanto no modo de fabricação, como no desempenho de serviço. Elementos como Cr, Mo, N e Ni possuem bastante complexidade em suas interações e as suas proporções devem ser levadas em consideração.

Sendo assim, é necessário observar o efeito de proporção de cada elemento de liga presente no AID para entender e prever os fenômenos que podem acontecer com o material. Segue abaixo os principais elementos de liga com os seus respectivos efeitos (GUNN *apud* PARDAL, 2009):

- a) Cromo (Cr): para o aço ser considerado inoxidável, é necessário que ele forme uma fina camada estável e aderente de óxido de cromo responsável por proteger o material do meio oxidante que está sendo exposto. A resistência a corrosão do material é diretamente proporcional ao teor de Cr na liga, sendo que para ocorrer a formação dessa camada, é necessário um teor mínimo de 12% deste elemento. Este elemento é um forte estabilizador de ferrita que é uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) no aço. Sendo assim, para altos teores de Cr, é necessária fazer um balanço de Ni para a formação de grãos austeníticos em sua microestrutura, também como a formação de fases intermetálicas, tal como a fase sigma (PARDAL, 2009);
- b) Molibdênio (Mo): a adição desse elemento aumenta a resistência a corrosão por frestas em meios que possui cloreto. Eletroquimicamente, possui uma função semelhante ao Cr aumentando o intervalo de passivação, outra semelhança com o cromo é a estabilização da ferrita facilitando a precipitação de fases intermetálicas. Em teores de pelo menos 18% de Cr, é possível tornar ainda mais efetivo em meios corrosivos sendo para ambiente marinhos recomendado possuir pelo menos 3%, porém por ser um forte estabilizador de ferrita não é recomendado passar do limite de 4%, pois favorece a formação de fases intermetálicas, tal como a fase sigma, podendo prejudicar sua operação desses aços em processos em temperaturas elevadas (PARDAL, 2009);

- c) Nitrogênio (N): causa diversos efeitos benéficos a liga, sendo eles a estabilização da austenita, a melhora da resistência pelo mecanismo de endurecimento por solução sólida e o aumento da resistência à corrosão por pites. O N é um forte formador de austenita podendo substituir em pequenas proporções o Ni em aços inoxidáveis austeníticos. É comum esse elemento ser adicionado até o seu limite de solubilidade fazendo o ajuste do Ni para obter a microestrutura austenítica. Com o balanço dos estabilizadores de fases ferríticas (Cr, Mo) e austeníticas (Ni, N) teremos uma microestrutura bifásica dos aços duplex. A estabilização da austenita aumenta o limite de solubilidade, dificultando a formação de fases intermetálicas, tais como sigma e chi. Foi relatado também que o aumento de N reduz o risco de formação de nitretos, isto é devido ao aumento da precipitação da austenita, fazendo que ocorra a diminuição da distância entre as ilhas de austenita na microestrutura. O nitrogênio é o principal responsável pelo aumento da resistência mecânica da liga. Adições de C e N endurecem, por solução sólida intersticial, tanto a fase ferrítica quanto a austenítica, porém, a adição de grandes percentuais de C pode promover um fenômeno chamado sensitização, que é a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão, essa formação de carbonetos empobrece os grão do elemento Cr causando a perda de resistência a corrosão do aços inoxidáveis, sendo assim, o N se torna o principal elemento responsável pelo aumento da resistência mecânica da liga. Combinado com o Molibdênio, resulta em uma ação sinérgica em termos de resistência à corrosão (PARDAL, 2009);
- d) Níquel (Ni): tem função de estabilizar a austenita. O teor de Ni é uma função direta ao teor de Cr na liga para manter as fases em proporções semelhantes. Esse elemento também proporciona um aumento na tenacidade dos aços inoxidáveis, conforme a parcela de austenita precipitada. A adição desse elemento dificulta a formação de compostos intermetálicos nos AIA, porém não é tão efetiva quanto o N. Um excessivo teor pode aumentar a quantidade de austenita enriquecendo de Cr e Mo a fase ferrítica, forçando a precipitação mais intensa dos compostos intermetálicos em temperaturas acima de 650°C (PARDAL, 2009). O Ni pode acelerar a formação de precipitados de  $\alpha'$  na ferrita, fragilizando a liga (Gunn, 2003).

Figura 2 – Influência do Ni na estrutura do aço inoxidável.



Fonte: Gunn, 2003.

- e) Manganês (Mn): a adição de Mn aos aços inoxidáveis provoca um aumento na resistência mecânica, assim como, resistência à abrasão e ao desgaste, sem comprometer a ductibilidade. Esse elemento aumenta a solubilidade do nitrogênio em solução sólida, proporcionando assim maior teor deste elemento sem risco de gaseificação na liga, porém, uma proporção inadequada de magães (3% a 6%) para teores de nitrogênio (0.1% a 0,23%) pode facilitar a corrosão por pites. Esse fenômeno é devido a formação de sulfeto de manganês (MnS) que atua como sítio para esse tipo de corrosão, com tudo, a ação correta combinada entre Mn e N melhoram a resistência à corrosão por pites. Outro fator desse elemento é o aumento do intervalo de temperaturas para formação da fase Sigma (PARDAL, 2009);
- f) Cobre (Cu): geralmente é adicionado aos aços inoxidáveis de alta liga para reduzir a taxa de corrosão em meios ácidos. Altos teores de Cu podem comprometer a ductibilidade a quente em ligas AID (PARDAL, 2009);
- g) Tungstênio (W): a adição deste elemento tem o propósito de melhorar a resistência à corrosão por pites. Ele é capaz de reduzir o potencial de passivação, facilitando a formação da camada passiva, como também, atua no aumento na resistência a corrosão por frestas em meios que possuem soluções de cloretos (PARDAL, 2009);
- h) Silício (Si): este elemento melhora a resistência à corrosão em serviços que possuem em seu meio concentrações de ácido nítrico em temperaturas

elevadas. Teores entre 3,5% a 5,5% conferem imunidade a corrosão sob tensão, e melhoram a resistência a corrosão, porém, nos aços AID só é aconselhado possuir teores abaixo de 1%, pois esse elemento é um facilitador de formação de fase Sigma (PARDAL, 2009);

- i) Carbono (C): os teores de carbono são bastante restritos em ligas AID, geralmente seus teores ficam limitados a 0,02% e 0,03%. Isso é devido a precipitação de carbonetos de cromo, que empobrecem as matrizes de cromo que podem causar corrosão intergranular e atuam como sítios de corrosão por pites (PARDAL, 2009);
- j) Cromo equivalente ( $Cr_{eq}$ ) e níquel equivalente ( $Ni_{eq}$ ): em um material possuímos diversos elementos de ligas, os quais podem possuir efeitos semelhantes. Sendo assim foram criadas expressões onde a soma desses elementos equivalem a um determinado teor do elemento principal, no caso do níquel, existe mais de uma equação, tendo apenas pequenas variações na equação dependendo apenas da referência. Dito isso, segue as expressões para equivalência de Cromo e Níquel (PARDAL, 2009).

Para Cromo Equivalente (PARDAL, 2009):

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

Para Níquel Equivalente (PARDAL, 2009):

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,25 \cdot \%Cu + 35 \cdot \%C + 20 \cdot \%N \quad (2)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5 \cdot \%Mn + 30 \cdot \%C + 25 \cdot \%N \quad (3)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5 \cdot \%Mn + 30 \cdot \%C + 30 \cdot \%N \quad (4)$$

No caso do AID podemos separar os elementos de liga que possuem um papel importante na estabilização da ferrita e austenita, como mostrado no Quadro 2.

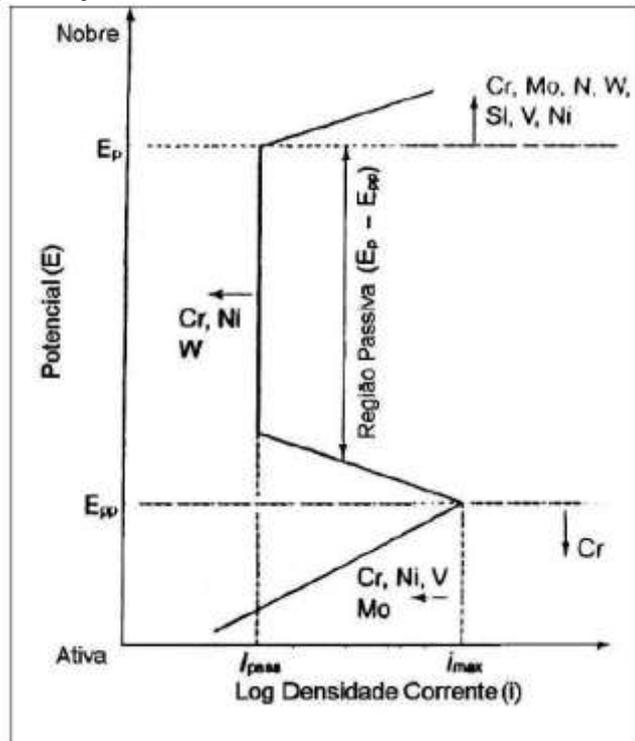
Quadro 2 – Elementos estabilizadores de ferrita/austenita.

