

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

FERNANDA ORTOLANI

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FASE SIGMA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
DE DUREZA E RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE UM AÇO INOXIDÁVEL
SUPERDUPLEX**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA
2019

FERNANDA ORTOLANI

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FASE SIGMA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
DE DUREZA E RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE UM AÇO INOXIDÁVEL
SUPERDUPLEX**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais na Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Silvia Midori Higa

LONDRINA
2019



TERMO DE APROVAÇÃO

FERNANDA ORTOLANI

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FASE SIGMA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE DUREZA E RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX

Trabalho de conclusão de curso apresentado no dia 28 de novembro de 2019 como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Luiz Eduardo de Carvalho
(UTFPR – DAEMA)

Prof. Dr. Márcio Andreato Batista Mendes
(UTFPR – DAEMA)

Prof^ª. Dr^ª. Silvia Midori Higa
(UTFPR – DAEMA)

Prof^ª. Dr^ª. Silvia Midori Higa

(UTFPR – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Coordenadora do Curso de Engenharia de Materiais

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso.”

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me abençoar com saúde, força para superar as dificuldades e pelas pessoas maravilhosas que colocou no meu caminho.

A professora Silvia pela orientação, pelos conselhos, pela dedicação e por todo apoio e conhecimento fornecidos para realizar este trabalho e durante toda a graduação.

Agradeço a minha mãe, que é minha base, por todo o amor, todos os conselhos, incentivo e apoio incondicional.

Ao meu irmão, pela amizade, companheirismo e apoio.

Ao meu namorado, Guilherme, pela paciência, pelo amor, companheirismo, amizade e apoio.

Agradeço aos meus amigos e família, em especial à Letícia pela amizade e companheirismo durante toda a graduação.

Agradeço aos professores Luiz e Márcio por toda a colaboração e pelos conhecimentos compartilhados.

Ao Técnico Filippe, pela paciência e por toda a ajuda.

Agradeço a Universidade Tecnológica Federal do Paraná por me proporcionar a experiência acadêmica e a todos os meus professores pela dedicação e conhecimentos compartilhados.

RESUMO

ORTOLANI, F. **Estudo da influência da fase sigma nas propriedades mecânicas de dureza e resistência ao impacto de um aço inoxidável superduplex**. 2019. 53 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia de Materiais) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

Os aços inoxidáveis superduplex apresentam excelentes combinações de propriedades mecânicas e alta resistência a corrosão, por esse motivo são aplicados em indústrias de óleo e gás, plataformas *offshore* e outros ambientes extremamente agressivos. Quando submetidos a elevadas temperaturas buscam o equilíbrio termodinâmico podendo precipitar diferentes tipos de fases. A fase sigma pode ser considerada o precipitado mais importante devido à grande fração encontrada na microestrutura dos aços inoxidáveis superduplex e por prejudicar as propriedades mecânicas e de resistência a corrosão. Neste trabalho, após o tratamento térmico de envelhecimento nas temperaturas de 700, 800 e 900°C, verificou-se a diminuição da fração volumétrica de ferrita devido a precipitação da fase sigma na microestrutura do aço inoxidável superduplex grau 6. Por se tratar de um intermetálico duro, o aumento de sua fração volumétrica na microestrutura gerou um aumento da dureza do material como um todo, atingindo valores de 348,9 e 398,5 HV para as temperaturas de 800 e 900°C, respectivamente. A energia absorvida no ensaio de impacto para a amostra solubilizada foi de 91,5 J, caindo para 10 J para a amostra envelhecida a 900°C. As imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura das superfícies de fratura das amostras envelhecidas apresentaram facetas de clivagem, evidenciando uma fratura frágil e com baixa absorção de energia, enquanto a superfície de fratura da amostra solubilizada apresentou alvéolos, que é característico de uma fratura com alta absorção de energia.

Palavras-chave: Aço inoxidável superduplex. Fase sigma. Dureza. Impacto.

ABSTRACT

ORTOLANI, F. **Study of the influence of the sigma phase on the mechanical properties of hardness and impact resistance of a super duplex stainless steel.** 2019. 53 f. Completion of course work (Bachelor in Materials Engineering) - Academic Department of Materials Engineering. Federal University of Technology Paraná. Londrina, 2019.

Superduplex stainless steels have excellent combinations of mechanical properties and high corrosion resistance, for these reasons they are applied in the oil and gas industries, offshore platforms and other extremely aggressive environments. When subjected to high temperatures they seek the thermodynamic equilibrium and can precipitate different types of phases. The sigma phase can be considered the most important precipitate because of the large fraction found in the microstructure of the super duplex stainless steels and because it impairs the mechanical and corrosion resistance properties. In this work, after the heat treatment of aging at temperatures of 700, 800 and 900°C, the volume of ferrite was reduced due to precipitation of the sigma phase in the microstructure of grade 6 superduplex stainless steel. Because sigma is a hard intermetallic, the increase of its volumetric fraction in the microstructure generated an increase in the hardness of the material as a whole, reaching values of 348,9 and 398,5 HV at temperatures of 800 and 900°C, respectively. The energy absorbed in the impact test for the solubilized sample was 91.5 J, falling to 10 J for the sample aged at 900°C. The scanning electron microscope images of the fracture surfaces of the aged samples presented cleavage facets, showing a fragile fracture and low energy absorption, while the fracture surface of the solubilized sample presented alveoli, which is characteristic of a fracture with high fracture. energy absorption

Keywords: Superduplex stainless steel. Sigma phase. Hardness. Impact.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1– Aplicações dos aços inoxidáveis duplex, (a) separadores de óleo e gás e (b)	19
Figura 2 – Pseudo-binário Fe-Cr-N	19
Figura 3 – Microestrutura de um aço superduplex, (a) direção longitudinal à laminação e (b) direção transversal.....	20
Figura 4 – Digrama TTT de um aço superduplex	22
Figura 5 – Diagrama CTT para o aço UNS S32760 e S32550.....	22
Figura 6 – Precipitação da fase σ	23
Figura 7 – Proporção de fases pela temperatura de tratamento térmico	24
Figura 8 – Aço inoxidável superduplex envelhecido a 830°C, tempo de 10 min (a) e 9 h (b).....	24
Figura 9 – Aço inoxidável envelhecido a 900°C por 3 min (a) e 5 min (b).....	25
Figura 10 – Aço inoxidável envelhecido a 950°C por 3 min (a) e 5 min (b).....	25
Figura 11 – Aço inoxidável duplex envelhecido a 750°C por 10 min (a) e 900 °C por 5 min (b).....	26
Figura 12 – Variação da dureza pela temperatura de tratamento térmico	27
Figura 13 – Energia de impacto versus concentração de fase σ	28
Figura 14 – Superfície da fratura de um aço inoxidável superduplex solubilizado	28
Figura 15 – Superfície da fratura de um aço inoxidável superduplex envelhecido....	29
Figura 16 – Fluxograma	30
Figura 17 – Fatia da junta soldada de aço inoxidável superduplex a partir da qual foram retirados os corpos de provas para o ensaio de impacto e corpos de prova cilíndricos para análise microestrutural	31
Figura 18 - Trecho da ASTM E-23 mostrando os tipos de corpos de prova de tamanho reduzido	32
Figura 19 – Corpos de prova para o ensaio de impacto Charpy	32
Figura 20 – Etapas do processo de quantificação de fases utilizando o ImageJ®....	34
Figura 21 – Imagens de MO da microestrutura do aço inoxidável superduplex solubilizado a 1100°C com aumento de (a) 100x e (b) 200x.....	35
Figura 22 – Imagens de MO da microestrutura do aço inoxidável superduplex envelhecido por 2 h a (a) 700°C aumento de 200x, (b) 700°C aumento de 500x, (c) 800°C aumento de 200x, (d) 800°C aumento de 500x, (e) 900°C aumento de 200x e (f) 900°C aumento de 500x	36
Figura 23 – Microestruturas obtidas por MEV da amostra envelhecida a 700°C	38
Figura 24 – Microestruturas obtidas por MEV da amostra envelhecida a 800°C	38
Figura 25 – Microestruturas obtidas por MEV da amostra envelhecida a 900°C	39
Figura 26 – Espectros da amostra envelhecida a 900°C do (a) intermetálico e (b) da região adjacente.....	39
Figura 27 – Gráfico com resultado da dureza para cada temperatura de tratamento térmico	41
Figura 28 – Gráfico da energia absorvida a temperatura ambiente	42
Figura 29 – Corpos de prova fraturados no ensaio de impacto (a) solubilizado, (b) .	44
Figura 30 – Micrografia da superfície de fratura obtidas no MEV para os corpos de prova (a) solubilizado com aumento de 1000x, (b) solubilizado aumento de 3000x, (c)	

envelhecido a 700°C aumento de 1000x, (d) envelhecido a 700°C aumento de 3000x45

Figura 31 – Micrografia da superfície de fratura obtidas no MEV para os corpos de prova (a) envelhecido a 800°C com aumento de 1000x, (b) envelhecido a 800°C aumento de 3000x, (c) envelhecido a 900°C aumento de 1000x, (d) envelhecido a 900°C aumento de 3000x.....46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química (% em peso) para aço inoxidável superduplex grau 6A.....	16
Tabela 2 – Propriedades mecânicas e tratamento de solubilização adequado para aço inoxidável superduplex grau 6A	16
Tabela 3 – Propriedades de tração e máxima dureza a temperatura ambiente para aços inoxidáveis duplex conformados plasticamente e submetidos ao tratamento térmico de recozimento	17
Tabela 4 – Estruturas cristalinas, composição e parâmetro de rede das fases esperadas.....	21
Tabela 5 – Composição química do material (% em peso)	31
Tabela 6 – Quantidade de ferrita para cada temperatura.....	37
Tabela 7 – Valores médios de dureza Vickers para cada temperatura	40
Tabela 8 – Valores de energia absorvida a temperatura ambiente	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AOD	Argônio Oxigênio Descarburização
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raio X
FGD	Dessulfurização de gases de combustão
HRC	Dureza Rockwell C
HV	Dureza Vickers
MO	Microscópio óptico
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PREN	Número equivalente de resistência ao pite
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
VOD	Vácuo Oxigênio Descarburização
ZTA	Zona termicamente afetada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO	12
3 JUSTIFICATIVA	13
4 REFERENCIAL TEÓRICO	14
4.1 Aços Inoxidáveis	14
4.2 Aços Inoxidáveis Duplex	14
4.2.1 Histórico	14
4.2.2 Classificação, Propriedades e Aplicações	15
4.3 Aços Inoxidáveis Superduplex	19
4.3.1 Microestrutura e Precipitação de fases	19
4.3.2 Mecanismo de precipitação da fase σ	23
4.3.3 Influência da fase σ nas propriedades mecânicas.	26
5 MATERIAIS E MÉTODOS	30
5.1 Fluxograma	30
5.2 Materiais	31
5.2.1 Preparação dos corpos de prova	31
5.2.2 Tratamentos térmicos	33
5.3 Métodos	33
5.3.1 Análise da microestrutura	33
5.3.2 Ensaio de impacto	34
5.3.3 Ensaio de Dureza	34
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
6.1 Análise da microestrutura	35
6.2 Ensaio de dureza	40
6.3 Ensaio de Impacto	42
7 CONCLUSÕES	48
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	49
REFERÊNCIAS	50

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex têm como característica principal possuir uma microestrutura bifásica composta por quantidades equilibradas de ferrita e austenita e por isso, possuem uma combinação de propriedades mecânicas e de resistência a corrosão superior a outros tipos de aços inoxidáveis, como, por exemplo, os aços inoxidáveis austeníticos. Assim sendo, são aplicados em setores industriais onde há necessidade de uma alta resistência a corrosão e excelentes propriedades mecânicas, como na indústria química e petroquímica, de óleo e gás, de geração de energia e na de papel e celulose.

Essas ligas são consideradas metaestáveis na temperatura ambiente, portanto, quando expostas a determinadas temperaturas ou ciclos térmicos mudanças na microestrutura podem ocorrer, podendo precipitar fases que são prejudiciais às suas propriedades. Dentre as possíveis fases que podem precipitar, a fase sigma é a mais frequente e considerada a mais prejudicial às propriedades mecânicas e a resistência a corrosão. O mecanismo de precipitação da fase sigma, precipitado rico em elementos como cromo e molibdênio, acontece na faixa de temperatura de 600 a 1000°C por meio de uma reação eutetóide.

Uma das dificuldades que envolvem o processo de fabricação de componentes desse tipo de aço inoxidável está no controle da precipitação da fase sigma. Componentes desse material que são submetidos à ciclos térmicos durante o processo de soldagem ou que são fundidos e que possuem paredes espessas estão sujeitos à precipitação dessa fase deletéria. Até mesmo peças que são empregadas em elevadas temperaturas estão expostas à possibilidade de precipitação da fase sigma e, conseqüentemente, perda em suas propriedades.

Desta forma, este trabalho baseou-se no estudo da precipitação da fase sigma em diferentes temperaturas em um aço inoxidável superduplex e na avaliação da influência da quantidade dessa fase intermetálica nas propriedades mecânicas de dureza e absorção de energia no ensaio de impacto.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi verificar a precipitação da fase sigma em diferentes temperaturas de tratamento térmico e avaliar sua influência nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável superduplex grau 6.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Verificar a precipitação da fase sigma no material durante o tratamento térmico de envelhecimento por 2 horas nas temperaturas de 700, 800 e 900°C.
- Quantificar a fase sigma após os tratamentos térmicos por meio de contraste de imagens utilizando o programa ImageJ®.
- Avaliar a influência da fase sigma nas propriedades mecânicas de dureza e de energia absorvida no ensaio impacto.

3 JUSTIFICATIVA

A fase sigma é uma das fases intermetálicas que podem se formar nos aços inoxidáveis duplex decorrentes do tempo de serviço e temperatura de exposição, comprometendo as propriedades mecânicas e de resistência a corrosão desses. Em quantidades abaixo de 4% promovem uma queda acentuada na tenacidade podendo atingir níveis insuficientes para aplicações industriais.

Um estudo realizado concluiu que a presença de 3% desse precipitado provocou a diminuição brusca da energia absorvida no ensaio de impacto a temperatura ambiente de um aço inoxidável superduplex de 220 J para 20 J (TOPOLSKA; LABANOWSKI, 2009).

A dureza do material também sofre alterações significativas com a precipitação dessa fase, quantidades maiores que 10% de fase sigma aumentam a dureza do material podendo gerar trincamento de componentes fundidos (MARTINS, 2006).

Devido à influência da fase sigma na fragilização dos aços inoxidáveis duplex, assim como o comprometimento da resistência a corrosão de componentes dessa liga, a justificativa da realização deste trabalho foi de contribuir com pesquisas na área por meio da quantificação da fração de fase sigma precipitada em diferentes temperaturas num aço inoxidável superduplex, relacionando-a com o seu efeito nas propriedades mecânicas. Com isso, auxiliar na seleção dessas ligas para diversas aplicações consideradas críticas, como por exemplo, na indústria de óleo e gás, garantindo a responsabilidade desses componentes.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Aços Inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são altamente resistentes a corrosão e possuem como elemento de liga predominante o cromo (Cr), especificamente em uma concentração de pelo menos 11%. A resistência a corrosão dessa liga está associada ao fenômeno de passivação, ou seja, formação de uma camada de óxidos (óxido de ferro (Fe), de Cr e de outros elementos) e a posterior dissolução dessa camada no meio corrosivo. Outro elemento de liga importante nos aços inoxidáveis é o níquel (Ni), que além de melhorar a resistência a corrosão também atua na melhora das propriedades mecânicas, sendo que essa influência é considerável quando o teor de Ni é superior a 6%. A classificação mais utilizada para esses aços é baseada na microestrutura que apresentam na temperatura ambiente, sendo assim podem ser divididos em Aços inoxidáveis Ferríticos, Austeníticos, Martensíticos e Duplex (austeníticos-ferríticos) (CALLISTER, 2012; CHIAVERINI, 1990; COSTA e SILVA; MEI, 2010).

