

EFEITO DA TEMPERATURA NA MICROESTRUTURA E OXIDAÇÃO  
DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX

**ISABELA LEÃO AMARAL DA SILVA**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE

DARCY RIBEIRO – UENF

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO-2010

# EFEITO DA TEMPERATURA NA MICROESTRUTURA E OXIDAÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX

**ISABELA LEÃO AMARAL DA SILVA**

“Dissertação apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Orientador: Prof. Dr. Luis Augusto Hernandez Terrones

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ

FEVEREIRO-2010

## FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca do CCT / UENF

12/2010

Silva, Isabela Leão Amaral da

Efeito da temperatura na microestrutura e oxidação de um aço inoxidável superduplex / Isabela Leão Amaral da Silva. – Campos dos Goytacazes, 2010.

xvi, 111 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) --Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia. Laboratório de Materiais Avançados. Campos dos Goytacazes, 2010.

Orientador: Luis Augusto Hernandez Terrones.

Área de concentração: Metalurgia física.

Bibliografia: f. 105-111.

1. Aço inoxidável duplex 2. Fase sigma 3. Tratamento térmico 4. Oxidação I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Centro de Ciência e Tecnologia.

# EFEITO DA TEMPERATURA NA MICROESTRUTURA E OXIDAÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX

**ISABELA LEÃO AMARAL DA SILVA**

“Dissertação apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais.”

Aprovado em \_\_\_\_\_ de 2010

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Sergio Neves Monteiro – UENF/LAMAV

---

Prof. Dr. Eduardo Atem de Carvalho – UENF/LAMAV

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Amanda Camerini Lima – Faculdade REDENTOR

---

Prof. Dr. Luis Augusto Hernandez Terrones – UENF/LAMAV  
(Orientador)

## **Dedicatória**

*Dedico esta dissertação a meu esposo Marcus Vinicius, que nos momentos de mais difíceis me ajudou e me compreendeu. Ao meu filho Pedro, que com seu carinho me deu ânimo para continuar.*

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar agradeço ao meu Senhor Jesus que foi quem me sustentou me dando forças todos os dias.

Ao meu esposo Marcus Vinicius pelo ajuda e compreensão e ao meu filho Pedro por toda alegria e ânimo transmitidos.

Aos meus pais, Altamiro e Isabel, por toda confiança na realização deste trabalho.

Ao meu orientador e professor Luis Augusto Hernandez Terrones pelos ensinamentos prestados.

Aos técnicos do laboratório de metalografia pela ajuda na preparação das amostras.

Ao técnico Carlan pela realização dos ensaios de tração.

Ao professor Anatoliy Nikolaevich Matlakhov pelos ensinamentos prestados para a utilização dos microscópios óticos .

A Luciana por toda a ajuda na realização das análises no MEV e de Raio-X, e também a Hellen pelas análises no MEV.

Ao Rômulo pelas medidas de dureza e microdureza.

Ao professor Sergio Neves pelo incentivo para o término deste trabalho.

A todo o corpo docente do curso de engenharia e ciências dos materiais pelos ensinamentos que ajudaram a melhor compreensão deste trabalho.

A Alice por está comigo me dando força e encorajando nos momentos difíceis de minha vida, sendo uma verdadeira amiga.

A todas as minhas amigas, Fernanda, Rogéria, Andréia, Leisiani e Fernanda Agum, que desde a graduação vem demonstrado companheirismo e sendo símbolos de que é possível superar as dificuldades.

Agradeço aos professores que aceitaram participar de minha banca de defesa de tese.

Um agradecimento em especial dedico aos meus familiares por toda força e incentivo para a realização deste trabalho.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que esta dissertação fosse realizada com sucesso, o meu muito obrigado.

# SUMÁRIO

<b>Índice de Figuras</b>	x
<b>Índice de Tabelas</b>	xiv
<b>Resumo</b>	xv
<b>Abstract</b>	xvi
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS	2
CAPÍTULO 3 – JUSTIFICATIVAS	3
CAPÍTULO 4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
<b>4.1</b> Aços	4
4.1.1        Aços inoxidáveis	4
4.1.2        Classificação dos aços inoxidáveis	6
4.1.2.1    Aços inoxidáveis austeníticos	6
4.1.2.2    Aços inoxidáveis ferríticos	8
4.1.2.3    Aços inoxidáveis martensíticos	9
4.1.2.4    Aços inoxidáveis ferrítico-austeníticos (Duplex)	11
4.1.3        Diagrama de fases	13
4.1.3.1    Sistema Fe-Cr	13
4.1.3.2    Sistema Fe-Cr-C	14
<b>4.2</b> Metalurgia física dos aços inoxidáveis Duplex	15
4.2.1        Sistema Fe-Cr-Ni	16
4.2.2        Sistema Fe-Cr-Ni-Mo	17
<b>4.3</b> Formação de fases secundárias	17
4.3.1        Fase $\sigma$	19
4.3.2        Fase $\chi$	22
4.3.3        Nitreto de Cromo	22
4.3.4        Austenita Secundária	23
4.3.5        Carbonetos de Cromo	24
4.3.6        Solidificação	25
4.3.7        Velocidade de resfriamento	25
<b>4.4</b> Ensaio de Tração	26
4.4.1        Propriedades determinadas a partir da curva $\sigma - \epsilon$ engenharia	27

4.4.1.1	Propriedades de resistência	28
4.4.1.1.1	Módulo de elasticidade (E)	28
4.4.1.1.2	Rigidez	29
4.4.1.1.3	Tensão de escoamento ( $\sigma_e$ )	29
4.4.1.1.4	Limite de resistência máxima ou resistência à tração ( $\sigma_m$ )	29
4.4.1.1.5	Resiliência ( $U_R$ )	29
4.4.1.1.6	Ductilidade	30
4.4.1.1.7	Tenacidade ( $U_T$ )	31
4.4.2	A curva $\sigma - \epsilon$ verdadeira	32
<b>4.5</b>	Oxidação a alta temperatura	33
4.5.1	Mecanismo de crescimento da camada de óxido	34
4.5.2	Óxido de cromo	34
<b>CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA</b>		36
<b>5.1</b>	Material Utilizado	36
<b>5.2</b>	Preparação metalográfica	37
5.2.1	Lixamento	37
5.2.2	Polimento	37
5.2.3	Ataque eletrolítico	38
5.2.4	Microscopia ótica	38
<b>5.3</b>	Tratamento térmico	38
<b>5.4</b>	Ensaio de Tração	39
<b>5.5</b>	Microscopia eletrônica de varredura	40
<b>5.6</b>	Difração de Raios-X	41
<b>5.7</b>	Microdureza	41
<b>5.8</b>	Dureza	41
<b>CAPÍTULO 6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>		42
<b>6.1</b>	Material como recebido	42
6.1.1	Microestrutura	42
6.1.1.1	Microestrutura do material como recebido–CP0–Círculo 3	43
6.1.1.2	Microestrutura depois do ensaio até a fratura – Círculo 3	44
6.1.1.3	Microestrutura depois do ensaio até a frat. - Círculo 4 e 5	44
6.1.2	Propriedades mecânicas de tração - CP0	46
6.1.3	Análise por Sistema de dispersão de energia do material como recebido	48

6.1.4	Análise por difração de Raios-X do material como recebido	50
6.1.5	Microdureza do material na condição de como recebido	51
6.1.6	Dureza do material na condição de como recebido	52
<b>6.2</b>	Material tratado termicamente a 650°C durante 8h	52
6.2.1	Microestrutura	53
6.2.1.1	Microestrutura antes do tratamento térmico	53
6.2.1.2	Microestrutura depois do tratamento térmico (650°C/8h) – CP1– Círculo 3	53
6.2.1.3	Microestrutura depois do tratamento térmico (650°C/8h) e do ensaio até a fratura – Círculo 3	55
6.2.1.4	Microestrutura depois do tratamento térmico (650°C/8h) –Círculo 4	56
6.2.1.5	Microestrutura depois do tratamento térmico (650°C/8h) e ensaio tração – Círculo 4	57
6.2.1.6	Microestrutura depois do tratamento térmico (650°C/8h) e ensaio tração – Círculo 6	57
6.2.1.7	Microestrutura da fratura	59
6.2.2	Propriedades mecânicas de tração – CP1	60
6.2.3	Análise por Sistema de dispersão de energia	62
6.2.3.1	EDS – camada de óxido (CP1-A)	62
6.2.3.2	EDS – camada de óxido removida (CP1-B)	65
6.2.4	Análise por difração de raios-X do material tratado (650°C/8h)	68
6.2.5	Microdureza do material tratado (650°C/8h)	70
6.2.6	Dureza do material tratado (650°C/8h)	71
<b>6.3</b>	Material tratado termicamente a 850°C durante 24h	72
6.3.1	Microestrutura	73
6.3.1.1	Microestrutura antes do tratamento térmico	73
6.3.1.2	Microestrutura depois do tratamento térmico (850°C/24h) –CP2– Linha 3	74
6.3.1.3	Microestrutura depois do tratamento térmico – Linha 5	75
6.3.1.4	Microestrutura depois do tratamento térmico – Linha 6	78
6.3.1.5	Microestrutura depois do tratamento térmico e depois da fratura	79
6.3.2	Propriedades mecânicas de tração – CP2	81
6.3.3	Análise por Sistema de dispersão de energia (EDS)	82
6.3.3.1	EDS – camada de óxido (CP2-A)	82
6.3.3.2	EDS – camada de óxido removida (CP2-B)	84
6.3.4	Análise por difração de Raios-X do material tratado (850°C/24h)	87
6.3.5	Microdureza do material tratado (850°C/24h)	90

6.3.6	Dureza do material tratado (850°C/24h)	90
<b>6.4</b>	Material tratado termicamente a 1000°C durante 10h	91
6.4.1	Microestrutura	92
6.4.1.1	Microestrutura antes do tratamento térmico	92
6.4.1.2	Microestrutura do filme de óxidos	92
6.4.2	Análise por Sistema de dispersão de energia (EDS)	94
6.4.2.1	EDS camada de óxido (CP3-A)	94
6.4.2.2	EDS – camada de óxido (CP3-B)	97
6.4.3	Análise por difração de Raios-X do material tratado (1000°C/10h)	99
6.4.4	Microdureza do material tratado (1000°C/10h)	101
6.4.5	Dureza do material tratado (1000°C/10h)	102
CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO		103
CAPÍTULO 8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		104
CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		105

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico (Callister, 2002)	7
<b>Figura 2</b>	Microestrutura de um aço inoxidável ferrítico (Callister, 2002)	8
<b>Figura 3</b>	Microestrutura típica de um aço inoxidável martensítico (Callister, 2002)	10
<b>Figura 4</b>	Microscopia eletrônica do aço inoxidável duplex (Senatore <i>et al</i> , 2007)	12
<b>Figura 5</b>	Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (ASM Handbook)	13
<b>Figura 6</b>	Efeito do teor de cromo sobre o campo austenítico (Chaverini, 1996)	15
<b>Figura 7</b>	Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni para um teor de ferro de 70% (Gedeon e Oscar, 2008)	16
<b>Figura 8</b>	Diagrama esquemático TTT (Tempo - Temperatura-Transformação) para um aço inoxidável duplex (Davis, 1994).	19
<b>Figura 9</b>	Morfologia da fase sigma em diferentes temperaturas de tratamentos a) 950°C, b) 850°C, c) 750°C (Pohl <i>et al</i> , 2006)	20
<b>Figura 10</b>	Efeito de elementos da porcentagem de liga na precipitação da fase $\sigma$ (Machado e Padilha, 1996).	21
<b>Figura 11</b>	Curva tensão-deformação em um aço ( <a href="http://www.lmc.ep.usp.br...">http://www.lmc.ep.usp.br...</a> ).	27
<b>Figura 12</b>	Curva $\sigma_{eng}$ - $\epsilon_{eng}$ esquemática mostrando o limite de escoamento (Callister, 2002)	28
<b>Figura 13</b>	Comportamento tensão-deformação em tração para materiais frágeis (B) e materiais dúcteis (A) carregados até a fratura (Callister, 2008).	30
<b>Figura 14</b>	Comparação entre os comportamentos típicos tensão-deformação de engenharia e tensão-deformação verdadeira em tração (Callister, 2002).	32
<b>Figura 15</b>	Dimensões dos corpos de prova	36
<b>Figura 16</b>	Corpo de prova preso à máquina	40
<b>Figura 17</b>	Micrografia obtidas em MEV material na condição de recebido. A fase dispersa é a austenita numa matriz ferrítica	42
<b>Figura 18</b>	Aço na condição de como recebido: (a) Corpo de prova antes do ensaio de tração, (b) corpo de prova após o ensaio de tração	43
<b>Figura 19</b>	Micrografias obtidas no círculo 3 do corpo de prova como recebido (a) a ferrita e austenita com seus grãos alongados (b) é observada a ausência de outros tipos de fases.	43
<b>Figura 20</b>	Micrografia obtida em MEV no círculo 3 do material como recebido (a) com trincas nos contornos de grão e interfaces, (b) com bandas de deslizamento na ferrita.	44

<b>Figura 21</b>	(a) e (b) Micrografias do círculo 4 do material como recebido com bandas de deslizamento e trincas nos contornos de grão e interfaces.	45
<b>Figura 22</b>	(a) e (b) Micrografias do círculo 5 do material como recebido com bandas de deslizamento na ferrita.	45
<b>Figura 23</b>	Curva tensão - deformação de engenharia do material como recebido.	46
<b>Figura 24</b>	Curva tensão-deformação verdadeira do material como recebido.	46
<b>Figura 25</b>	Região mapeada por EDS do material como recebido	48
<b>Figura 26</b>	Mapeamento do material como recebido dos elementos: a) O, b) Cr, c) Fe, d) Mn, e) Mo, f) Ni	49
<b>Figura 27</b>	Micrografia com os pontos analisados no material como recebido	49
<b>Figura 28</b>	EDS pontual do material como recebido	49
<b>Figura 29</b>	Difratograma de Raios-X do material na condição de como recebido.	51
<b>Figura 30</b>	(a) corpo de prova antes do ensaio sem tratamento térmico, (b) corpo de prova após o tratamento térmico e ensaio de tração (650°C/8h)	52
<b>Figura 31</b>	Micrografias do círculo 3 obtidas em MEV do material antes do tratamento térmico.	53
<b>Figura 32</b>	Micrografias círculo 3 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico (650°C/h)	54
<b>Figura 33</b>	Micrografias círculo 3 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico (650°C/8h) e pós-fratura. (a) bandas de deslizamentos, (b) grão alongados depois do ensaio de tração e (c) trincas atravessando os grãos.	56
<b>Figura 34</b>	Micrografias círculo 4 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico	56
<b>Figura 35</b>	(a) e (b) micrografias círculo 4 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico e pós- fratura	57
<b>Figura 36</b>	(a), (b) e (c) micrografias círculo 6 obtidas em MEV do material depois do tratamento térmico e depois do ensaio de tração	58
<b>Figura 37</b>	Micrografias da fratura do corpo de prova tratado a 650°C por 8 horas	60
<b>Figura 38</b>	Curva tensão-deformação de engenharia (650°C/8h)	60
<b>Figura 39</b>	Curva tensão-deformação verdadeira (650°C/8h)	60
<b>Figura 40</b>	Região mapeada por EDS do material com camada de óxido (650°C/8h)	62
<b>Figura 41</b>	Mapeamento do material (650°C/8h) com camada de óxido dos elementos: a) O, b) Cr, c) Fe, d) Mn, e) Mo, f) Ni	62
<b>Figura 42</b>	Micrografia com os pontos analisados no material (650°C/8h) com	63

camada de óxido

<b>Figura 43</b>	EDS pontual do material (650°C/8h) com camada de óxido	64
<b>Figura 44</b>	Região mapeada por EDS do material com camada de óxido removida (650°C/8h)	65
<b>Figura 45</b>	Mapeamento do material (650°C/8h) com camada de óxido removida dos elementos: a) O, b) Cr, c) Fe, d) Mn, e) Mo, f) Ni	66
<b>Figura 46</b>	Micrografia com os pontos analisados no material (650°C/8h) sem camada de óxido	66
<b>Figura 47</b>	EDS pontual do material (650°C/8h) com camada de óxido removida	67
<b>Figura 48</b>	Difratograma de Raios-X do material após tratamento térmico (650°C/8h) com a camada de óxido formada	69
<b>Figura 49</b>	Difratograma de Raios-X do material após tratamento térmico (650°C/8h) com a camada de óxido removida	70
<b>Figura 50</b>	Micrografias da linha 3 obtidas em MEV do material antes do tratamento térmico, (a) ferrita grãos escuros e austenita grãos claros, (b) fase ferrítica e austenítica em quantidades aproximadas.	73
<b>Figura 51</b>	(a) e (b) micrografias da linha 3 obtidas em MEV (elétrons secundários) do material depois de submetido ao tratamento térmico de 850°C durante 24h	74
<b>Figura 52</b>	Micrografias da linha 3 obtidas em MEV (elétrons retro-espalhados) do material depois de submetido ao tratamento térmico (850°C/24h). (a) e (b) estrutura de grãos alongados com camada de óxido (c) e (d) fase sigma nas interfaces e contornos de grãos e outros precipitados no interior dos grãos ferríticos	74
<b>Figura 53</b>	Micrografias da linha 5 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico (850°C/ 24h). (a) e (b) observa-se a dissolução da fase ferrítica (c) e (d) precipitados nas interfaces, contornos de grãos e no interior dos grãos ferríticos	76
<b>Figura 54</b>	Micrografias linha 6 obtidas em MEV do material depois do tratamento térmico (850°C/24h) (a) e (b) observa-se o crescimento dos grãos austeníticos em direção dos ferríticos (c) e (d) observa-se nitretos de cromo acumulados nas regiões centrais da fase ferrítica	78
<b>Figura 55</b>	Micrografias da região de fratura obtidas em MEV do material com tratamento térmico (850°C/24h) fase sigma nas interfaces $\alpha/\gamma$	80
<b>Figura 56</b>	Curva tensão-deformação de engenharia (850°C/24h)	81
<b>Figura 57</b>	Região mapeada por EDS do material com camada de óxido (850°C/24h)	82
<b>Figura 58</b>	Mapeamento do material (850°C/24h) com camada de óxido dos elementos: a) Cr, b) Fe, c) Mn, d) Mo, e) Ni, f) O	83
<b>Figura 59</b>	Micrografia com os pontos analisados no material (850°C/24h) com	83

camada de óxido

<b>Figura 60</b>	EDS pontual do material (850°C/24h) com camada de óxido	84
<b>Figura 61</b>	Região mapeada por EDS do material com camada de óxido removida (850°C/24h)	85
<b>Figura 62</b>	Mapeamento do material (800°C/24h) com camada de óxido removida dos elementos: a) Ni, b) Cr, c) Fe, d) Mn, e) Mo, f) O	85
<b>Figura 63</b>	Micrografia com os pontos analisados no material (850°C/24h) sem camada de óxido	86
<b>Figura 64</b>	EDS pontual do material (850°C/24h) com camada de óxido removida	87
<b>Figura 65</b>	Difratograma de Raios-X do material após tratamento térmico (850°C/24h) com a camada de óxido formada	88
<b>Figura 66</b>	Difratograma de Raios-X do material após tratamento térmico (850°C/24h) com a camada de óxido removida	89
<b>Figura 67</b>	Microestrutura do aço antes do tratamento térmico, ferrita grão escuros e austenita grão claros	92
<b>Figura 68</b>	Microestruturas do filme de óxidos formado no aço inoxidável superduplex 2507 por 1000°C em 10 horas	93
<b>Figura 69</b>	Micrografia com os pontos analisados no material (1000°C/10h) com camada de óxido	94
<b>Figura 70</b>	Mapeamento do material (1000°C/10h) com camada de óxido dos elementos: a) Fe, b) Mn, c) Mo, d) Ni, e) O, f) Cr	95
<b>Figura 71</b>	Micrografia com os pontos analisados no material (1000°C/10h) com camada de óxido	95
<b>Figura 72</b>	EDS pontual do material (1000°C/10h) com camada de óxido	96
<b>Figura 73</b>	Região mapeada por EDS do material com camada de óxido removida (1000°C/10h)	97
<b>Figura 74</b>	Mapeamento do material (1000°C/10h) com camada de óxido dos elementos: a) Cr, b) Fe, c) Mn, d) Mo, e) Ni, f) O	97
<b>Figura 75</b>	Micrografia com os pontos analisados no material (1000°C/10h) sem camada de óxido	98
<b>Figura 76</b>	EDS pontual do material (1000°C/10h) com camada de óxido	99
<b>Figura 77</b>	Difratograma de Raios-X do material após tratamento térmico (1000°C/10h) com a camada de óxido removida	100
<b>Figura 78</b>	Difratograma de Raios-X do material após tratamento térmico (850°C/24h) com a camada de óxido removida	101

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Composição química (% em peso) e aplicações de alguns aços inoxidáveis austeníticos	7
<b>Tabela 2</b>	Composição química (% em peso) e aplicações de alguns aços inoxidáveis ferríticos	9
<b>Tabela 3</b>	Composição química (% em peso) e aplicações de alguns aços inoxidáveis martensíticos	10
<b>Tabela 4</b>	Composição química (% em peso) de alguns aços inoxidáveis duplex	11
<b>Tabela 5</b>	Módulo de resiliência de alguns materiais comerciais (Amauri <i>et al</i> , 2000).	29
<b>Tabela 6</b>	Medida de tenacidade para algumas ligas (Amauri <i>et al</i> , 2000).	31
<b>Tabela 7</b>	Composição química do aço inoxidável superduplex	36
<b>Tabela 8</b>	Propriedades mecânicas do material com recebido	47
<b>Tabela 9</b>	Desvio padrão da microdureza encontrado para cada fase do material como recebido	51
<b>Tabela 10</b>	Desvio padrão da dureza encontrado para a amostra como recebida	52
<b>Tabela 11</b>	Propriedades mecânicas calculadas a partir do ensaio de tração	61
<b>Tabela 12</b>	Desvio padrão da microdureza encontrado para cada fase do material com camada de óxido (650°C/8h)	71
<b>Tabela 13</b>	Desvio padrão da microdureza encontrado para cada fase do material com camada de óxido removida (650°C/8h)	71
<b>Tabela 14</b>	Desvio padrão da dureza encontrado para a amostra tratada (650°C/8h)	72
<b>Tabela 15</b>	Desvio padrão da microdureza encontrado para cada fase do material com camada de óxido removida (850°C/24h)	90
<b>Tabela 16</b>	Desvio padrão da dureza encontrado para a amostra tratada (850°C/24h)	91
<b>Tabela 17</b>	Desvio padrão da microdureza encontrado para cada fase do material com camada de óxido removida (1000°C/10h)	102
<b>Tabela 18</b>	Desvio padrão da dureza encontrado para a amostra tratada (1000°C/10h)	102

## RESUMO

No presente trabalho foram observados os efeitos provocados pelo tratamento a altas temperaturas na microestrutura e na oxidação de um aço inoxidável superduplex 2507. Para isto foram analisadas a microestrutura e composição química do aço, antes e depois dos tratamentos térmicos. Com esse intuito foram realizados tratamentos térmicos a 650, 850 e 1000°C com vários intervalos de tempo em cada temperatura. Para a análise das alterações ocorridas na microestrutura do material foram utilizadas as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura e análise de difração de Raios-X. Estas alterações influenciaram diretamente nas propriedades mecânicas do material, e foram verificadas através do ensaio de tração, medidas de dureza e microdureza. O tratamento do material contribuiu para a precipitação de diversas fases na microestrutura do material. Foram identificados picos de fase sigma à temperatura de 850 e 1000°C, mas quase não foram identificados picos de ferrita, o que indica sua dissolução parcial em fases secundárias. Observou-se uma diminuição na tenacidade e na ductilidade do material, quando comparado com o material na condição de como recebido. A medida com que a temperatura de tratamento foi aumentando estas propriedades também foram diminuindo. Também foi estudada neste trabalho a microestrutura dos filmes de óxidos formados a altas temperaturas, constatou-se então a presença de óxidos formados por cromo em maior quantidade, porém também foram encontrados outros óxidos formados por ferro e manganês.

## **ABSTRACT**

In the present study it was observed the effects of aging in superduplex stainless steel 2507. For this, it was analyzed the microstructure and chemical composition of the steel before and after heat treatments. With this purpose heat treatments were performed at 650°C/8h, 850°C/24h and 1000°C/10h. For the analysis of changes occurring in the microstructure of the material it was used the following techniques: Scanning Electron Microscopy and X-ray diffraction. These changes have directly influenced the mechanical properties of the material, and were determined using tensile testing, hardness measurements and microhardness. The aging of the material contributed to the precipitation of various phases in the microstructure of the material. It was identified peaks of sigma phase at the temperature of 850 and 1000°C but it was not identified peaks of ferrite, which indicates partial dissolution of secondary phases. There was a decrease in toughness and ductility of the material when compared with the material in the as received condition. As the temperature was increased these properties also declined. It was also studied in this work the microstructure of oxide films formed at high temperature. It was found a high incidence of oxides formed by chromium.

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

Os aços inoxidáveis são aços considerados de alta liga e foram desenvolvidos para encontrar materiais mais resistentes à corrosão que os aços comuns. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis deve-se ao seu elevado teor de cromo, elemento de liga predominante, mas para que este seja “inoxidável” é necessário que contenha, no mínimo, um teor de 12% de cromo (Callister, 2002).

A resistência a corrosão dos aços inoxidáveis é obtida devido à formação de uma camada fina de um óxido protetor que impede o contato do metal base com a atmosfera agressiva. Outros elementos de liga também podem ser adicionados à liga para a obtenção de uma melhor qualidade nas propriedades mecânicas do material, como o Ni, Mo, Cu, Al, Si, Nb, Se (ASM Handbook, 1990).

Os elementos de liga presentes são Fe-C-Cr-Ni e podem também haver adição de outros elementos de liga, sendo em menores concentrações, tais podem ser citados como exemplo de elementos de liga: Silício, Manganês, Alumínio, Molibdênio, Cobre, Titânio, Tungstênio, Nióbio, Cobalto, Oxigênio, Fósforo, Chumbo, Zircônio, Nióbio e Enxofre.

De um modo geral, os aços inoxidáveis podem ser classificados por sua microestrutura dominante: ferríticos, martensíticos, austeníticos e duplex (ferrítico-austeníticos). Os aços duplex apresentam uma microestrutura bifásica com quantidades aproximadamente iguais de austenita e ferrita, que influencia diretamente nas ótimas propriedades que este material apresenta.

Nos últimos anos os aços duplex têm aumentado sua utilização em diferentes indústrias devido a suas excelentes propriedades mecânicas e resistência a corrosão, inclusive a altas temperaturas, como todos os aços inoxidáveis, quando submetidos a altas temperaturas eles formam diversas fases, as quais se precipitam nas interfaces, contornos de grãos e interior dos grãos. Nos aços duplex, devido o alto teor de Cr e Mo, há a predominância da precipitação da fase chi e sigma, que tem um grande efeito nas propriedades destes materiais. Também como consequência da sua exposição à temperatura elevadas estes aços podem sofrer oxidação que seria influenciada pelos meios aos quais estão expostos.

## **CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as alterações microestruturais ocorridas em um aço inoxidável superduplex quando submetido a tratamentos térmicos às altas temperaturas (650, 800 e 1000° C). Será dada ênfase a formação da fase sigma e ao comportamento das interfaces  $\alpha/\gamma$  e os contornos  $\alpha/\alpha$  e  $\gamma/\gamma$ , como locais de nucleação e propagação das trincas decorrentes da presença desta fase, e também na avaliação da oxidação, sendo analisada a formação, composição e estrutura da camada oxidada. Para este estudo as técnicas de caracterização utilizadas são: microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raio-x, dureza e microdureza.

## **CAPÍTULO 3 – JUSTIFICATIVAS**

Do ponto de vista econômico o aço inoxidável superduplex é um aço utilizado na região, na indústria petrolífera; e do ponto de vista científico, é um novo material que está sendo objeto de muitas pesquisas científicas e as técnicas utilizadas são das mais importantes na pesquisa de materiais.

## **CAPÍTULO 4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **4.1 Aços**

Os aços são ligas do sistema ferro-carbono, nos quais o carbono encontra-se em solução sólida intersticial na rede do ferro. Alguns tipos de aços podem conter distintas concentrações de elementos de liga, que influenciam em suas propriedades. O teor de carbono possui relação direta com as propriedades mecânicas do aço, este teor geralmente não ultrapassa a 1%p. Em aços comuns além do carbono é normal encontrar concentrações residuais de impurezas, como o manganês, silício, fósforo e enxofre. Os aços comuns podem ser classificados conforme sua concentração de carbono, sendo de baixo, médio e alto teor de carbono, também dentro destes podem existir subclasses com concentrações diferentes de elementos de ligas (Callister, 2002).

#### **4.1.1 Aços inoxidáveis**

Aços inoxidáveis são ligas ferrosas que possuem cromo, seqüencialmente, níquel, e que podem também conter outros elementos de liga. Esses aços possuem uma resistência à corrosão elevada, sendo originada principalmente pela presença do cromo, que a partir de determinada concentração e em contato com oxigênio, permite a formação de uma fina película de óxido de cromo sobre a superfície do aço. Esta película fina, mas resistente, é a característica do aço inoxidável a partir de 12% de Cr, que não se dissolve e é resistente em meios corrosivos. Características importantes estão presentes nesses aços, como a resistência à corrosão em meios aquosos na presença de inúmeros agentes orgânicos e minerais agressivos e a resistência à corrosão a altas temperaturas (Modenesi, 2001).

Além de seus componentes principais, Fe, Cr e Ni, os aços inoxidáveis têm a presença de outros elementos, que são adicionados intencionalmente ou estão presentes na forma de impureza, em menores concentrações. A microestrutura de um aço inoxidável estará sujeita, após um tratamento térmico, ao balanço da capacidade

de seus diversos constituintes em estabilizar a ferrita e a austenita à temperatura ambiente (Amadou *et al*, 1998).

Para os aços inoxidáveis o cromo é o elemento de liga essencial na formação do filme passivo, o níquel melhora a resistência à corrosão dos aços junto ao cromo, favorecendo a formação da película de óxido de cromo, dando-lhe mais estabilidade. Algumas vezes é conveniente também adicionar a composição química dos aços inoxidáveis outros elementos de liga tais como Mo, Ti, Nb, N, S, Cu e Al com o objetivo de se obter determinadas propriedades. É importante notar que os elementos de liga quando usados isoladamente podem originar nos aços propriedades ligeiramente diferentes das que lhe dariam se usados em conjunto com outros. A seguir é listado o efeito da presença de alguns elementos de liga em aços inoxidáveis.

**Níquel** - em quantidades adequadas o níquel estabiliza a austenita e isso aumenta gradativamente as propriedades mecânicas. O níquel não forma nenhum composto no aço, ele permanece em solução na matriz, fazendo com que a mesma fique mais resistente.

**Cromo** - normalmente o teor de cromo é aumentado nos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos aumentam-se gradativamente a estabilidade do filme passivo formada pelo óxido de cromo. Elevar muito o teor de cromo pode afetar as propriedades mecânicas, trabalhabilidade, soldabilidade, ou adequação e aplicações envolvendo exposições a certas temperaturas. Conseqüentemente, oferece resultados melhores para a resistência à corrosão se houver alterações de outros elementos, com ou sem aumento no teor de cromo (Lima, 2005).

**Alumínio e Silício** - aumentam a resistência à oxidação em elevadas temperaturas.

**Manganês** - em quantidades moderadas junto ao níquel, desempenhará muitas funções atribuídas ao níquel. Aços com alto teor de manganês possuem algumas propriedades mecânicas muito úteis, como resistência ao desgaste.

**Carbono** - permite por tratamento térmico o endurecimento, melhora a resistência dos aços em aplicações a elevadas temperaturas e conjunto com o ferro, forma carbonetos duros resistentes ao desgaste.

**Titânio e Nióbio** - Evitam a ocorrência da combinação do carbono com o cromo prevenindo a não formação de carbonetos de cromo evitando uma baixa resistência à corrosão.

**Nitrogênio** - para aços inoxidáveis austeníticos a presença deste elemento aumenta a resistência à corrosão por pites, retarda a formação da fase sigma e endurece o aço. Ele é essencial nos tipos duplex para aumentar a fração de austenita, diminuir a segregação de cromo e molibdênio e elevar a resistência à corrosão da fase austenítica.

**Molibdênio** - tem a finalidade de melhorar a resistência à corrosão em meios não oxidantes e a resistência à corrosão por pites em todos os meios. Também tem a função formadora de ferrita e de carbonetos (Modenesi, 2001).

#### **4.1.2 Classificação dos aços inoxidáveis**

Os aços inoxidáveis podem ser classificados de acordo com sua microestrutura em quatro tipos, sendo elas: austeníticas, martensíticas, ferríticas e os ferríticos-austeníticos (duplex).

##### **4.1.2.1 Aços inoxidáveis austeníticos**

Os aços inoxidáveis da classe austenítica são quaternários, contendo Fe, C, Cr e Ni em sua composição, os altos teores de Ni faz com que a estrutura desses aços seja exclusivamente austenítica cúbica de face centrada, sua microestrutura é ilustrada na figura 1. Os aços inoxidáveis austeníticos são conhecidos pela sua resistência à corrosão como de suas propriedades mecânicas e de sua maior facilidade para serem soldados e conformados mecanicamente. Outros elementos de liga como molibdênio, titânio e nióbio se adicionados podem melhorar a resistência à corrosão e minimizar a corrosão intergranular por estabilização dos carbonetos. Os aços inoxidáveis austeníticos constituem uma família com aplicação muito ampla, tais como: as indústrias químicas, alimentícias, farmacêutica, biotecnologia, bioengenharia e nuclear entre outras. Em todas estas aplicações, a excepcional resistência à corrosão é a principal propriedade exigida destes aços. A composição desses aços está entre cerca de 6 e 26% de níquel, 16 e 30% de cromo e menos de 0,30% de carbono, com um teor total de elementos de liga de, pelo menos, 26%. À temperatura ambiente, apresenta um

limite baixo de escoamento, limite de resistência alto e uma elevada ductilidade (Antunes *et al*, 2007).



**Figura 1** – Microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico (Callister, 2002)

São expostos na tabela 1 alguns tipos de aços austeníticos, classificados segundo a AISI (Chiaverini, 1977 apud Modenesi, 2001).

**Tabela 1** - Composição química (% em peso) e aplicações de alguns aços inoxidáveis austeníticos

<b>Tipo AISI</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Outros elementos</b>	<b>Propriedades gerais e aplicações típicas</b>
301	0,15	16,0 18,0	6,0 8,0	Mn: 2,0 max. Si: 1,0 max.	<i>Tipo para aplicações gerais; boa trabalhabilidade; ornamentação, utensílios domésticos, fins estruturais, e outros.</i>
302	0,15	17,0 19,0	8,0 10,0	Mn: 2,0 max. Si: 1,0 max.	<i>Idem, para aplicações decorativas ou de resistência à corrosão como as indicadas para o tipo 301.</i>
303	0,15	17,0 19,0	8,0 10,5	P/S/Se:0,07 min. Zr/Mo:0,60 max. Mn: 2,0 max. Si: 1,0 max.	<i>Tipo 18:8 de usinagem fácil, para eixos, parafusos, porcas, peças de carburadores, etc.</i>
308	0,08	19,0 21,0	10,0 12,0	Mn: 2,0 max. Si: 1,0 max.	<i>Maior resistência à corrosão que o 18:8; para consumíveis de soldagem, entre outras aplicações.</i>

#### 4.1.2.2 Aços inoxidáveis ferríticos

São ligas binárias de ferro-cromo, contendo aproximadamente 12 a 30% Cr, e outros elementos como Mo, Si, Al, etc., que servem para deixar a ferrita com uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrada estável em todas as temperaturas, até o ponto de fusão (Giraldo *et al*, 2007). A liga contém muito pouco carbono dissolvido, a maioria do carbono presente aparece na forma de precipitados finos de carbonetos de cromo. Porém, os aços inoxidáveis ferríticos exibem alta resistência ao trincamento sob tensão e excelente resistência à corrosão e oxidação. Eles não são endurecidos por têmpera e a resistência à corrosão geralmente é alta quando comparada a dos aços inoxidáveis martensíticos, entretanto baixa quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos. Em qualquer condição, como a maioria da sua estrutura é ferrítica, tem boa capacidade de conformação a frio, a figura 2 apresenta a microestrutura típica da ferrita. Também apresenta um baixo coeficiente de expansão térmica e sensibilidade magnética (Porto *et al*, 2006).



**Figura 2** – Microestrutura de um aço inoxidável ferrítico (Callister, 2002)

A tabela 2 apresenta alguns tipos de aços ferríticos, classificados segundo a AISI (Chiaverini, 1977 apud Modenesi, 2001).