<b>Estabilizadores</b>	
<b>Ferrita</b>	<b>Austenita</b>
<b>Cr, Mo</b>	<b>Ni, N, Mn, W, Si</b>

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Na curva de polarização, os efeitos desses elementos são demonstrados na Figura 3, mostrando sua influência na formação da camada passiva no material.

Figura 3 - Efeitos dos elementos de liga em uma curva de polarização anódica.



Fonte: Gunn, 2003.

O Cr aumenta o intervalo de potencial de passivação, diminuindo o valor de corrente nesse intervalo, além de proporcionar um menor valor de densidade de corrente máxima na região ativa (GUNN, 2003).

Eletroquimicamente o Mo possui uma função semelhante ao Cr aumentando o intervalo de passivação, reduzindo também a densidade de corrente na região ativa (GUNN, 2003).

O nitrogênio aumenta a região passiva da liga, isso é causado pelo aumento do potencial de pite ( $E_p$ ) (GUNN, 2003).

Em termos de resistência à corrosão, a adição de Ni causa algum efeito, mas não tão significativo quanto o Cr. A adição de Ni movimenta o valor de potencial de pite ( $E_p$ ) na direção mais nobre e reduz o valor da corrente na região passiva ( $i_{pass}$ ) (GUNN, 2003).

O tungstênio aumentando o intervalo de potencial de passivação ( $E_p - E_{pp}$ ) e reduzindo o valor da corrente de passivação ( $i_{pass}$ ) (GUNN, 2003).

## 6 MECANISMO DE PRECIPITAÇÃO

### 6.1 Difusão

Muitas reações e processos de transformação e tratamento de materiais são dependentes da movimentação e do rearranjo de átomos dentro do cristalino. Esse transporte de átomos dentro do material obedece duas condições principais: energia e espaço livre (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

Para que ocorra a movimentação do átomo é necessário que ele possua energia o suficiente para romper a ligação com os átomos vizinhos. Vencendo essa barreira energética, ele é capaz de se movimentar e causar alguma distorção na rede cristalina. Após o átomo possuir energia o suficiente, ele busca regiões que possuem menor energia para então se acomodar. Esses sítios pra onde o átomo se movimenta podem ser lacunas vazias, como demonstrado na Figura 4, as quais são espaços onde um átomo irá preenchê-los na falta de outro, ou através dos interstícios, que podem ser visualizados na Figura 5, que são espaços vazios entre os átomos com raio atômico maior (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

A primeira lei de Fick correlaciona o fluxo de difusão  $J$  com o gradiente de concentração  $dC/dX$ , sendo a equação (CALLISTER; RETHWISCH, 2014):

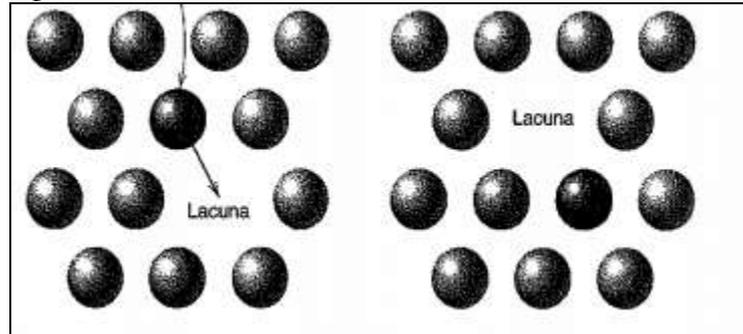
$$J = -D * \frac{dX}{dx}$$

Essa equação de difusão é para o estado estacionário, sendo o potencial termodinâmico o gradiente da concentração. O sinal negativo na equação acima indica que o fluxo ocorre na direção contrária à do gradiente de concentração, isto é, no sentido das concentrações altas para as concentrações baixas (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

A maioria dos processos de difusão ocorrem em regime não-estacionário, pois o fluxo de difusão e o gradiente de concentração em um ponto específico no sólido variam com o tempo. Isso resulta em um acúmulo, ou um esgotamento do componente que está difundindo. Sendo assim foi desenvolvido a segunda lei de Fick, que resulta na equação (CALLISTER; RETHWISCH, 2014):

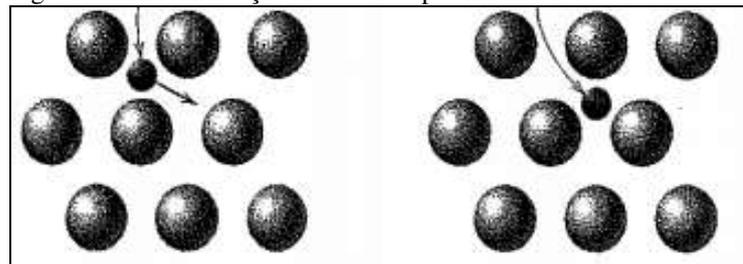
$$\frac{dC}{dt} = D * \frac{d^2C}{dx^2}$$

Figura 4 – Movimento dos átomos através das lacunas.



Fonte: Callister; Rethwisch, 2014.

Figura 5 – Movimentação dos átomos por interstícios.



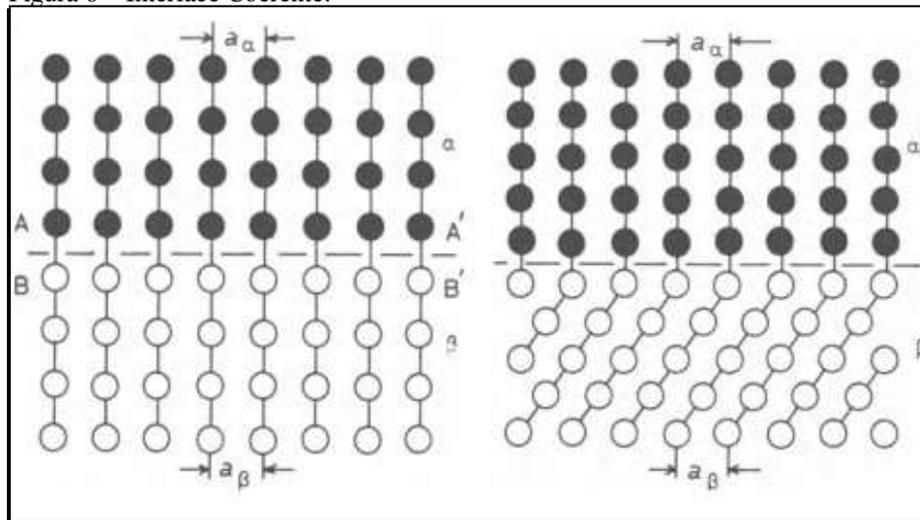
Fonte: Callister; Rethwisch, 2014.

## 6.2 Fenômenos de interface

De um modo geral, o processo de precipitação ocorre devido a difusão de átomos, formando uma segunda fase a partir de uma solução sólida supersaturada. No caso dos AID, por exemplo, a ferrita é supersaturada de Cr e Mo, entre outros elementos. Obedecendo as condições difusionais (energia e espaço), os elementos são rejeitados em diversas temperaturas e assim formam precipitados finamente dispersos.

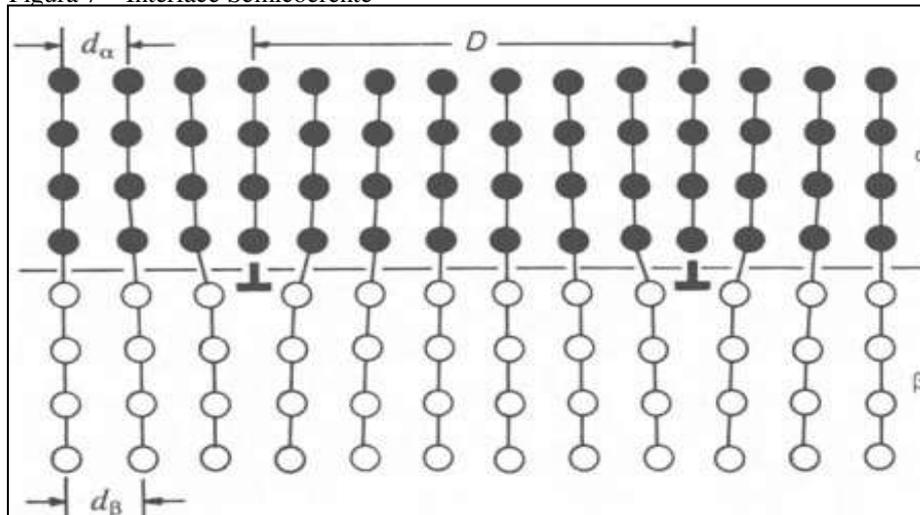
Os precipitados formados podem possuir ou não coerência com a matriz. A existência de correspondência entre os reticulados do precipitado com a matriz significa que ele possui coerência, como demonstrado na Figura 6, caso ocorra uma correspondência parcial entre os reticulados chamamos de semicoerentes, como evidenciado na Figura 7, e quando não ocorre nenhuma correspondência chamamos de incoerentes, como pode ser visto na Figura 8. É importante entender esse conceito devido aos precipitados possuírem a tendência de se formarem em regiões com menores energia, que nesse caso é onde existe coerência entre os retículos.

Figura 6 – Interface Coerente.