4.2 Aços Inoxidáveis Duplex

4.2.1 Histórico

Os aços inoxidáveis duplex são definidos como uma liga que apresenta duas fases majoritárias em sua microestrutura. O termo normalmente abrange as ligas Fe-Cr-Ni ferríticas/austeníticas com 30 a 70% de ferrita (GUNN, 1997).

Os primeiros registros da origem dos aços duplex são de 1933 na França, durante um erro na fundição na Companhia J. Holtzer que resultou em um aço de composição 20% Cr - 8% Ni - 2,5% molibidênio (Mo) com uma alta fração de ferrita em uma matriz de austenita. Análises seguintes mostraram que essa microestrutura não era sensível à corrosão intergranular em vários meios corrosivos e possuía elevada resistência mecânica. No final dos anos 40, essa família de aços inoxidáveis foi patenteada e comercializada na França, Suécia e EUA simultaneamente (CHARLES, 2015).

Os maiores problemas nessa nova classe de aços envolviam a soldabilidade, estabilidade à altas temperaturas e trabalhabilidade a quente. Por volta dos anos 70,

o desenvolvimento de técnicas de refino em conversores VOD e AOD permitiu maior controle na composição, promovendo a produção de aços com baixo teor de carbono (C), enxofre (S) e oxigênio (O) e maior controle no teor de nitrogênio (N). Esse controle dos elementos de ligas estabilizadores das fases ferrita e austenita, permitiu melhor balanceamento nas proporções das fases, o que fez melhorar a trabalhabilidade a quente possibilitando a produção de chapas bobinadas (GUNN, 1997; CHARLES, 2015).

Em termos da soldabilidade dos aços inoxidáveis duplex, a zona termicamente afetada (ZTA) por apresentar uma redução na quantidade de austenita e conseqüentemente, um aumento na fase ferrítica, apresenta redução nos valores de tenacidade e resistência a corrosão. Entretanto, quantidades maiores de N contribuem para estabilidade das fases a altas temperaturas, principalmente da austenita e com isso, na melhoria na soldabilidade desses aços (GUNN, 1997; CHARLES, 2015).

Durante os anos 80 foram desenvolvidas ligas de duplex altamente ligadas para resistir a ambientes mais agressivos, como os superduplex. Um cuidado com o balanceamento dos elementos como Cr e Ni e porcentagens mais altas de N proporcionaram uma boa estabilidade térmica durante a soldagem e melhor resistência mecânica (GUNN, 1997).

4.2.2 Classificação, Propriedades e Aplicações

Os aços inoxidáveis duplex apresentam teor de Cr acima de 20% e são classificados em: *lean* duplex, duplex, superduplex. Essa classificação é dada em função da resistência à corrosão por pite por meio do número equivalente de resistência ao pite (PREN), dado pela equação (1). Devido à introdução de elementos de liga, como W que promove o aumento da resistência ao pite, o PREN que é uma relação empírica foi modificado para equação (2). Esse número pode variar de 23 a 44, sendo que os superduplex são os que apresentam $PREN \geq 40$ (GUNN, 1997).

$$PREN = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo) + 16 \times (\%N) \quad (1)$$

$$PREN (W) = \%Cr + 3,3 \times (\%Mo + 0,5 \times \%W) + 16 \times (\%N) \quad (2)$$

Outra classificação determina o grau do aço inoxidável duplex pela sua composição e está presente na norma ASTM A995/A995M - Norma de especificação de aços inoxidáveis austeníticos-ferríticos (duplex) fundidos para componentes com pressão. A norma estabelece o tratamento térmico de solubilização adequado para cada grau de duplex e algumas propriedades mecânicas gerais. Na Tabela 1 e Tabela 2 são apresentados o tratamento de solubilização adequado, a composição química e algumas propriedades mecânicas para o aço inoxidável duplex classificado como grau 6A (ASTM, 2013).

Tabela 1 – Composição química (% em peso) para aço inoxidável superduplex grau 6A

C (máx.)	Cr	Ni	Mn (máx.)	Si (máx.)	Mo	S (máx.)	P (máx.)	Cu	W	N
0,03	24,0 - 26,0	6,5-8,5	1,0	1,0	3,0-4,0	0,025	0,03	0,5-1,0	0,5-1,0	0,2-0,3

Fonte: Adaptado de ASTM, 2013.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas e tratamento de solubilização adequado para aço inoxidável superduplex grau 6A

Propriedades Mecânicas		Tratamento Térmico de Solubilização	
Limite de Resistência a tração	690 Mpa	Mínimo de temperatura	1100°C
Limite de escoamento	450 MPa	Resfriamento em água ou resfriamento brusco em outros meios	
Alongamento	25%		

Fonte: Adaptado de ASTM, 2013.

As propriedades dos aços inoxidáveis duplex e superduplex são resultado da combinação de ferrita e austenita em proporções próximas, sendo que a austenita contribui com a tenacidade e a ferrita, que é mais dura, melhora a resistência mecânica (CASTELETTI; MARTINS, 2005).

Uma das principais características dos aços inoxidáveis duplex é sua resistência mecânica extremamente alta a temperatura ambiente e alongamento maior que 25%. Eles possuem também alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica, similares ao do aço carbono, características que tornam adequado o uso dessa liga para aplicações com condições térmicas cíclicas. Essa combinação de propriedades permite que os aços inoxidáveis duplex sejam usados com seções mais finas comparado com os aços austeníticos (GUNN, 1997).

A resistência mecânica elevada é resultado da combinação simultânea dos seguintes mecanismos (GUNN, 1997):

- Endurecimento por solução sólida intersticial (C, N);

- Endurecimento por solução sólida substitucional (Cr, Ni, Mo, etc);
- Aumento da resistência mecânica por refino de grão;
- Possível endurecimento pela presença de austenita secundária;
- Aumento da resistência mecânica devido a maior dureza da ferrita comparada a austenita;
- Tensão induzida pela contração diferencial das duas fases no resfriamento a partir de temperatura elevadas.

Na Tabela 3 são apresentados a máxima dureza, a tensão de escoamento, limite de resistência à tração e a porcentagem de alongamento para ligas de duplex e superduplex conformados plasticamente, submetidas ao tratamento térmico de recozimento (GUNN, 1997).

As ligas apresentadas na Tabela 3 estão com designação do Sistema de Numeração Unificado (UNS), sistema desenvolvido em conjunto pela ASTM e pela SAE para correlacionar vários sistemas de numeração de metais e ligas usados comercialmente (SAE, 2017).

Tabela 3 – Propriedades de tração e máxima dureza a temperatura ambiente para aços inoxidáveis duplex conformados plasticamente e submetidos ao tratamento térmico de recozimento

		Tensão de escoamento (MPa)	LRT (MPa)	Alongamento (%)	Dureza (HRC)
	UNS S31200	450	690	25	31
Duplex	UNS S32900	485	620	15	28
	UNS S32304	400	600	25	32
	UNS S32550	550	760	15	32
Superduplex	UNS S32750	550	795	15	32
	UNS S32760	550	770	25	<28

Fonte: Adaptado de Gunn, 1997.

Os aços inoxidáveis duplex têm um comportamento em relação à tenacidade que fica entre os aços inoxidáveis austeníticos e os aços inoxidáveis ferríticos. A propriedade de resistência ao impacto dos aços inoxidáveis duplex é em geral satisfatória, quando estes são submetidos a tratamentos térmicos com temperatura e taxa de resfriamento adequados (VILALOBOS; ALBITER; MALDONADO, 2009; SIEURIN; SADSTROM, 2007).

Quando submetidos a temperaturas maiores que 300°C podem ocorrer reações no estado sólido levando à formação de diferentes precipitados. Esses precipitados são muito prejudiciais à resistência a corrosão e às propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade. Essa redução na absorção de energia deve-se a um fenômeno conhecido como “fragilização a 475°C” e este fato deve ser considerado para utilizar e projetar componentes desse tipo de aço inoxidável duplex (TOPOLSKA; LABANOWSKI, 2009).

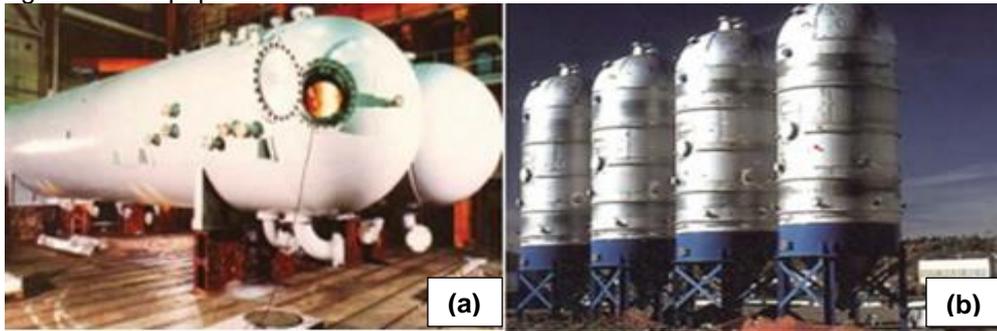
Os aços inoxidáveis duplex e superduplex são empregados em diversos setores industriais onde há necessidade de elevada resistência a corrosão e resistência mecânica. Dentre os principais setores em que são empregados, destacam-se a indústria química e petroquímica; indústria de papel e celulose; indústria de geração de energia; indústria de óleo e gás; dessulfurização de gases de combustão (FGD) (GUNN, 1997).

Na indústria química e petroquímica são utilizados em reatores, trocadores de calor e tanques de armazenamento na produção de detergentes, de plástico, como por exemplo, polipropileno, e na produção de cianeto de sódio (GUNN, 1997).

No setor de óleo e gás são aplicados em equipamentos como linha de fluxo, umbilicais, bombas, compressores e válvulas. Devido à combinação de propriedades, estão cada vez mais sendo empregados em sistemas de alta pressão, como tubulações para instalações *offshore*, onde a espessura da parede tem grande importância em relação à redução do peso (GUNN, 1997).

Na Figura 1 pode-se observar algumas das aplicações para os aços inoxidáveis duplex e superduplex. Na Figura 1a são apresentados separadores de óleo e gás instalados na plataforma de Mar do Norte e na Figura 1b são apresentados digestores de papel e celulose instalados em Potlach nos EUA (CHARLES, 2015).

Figura 1– Aplicações dos aços inoxidáveis duplex, (a) separadores de óleo e gás e (b) digestores de papel e celulose



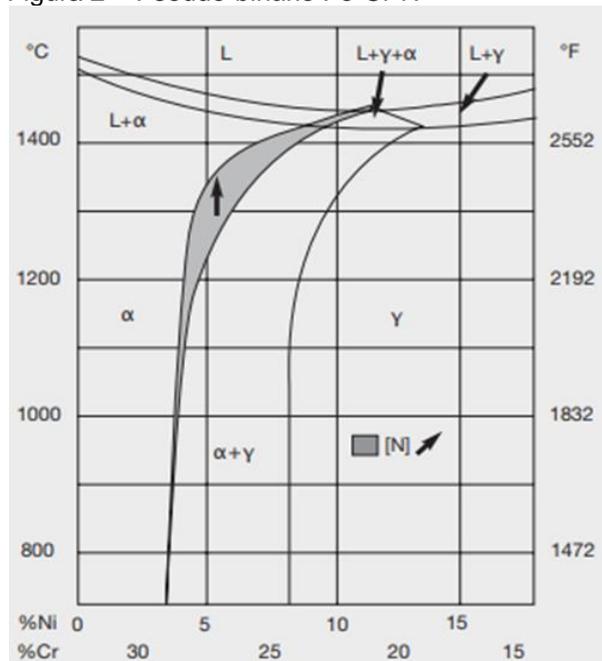
Fonte: Charles, 2015.

4.3 Aços Inoxidáveis Superduplex

4.3.1 Microestrutura e Precipitação de fases

Uma seção do diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni está apresentada na Figura 2. No pseudo-binário está ilustrado como será a solidificação dos aços inoxidáveis duplex e superduplex, sendo que a região cinza representa a influência do N. Esses aços inoxidáveis solidificam inicialmente como ferrita e em seguida, parte dessa fase é transformada em austenita em temperatura de 1000°C, dependendo da sua composição (INTERNACIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION, 2009).

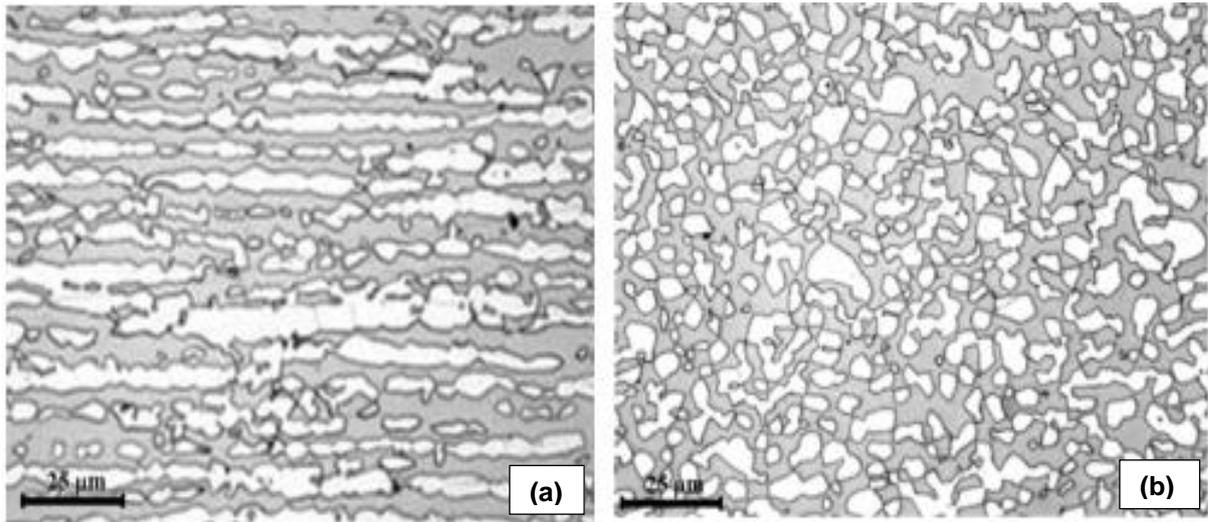
Figura 2 – Pseudo-binário Fe-Cr-N



Fonte: *Internacional Molybdenum Association*, 2009.

Na Figura 3a pode-se observar a microestrutura de um aço superduplex na direção longitudinal à laminação, onde os grãos austeníticos são os alongados e brancos, dispostos na matriz ferrítica (região contínua e escura). Na Figura 3b é apresentada a mesma microestrutura na direção transversal, mostrando a matriz ferrítica em cinza (CHAIL, KANGAS, 2016).

Figura 3 – Microestrutura de um aço superduplex, (a) direção longitudinal à laminação e (b) direção transversal



Fonte: Chail e Kangas, 2016.

Durante o processamento, os aços inoxidáveis duplex e superduplex podem ser submetidos a tratamentos térmicos, ciclos térmicos de soldagem ou podem ser fundidos. Nesses processos pode ocorrer a precipitação de fases intermetálicas que causam uma instabilidade na microestrutura desses materiais. Dentre essas, destacam-se a fase sigma (σ), a austenita secundária (γ_2), a fase Chi (χ), os nitretos, a fase R e carbonetos metálicos. Na Tabela 4 são apresentadas algumas fases secundárias com suas respectivas estruturas cristalinas e composições (TOPOLSKA, LABANOWSKI, 2009; SILVA et al; 2014).