**Tabela 2** - Composição química (% em peso) e aplicações de alguns aços inoxidáveis ferríticos

<b>Tipo AISI</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Outros elementos</b>	<b>Propriedades gerais e aplicações típicas</b>
406	0,15	12,0 14,0	Al: 3,50 a 4,50	<i>Não endurecível devido à presença de Al, resistente à oxidação a altas temperaturas; para resistências elétricas, etc..</i>
430	0,12	14,0 18,0	_____	<i>É o tipo mais comum deste grupo por ser de conformação muito fácil; muito usado em equipamentos para a indústria química, equipamentos para restaurantes, cozinhas, adornos de automóveis, decoração, peças de fornos, etc.</i>
442	0,20	18,0 23,0	_____	<i>Para serviço a alta temperatura, quando não se exige facilidade de fabricação, para partes de fornos, etc.</i>
430F	0,12	14,0 18,0	P, S e Se: 0,07 min.	<i>Variedade de usinagem fácil; para parafusos, porcas, ferragens, etc.</i>
446	0,20	23,0 27,0	N: 0,25 max.	<i>Dentre as ligas Fe-Cr é o que apresenta melhor resistência à corrosão e à oxidação até temperaturas de 1150°C; para peças de fornos, queimadores, radiadores, etc..</i>

#### 4.1.2.3 Aços inoxidáveis martensíticos

A composição dos aços inoxidáveis martensíticos é ajustada para otimizar a resistência mecânica e a dureza, a resistência à corrosão destes aços e relativamente baixa quando comparada com a dos aços do tipo ferrítico e austenítico. Eles são essencialmente ligas Fe-Cr-C que apresentam em sua composição entre 12 e 18% de cromo e entre 0,1 e 0,5% de carbono (podendo chegar a 1% C em casos especiais), e podem ser austenitizadas se forem submetidos a um aquecimento adequado. São ligas facilmente endurecíveis por tratamento térmico, sendo usadas, em geral, no estado temperado e revenido, isto se deve ao alto teor de liga que este aço possui, o que proporciona também uma elevada temperabilidade (Filho *et al*, 2007).

Após a um resfriamento rápido de uma elevada temperatura à estrutura destes aços mostra-se totalmente martensítica, figura 3, que é caracterizada por alta dureza e grande fragilidade, sendo dificilmente atacados pela corrosão atmosférica no estado temperado.



**Figura 3** - Microestrutura típica de um aço inoxidável martensítico (Callister, 2008)

A tabela 3 apresenta alguns tipos de aços martensíticos, classificados segundo a AISI (Chiaverini, 1977 apud Modenesi, 2001).

**Tabela 3** - Composição química (% em peso) e aplicações de alguns aços inoxidáveis martensíticos

<b>Tipo AISI</b>	<b>C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Outros elementos</b>	<b>Propriedades gerais e aplicações típicas</b>
410	0,15 max.	11,5 13,0	—	Si: 1,00 max. Mn: 1,00 max.	<i>Tipo turbina: aço inox. de baixo custo para aplicações gerais, na forma de peças temperadas ou chapas e tiras recozidas.</i>
414	0,15 max.	11,5 13,5	1,25 2,50	Si: 1,00 max. Mn: 1,00 max.	<i>Tipo turbina: para molas, lâminas de facas, etc.</i>
431	0,20 min.	15,0 17,0	1,25 2,50	Si: 1,00 max.	<i>Tipo turbina: melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão dentre os tipos martensíticos ou endurecíveis.</i>
440B	0,75 0,95	16,0 18,0	—	Si: 1,00 max. Mo: 0,75 max. Mn: 1,00 max.	<i>Tipo cutelaria e resistente ao desgaste: dureza elevada; para cutelaria, instrumentos cirúrgicos, válvulas, mancais anti fricção, etc.</i>

#### 4.1.2.4 Aços inoxidáveis ferrítico-austeníticos (Duplex)

É um aço composto pela combinação de dois tipos de microestrutura, sendo elas a ferrítica e a austenítica. Constituído por ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N, esses aços contêm em sua estrutura 18 a 30%Cr, 1,5 a 4,5%Mo e adições de elementos formadores e estabilizantes da austenita, principalmente o níquel (3,5 a 8%) e o nitrogênio (0 a 0,35%), de forma a ter uma microestrutura, à temperatura ambiente, formada de partes aproximadamente iguais de ferrita e austenita, como mostra a micrografia da figura 4. Sua principal característica é a excelente resistência à corrosão em meios agressivos devido à sua habilidade em se passivar, e permanecer no estado passivo em diversos meios aos quais é submetido (Neto *et al*, 2002).

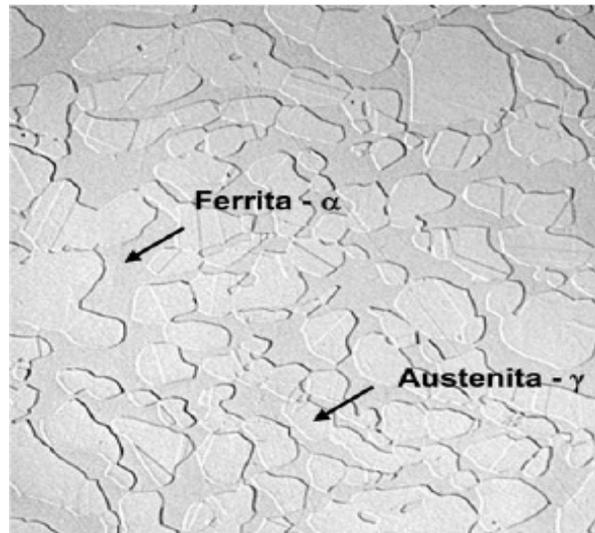
A composição química e a microestrutura são os fatores responsáveis pela excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão apresentada por estes aços. Como exemplo, o limite de escoamento dos aços inoxidáveis duplex é aproximadamente o dobro do valor para os aços austeníticos, além de possuírem tenacidades muito próximas (Martins *et al*, 2005).

Suas aplicações se dão principalmente no ramo da indústria petroquímica (em unidades de dessanillização, dessulfuração e equipamentos para destilação) e papel e celulose (em digestores, plantas de sulfito e sulfato e sistemas de branqueamento).

A tabela 4 mostra a composição química de alguns dos principais aços inoxidáveis duplex disponíveis no mercado e mais usados atualmente em na indústria (Chiaverini, 1977 apud Modenesi, 2001).

**Tabela 4** - Composição química (% em peso) de alguns aços inoxidáveis duplex

Aço	Número UNS	C	Cr	Ni	Mo	N	Outros
255	S32550	0,04	24,0 27,0	4,5 6,5	2,9 3,9	0,10 0,25	1,5 – 2,5 Cu
329	S32900	0,08	23,0 28,0	2,5 5,0	1,0 2,0		_____
2205	S32205	0,030	21,0 23,0	4,5 6,5	2,5 3,5	0,08 0,20	_____
2304	S32304	0,030	21,5 24,5	3,0 5,5	0,05 0,6	0,05 0,20	_____



**Figura 4** - Microscopia eletrônica do aço inoxidável duplex (Senatore *et al*, 2007)

Dentro dos aços inoxidáveis ainda podemos achar uma versão de aços mais “refinada”, que são chamados de aços **inoxidáveis superduplex**. Estes também possuem estrutura composta por duas fases cristalinas, da mesma forma que os aços inox duplex, porém com resistência equivalente à corrosão por pite (PRE) maior que 40, onde a maneira de obtenção desse número é dada pela equação 1 (Martins *et al*, 2005).

$$PRE = \%Cr + (3,3)\%Mo + (16)\%N \quad [\text{Eq. 1}]$$

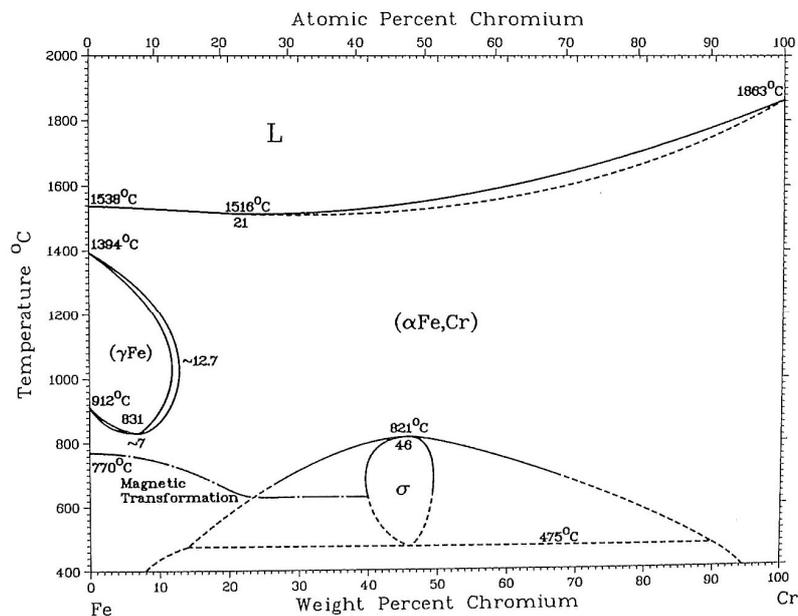
Durante a última década, os aços inoxidáveis superduplex foram um objeto de estudos intensivos. Os aços inoxidáveis superduplex são aços superiores quando comparados aos tradicionais aços austeníticos com alto teor de níquel, com várias aplicações industriais, devido ao nitrogênio, que estabiliza a austenita, e devido também a um teor elevado de molibdênio, que proporciona um elevado nível de resistência à corrosão por pite e corrosão sob tensão. No entanto, em uma revisão dedicada à estrutura e propriedades destes aços, foi verificado que a combinação necessária de propriedades mecânicas e resistência à corrosão ideal dos componentes feitos destes aços pode ser alcançada através de tratamento térmico adequado tratamento e requisitos especiais para as condições de soldagem. Mas é extremamente necessário ter cuidado com a alta sensibilidade dos aços inoxidáveis superduplex com a transformação de fases, resultando em formação de diferentes fases intermetálicas

como, fases sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ), nitretos e carbonetos que podem diminuir acentuadamente a resistência ao impacto e resistência à corrosão (Smuk *et al*, 1998). Em relação a essas fases a que tem a maior influencia sobre os aços superduplex é a fase sigma.

### 4.1.3 Diagrama de fases

Os estudos dos diagramas de fases é um método muito eficiente de prever que fases se encontram em equilíbrio para uma dada composição de liga em certa temperatura, pode determinar a composição química de cada fase e calcular a quantidade de cada fase presente.

#### 4.1.3.1 Sistema Fe-Cr



**Figura 5** - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (ASM Handbook)

O diagrama de equilíbrio Fe-Cr, mostrado a figura 5, em que se pode analisar, para qualquer relação Fe-Cr, que a solidificação é iniciada com a formação de uma fase CFC ( $\alpha$ ), ferrita. A ferrita quando proveniente da solidificação é habitualmente denominada de ferrita  $\delta$ . O cromo é um elemento ferritizante, o que reduz o campo da

austenita ( $\gamma$ ), estabilizando a ferrita para teores superiores que 12,7-13% neste sistema. Sendo o campo da austenita limitado numa faixa de temperatura entre 850 e 1400 °C e para teores máximos de cromo de 12,7-13%, a partir deste valor em qualquer temperatura tem-se a presença de ferrita (Padilha *et al*, 1994).

Para ligas contendo entre 23% a 70% de cromo, observa-se uma fase quebradiça, denominada fase sigma ( $\sigma$ ), a temperatura entre 500 e 850 °C. No lado esquerdo do campo em que está só a fase sigma, nota-se um campo bifásico, em que se encontra a ferrita e sigma. A presença da fase sigma não é vantajosa já que a mesma afeta as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão dos aços, reduz a ductilidade e principalmente a tenacidade.

Pelo diagrama observa-se que temperatura de transformação  $\alpha \setminus \gamma$ , que para o ferro situa-se entre 910 °C, cai à medida que se aumenta o teor de cromo, até atingir um máximo a 850 °C, correspondente a 8% de cromo. Já para um teor de 13% de cromo a temperatura de transformação  $\alpha \setminus \gamma$  aumenta progressivamente até 1000 °C.

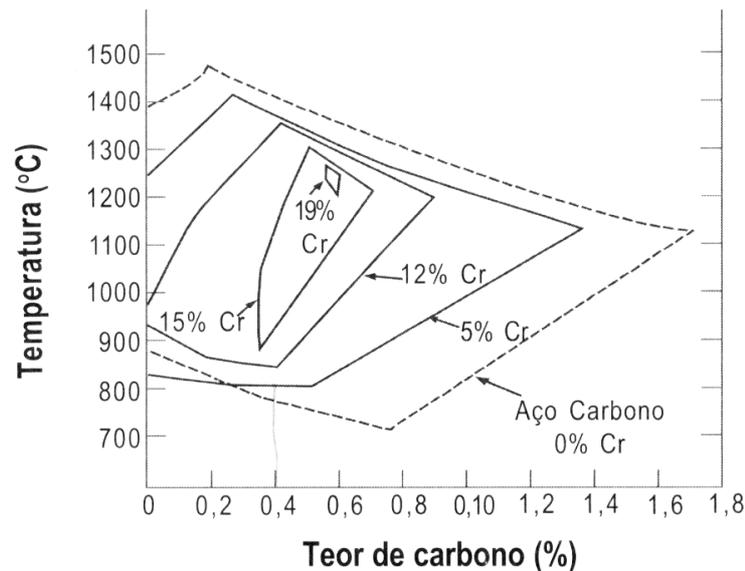
Os campos da austenita e austenita/ferrita no sistema Fe-Cr podem ser deslocados para maiores teores de cromo na presença de elementos austenitizantes, sendo relevantes os elementos intersticiais como carbono e nitrogênio. Em ligas Fe-Cr na faixa de temperatura de composição em que seria possível a precipitação de fase sigma, em temperaturas na faixa entre 400 e 550 °C, pode ocorrer a formação de fase rica em cromo,  $\alpha'$ , coerente com a matriz, que seria ferrítica, mas rica em ferro  $\alpha$  (Porto *et al*, 2006).

#### 4.1.3.2 Sistema Fe-Cr-C

Com a adição de carbono o sistema Fe-Cr ficará mais complexo e o efeito mais importante é verificado no campo austenítico. É possível notar na figura 5 que a região de estabilidade da austenita diminui à medida que o teor de Cr aumenta, chegando a quase o desaparecimento do campo da austenita, para concentrações superiores a 20% de Cr.

À medida que a porcentagem de cromo aumenta a composição das ligas Fe-Cr-C que permitirá a obtenção de endurecimento total por têmpera fica reduzida a limites

cada vez menores. Para garantir a formação de uma estrutura completamente austenítica, com teores de cromo acima de 13 %, deve-se adicionar uma quantidade de carbono para uma determinada faixa de temperatura, a quantidade de cromo e carbono deve ser proporcional (Chiaverini,1996).



**Figura 6** - Efeito do teor de cromo sobre o campo austenítico (Chaverini, 1996)

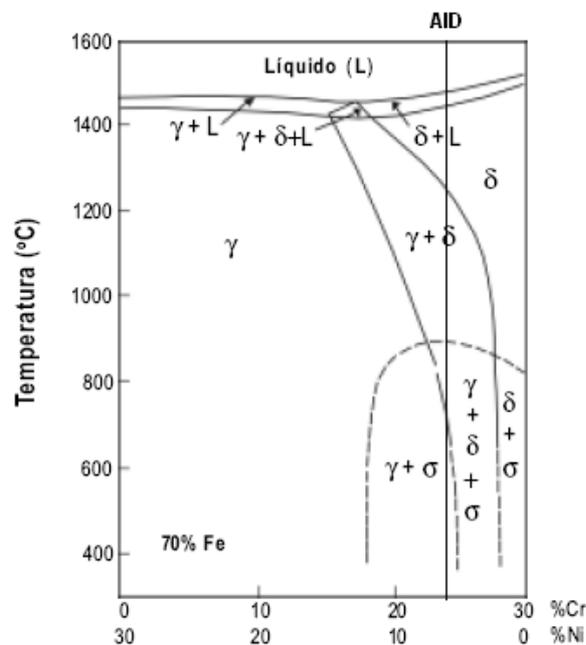
## 4.2 Metalurgia física dos aços inoxidáveis Duplex

A microestrutura de aços inoxidáveis duplex é constituída pelas fases austenita e ferrite, ambas as fases estão presentes aproximadamente frações de volume iguais. O estudo destas fases que pode ser realizado em cima no sistema Fe-Cr-Ni, sendo assim, as informações sobre a formação de sua microestrutura podem ser obtidas através da compreensão do diagrama de fases pseudobinário 70% Fe-Cr-Ni, apresentado na figura 7.

#### 4.2.1 Sistema Fe-Cr-Ni

Na figura 7, pode-se observar que em temperaturas acima de 1000°C, as fases presentes são a ferrita e a austenita, estando o campo ferrítico localizado na região próxima às composições ricas em cromo e o campo austenítico próximo às composições ricas em níquel, e um campo cujo existe as duas fases em composições intermediárias, aonde os limites aumentam, à medida que as temperaturas diminuem (Fedele *et al*, 1999).

Na figura 7 pode-se explicar a obtenção de um aço inoxidável duplex (AID) a partir da solidificação. Os AID solidificam-se inicialmente como ferrita  $\delta$ . Durante o resfriamento, quando alcança a temperatura de aproximadamente 1200°C, certa parte na ferrita é transformada em austenita, porém, devido à baixa velocidade da reação, uma grande parte da ferrita ainda permanece. Durante o processo de laminação a quente, com temperaturas entre 900 e 1200°C, a quantidade de austenita cresce e a estrutura típica do AID (grãos alongados e alternados com fases ferrita e austenita) é formada (Pohl *et al*, 2006). Com uma velocidade de resfriamento adequada que iniba a formação de outras fases, exemplo fase  $\sigma$ , pode-se obter a temperatura ambiente a estrutura bifásica  $\alpha/\gamma$ .



**Figura 7** – Diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni para um teor de ferro de 70% (Gedeon e Oscar, 2008)

#### 4.2.2 Sistema Fe-Cr-Ni-Mo

O resultado do molibdênio ser um elemento extremamente alfacênico, é que sua adição ao sistema Fe-Cr-Ni estabiliza a ferrita e provoca o aparecimento de várias fases intermetálicas. Destas fases intermetálicas duas aparecem freqüentemente nos aços inoxidáveis, a fase de Laves Fe<sub>2</sub>Mo ( $\eta$ ) e a fase  $\chi$  (Fe<sub>36</sub>Cr<sub>12</sub>Mo<sub>10</sub>).

Com aumento do teor de Cr e Mo, o aumento da resistência à corrosão é limitado pela precipitação de fase sigma. Mas, foi constatado que o nitrogênio reduz a atividade do cromo e molibdênio, diminuindo a força de formação de fase sigma (Weber *et al*, 1995). Com o aumento da fração de nitrogênio é possível um futuro aumento no teor de cromo e molibdênio (Weber *et al*, 1998).

#### 4.3 Formação de fases secundárias

O grupo de aços dúplex, resistentes à corrosão revela uma precipitação bastante complexa e transformação do comportamento que afeta as propriedades mecânicas e corrosivas. Mais críticas relativas à mudança de propriedades, são as precipitações no campo de temperatura de 650-950 °C. (Pohl *et al*, 2006). Durante o tratamento térmico em baixas temperaturas, a estrutura de um AID resultante do trabalho a quente ou durante a solubilização não será mais estável e se precipitará em fases secundárias. Ao longo de um tratamento térmico, a ferrita é vulnerável à decomposição, produzindo fases secundárias como sigma, alfa linha, chi, austenita secundária, nitretos de cromo entre outras (Shek *et al*, 1996).

Esta precipitação de fases intermetálicas é muito mais provável em ligas duplex do que em ligas ferríticas ou austeníticas. A distribuição dos elementos de liga entre a ferrita e austenita provoca o enriquecimento de Cr e Mo para a ferrita, sendo estes estimuladores de fases secundárias. Conseqüentemente, a taxa de precipitação de fases intermetálicas na ferrita  $\delta$  possui uma ordem de grandeza duas vezes maior que na austenita (Fedele *et al*, 1999).

A decomposição da ferrita em austenita regenerada e em fase sigma resulta no enfraquecimento da resistência à corrosão por pites. Por longos períodos de

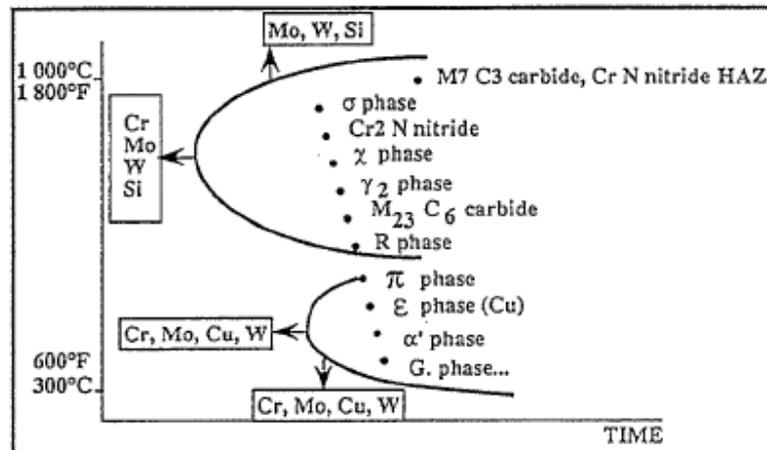
tratamentos térmicos os grãos de austenita regenerada e partículas de fase  $\chi$  precipitam-se na ferrita (Porto *et al*, 2006). A decomposição da ferrita é muito rápida por volta de 800°C e provoca o surgimento de austenita regenerada junto com fase sigma e nitretos de cromo. Esse crescimento de fases substitui a ferrita quando as condições de temperaturas são favoráveis à suas estabilidades. A ferrita decomposta em fase sigma, fase chi e nitretos perde sua estabilidade em temperaturas entre 500 e 1000°C (Amadou, 1998).

O efeito que o nitrogênio provoca sobre a atividade do cromo, é um fator que influencia a formação de fases intermetálicas. Procedimentos termodinâmicos mostram que o nitrogênio abaixa a atividade do cromo, diminuindo a força de formação de fase intermetálica, sendo o cromo um elemento que provoca a estabilidade dessas fases (Amadou, 1998). Em ligas Fe-Cr pertencentes à faixa de composição em que seria possível a formação de fase sigma, se submetidas a temperaturas na faixa de 300 a 600°C tenderia a ocorrer a precipitação de uma fase rica em cromo, ( $\alpha'$ ), coerente com a matriz, que também é ferrítica, porém rica em ferro  $\alpha$ . Com isso a liga torna-se fragilizada e mais dura e tem sua resistência à corrosão diminuída (Shek *et al*, 1996).

O diagrama da figura 7 mostra uma coexistência de fases diferentes da austenita e ferrita. Sob tratamento térmico, a microestrutura básica dos aços inoxidáveis duplex e superduplex proveniente de trabalho a quente ou tratamento de solubilização se torna instável se transformando em outras fases, nestas condições, tanto a ferrita quanto austenita tendem a sofrer decomposição passando a fases secundárias, acontecendo de preferência na matriz ferrítica (Lima, 2005).

Como, geralmente, os elementos adquirem uma maior velocidade de difusão na ferrita  $\delta$  do que na austenita, e o limite de solubilidade para elementos como W, N, Cu e C reduz rapidamente na ferrita  $\delta$  com a diminuição da temperatura, as fases intermetálicas secundárias, carbonetos e nitretos, precipitam-se a partir de sua decomposição.

A figura 8 mostra de forma esquemática os elementos que influenciam na cinética de transformação, e o intervalo de temperatura em que se formam as fases intermetálicas, prejudiciais, em função das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.



**Figura 8** - Diagrama esquemático TTT (Tempo - Temperatura-Transformação) para um aço inoxidável duplex (Davis, 1994)

A fase  $\sigma$ , devido sua maior probabilidade de formação ao realizar tratamento térmico entre 600 1000°C, considerável fração volumétrica e sua forte influência na diminuição na tenacidade e resistência a corrosão nos aços inoxidáveis superduplex, vem sendo freqüentemente estudada nos últimos anos.

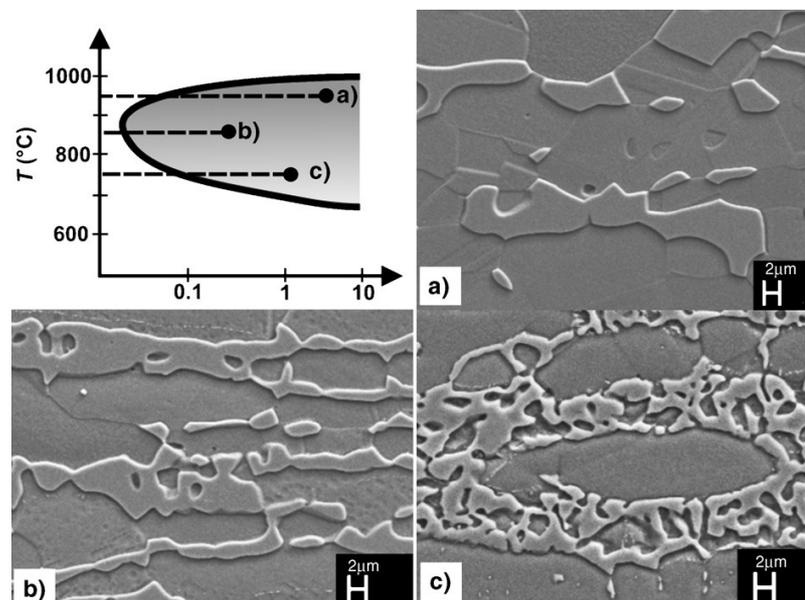
#### 4.3.1 Fase $\sigma$

A fase  $\sigma$  é formada em uma grande escala de aços Duplex e Superduplex, e também em alguns austeníticos. A tenacidade ao impacto destes aços poder reduzida de 230 – 300J para 27J, com a presença de apenas 4% em volume da fase  $\sigma$  (Martins *et al*, 2005). A fase  $\sigma$  é um composto intermetálico muito frágil enriquecido de Cr, Mo e Si. Em junções triplas ou contorno de grão ferrita  $\delta$ , normalmente, inicia-se a precipitação da fase na interface  $\delta/\gamma$ , crescendo para dentro do grão da ferrita, que é enriquecido com Cr, Mo e Si.

A origem de sua composição é baseada no sistema de ferro e cromo. A estrutura da fase é uma cristalográfica tetragonal, com uma célula elementar de 32 átomos e 5 sites átomo cristalograficamente diferentes. Estes são ocupados por átomos diferentes, enquanto a ocupação estrutura dos átomos em si depende da concentração (Atamert e King, 1993). No que diz respeito ao sistema ternário

ferro/cromo/níquel, a fase sigma é uma fase termodinamicamente estável que se forma no local rico em cromo do diagrama de fase pseudo-binário Fe-Cr-Ni, figura 7.

Normalmente, a fase sigma precipita entre 600 e 1000 °C. O mecanismo de precipitação é uma transformação eutetóide da ferrita em austenita dando fase sigma. A denominação da austenita obtida como austenita terciária ( $\gamma_3$ ) permite uma separação explícita de outras fases austeníticas com um mecanismo de geração diferente. Geralmente, a denominação da austenita é com base em seu mecanismo de formação, como mostra diagrama de tempo, temperatura e transformação (Figura 8), a mais rápida taxa de precipitação para a fase sigma pode ser encontrada entre 850 e 900 °C. De acordo com a temperatura de precipitação, a morfologia da fase sigma sofre mudanças em sua precipitação, como podemos ver na figura 9. A menor taxa de precipitação esta entre temperaturas de 750 °C, como a estrutura de sigma fase pode ser encontrada na figura 9 c. A quantidade de núcleos no início da precipitação é bastante elevado e em baixas temperaturas de precipitação a distancia de difusão diminui. Sendo assim, menor velocidade de difusão provoca maior supersaturação local e leva a uma maior densidade de precipitações. Comportamento da precipitação diferente pode ser observado em altas temperaturas como de 950 °C, figura 9 a.

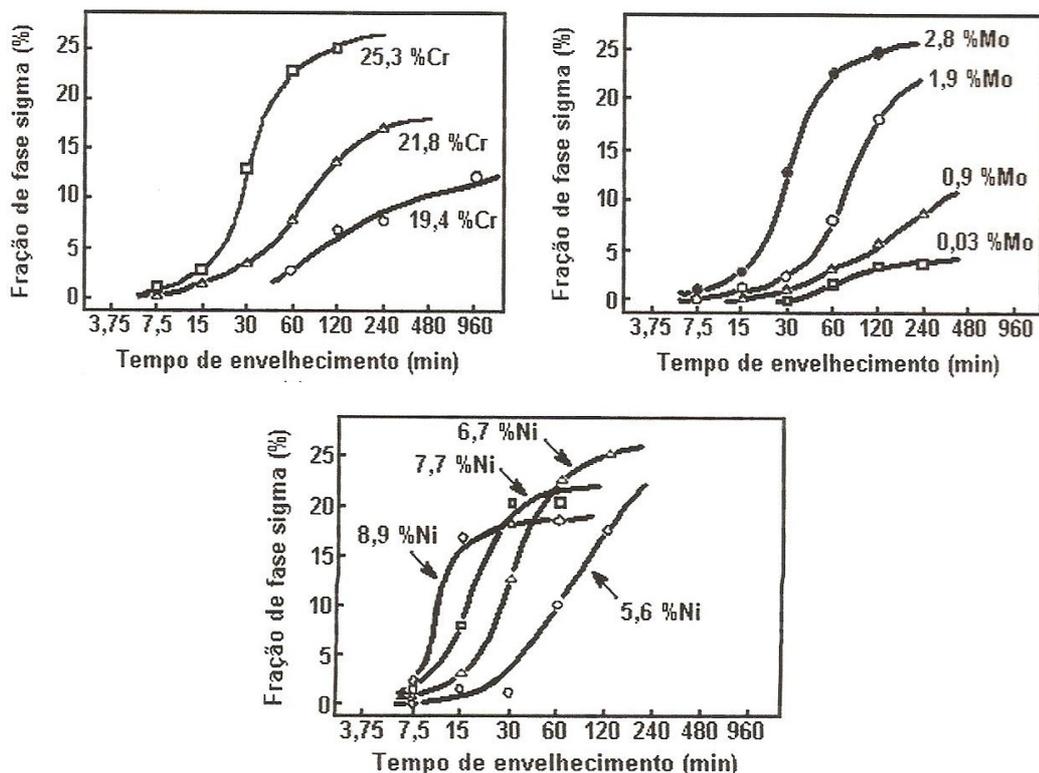


**Figura 9** – (Morfologia da fase sigma em diferentes temperaturas de tratamentos térmico a) 950°C, b) 850°C, c) 750°C (Pohl *et al*, 2006)

A fase sigma é maior e mais compacta nestas temperaturas, resultando em uma menor formação de força de nucleação, mas uma alta taxa de difusão a temperaturas elevadas (Pohl *et al*, 2006).

As frações volumétricas de ferrita e austenita, a deformação plástica, o tamanho de grão da ferrita e a composição da liga são fatores que influenciam na cinética de precipitação da fase  $\sigma$ . Sendo quanto maior o tamanho de grão, maior o tempo necessário, a certa temperatura, para o início da precipitação desta fase. Logo menor a densidade volumétrica de contornos de grãos para a nucleação.

A elevação da quantidade de Cr e Mo nos aços inoxidáveis superduplex, comparada aos aços inoxidáveis duplex, promove a precipitação da fase  $\sigma$  em tempos menores e aumenta a sua fração quando a liga é levada a temperatura suficiente para sua precipitação, e o aumento no teor de Ni reduz a fração total da fase  $\sigma$ , diminuindo também o tempo para o início de precipitação (Machado e Padilha, 1996). Estes fenômenos poder observado na figura 10.



**Figura 10** – Efeito de elementos da porcentagem de liga na precipitação da fase  $\sigma$   
(Machado e Padilha, 1996)

### 4.3.2 Fase $\chi$

Depois de um tratamento de térmico na faixa de temperatura de 700 a 900°C, é comum encontrar a fase intermetálica  $\chi$ , normalmente antes da fase sigma (Pohl *et al*, 2006). Em contraste com a fase sigma, a precipitação da fase  $\chi$  em aços inoxidáveis duplex é termodinamicamente instável.

A formação da austenita secundária influencia diretamente na precipitação da fase  $\chi$ , mesmo sem ser encontrada em grandes quantidades nos aços inoxidáveis, devido a sua composição química ( $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ ), esta fase consome uma considerável quantidade de Cr e Mo, fazendo com seu produto de reação seja pobre em elementos. Resultando na redução na resistência à corrosão por pites (Machado e Padilha, 1996).

Com o início da precipitação da fase sigma, a fase  $\chi$  desaparece em favor da fase sigma. Esta fase é prejudicial à tenacidade e resistência a corrosão de aços inoxidáveis duplex, sendo difícil de separar o seu efeito do da fase  $\sigma$ .

### 4.3.3 Nitreto de Cromo

A solubilidade do nitrogênio nos aços inoxidáveis é muito maior que nos aços carbono. Nos aços isentos de fortes formadores de nitreto, tais como Zr, Ti e Nb, pode ocorrer à precipitação do nitreto de cromo  $\text{Cr}_2\text{N}$ . A nucleação dos nitretos se dá nas discordâncias, inclusões contornos de grãos e interface. A cinética de precipitação é altamente dependente da temperatura e da composição química da liga. Nos aços duplex, bastonetes de  $\text{Cr}_2\text{N}$  ou plaquetas de CrN precipitam-se a partir da ferrita.

A precipitação do nitreto de cromo acontece entre 700° e 900°C durante o resfriamento rápido, ou por tratamento isotérmico nesta faixa de temperatura, em um aço inoxidável duplex solubilizado. Esta precipitação, tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$  e/ou CrN, tem se tornado freqüentes em aço inoxidável duplex devido ao seu elevado teor de N.

Sob tratamento térmico a precipitação do nitreto de cromo ocorre no contorno de grão  $\delta/\delta$  ou  $\delta/\gamma$ . Sendo um dos produtos de sua formação a austenita secundária que se torna empobrecida de Cr, comprometendo desta maneira propriedades de

resistência à corrosão da liga (Modenesi, 2001). De um modo geral, devido às frações volumétricas menores, a presença dos nitretos de cromo nos aço duplex é menos prejudicial do que a de outras fases intermetálicas como a fase sigma (Premachandra, 1992).

#### 4.3.4 Austenita Secundária

A austenita secundária é formada em um tempo rápido por diferentes mecanismos, que dependem da temperatura estabelecida. Inferior a 650°C, a austenita secundária tem a composição semelhante à da ferrita remanescente, com uma transformação adifusional de características similares à formação da martensita. Já em temperatura acima de 650°C, difusão ocorre mais rápida, variadas formas de austenita podem se precipitar. Entre 700° 900°C, um eutetóide do tipo  $\gamma_2 + \delta$  pode ser formado, neste caso a formação de  $\gamma_2$  é promovida pela precipitação da fase  $\delta$  e gerando o empobrecimento da ferrita  $\delta$  prévia em Cr e Mo (Fedele *et al*, 1999).

Quanto à morfologia, austenita secundária aparece na forma mais ou menos cilíndrica ou então na forma de hastes e quanto à composição química possuem baixo conteúdo de Cr e Mo e elevado conteúdo de Ni e Fe quando comparada com a austenita primária. Foi encontrada por Southwick e Honeycombe, em 1980, a austenita secundária nucleada dentro da matriz ferrítica. A nucleação intergranular de austenita secundária é mais favorecida quando aços são solubilizados em altas temperaturas, antes de tratados. Este resultado foi interpretado por Lai e colaboradores, em 1995: 1) empobrecimento de Ni da matriz ferrítica em altas temperaturas de solubilização e 2) redução na quantidade de área interfacial de ferrita/ferrita e ferrita/austenita, devido ao aumento de tamanho de grão de ferrita em equilíbrio.

#### 4.3.5 Carbonetos de Cromo

A precipitação dos carbonetos é muito rápida, requerendo menos que 1 minuto. Carbonetos são formados após têmpera em temperaturas entre 550 e 1100°C. Sua precipitação antecede a formação das fases secundárias durante o tratamento térmico. A solidificação de aços inoxidáveis com elevado teor de carbono, primeiro ocorre como ferrita, e o líquido remanescente, que é rico em carbono, solidifica-se formando austenita e carbonetos ricos em cromo (Modenesi, 2001).