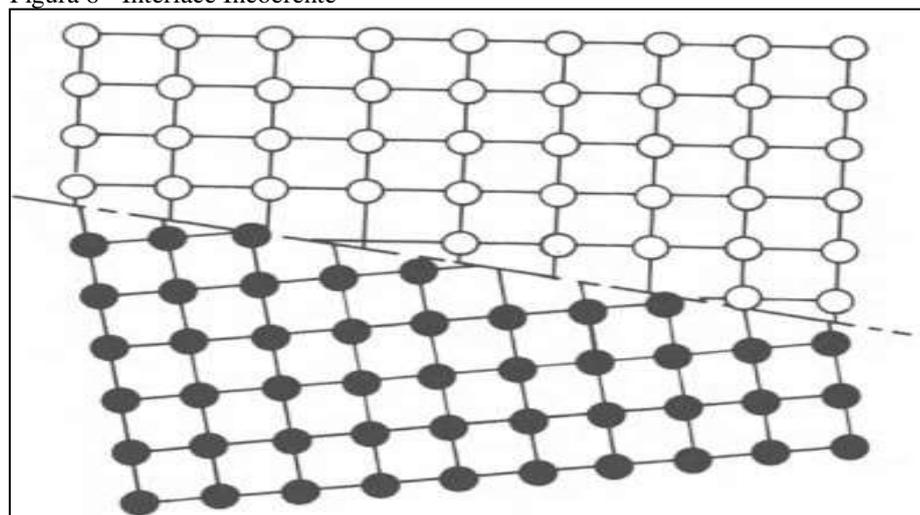
Fonte: Porter, 1992.

Figura 7 – Interface Semicoerente



Fonte: Porter, 1992.

Figura 8 - Interface Incoerente



Fonte: Porter, 1992.

### 6.3 Processo Eutetóide

O processo eutetóide é a decomposição de uma fase sólida metaestável em duas fases estáveis, um exemplo é a formação das fases Ferrita e Cementita no diagrama Fe-C (POTER; EASTERLING, 1992).



No caso dos AID, essa decomposição ocorre nos intervalos entre 700 e 900°C formando a partir da ferrita ( $\alpha$ )  $\rightarrow$  Austenita secundária ( $\gamma_2$ ) + Sigma ( $\sigma$ ). Sendo facilitada por um rápido processo de difusão (PARDAL, 2009).

No intervalo entre 700 e 900°C, a reação eutetóide  $\gamma_2 + \sigma$  pode-se formar, sendo facilitada por um rápido processo de difusão. Formando  $\gamma_2$ , a partir da ferrita ( $\delta$ ), há a absorção de Ni e rejeição de Cr e Mo, estimulando a formação de precipitados ricos nestes dois últimos compostos. Uma das maneiras de formação de  $\gamma_2$  é entre os contornos da austenita ( $\gamma$ ) e da ferrita ( $\alpha$ ), sendo estes, locais preferencialmente empobrecidos em Cr e que neles existam coprecipitados com  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Essas reações podem formar áreas susceptíveis à corrosão por pites (GUNN *apud* PARDAL, 2012).

### 6.4 Fase Sigma

A fase sigma é um precipitado rico em Cr e Mo capaz de fragilizar a liga. Ela é associada a redução da tenacidade e a perda de resistência à corrosão da liga (GUNN, 2003).

Estudos indicam que a precipitação aproximada de 4% em volume desta fase pode gerar uma queda de 90% da Tenacidade do material (SMUK *apud* PARDAL, 2012). Essa fase possui elevada dureza, possuindo elevada fragilidade à temperatura ambiente, isso é devido à dificuldade da movimentação de discordâncias (RAMÍREZ, 2001)

Sua formação ocorre na faixa de temperatura entre 500 e 1000°C, mas essa faixa pode variar de acordo com a composição química da liga (GUNN, 2003).

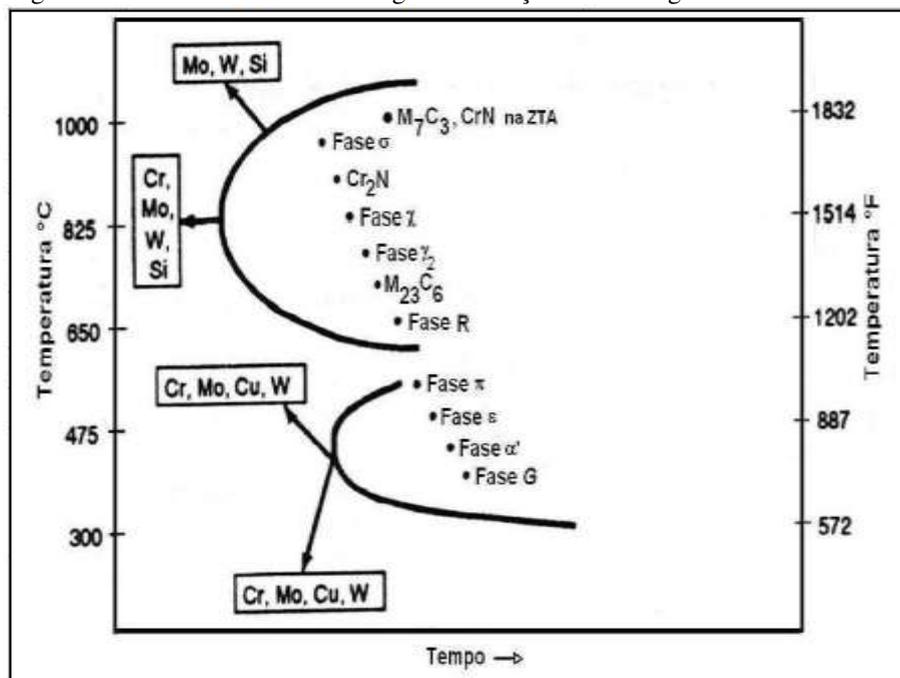
Foi proposta uma equação para comparação qualitativa a susceptibilidade de formação da fase sigma (RAMIREZ, 1997):

$$\sigma_{eq} = X_{Cr} + 4,5X_{Mo} + 1,5X_{Si} \dots$$

Sendo X os teores de Cr, Mo e Si, respectivamente, que estão contidos na fase ferrítica. Através da equação pode ser observada a influência desses elementos na formação da fase Sigma de um AID contendo Mo. Os teores de nitrogênio contribuem em uma menor formação de fase sigma em determinados intervalos de temperatura, sendo seus efeitos são minimizados em tratamentos isotérmicos entre 900°C e 950°C (HUANG apud Pardal, 2012).

Devido ao alto teor de liga, os AID ficam sujeitos aos fenômenos de precipitação de diversas fases, incluindo a sigma. Na figura 9, é apresentado um diagrama TTT esquematizando as temperaturas, tempo de formação de precipitados e elementos que facilitam a precipitação fases intermetálicas (LIPPOLD, 2005).

Figura 9 – Efeito de elementos de liga na formação de fase Sigma.



Fonte: Pardal, 2009.

A formação da fase sigma é resultado de uma decomposição eutetóide. Em temperaturas mais baixas, sua morfologia é lamelar por causa do crescimento competitivo. Em temperaturas mais elevadas, a morfologia muda decorrente ao potencial termodinâmico nas interfaces (Sigma, Austenita), pois seu potencial termodinâmico é menor devido a supersaturação de elemento na ferrita com relação à precipitação de sigma (RAMÍREZ, 1997).

A deformação plástica pode favorecer a formação sigma (GUNN, 2003), apesar de que foi relatado que a deformação apenas é favorecida quando seguida de recristalização, a movimentação atômica promove a formação de núcleos de fase sigma (RAMÍREZ, 1997).

Para grandes temperaturas do tratamento de solubilização a precipitação de fase Sigma pode ser retardada, pois reduz a concentração de elementos como Cr e Mo que formam a fase sigma, como também a quantidade de interfaces (sigma/austenita) (GUUN *apud* Pardal, 2010).

## 6.5 AVRAMI

O modelo proposto por JMA vem sendo utilizado em análises cinéticas em ligas metálicas. Esse modelo foi trabalho entre a década de 30 e 40. (PADILHA, 2007).

Esse modelo analisa sistemas que são passíveis a transformação de fases, formando embriões de uma nova fase, formando arranjos aleatórios e de transição de moléculas (KISSINGER 1956).

O progresso da fração volumétricas de formação das fases (f) variam em função da temperatura e tempo. A taxa de nucleação, crescimento das fases, a densidade e distribuição dos sítios de nucleação e a sobreposição dos campos de difusão são parâmetro para a formação desses embriões com composições semelhantes a nova fase. Ao atingir estabilidade termodinâmica e não dissolvendo, eles chegam a um tamanho crítico e se transformam em núcleos (Poter, 1992).

O estudo da influência do tempo nas transformações está enquadrado no que chamamos de cinética. Podemos usar a transformação de austenita transformada em perlita em função do tempo como um exemplo, com o auxílio da equação de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) é representada por:

$$X = 1 - \exp(-K t^n)$$

Que fazendo seu desenvolvimento, podemos ter na forma linearizada:

$$\ln(\ln(x)) = \ln(-k) + n \cdot \ln(t)$$

Sendo t o tempo efetivo, n o expoente de avrami e K a constante de arrhenius que depende da temperatura e x a fração volumétrica obtida.