Tabela 4 – Estruturas cristalinas, composição e parâmetro de rede das fases esperadas

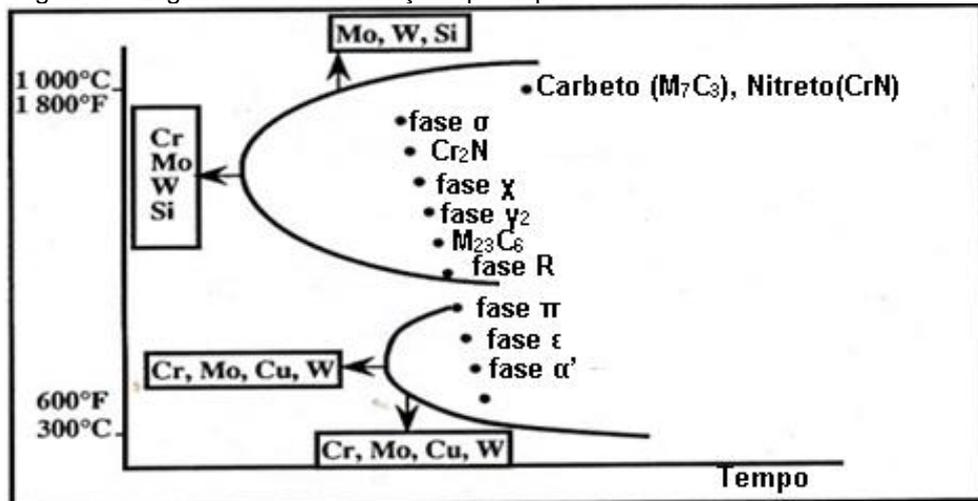
Fases secundárias	Estrutura cristalina	Composição
Fase sigma (σ)	TCC	$(\text{Fe,Ni})_x(\text{Cr,Mo})_y$
Fase Chi (χ)	CCC	$\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$; $(\text{Fe,Ni})_{36}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_4$
Fase R	Hexagonal	$\text{Fe}_{52}\text{Mn}_{16}\text{Mo}_{32}$; Mn_6Si
M_7C_3	Hexagonal	Cr_7C_3
M_{23}C_6	CFC	$(\text{Cr, Fe, Mo})_{23}\text{C}_6$; $(\text{Cr}_{16},\text{Fe}_5,\text{Mo}_2)\text{C}_6$

Fonte: Adaptado de Ceylan et al, 1997.

A austenita secundária pode ser formada por diferentes mecanismos em função da decomposição da ferrita em uma ampla faixa de temperatura. Na faixa de temperatura de 600 a 1000°C, a ferrita é decomposta em austenita secundária por meio de uma reação eutetóide. Essa austenita secundária é empobrecida em Cr e Mo quando comparada com a austenita primária. No envelhecimento de um aço superduplex na temperatura de 850°C por 10 min foi observado a precipitação da austenita secundária e da fase σ a partir dos grãos de ferrita e, em um tempo de 10 h para o mesmo aço inoxidável superduplex, toda a ferrita foi transformada (MARTINS, 2006; SILVA et al, 2014).

Para o caso específico de tratamento isotérmico são utilizados os diagramas TTT que apresentam a temperatura, tempo e transformação para os materiais. Na Figura 4 é apresentado o diagrama TTT de um aço inoxidável superduplex com os possíveis precipitados e o efeito de alguns elementos de ligas nessas transformações. Produtos solubilizados e resfriados em água normalmente não são afetados por essas precipitações, mas em peças com seções espessas como em alguns fundidos e forjados, ou peças reaquentadas, esse fenômeno de precipitação de fases merece atenção (MARTINS, 2006).

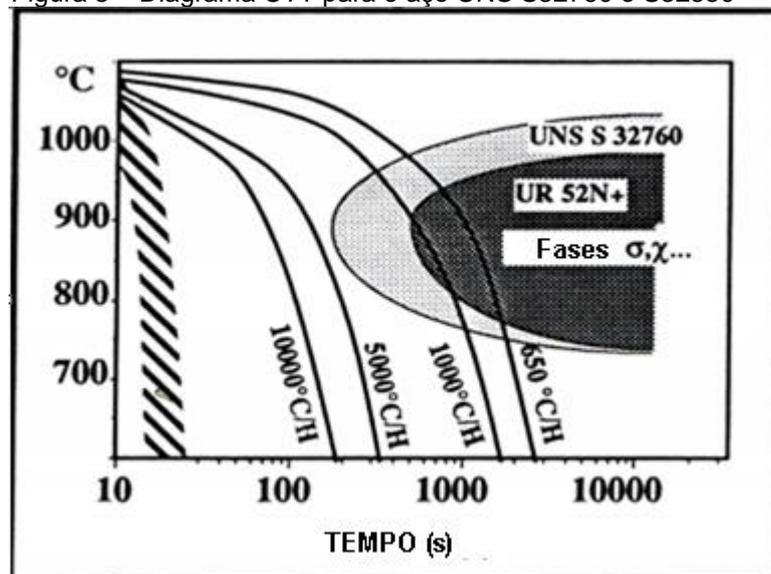
Figura 4 – Digrama TTT de um aço superduplex



Fonte: Adaptado de Martins, 2006.

O diagrama de resfriamento contínuo (CTT) é utilizado para investigar a precipitação de fases, como por exemplo, da fase σ . Nesse tipo de diagrama, a taxa de resfriamento é considerada. Na Figura 5 é apresentado o diagrama de resfriamento contínuo para o aço inoxidável superduplex UNS S32760 e para o aço inoxidável duplex UNS S32550 (representado na figura como UR52N+). O S32760 é mais susceptível a precipitação da fase sigma devido à ampliação do campo de estabilidade dessa fase pela presença de W como elemento de liga (MARTINS, 2006).

Figura 5 – Diagrama CTT para o aço UNS S32760 e S32550



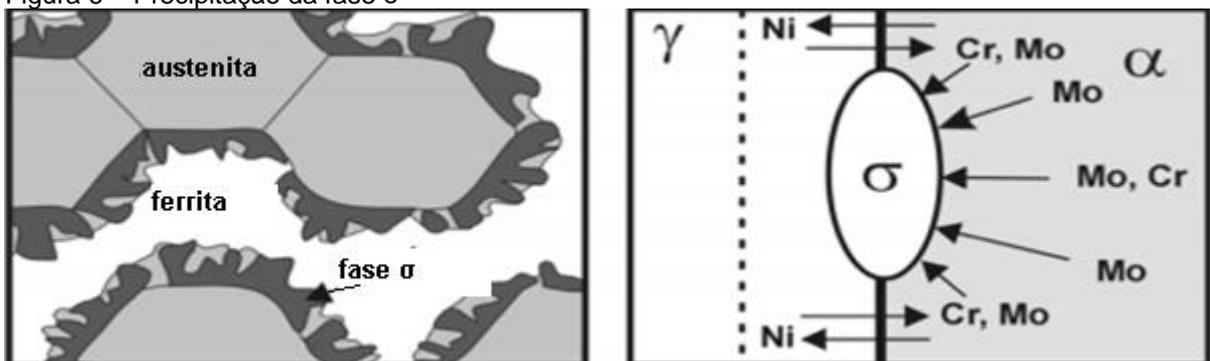
Fonte: Adaptado de Martins, 2006.

4.3.2 Mecanismo de precipitação da fase σ

A fase σ é provavelmente o intermetálico mais presente nos aços inoxidáveis duplex e superduplex, possui estrutura tetragonal e causa perda na resistência a corrosão por resultar em uma depreciação de Cr e Mo na matriz ferrítica. A precipitação da fase σ é dependente da taxa de difusão destes elementos uma vez que são grandes formadores da fase. Nos aços inoxidáveis superduplex, a precipitação da fase σ acontece na faixa de temperatura de 600 e 1000°C, sendo que na faixa entre 750 e 900°C a sua precipitação é máxima (SILVA et al, 2014).

A precipitação da fase σ acontece a partir da ferrita delta, por esta apresentar elementos ferritizantes (Cr e Mo) e pela sua menor densidade atômica que facilita a difusão de átomos de soluto para a formação do precipitado a partir dos vazios no seu reticulado cristalino. A formação dessa fase ocorre pela reação eutetóide, na qual a ferrita delta se transforma em austenita secundária e fase σ na forma de lamelas alternadas, é iniciada preferencialmente nas interfaces ferrita delta/austenita pela alta energia interfacial. O crescimento da fase σ acontece na direção da ferrita até ser totalmente consumida, como ilustrado na Figura 6. A nucleação da fase σ também pode ocorrer nos contornos das maclas dos grãos austeníticos ou nos empilhamentos das discordâncias (MARTINS, 2006; HIGA, 2015; CHEN e YANG, 2001).

Figura 6 – Precipitação da fase σ

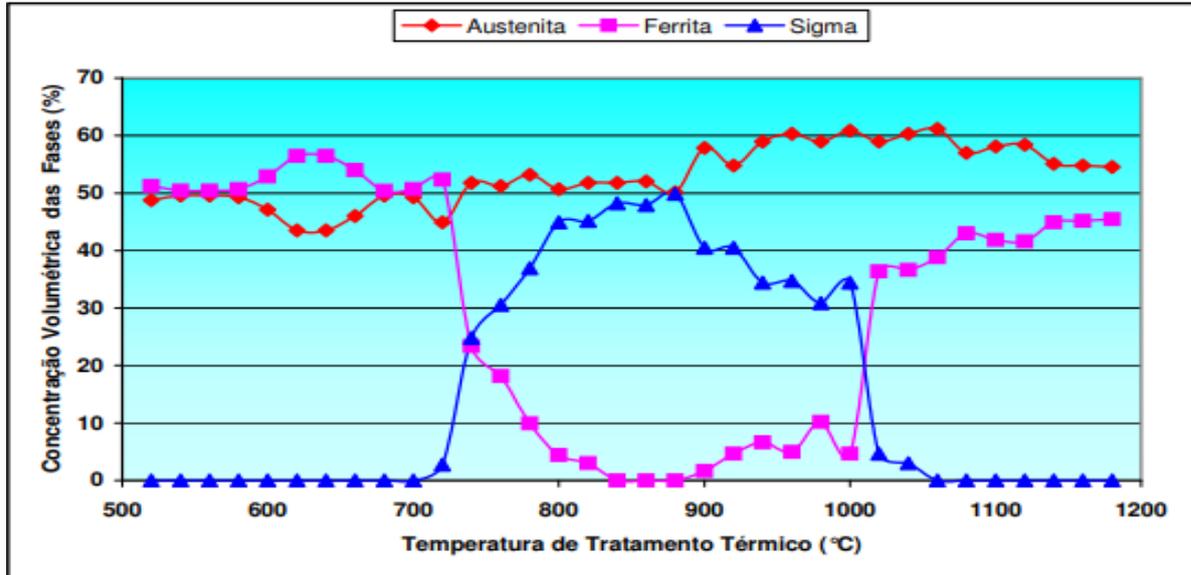


Fonte: Adaptado de Stradomski e Dyja, 2004.

Na Figura 7 são apresentadas as concentrações da fase σ , ferrita e austenita em relação à temperatura de envelhecimento para um aço inoxidável superduplex grau 6A. Nota-se que a fase σ começa a precipitar em torno de 720°C e tem um aumento brusco até temperatura de 800°C atingindo uma concentração de 45%. A concentração máxima da fase σ acontece na temperatura de 880°C. A partir de

1000°C a concentração de fase σ diminui de forma acentuada e em 1060°C toda a fase σ é dissolvida na microestrutura. A concentração de ferrita é inversamente proporcional a da fase σ , comprovando que a fase ferrítica apresenta elementos formadores da fase σ (MARTINS, 2006).

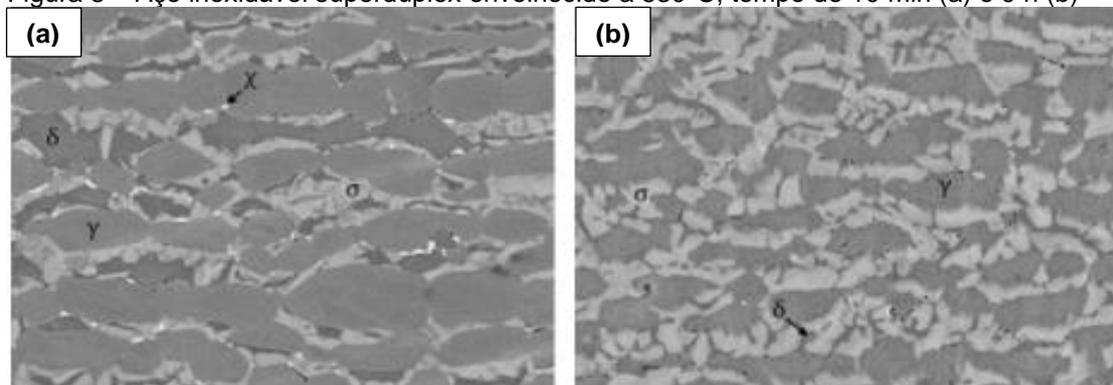
Figura 7 – Proporção de fases pela temperatura de tratamento térmico



Fonte: Martins, 2006.

Na Figura 8 estão apresentadas as microestruturas obtidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) do aço inoxidável superduplex envelhecido a 830°C por 10 min e por 9 h. Com apenas 10 min de tratamento térmico já é possível observar a precipitação de intermetálicos, como a fase σ , nas interfaces dos grãos. Com um tempo de 9 h de envelhecimento, é possível observar que a fase σ quase substituiu completamente a ferrita na microestrutura (LLORCA-ISERN et al, 2016).

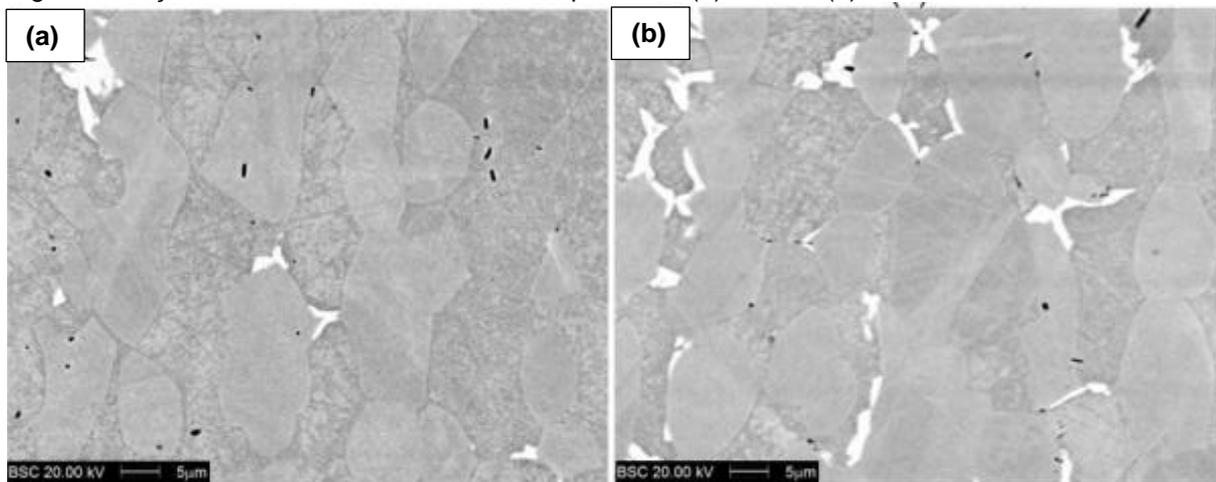
Figura 8 – Aço inoxidável superduplex envelhecido a 830°C, tempo de 10 min (a) e 9 h (b)



Fonte: Llorc- Isern et al, 2016.