Ao decorrer da precipitação, nas regiões adjacentes aos carbonetos ocorre a queda da concentração de cromo, afetando a resistência à corrosão do material. Quando um material é solubilizado e tratado termicamente a precipitação acontece seguindo uma seqüência, nos contornos de grãos ou fase, nos contornos incoerentes de maclas; nos contornos coerentes das maclas e no interior dos grãos.

Os carbonetos causam a sensitização e aços austeníticos a elevadas temperaturas, mas este não é o problema dos aços duplex porque o abastecimento de Cr para a precipitação dos carbonetos vem da fase ferrita que é rica em Cr (Shek e colaboradores, 1996). Os carbonetos são predominantemente encontrados na interface ferrita/austenita devido à sua alta energia livre e sua elevada taxa difusional tanto para os átomos de Cr substitucionais quanto para os átomos de C que é o principal constituinte do carboneto. A fragilização pela precipitação de carbonetos  $M_23C_6$  e  $M_7C_3$  pode ocorrer em aço duplex com teor mais elevado de carbono, onde M pode ser Fe, Mo, Cr, Ni e sua morfologia depende do conteúdo de C da liga duplex. Em aços com baixo conteúdo de C eles precipitam-se na forma de discretas partículas no contorno ferrita/austenita e para aços com elevado teor de C os carbonetos precipitam-se como uma estrutura lamelar de carboneto  $\gamma_2$  no contorno ferrita/ferrita e dentro da fase ferrita. Os carbonetos tendem a formar uma rede em torno dos grãos de austenita que pode fraturar quando o material é submetido a algum trabalho mecânico.

Os carbonetos podem formar-se tanto durante a solidificação como no estado sólido. Na solidificação formam-se, geralmente, carbonetos complexos, contendo cromo e/ou outros elementos formadores de carbonetos. Ao final da solidificação parte do carbono estará na forma de carbonetos, permanecendo o restante dissolvido na austenita, estando esta supersaturada em carbono, podendo ocorrer à precipitação de carbonetos

durante o resfriamento no estado sólido, ou após reaquecimento a temperaturas elevadas.

#### 4.3.6 Solidificação

De acordo com o balanceamento e da composição de elementos de liga, pode ocorrer, previamente no resfriamento, a formação das fases ferrita e/ou austenita, na solidificação de um aço inoxidável do sistema Fe-Cr-Ni. Como mencionado por Padilha (1994) há quadro diferentes modos possíveis de solidificação:

- Formação de dendritas de austenita e possuindo uma só fase do começo ao termino.
- Formação de dendritas de austenita, porém a fase ferrítica se forma na região interdendrítica por causa da segregação de elementos que interagem com esta fase.
- Primeiramente a formação da ferrita, e subsequente transformação no estado sólido para a austenita.
- Primeiramente a formação de dendrita de ferrita, após a formação da austenita se dará de duas formas: na reação peritética da interface líquido/ferrita ou na reação eutética dos componentes L,  $\delta$  e  $\gamma$ .

Apesar de existir estes quatro modos distintos de solidificação, não é necessário que a seqüência seja rigorosamente cumprida, assim podendo haver nucleação de ferrita e/ou austenita no meio líquido, prescrito pela flutuação de composição química ao decorrer da solidificação ou pela mudança na velocidade de resfriamento.

#### 4.3.7 Velocidade de resfriamento

Ligas a base de Fe-Cr-Ni sofrem influencias em sua composição química devida velocidade de resfriamento no estado sólido e na velocidade de crescimento na solidificação.

Com uma baixa velocidade de resfriamento durante a solidificação é possível proporcionar a formação de austenita a partir da ferrita em transformações do estado sólido, pôr quanto à velocidade é alta toda estrutura permanece ferrítica.

Já para velocidades de resfriamentos bruscas, existe uma maior probabilidade de ter austenita como fase primária. Este fato ocorre por não haver tempo suficiente para o balanceamento da composição da liga, não ocasionando a não formação da ferrita como fase sólida inicial. Sendo a reação peritética somente alcançada com menores velocidades de resfriamento.

## 4.4 Ensaio de Tração

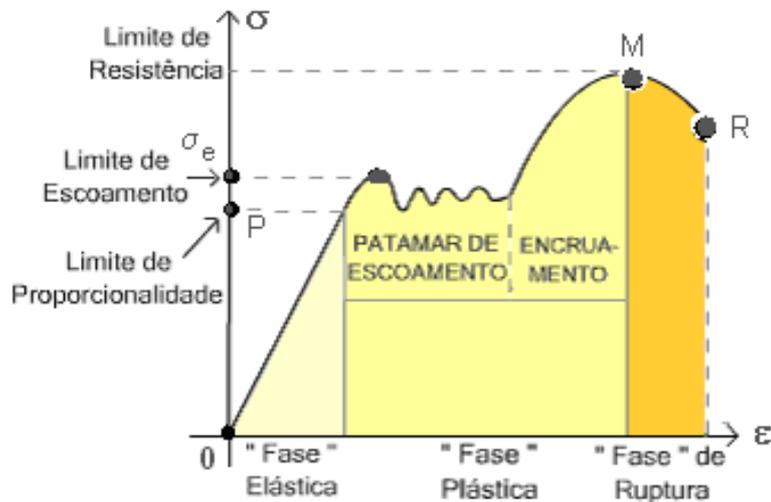
Com esse tipo de ensaio, pode-se afirmar que praticamente as deformações promovidas no material são uniformemente distribuídas em todo o seu corpo, pelo menos até ser atingida uma carga máxima. A uniformidade da deformação permite ainda obter medições para a variação dessa deformação em função da tensão aplicada. Essa variação, extremamente útil para o engenheiro, é determinada pelo traçado da curva tensão-deformação a qual pode ser obtida diretamente pela máquina ou por pontos. A uniformidade termina no momento em que é atingida a carga máxima suportada pelo material, quando começa a aparecer o fenômeno da estrição ou da diminuição da seção do corpo de prova, no caso de matérias com certa ductilidade (Dieter, 1988). A ruptura sempre se dá na região mais estreita do material, a menos que um defeito interno no material, fora dessa região, promova a ruptura do mesmo.

### 4.4.1 Propriedades determinadas a partir da curva $\sigma - \epsilon$ engenharia

A análise do comportamento do material ao longo do ensaio de tração é realizada sob a utilização do gráfico tensão-deformação de engenharia ( $\sigma_{eng} - \epsilon_{eng}$ ),

obtido da seguinte forma:  $\sigma_{eng} = \frac{P}{A_0}$  (Mpa), onde  $A_0$  é a área da seção transversal

reta e  $\varepsilon_{eng} = \frac{\Delta L}{L_0}$ , onde  $L_0$  é o comprimento inicial útil do corpo de prova. Na figura 11 apresenta-se esquematicamente esta curva para um aço comum.



**Figura 11** - Curva tensão-deformação em um aço (<http://www.lmc.ep.usp.br...>)

Durante o ensaio, até a ruptura, o material sofre os regimes de deformação elástica e de deformação plástica:

- Deformação elástica: neste regime se cumpre a Lei de Hooke ( $\sigma = E \cdot \varepsilon$ ), quando o corpo de prova é tracionado, sua deformação é proporcional ao esforço aplicado, por isso existe um trecho retilíneo do diagrama, que é representado por esta equação, onde a constante de proporcionalidade  $E$  (Mpa), é conhecida por módulo de elasticidade ou módulo de Young. As deformações elásticas não são permanentes, sendo a carga removida o corpo retorna ao seu formato ou dimensão original (Souza, 1982).
- Deformação plástica: quando termina a zona elástica, tem início a zona plástica, onde a tensão e a deformação não são mais relacionadas por uma constante de proporcionalidade em qualquer ponto do diagrama. As deformações permanentes ocorrem nesta região, e, o ponto em que estas deformações começam a se tornar significativas é chamado de limite de escoamento. Para metais que possuem transição gradual do regime elástico para o plástico, as deformações plásticas se iniciam no ponto na qual a curva tensão-deformação

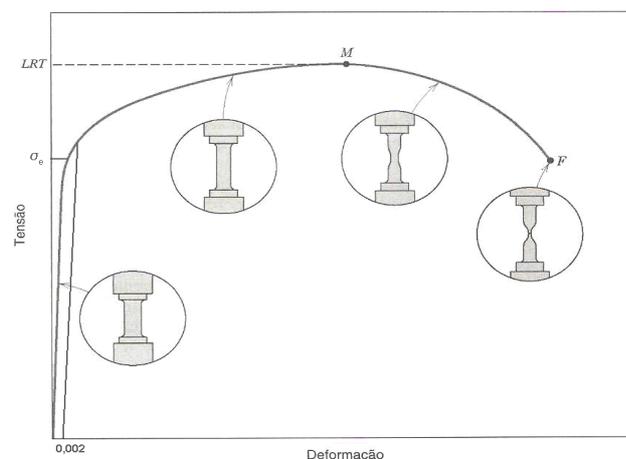
deixa de ser linear, sendo este ponto chamado de limite de proporcionalidade (Souza, 1982).

Do ponto 0 até o ponto M da figura 11, a deformação é chamada de uniforme porque toda a deformação acontece de maneira igual ao longo do comprimento útil do corpo de prova. No ponto M começa a surgir a formação de uma estrição (pescoço) no corpo de prova e a partir de M até a fratura (R) a deformação não é mais uniforme devido à tensão triaxial mais complexa atuando no pescoço.

#### 4.4.1.1 Propriedades de resistência

##### 4.4.1.1.1 Tensão de escoamento ( $\sigma_e$ )

O principal parâmetro obtido no ensaio de tração é a tensão de escoamento (MPa), sendo o valor crítico da tensão que indica a transição entre a zona de deformação elástica para a zona de deformação plástica. O fenômeno de escoamento pode ser mostrado na figura 12, na qual indica a tensão de escoamento ( $\sigma_e$ ). No caso de curvas de engenharia, existem critérios ou convenções para a determinação de um valor para a tensão de escoamento, o mais aplicado é o critério de 0,2% ( $\sigma_{e,0,2}$ ) e se determina a partir da interseção com a curva paralela à região linear elástica em um valor 0,2% ou 0,002 (Amauri *et al*, 2000).



**Figura 12** - Curva  $\sigma_{eng}$ - $\epsilon_{eng}$  esquemática mostrando o limite de escoamento (Callister, 2002)

#### 4.4.1.1.2 Limite de resistência máxima ou resistência à tração ( $\sigma_m$ )

Em um ensaio de tração a carga que é aplicada à amostra é aumentada gradualmente até atingir um valor máximo, a partir daí diminuindo até a fratura do corpo de prova. O limite de resistência ou resistência à tração,  $\sigma_m = \frac{P_{\max}}{A_0}$ , em MPa, corresponde à tensão no ponto máximo da curva tensão-deformação de engenharia (ponto M da figura 12). Nessa tensão máxima, uma pequena estrição, começa a se formar em algum ponto determinado, e toda a deformação subsequente fica confinada nesta área (Amauri *et al*, 2000).

#### 4.4.1.1.3 Resiliência ( $U_R$ )

A capacidade de o material absorver energia quando deformado elasticamente e retornar ao seu estado inicial quando descarregado é chamado de resiliência (Dieter, 1988). A energia de deformação por unidade de volume para uma tensão uniaxial é:

$$U_0 = \frac{1}{2} \sigma_x e_x \quad [\text{Eq. 4}]$$

Com a definição citada acima, o módulo de resiliência é:

$$U_R = \frac{1}{2} \sigma_0 e_0 = \frac{1}{2} \sigma_0 \cdot \frac{\sigma_0}{E} = \frac{\sigma_0^2}{2E} \quad [\text{Eq. 5}]$$

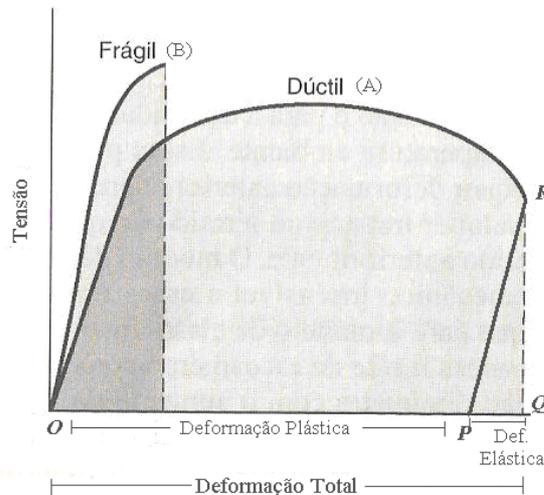
A equação indica que os materiais resilientes são aqueles que possuem limite de escoamento elevado e módulo de elasticidade pequeno. Na tabela 6 estão indicados alguns valores de resiliência de alguns materiais utilizados em engenharia.

**Tabela 5** - Módulo de resiliência de alguns materiais comerciais (Souza, 1982)

Material	$U_r$ (N.mm/mm <sup>3</sup> )
Aço baixo carbono	0,182
Aço inoxidável	0,322
Ferro fundido	0,184
Cobre	0,0145

#### 4.4.1.1.4 Ductilidade

É a medida do grau de deformação plástica que foi suportado até a fratura. Quando a deformação plástica do material é muito pequena ou nula, até a fratura ele é chamado de frágil. A partir da figura 13 é possível comparar os comportamentos de tensão-deformação para materiais dúcteis e frágeis (Callister, 2008).



**Figura 13** - Comportamento tensão-deformação em tração para materiais frágeis (B) e materiais dúcteis (A) carregados até a fratura (Callister, 2008)

Pode-se expressar a ductibilidade como alongamento percentual, AL%, que é a porcentagem da deformação plástica no momento da fratura, logo:

$$AL\% = \left( \frac{l_f - l_0}{l_0} \right) \times 100 \quad [\text{Eq. 6}]$$

$$RA\% = \left( \frac{A_0 - A_f}{A_0} \right) \times 100 \quad [\text{Eq. 7}]$$

Sendo  $l_f$  o comprimento no momento da fratura, determinado medindo ao juntar as duas partes do corpo de prova da fratura e  $l_0$ , o comprimento inicial. E sendo  $A_0$  a área original da seção reta e  $A_f$  a área da seção reta no ponto de fratura, sendo os valores de AL% e RA% diferentes para o mesmo material.

Entende-se a curva de engenharia, mostrada na figura 13, a ductilidade (AL%) é determinada a partir da paralela (PR) à região linear elástica passando pelo ponto de fratura R. Então, na figura 15, OQ corresponde à deformação total, OP à deformação plástica e PQ à deformação elástica.

#### 4.4.1.1.5 Tenacidade ( $U_T$ )

A capacidade de um material absorver energia até a sua fratura é chamado de tenacidade. A geometria do corpo de prova, bem como a maneira como a carga é aplicada, são fatores importantes nas determinações de tenacidade (Amauri *et al*, 2000).

Materiais dúcteis, o valor de  $U_T$  pode ser obtido pela seguinte expressão:

$$U_T = \frac{\sigma_e + \sigma_r}{2} \cdot \epsilon_f \quad [\text{Eq. 8}]$$

Também existe outro método, que é usar uma medida aproximada da área sob a curva tensão-deformação igual a  $\sigma_r$  multiplicada pela deformação até a fratura  $\epsilon_f$ , isto é,

$$U_T = \sigma_r \cdot \epsilon_f \quad [\text{Eq. 9}]$$

Materiais frágeis, como ferro fundido cinzento, o módulo de tenacidade é determinado pela expressão abaixo, considerando a curva uma parábola.

$$U_T = \frac{2}{3} \sigma_r \cdot \epsilon_f \quad [\text{Eq. 10}]$$

A unidade, energia por unidade de volume do material (Souza, 1982).

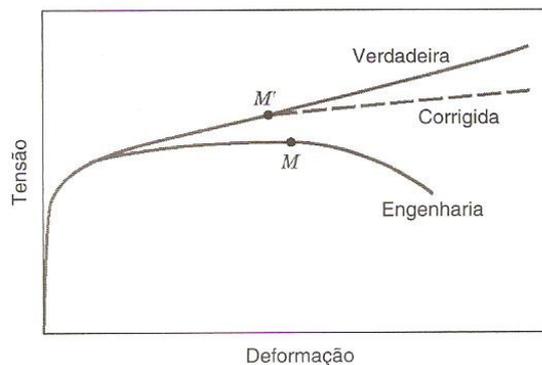
Na tabela 7 são indicadas algumas medidas de tenacidade de algumas ligas utilizadas em engenharia.

**Tabela 6** – Medida de tenacidade para algumas ligas (Souza, 1982)

Liga	$U_T$ (kgf.mm/mm <sup>3</sup> )
Aço (0,13%C)	12,3
Aço (0,53%C)	8,4
Aço (1,2%C)	7,6
Aço de molas	3,1
Ferro fundido	0,05
Ferro fundido ao Níquel	2,4

#### 4.4.2 A curva $\sigma - \epsilon$ verdadeira

Na curva de engenharia apresentada na figura 11 é verificada uma diminuição da tensão após atingir o ponto máximo, ponto M, o que aparentemente indica que o material está se tornando mais fraco. Mas, na realidade ele está aumentando sua resistência. A área da seção reta diminui rapidamente na região do pescoço, onde ocorre a deformação, com isso a capacidade do corpo de prova em suportar uma carga é reduzida, então a carga necessária para continuar a deformação também diminui, portanto a tensão ( $\sigma_{eng}$ ) baseada na área inicial ( $A_0$ ) do corpo de prova diminui, parecendo que o material fica mais fraco. Na verdade o material continua encruando ou aumentando sua resistência até a fratura, o qual pode ser visto na figura 14.



**Figura 14** - Comparação entre os comportamentos típicos tensão-deformação de engenharia e tensão-deformação verdadeira em tração (Callister, 2002)

Utilizando a curva de tensão verdadeira - deformação verdadeira pode-se determinar a tensão verdadeira  $\sigma_v$  e a deformação verdadeira  $\epsilon_v$  que são baseados nas dimensões instantâneas ( $A_i$  = área instantânea,  $L_i$  = alongação instantânea) e são definidas de acordo com as equações abaixo (Dieter, 1988).

$$\sigma_v = \frac{F}{A_i} \quad [\text{Eq. 11}]$$

$$\epsilon_v = \ln \frac{L_i}{L_0} \quad [\text{Eq. 12}]$$

Se a deformação for uniforme, as tensões e deformações verdadeiras e de engenharia estão relacionadas de acordo com as expressões:

$$\sigma_v = \sigma(1+\epsilon) \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\epsilon_v = \ln(1+\epsilon) \quad (\text{Eq. 18})$$

Sendo as equações acima utilizadas apenas até o surgimento do pescoço; além deste ponto a tensão e a deformação verdadeiras devem ser computadas a partir de medições de carga, da área da seção reta e do comprimento útil real (Dieter, 1988). Ao construir a curva  $\sigma_v - \epsilon_v$  observa-se que as tensões necessárias para produzir deformações depois de M também aumentam.

#### 4.5 Oxidação a alta temperatura

Quando um material metálico é exposto a uma atmosfera oxidante, haverá a formação de óxidos. Os óxidos formados constituem uma película na superfície do material, que é submetida às características do material, a forma que o processo de oxidação prossegue e a sua velocidade

A oxidação é um dos tipos de corrosão em alta temperatura e é considerado um fenômeno muito importante, pois a fabricação deste material enfrenta este problema constantemente. Dentre os elementos de liga adicionados na fabricação dos aços aquele que tem maior afinidade para reagir com o oxigênio formando um óxido, é o cromo, o óxido de cromo adere à superfície do aço promovendo uma elevada resistência a corrosão.

A oxidação dos metais e ligas resulta da existência de reações exotérmicas, o que as torna termicamente possíveis em temperaturas altas, onde a variação da energia de Gibbs é menor, sendo assim, a reação mais favorecida cineticamente, tendo uma velocidade de oxidação consideravelmente maior (Pardini, 2008). Segundo Huntz (2007) a maior afinidade dos elementos de liga pelo oxigênio provoca a oxidação seletiva, de modo que o elemento com maior tendência a oxidação é o único que passa a película oxidada ou é aquele que forma a maior parte desta película.

Um material metálico em uma atmosfera oxidante oxida-se pela transferência direta de elétrons do metal para o oxidante. Nos momentos iniciais da oxidação, há nucleação de todos os óxidos possíveis, assim que estes óxidos são nucleados, ocorre o crescimento daqueles que são mais estáveis termodinamicamente. Em um aço inoxidável forma-se primeiro diversos óxidos, e logo a formação da camada crômica a na interface metal/óxido.

#### 4.5.1 Mecanismo de crescimento da camada de óxido

Quando um metal é submetido a uma atmosfera oxidante, há formação de óxidos em sua superfície. Essa camada, de acordo com suas características, segue o processo de oxidação como ele prosseguirá e com que velocidade. Quando se forma uma camada compacta de óxido numa superfície metálica exposta a uma atmosfera oxidante, é necessário que ocorra difusão através da camada de óxido para que possa ocorrer crescimento da camada. A oxidação vai prosseguir com uma velocidade que será função da velocidade com que os reagentes se difundem através da película.

Este processo envolve o transporte de íons e de elétrons através da camada, logo, o crescimento desta, depende da condução iônica e eletrônica.

A condução iônica pode ocorrer da seguinte maneira: pela difusão do ânion ( $O^{2-}$ ) para dentro; pela difusão do cátion metálico ( $Mn^+$ ) para fora; pela difusão simultânea do ânion e do cátion. A difusão catiônica ocorre mais frequentemente que a aniônica porque o íon metálico geralmente é menor que o íon oxigênio ( $O^{2-}$ ) (Huntz, 1996).

A cinética de oxidação de muitas ligas industriais segue uma lei parabólica, na qual a velocidade de crescimento do filme decresce com o tempo. Isso mostra que o filme proporciona proteção ao substrato metálico. Se o crescimento do filme de óxidos sobre uma superfície metálica é controlado por um processo difusional (passagem de íons metálicos e oxigênio através do filme), a cinética de oxidação apresenta uma dependência parabólica com o tempo.

A oxidação parabólica é característica de metais nos quais se forma uma película protetora, pouco porosa e aderente à superfície do metal, sua espessura não aumenta significativamente com o passar do tempo, pois a presença do óxido dificulta a difusão iônica e eletrônica.

#### 4.5.2 Óxido de cromo

O  $Cr_2O_3$  é um óxido muito importante tecnologicamente, pois é o constituinte majoritário dos filmes protetores que crescem sobre os aços inoxidáveis e em muitas outras ligas resistentes à oxidação a alta temperatura. Apresenta uma estrutura

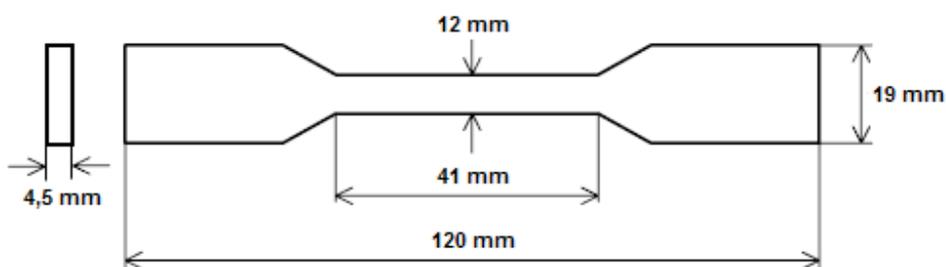
cristalina isoestrutural como o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ou seja, tem a estrutura do coríndon (Figura 3.7). Nessa estrutura os íons oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta com os íons trivalentes, ocupando 2/3 dos sítios intersticiais octaédricos (Hoshino *et al.*, 1983).

À alta temperatura, o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  pode ser um semicondutor tanto do tipo p quanto do tipo n, dependendo da pressão parcial de oxigênio. De acordo com Atkinson (1986) e com Sabioni *et al.* (1992), em geral, considera-se que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  é um semicondutor do tipo p a altas pressões parciais de oxigênio, tendo como defeito atômico majoritário lacunas de cromo com carga efetiva -3.

## CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA

### 5.1 Material Utilizado

Nesta pesquisa será utilizado o aço inoxidável superduplex 2507 recebido na forma de tubo com diâmetro interno de 76,20 mm e 4,5 mm de espessura. Deste tubo são confeccionados corpos de prova com 41 mm de comprimento útil e 41 mm de espessura. A composição química nominal deste aço esta apresentada na tabela 8.



**Figura 15** - Dimensões dos corpos de prova

**Tabela 7** – Composição química do aço inoxidável superduplex 2507 (Modenesi, 2001)

Elemento	Composição (% p)
Cr	24-26
Ni	6-8
Mo	3-5
N	0,24-0,32
C	0,03
Si	0,5
Mn	1,2
P	0,03
S	0,015

## **5.2 Preparação metalográfica**

Para o preparo metalográfico da amostra foi necessário realizar uma série de etapas, seguidas de análises microscópicas. Os corpos de prova do aço inoxidável superduplex 2507 foi preparada seguindo todas as etapas citadas abaixo:

### **5.2.1 Lixamento**

Com a intenção de diminuir a superfície da camada deformada pela fabricação do corpo de prova, foi efetuado o lixamento do corpo de prova. Várias lixas foram utilizadas com granulometria entre 100 e 1200. A cada troca de lixa o corpo de prova sofreu um giro de 90° para garantir a retirada dos riscos do lixamento anterior.

### **5.2.2 Polimento**

O primeiro polimento mecânico foi realizado manualmente, utilizando um microabrasivo de alumina com granulometria de 1 µm sobre um pano de feltro. Durante esta etapa a amostra foi girada periodicamente evitando o aparecimento de rabos de cometa, poros, inclusões e precipitados de manchas de desgaste do pano.

O segundo polimento também foi feito manualmente. O pano foi trocado, utilizando um microabrasivo de alumina com granulometria de 0,05 µm. Os resultados de qualidade do polimento foram controlados pela a utilização do microscópio JENAVERT (observação campo escuro).

### **5.2.3 Ataque eletrolítico**

O ataque eletrolítico para a revelação da estrutura da amostra consiste em aplicar à amostra, imersa em um eletrólito, um determinado potencial anódico, situado no intervalo dos potenciais favoráveis para o ataque seletivo de constituintes estruturais

presentes na amostra. A solução eletrolítica usada neste ataque foi preparada dissolvendo 40g de ácido oxálico ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) em 400 mL de água destilada, resultando em uma solução de 20%. No potencial do ataque são mantidas diferentes correntes anódicas sobre as fases, levando a rápida dissolução de constituintes de menor nobreza e a lenta dissolução para os de maior nobreza. Esse ataque foi feito com uma voltagem de 0,3 durante 1 minuto e 20 segundos.

#### 5.2.4 Microscopia ótica

Durante a preparação metalográfica do corpo de prova foi utilizado o microscópio JENAVERT, em campo escuro para poder visualizar os riscos deixados pelo polimento.

Como objetivo de comparar a estrutura da amostra antes e depois do tratamento térmico foi feita a microscopia ótica no corpo de prova.

### 5.3 Tratamento térmico

Nos corpos de prova foram realizados três diferentes tratamentos térmicos, onde a rampa de temperatura foi de  $10^\circ C$  por minuto até atingir a temperatura desejada e resfriando com a mesma rampa. O forno EGA Equipamentos 3000L utilizado para o tratamento térmico pertence ao LAMAV/CCT/UENF

O primeiro corpo de prova (CP1) foi submetido a uma temperatura de  $650^\circ C$  por 8 horas. A temperatura de  $650^\circ C$  foi preferencialmente escolhida por ser uma temperatura onde já há a precipitação de fases secundárias e de formação de nitretos de cromo, porém ainda não exista a dissolução da ferrita. .

O segundo corpo de prova (CP2) foi submetido a uma temperatura de  $850^\circ C$  por 24 horas. Nesta temperatura uma parte da ferrita sofre dissolução, precipitando-se em diversas fases, estando entre elas à fase chi e fase sigma.

O terceiro corpo de prova (CP3) foi submetido a uma temperatura de  $1000^\circ C$  por 10 horas. A formação de uma espessura maior de camada de óxidos já é possível a esta temperatura, e a influencia desta foi analisada.

## 5.4 Ensaio de Tração

Os corpos de prova obtidos de um tubo foram utilizados para o ensaio de tração. O ensaio de tração foi realizado na máquina INSTRON 5582 com a velocidade de deformação de 1mm por minuto, com o eixo de aplicação da carga paralelo ao eixo de conformação, como é possível ver na figura 16.

O teste foi realizado primeiramente em um corpo de prova sem tratamento térmico (CP0), sendo o resultado deste comparado com os efeitos provocados pelo tratamento térmico realizado nos demais corpos de prova.

Seqüencialmente CP1 e CP2 também foram submetidos ao ensaio de tração.



**Figura 16** - Corpo de prova preso à máquina

## 5.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada antes e depois do tratamento térmico e antes e depois do ensaio de tração. Realizada para identificar as mudanças microestruturais provocadas pelo ensaio de tração e para identificar a

ocorrência de fases secundárias formadas durante o tratamento térmico. O aparelho utilizado foi o modelo SSX – 550 da empresa Shimadzu, localizado no LAMA/CCT/UENF.

A análise por dispersão de energia (EDS) também foi empregada nas amostras, utilizando o MEV foram realizados mapeamentos nas amostras e análise pontual, para verificar a composição química de cada amostras.

## **5.6 Difração de Raios-X**

A análise por difração de raio-x foi realizada, para que a partir desta técnica fosse possível identificar fases presentes antes e depois do tratamento térmico nas três temperaturas de tratamento.

As análises foram realizadas no equipamento XRD - 7000, com os ângulos de varredura variando entre 5° e 120°, em uma rampa de 1º por minuto. A radiação utilizada foi Cu K $\alpha$ . Todas as amostras foram submetidas a esta análise.

## **5.7 Microdureza**

A análise de microdureza foi realizada com o objetivo de avaliar as mudanças nesta propriedade nos diferentes tipos de tratamentos que as amostras foram submetidas. A medida a microdureza foi feita pelo método de vickers (HV).

A microdureza foi medida das fases ferrita e austenita das amostras nas condições de como recebida (CP0) e tratadas, CP1, CP2 e CP3. O microduromêtro utilizado foi da marca Time e modelo Time Group Inc, que pode ser encontrado no LAMAV/CCT/UENF.

## **5.8 Dureza**

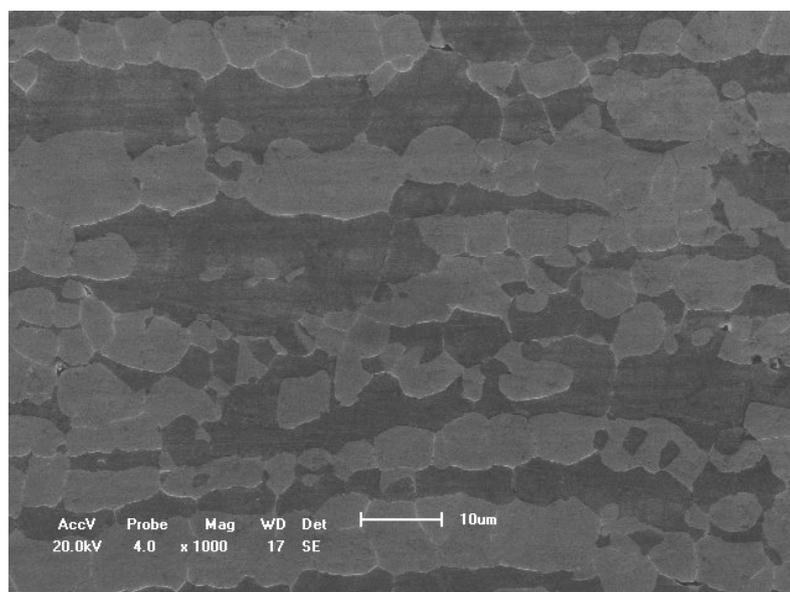
A análise de dureza do material foi realizada para averiguar as alterações ocorridas desta propriedade, quando o material foi submetido ao tratamento térmico, como também a influência da camada de óxido formada na superfície do corpo de prova. O método usado foi o Rockwell A, utilizando o duramêtro Emco-test.

## CAPÍTULO 6 – Resultados e discussão

### 6.1 Material como recebido

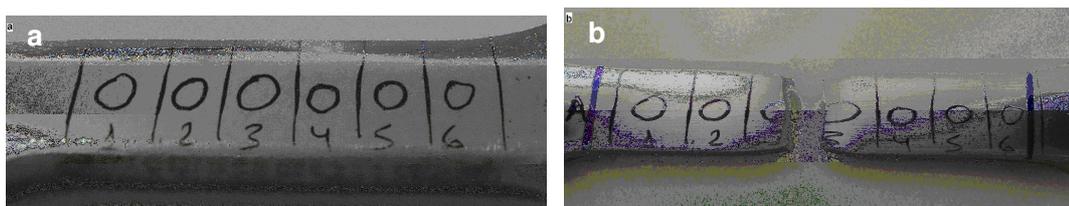
#### 6.1.1 Microestrutura

A microestrutura do aço inoxidável superduplex 2507 na condição como recebido é apresentada na micrografia da figura 17. Pode se observar que a microestrutura deste aço é bifásica, constituída pelas fases ferrita e austenita, sendo a austenita ( $\gamma$ ) a fase dispersa que é envolvida por uma matriz ferrítica ( $\alpha$ ). É possível observar também nesta micrografia que ambas as fases estão presentes em quantidades aproximadamente iguais de fração de volume. Esta microestrutura bifásica de grãos alongados na direção do processamento junto a um adequado balanceamento de elementos de liga confere ao material ótimas propriedades mecânicas, como elevada resistência e tenacidade (Kozlowski, 1995).



**Figura 17** – Micrografia obtida em MEV material na condição de recebido. A fase dispersa é a austenita numa matriz ferrítica

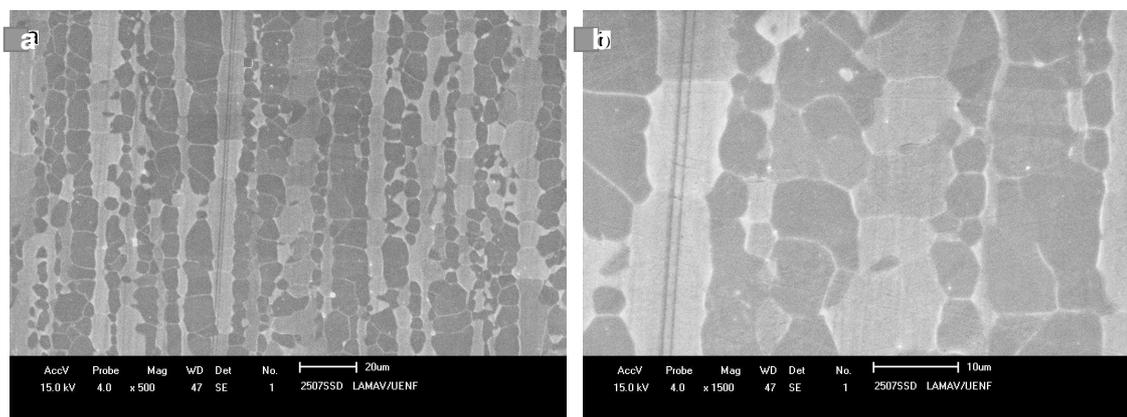
A figura 18 (a), mostra o comprimento útil do primeiro corpo de prova, os círculos indicam as regiões aonde foram obtidas as micrografias da microestrutura antes e depois do ensaio de tração. A figura 18 (b), apresenta o corpo de prova depois do ensaio de tração, realizado até a ruptura, que ocorreu no círculo 3.



**Figura 18** – Aço na condição de como recebido: (a) Corpo de prova antes do ensaio de tração, (b) corpo de prova após o ensaio de tração

#### 6.1.1.1 Microestrutura do material como recebido – CP0 – Círculo 3

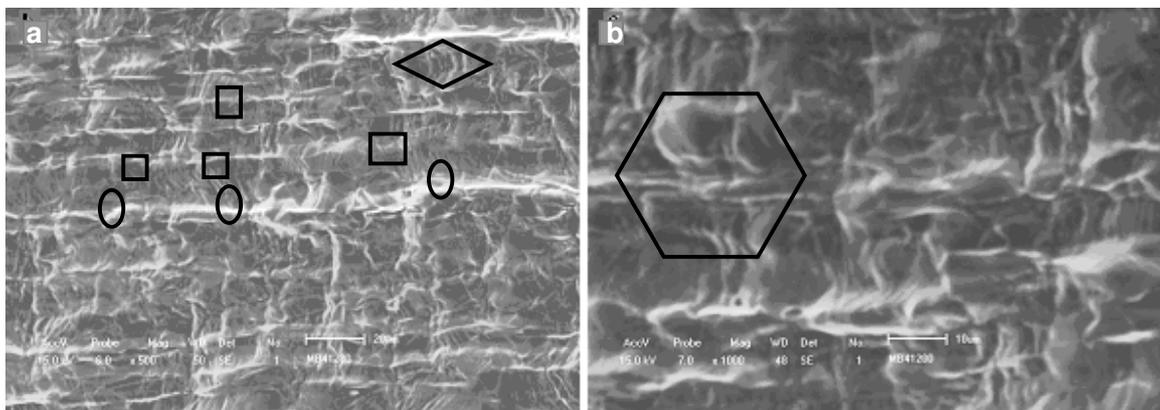
O material na condição de como recebido e antes do ensaio de tração é composto de uma microestrutura bifásica, sendo uma fase a austenita e a outra a ferrita, com quantidades aproximadamente iguais, sendo a austenita a fase dispersa, e a ferrita a fase matriz, como é observado na figura 19 (a). Com um aumento maior pode-se perceber, indicado pela figura 19 (b), que a estrutura é alongada na direção da laminação, e tanto no interior dos grãos, como no contorno destes não existe a presença de precipitados, nem presença de partículas de fases secundárias.