Com essa equação é

$$K = K_0 \exp(-E_c/RT)$$

Onde,  $K_0$  é o fator de frequência,  $E_c$  energia de ativação, R constante dos gases perfeitos e T a temperatura.

## 7 MATERIAIS E MÉTODOS

### 7.1 Estudo ThermoCalc®

Primeiramente foi feito um estudo termodinâmico usando o software ThermoCalc® para prever a formação de fase sigma para as temperaturas estudadas. Como entrada de dados, foi fornecido a composição do material (% de massa) e a faixa de temperatura entre 650, 750 e 900 °C. De acordo com a literatura, a fase sigma se precipita em aços duplex para faixa de temperatura de 600 a 1000°C (Pardal, 2009), mas o software acusou sua formação a partir de 500°C. O software faz a previsão das fases que poderão ser precipitadas no equilíbrio. A base de dados utilizada para a previsão de fases é a TCFE6. O software faz uma previsão da fase formada para cada temperatura, assim como a composição da mesma.

### 7.2 Material

O Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) forneceu uma peça da liga SAF 2205 com 14,9 cm de comprimento; 8,65 cm de largura e 1,3 cm de espessura.

A partir desse material, foram preparadas 22 amostras com dimensões aproximadas de 2 cm x 2 cm x 1,3 cm de comprimento, largura e espessura respectivamente.

### 7.3 Composição Química

A composição química da amostra do aço SAF 2205 como recebida (CR) foi determinada pelo espectrômetro de emissão óptica SHIMADZU PDA 7000 após a amostra ser lixada com a lixa de 100 para preparação de sua superfície. Abaixo, na tabela 1, segue a composição química em percentual em massa da amostra:

Tabela 1 - Composição química (% em massa) do aço SAF 2205 em estudo.

% Composição	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Nb	V	Fe
Média	0,03	0,47	1,10	5,64	22,20	3,33	0,22	0,01	0,04	0,06	66,89

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 7.4 Tratamento de envelhecimento

As amostras foram separadas em três grupos A, B, C e numeradas de acordo com o tempo de exposição de 1 a 6. Cada amostra foi exposta a diferentes temperaturas e por distintos períodos de tempo, como exemplificado na Tabela 2.

Tabela 2 – Identificação das amostras.

650 (°C)	Tempo (min)	750 (°C)	Tempo (min)	900 (°C)	Tempo (min)
650_10	10	750_10	10	900_10	10
650_30	30	750_30	30	900_30	30
650_60	60	750_60	60	900_60	60
650_120	120	750_120	120	900_120	120
650_300	300	750_300	300	900_300	300
650_420	420	750_420	420	900_420	420
650_600	600	750_600	600	900_600	600

Fonte: Elaborada pelo autor.

O forno foi ligado até atingir a temperatura determinada constante, no qual, após alcançada temperatura desejada, eram colocadas sete amostras no seu interior e cronometrado os diferentes intervalos de tempo de exposição para aquela temperatura específica. À medida que o tempo de exposição era sendo atingido, a amostra era retirada do forno e mergulhada em água, fazendo-se um movimento circular para se obter um resfriamento homogêneo

#### 7.5 Preparação dos Corpos de Provas

As amostras foram preparadas para a análise metalográfica, onde foram embutidas em baquelite, lixadas e polidas via politriz, no intuito de obter uma superfície plana e lisa, garantindo uma boa qualidade de imagens.

As amostras foram lixadas em uma lixadeira rotativa, utilizando lixas de granulometrias de 100, 220, 320, 400 e 600. A cada alteração de lixa, as amostras foram rotacionadas em um ângulo de 90° para a retirada das marcas da lixa anterior. Após os riscos não serem vistos a olho nu, foi utilizada uma politriz rotativa e as amostras foram polidas com pasta de diamante de 1µm e 0,05 µm.

Após o polimento metalográfico, as amostras CR foram condicionadas por 20 segundos no reagente de Behara modificado, composto de 20 mL de ácido clorídrico (HCl), 80 mL de água destilada e 1 g de metabissulfeto de potássio (K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>); foram adicionados 2 g

de bifluoreto de amónio ( $\text{NH}_4\text{F HF}$ ). Dessa forma foi possível distinguir as fases de ferrita e austenita.

As amostras submetidas ao tratamento térmico, foram submersas em solução aquosa de hidróxido de potássio a 10% (KOH), conectada a uma fonte com eletrodo de platina e submetida a uma voltagem de 2V durante o período de 10 a 15 segundos. Dessa forma ocorre o ataque seletivo afim de revelar a fase Sigma.

## **7.6 Microscopia Ótica (MO)**

As micrografias foram obtidas no microscópio óptico Zeiss, conseguindo aumentos de até 500x.

A quantificação de cada fase foi feita com o *software ImageJ*, fazendo a quantificação por diferença de contraste.

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 8.1 Composição Química Inicial

Foi realizada a comparação da análise de composição química do material e comparada com a composição do Handbook, Tabela 3:

Tabela 3 - Composição química (% em massa) do handbook.

Norma	N° UNS	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
ASTM A 276 -03	S32205	0,03	2,00	1,00	0,03	0,02	22,00 - 23,00	4,5 - 6,5	3,0 - 3,5

Fonte: Handbook, 2004.

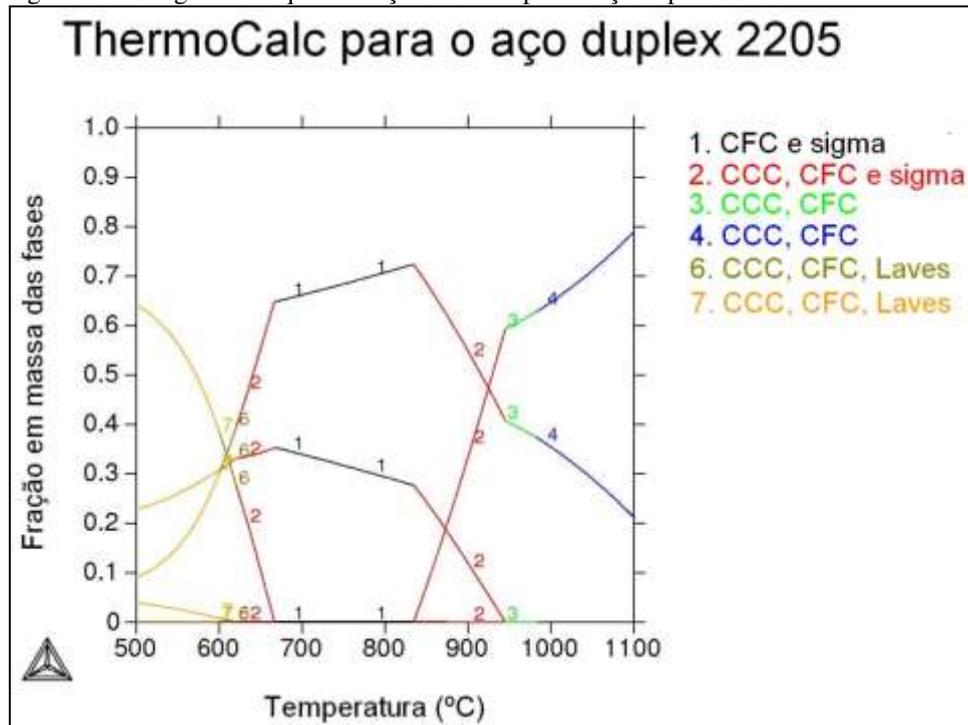
Percebemos que a amostra cedida pelo LACAM atende as especificações da norma ASTM A 276-03 e que de fato o aço SAF 2205 é o objeto de análise.

### 8.2 Análise ThermoCalc®

Simulações termodinâmicas são uma poderosa ferramenta para a previsão de fases em função da temperatura de tratamento térmico, porém esse tipo de simulação não prevê o tempo necessário para tais fases se precipitarem.

A figura 10 mostra a simulação termodinâmica (ThermoCalc®) para o aço duplex SAF 2205 para a condição de equilíbrio, onde no eixo x se encontra a temperatura (° C) e no eixo y, a fração em massa de todas as fases que podem se precipitar para a faixa de temperatura simulada. Como pode ser visto na simulação, para o intervalo de temperatura de 650 a 900 °C, a única fase deletéria que se precipita é a fase sigma.

Figura 10 – Diagrama de quantificação de fases para o aço duplex 2205.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As três fases intermetálicas (consideradas deletérias) mais comuns em aços inoxidáveis são as fases sigma, chi e laves, sendo a sigma a mais deletéria das três, pois essa fase é rica em elementos importantes de liga como Ni, Cr e Mo, elementos esses fundamentais para aços inoxidáveis como os aços duplex (Padilha, 2002).

A fase sigma não é uma fase única, sendo muitas vezes chamada de “fases sigmas”, pois sua composição pode variar segundo os elementos químicos que a formam. Sua fórmula é  $(Fe, Ni)_x(Cr, Mo)_y$  e sua estrutura é tetragonal de corpo centrado (TCC) (Padilha, 2002).