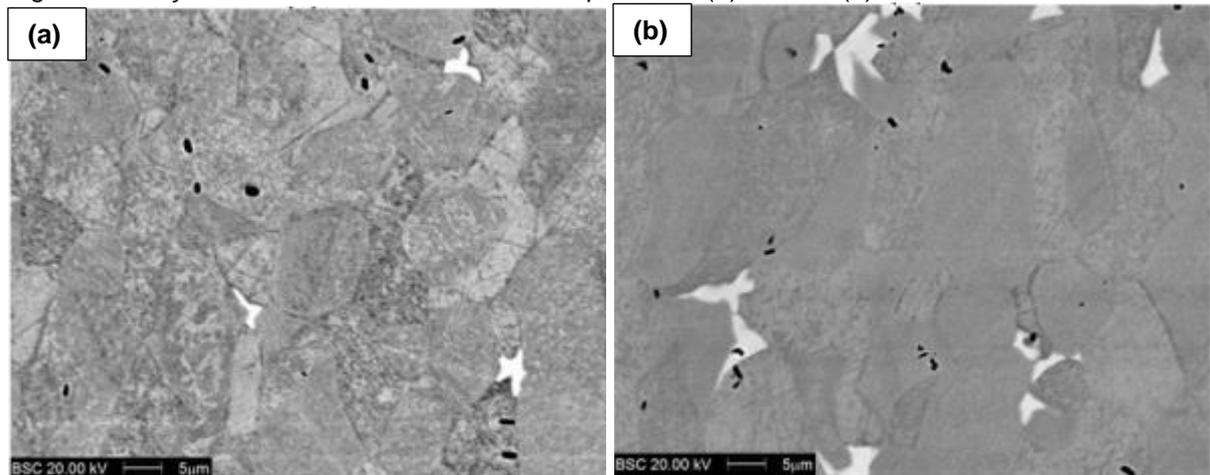
O mesmo comportamento do aumento da fração de intermetálico com o aumento do tempo de envelhecimento pode ser observado nas temperaturas de envelhecimento de 900 e 950°C. Na Figuras 9 e 10 estão apresentadas microestruturas obtidas no MEV de um aço inoxidável superduplex envelhecido a 900 e 950°C por tempos de 3 e 5 min. É possível observar o aumento da fração de fases intermetálicas (brancas) com o aumento do tempo de envelhecimento, sendo que a máxima fração de fase intermetálica foi atingida após o envelhecimento a 900°C por 5 min (MAGNABOSCO; SANTOS, 2011).

Figura 9 – Aço inoxidável envelhecido a 900°C por 3 min (a) e 5 min (b)



Fonte: Magnabosco e Santos, 2011.

Figura 10 – Aço inoxidável envelhecido a 950°C por 3 min (a) e 5 min (b)

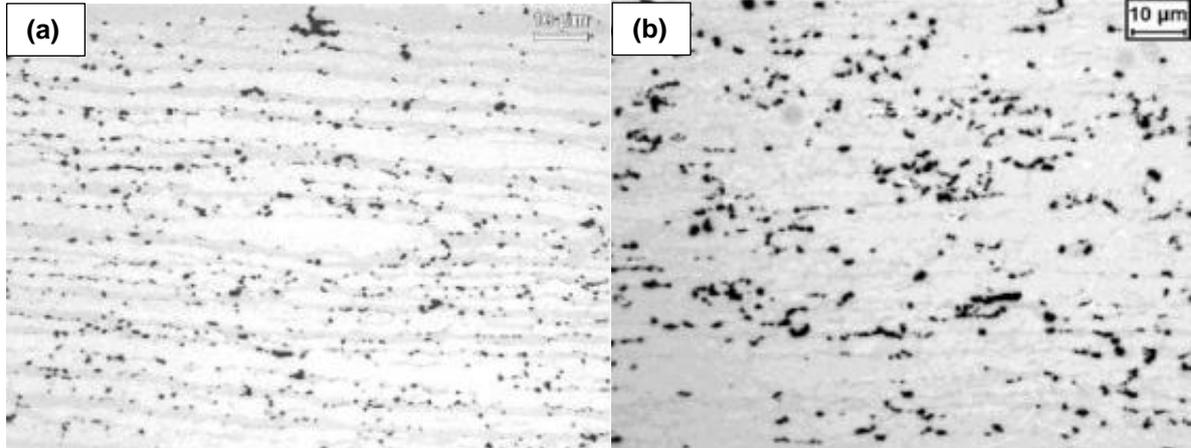


Fonte: Magnabosco e Santos, 2011.

Segundo Magnabosco e Magalhães (2003), indícios da precipitação da fase σ se deram após 1min de tratamento térmico de envelhecimento para temperatura de 900°C; já para temperatura em torno de 700°C, os primeiros indícios foram após 5 min

de envelhecimento. Na Figura 11 estão apresentadas as microestruturas obtidas por um microscópio óptico (MO) de um aço inoxidável duplex tratado termicamente nas temperaturas de 750°C por 10 min e 900°C por 5 min. A fase σ aparece escura na micrografia.

Figura 11 – Aço inoxidável duplex envelhecido a 750°C por 10 min (a) e 900 °C por 5 min (b)



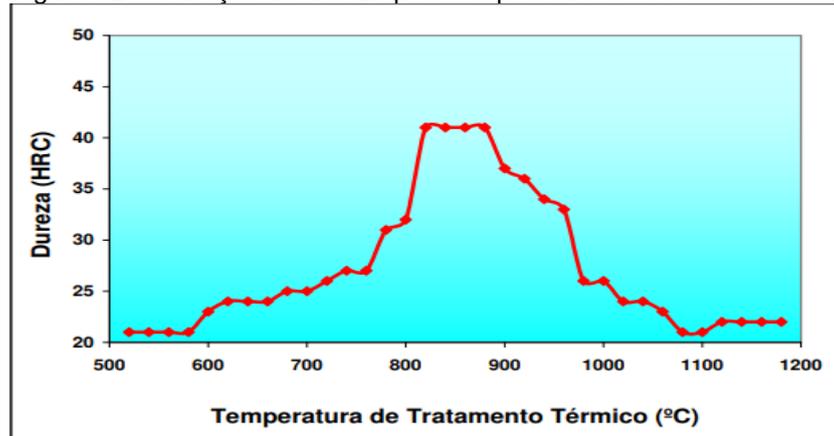
Fonte: Magnabosco e Magalhães, 2013.

4.3.3 Influência da fase σ nas propriedades mecânicas.

A fase σ além de ser o precipitado mais presente nos aços inoxidáveis duplex é também o mais prejudicial à resistência à corrosão e às propriedades mecânicas. O aumento na fração de fase σ na microestrutura promove o aumento da dureza, a diminuição da tenacidade e da alongação do aço inoxidável duplex (VILALOBOS; ALBITER; MALDONADO, 2009; LLORCA-ISERN et al, 2016).

A fase σ apresenta dureza maior que as fases ferrita e austenita, na faixa de 63 HRC (760 HV). Sendo assim, a presença desse precipitado na microestrutura promove o aumento da dureza do material como um todo. Portanto, a análise da dureza do material é um forte indicativo da presença desse precipitado na microestrutura. Na Figura 12 é apresentado o comportamento da dureza de um aço inoxidável superduplex grau 6A em relação à temperatura de tratamento térmico. É possível observar que a partir da temperatura de 720°C, a dureza do material aumenta até atingir um valor máximo de 41 HRC (400 HV) na temperatura entre 800 e 900°C, faixa de temperatura onde a concentração da fase σ é máxima. Com o aumento da temperatura, a dureza do material volta a diminuir, mostrando que a fase σ está sendo solubilizada (CASTELETTI, MARTINS, 2005; MARTINS, 2006).

Figura 12 – Variação da dureza pela temperatura de tratamento térmico

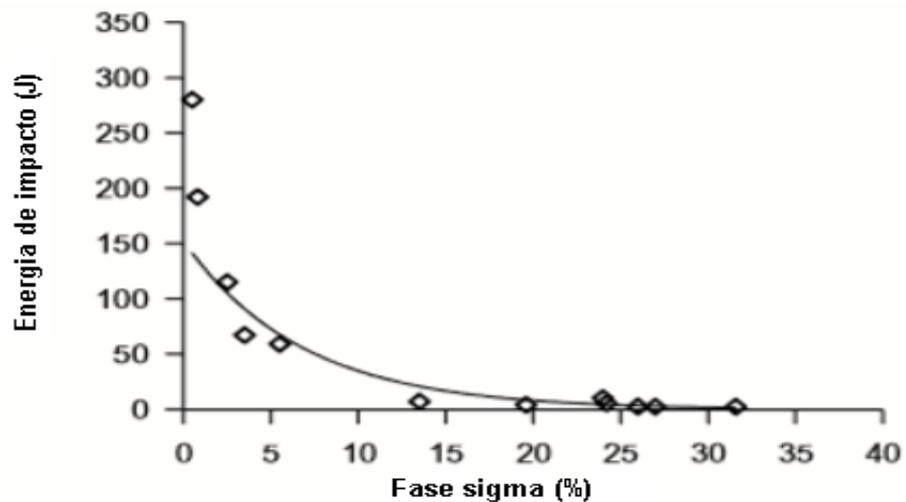


Fonte: Martins, 2006.

Em relação à energia absorvida do material, o aumento da fração de fase σ com o tratamento térmico de envelhecimento, promove a diminuição da energia absorvida no ensaio de impacto. Uma presença de apenas 3% de fase σ na microestrutura reduz a energia absorvida do aço inoxidável superduplex ensaiado a temperatura ambiente em 10% do valor original, mostrando que, mesmo em pequenas concentrações, essa fase diminui drasticamente a capacidade do material de absorver energia, o que pode ser explicado pelo fato dessa fase atuar como concentrador de tensão. Quando presente em uma concentração maior, a fase σ , mais dura, se desenvolve em uma morfologia rendilhada e contínua, favorecendo a propagação de uma eventual trinca. Durante a fratura, a trinca se propaga, sem precisar de muita energia, através da interface da fase σ com a ferrita ou austenita (MARTINS, 2006).

Na Figura 13 observa-se a influência da concentração de fase σ na energia absorvida no ensaio de impacto para um aço superduplex 2705 solubilizado na temperatura de 1050°C e submetido ao tratamento de envelhecimento por 6 min, 1 h e 10 h nas temperaturas entre 500 e 900°C. A quantidade da fase σ foi determinada por análises da imagem utilizando o sistema Multi-Scan e por ferritoscópio (TOPOLSKA, LABANOWSKI, 2009).

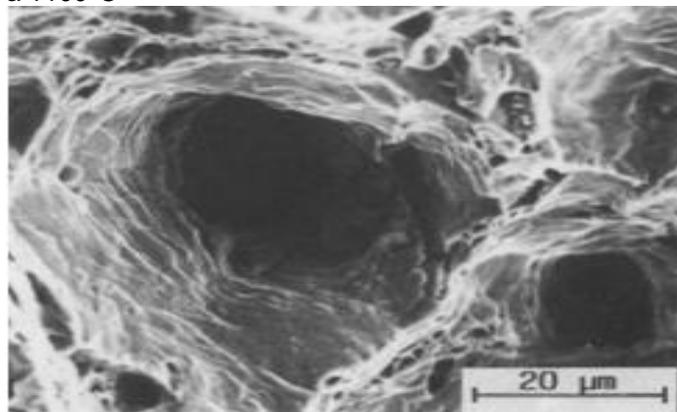
Figura 13 – Energia de impacto versus concentração de fase σ



Fonte: Adaptado de Topolska e Labanowski, 2009.

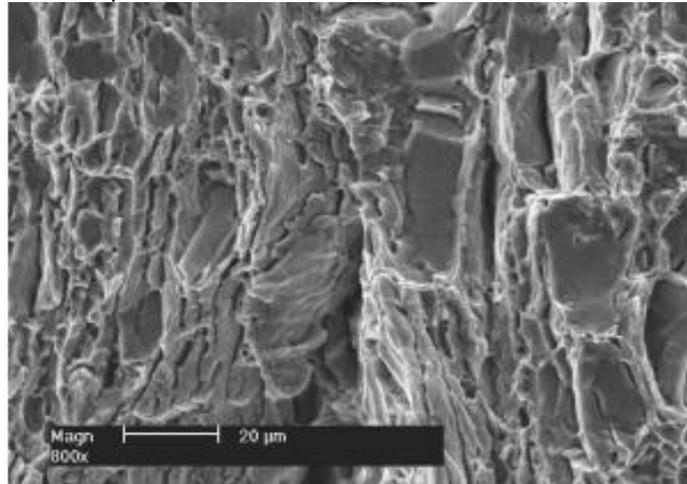
A influência da fase σ na energia absorvida no ensaio de impacto pode ser observada pela superfície da fratura do material. Na Figura 14 está apresentada a superfície da fratura para um aço inoxidável superduplex solubilizado à temperatura de 1100°C. Na Figura 15 está apresentada a superfície da fratura para um aço inoxidável superduplex envelhecido a 900°C por 1 h. Para a amostra solubilizada, a superfície da fratura apresenta comportamento dúctil, podendo ser observado a formação de alvéolos. A amostra envelhecida a 900°C apresenta uma superfície de fratura com facetas de clivagem, característica de uma fratura com menos absorção de energia e com comportamento mais frágil (LI; WU; RIQUEIES, 1994; TOPOLSKA, LABANOWSKI, 2009).

Figura 14 – Superfície da fratura de um aço inoxidável superduplex solubilizado a 1100°C



Fonte: Li; Wu; Riquies, 1994.