**Figura 19** - Micrografias obtidas no círculo 3 do corpo de prova como recebido (a) a ferrita e austenita com seus grãos alongados (b) é observada a ausência de outros tipos de fases.

### 6.1.1.2 Microestrutura depois do ensaio até a fratura – Círculo 3

Depois do ensaio de tração o círculo 3 apresentou uma elevada deformação dos grãos, com bandas de deslizamento curvadas principalmente na fase ferrítica (círculos na figura 20 (a)) e pouco na austenita (quadrados na figura 20 (a)). Observou-se também que estas bandas em alguns casos provocam uma separação em blocos no interior dos grãos da ferrita (hexágono na figura 20 (b)). Indicando que os sistemas de deslizamento das discordâncias iniciadas na ferrita não atravessam a interface  $\alpha/\gamma$ , fazendo com que os grãos de ferrita se dividam em blocos ou que a trinca siga pelas interfaces  $\alpha/\gamma$  ou contornos de grão (losango na figura 20 (a)).

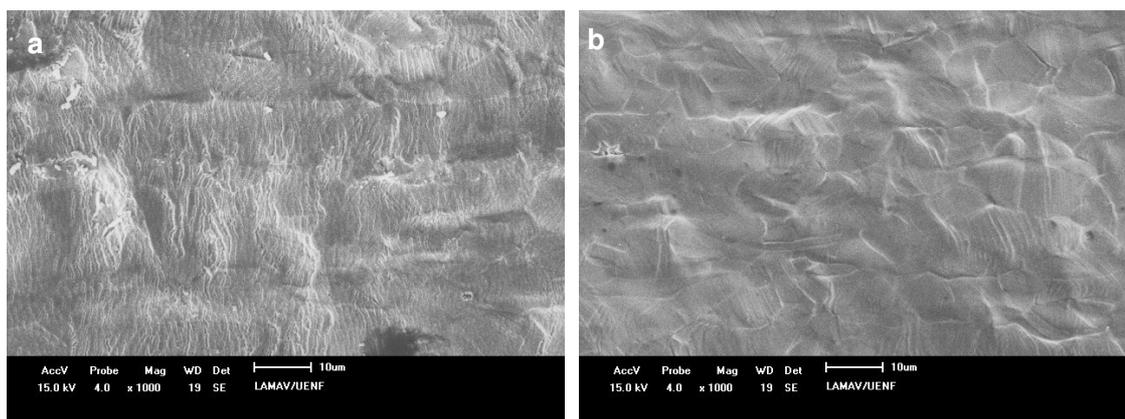


**Figura 20** - Micrografia obtida em MEV no círculo 3 do material como recebido (a) com trincas nos contornos de grão e interfaces, (b) com bandas de deslizamento na ferrita.

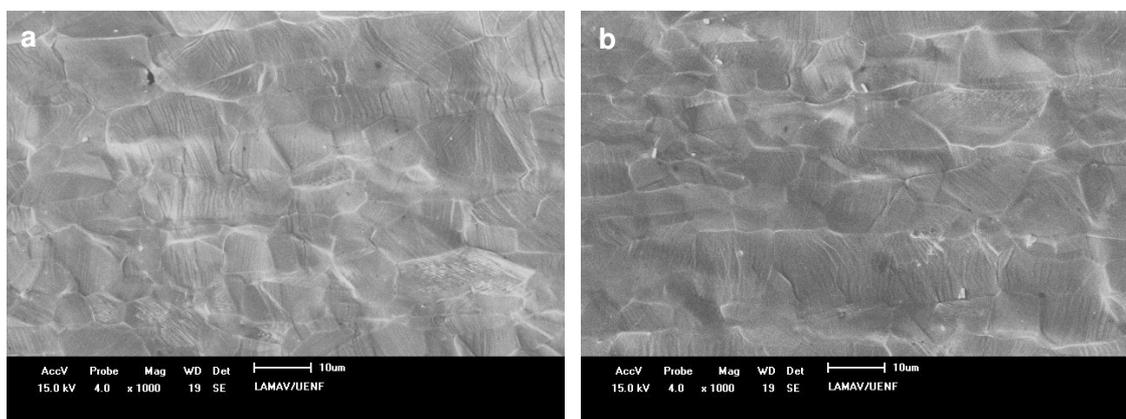
### 6.1.1.3 Microestrutura depois do ensaio até a fratura – Círculo 4 e 5

As figuras 21 e 22 mostram a microestrutura dos círculos 4 e 5 antes e depois do ensaio de tração. Nota-se nestes círculos que a ferrita é a fase que mais se deforma, tendo mais bandas de deslizamento do que na austenita. Observa-se que as bandas são menos curvadas do que no círculo 3 da amostra.

Como os círculos 4 e 5 são mais afastados da fratura pode-se observar uma diminuição do efeito da tensão com uma menor deformação na morfologia original dos grãos, aonde não existe separação em blocos no interior dos mesmos.



**Figura 21** - (a) e (b) Micrografias do círculo 4 do material como recebido com bandas de deslizamento e trincas nos contornos de grão e interfaces.



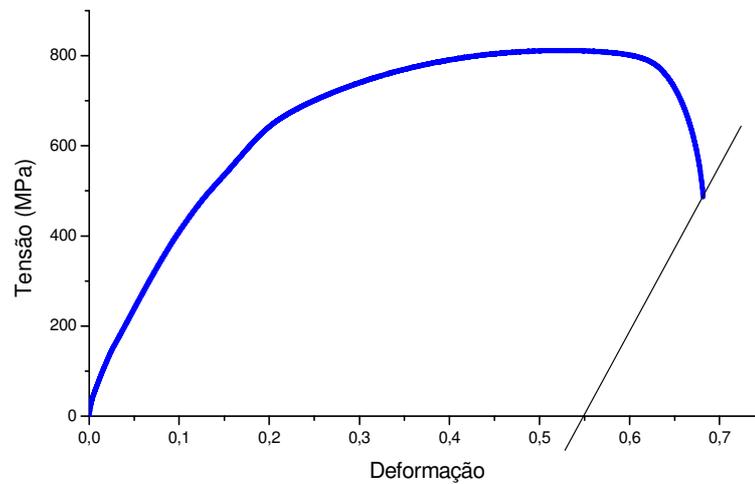
**Figura 22** - (a) e (b) Micrografias do círculo 5 do material como recebido com bandas de deslizamento na ferrita.

Com o ensaio de tração observou-se que o efeito da tensão na ferrita é maior do que na austenita em todo o comprimento útil do corpo de prova, apresentando os grãos ferríticos bandas de deslizamento que no início da deformação são poucas e perpendiculares à tensão aplicada e à medida que aumenta a tensão e próximo à superfície de fratura tornam-se mais curvadas.

Segundo Reis e Balancin (2008), quando as duas fases  $\alpha/\gamma$  estão presentes em porcentagens aproximadamente iguais na forma de lamelas, a deformação inicia-se na ferrita e prossegue com a transferência de carga para a fase austenítica, que se alonga e se alinha com a direção de deformação até alcançar um pico de tensões.

### 6.1.2 Propriedades mecânicas de tração - CP0

As figuras 23 e 24 apresentam a curva tensão-deformação de engenharia e a curva tensão-deformação verdadeira. Foi possível determinar as propriedades do material a partir das curvas de engenharia, estas propriedades estão apresentadas na tabela 9.



**Figura 23** - Curva tensão - deformação de engenharia do material como recebido.



**Figura 24** - Curva tensão-deformação verdadeira do material como recebido.

**Tabela 8** - Propriedades mecânicas do material com recebido

Propriedades mecânicas calculadas	Valores obtidos
Tensão de escoamento ( $\sigma_e$ ) MPa	500
Resistência à tração ( $\sigma_m$ ) MPa	812
Ductilidade (%AL)	55
Resiliência ( $U_r$ ) MPa	35
Tenacidade ( $U_T$ ) MPa	334

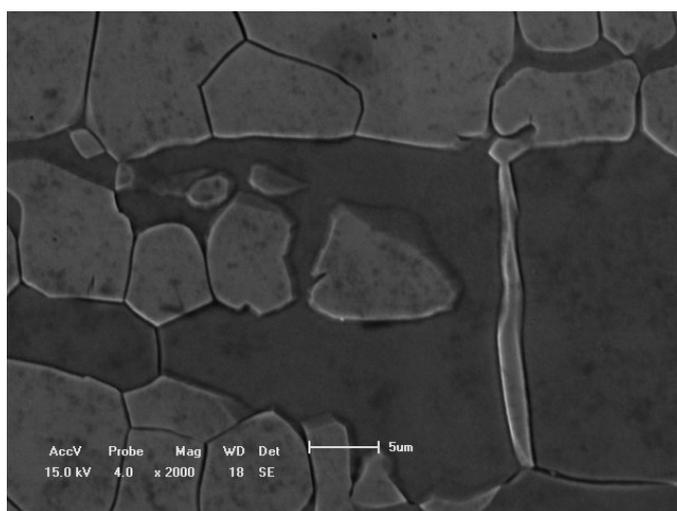
Os valores das propriedades mecânicas apresentadas na tabela 9 estão bem próximos aos valores de  $\sigma_e$  e  $\sigma_m$  encontrados na literatura para este tipo de material. O intervalo de valores encontrados em Sandvik, 2000, ASM Handbook, 1990 e Modenesi, 2001 são aproximadamente 550 MPa para a tensão de escoamento e entre 800 e 1000 MPa para a resistência à tração.

Segundo o catálogo Sandvik, 2000, o ASM Handbook, 1990 e o livro de Modenesi, 2001 a ductilidade, expressa em alongamento percentual varia entre 25-30%. Valores próximos ao encontrado para o aço estudado no presente trabalho foram determinados por Kolednik *et al.*, 1996 para um aço inoxidável duplex X<sub>3</sub>CrMnNiMoN 25 6 4, foi encontrado o valor de 51,8%AL, e um valor de 48%AL para um aço inoxidável duplex 2507, dado por Almeida em 2003, sendo nos dois ensaios o eixo de aplicação da carga é paralelo à direção de conformação.

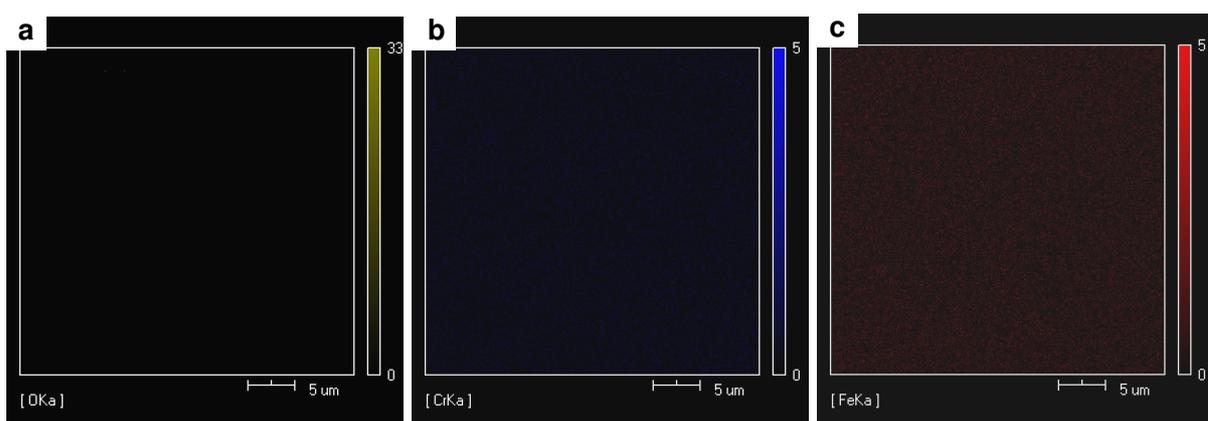
A alta ductilidade, a boa tensão de escoamento e a excelente resistência à tração são atribuídas principalmente à influência direta das interfaces  $\alpha/\gamma$ . No estudo realizado de Kolednik e colaboradores, 1996, foi avaliada a resistência à fratura de um aço superduplex, relevando com ênfase o caminho da pré trinca em relação à anisotropia do material, estes autores mostraram que, as trincas nucleiam ou se iniciam na ferrita, e quando chegam na interface  $\alpha/\gamma$  não passam para a austenita, logo a trinca segue o caminho da interface  $\alpha/\gamma$ , que é favorecido pela anisotropia do material e pela direção da carga aplicada .

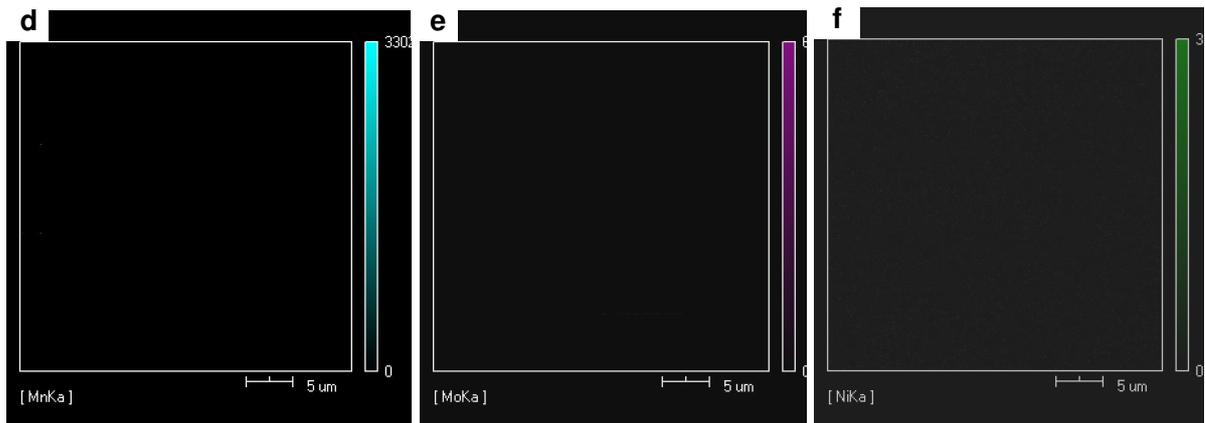
### 6.1.3 Análise por Sistema de dispersão de energia do material como recebido

Ao Microscópio Eletrônico de varredura, MEV, pode ser acoplado o sistema de EDS (*Energy Dispersive System*), o qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras, a partir da emissão de raios X característicos.

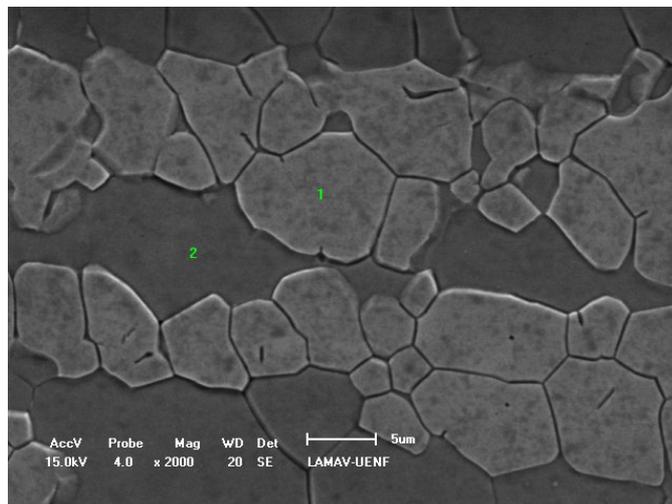


**Figura 25** – Região mapeada por EDS do material como recebido

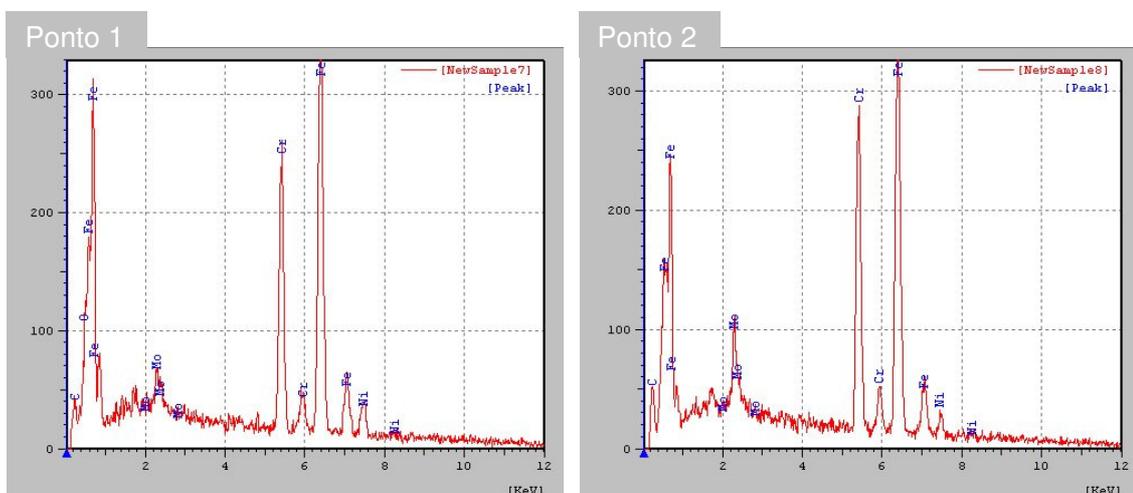




**Figura 26** – Mapeamento do material como recebido dos elementos: a) O, b) Cr, c) Fe, d) Mn, e) Mo, f) Ni



**Figura 27** – Micrografia com os pontos analisados no material como recebido



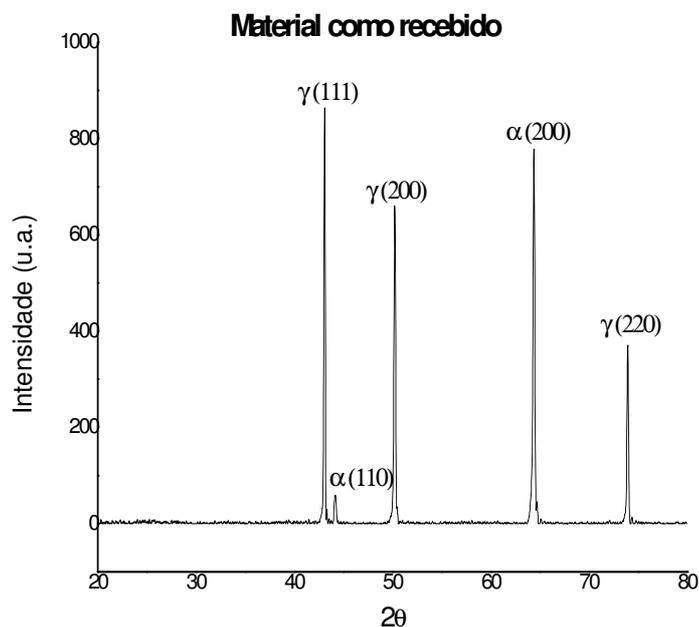
**Figura 28** – EDS pontual do material como recebido

Na figura 25 é mostrada a região analisada, e na figura 26 seu respectivo mapeamento, nesta análise do material na condição como recebido pode-se perceber que a composição do aço possui uma grande quantidade de Fe, pois o material é uma liga de ferro e Cr, e, ao aumentar a concentração do cromo em aços inoxidáveis duplex há uma elevação gradativa do filme passivo formado por este elemento de liga. O Ni também apresenta uma concentração considerável, este em quantidades suficientes, ajuda a estabilizar a austenita aumentando as propriedades mecânicas do aço. É possível observar também uma pequena quantidade de Mn e Mo, que em quantidades moderadas melhoram o desempenho dos aços inoxidáveis duplex e superduplex. A ausência de oxigênio mostra que ainda não houve nenhum tipo de oxidação.

A análise pontual, demonstrada na figura 28, confirmou que elementos de liga como Cr e Mo estão presentes em maior concentração na ferrita. Entretanto a composição química é dada em fração volumétrica e podem ocorrer pequenos erros ou desvios devido à distribuição dos elementos de liga entre as duas fases (Weber *et al*, 1998). Os principais elementos de liga, Cr, Mo, N e Ni, não são igualmente distribuídos entre a austenita e a ferrita. O Cr e Mo enriquecem na ferrita enquanto o Ni e N enriquecem na austenita (Cortie, 1997). A divisão dos elementos de liga entre a ferrita e austenita induz ao enriquecimento de Cr e Mo para a ferrita, e estes estimulam a precipitação de outras fases.

#### **6.1.4 Análise por difração de Raios-X do material como recebido**

No difratograma da figura 29, o material na condição de como recebido apresenta somente os picos referentes fases austenítica e a fase ferrítica. Este resultado já era esperado, pois sem sofrer nenhum tratamento o material não apresenta a precipitação de fases secundárias ou poderiam estar em pequenas quantidades que não são detectáveis pelo Raio-X.



**Figura 29** - Difratograma de Raios-X do material na condição de como recebido.

### 6.1.5 Microdureza do material na condição de como recebido

A microdureza encontrada para a região austenítica foi de 299,8 Kgf/mm<sup>2</sup> e para a região ferrítica a microdureza encontrada foi de 292,6 Kgf/mm<sup>2</sup>, valores encontrados na tabela 10. O valor encontrado para a austenita foi maior do que o valor encontrado para a ferrita, logo, os grãos da austenita são mais duros e mais resistentes do que os grãos da matriz ferrítica que são mais dúcteis e mais vulneráveis decomposição em temperaturas elevadas.

**Tabela 9** – Desvio padrão da microdureza encontrado para cada fase do material como recebido

	<b>Austenita</b>	<b>Ferrita</b>
Desvio padrão	2,06	4,31
Média	299,8 Kgf/mm <sup>2</sup>	292,6 Kgf/mm <sup>2</sup>

### 6.1.6 Dureza do material na condição de como recebido

Para o material na condição de como recebido a dureza encontrada foi de 64,1 MPa, tabela 11. Este resultado é usado para posteriores comparações, de amostras submetidas a tratamentos de térmicos.

**Tabela 10** – Desvio padrão da dureza encontrado para a amostra como recebida

Dureza	
Desvio padrão	0,43
Média	64,1 MPa

### 6.2 Material tratado termicamente a 650°C durante 8h

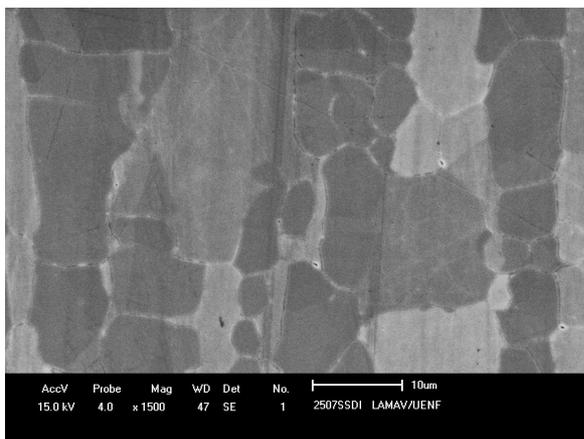
Para analisar a variação da microestrutura (1) antes tratamento térmico, (2) depois do tratamento térmico/antes do ensaio e (3) depois tratamento térmico/depois do ensaio de tração, foram marcadas regiões no comprimento útil do corpo de prova, conforme indicado na figura 30. Para o corpo de prova antes e depois da fratura que ocorreu próximo ao círculo 6.



**Figura 30** – (a) corpo de prova antes do ensaio sem tratamento térmico, (b) corpo de prova após o tratamento térmico e ensaio de tração (650°C/8h)

## 6.2.1 Microestrutura

### 6.2.1.1 Microestrutura antes do tratamento térmico



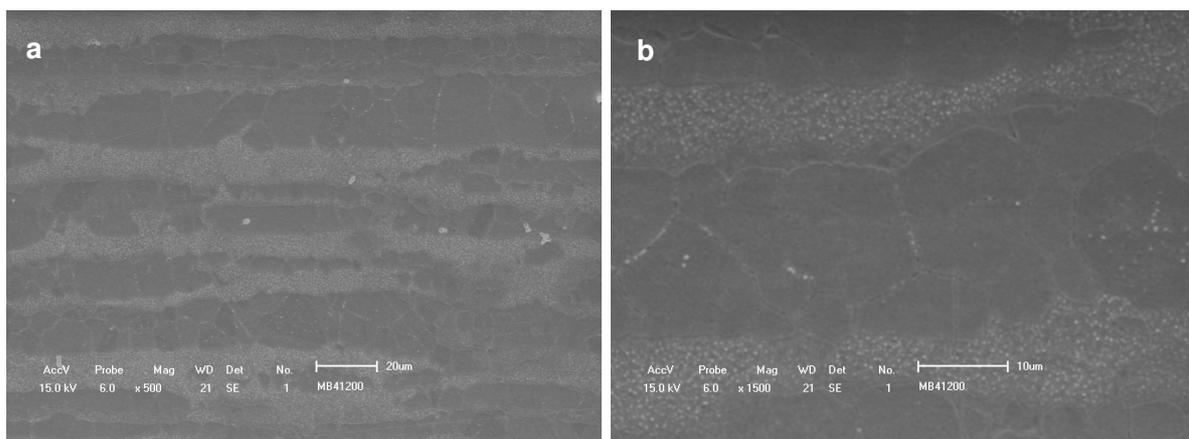
**Figura 31** – Micrografias do círculo 3 obtidas em MEV do material antes do tratamento térmico.

A microestrutura apresentada na figura 31, do material antes do tratamento térmico é similar à figura 17. Pode-se perceber a ausência de precipitados, tanto no interior dos grãos quanto nos contornos e interfaces, sendo as únicas fases presentes a ferrita e a austenita. Esta microestrutura antes do tratamento térmico é igual em todos os círculos, o qual será apresentado respectivamente.

### 6.2.1.2 Microestrutura depois do tratamento térmico (650°C/8h) –CP1– Círculo 3

Após o corpo de prova ser submetido ao tratamento térmico, 650°C durante 8h, podemos conferir que houve uma variação na microestrutura do material, como mostra as micrografias da figura 32.

Nestas condições de temperatura (650°C) e tempo de tratamento, de acordo com a literatura, nos aços inoxidáveis superduplex formam-se: a fase sigma nas interfaces já mencionadas, e carbeto e nitreto no interior dos grãos (Gregori e Nilsson, 2002).



**Figura 32** – Micrografias círculo 3 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico (650°C/h)

As diversas fases formadas nas interfaces e contornos de grãos em aços duplex e superduplex foram mostradas por diversos pesquisadores. Segundo Chen e colaboradores, ao realizarem um estudo aonde um aço inoxidável duplex 2205 foi submetido a um tratamento térmico com temperaturas na faixa de 650 a 975°C, logo no início do período do tratamento térmico cimento houve a formação da fase  $\sigma$  nos contornos de grãos  $\delta/\gamma$ .

Em estudos feitos por Girones e colaboradores testes de tensão foram realizados na faixa de temperatura de 275 a 475°C, tendo atenção especial para a evolução das propriedades mecânicas, sensibilidade à taxa de deformação e serrilhamento das curvas, fatores que indicam a ocorrência de deformação dinâmica por envelhecimento. Os resultados confirmam a existência da deformação dinâmica por envelhecimento no aço em estudo e assinala principalmente a dupla difusão de átomos de cromo na fase ferrita. Esta difusão observada por Girones colabora para a formação de precipitados de cromo.

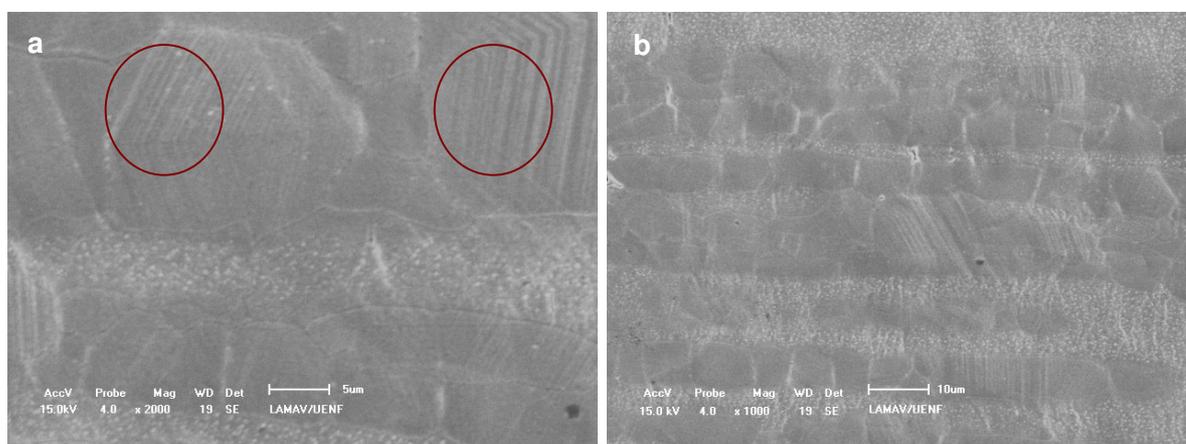
Nitretos de cromo podem ser encontrados acumulados nas regiões centrais da ferrita e no contorno ferrita/ferrita devido à alta disponibilidade de Cr na ferrita, sendo eventualmente encontrados no contorno ferrita /austenita devido à elevada solubilidade de nitrogênio na austenita. Entretanto, os aços inoxidáveis não possuem na sua composição química elementos com uma elevada capacidade de formação de nitretos, como Ti, Nb e V, o limite de solubilidade do nitrogênio é dado pelo equilíbrio entre a

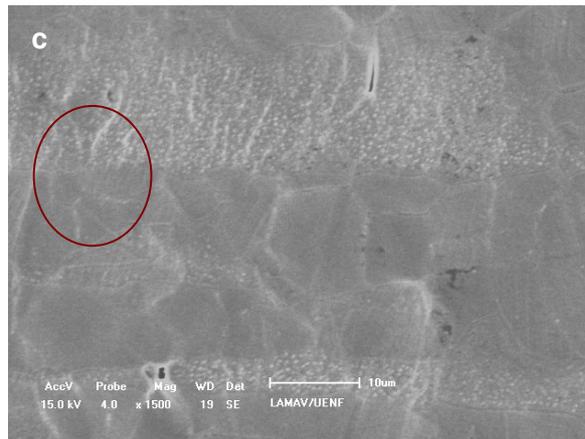
matriz e o nitreto. Então quando o teor de N ultrapassa este limite a liga torna-se termodinamicamente instável e nitretos precipitam-se na temperatura 650°C, porém, tendo também como variável o tempo de exposição do tratamento térmico. Sendo a formação de nitretos prejudicial ao aço, pois consome cromo da matriz, alterando as propriedades mecânicas e a resistência a corrosão do mesmo (Parren, 2001)

Também a esta temperatura pode ter o início da formação das fases sigma e chi. A fase sigma tem sua formação nos contornos de grãos  $\gamma/\alpha$ , como filmes contínuos, sua precipitação é um processo demorado na maioria das ligas, sendo necessárias várias horas de tratamento térmico. Contudo esta precipitação acontece mais rápida em aços inoxidáveis duplex e superduplex devido à grande quantidade de elementos formadores destas fases que estão presentes principalmente na fase ferrita, Ni, Cr e Mo.

### 6.2.1.3 Microestrutura depois do tratamento térmico (650°C/8h) e do ensaio até a fratura – Círculo 3

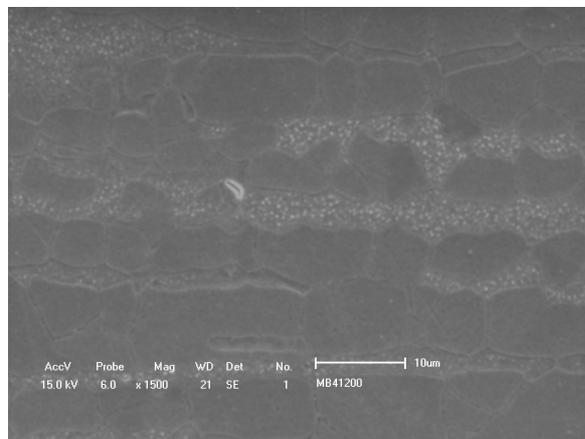
Depois do ensaio de tração até a fratura o material sofreu pouca deformação plástica, indicando tendência a um tipo de fratura frágil do corpo de prova. Microestruturalmente na figura 33 (a) os grãos apresentam bandas de deslizamento e foram alongados, figura 33 (b), estes efeitos podem ser visualizados na figura 33. O caminho das trincas para ocorrer à fratura atravessa os grãos e são perpendiculares à direção de aplicação da carga, figura 33 (c).





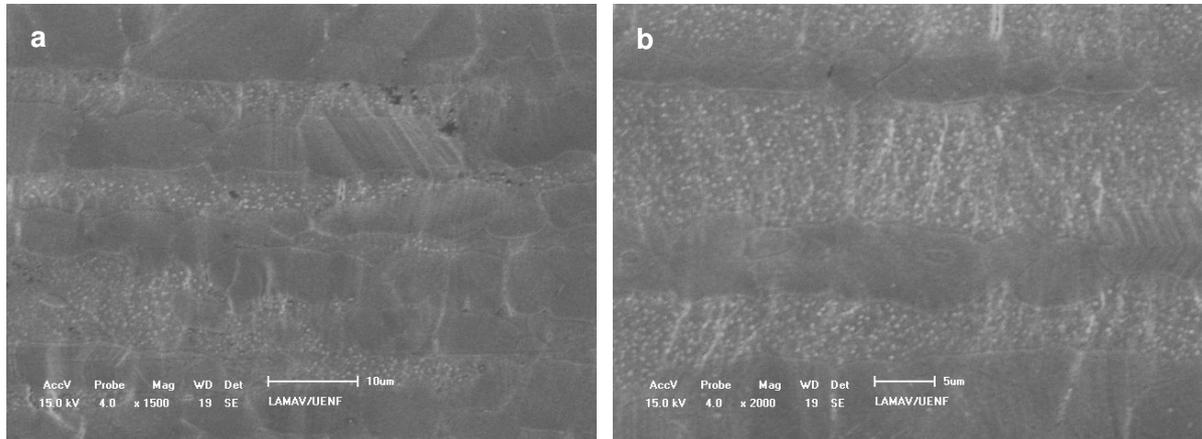
**Figura 33** – Micrografias círculo 3 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico (650°C/8h) e pós-fratura. (a) bandas de deslizamentos, (b) grão alongados depois do ensaio de tração e (c) trincas atravessando os grãos.

#### 6.2.1.4 Microestrutura depois do tratamento térmico (650°C/8h) –Círculo 4



**Figura 34** – Micrografias círculo 4 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico

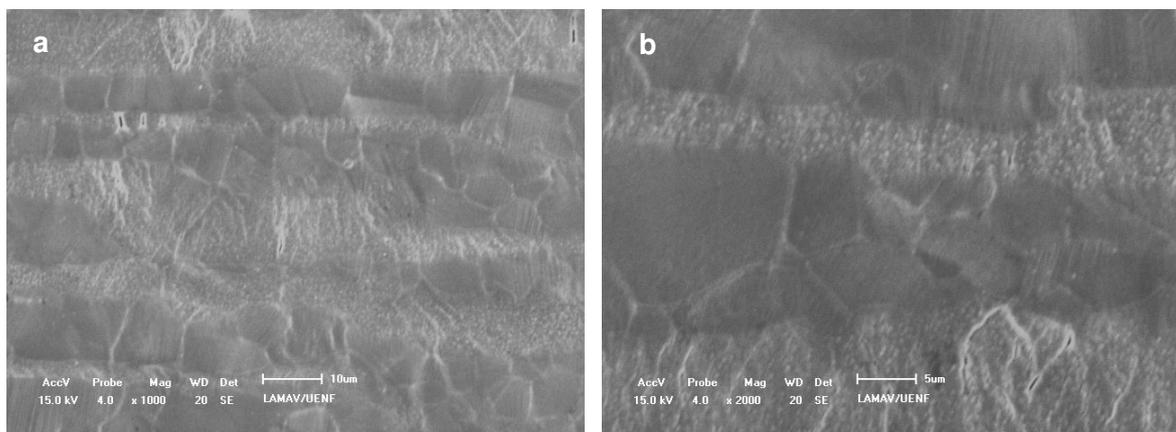
### 6.2.1.5 Microestrutura depois do tratamento térmico (650°C/8h) e ensaio tração – Círculo 4

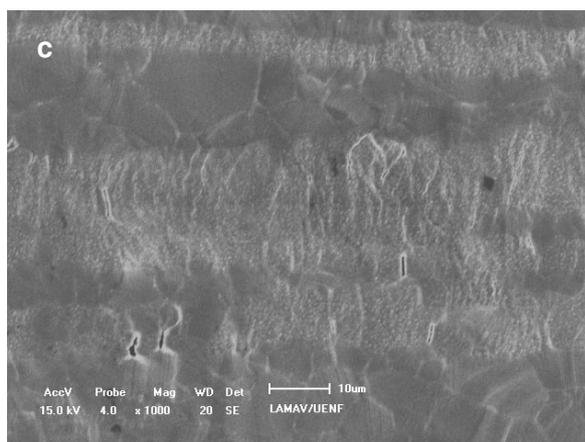


**Figura 35** – (a) e (b) micrografias círculo 4 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico e pós- fratura

As observações das variações microestruturais do círculo 4 forma análogas ao observado no círculo 3. Comportamento similar também foi observado no círculo 5.