A fase sigma é uma fase não magnética (Murray, 2004). Segundo a simulação, as demais fases deletérias como fase chi e fase laves se precipitam em temperaturas menores que 650 °C (abaixo da mínima temperatura analisada para esse trabalho). Carbonetos também podem se precipitar para essa faixa de temperatura, porém, por se tratar de uma liga de baixo carbono ( $C \leq 0,03\%$ ), sua precipitação se torna mais difícil (Sedriks, 1996).

Como pode ser visto na simulação, à medida que a temperatura se aproxima de 1000 °C, a fase sigma se dissolve restando somente as fases CCC e CFC, ferrita e austenita, respectivamente. Essas fases formam a matriz para o aço duplex. Após 1000 °C, a liga se encontra solubilizada (somente fase matriz) como pode ser visto na Figura 10.

Os teores das fases simuladas para as temperaturas utilizadas nessa pesquisa são mostrados na tabela 4. Há uma combinação dos teores das fases CCC e CFC com a variação de temperatura, onde o melhor balanço entre as duas fases para as temperaturas estudadas ocorreu em 900 °C. Para essa temperatura, a fase sigma apresenta o menor teor dentre as três temperaturas estudadas.

Tabela 4 – Teores das fases em função da temperatura para o aço duplex 2205.

Temperatura (°C)	CCC (% p)	CFC (% p)	Sigma (% p)
<b>650</b>	6,3	59,0	34,4
<b>750</b>	0	68,6	31,3
<b>900</b>	35,7	53,5	10,7

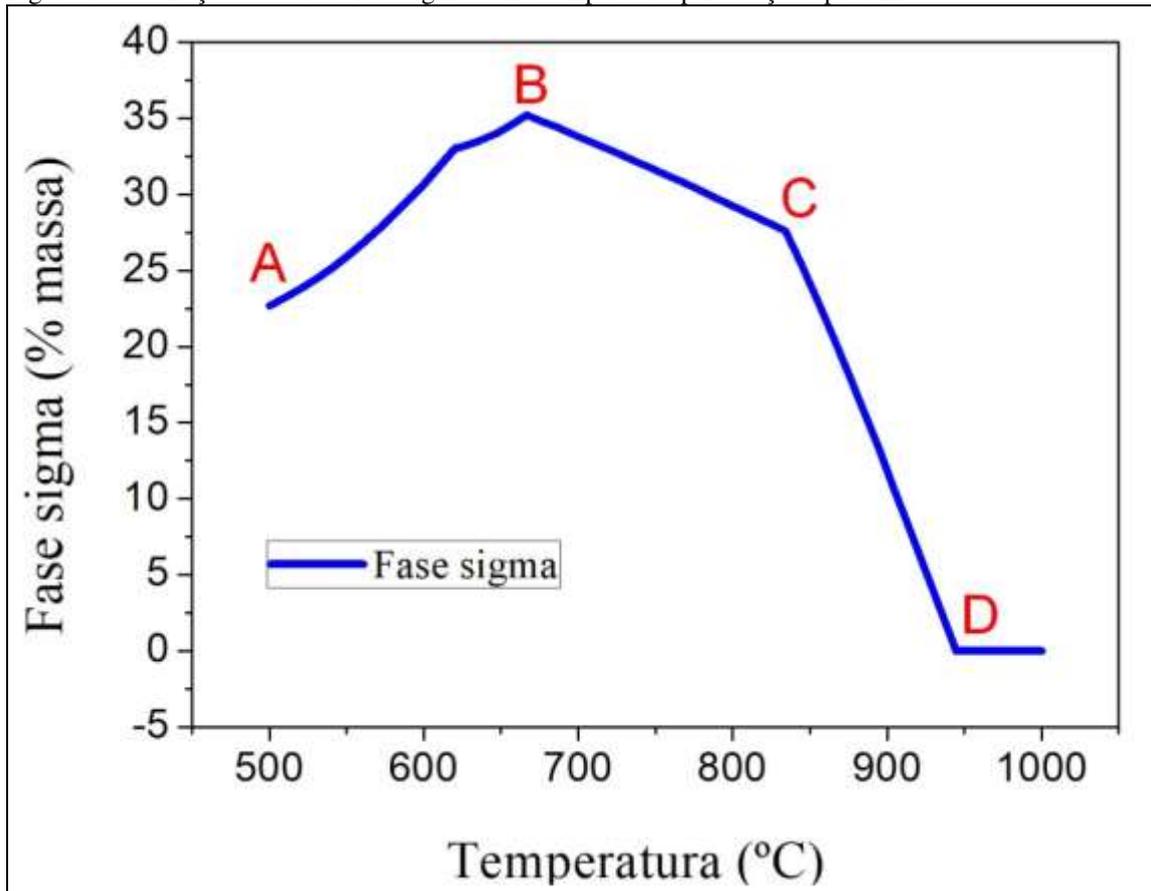
Fonte: Elaborado pelo autor

Uma vez que a fase sigma é a fase de interesse para esse trabalho, foi plotado, com dados do ThermoCalc®, um gráfico do teor de fase sigma versus temperatura para o aço duplex 2205 (Figura 11). Segundo esse gráfico, para uma temperatura de 500 °C (ponto A), o teor de fase sigma é de 22,9 % (em massa). Em 650 °C, o teor de fase sigma é 34,4 % atingindo um teor máximo de 35,1 % em 669,9 °C (ponto B), porém, para as temperaturas utilizadas nesse trabalho, o máximo de fase sigma ocorreu em 650 °C (34,4 % em massa). Essa temperatura está próxima da temperatura onde o teor de fase sigma é máxima para a simulação completa.

Entre os pontos B e C há um decréscimo linear do teor de fase sigma, onde em 832,6 °C, o teor atingido é de 27,7 % (ponto C). A partir do ponto C até o ponto D, há outro decréscimo linear para a fase sigma até a mesma atingir o valor zero em 1000 °C (ponto D). A fase sigma se dissolve por volta de 1050 °C em aços inoxidáveis, valor esse próximo do valor encontrado para essa simulação (SEDRIKS, 1996).

Foi estudado a precipitação de fase sigma em três tipos de aços inoxidáveis (austenítico, ferrítico e duplex) chegando a conclusão que nos aços inoxidáveis ferríticos e duplex, a precipitação é mais rápida que nos aços inoxidáveis austeníticos (Vilanueva et al, 2006). Segundo esses autores, a formação de fase sigma se dá por uma reação eutetóide onde a ferrita delta se decompõe em austenita e fase sigma e essa precipitação pode ocorrer nos contornos de grão, nos pontos triplos de grão ou dentro das ilhas de ferrita delta (VILANUEVA, 2006).

Figura 11 – Variação do teor de fase sigma com a temperatura para o aço duplex 2205.

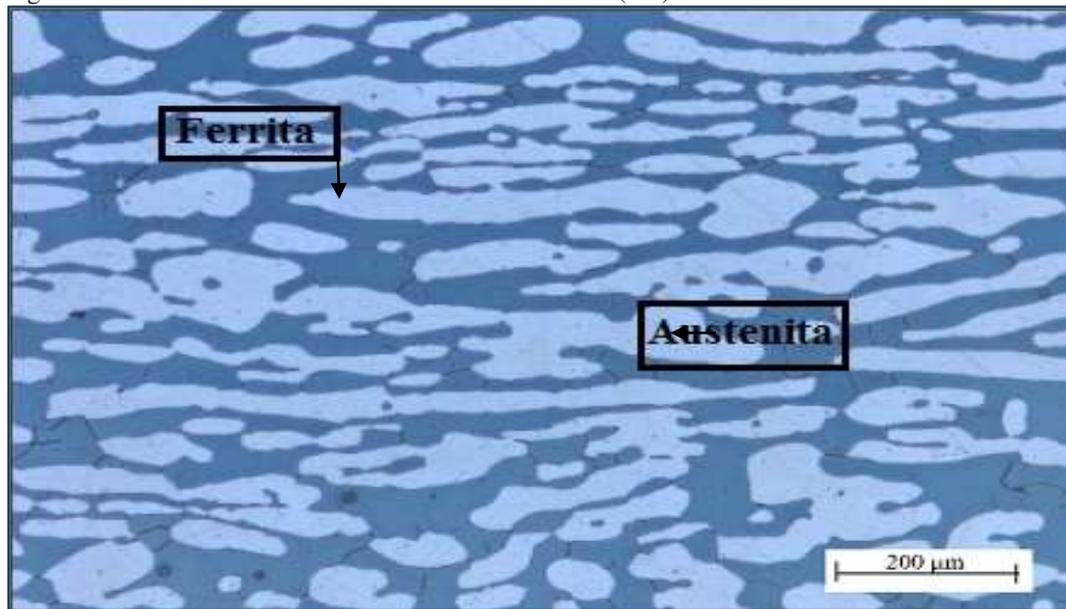


Fonte: Elaborado pelo autor.

### 8.3 Caracterização do Material

A Figura 12 mostra típica microestrutura encontrada Ferrita (Escura) e Austenita (Clara) tratados com solução. Na imagem temos a microestrutura duplex, utilizando o programa ImageJ determinamos a média de fração da ferrita em 53,8%. Utilizando a equação  $\%Austenita = 100 - \%ferrita$ , temos que o percentual médio de austenita de 46,2%. Também temos alguns pontos pretos devido aos arrancamentos que ocorreram no processo de preparo das amostras.