Figura 15 – Superfície da fratura de um aço inoxidável superduplex envelhecido a 900°C por 1 h



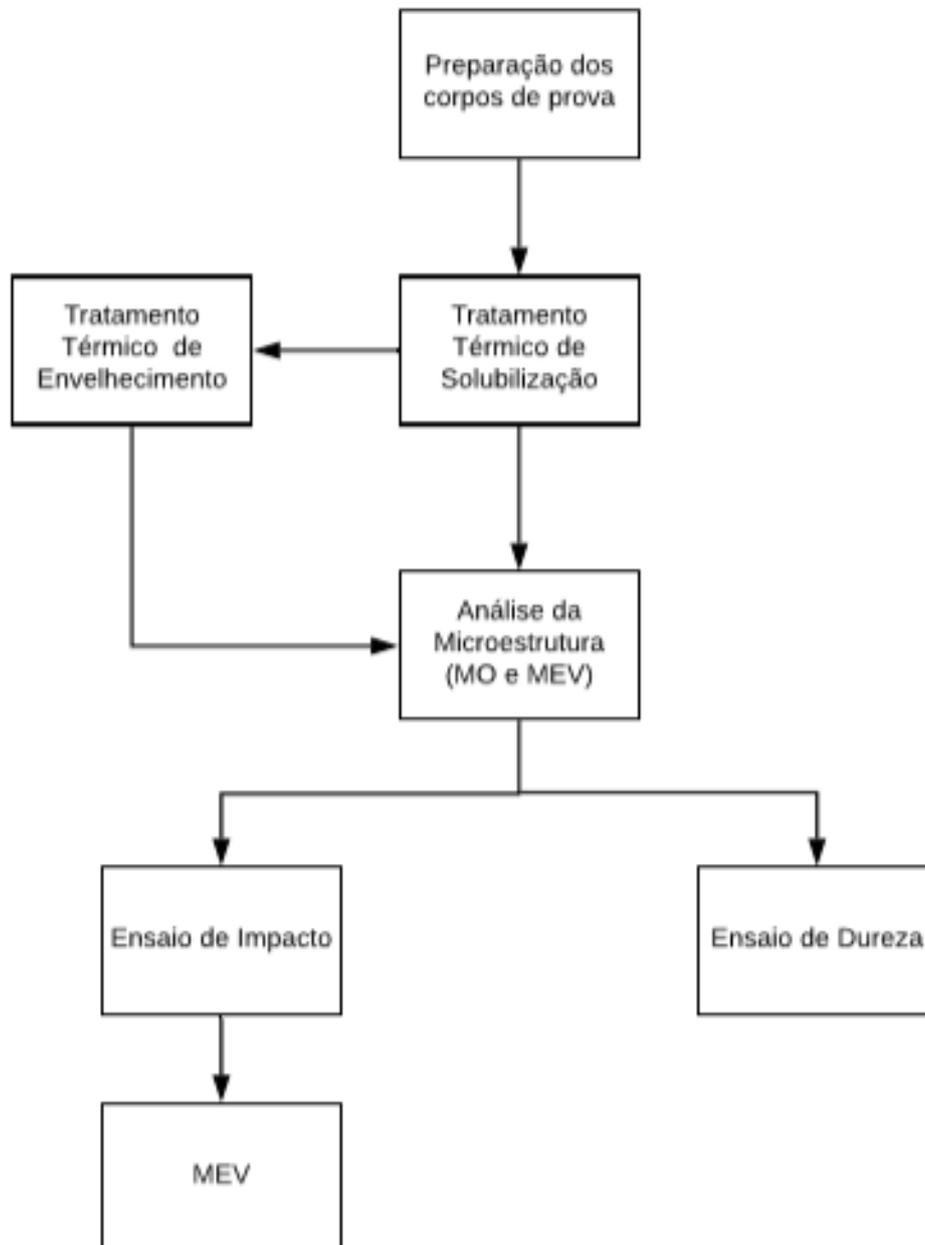
Fonte: Topolska e Labanowski, 2009.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Fluxograma

Na Figura 16 é apresentado o fluxograma das atividades experimentais realizadas. Cada uma das etapas é detalhada a seguir.

Figura 16 – Fluxograma



Fonte: Autoria própria.

5.2 Materiais

O material estudado trata-se de um aço inoxidável superduplex - grau 6, cuja composição é mostrada na Tabela 5, utilizado em tubulações de transporte de óleo e gás. A amostra do material trata-se de uma fatia de uma junta soldada, que está mostrada na Figura 17.

Tabela 5 – Composição química do material (% em peso)

C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	S	P	Cu	W	N
0,0279	25,29	8,47	0,83	0,76	3,51	0,0075	0,022	0,7	0,75	0,2445

Figura 17 – Fatia da junta soldada de aço inoxidável superduplex a partir da qual foram retirados os corpos de provas para o ensaio de impacto e corpos de prova cilíndricos para análise microestrutural



Fonte: Autoria própria.

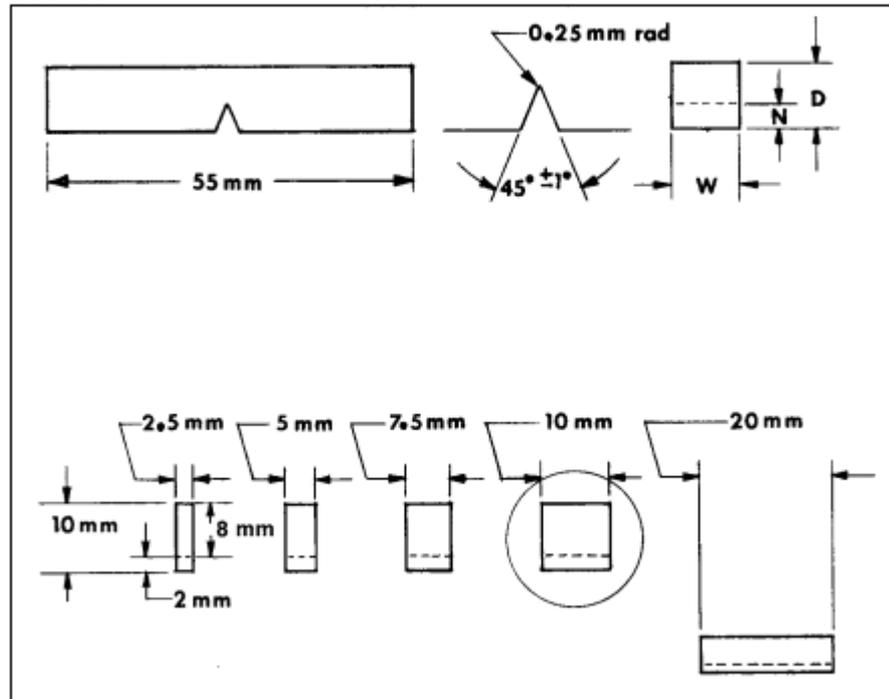
5.2.1 Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova cilíndricos foram retirados da amostra por eletroerosão com 6mm de diâmetro e foram utilizados para análise da microestrutura e da dureza após os tratamentos térmicos. Os corpos de prova foram embutidos em resina poliéster de cura a frio e, em seguida, lixados em lixas d'água de granulometria de 180, 240, 320, 400, 600 e 1200 e polidos em suspensão de alumina de 1 μ m.

Na Figura 18 está apresentado o trecho da ASTM E-23 - Métodos de teste padrão para teste de impacto de barra entalhada de materiais metálicos, com os tipos de corpos de prova com tamanho reduzido. Na Figura 19 estão apresentados os corpos de prova retirados da amostra também por eletroerosão para o ensaio de

impacto Charpy, de tamanho reduzido, com dimensões de 55 x 10 x 5 mm conforme a norma ASTM E-23 (ASTM, 2007). Deve-se considerar o fato de que a amostra se trata de uma junta soldada, entretanto, os entalhes dos corpos de prova Charpy que foram obtidos não estavam próximo da solda, não havendo, portanto, influência do processo de soldagem nos resultados.

Figura 18 - Trecho da ASTM E-23 mostrando os tipos de corpos de prova de tamanho reduzido



Fonte: Adaptado de ASTM, 2007.

Figura 19 – Corpos de prova para o ensaio de impacto Charpy



Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Tratamentos térmicos

Foi realizado o tratamento térmico de solubilização de todos os corpos de prova a 1100°C, seguido de resfriamento em água de acordo com a norma ASTM A995/A995M. Uma parte dos corpos de prova foi submetida ao tratamento térmico de envelhecimento, a 700, 800 e 900°C durante 2 h com resfriamento em água. Os tratamentos térmicos foram realizados em forno tipo mufla da marca Jung, modelo LF0612.

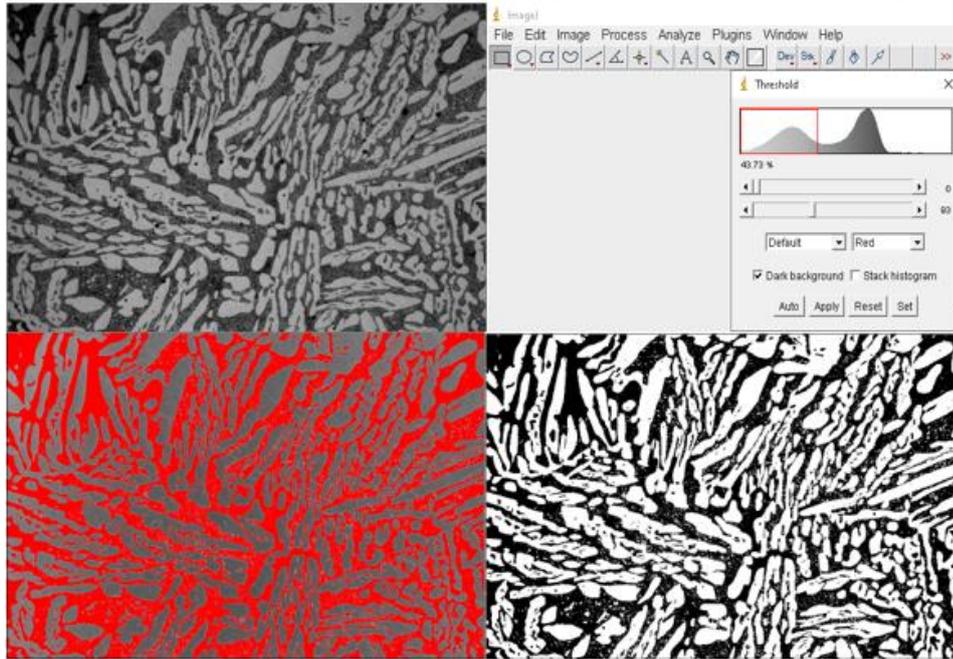
5.3 Métodos

5.3.1 Análise da microestrutura

Após a preparação das superfícies dos corpos de prova, como descrito no item 5.2.1, estes passaram por ataque eletrolítico em solução de 10% de KOH a 2,5 V por 60 s.

A caracterização da microestrutura foi realizada utilizando o MO de luz refletida da marca Zeiss, modelo Axio Scope.A1 e o MEV da marca FEI, modelo Quanta 200 do Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina. A quantificação da fase ferrita foi realizada por meio de contraste de imagem de acordo com a norma ASTM E562 – Método de teste padrão para determinação da fração volumétrica por contagem manual sistemática de pontos (ASTM, 2011). Para isso, utilizou-se o programa analisador de imagens ImageJ® e foi capturado 30 imagens de cada corpo de prova no MO com aumento de 100x. Na Figura 20 estão apresentadas as etapas do processo de quantificação de fases utilizando o software ImageJ®.

Figura 20 – Etapas do processo de quantificação de fases utilizando o ImageJ®



Fonte: Autoria própria.

5.3.2 Ensaio de impacto

O ensaio de impacto Charpy foi realizado a temperatura ambiente, em duplicada, de acordo com a norma ASTM E-23, para determinação da energia absorvida dos corpos de prova solubilizados e envelhecidos, com a finalidade de comparar os resultados obtidos. Os corpos de prova de tamanho reduzido possuíam profundidade do entalhe de 2 mm. Após realização do ensaio, as superfícies da fratura foram analisadas no MEV.

5.3.3 Ensaio de Dureza

O ensaio de dureza foi realizado para verificar a influência da quantidade da fase σ nessa propriedade mecânica do material. Foi realizado o ensaio de dureza Vickers segundo a norma ASTM E92-82 - Método de teste para dureza Vickers de materiais metálicos (ASTM, 1997). Foram realizadas 10 identações para cada corpo de prova obtendo-se o valor médio para cada temperatura de tratamento térmico. A carga utilizada foi de 2 kg com tempo de indentação de 15 s.

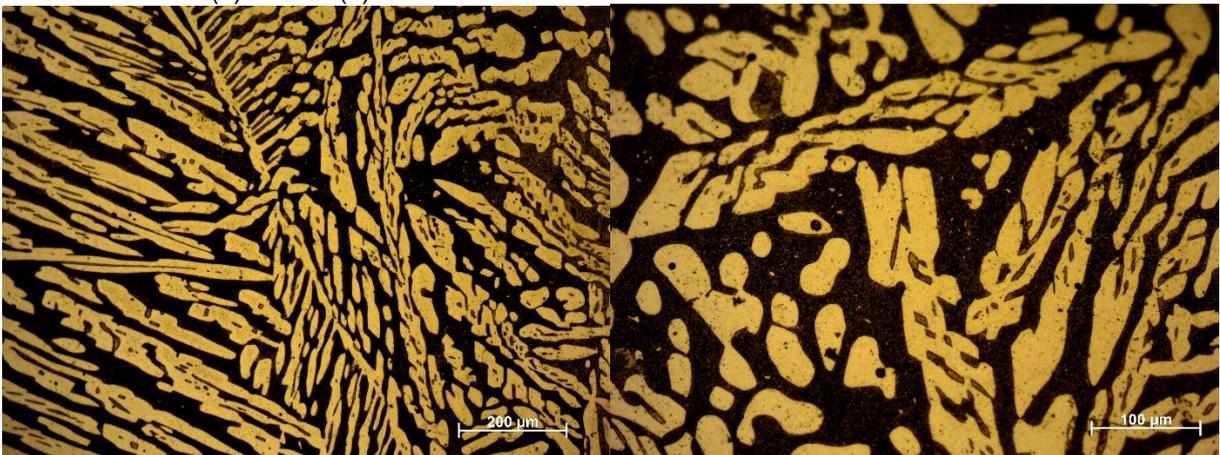
Todos os ensaios e análises, exceto o MEV, foram realizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais (DAEMA) da UTFPR, campus Londrina.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Análise da microestrutura

Para verificar a precipitação da fase σ , comparou-se as microestruturas do aço inoxidável superduplex solubilizado a 1100°C com as microestruturas dos corpos de provas envelhecidos a 700, 800 e 900°C. Na Figura 21 tem-se a microestrutura do material solubilizado. É possível observar uma microestrutura bifásica típica desse material composta por uma matriz ferrítica (região contínua e escura) e as lamelas de austenita (região clara e descontínua).

Figura 21 – Imagens de MO da microestrutura do aço inoxidável superduplex solubilizado a 1100°C com aumento de (a) 100x e (b) 200x



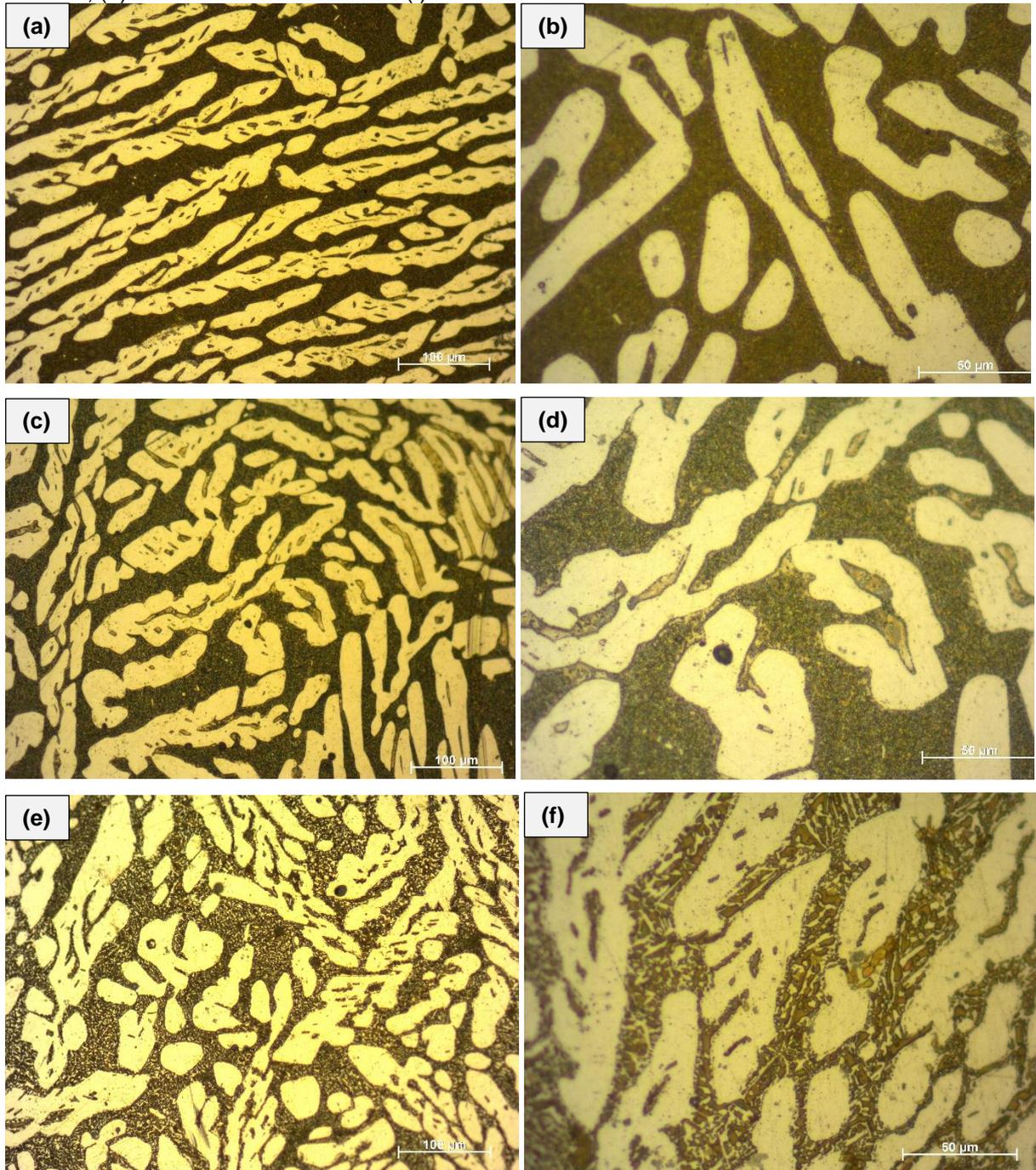
Fonte: Autoria própria.