### 6.2.1.6 Microestrutura depois do tratamento térmico (650°C/8h) e ensaio tração – Círculo 6





**Figura 36** – (a), (b) e (c) micrografias círculo 6 obtidas em MEV do material depois do tratamento térmico e depois do ensaio de tração

A região do círculo 6, figura 36, foi aonde o corpo de prova sofreu a fratura, pode-se observar pouca deformação presente, se comparado com o material sem tratamento térmico, apesar do tempo de tratamento ser relativamente pequeno, a causa desta pouca deformação pode ser relacionada à precipitação de fases durante o tratamento térmico.

Análises realizadas por Cheon e Kim comprovaram que um AID CF8 tratado no intervalo de 370 a 400°C por 5000h, quando submetido a testes mecânicos produz características da fragilização de um tratamento térmico. Sendo a precipitação de fases secundária um importante fator para a degradação do aço. O aço 2507, em estudo neste trabalho, também sofreu fragilização devido ao tratamento térmico. Esta fragilização foi verificada durante o ensaio de tração, aonde o aço obteve pouca deformação, rompendo praticamente sem formar estrição, sendo também a causa deste fenômeno à formação de fases secundárias evidenciada nas micrografias.

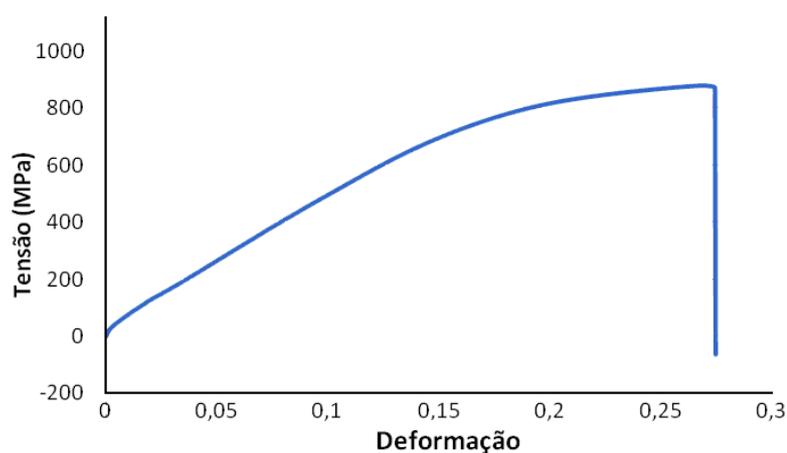
A literatura prediz que a submissão do aço a altas temperaturas faz diminuir consideravelmente a tenacidade do material, no entanto, a diminuição da tenacidade na fase inicial ainda é mais lenta para o caso de tratamento à 650°C (Chen *et al*, 2002).

Num estudo do efeito da microestrutura obtida por tratamento térmico, o comportamento superplástico do AID 2205 foi identificado que a superplasticidade é influenciada pelo refinamento e homogeneidade da microestrutura do material e também que precipitação de fase  $\sigma$  influencia negativamente na superplasticidade. A

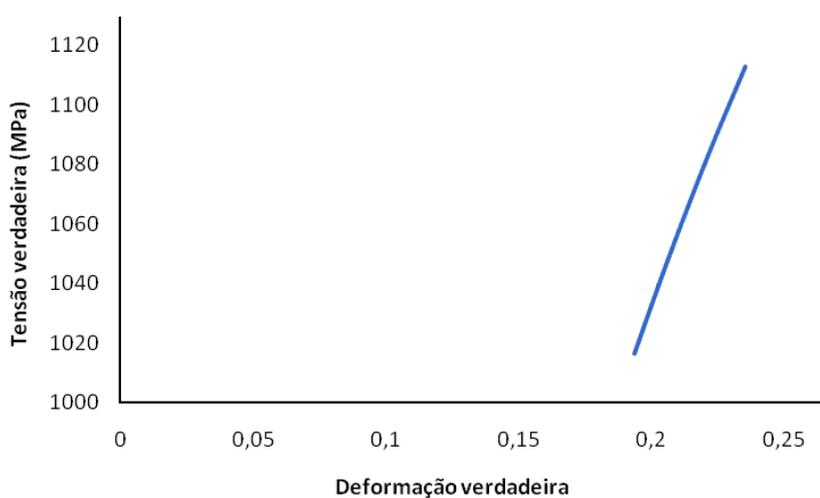
superplasticidade de um aço inoxidável duplex ocorre por mecanismo de recristalização sucessiva, uma vez que a dureza da fase  $\sigma$  é maior que a da fase  $\alpha$  e  $\gamma$ , sendo ela responsável pela nucleação de cavidades durante o escorregamento dos contornos de grãos (Sagradi *et al*, 1998). Durante o ensaio de tração podemos observar o comportamento superplástico do material, o tratamento térmico realizado afetou diretamente na superplasticidade do aço diminuindo-a. Isto pode ser comprovado com o comportamento mecânico diferente que o material apresenta quando não sofre tratamento térmico.

### 6.2.2 Propriedades mecânicas de tração – CP1

A partir dos dados obtidos no ensaio de tração foi possível obter as curvas de tensão-deformação de engenharia e verdadeira, que estão representadas nas figuras 38 e 39, respectivamente.



**Figura 38** - Curva tensão-deformação de engenharia (650°C/8h)



**Figura 39** - Curva tensão-deformação verdadeira (650°C/8h)

As propriedades mecânicas foram obtidas a partir da curva de tensão-deformação de engenharia e estão apresentados na tabela 12.

Segundo a literatura – ASM Handbook, 1990 e Modenesi, 2001 – os valores para tensão de escoamento é de 550 MPa e para resistência a tração está entre o intervalo de 800 - 1000 MPa. Porém, avaliando as propriedades mecânicas encontrados na tabela 10, o valor de  $\sigma_e$  foi maior, o que provavelmente é devido à formação de fases secundárias ao longo do tratamento térmico, entretanto, a presença destas fases não alterou a  $\sigma_m$ , que obteve seu valor dentro da faixa descrita pela literatura.

De acordo com Modenesi, 2001 e ASM Handbook, 1990, a ductilidade deste tipo de materiais está na faixa entre 25-30%. A ductilidade do material tratado termicamente, no momento da fratura foi de 20%, mas no ensaio de tração deste aço antes do tratamento térmico foi encontrada uma ductilidade, no momento da fratura, de 55%.

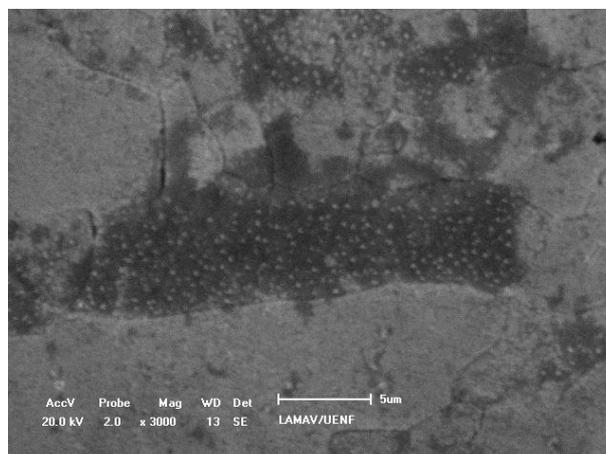
**Tabela 11** - Propriedades mecânicas calculadas a partir do ensaio de tração

<b>Propriedades mecânicas calculadas</b>	<b>Valores obtidos</b>
Tensão de escoamento ( $\sigma_e$ )	820 MPa
Resistência à tração ( $\sigma_m$ )	883,5 MPa
Ductilidade (%AL)*	20%
Resiliência ( $U_r$ )	82 MPa
Tenacidade ( $U_T$ )	230 MPa

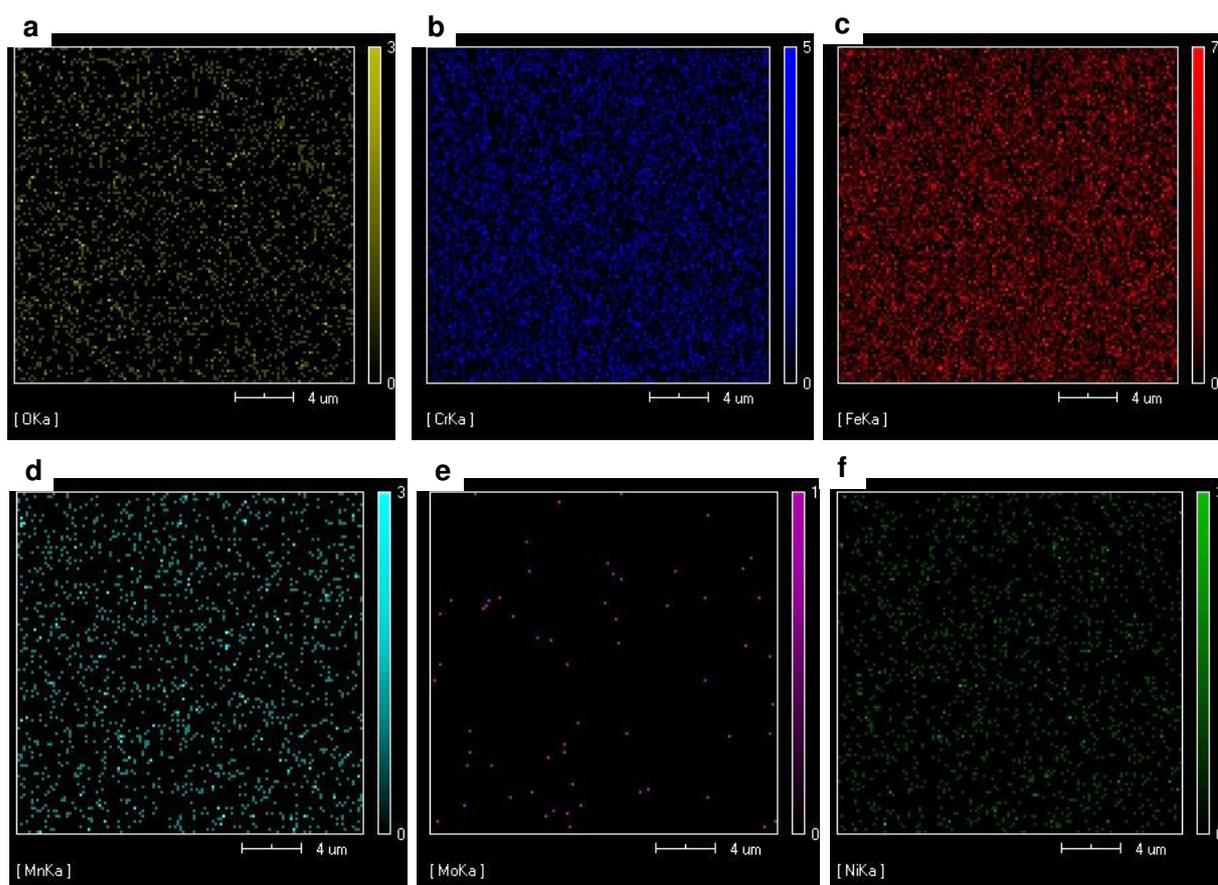
\* no momento da fratura

### 6.2.3 Análise por Sistema de dispersão de energia

#### 6.2.3.1 EDS – camada de óxido (CP1-A)



**Figura 40** – Região mapeada por EDS do material com camada de óxido (650°C/8h)



**Figura 41** – Mapeamento do material (650°C/8h) com camada de óxido dos elementos:

a) O, b) Cr, c) Fe, d) Mn, e) Mo, f) Ni

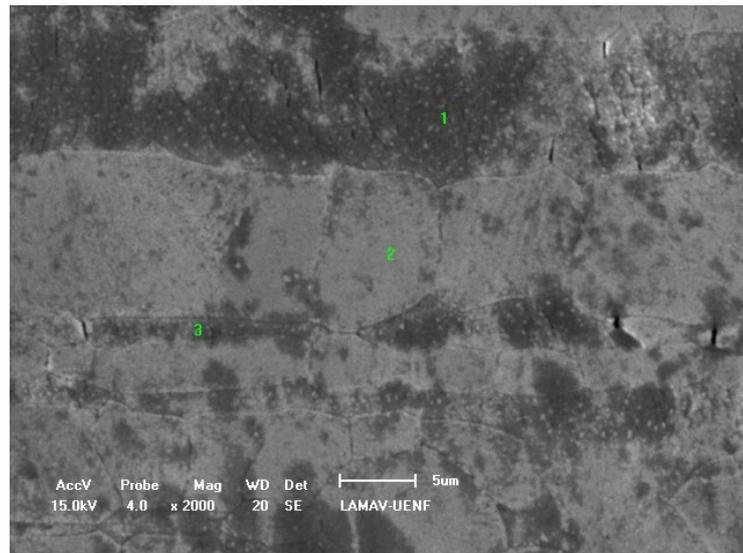
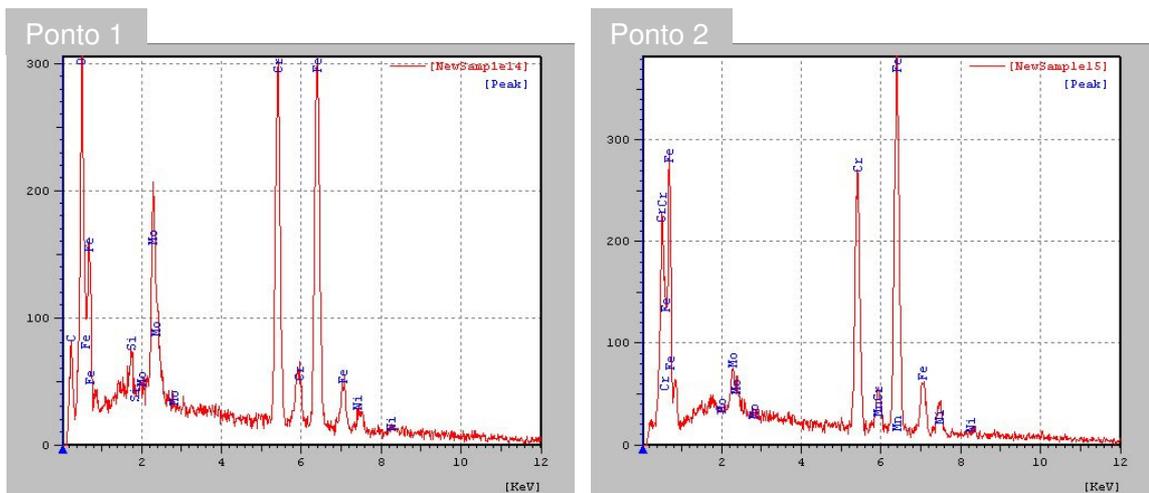
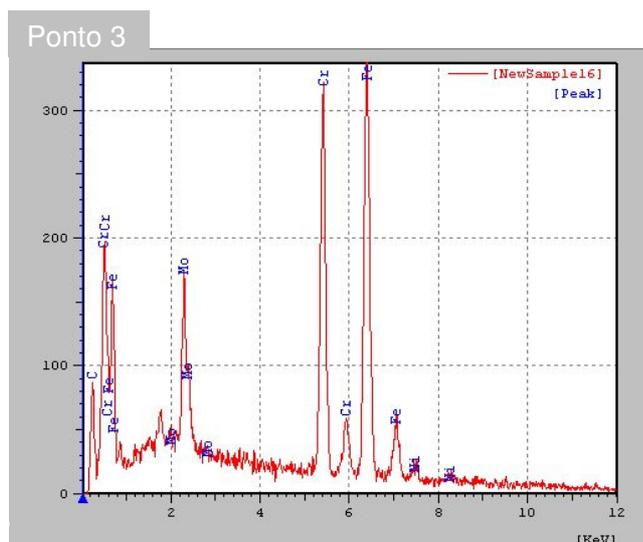


Figura 42 – Micrografia com os pontos analisados no material (650°C/8h) com camada de óxido





**Figura 43** – EDS pontual do material (650°C/8h) com camada de óxido

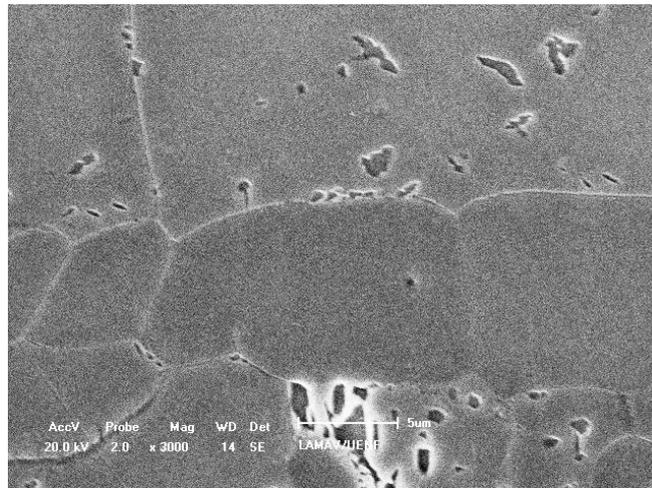
Após o material ser submetido a uma alta temperatura, foi possível perceber através do mapeamento uma grande presença de oxigênio, o que evidencia a ocorrência de oxidação no aço.

Análises em EDS mostram que o Cr é o principal componente metálico dos filmes de óxidos, correndo ainda outros óxidos como Mn e Fe. O aumento da temperatura faz com que estes filmes aumentem sua espessura (Pardini *et al*, 2008). No mapeamento do material com a camada de óxido formada durante o tratamento térmico, figura 41, a região apresentada na figura 40 possui uma composição muito rica em cromo e ferro, e também uma relevante quantidade de manganês, que durante o tratamento térmico sofre fácil difusão formando o óxido de manganês na superfície do aço.

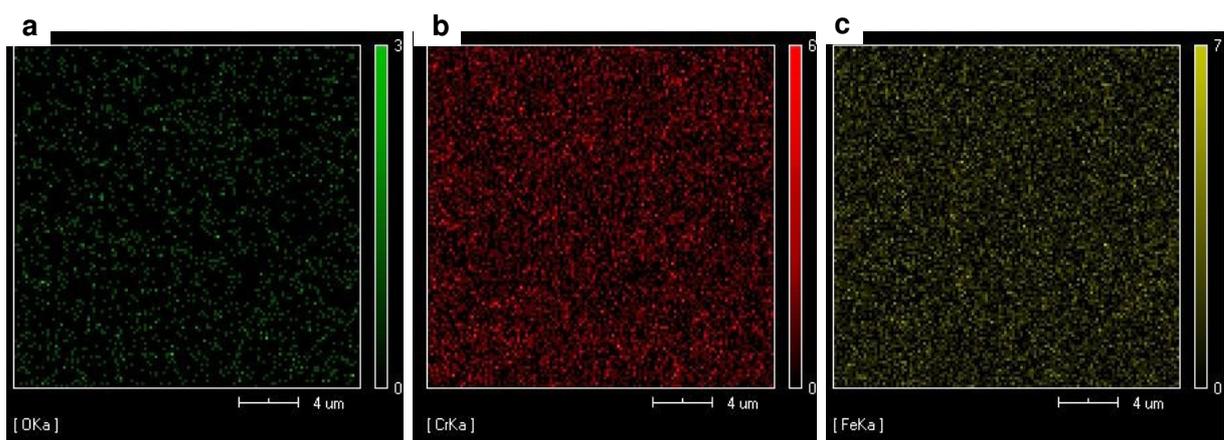
Na análise de pontos, figura 43, ficou evidenciada uma grande quantidade de Cr e Fe na ferrita, nos pontos 1 e 3, o que confirma uma maior concentração de Cr na fase ferrítica, fazendo com que esta fase tenha maior tendência a formação de fases secundárias. A adição de molibdênio ao sistema Fe-Cr-Ni contribui para a estabilização da ferrita, porém provoca o aparecimento de várias fases intermetálicas, sendo que duas delas ocorrem com frequência nos aços inoxidáveis: fase de Laves  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  ( $\eta$ ) e fase  $\chi$  ( $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{12}$ ) (Padilha *et al*, 1994).

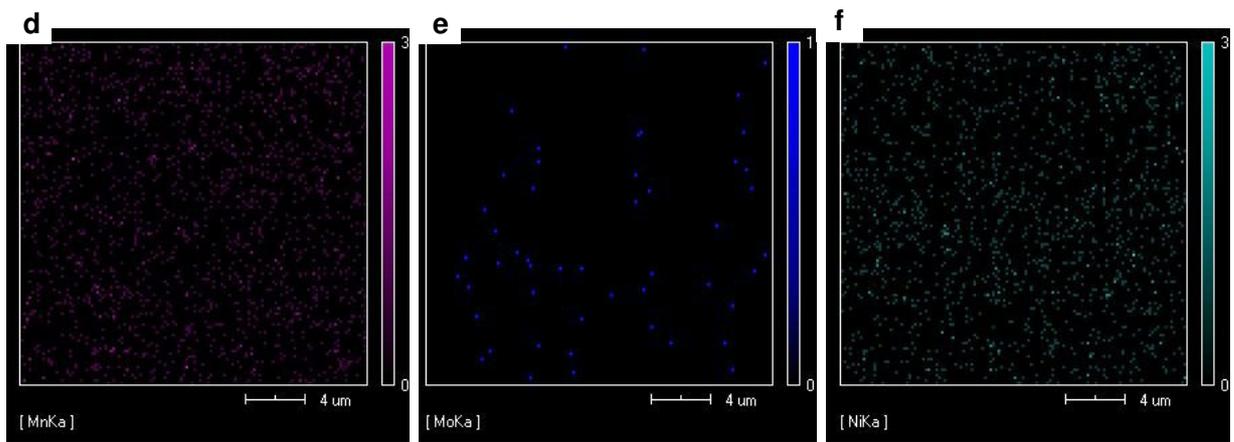
### 6.2.3.2 EDS – camada de óxido removida (CP1-B)

A figura 44 apresenta as alterações ocorridas pelo tratamento térmico, o resultado foi à formação de fases secundárias nas diversas interfaces,  $\alpha/\gamma$ ,  $\gamma/\gamma$  e  $\alpha/\alpha$ . Também a partir destas micrografias é possível observar que a ferrita se dissolveu e que austenita não sofreu alterações.

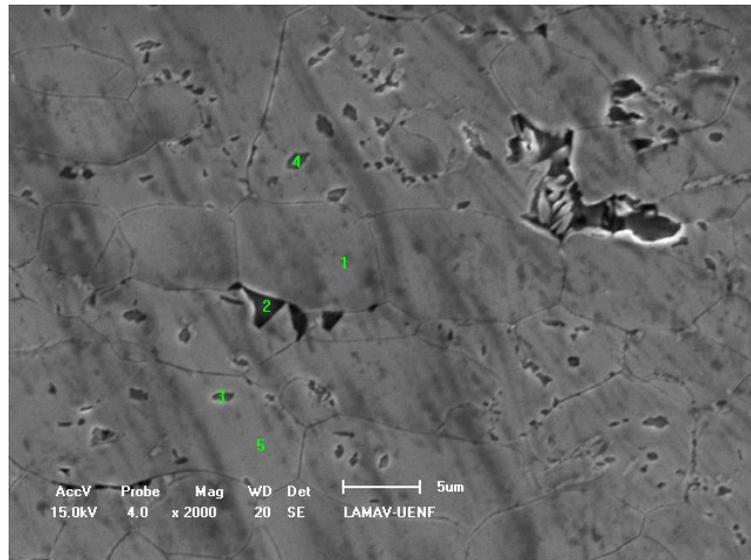


**Figura 44** – Região mapeada por EDS do material com camada de óxido removida (650°C/8h)





**Figura 45** – Mapeamento do material (650°C/8h) com camada de óxido removida dos elementos: a) O, b) Cr, c) Fe, d) Mn, e) Mo, f) Ni



**Figura 46** – Micrografia com os pontos analisados no material (650°C/8h) sem camada de óxido

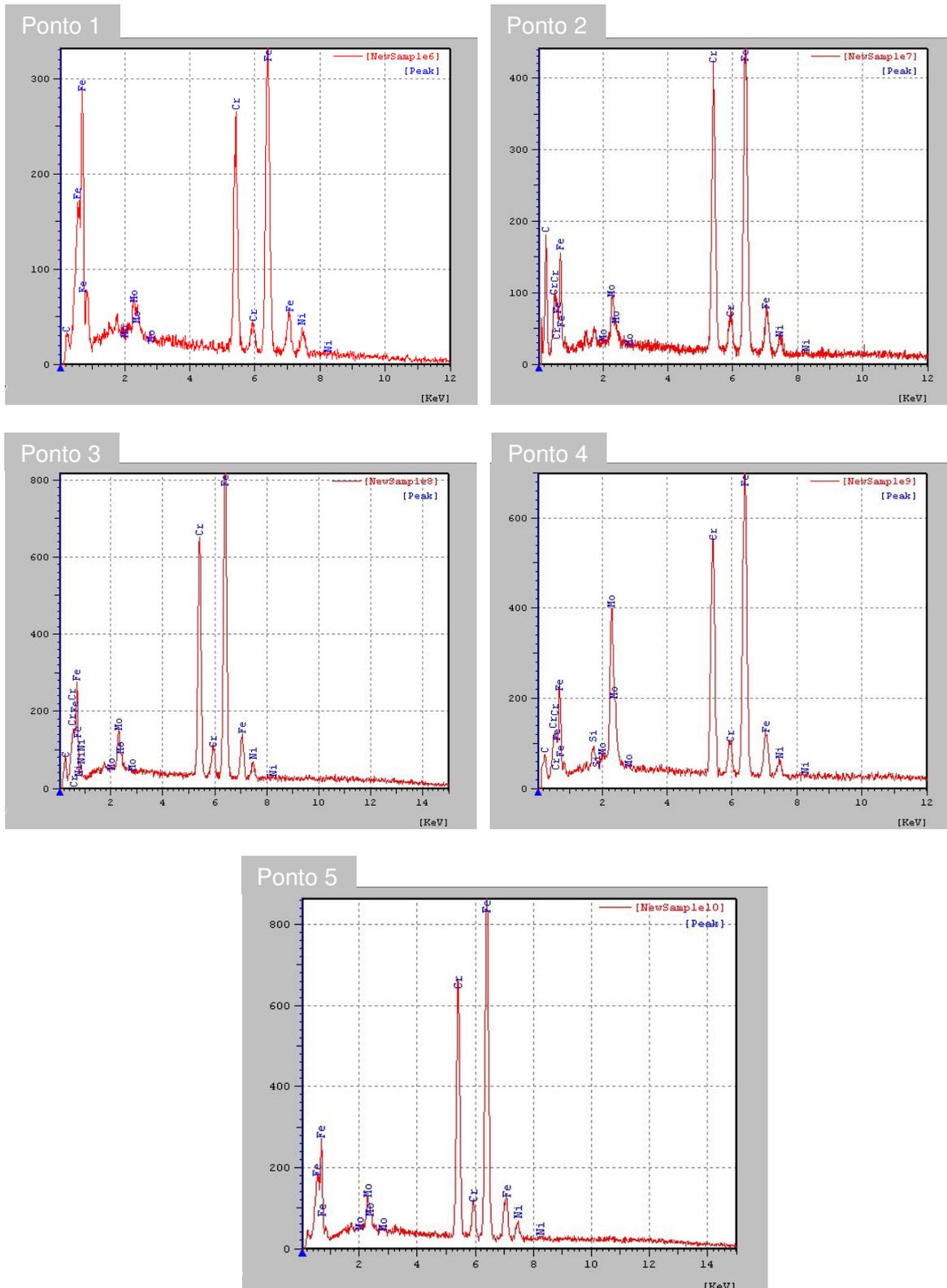


Figura 47 – EDS pontual do material (650°C/8h) com camada de óxido removida

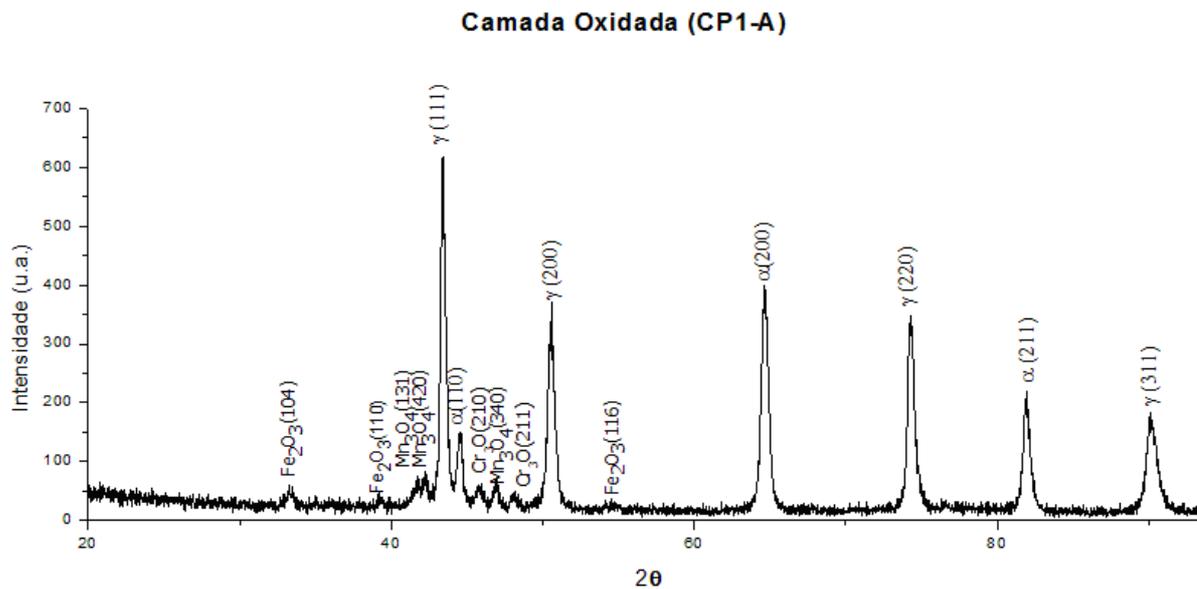
Mesmo após todo o procedimento para a remoção da camada de óxido, microestrutura mostrada na figura 44, ainda restou uma elevada quantidade de oxigênio, indicando a constante presença dos óxidos formados durante o tratamento térmico do material. O tratamento térmico também dispersou molibdênio na superfície do material, pode-se observar que o Mo encontra-se aparentemente nos contornos dos grãos, mostrado na figura 45 (e), durante o tratamento o molibdênio é um facilitador para a formação de fases secundárias que se precipitam nas interfaces e contornos de grãos.

Como o níquel não forma nenhum composto no aço, ele permanece em solução na matriz, durante o tratamento a matriz ferrítica se dissolve e o níquel se precipita na forma de carbonetos nos contornos de grãos ferrita/ferrita e dentro da fase ferrítica.

A análise pontual, figura 47, indica uma elevada quantidade de cromo no ponto 2, que está localizado em um contorno de grão, que uma região de grande probabilidade de precipitações, sendo estas grandemente estimuladas pela presença de cromo. No ponto 4 a concentração de molibdênio aumentou, o molibdênio é um elemento fortemente alfacênico. A presença do molibdênio, além de estabilizar a ferrita, provoca o aparecimento de várias fases intermetálicas, sendo que duas em especial aparecem freqüentemente em aços inoxidáveis, a fase de Laves  $Fe_2Mo$  ( $\eta$ ) e a fase  $\chi$  ( $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ ) (Hättestrand *et al*, 2008).

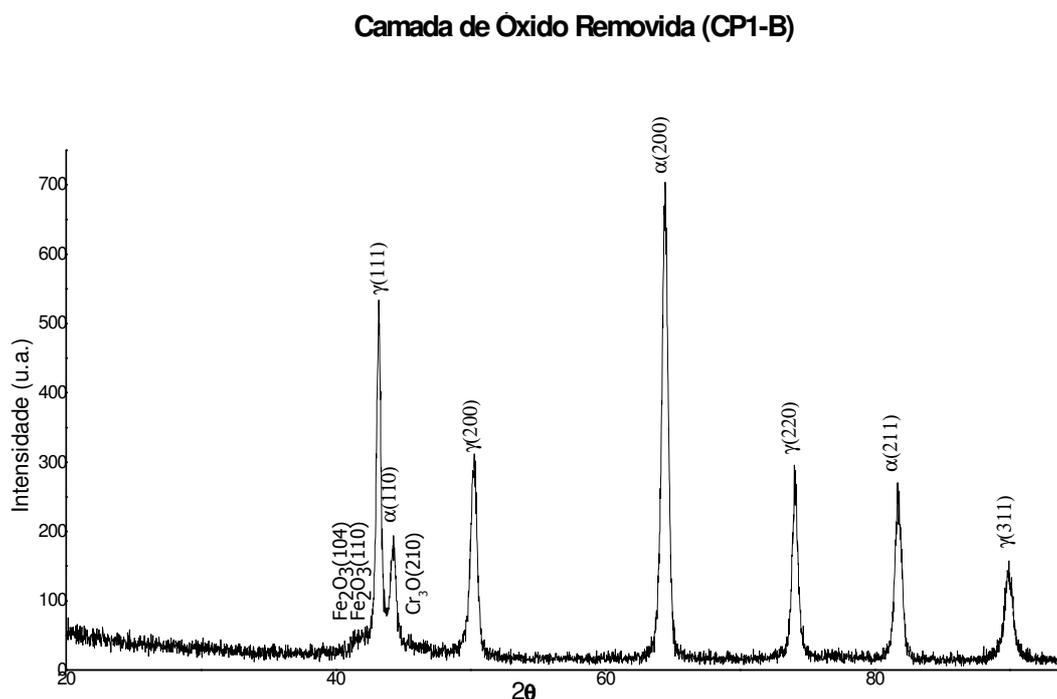
#### **6.2.4 Análise por difração de raios-X do material tratado (650°C/8h)**

Foi realizada a análise de difração de Raios-X na amostra tratada com a camada de óxido e com a camada de óxido removida.



**Figura 48** - Difratoograma de Raios-X do material após tratamento térmico (650°C/8h) com a camada de óxido formada

Na análise de raio-x, figura 48, pode-se confirmar a presença de óxidos formados durante o tratamento térmico, como já menciona na análise de EDS do filme formado na superfície do material. Foi possível identificar a presença de óxido de ferro III, com os ângulos  $2\theta = 33,2$ ,  $2\theta = 39,2$  e  $2\theta = 54,4$ , com os respectivos índices de Miller: (104), (110) e (116). Também foram identificados óxidos de cromo e manganês. Os picos referentes à ferrita e austenita permanecem, porém com menores intensidades, da mesma forma que na amostra do aço na condição de como recebido (Neto *et al*, 2002).



**Figura 49** - Difratoograma de Raios-X do material após tratamento térmico (650°C/8h) com a camada de óxido removida

Após a amostra ter sido submetida a procedimentos para a remoção da camada de óxido, foi observada a partir do difratograma da figura 49, ainda, a presença de óxidos de ferro e cromo, mas em concentrações menores ao comparado encontrado na amostras com a camada de óxido. O pico referente à ferrita  $2\theta = 64,7$ , com índice de Miller igual a (200), deve a sua intensidade maior do que da amostra com camada oxidada, mostrando que o filme de óxido removido estava mascarando a intensidade da ferrita.

### 6.2.5 Microdureza do material tratado (650°C/8h)

Foram medidas as microdureza das fases ferrita e austenita para a amostra tratada a 650° por 8h, com camada de óxido formada durante o tratamento térmico e com esta camada removida. Este procedimento foi realizado principalmente verificar o efeito as mudanças microestruturais das fases formadas na presença de uma alta temperatura.