Figura 12 – Amostra como recebido atacada com behara (CR).

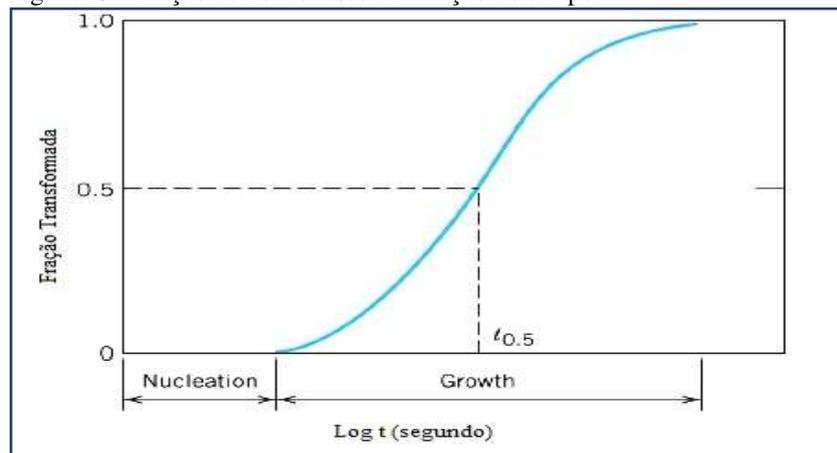


Fonte: Elaborada pelo autor.

O ataque eletrolítico com KOH ataca fases ricas em cromo, após o tratamento de envelhecimento da liga, foi encontrado a formação de precipitados ricos em cromo nas micrografias.

O tempo que essa precipitação leva para acontecer depende principalmente de dois fatores: da formação de pequenos sítios das novas fases (núcleos) e da velocidade com que os átomos se movimentam na rede cristalina para construir as novas fases, ou seja, do tempo de nucleação e crescimento. A figura 13 mostra como ocorre o processo de nucleação e crescimento, com o percentual da fase transformada com o logaritmo do tempo (HECK, 2012):

Figura 13 - Fração de novas fases em função do tempo.



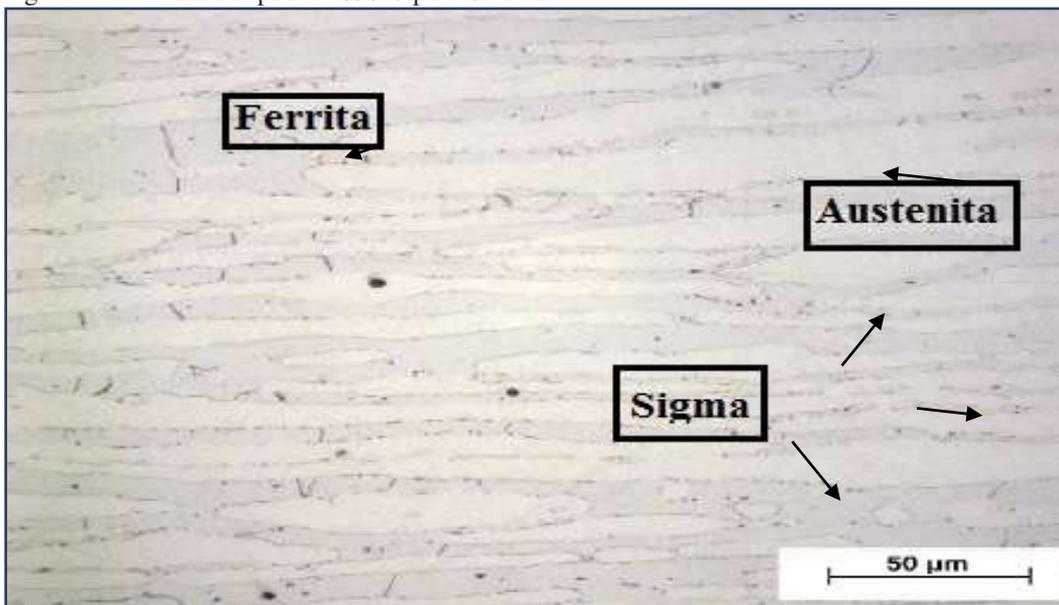
Fonte: Heck, 2012.

Na Figura 14 é uma amostra submetida a uma temperatura de 650°C durante o período de 10 horas. Na imagem temos a presença de ferrita (cor mais escura), austenita (cor mais clara) e a presença de pequenos pontos escuros, que indica a presença de precipitados de fase sigma ricos em cromo. A posição dos precipitados de sigma indica que a precipitação ocorre na interface ferrita/austenita.

Com as imagens obtidas após o envelhecimento da liga à 650°C, foi plotado o gráfico com a fração formada de precipitados pelo tempo, assim, podemos avaliar o tempo de nucleação e crescimento da nova fase formada e seu crescimento, como mostrado na figura 13.

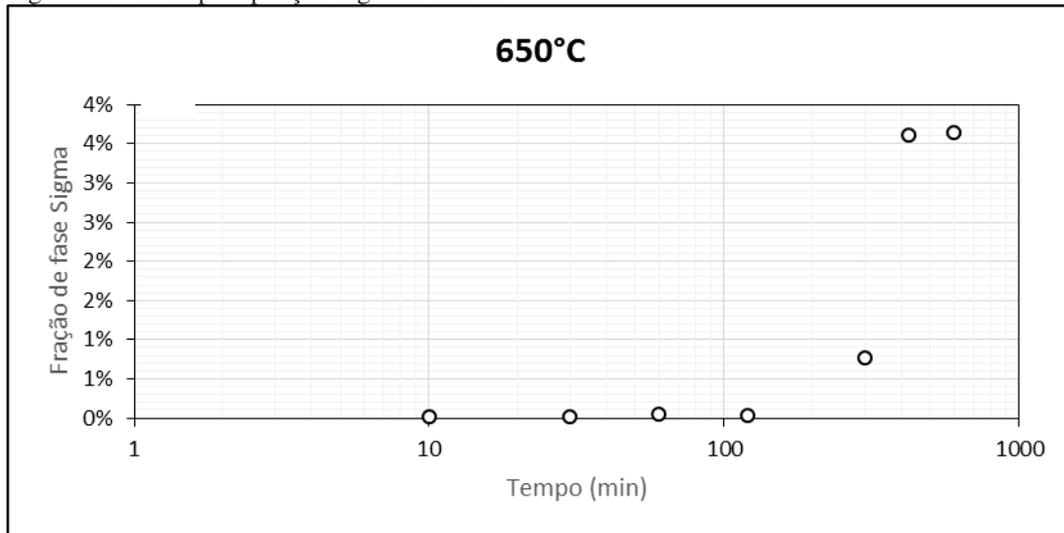
Na figura 15 mostra uma fração baixa de precipitados de fase sigma. Isso significa que a barreira energética foi superada para sua formação, porém, devido a influência da temperatura foi formado apenas pequenos núcleos de precipitados, tendo um crescimento significativo acima de duas horas de exposição do material a temperatura de 650°C.

Figura 14 – Amostra exposta a 650°C por 10 horas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 15 – % de precipitação Sigma a 650°C.

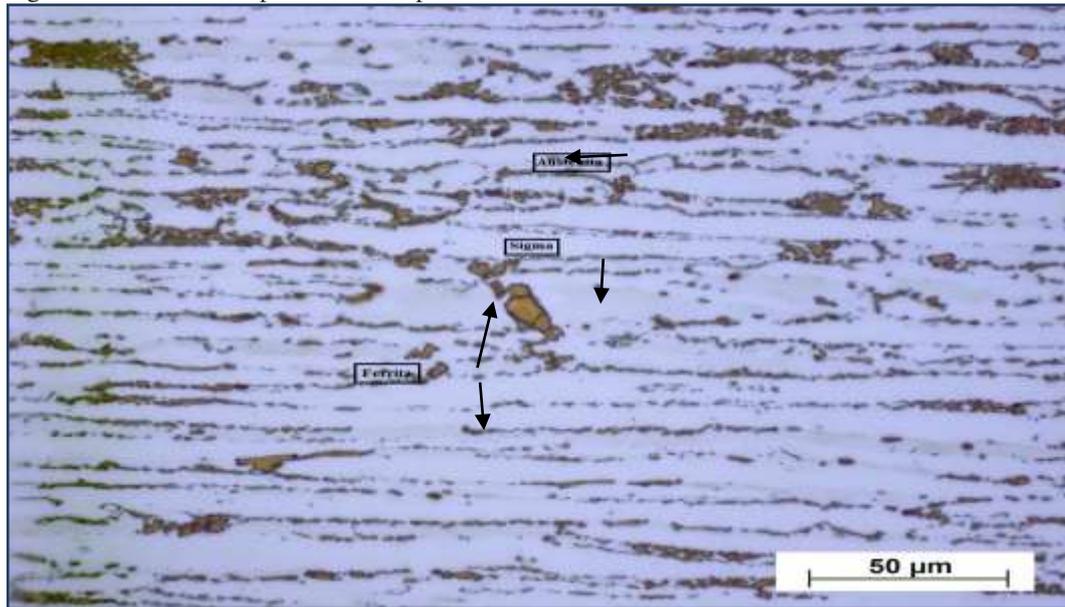


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na figura 14, também foi observada a diminuição da ferrita, mostrando que o crescimento dos precipitados vem da decomposição da ferrita em austenita secundária e precipitados de fase sigma.