Na Figura 22 de (a) a (f) estão apresentadas as microestruturas das amostras envelhecidas a 700, 800 e 900°C com aumento de 200x e 500x. A microestrutura bifásica é observada em todas as amostras, entretanto, é possível observar que nas temperaturas de 800°C e, principalmente na temperatura de 900°C, houve uma alteração na matriz ferrítica. Também é possível observar nas imagens uma mudança na morfologia da fase austenítica com o tratamento de envelhecimento.

Segundo Gunn (1997), a austenita se forma na microestrutura dos aços inoxidáveis duplex a partir do líquido residual da solidificação da ferrita ou ainda, no estado sólido, a partir da ferrita solidificada através de decomposição eutetóide (ferrita delta \rightarrow fase σ + austenita secundária). A austenita secundária nucleia nos contornos dos grãos da ferrita delta podendo crescer para o interior dos grãos, esse fato justifica a alteração na morfologia observada nas amostras envelhecidas.

Apesar da mudança na microestrutura, não foi possível identificar a precipitação da fase σ apenas com as imagens obtidas no MO.

Figura 22 – Imagens de MO da microestrutura do aço inoxidável superduplex envelhecido por 2 h a (a) 700°C aumento de 200x, (b) 700°C aumento de 500x, (c) 800°C aumento de 200x, (d) 800°C aumento de 500x, (e) 900°C aumento de 200x e (f) 900°C aumento de 500x



Fonte: Autoria própria.

Foram registradas 30 imagens por MO das amostras para cada temperatura de envelhecimento e para solubilização, com aumento de 100x. A partir dessas

imagens e com auxílio do ImageJ®, obteve-se a porcentagem de fase ferrita após cada tratamento. Na Tabela 6 estão apresentados os valores médios de porcentagem de ferrita obtidos pela quantificação de fase. O valor médio encontrado para a amostra solubilizada foi de 52,8%. Essa porcentagem diminuiu gradualmente para as amostras envelhecidas a 700, 800 e 900°C, sendo o valor mínimo obtido para a amostra envelhecida a 900°C.

Tabela 6 – Quantidade de ferrita para cada temperatura

Temperatura	Fase ferrita (%)
1100°C (solubilizada)	52,8 ± 2,2
700°C	49,3 ± 1,9
800°C	44,5 ± 1,8
900°C	40,9 ± 1,4

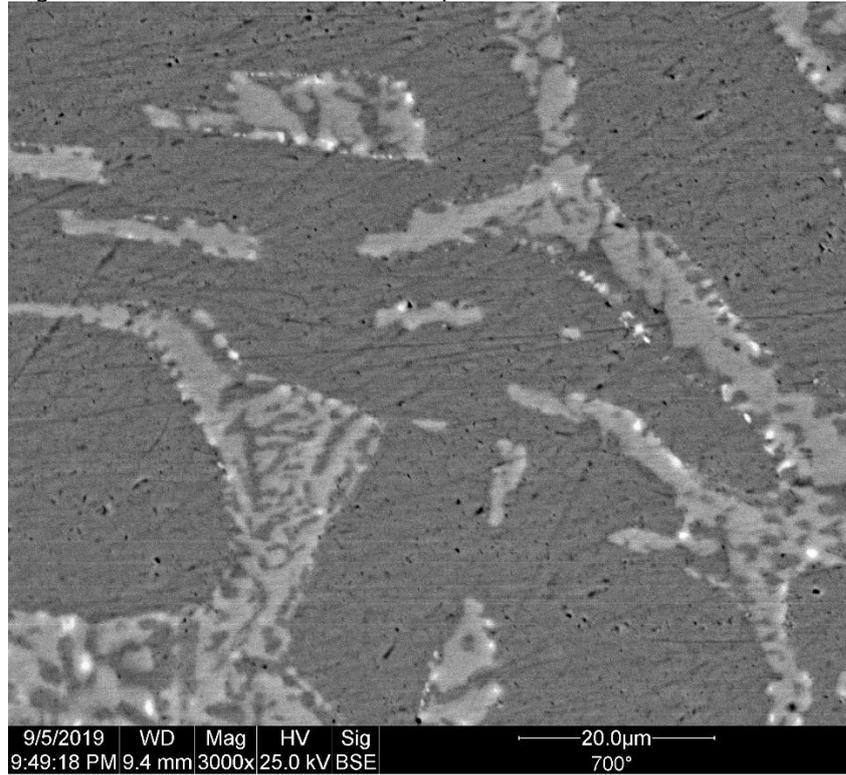
Fonte: Autoria própria.

A redução da fração volumétrica de ferrita é um indício da precipitação de fase σ , uma vez que, a precipitação da fase σ ocorre a partir da ferrita por esta fase ser rica em elementos como Cr e Mo. O principal mecanismo de formação da fase σ em amostras envelhecidas é a decomposição eutetóide da ferrita, portanto, a precipitação desse intermetálico é dependente do consumo de ferrita (MAGNABOSCO; MAGALHÃES, 2003).

A faixa de temperatura que ocorre a maior quantidade de precipitação da fase σ é de 650 a 900°C. Segundo o estudo de Villalobos e Maldonado (2009), o aço inoxidável superduplex é mais suscetível à formação da fase σ nas temperaturas de 800 e 900°C, ocorrendo a precipitação preferencialmente nos limites do grão de ferrita, sendo esta fase totalmente consumida na temperatura de 900°C com alto tempo de envelhecimento.

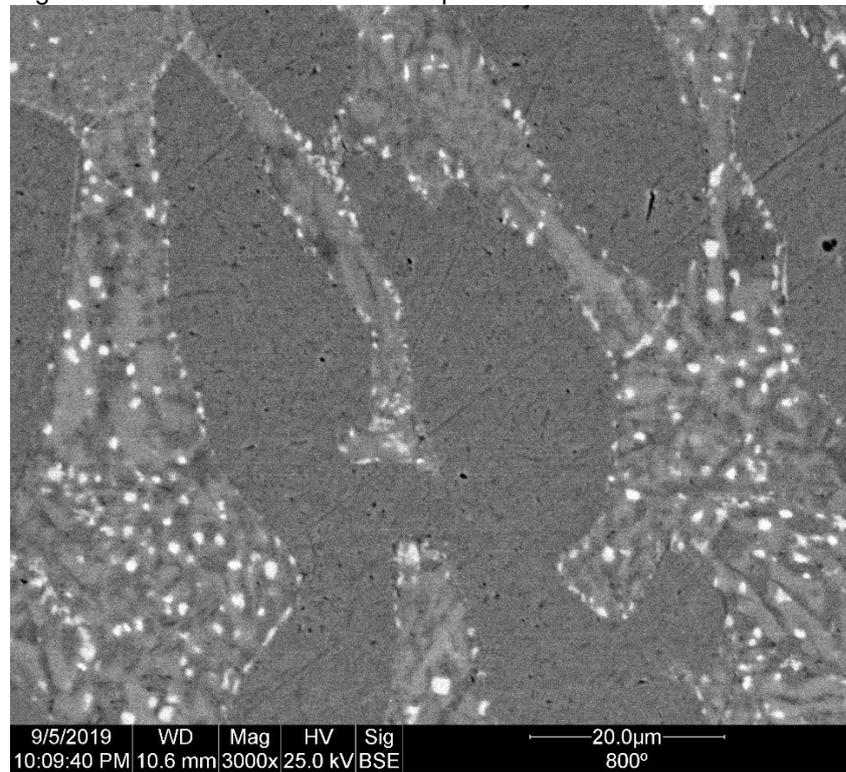
Nas Figuras 23, 24 e 25 estão apresentadas as microestruturas obtidas por MEV das amostras envelhecidas. As imagens obtidas no MEV por elétrons retroespalhados permite a distinção das fases intermetálicas que se distinguem das outras fases presentes na microestrutura por apresentarem um aspecto claro (MAGNABOSCO; SANTOS, 2011).

Figura 23 – Microestruturas obtidas por MEV da amostra envelhecida a 700°C



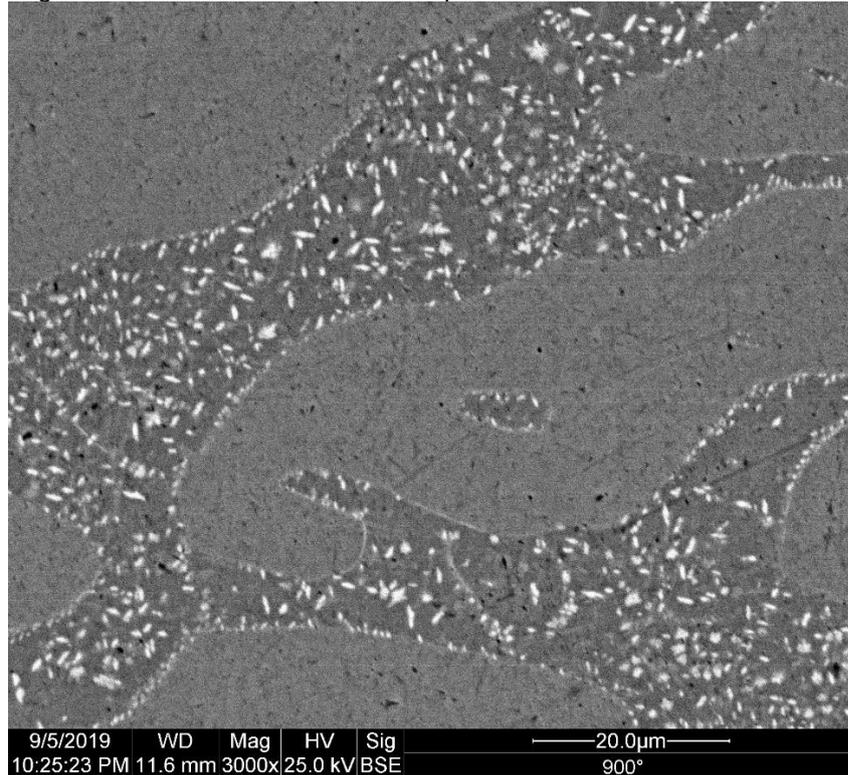
Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Microestruturas obtidas por MEV da amostra envelhecida a 800°C



Fonte: Autoria própria.

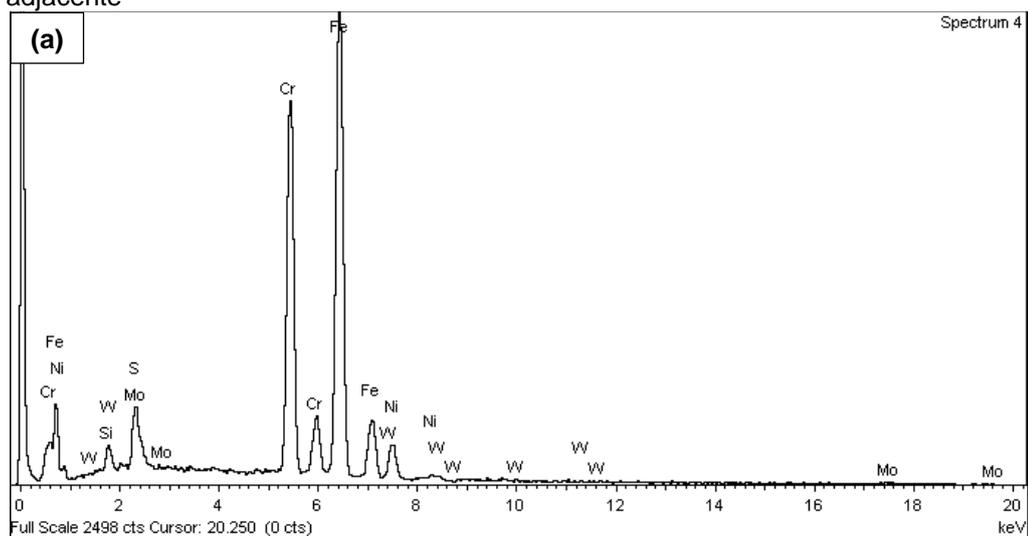
Figura 25 – Microestruturas obtidas por MEV da amostra envelhecida a 900°C

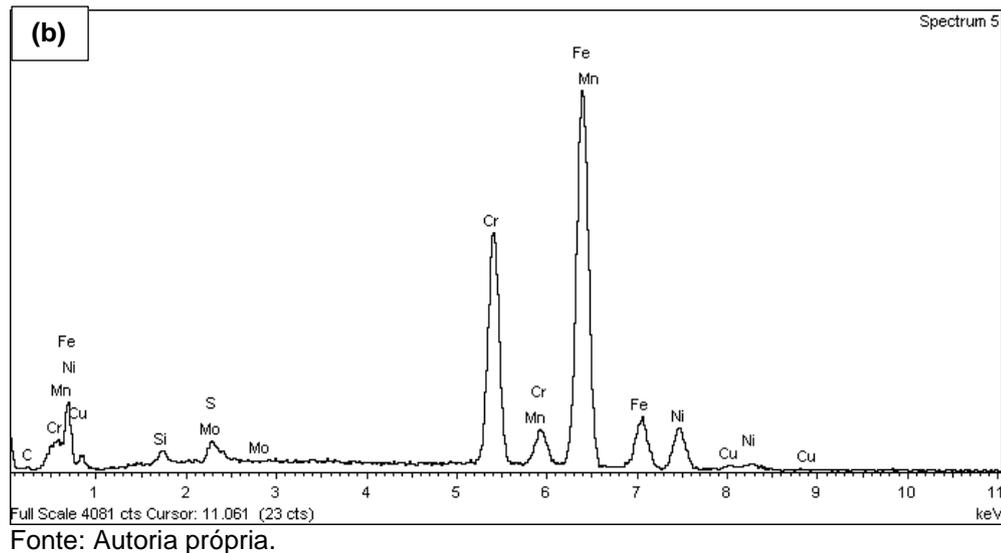


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 26 em (a) e (b) estão apresentados os espectros do intermetálico (região branca) e da região adjacente à fase intermetálica, respectivamente, para a amostra envelhecida a 900°C.