Para a amostra que após tratamento permaneceu com a camada de óxido a microdureza encontrada para austenita foi de 349,4 Kgf/mm<sup>2</sup> e para a ferrita foi de 358,9 Kgf/mm<sup>2</sup>. A amostra em que a camada de óxido foi removida apresentou uma microdureza de 338,5 Kgf/mm<sup>2</sup> para a austenita, já a fase ferrítica apresentou a microdureza igual a 348,8 Kgf/mm<sup>2</sup>. O aumento da microdureza para a ferrita está relacionado à precipitação de fases secundárias, devido à fácil dissolubilidade da ferrita em altas temperaturas. Podemos também perceber que a camada de óxido influenciou muito pouco nesta propriedade, pois os valores encontrados para a microdureza foi próximo entre as duas amostras. Os valores de microdureza encontrados estão registrados nas tabelas 13 e 14.

**Tabela 12** – Desvio padrão da microdureza encontrado para cada fase do material com camada de óxido (650°C/8h)

	<b>Austenita</b>	<b>Ferrita</b>
Desvio padrão	13,28	6,98
Média	349,4 Kgf/mm <sup>2</sup>	358,9 Kgf/mm <sup>2</sup>

**Tabela 13** – Desvio padrão da microdureza encontrado para cada fase do material com camada de óxido removida (650°C/8h)

	<b>Austenita</b>	<b>Ferrita</b>
Desvio padrão	16,78104	10,67751
Média	338,5667 Kgf/mm <sup>2</sup>	343,625 Kgf/mm <sup>2</sup>

### 6.2.6 Dureza do material tratado (650°C/8h)

A dureza foi medida com o intuito de encontrar mudanças nas propriedades mecânicas do material, ocasionadas pelo tratamento térmico do aço. A amostra que permaneceu com a camada de óxido apresentou sua dureza com o valor de 69,5 MPa e a amostra com a camada de óxido removida obteve um valor próximo, o valor foi de 70,3 MPa, tabela 15. Este pequeno aumento na dureza do material é devido a formação

de outras fases durante o tratamento térmico, que faz com que o material fique fragilizado.

**Tabela 14** – Desvio padrão da dureza encontrado para a amostra tratada (650°C/8h)

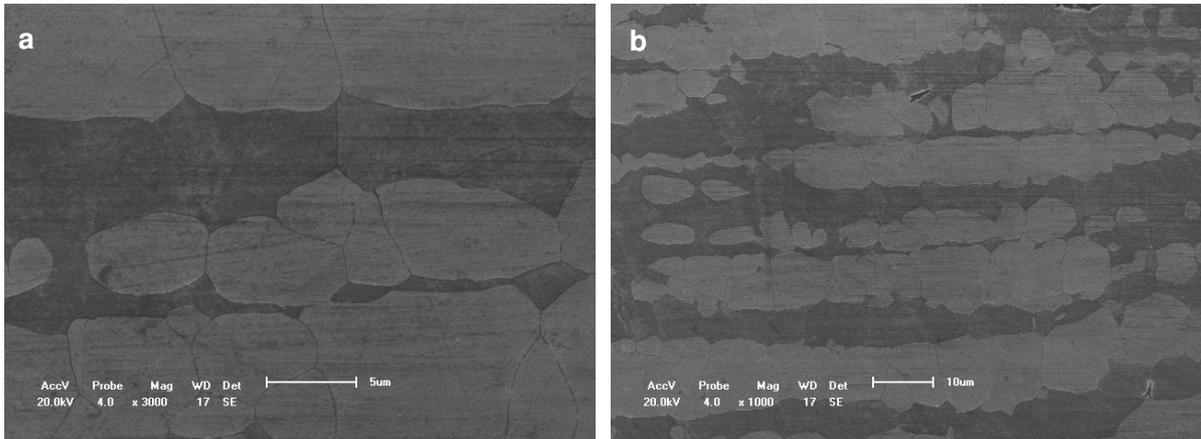
<b>Dureza</b>		
	<b>CP1-A</b>	<b>CP1-B</b>
Desvio padrão	0,41	0,08
Média	70,3 MPa	69,5 MPa

## 6.2 Material tratado termicamente a 850°C durante 24h

Para análise da variação microestrutural (1) antes tratamento térmico, (2) depois do tratamento térmico/antes do ensaio e (3) depois tratamento térmico/depois do ensaio de tração, foram marcadas regiões no comprimento útil do corpo de prova, estas regiões foram delimitadas através de linha traçadas com um marcador de metal, para que com o tratamento térmico as regiões selecionadas não fossem perdidas. As micrografias foram realizadas adjacentes as linhas traçadas.

### 6.3.1 Microestrutura

#### 6.3.1.1 Microestrutura antes do tratamento térmico



**Figura 50** – Micrografias da linha 3 obtidas em MEV do material antes do tratamento térmico, (a) ferrita grãos escuros e austenita grãos claros, (b) fase ferrítica e austenítica em quantidades aproximadas.

Podemos observar na figura 50 a microestrutura bifásica do aço inoxidável superduple 2507, composta por aproximadamente quantidades iguais de austenita e ferrita. Como já mencionado anteriormente, sabemos que as boas propriedades que este aço apresenta é devido esta microestrutura bifásica.

6.3.1.2 Microestrutura depois do tratamento térmico (850°C/24h) –CP2– Linha 3

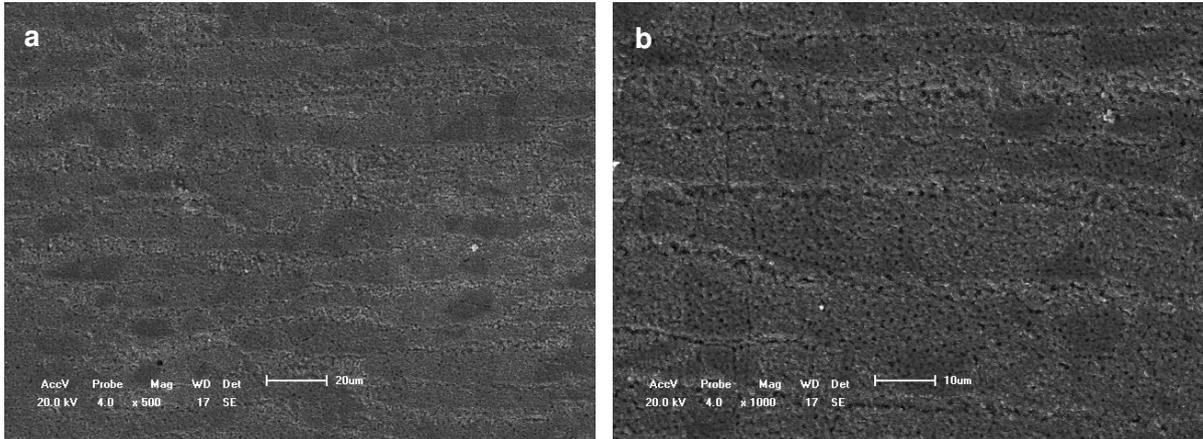


Figura 51 – (a) e (b) micrografias da linha 3 obtidas em MEV (elétrons secundários) do material depois de submetido ao tratamento térmico de 850°C durante 24h

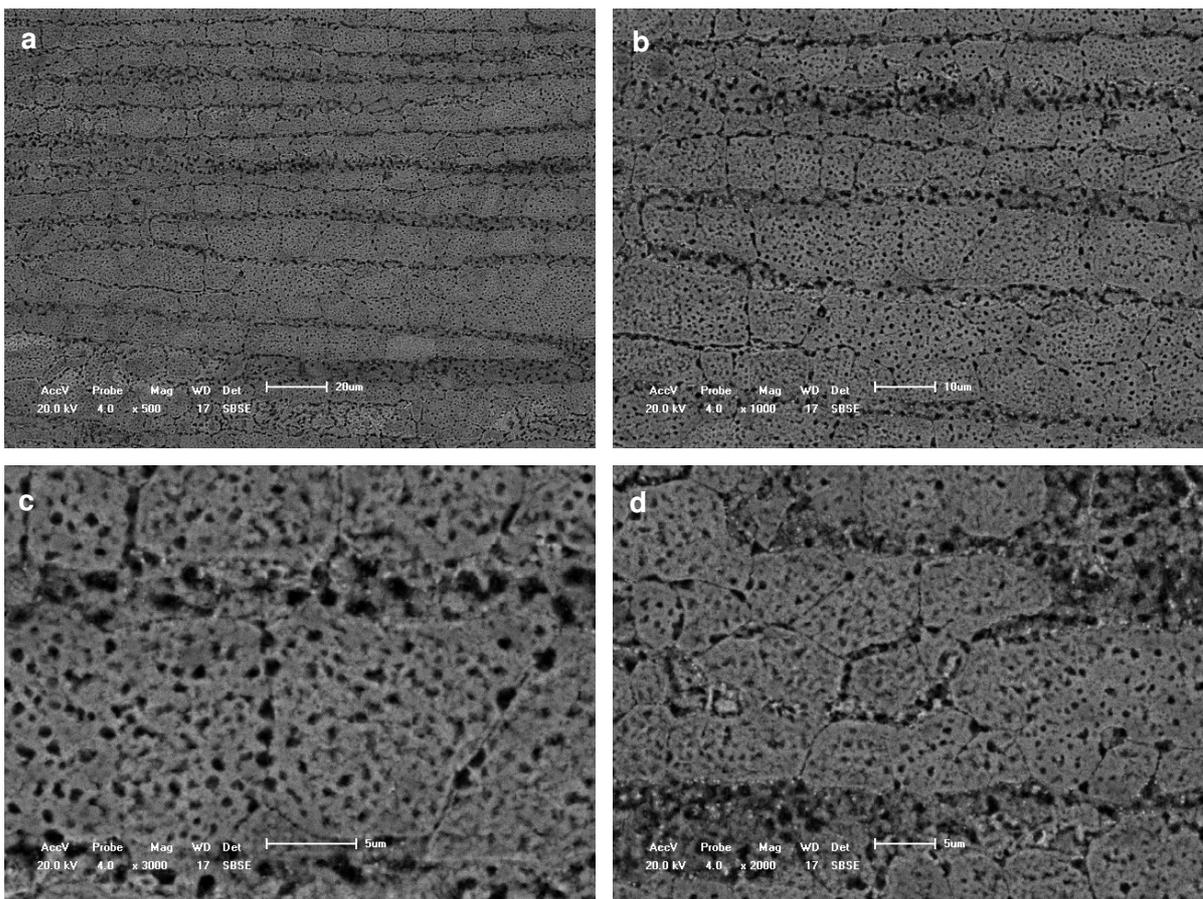
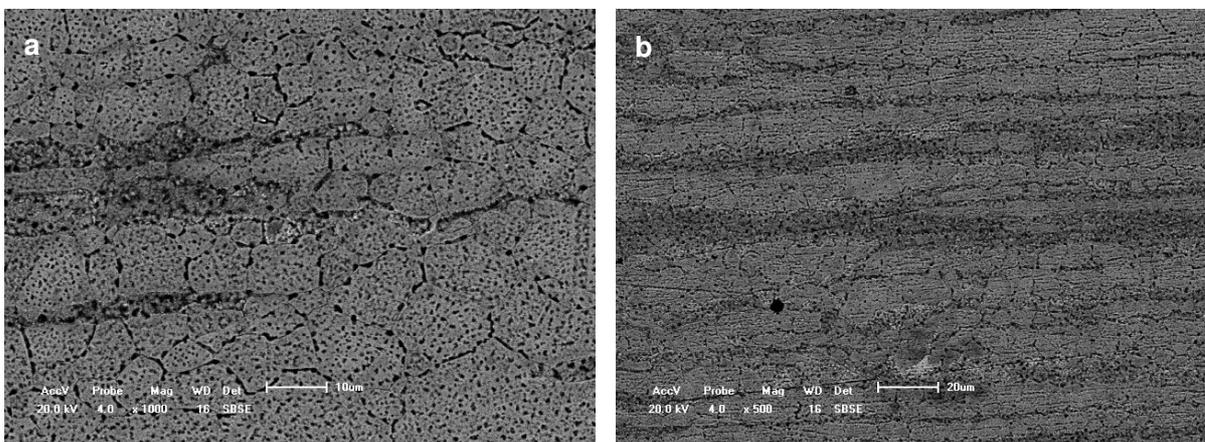


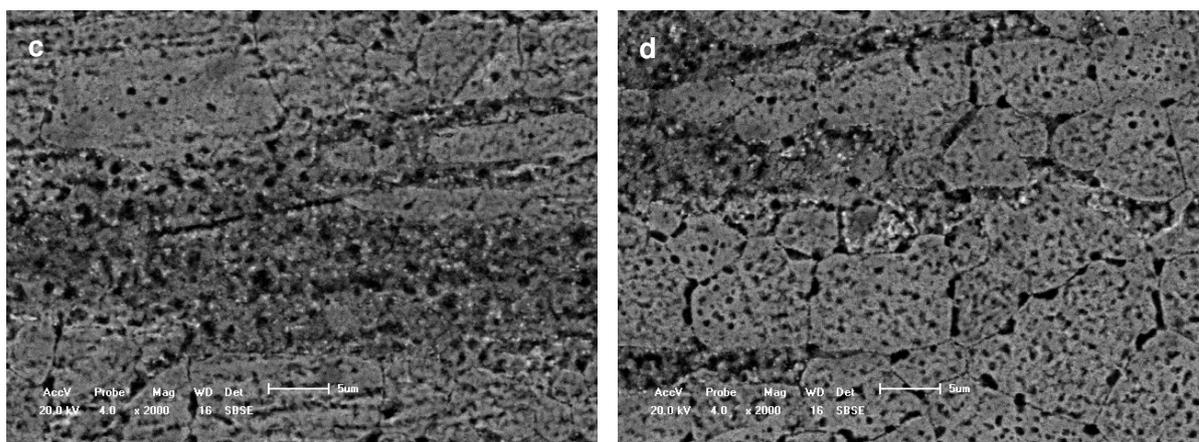
Figura 52 – Micrografias da linha 3 obtidas em MEV (elétrons retro-espalhados) do material depois de submetido ao tratamento térmico (850°C/24h). (a) e (b) estrutura de

grãos alongados com camada de óxido (c) e (d) fase sigma nas interfaces e contornos de grãos e outros precipitados no interior dos grãos ferríticos

As figuras 51 e 52 mostram mudanças microestruturais ocorridas durante o tratamento térmico do material a 850°C por 24h. Os contornos de grãos ferríticos são instáveis devido ao empobrecimento de cromo e molibdênio nesta região, pois estes elementos estimulam a precipitação de outras fases. Conseqüentemente os grãos austeníticos crescem progressivamente em direção aos grãos da ferrita. Esta austenita que se mantém dentro do grão ferrítico se difere da austenita primária na morfologia e na composição química. Quanto à morfologia, austenita secundária aparece na forma mais ou menos cilíndrica e quanto à composição química, possuem baixo conteúdo de Cr e Mo e elevado conteúdo de Ni e Fe quando comparada com a austenita primária (Parren, 2001).

### 6.3.1.3 Microestrutura depois do tratamento térmico – Linha 5





**Figura 53** – Micrografias da linha 5 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico (850°C/ 24h). (a) e (b) observa-se a dissolução da fase ferrítica (c) e (d) precipitados nas interfaces, contornos de grãos e no interior dos grãos ferríticos

Nas micrografias apresentadas na figura 53 é possível observar a presença da fase sigma, que é a fase escura que se nucleou na interface ferrita/austenita. Também que quanto menor o tamanho de grão, maior a formação de sigma. A solubilidade do nitrogênio nos aços inoxidáveis é bem maior que nos aços carbono. A nucleação dos nitretos se dá nas discordâncias, inclusões contornos de grãos e interface. A cinética de precipitação é altamente dependente da temperatura e da composição química da liga. Percebe-se a presença de bastonetes de  $\text{Cr}_2\text{N}$  ou plaquetas de  $\text{CrN}$  precipitadas a partir da ferrita.

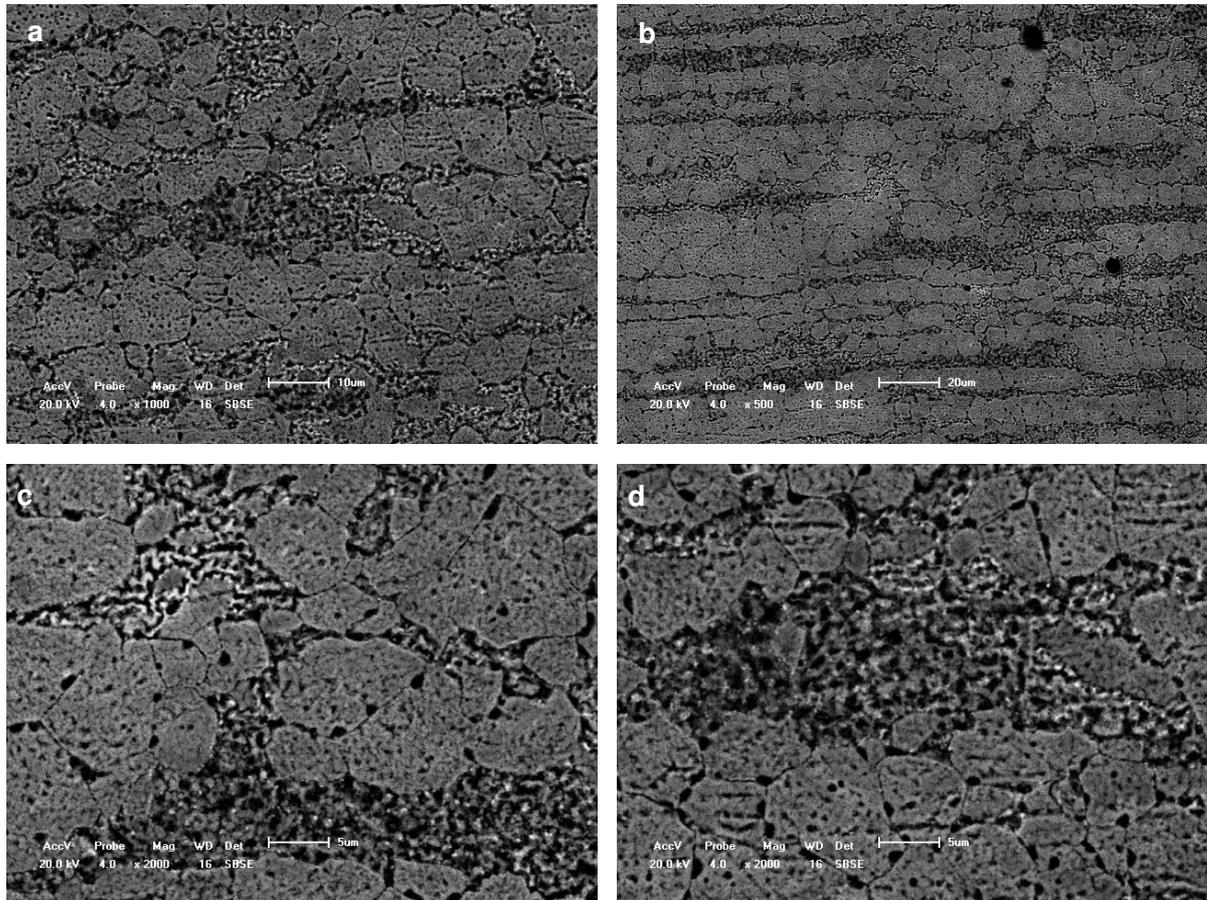
Após a solubilização, seguida por resfriamento rápido, os aços duplex apresentam tenacidade que pode ser considerada boa ou muito boa. A existência de muitos elementos de liga e em grandes quantidades nesses aços favorece a precipitação de numerosas fases, geralmente são encontradas grandes quantidades de carbonetos  $\text{M}_7\text{C}_3$  e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , nitretos  $\text{CrN}$  e  $\text{Cr}_2\text{N}$  e várias fases intermetálicas como a fase sigma, X e alfa linha. Essas fases surgem devido a tratamentos térmicos e aumentam a dureza do material, mas por outro lado, reduzem a tenacidade, razão pela qual deve-se tomar cuidado com os processos de precipitação que acontecem em temperaturas entre 350 e 1250 °C. Os aços duplex apresentam transição dútil-frágil, razão pela qual as aplicações que exigem certa tenacidade devem se restringir a temperaturas entre 50 e 300 °C.

Os aços inoxidáveis duplex têm uma atraente combinação de resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas, podendo serem expostos a uma faixa de temperaturas de -50 a 250°C. Um inconveniente, porém, é a tendência para a fragilização em temperaturas acima de 250°C, que define um limite superior ao recomendado para a temperatura do material em serviço. A fragilização é uma consequência inevitável de uma lacuna de miscibilidade no sistema Fe-Cr dentro do qual o ferrite ( $\alpha$ ) pode se decompor em fase- $\alpha$  rica-Fe e fase- $\alpha$  rica-Cr (Hättestrand *et al*, 2008). De acordo com o diagrama mostrado na figura 5, a temperatura de 850°C é aquela em que mais rápido e maior número de fases intermetálicas são precipitadas.

À temperatura de 850°C as principais fases intermetálicas que podem ser precipitadas são: fase sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ), austenita secundária ( $\gamma_2$ ) e nitreto de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). A fase chi e a fase sigma podem precipitar juntas ocasionando efeitos semelhantes nas propriedades mecânicas destes aços, sendo diferenciá-las uma tarefa difícil. Porém nesta temperatura a determinado tempo de tratamento a presença da fase chi é menor, pois parte dela já se transformou em sigma.

Quando tratamos de aços inoxidáveis superduplex, temos também uma maior susceptibilidade à formação de austenita secundária, devido a sua composição química ter grande presença de Níquel.

### 6.3.1.4 Microestrutura depois do tratamento térmico – Linha 6



**Figura 54** – Micrografias linha 6 obtidas em MEV do material depois do tratamento térmico (850°C/24h) (a) e (b) observa-se o crescimento dos grãos austeníticos em direção dos ferríticos (c) e (d) observa-se nitretos de cromo acumulados nas regiões centrais da fase ferrítica

A partir das microestruturas apresentadas na figura 54 podem ser observadas grandes alterações ocorridas na ferrita, o que indica a sua dissolução originando a precipitação de outras fases.

A alta tenacidade deste aço é devido ao tamanho de grão pequeno e a presença da austenita em sua estrutura. Segundo Borsato, amostra contendo 57% de ferrita apresenta temperatura de transição dúctil frágil 149°C menor que amostras com o mesmo tamanho de grão e mesma composição química, porém contendo 80% de ferrita. Isto resulta do impedimento, que a austenita promove, da propagação de trincas de clivagem originadas na ferrita. Sendo este aço submetido a elevadas temperaturas a

fase ferrítica sofre dissolução, o que resultou em sua transformação em fases secundárias, com a presença destas fases a tenacidade deste aço diminui.

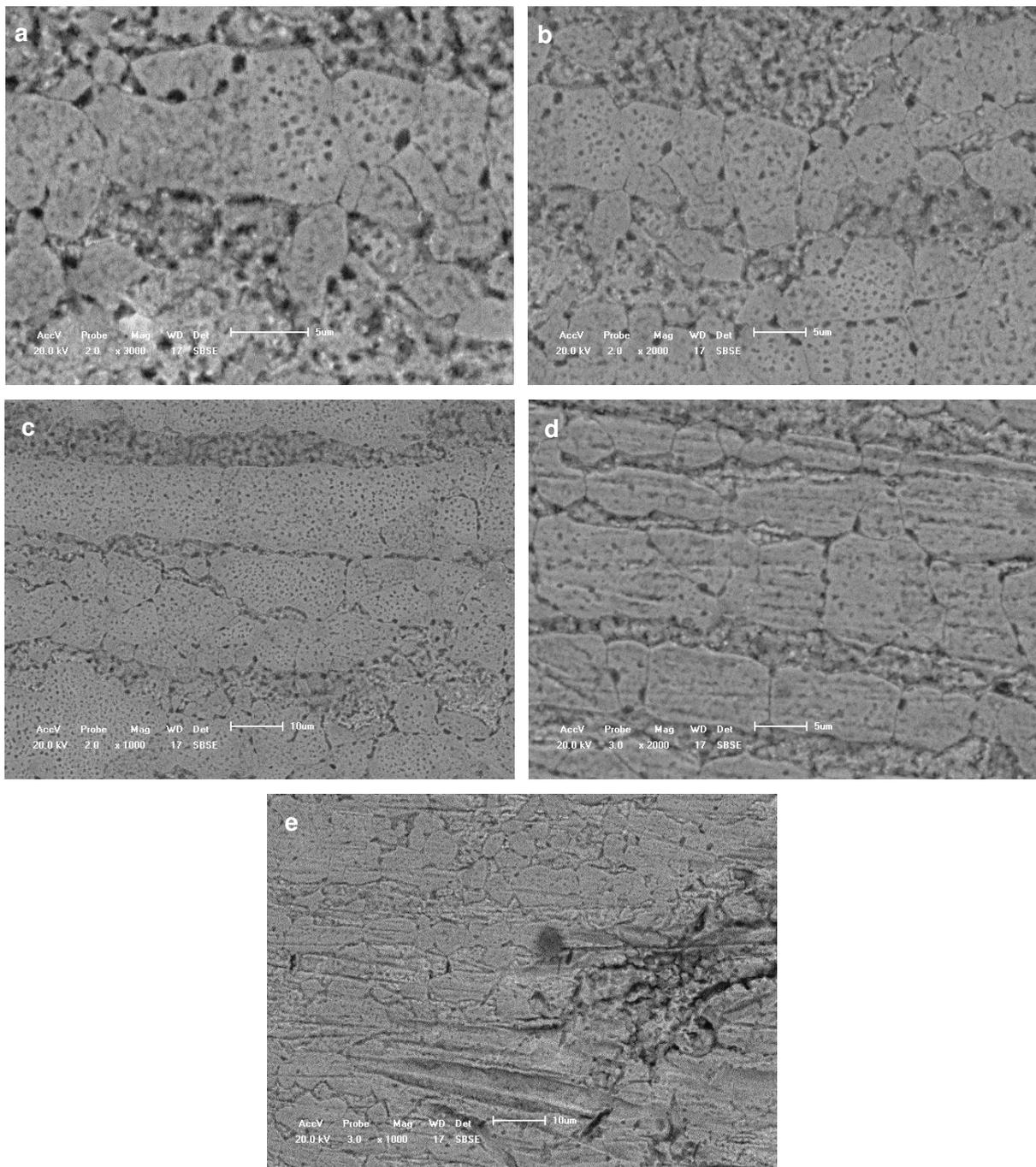
Uma destas fases formadas tende ser a fase sigma, que tem sua dureza elevada, ela é não magnética e provoca fragilização no material quando precipitada na estrutura do mesmo. Devido a estes fatores sua presença não é desejada. A partir da deformação eutetóide da ferrita original a fase sigma pode ser produzida. A fase sigma também pode ser gerada pela precipitação direta da ferrita ou austenita, já que em estrutura exclusivamente austenítica observa-se a formação da fase sigma diretamente a partir da austenita.

#### **6.3.1.5 Microestrutura depois do tratamento térmico e depois da fratura**

Os aços inoxidáveis superduplex possuem o comportamento superplástico, o que possibilita grandes e uniformes deformações, as quais podem acontecer sem a formação de estrição em temperaturas próximas a metade da temperatura de fusão. A estrutura muito refinada desse tipo de aço provoca uma superplasticidade estrutural, obtida durante a transformação de uma parte da fase ferrítica em austenita, assim formando a estrutura bifásica austenita/ferrita.

Quando este aço foi submetido ao tratamento térmico ele foi fragilizado, o que fez sua superplasticidade diminuir drasticamente, conforme a temperatura e/ou tempo do tratamento térmico, causando pouca deformação ao material.

No entanto, a deterioração da tenacidade e da resistência à corrosão, como resultado da exposição a altas temperaturas, como é o caso durante a fabricação, é um problema típico dos usuários de aços inoxidáveis duplex (Chen *et al*, 2002).



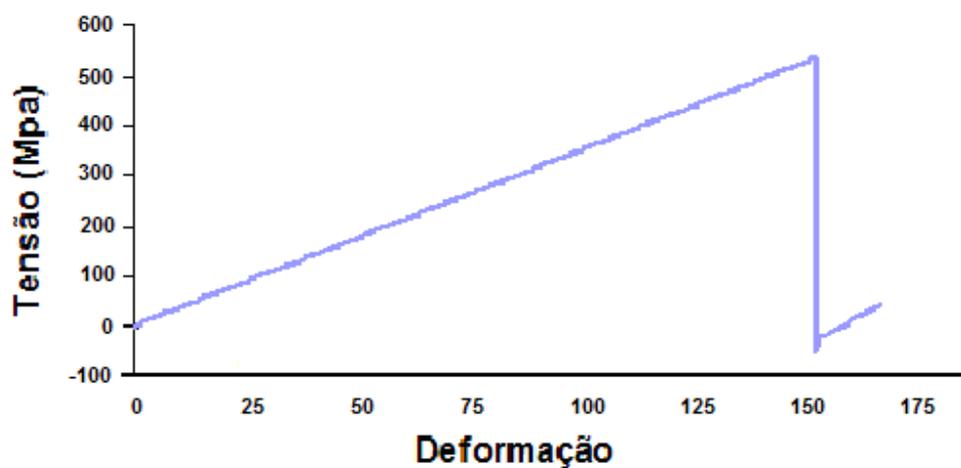
**Figura 55** – Micrografias da região de fratura obtidas em MEV do material com tratamento térmico (850°C/24h) fase sigma nas interfaces  $\alpha/\gamma$

A fragilização deste material, apresentado na figura 55, provocada pela precipitação de fases secundárias, fez com que o aço sofresse pouca deformação. O

resultado desta pouca deformação foi a ruptura do corpo de prova na sua extremidade, fora da região considerada útil.

### 6.3.2 Propriedades mecânicas de tração – CP2

Com a fragilização que o corpo de prova sofreu através do tratamento térmico, ao submetê-lo ao ensaio de tração o corpo de prova rompeu sem apresentar deformação e fora da região útil (Lo), aonde foram feitas as micrografias que seriam utilizadas para observar as alterações proporcionadas pelas deformações não ocorridas. A partir do gráfico na figura 56 pode-se observar que não ocorreu nenhuma deformação plástica.

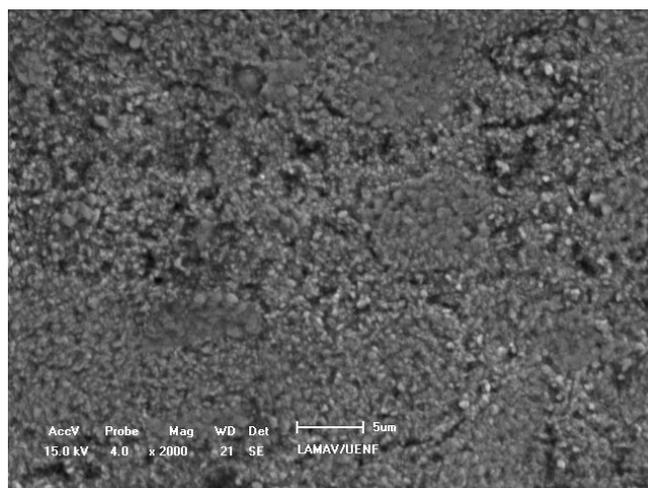


**Figura 56** - Curva tensão-deformação de engenharia (850°C/24h)

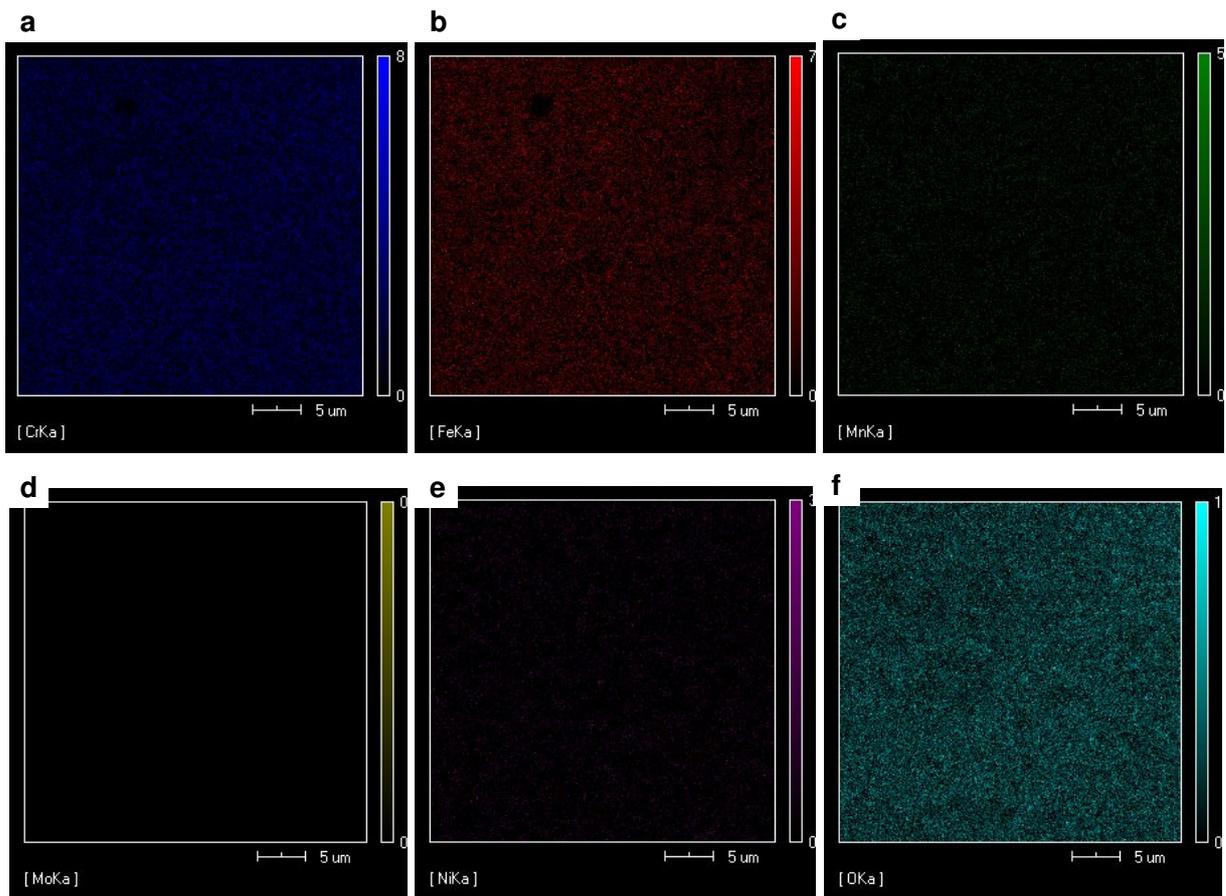
### 6.3.3 Análise por Sistema de dispersão de energia (EDS)

#### 6.3.3.1 EDS – camada de óxido (CP2-A)

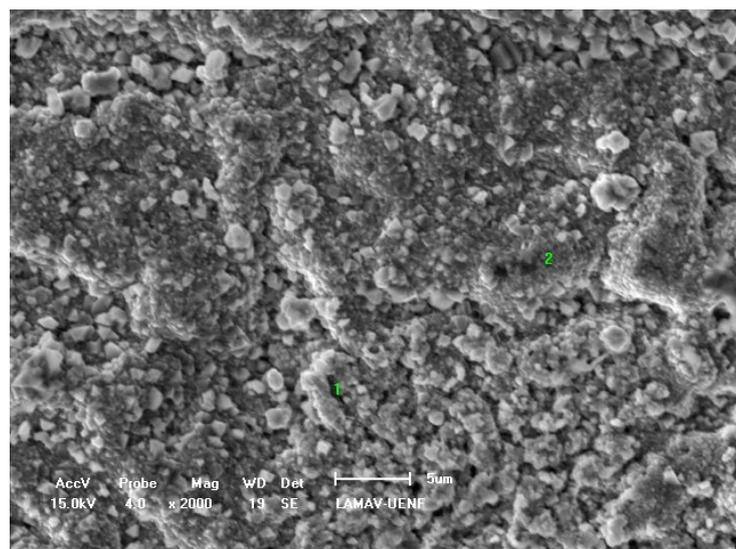
Área que foi analisada é apresentada na figura 57, e seu respectivo mapeamento é mostrado na figura 58. A partir deste podemos perceber uma enorme quantidade de oxigênio, o que confirma que durante o tratamento térmico o aço sofreu oxidação. O oxigênio na presença de alguns elementos de liga, tais como cromo e manganês, forma óxidos, a grande quantidade de cromo e ferro na região superficial mapeada indica a formação de óxido de cromo e de ferro, também a presença de óxido de manganês em menor concentração.