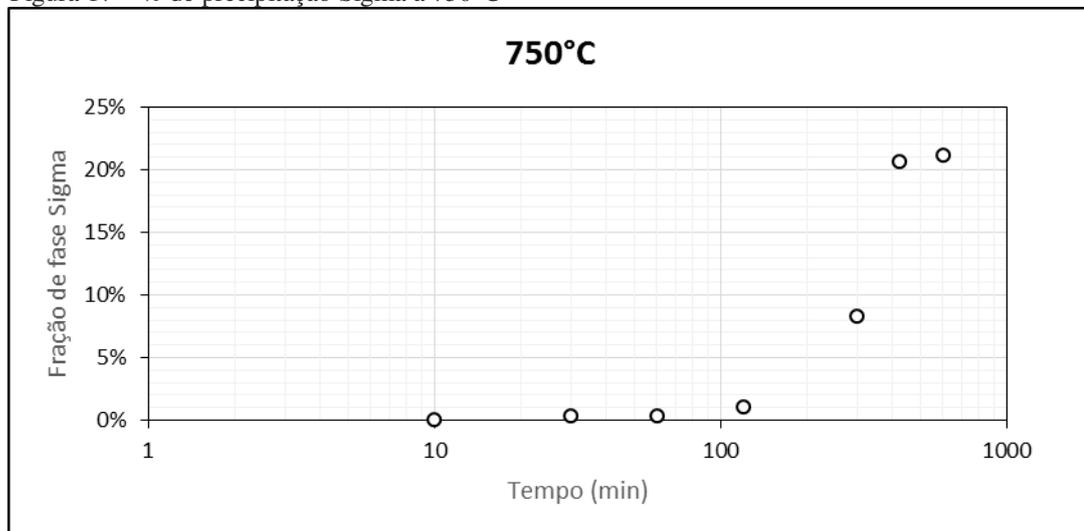
Ocorre uma nucleação similar se comparado as amostras expostas a 750°C e fica mais evidente o crescimento dos precipitados quando as amostras são expostas a maiores intervalos de tempo. Os maiores crescimentos são notados nas amostras a partir de duas horas de exposição, superando a fração formada a 650°C nesse mesmo tempo, tendo o crescimento cinco vezes após as dez horas de exposição, como mostrado na figura 16.

Figura 16 – Amostra exposta a 750°C por 10 horas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 17 – % de precipitação Sigma a 750°C



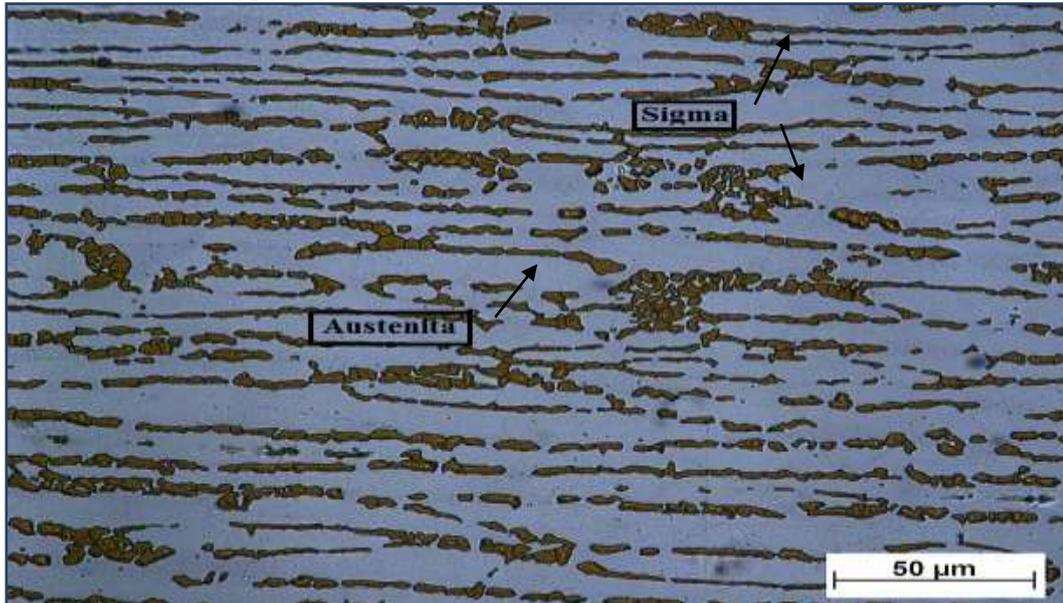
Fonte: Elaborado pelo autor.

Na figura 17, percebeu-se um número similar de precipitados se comparado a nucleação das amostras expostas a 650°C, porém, Com uma temperatura mais elevada, uma grande quantidade de átomos tem energia para vencer as barreiras energéticas, tendo assim uma maior crescimento dos precipitados.

Na figura 18, a fração volumétrica de núcleos formados supera se comparado as temperaturas de 650 e 750°C, porém, o crescimento desses precipitados é menor do que a temperatura de 750°C, a formação desse número de núcleos consome a quantidade de cromo que existia na ferrita, tendo consumido um maior percentual de cromo o seu crescimento é

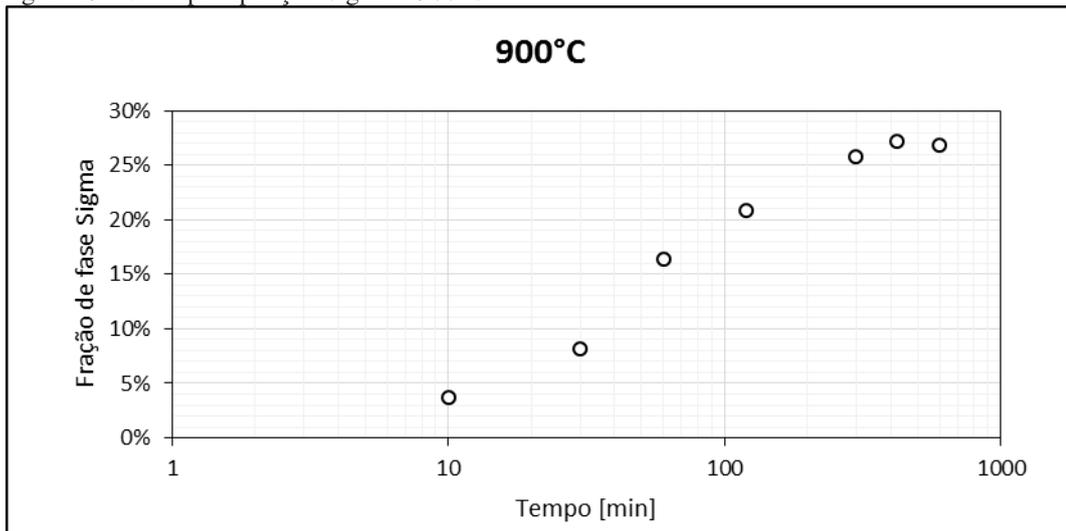
dificultado. A fração percentual de precipitados só é maior, como mostrado na Figura 19, devido a maior quantidade de núcleos formados.

Figura 18 – Amostra exposta a 900°C por 10 horas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 - % de precipitação Sigma a 900°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

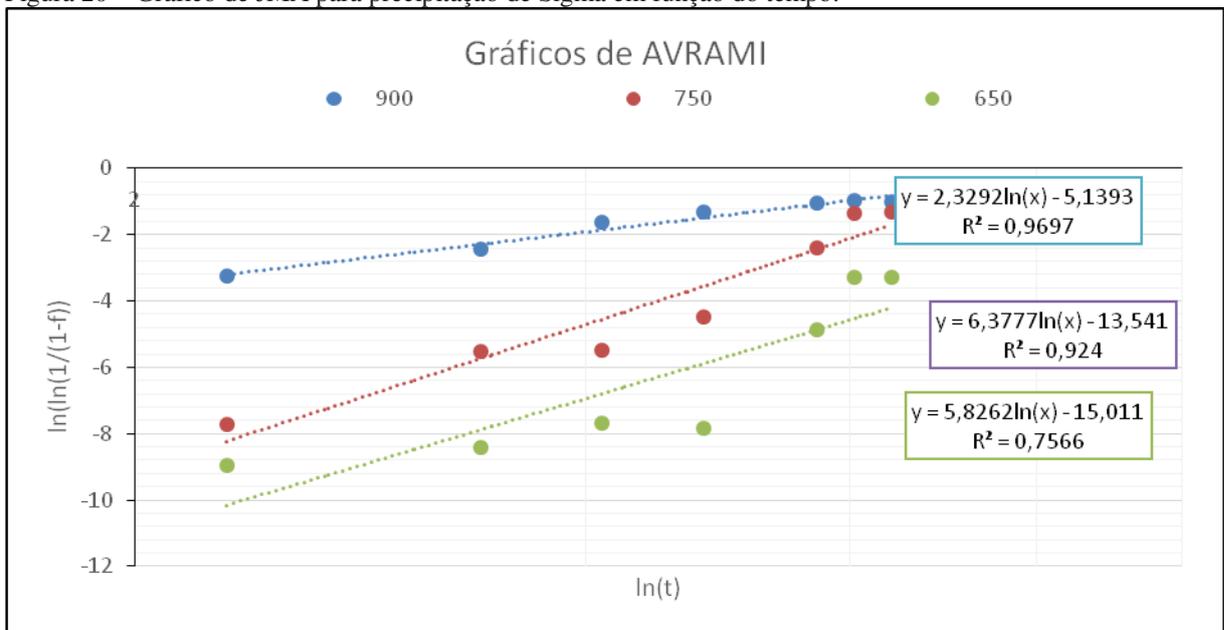
Com as imagens das amostras é possível avaliar o percentual de precipitação da fase sigma formada de acordo com o tempo e temperatura de exposição. Foi percebido que a fração de precipitados aumenta de acordo com a elevação da temperatura e com o aumento do tempo de exposição.