Figura 26 – Espectros da amostra envelhecida a 900°C do (a) intermetálico e (b) da região adjacente





Analisando as imagens, pode-se observar que ocorreu a precipitação de intermetálico em ambas as temperaturas de envelhecimento, sendo que na temperatura de 900°C essa precipitação se mostrou máxima. Somando as imagens com o espectro obtido por EDS do intermetálico, é possível confirmar que esta fase intermetálica formada é a fase σ devido à alta concentração de Cr que é característico dela. Quando se compara os dois espectros obtidos, nota-se que a região adjacente à fase σ ficou depreciada em Cr, ressaltando o fato de que fase σ consome a ferrita devido a difusão desse elemento da matriz para a fase intermetálica, ou seja, a diminuição da fração volumétrica de ferrita está diretamente ligada à precipitação da fase σ na microestrutura.

6.2 Ensaio de dureza

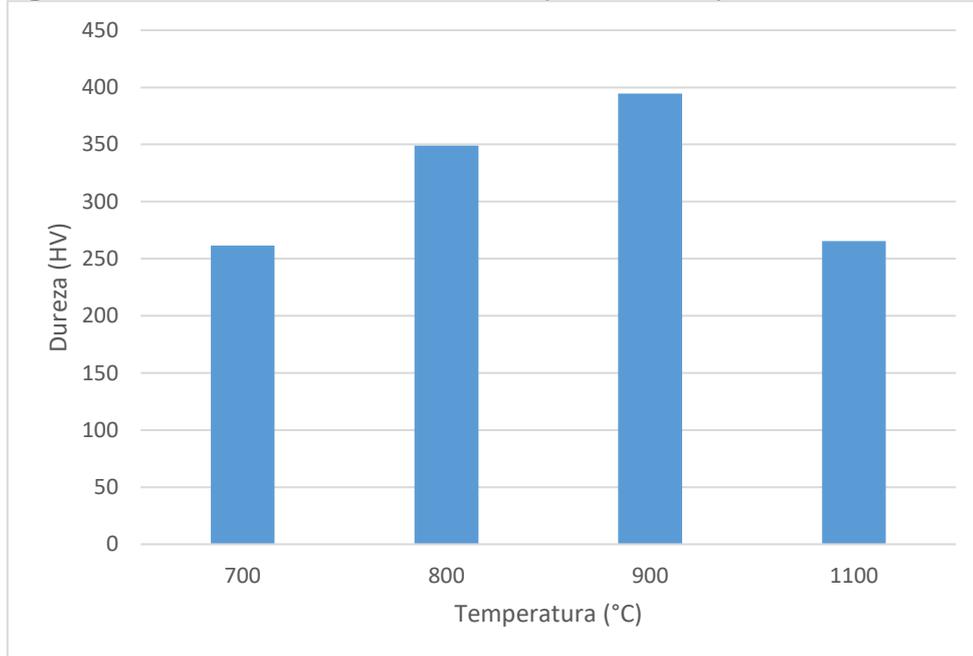
Os valores médios de dureza obtidos para as amostras solubilizadas e envelhecidas estão apresentados na Tabela 7. Na Figura 27 esses resultados estão apresentados em um gráfico.

Tabela 7 – Valores médios de dureza Vickers para cada temperatura

Temperatura	Dureza (HV)
1100°C(solubilizada)	265,3 ± 13,8
700°C	261,4 ± 6,2
800°C	348,9 ± 15,4
900°C	398,5 ± 13,4

Fonte: Autoria própria.

Figura 27 – Gráfico com resultado da dureza para cada temperatura de tratamento térmico



Fonte: Autoria própria.

Segundo Martins (2006), os valores de dureza para os aços inoxidáveis duplex e superduplex compostos por frações volumétricas idênticas de ferrita e austenita, geralmente estão na faixa de 260 a 270 HV. O aumento da dureza desse material pode indicar a precipitação de microconstituente mais duro que as fases ferrita e austenita, como é o caso da fase σ que apresenta dureza elevada, na ordem de 760 HV. A fase σ é considerada um agente endurecedor dos aços inoxidáveis duplex e superduplex promovendo o aumento da dureza do material como um todo.

Com os resultados de dureza encontrados nesse trabalho, nota-se que a amostra solubilizada apresentou dureza de 265 HV, valor que está na faixa de dureza característica das microestruturas compostas por frações volumétricas idênticas de ferrita e austenita. A amostra envelhecida a 700°C não apresentou aumento significativo da dureza, já a mostra envelhecida a 800°C apresentou um aumento da dureza atingindo o valor médio de 348 HV. A amostra envelhecida a 900°C apresentou o valor de dureza de 398 HV.

Relacionando o resultado do ensaio de dureza com a análise microestrutural, pode-se verificar a relação dessa propriedade mecânica com a mudança na fração volumétrica das fases na microestrutura. Os menores valores de dureza (265 e 261 HV) foram obtidos para as amostras solubilizadas e envelhecidas a 700°C que

apresentaram fração volumétrica de ferrita de 52 e 49%, respectivamente. As amostras envelhecidas a 800 e 900°C apresentaram diminuição da concentração de ferrita e conseqüentemente, um aumento da concentração da fase σ e, portanto, aumento da dureza. O valor máximo de dureza obtido com o envelhecimento a 900°C coincide com o valor mínimo de fração volumétrica de ferrita (40,9% de ferrita).

6.3 Ensaio de Impacto

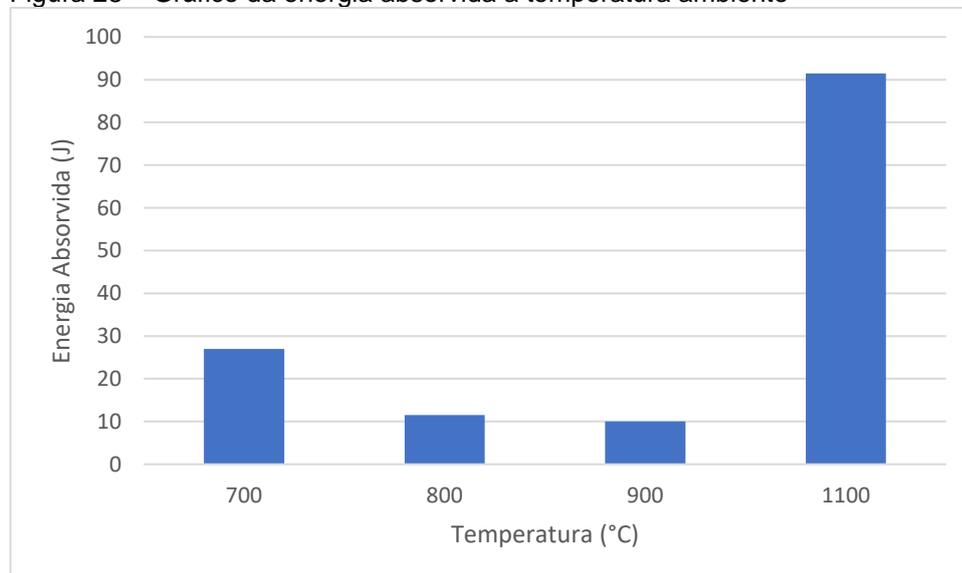
Os resultados obtidos no ensaio de impacto realizado a temperatura ambiente em duplicada estão apresentados na Tabela 8 e na Figura 28.

Tabela 8 – Valores de energia absorvida a temperatura ambiente

Temperatura	Energia Absorvida (J)
1100°C(solubilizada)	91,5
700°C	27,0
800°C	11,5
900°C	10

Fonte: Autoria própria.

Figura 28 – Gráfico da energia absorvida a temperatura ambiente



Fonte: Autoria própria.

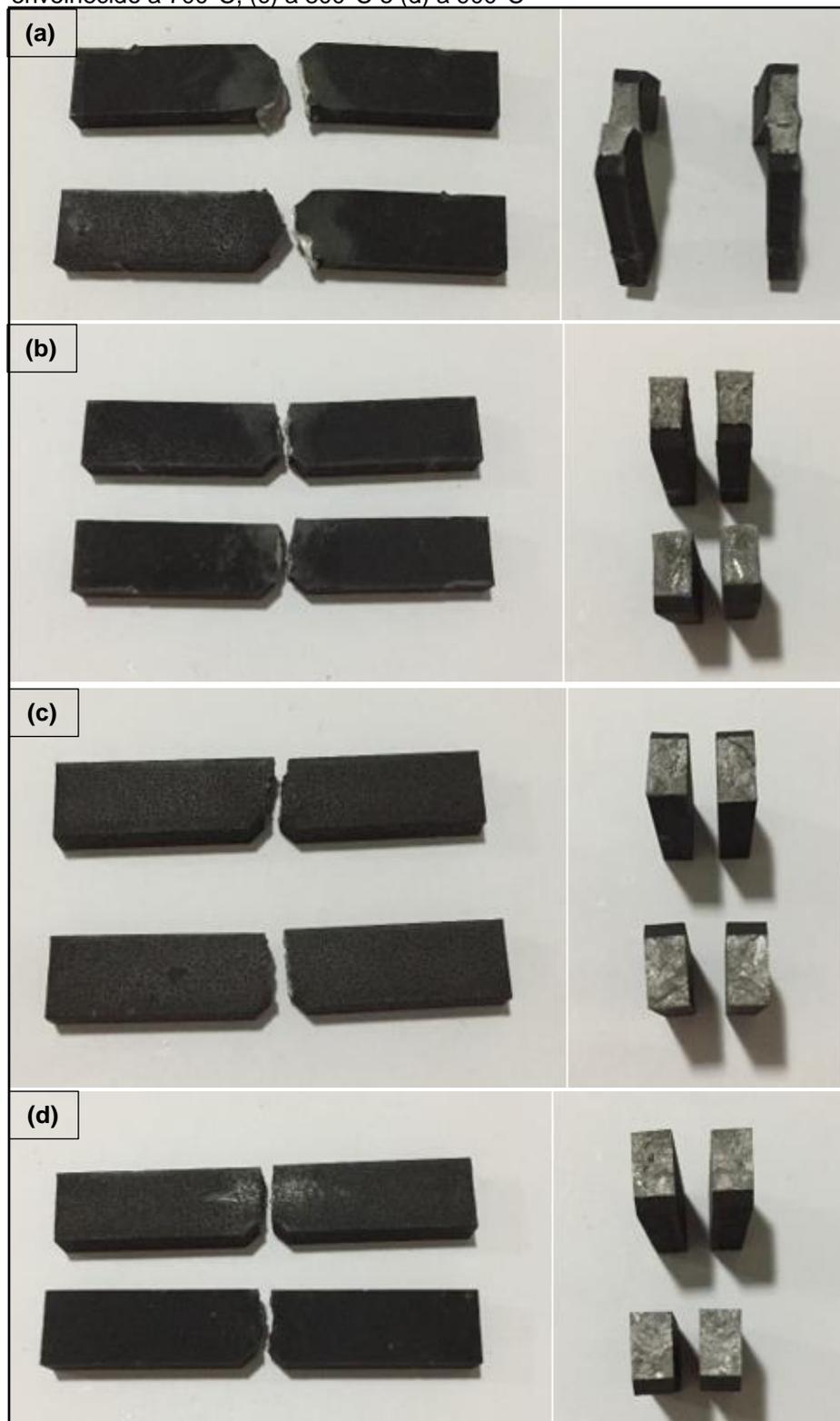
A energia absorvida no ensaio de impacto também é um indício da precipitação de intermetálicos na microestrutura dos aços inoxidáveis superduplex.

Pequenas concentrações de fase σ na microestrutura pode reduzir drasticamente a capacidade do material de absorver energia. Isso se deve ao fato da fase σ atuar como concentrador de tensão na interface ferrita/austenita. Durante a fratura, a trinca propaga através da interface entre fase σ com a austenita sem demandar muita energia, sendo assim, a fase σ pode ser considerada um constituinte fragilizante (MARTINS, 2006).

Com os resultados do ensaio de impacto, é possível verificar que a amostra solubilizada apresentou a maior absorção de energia (91,5 J). Os valores de absorção de energia caem gradativamente, seguindo a queda na porcentagem de fração volumétrica de ferrita, como resultado da precipitação da fase σ na microestrutura. O valor de energia absorvida encontrado foi de 27 J para a amostra envelhecida a 700°C, com uma queda acentuada para os valores de 11,5 e 10 J para as amostras envelhecidas a 800 e 900°C, respectivamente.

Na Figura 29 estão apresentados os corpos de prova fraturados no ensaio de impacto e nas Figuras 30 e 31 estão apresentadas as imagens obtidas por MEV das superfícies de fratura.

Figura 29 – Corpos de prova fraturados no ensaio de impacto (a) solubilizado, (b) envelhecido a 700°C, (c) a 800°C e (d) a 900°C

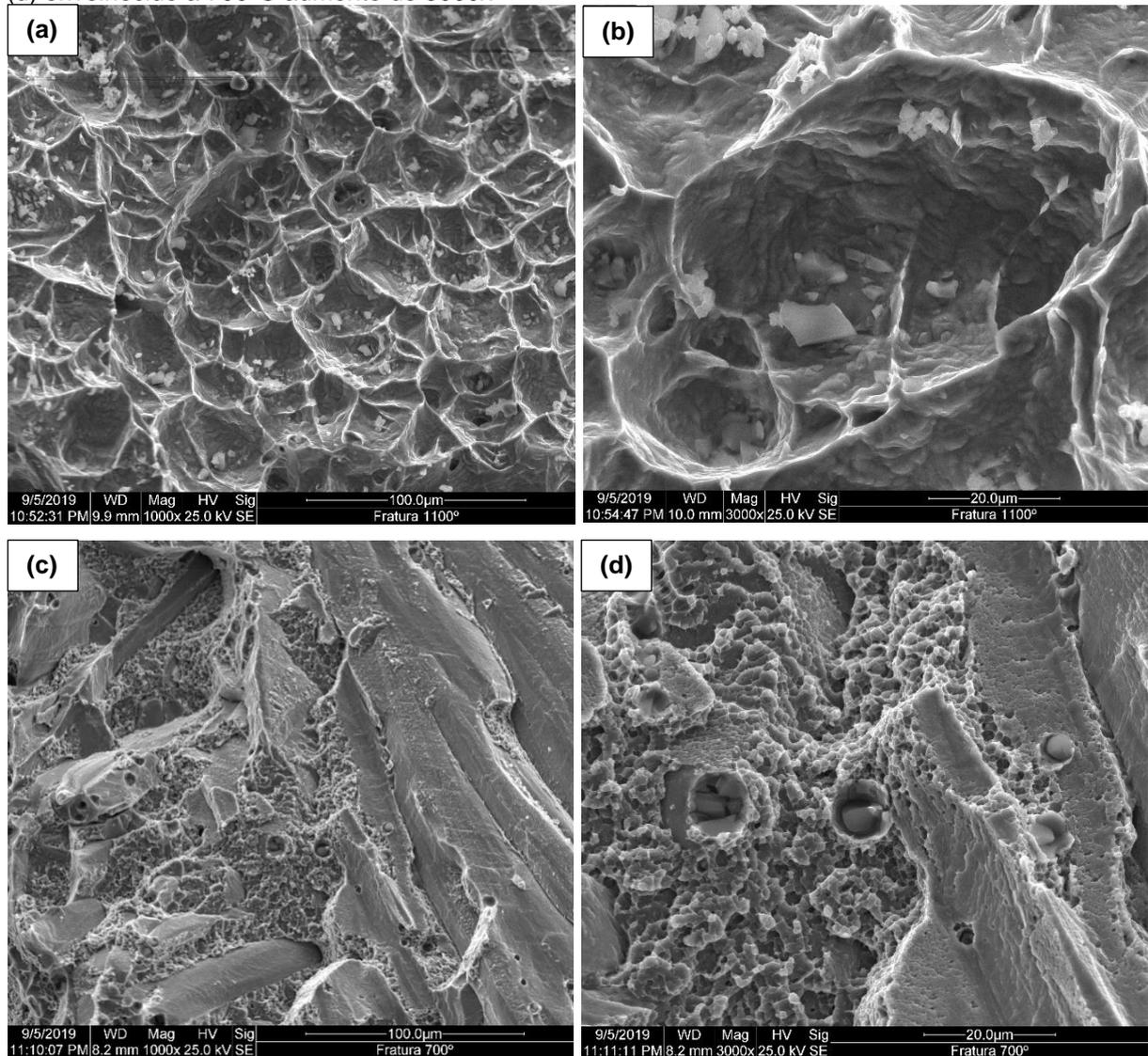


Fonte: Autoria própria.