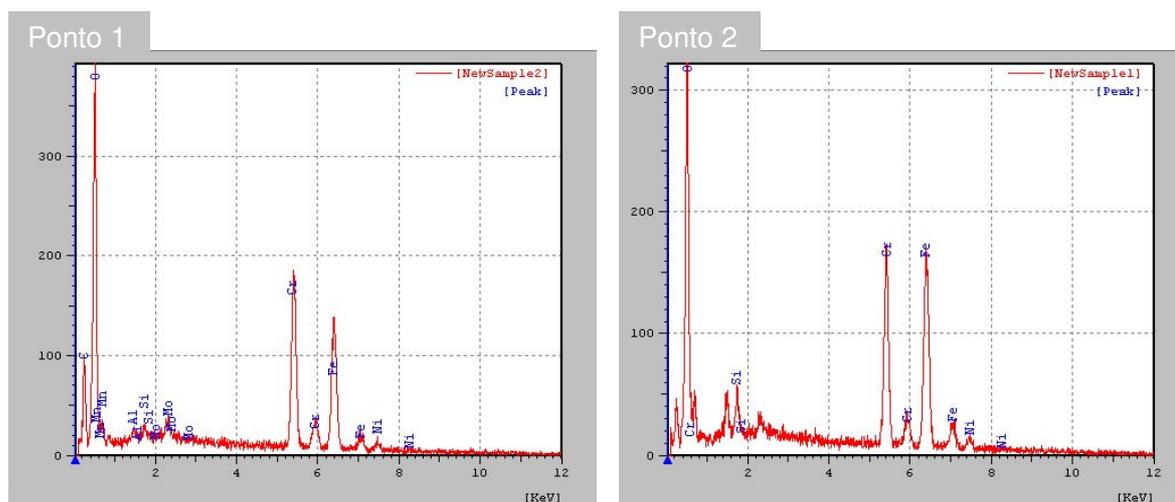
**Figura 57** – Região mapeada por EDS do material com camada de óxido (850°C/24h)



**Figura 58** – Mapeamento do material (850°C/24h) com camada de óxido dos elementos: a) **Cr**, b) **Fe**, c) **Mn**, d) **Mo**, e) **Ni**, f) **O**



**Figura 59** – Micrografia com os pontos analisados no material (850°C/24h) com camada de óxido



**Figura 60** – EDS pontual do material (850°C/24h) com camada de óxido

A figura 59 mostra os pontos em que a análise pontual foi realizada, o ponto 1 (figura 60) indica que na superfície dos grãos austeníticos há uma elevada concentração de oxigênio, como já identificada no mapeamento, ainda havendo uma considerável presença de cromo e ferro. No ponto 2, grão ferríticos, também há muito oxigênio, a quantidade de oxigênio verificada para este tratamento térmico (850°C/24h) é superior a encontrada para o tratamento anterior de 650°C por 8 horas, mostrando que quanto maior o tempo do tratamento térmico mais sujeito esta o material a sofrer oxidação. Também no ponto 2 foi possível perceber que nos grãos ferríticos a uma concentração maior de cromo e ferro. Como já mencionado anteriormente, a uma maior concentração de elementos de liga na ferrita, como o cromo que é o elemento em maior quantidade nas camadas de óxidos.

6.3.3.2 EDS – camada de óxido removida (CP2-B)

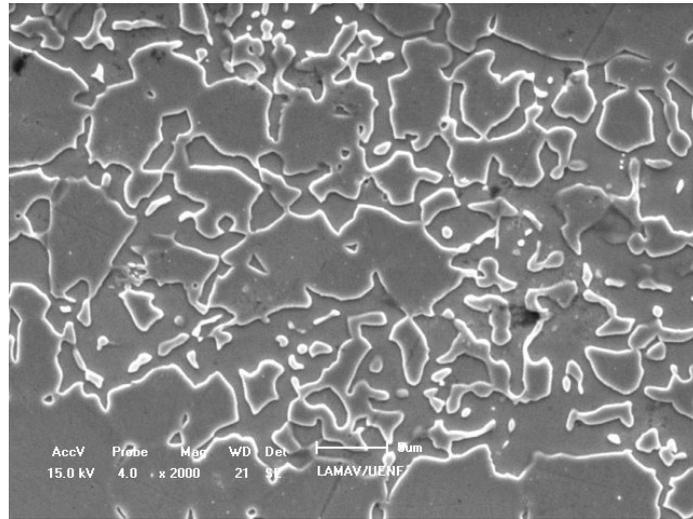


Figura 61 – Região mapeada por EDS do material com camada de óxido removida (850°C/24h)

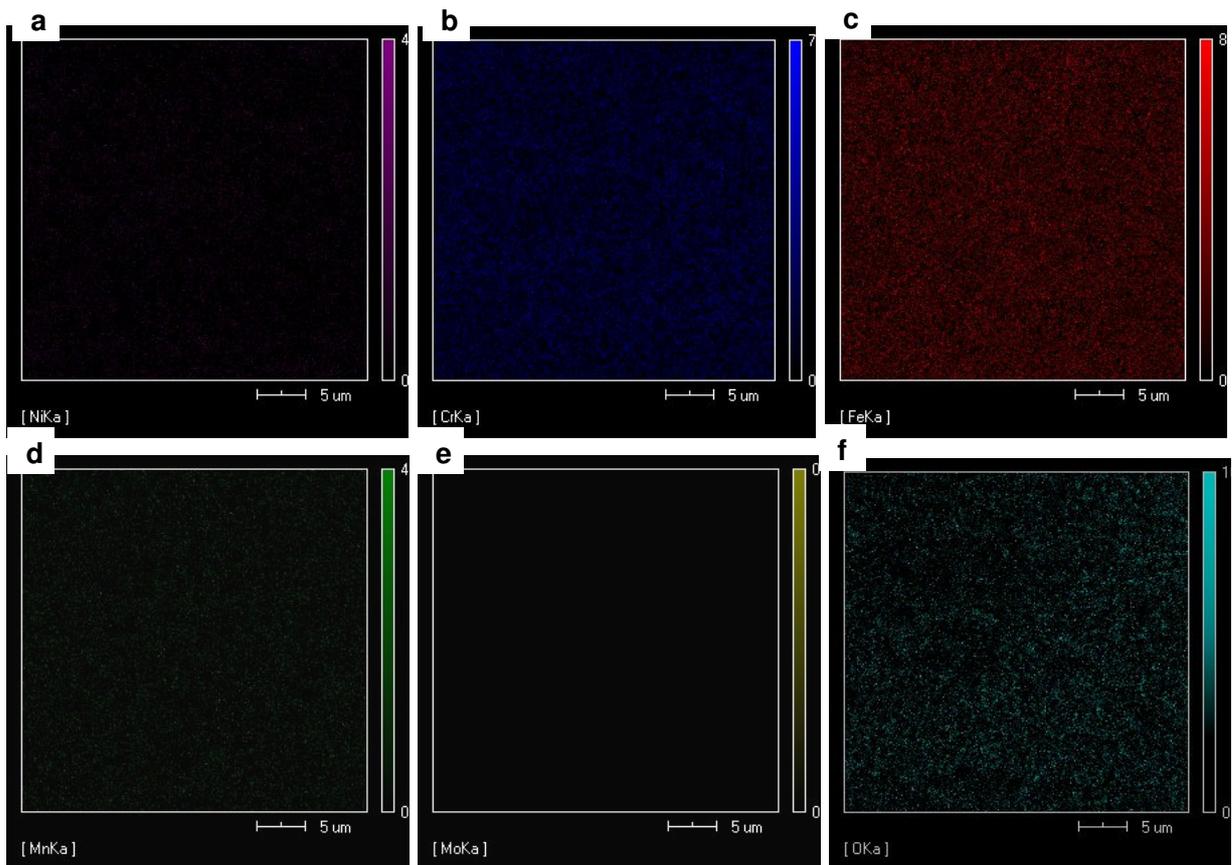
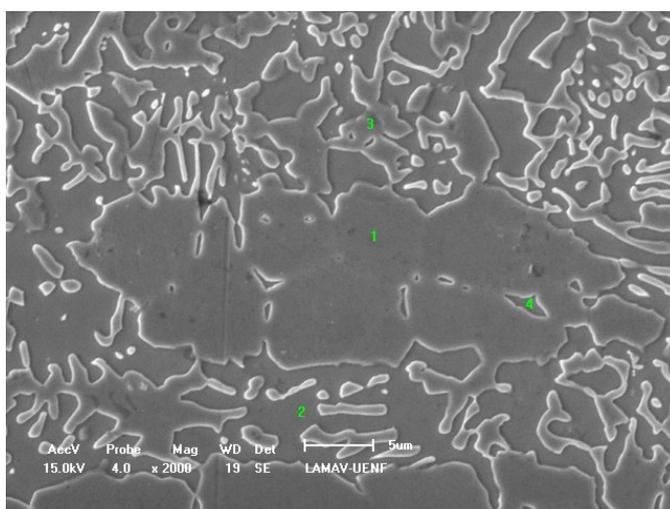
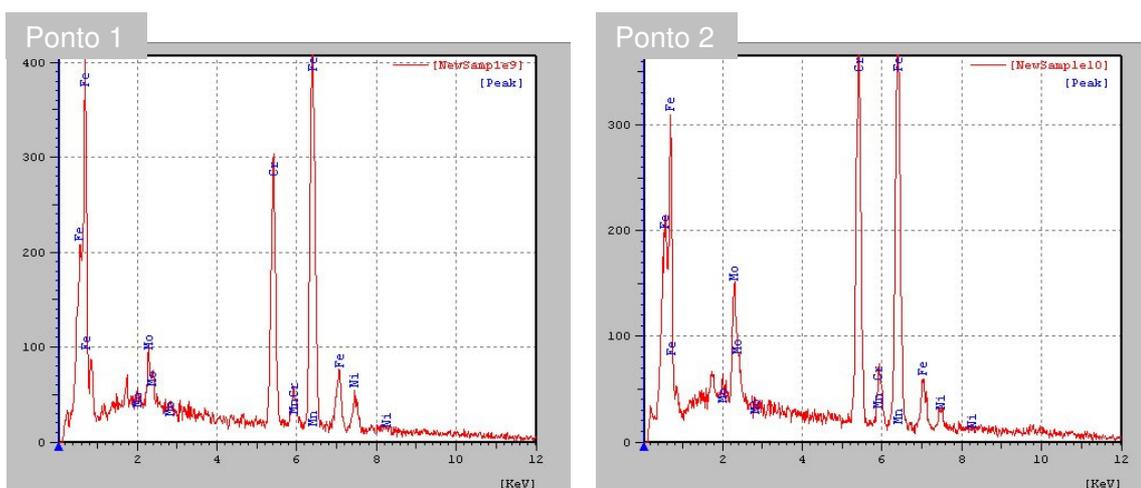


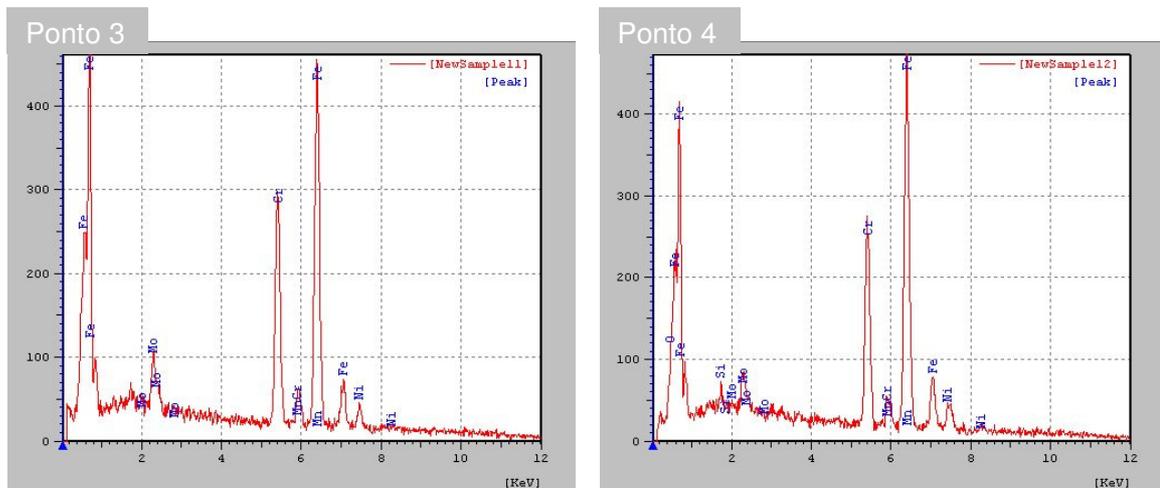
Figura 62 – Mapeamento do material (800°C/24h) com camada de óxido removida dos elementos: a) Ni, b) Cr, c) Fe, d) Mn, e) Mo, f) O

Figura 61 mostra a área selecionada para o mapeamento do material sem a camada de óxido (figura 62), mesmo após a remoção da camada de óxido formada durante o tratamento térmico, ainda restou uma significativa quantidade de oxigênio. Como ainda é evidente a elevada quantidade de cromo e ferro, pode-se afirmar que os óxidos formados pelo cromo permanecem e podem agir como uma película protetora para demais oxidações. Na região analisada também é possível perceber uma considerável presença de manganês e níquel.



**Figura 63** – Micrografia com os pontos analisados no material (850°C/24h) sem camada de óxido



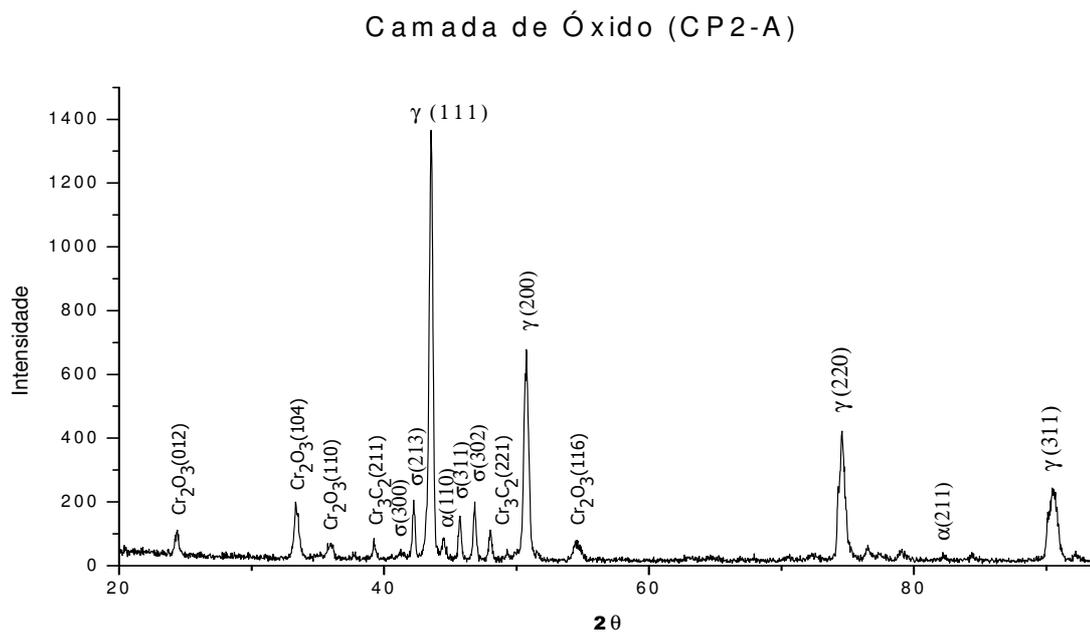


**Figura 64** – EDS pontual do material (850°C/24h) com camada de óxido removida

A análise, figura 64, dos pontos representados na figura 63 nos mostra quantidades semelhantes de cromo e ferro para os pontos 1, 3 e 4. No ponto 2, fase ferrita, a quantidade dos elementos de liga cromo e molibdênio excedem aos demais pontos, a divisão dos elementos de liga entre a ferrita e austenita induz ao enriquecimento de Cr e Mo para a ferrita, e estes estimulam a precipitação de outras fases.

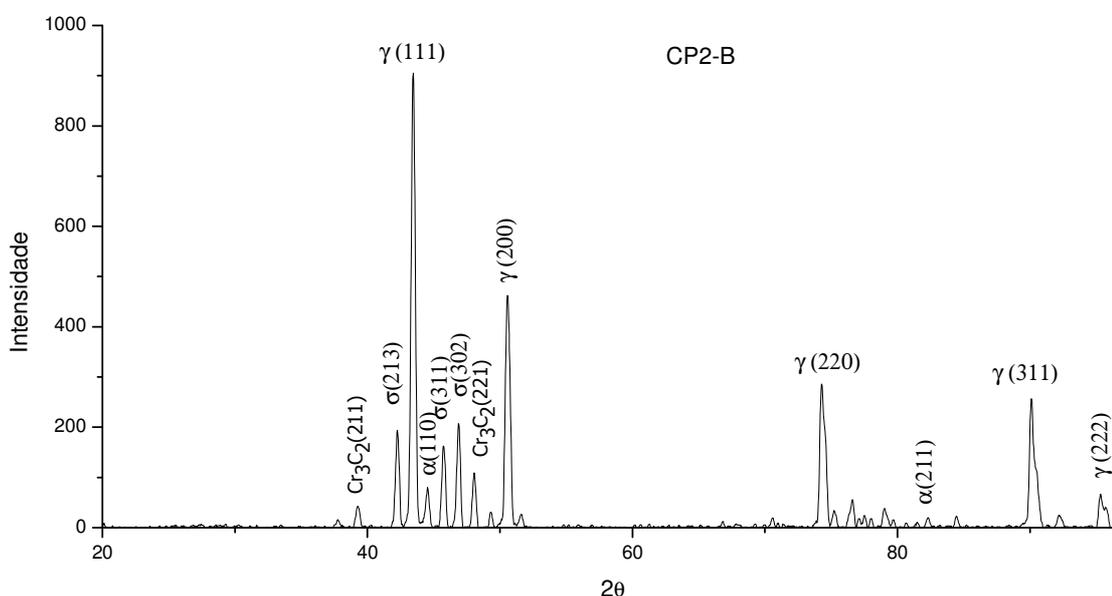
#### 6.3.4 Análise por difração de Raios-X do material tratado (850°C/24h)

Foi realizada a análise de difração de Raios-X na amostra tratada com a camada de óxido e com a camada de óxido removida.



**Figura 65** - Difratoograma de Raios-X do material após tratamento térmico (850°C/24h) com a camada de óxido formada

Com o tratamento térmico de 850°C por 24 horas são observadas a presença de óxidos de cromo III, com  $2\theta = 24,41$  (012),  $2\theta = 33,26$  (104),  $2\theta = 36,90$  (110) e  $2\theta = 54,62$  (116), no difratograma, figura 65, também foi observada a presença da fase sigma com este tempo de tratamento térmico em  $2\theta = 41,3; 42,22; 45,65; 46,82$ , com os respectivos índices de Miller: (300), (213), (311) e (302). Nota-se que o pico referente à austenita,  $\gamma(111)$ , teve uma intensidade maior quando comparado com o material na condição de como recebido ou ainda com o material submetido ao tratamento de 650°C por 8 horas, confirmando o crescimento dos grãos austeníticos em direção a ferrita. Os picos da fase ferrita diminuíram bastante, chegando a quase um desaparecimento, indicando a transformação desta fase em outras fases pós-tratamento térmico.



**Figura 66** - Difratoograma de Raios-X do material após tratamento térmico (850°C/24h) com a camada de óxido removida

A adição de elementos que apresentam maior afinidade com o C, como Ti, Nb e V, é uma medida adotada para se evitar a presença de carbonetos de cromo, entretanto o aço em estudo não contém estes elementos de liga, logo durante o processo de tratamento térmico há formação de carbonetos de cromo. Os carbonetos  $M_{23}C_6$  ( $M=Cr, Fe, Mo$  e  $Ni$ ) são representados pela forma mais comum de  $Cr_{23}C_6$ , no entanto, o Cr pode ser substituído por Fe, Mo ou Ni. Nos materiais solubilizados e tratados termicamente, os carbonetos apresentam a seguinte seqüência de precipitação: inicialmente nos contornos de grão, contornos incoerentes de macla, contornos coerentes de macla, interior dos grãos e por fim em discordâncias. A precipitação e dissolução deste carboneto estão relacionadas às fases intermetálicas da seguinte forma: o carboneto  $M_{23}C_6$  precipita abaixo de 900°C, em seguida ocorre à precipitação das fases  $\chi$  e de Laves, quando a matriz estiver empobrecida por completo de C, então é precipitada a fase  $\sigma$  (Padilha & Guedes, 1994).

Estas fases acarretam na perda de ductilidade e empobrecimento de importantes elementos à matriz, como Cr e Mo, uma vez que estes elementos estão presentes nas composições destas fases. Dentre elas, a fase de Laves é a única que pode

proporcionar algum efeito benéfico ao material; causando endurecimento por precipitação, quando se encontra coerente com a matriz (Padilha & Guedes, 1994).

Após a remoção da camada de óxido formada durante o tratamento térmico, o material foi submetido novamente à análise de difração de raio-x, apresentado na figura 66, sendo possível perceber a desaparecimento aparente dos óxidos anteriormente identificados. Porém a fase intermetálica sigma ainda foi identificada, com os mesmos ângulos e índice de Miller da análise anterior.

### 6.3.5 Microdureza do material tratado (850°C/24h)

A microdureza encontrada para a amostra tratada nestas condições foi de 395,1 Kgf/mm<sup>2</sup> para a austenita e 476,2 Kgf/mm<sup>2</sup> para a ferrita, tabela 16. Estes valores são referentes somente a amostra com a camada de óxido removida, pois na amostra com camada de óxido não foi possível identificar as fases. Apesar da presença de fases secundárias terem sido confirmadas, não foi possível medir a microdureza das mesmas, por causa da limitada área que estas apresentam. A microdureza da ferrita e da austenita aumentou com o tratamento térmico, sugerindo a influência das fases formadas durante o tratamento térmico.

**Tabela 15** – Desvio padrão da microdureza encontrado para cada fase do material com camada de óxido removida (850°C/24h)

	<b>Austenita</b>	<b>Ferrita</b>
Desvio Padrão	8,36	20,59
Média	395,1 Kgf/mm <sup>2</sup>	476,2 Kgf/mm <sup>2</sup>

### 6.3.6 Dureza do material tratado (850°C/24h)

A dureza encontrada para a amostra que sofreu o tratamento de 850°C/24h foi superior as encontradas para as amostras na condição de como recebida e com tratamento de 650°C/8h. A amostra com a camada de óxido (CP1-A) e a amostra com a

camada de óxido removida (CP2-B) obtiveram os valores para dureza muito próximo, encontrados na tabela 17. O aumento na dureza confirma as relevantes alterações provocadas pela ocorrência da precipitação de fases.

**Tabela 16** – Desvio padrão da dureza encontrado para a amostra tratada (850°C/24h)

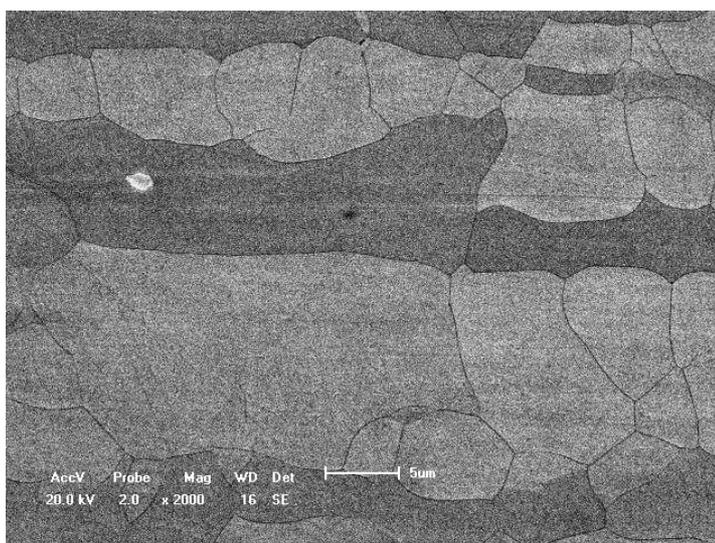
<b>Dureza</b>		
	<b>CP2-A</b>	<b>CP2-B</b>
Desvio padrão	0,84	0,33
Média	74,3 MPa	74,5 MPa

#### **6.4 Material tratado termicamente a 1000°C durante 10h**

O terceiro corpo de prova (CP3) foi oxidado isotermicamente em uma temperatura de 1000°C por 10 horas, está elevada temperatura neste tempo formou uma grossa camada de óxido, a precipitação dos óxidos contido neste filme apresentou diversas formas geométricas. O conhecimento da microestrutura do filme de óxidos é importante no campo da laminação à quente, pois a formação de um filme de óxidos aderente ao aço, durante o processo, é conveniente para evitar o contato direto entre o aço e os rolos laminadores.

## 6.4.1 Microestrutura

### 6.4.1.1 Microestrutura antes do tratamento térmico

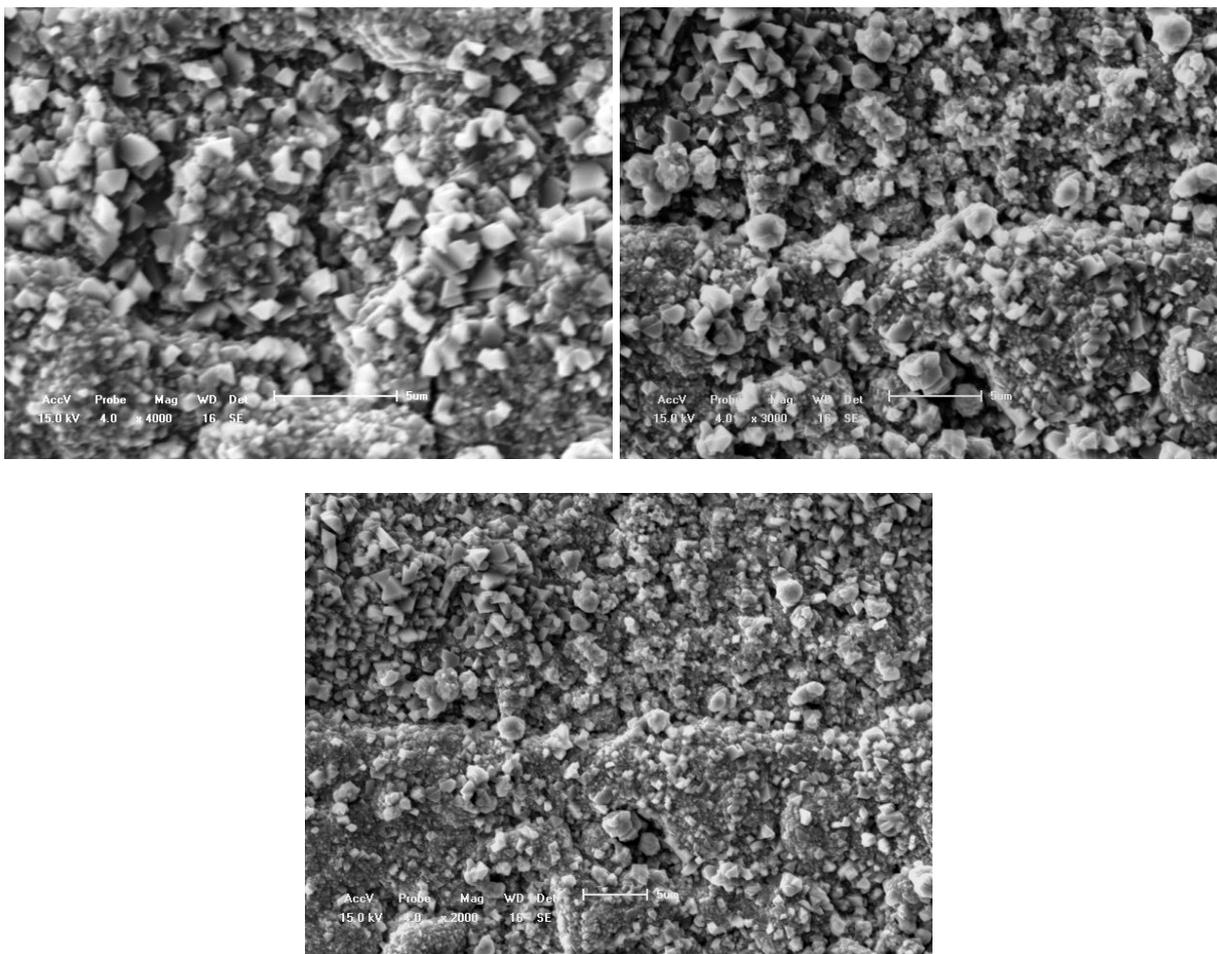


**Figura 67** – Microestrutura do aço antes do tratamento térmico, ferrita grão escuros e austenita grão claros

O material antes de ser tratado apresenta uma microestrutura livre de quaisquer precipitados mostrada na figura 67, possuindo apenas a fase ferrítica como matriz e austenítica como fase dispersa.

### 6.4.1.2 Microestrutura do filme de óxidos

A análise microestrutural, do filme de óxidos formado na superfície do aço, foi realizada através do microscópio eletrônico de varredura. As micrografias, apresentadas na figura 68, obtidas para a camada oxidada do aço mostram uma superfície homogênea com grão equiaxiais, nota-se também o surgimento em alguns lugares de grão mais alongados, que provavelmente com o aumento da temperatura, gradualmente, dariam origem a plaquetas e tornar-se-iam mais numerosas e maiores.



**Figura 68** – Microestruturas do filme de óxidos formado no aço inoxidável superduplex 2507 por 1000°C em 10 horas

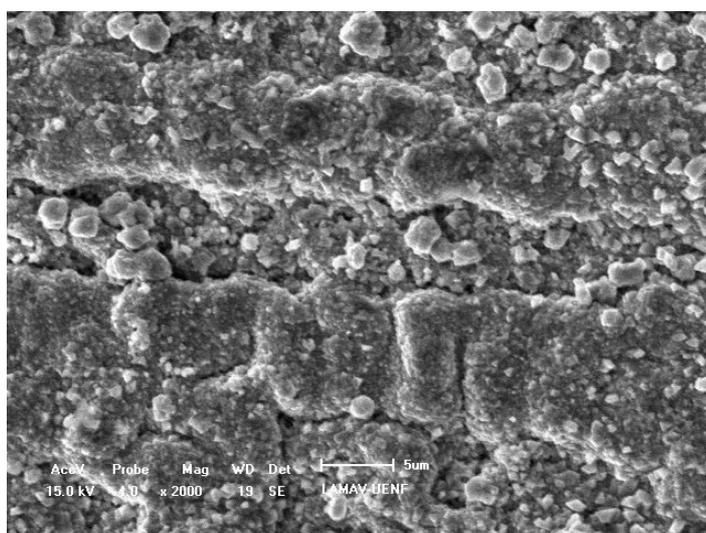
A figura 68 mostra a microestrutura do filme de óxidos desenvolvido no aço 2507, aonde é verificado o surgimento de um mistura de grão equiaxiais e aciculares com o aumento de temperatura, se com parado com as microestruturas dos filmes formados nas outras amostras, que foram submetidas a temperaturas menores.

A cinética de crescimento da camada de óxidos possui o caráter do tipo parabólico, o que significa que os óxidos formados apresentam ação protetora para o substrato, não apresentando fissuras, trincas ou descamação em sua superfície (Dutra *et al*, 2004).

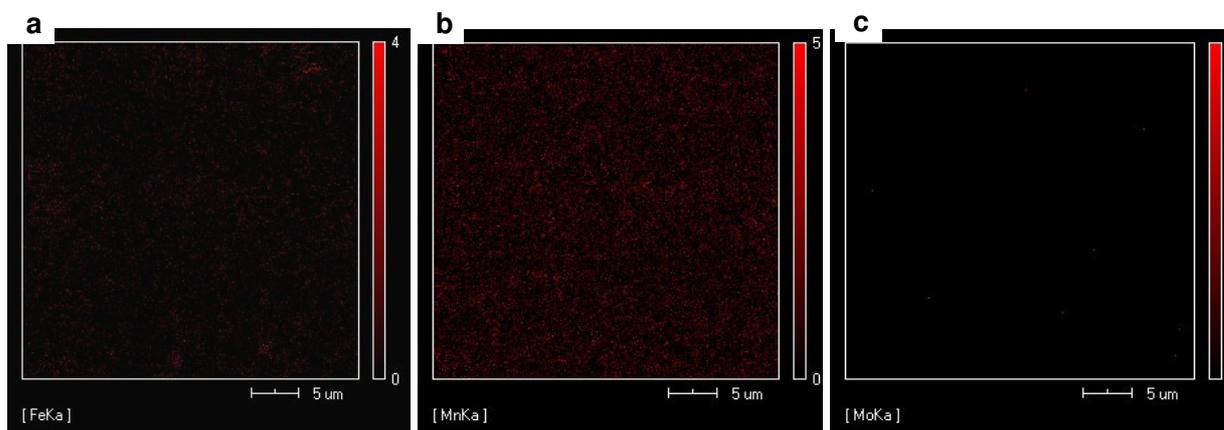
## 6.4.2 Análise por Sistema de dispersão de energia (EDS)

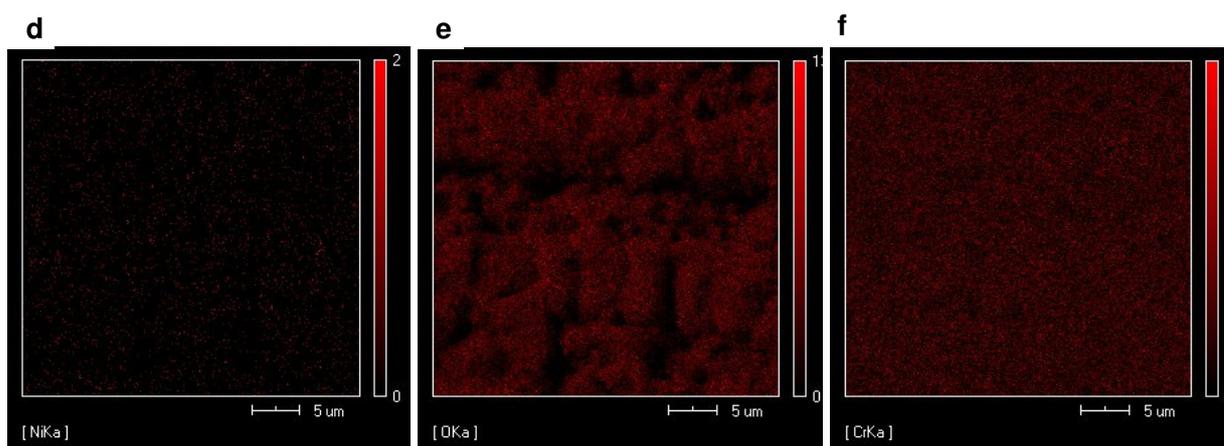
### 6.4.2.1 EDS camada de óxido (CP3-A)

Durante o tratamento térmico foi precipitado sobre a superfície da amostra uma grossa camada de óxido, que foi analisada pelo sistema de dispersão de energia, que permitiu um estudo da composição química desta camada.