Para verificar a cinética da fração de sigma formada, pode-se utilizar a equação deduzida por Johnson-Mehl-Avrami (JMA). Desenvolvendo a formula, chega-se a sua forma linearizada:

$$\ln(\ln(1/(1-f))) = \ln(-k) + n \cdot \ln(t)$$

Para verificar os dados experimentais, se eles seguem ou não a equação de avrami, foi plotado um Gráfico de  $\ln(t) \times \ln(\ln(1/(1-f)))$ . Onde  $f$  é fração volumétrica de precipitados,  $n$  o expoente de Avrami e  $k$  a constante de Arrhenius da equação de JMA.

Figura 20 – Gráfico de JMA para precipitação de Sigma em função do tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Se compararmos com uma equação de primeiro grau, que segue  $Y = Ax + B$ , percebe-se que:

$$\ln(\ln(1/(1-f))) = Y$$

$$n = A$$

$$\ln(-k) = B$$

$$\ln(x) = x$$

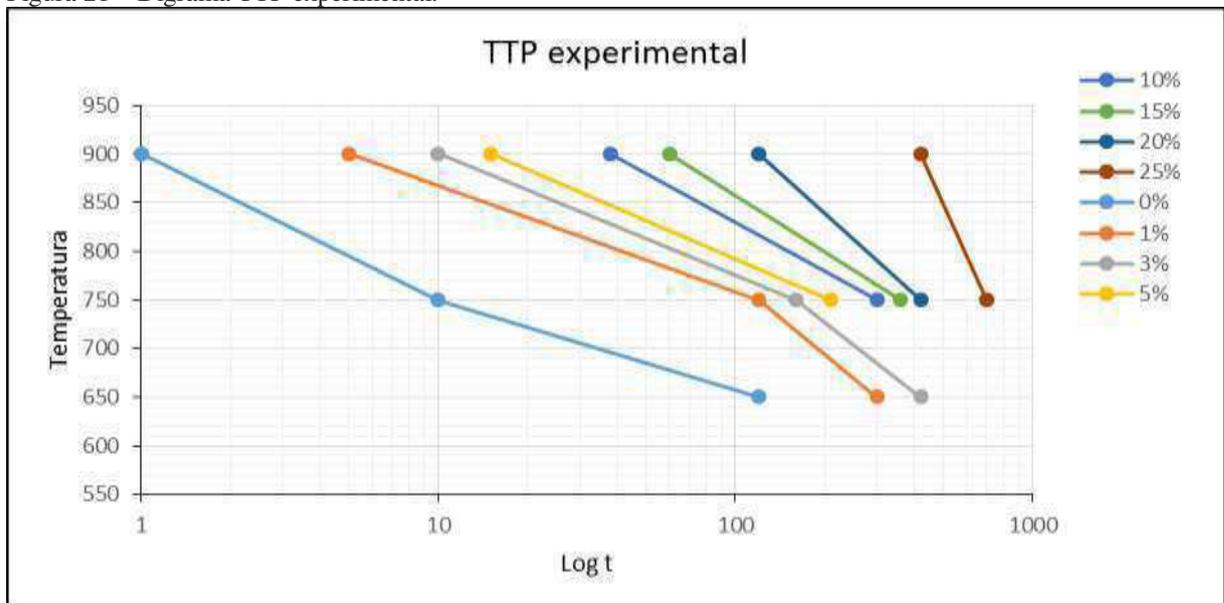
Os parâmetros obtidos do ajuste dos dados experimentais à equação permite caracterizar a transformação e, assim, dar uma base para a comparação com a mesma transformação em outras temperaturas, como mostrado na Figura 20.

O diagrama TTP e a cinética de formação de fases sigma nas temperaturas 650, 750 e 950°C pode ser plotado através da fração volumétrica adquirida das micrografias das amostras do experimento.

Esse diagrama serve para indicar o tempo de exposição em uma determinada temperatura para atingir o grau de transformação desejado, ou seja, indicam as transformações que ocorrem tendo o tempo como variável. São gerados a partir da transformação em função do logaritmo do tempo para diferentes temperaturas (CALLISTER, 2014).

Na Figura 21, o diagrama TTP foi plotado de acordo com a função logarítmica do tempo (Log t) e com a temperatura exposta.

Figura 21 – Digrama TTP experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Percebemos que à medida que a temperatura e tempo de exposição são aumentados, a fração de precipitados também aumenta. Com isso podemos ver que a influência da formação da fase sigma está ligada diretamente ao tempo de exposição e temperatura.

## 9 CONCLUSÃO

Através das imagens obtidas, percebemos que a precipitação de fase sigma ocorre na interface ferrita/austenita. Seu crescimento está relacionado ao consumo de cromo presente na ferrita, sendo o cromo um estabilizador da ferrita, sua decomposição se torna justificada.

Através do diagrama TTP para a fase sigma no aço SAF 2205 mostra a nucleação de precipitados nas temperaturas abordadas, sendo seu maior crescimento na temperatura de 750°C e maior nucleação na temperatura de 900°C, mostrando também que a fração volumétrica de fase sigma aumenta com o tempo de exposição.

Obtemos uma expressão para estimar a fração de fase sigma precipitada durante o envelhecimento isotermico do aço SAF 2205, apresentando um bom ajuste de dados experimentais na equação de JMA para temperaturas entre 650, 750 e 900°C.

O objetivo da pesquisa foi alcançado, porém, com a limitação do tamanho da peça, não podemos fazer uma maior variação de tempo. Com essa maior variação de tempo, podemos ter uma medida mais precisa dos gráficos de JMA.

Uma sugestão para trabalhos futuros, é fazer o tratamento de solubilização em temperaturas acima de 1000°C, como também, a realização de ensaios eletroquímicos e ensaios mecânicos, analisando a influência da precipitação de sigma nas propriedades mecânicas e eletroquímicas do material SAF 2205.

## REFERÊNCIAS

ASM HANDBOOK. **Vol. 04 Heat Treating**. ASM International The Materials Information Company, 1991.

HECK, Nestor Cezar, **Introdução à Engenharia Metalúrgica**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto alegre, 2012.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e ferros fundidos**. São Paulo: ABM, 2012.

COSTA E SILVA, A; MEI, P. ROBERTO. **Aços e Ligas Especiais**. 2.ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2006.

CALLISTER Jr., W. D; RETHWISCH, D. G. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Abordagem Integrada**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

PARDAL, J.M. **Efeito dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas, magnéticas e na resistência à corrosão de aços inoxidáveis superduplex**. 2009. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Materiais). Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro. 2009.

MIDORE, S.H. **Avaliação da corrosão intergranular de aços inoxidáveis por meio de normas e de ensaios eletroquímicos em altos potenciais**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

CARBÓ, H. M. **Aços inoxidáveis: aplicações e especificações**. São Paulo: Arcelor Mittal Inox Brasil, 2008

SOLOMON, H.D.; DEVINE JR., T.T. (1983). Keynote address: a tale of two phases, in: **DUPLEX STAINLESS STEEL CONFERENCE ASM**, St. Louis, 1982. Proceedings. Ed.: Lula, R.A., Ohio, EUA, ASM, V2. P. 693-756.

RAMIREZ LONDOÑO, A.J. **Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex**. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1997.

GUNN, R.N. **Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications**. Cambridge - England: Abington Publishing, 2003. 204 p. 3

NOVIKOV, I. **Teoria dos tratamentos térmicos dos metais**. Rio de Janeiro - Brasil: UFRJ Editora, 1994. 550 p.

LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy of stainless steels.** Hoboken: John Wiley & Sons. Hoboken, 2005.

MAGNABOSCO, RODRIGO. **Kinetics of sigma phase formation in duplex stainless steel.** Artigo publicado, São Paulo – Brasil: FEI, 2009.

PADILHA, A. F; RIOS, P. R. **Decomposition of austenitic stainless steel.** ISIJ International. 325-337, April 2002.

VILLANUEVA, D. E., JUNIOR, F. C. P., PLAUT, R. L., & PADILHA, A. F. **Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex.** Materials science and technology. vol.22, nº 9, pp 1098-1104, 2006.

MURRAY, J. L. **ASM handbook: alloy phase diagrams, vol. 3.** ASM, Metals Park, Ohio, v. 226, 1992.

SEDRIKS, A.J., **Corrosion of Stainless Steels, 2a edição,** Nova York: John Wiley & Sons Inc., 1996.