Analisando os corpos de prova fraturados, é possível observar que o corpo de prova solubilizado apresentou uma expansão na extremidade da fratura sinalizando a

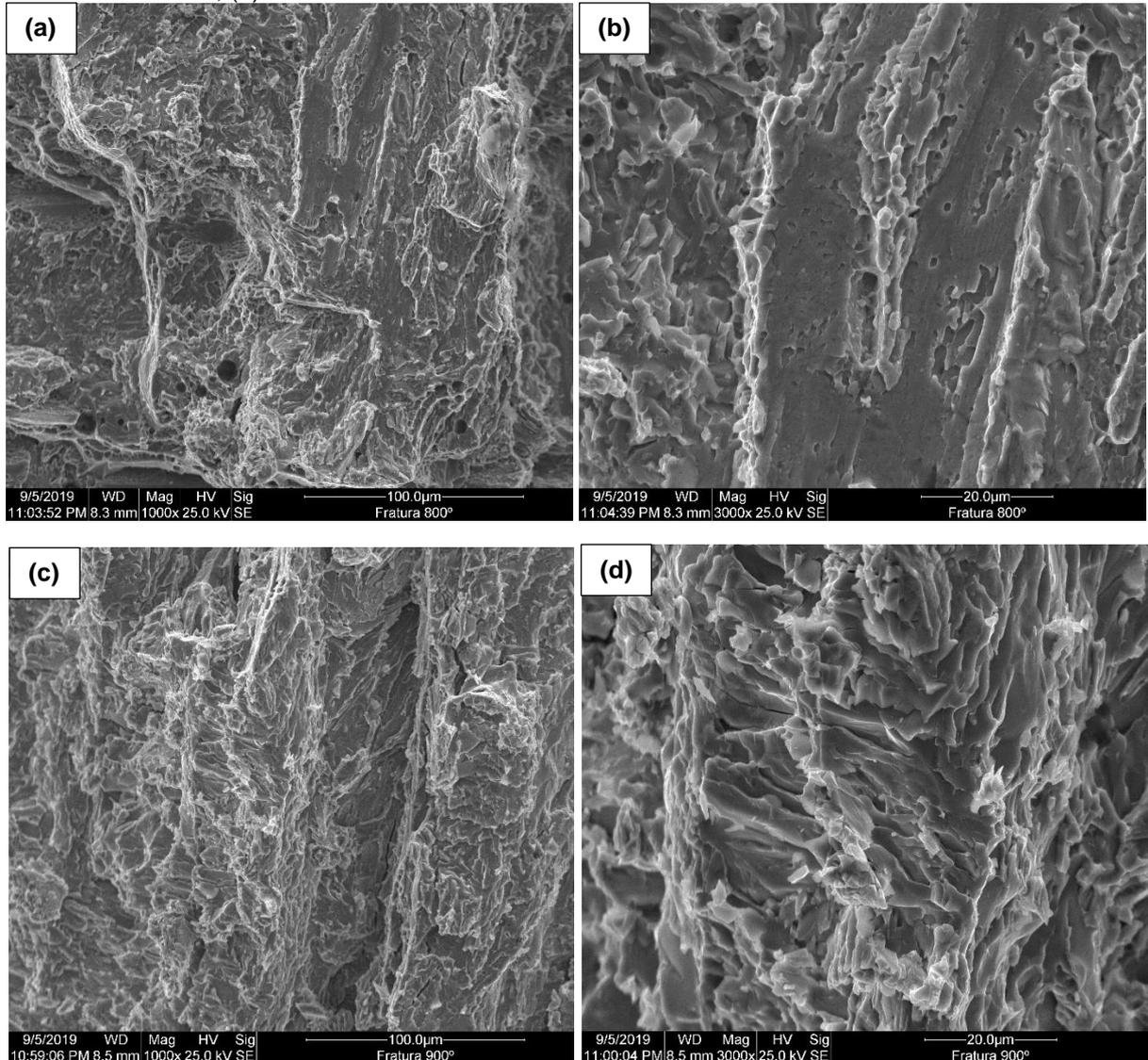
ocorrência de deformação plástica característica de fratura com alta absorção de energia. O corpo de prova envelhecido a 700°C apresenta comportamento semelhante à amostra solubilizada, porém com o alargamento da extremidade menos acentuado e, portanto, menos absorção de energia durante a fratura. Os corpos de prova envelhecidos a 800 e 900°C apresentaram uma fratura mais plana e com pouca deformação plástica que é característica de fraturas com pouca absorção de energia.

Figura 30 – Micrografia da superfície de fratura obtidas no MEV para os corpos de prova (a) solubilizado com aumento de 1000x, (b) solubilizado aumento de 3000x, (c) envelhecido a 700°C aumento de 1000x, (d) envelhecido a 700°C aumento de 3000x



Fonte: Autoria própria.

Figura 31 – Micrografia da superfície de fratura obtidas no MEV para os corpos de prova (a) envelhecido a 800°C com aumento de 1000x, (b) envelhecido a 800°C aumento de 3000x, (c) envelhecido a 900°C aumento de 1000x, (d) envelhecido a 900°C aumento de 3000x



Fonte: Autoria própria.

A amostra solubilizada apresentou uma superfície de fratura com presença de alvéolos e microcavidades caracterizando uma fratura dúctil com deformação plástica e alta absorção de energia (91,5 J). Quando não há presença de fases intermetálicas que influenciam negativamente a tenacidade ao impacto, os aços inoxidáveis superduplex, por apresentarem alta fração volumétrica de austenita (fase mais dúctil), absorvem parte da energia necessária para romper o corpo de prova para deformar plasticamente o material, dificultando a propagação de trincas (MARTINS, 2006).

As amostras envelhecidas a 800 e 900°C apresentaram superfície de fratura com facetas de clivagem caracterizando uma fratura frágil, com baixa absorção de energia, devido a precipitação de fase σ na microestrutura que provocou a fragilização

do material. As superfícies de fratura destes corpos de prova tiveram comportamento semelhante, uma vez que os valores de absorção de energia obtidos para essas duas temperaturas de envelhecimento foram próximos (11,5 e 10 J). A amostra envelhecida a 700°C apresentou uma superfície de fratura com algumas regiões com presença de facetas de clivagem e outras regiões com aspecto de fratura dúctil com deformação plástica, isso porque nessa temperatura de envelhecimento uma menor porcentagem de fase σ precipitou na microestrutura do material.

7 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e das análises realizadas, foi possível concluir que:

- Após o tratamento térmico de envelhecimento por 2 horas nas temperaturas de 700, 800 e 900°C ocorreu uma diminuição na fração volumétrica de ferrita quando comparado com a amostra solubilizada a 1100°C. A partir das imagens obtidas no MEV e do espectro obtido por EDS, verificou que a diminuição da fração volumétrica de ferrita na microestrutura era decorrente da precipitação da fase σ . Para a amostra solubilizada, a porcentagem de ferrita encontrada foi de 52,8%. Para as amostras envelhecidas a 700 e 800°C essa porcentagem caiu para 49,3% e 44,5%, respectivamente. A menor fração volumétrica de ferrita foi encontrada na temperatura de 900°C (40,9%), portanto, a precipitação da fase σ foi máxima para a temperatura de 900°C.
- O aumento da quantidade de fase σ na microestrutura acarretou o aumento da dureza do aço inoxidável superduplex. O máximo valor de dureza obtido foi na amostra envelhecida a 900°C (398,5 HV), comprovando que a fase σ por ser um intermetálico de dureza superior à ferrita e à austenita, aumenta a dureza do material como um todo.
- A energia absorvida no ensaio de impacto diminuiu com o aumento da fração volumétrica de fase σ na microestrutura. A amostra solubilizada absorveu 91,5 J de energia durante a fratura, já as amostras envelhecidas a 800 e 900°C apresentaram menor absorção de energia (11,5 e 10 J, respectivamente). Esse fato comprova que a precipitação de fase σ causa fragilização do material.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- Análise da influência da fase σ no aço inoxidável superduplex na resistência a fadiga e na resistência a corrosão por pite.
- Avaliação da influência do tempo de envelhecimento na precipitação da fase σ .
- Verificação da precipitação de outras fases na microestrutura do aço inoxidável superduplex grau 6 (fase Chi, carbonetos, entre outras) após tratamento térmico de envelhecimento.
- Análise da ciclagem de tratamento térmico de solubilização para recuperação da tenacidade do material já submetido a precipitação da fase σ .

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM – A995/A995M: Standard Specification for castings, austenitic-ferritic (duplex) stainless steel, for pressure-containing parts, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM – E23: Standard test methods for notched bar impact testing of metallic materials, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM – E92 – 82: Standard test method for Vickers hardness of metallic materials, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM – E582: Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count, 2011.

CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma Introdução**, 8ª. ed., Ltcgen, 2012.

CASTELETTI, Luiz Carlos; MARTINS, Marcelo. Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A superduplex stainless steel microstructure. **Materials Characterization**. v. 55, n. 3, p. 225-233, set. 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580305001427>>. Acesso em: 10 abr. 2018.

CEYLAN, M., et al. Investigation of the casting microstructure of Fe-base, Cr-Ni-Mo duplex alloy. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 69, n. 1-3, p. 238-245, set. 1997. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013697000253>>. Acesso em: 30 abr. 2018.

CHAIL, Guocai; KANGAS, Pasi. Super and hyper duplex stainless steels: structures, properties and applications. **Procedia Structural Integrity**. v. 2, p. 1755-1762, jun. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2452321616302323>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

CHARLES, Jaques. Duplex families and applications: a review. Part 1: From duplex pioneers up to 1991. **Stainless Steel World**. p. 1-5, ago. 2015. Disponível em: <<http://www.stainless-steel->

world.net/pdf/Duplex_families_and_applications_A_review_Part_1.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2018.

CHARLES, Jaques. Duplex families and applications: a review. Part 2: From 1991 to nowadays. **Stainless Steel World**. p. 67-70, set. 2015. Disponível em: <http://www.stainless-steel-world.net/pdf/Duplex_families_and_applications_Part_2.pdf>. Acesso em: 20 abr. 2018.

CHEN, T. H.; YANG, J. R. Effects of solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering**. v. 311, n. 1-2, p. 28-41, jul. 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092150930100911X>>. Acesso em: 30 abr. 2018.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e Ferros Fundidos**, 6^a. ed., Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1990.

COLPAERT, H., **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**, 3^a. ed. São Paulo, Edgard Blucher, 2008.

COSTA e SILVA, Andre Luiz V.; MEI, Paulo R. **Aços e Ligas Especiais**, 3^a. ed. São Paulo, Blucher, 2010.

GUNN, Robert N. **Duplex Stainless Steels: Microstructure, properties and applications**. 1 ed. Inglaterra: Abington Publishing, 1997.

HIGA, Silvia M. **Avaliação da resistência a corrosão e das propriedades mecânicas da junta soldada de aço inoxidável duplex**. 2015, p. 14-22. 131 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de ciências exatas e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/7273/TeseSMH.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>. Acesso em: 5 mar. 2018.

INTERNACIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION – IMO. **Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel**. 2 ed, 2009. Disponível em: <http://www.steeltank.com/Portals/0/Pressure%20Vessels/SSWseminarOct2012/Duplex_Stainless_Steel_2d_Edition.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2018.

LI, J.; WU, T.; RQUIER Y., σ phase precipitation and its effect on the mechanical properties of a super duplex stainless steel. **Material Science and Engineering**. v.

174, n. 2, p. 149-156, fev. 1994. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921509394910839>>. Acesso em: 3 mai. 2018.

LLORCA-ISERN, N. et al. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. **Materials Characterization**. v. 122, p. 20-29, fev. 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1044580315300747>>. Acesso em: 2 mai. 2018.

MAGNABOSCO, R.; MAGALHÃES, M. Formação da fase sigma após rápido envelhecimento entre 700°C e 900°C do aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF2205). **59º Congresso Internacional Anual da ABM**, São Paulo, jul. 19 a 22 de 2004. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/285329289_Formacao_de_fase_sigma_apos_rapido_envelhecimento_entre_700_C_e_900_C_do_aco_inoxidavel_duplex_UN_S_S31803_SAF_2205>. Acesso em: 3 mai. 2018.

MAGNABOSCO, R.; SANTOS, D. Formação de fases intermetálicas em envelhecimentos rápidos entre 850 e 950°C em aço inoxidável superduplex. **66º Congresso Internacional Anual da ABM**, São Paulo, jul. 18 a 22 de 2011. Disponível em <https://www.researchgate.net/profile/Daniella_Caluscio_Dos_Santos/publication/289534336_FORMACAO_DE_FASES_INTERMETALICAS_EM_ENVELHECIMENTOS_RAPIDOS_ENTRE_850_E_950C_EM_ACO_INOXIDAVEL_SUPERDUPLEX/links/568fab8808aead3f42f46796/FORMACAO-DE-FASES-INTERMETALICAS-EM-ENVELHECIMENTOS-RAPIDOS-ENTRE-850-E-950C-EM-ACO-INOXIDAVEL-SUPERDUPLEX.pdf>. Acesso em: 17 jul. 2019.

MARTINS, Marcelo. **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência a corrosão do aço inoxidável superduplex ASTM A890/ A890M Grau 6A**. 2006. 259 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-25102007-152307/pt-br.php>>. Acesso em: 22 mar. 2018.

SIEURIN, H.; SANDSTROM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering**. v. 444, n.1-2, p. 271-276, jan. 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509306019587>>. Acesso em: 30 abr. 2018.

SILVA, A.; RODRIGUES, C.; ANCELOTTI, A.; CORREA, E. Effect of solubilization temperature on the sigma phase precipitation of a superduplex stainless steel. **Materials Science Forum**. set. 2014. Disponível em: <

https://www.researchgate.net/publication/272045920_Effect_of_Solubilization_Temperature_on_the_Sigma_Phase_Precipitation_of_a_Superduplex_Stainless_Steel>. Acesso em: 28 abr. 2018.

STRADOMSKI, D.; DYJA, Z. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel. **Materials Science Technology**. p 4-5, 2004. Disponível em: <<http://www.imeko.ing.unibo.it/yseem/Abstract/57%20Dyja.pdf>>. Acesso em: 5 mai. 2018.

TOPOLSKA, S.; LABANOWSKI, J. Effect of microstructure on impact toughness of duplex and superduplex stainless steels. **Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering**. v. 36, n.2, p. 142-149, out. 2009. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Jerzy_Labanowski/publication/44385728_Effect_of_microstructure_on_impact_toughness_of_duplex_and_superduplex_stainless_steels/links/562f761608ae0077ccc9a4c5/Effect-of-microstructure-on-impact-toughness-of-duplex-and-superduplex-stainless-steels.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2018.

VILALOBOS, D.; ALBITER, A.; MALDONADO, C. Microestructural changes in SAF2507 superduplex stainless steel produced by thermal cycle. **Revista Matéria**. v. 14, n. 3, p.1061-1069, 2009. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/sarra/artigos/artigo11085/>>. Acesso em: 5 mai. 2018.