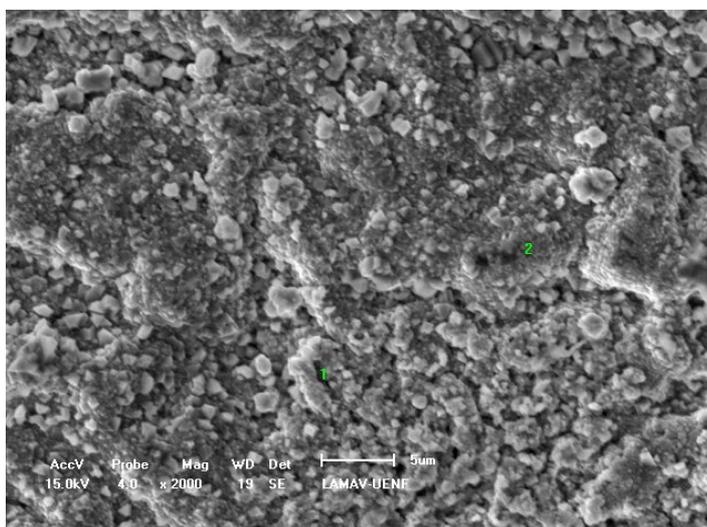
**Figura 69** – Micrografia com os pontos analisados no material (1000°C/10h) com camada de óxido



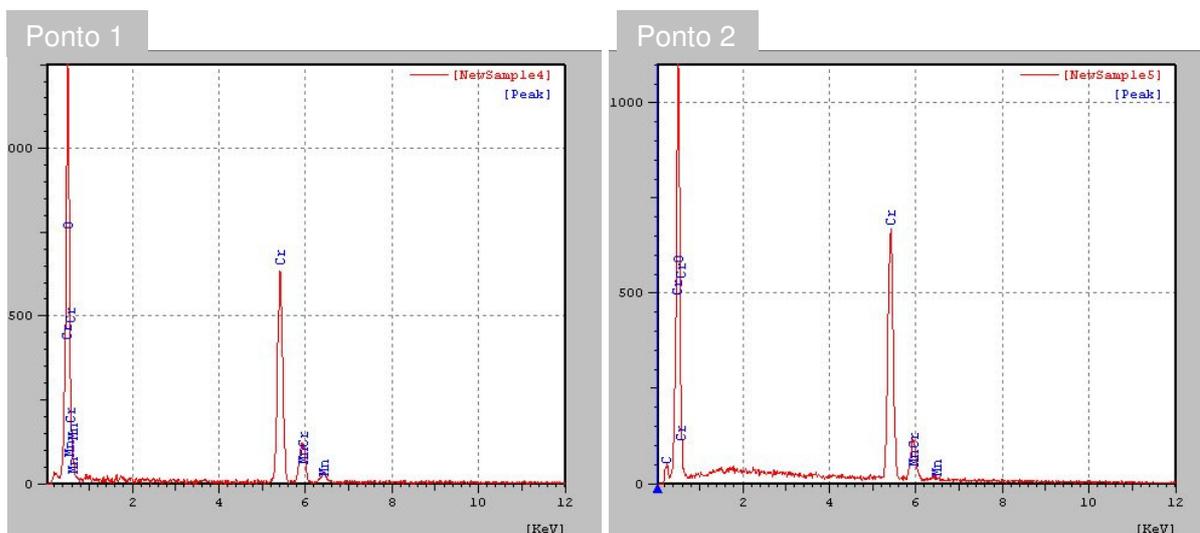


**Figura 70** – Mapeamento do material (1000°C/10h) com camada de óxido dos elementos: a) Fe, b) Mn, c) Mo, d) Ni, e) O, f) Cr

O mapeamento mostrado na figura 70, da área apresentada na figura 69, indica que o Cr é o principal componente metálico do filme de óxidos, ocorrendo também à presença significativa do Fe e do Mn. O óxido de cromo,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , é um óxido muito importante tecnologicamente, pois é o maior constituinte dos filmes protetores, que crescem sobre os aços inoxidáveis e em outras ligas resistentes a oxidação a alta temperatura (Pardini, 2008).



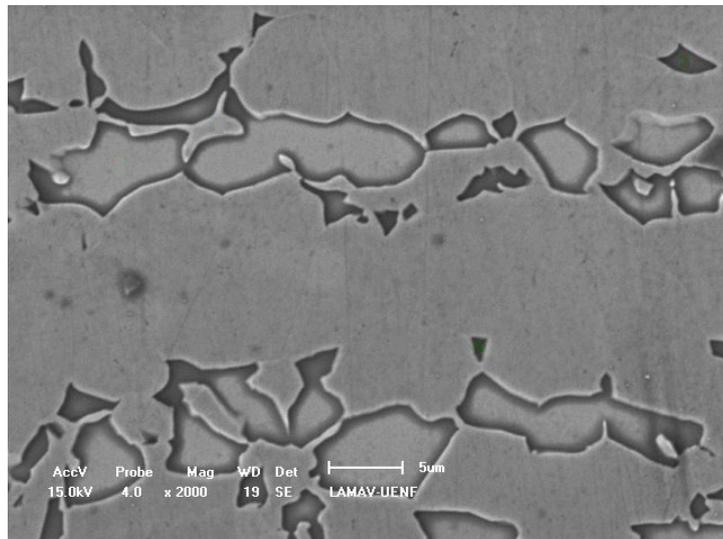
**Figura 71** – Micrografia com os pontos analisados no material (1000°C/10h) com camada de óxido



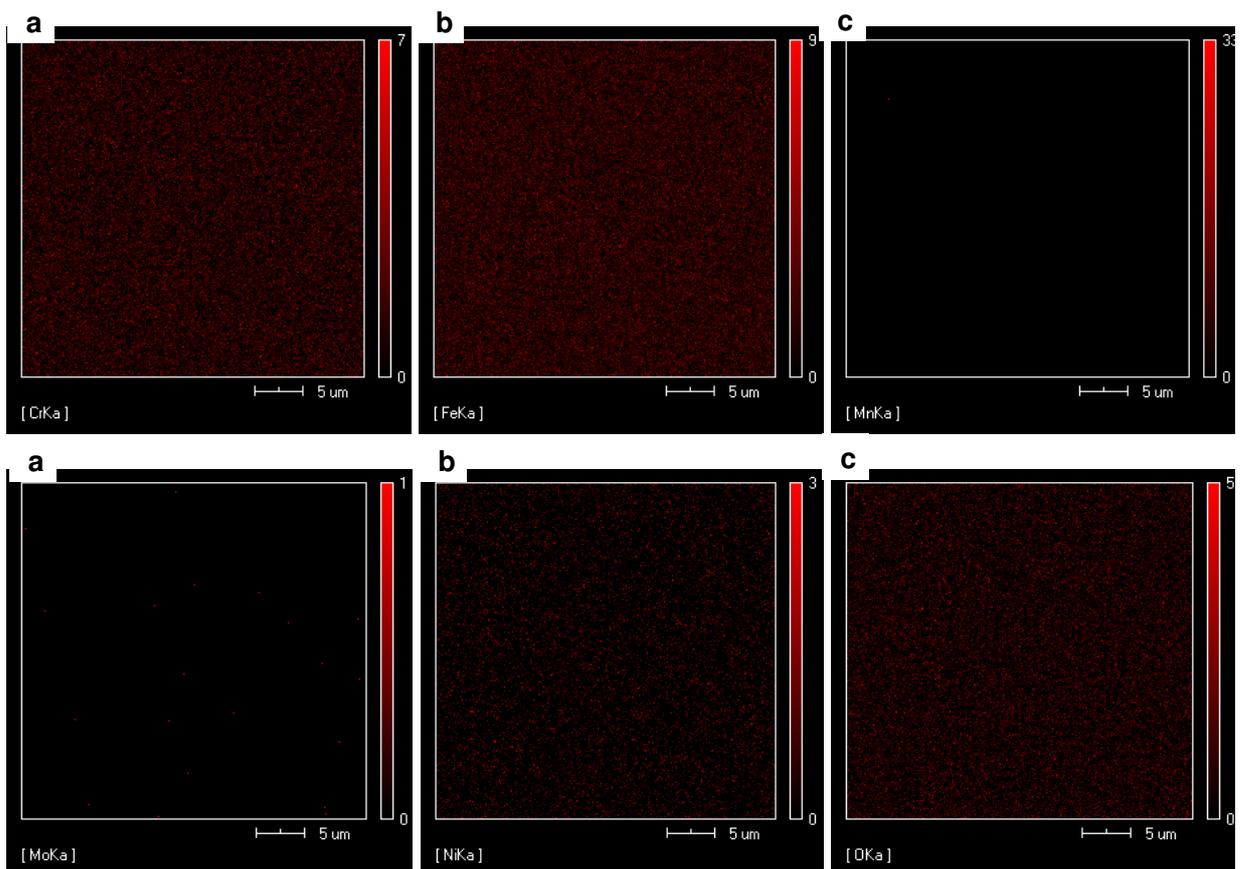
**Figura 72** – EDS pontual do material (1000°C/10h) com camada de óxido

Na análise pontual mostrada na figura 72, o ponto 1 indicado na figura 71 confirma a elevada concentração de oxigênio, e uma presença grande cromo, ferro e manganês também foram encontrados. O ponto 2 apresenta picos semelhantes ao ponto 1, a quantidade de oxigênio verificada para este tratamento térmico (1000°C/10h) é superior a encontrada para os tratamentos anteriores de 650°C por 8 horas e 850°C por 24 horas, mostrando que quanto maior o tempo do tratamento térmico mais sujeito esta o material para a formação de óxidos em sua superfície.

6.4.2.2 EDS – camada de óxido (CP3-B)

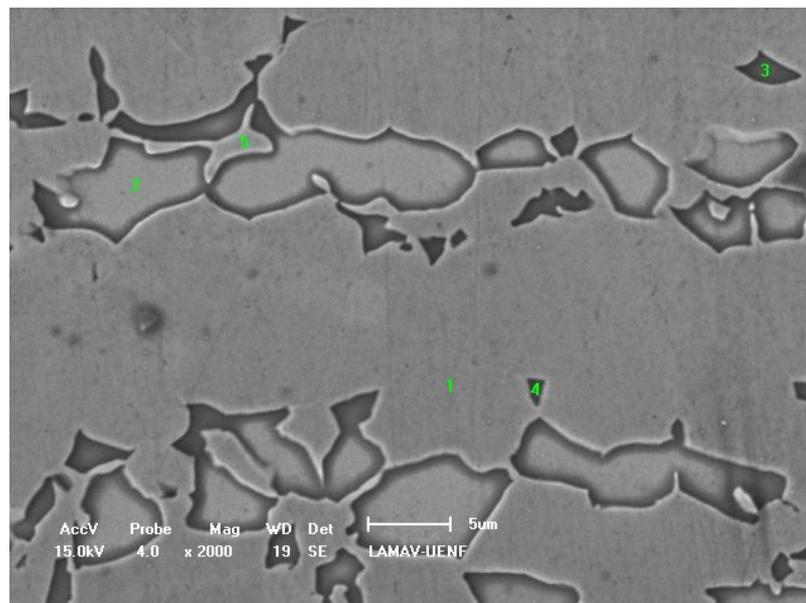


**Figura 73** – Região mapeada por EDS do material com camada de óxido removida (1000°C/10h)

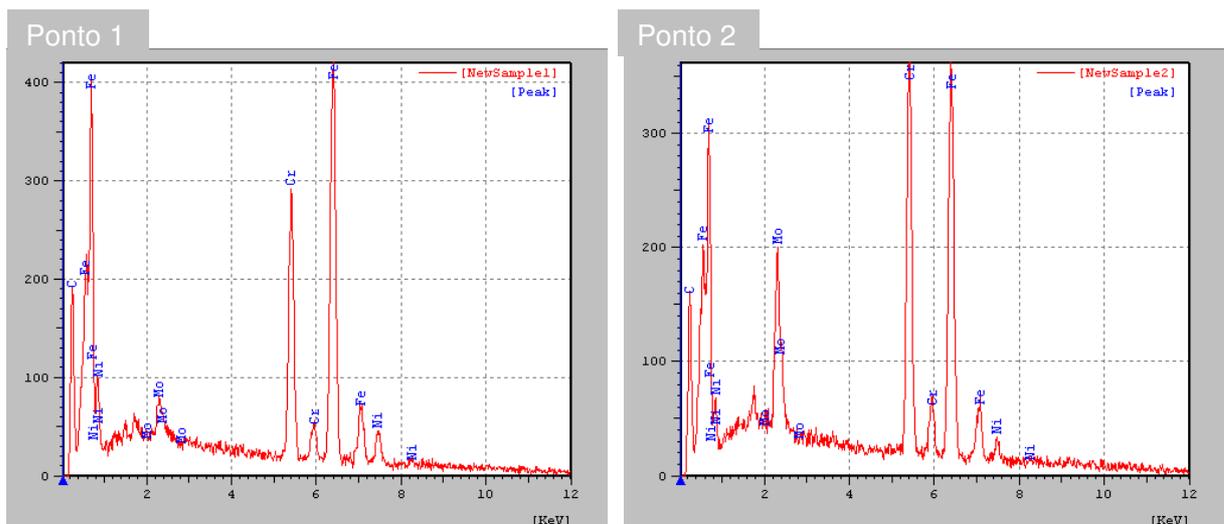


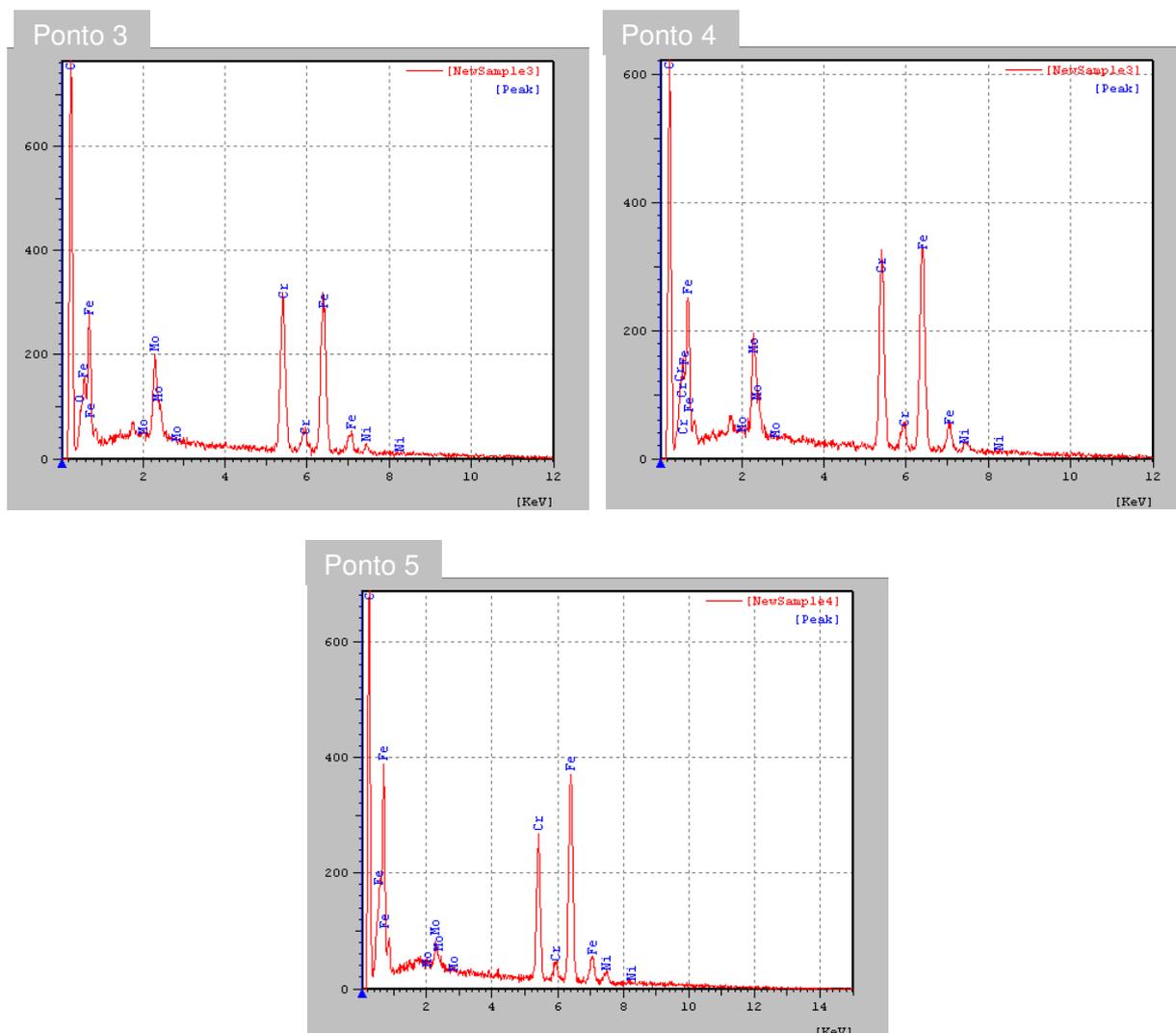
**Figura 74** – Mapeamento do material (1000°C/10h) com camada de óxido dos elementos: a) **Cr**, b) **Fe**, c) **Mn**, d) **Mo**, e) **Ni**, f) **O**

Após a remoção da camada de óxidos, obteve-se a microestrutura apresenta na figura 73. Mesmo depois de ter lixado e polido a amostra novamente, ainda encontra-se a grande presença de oxigênio no material. O mapeamento da figura 74, mostra que o cromo ainda está em grande quantidade na superfície analisada da amostra.



**Figura 75** – Micrografia com os pontos analisados no material (1000°C/10h) sem camada de óxido



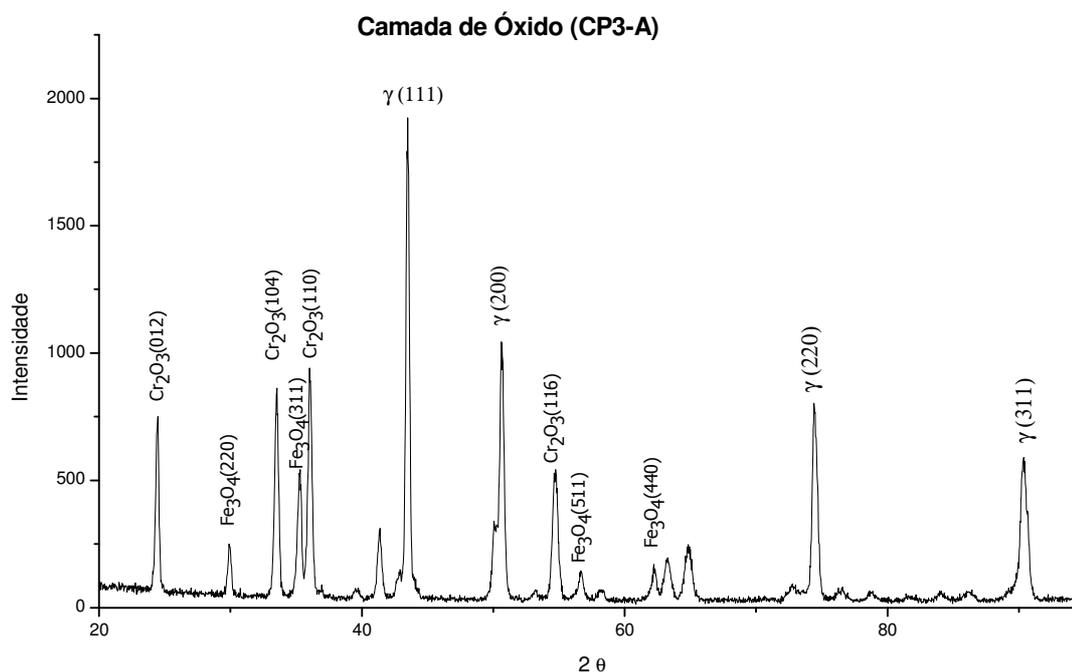


**Figura 76** – EDS pontual do material (1000°C/10h) com camada de óxido

Na análise pontual mostrada a figura 76, o ponto 1, que é austenita, possui uma quantidade de cromo menor, quanto comparado ao ponto 2, referente à ferrita. Os pontos 3 e 4 possuem intensidades semelhantes dos elementos analisados. O ponto 5 por estar próximo a uma interface apresenta um teor maior de cromo e ferro.

#### 6.4.3 Análise por difração de Raios-X do material tratado (1000°C/10h)

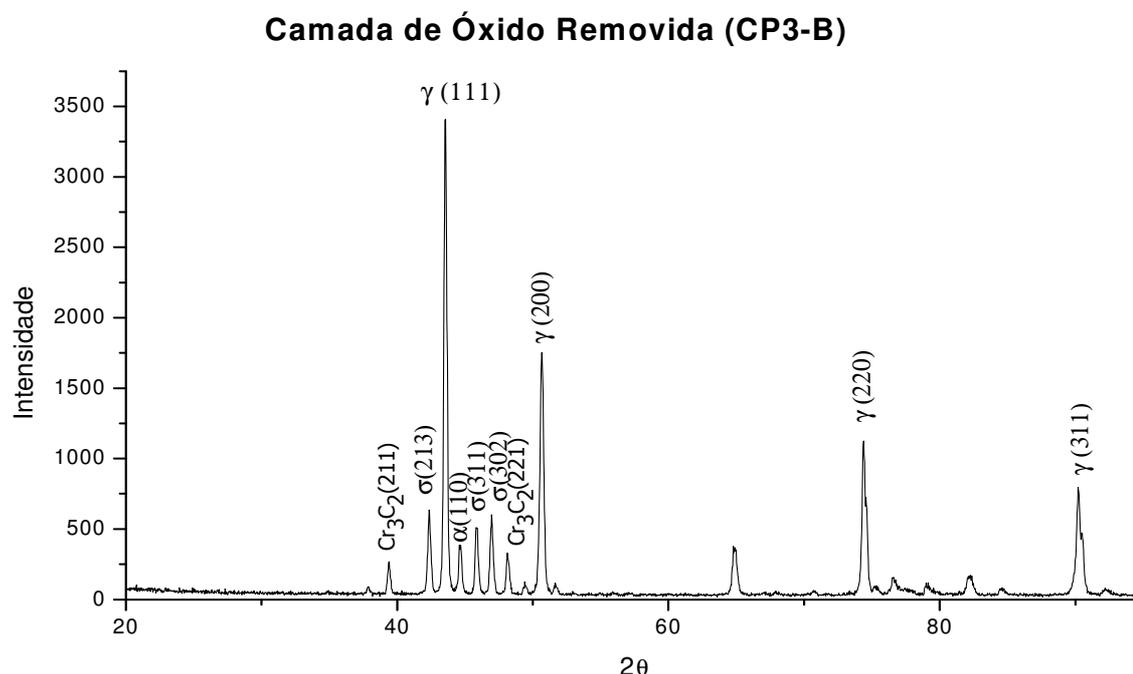
A análise de difração de Raios-X foi realizada na amostra tratada termicamente com a camada de óxido e com a camada de óxido removida.



**Figura 77** - Difratograma de Raios-X do material após tratamento térmico (1000°C/10h) com a camada de óxido removida

Os resultados da difração de raio-X indicam a presença de óxido de cromo e óxido de ferro. No difratograma da figura 77 não são encontrados picos referentes a presença da ferrita, pois com submissão do aço a uma elevada temperatura a ferrita tende a sofrer dissolução.

Nota-se também que os picos referentes à austenita, tiveram intensidades maiores quando comparado com o material na condição de como recebido ou ainda com o material submetido ao tratamento de 650°C/8h e 850°C/24h, confirmando o crescimento dos grãos austeníticos em direção a ferrita.



**Figura 78** - Difratoograma de Raios-X do material após tratamento térmico (850°C/24h) com a camada de óxido removida

A remoção do filme de óxidos foi realizada através dos procedimentos metalográficos de lixar e polir, após estes procedimentos análise de difração de raio-X, mostrado a figura 78, não detectou mais picos referentes aos óxidos encontrados na figura 77. Ao observar os picos da austenita nota-se que estão extremamente intensos, em relação aos demais picos austeníticos detectados neste trabalho, e os picos da ferrita diminuíram suas intensidades, logo se observa um crescimento da fase austenítica, e uma diminuição da ferrita, que se dissolve com o aumento da temperatura e precipita-se em outras fases.

#### 6.4.4 Microdureza do material tratado (1000°C/10h)

A microdureza encontrada para a amostra tratada a 1000°C por 10 horas, foi de 408,7 Kgf/mm<sup>2</sup> para a ferrita e de 396,375 Kgf/mm<sup>2</sup> para a austenita, valores indicados na tabela 18. Estes valores são referentes apenas a amostra com a camada de óxido removida, pois na amostra com camada de óxido, não foi possível identificar as fases,

pois estas estavam revestidas pelo filme de óxidos criado no tratamento térmico. O aumento da temperatura no tratamento fez com que a microdureza da ferrita diminuísse e da austenita permanecesse semelhante da amostra tratada a 850°C por 24h.

**Tabela 17** – Desvio padrão da microdureza encontrado para cada fase do material com camada de óxido removida (1000°C/10h)

	<b>Austenita</b>	<b>Ferrita</b>
Desvio Padrão	6,27	13,33
Média	394,4 Kgf/mm <sup>2</sup>	408,7 Kgf/mm <sup>2</sup>

#### 6.4.5 Dureza do material tratado (1000°C/10h)

Com o aumento da temperatura houve uma diminuição na dureza da amostra, em relação a CP2-A e B, aproximando-se novamente da dureza do material na condição de como recebido. A esta temperatura de 1000°C, as fases secundárias formadas durante o tratamento térmico podem se dissolver, tornando a fase ferrítica, isto pode explicar a diminuição na dureza do material. Os valores encontrados para a dureza do CP3 é exposto na tabela 19.

**Tabela 19** – Desvio padrão da dureza encontrado para a amostra tratada (1000°C/10h)

<b>Dureza</b>		
	<b>CP3-A</b>	<b>CP3-B</b>
Desvio padrão	0,5469	0,361663
Média	71,1 MPa	71,68 MPa

## CAPÍTULO 7 – CONCLUSÃO

Neste estudo sobre o efeito da temperatura na oxidação e na formação de fases de um aço inoxidável superduplex pode-se ter as seguintes conclusões:

O material na condição de como recebido possui uma microestrutura livre de precipitados, apresentando apenas a fase ferrita e austenita. O corpo de prova deste material submetido a ensaio de tração desenvolve uma elevada deformação, com o aparecimento de estricção antes de sua ruptura.

Quando o aço inoxidável superduplex 2507 é submetido à temperatura de 650°C por 8 horas, a sua microestrutura apresenta outras fases precipitadas nas interfaces e contornos de grãos. O corpo de prova deste aço tratado termicamente, quando submetido ao ensaio de tração apresenta pouca deformação com uma leve estricção antes de sua ruptura. O caminho das trincas para ocorrer à fratura atravessa os grãos e são perpendiculares à direção de aplicação da carga.

A amostra tratada a 850°C por 24 horas apresentou uma microestrutura com varias precipitações de fases secundárias nas interfaces, contornos de grãos e no interior dos grãos ferríticos. As fases precipitadas provocaram uma elevada fragilização do aço, fazendo com que ele ficasse menos dúctil e diminuindo sua tenacidade, o corpo de prova fraturou sem deformação. As observações em MEV e as análises de raio-x mostram que ocorreu a precipitação da fase sigma e foram observados pequenos picos referentes à ferrita indicando sua parcial dissolução.

A oxidação ocorreu a 650, 850 e a 1000° C formando na superfície do aço uma camada de óxidos sendo o principal constituinte desta camada o cromo, que foi identificado pelo Raio-X a ocorrência de óxido de ferro e manganês.

A microestrutura do aço com o tratamento de 1000°C por 10 horas apresentou diversas fases secundárias, dentre elas a fase sigma e austenita secundária. Não foram observados picos de ferrita indicando a total dissolução desta fase.

A microdureza e a dureza do material aumentaram com o aumento da temperatura, entretanto na temperatura de 1000°C estas propriedades diminuem, o que pode estar relacionado com a dissolução de fases secundárias novamente em ferrita, caso provável de acontecer a esta temperatura.

## **CAPÍTULO 8 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

São sugeridas para a continuação deste trabalho novas análises em intervalos de tempos e temperaturas diferentes, a utilização da microscopia eletrônica de transmissão talvez seria eficiente para detecção de fases, e outras análises para os filmes de óxidos, como por exemplo, ensaios de oxidação realizados com uma termobalança, em diversas temperaturas.

**CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ALMEIDA, A. P. S., (2003): Review: *Estágio Atual dos Aços Inoxidáveis: Relação Propriedades Mecânicas – Microestrutura*, UENF/CCT/LAMAV.
- AMADOU, T. (2000) Influence of Thermal Aging on the Reactivity of Duplex Stainless Steel Surfaces. *Metallurgical and Materials Transactions A*. Vol. 31 A: p. 2015- 2021.
- ANTUNES, A. E. B., ANTUNES, L. M. D. (2007) Comportamento plástico do aço inoxidável austenítico em baixa temperatura. *Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, Vol. 60 (nº1): p. 141-147.
- ASM Handbook (1990) *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. 10º ed.
- ATAMERT, S., KING, J. E. (1993) Sigma-phase formation and its prevention in duplex stainless steels. *Journal of materials science letters*, Vol. 12: 1144-1147.
- BORSATO, K. S. (2006) Avaliação das propriedades mecânicas, microestrutura e cinética de precipitação da fase sigma do aço inoxidável duplex UNS S31803 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17º CBECIMat, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- CABRERA, J. M., MATEO, A., LLANES, L., PRADO, J. M., ANGLADA, M. (2003) Hot deformation of duplex stainless steels. *Journal of Materials processing Technology*, Barcelona: p. 1-5.
- CALLISTER, W.D. (2002) *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*. 5º edição, São Paulo: Editora LTC, p. 99- 357.

CALLISTER, W.D., *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*. 8ª edição, São Paulo: Editora LTC, p. 143-205.

CATÁLAGO SANDVIK (2000) *Duplex Stainless Steels – fighting corrosion worldwide*. Disponível em: [www.steel.sandvik.com](http://www.steel.sandvik.com).

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

CHEON, J. S., KIM, I. S. (1999) Evaluation of thermal aging embrittlement em CF8 duplex stainless steel by small punch test. *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 278: p. 96-103.

CHIAVERINI, F. (1977) *Aços e Ferros Fundidos*. 4ª ed., São Paulo: Associação Brasileira de Metais. Apud MODENESI, P.J. (2001) *Soldabilidade dos Aços Austeníticos*. Vol. 1 Osasco – SP: Acesita, p. 45-96.

CHIAVERINI, V. (1996) *Aços e Ferros Fundidos*. 7ª edição . São Paulo: Associação Brasileira de Metais, p. 394-440.

CORTIE, M.B. (1997) Simulation of the Sigma Phase in Duplex Stainless Steels. *Metallurgical Materials Transactions A*. Vol.38A: p. 2477-2484.

DAVIS, J. R. (1994) *ASM Soecialty Handbook Stainless Steel* ASM International p. 96-98.

DIETER, G. E., (1988) *Mechanical Metallurgy*. Mc Graw-Hill Book Company. 74-79.

DUTRA, D., CARAM, R. (2004) Resistência à Oxidação da Liga Eutética Ni-Ni<sub>3</sub>Si. *Revista Matéria*, Vol. 9 (nº4): p. 355-359.

FEDELE, R., BRANDI, S. D., LEBRÃO, S. G., (1999) Soldagem multipasse do aço inoxidável duplex UNS S31803 por eletrodo revestido. XXV CONSOLDA Congresso Nacional de Soldagem. *Revista Soldagem & Inspecção*, Belo Horizonte, Vol. 6 (nº1).

FILHO, E. S., LIMA, A. P., MARIANO, N. A. (2007) Efeito do tratamento térmico na caracterização microestrutural e das propriedades mecânicas de uma aço inoxidável martensítico do tipo 13Cr5Ni,02C. *Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, Vol. 60 (nº1): p. 123-127.

GARCIA, A., SPIM, J. A., SANTOS, C. A. (2000) *Ensaaios Dos Materiais*. 1ª Edição São Paulo: Editora LTC, p. 30-90.

GEDEON, S. R., OSCAR, B. (2008) Influência da microestrutura no comportamento plástico de aços inoxidáveis duplex. *Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, Vol. 61(4): p. 499-503.

GIRALDO, C. A. S., IDE, C. R., MAGNABOSCO, R., KUNIOSHI, C. T., FALLEIROS, N. A. (2007) Investigação do efeito do teor de intersticiais sobre o grau de sensibilização em aços inoxidáveis ferríticos a 600°C. *Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, Vol. 60 (nº1): p. 49-54.

GIRONÈS, A., LLANES, L., ANGLADA, M., MATEO, A. (2004) Dynamic strain ageing effects on superduplex stainless steels at intermediate temperatures. *Materials science & Engineering A*. Vol. 367: p 322-328.

- GREGORI, A., NILSSON, J. O. (2002) Decomposition of ferrite commercial superduplex stainless steel weld metals; Microstructural transformations above 700°C. *Metalurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33A: p. 1009-1018.
- HÄTTESTRAND, M., LARSSON, P., CHAI, G., NILSSON, JO., ODQVIST, J. (2008) Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450–500°C. *Materials Science and Engineering A*, Vol.499 (2009): p. 489–492.
- HUNTZ, A. M., RECKMANN, A.; HAUT, C., SEVERAC, C., HERBST, M., RESENDE, F.C. T., SABIONI, A. C. S. (2007) Oxidation of AISI 304 and AISI 439 stainless steels. *Materials Science and Engineering. A*, Vol. 447 (nº1-2): p. 266-276.
- JIMÉNEZ, J. A., FROMMEYER, G., CARSI, M., RUANO, O. A. (2001) Superplastic properties of a stainless steel. *Materials science & Engineering A*. Vol. 307: p. 134-142.
- KOLEDNIK, O., ALBRECHT, M., BERCHTHALER, M., GERM, H., PIPPAN, R., RIEMELMOSER, F., STAMPFL, J., WEI, J. (1996) The fracture resistance of a ferritic-austenitic duplex steel. *Acta metall. mater*, Vol. 44 (nº 8): p. 3307-3319.
- KOZLOWSKI, R. H. (1995) Composite of austenitic-ferritic stainless steel. *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 53: p. 239-246.
- LIMA, A. C. (2005) *Efeito do envelhecimento a diversas temperaturas na microestrutura de um aço inoxidável superduplex*. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos materiais)- Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF, p. 30-75.

- MACHADO, L.F., PADILHA, A.F. (1996) Precipitação de fase sigma em aço inox duplex isento de níquel e contendo altos teores de manganês e nitrogênio. *XII CBECIMAT*, Águas de Lindóia.
- MARTINS, M., CASTELETTI, L. C. (2005) Caracterização microestrutural do aço inoxidável super duplex ASTM A 890 Grau 6A. *12º CONAF – Congresso de Fundição*, São Paulo.
- METALS HANDBOOK. (1985) *Metallography and microstructures*, ASM Metals Park, OH, Vol 9, p. 284.
- MODENESI, P. J. (2001) *Soldabilidade dos Aços Inoxidáveis*. Coleção Tecnologia da Soldagem, Osasco: Escola SENAI "Nadir Dias de Figueiredo", Vol 1, p. 67-150.
- NETO, M. A. M., SOBRAL, A. V. C. (2002) Caracterização microestrutural e de corrosão do aço inoxidável duplex. *Conferência sobre Tecnologia de Materiais, 6º COTEQ. Congresso Brasileiro de Corrosão, 22º CONBRASCORR*. Salvador.
- PADILHA, A. F., GUEDES, L. C. (1994) Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades. Curitiba: Hemus Livraria, p. 6-19.
- PARDINI, A. C. P. ( 2008). *Estudo da Oxidação em alta temperatura dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A e AISI 430E em ar*". Dissertação (Mestrado em Engenharia dos materiais) - Ouro Preto – MG, Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, p. 70-112.
- PARREN, R. A., SUTER, T., SOLENTHALER, C., GULLO, G., UGGOWITZER, P.J., BOHNI, H., SPEIDEL, M.O. (2001) Corrosion resistance of superduplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means

of a new microeletrochemical method III Influence of precipitates. *Corrosion Science*, Vol 43: 727-734.

POHL, M., STORZ, O., GLOGOWSKI, T. (2006) Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization*, Vol 58: p. 65-71.

PORTO, P., C., R., SANTOS, C., A., SPIM, J. A. (2006) Análise de tubos de aço inoxidável Ferrítico para aplicação em fornos de radiação. *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 17º CBECIMat Foz do Iguaçu.

PREMACHANDRA, K. (1992) Master's Thesis, *Materials Science Technology*, Vol.8: p. 42-437.

REIS, G. S., BALANCIN, O. (2008) Influência da microestrutura no comportamento plástico de aços inoxidáveis duplex. *Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, Vol. 61(4): p. 499-503.

SAGRADI, M., PULINO-SAGRADI, D., MEDRANO, R. E. (1998) The effect of the microstructure on the superplasticity of a duplex stainless steel. *Acta metall. mater*, Vol. 46 (nº11): p 3857-3862.

SCOUTHWICK P.H., HONEYCOMBE, R.W. (1980) *Materials Science*.

SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E. (2007) Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI304L/316L. *Revista Escola de Minas*, Vol. 60 (nº1): p. 175-181.

SHEK, C.H., WONG, K.W., LAI, J.K.L. (1996) Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. *Report: A Review Journal, Materials Science and Engineering*, Vol.19: p. 153-200.

SMUK, O., JAGODZINSKI, YU, TARASENKO, O., SMUK S., HANNINEN H. (1999) Internal friction study of decomposition kinetics of SAF 2507 type duplex stainless steel. *Scripta Materialia*, Vol. 40 (nº 3): p. 321–326.

SOUZA, S. A. (1982) Ensaio Mecânicos de materiais metálicos - Fundamentos teóricos e práticos. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, p. 57-60.

WEBER, L., UGGOWITZER, P.J. (1995) Proc. Int. Symp.on High performance Steels for Structural Applications, ASM, New York. p. 291.

WEBER, L., UGGOWITZER, P.J. (1998) Partitioning of Chromium and molybdenum in superduplex stainless steels with respect to Nitrogen and Nickel content. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 242: p. 222-229.

[http://www.lmc.ep.usp.br/people/valdir/PEF5736/propr\\_mec/propr\\_mec1.html](http://www.lmc.ep.usp.br/people/valdir/PEF5736/propr_mec/propr_mec1.html)