

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**EFEITO DO TEMPO E TEMPERATURA DE  
ENVELHECIMENTO NA MICROESTRUTURA DO AÇO  
INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32760-F55**

**JOÃO FELIPE ARTIMONTE**

**SÃO CARLOS - SP**  
**2024**

**EFEITO DO TEMPO E TEMPERATURA DE  
ENVELHECIMENTO NA MICROESTRUTURA DO AÇO  
INOXIDÁVEL SUPER DUPLEX UNS S32760-F55**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Francisco Gil Coury

Co-orientador: Luiz H. M. Antunes

São Carlos - SP

2024



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

**NOME:** João Felipe Artimonte

**RA:** 744394

**TÍTULO:** Efeito do tempo e temperatura de envelhecimento na microestrutura do aço inoxidável super duplex UNS S32760-F55

**ORIENTADOR(A):** Prof. Dr. Francisco Gil Coury

**CO-ORIENTADOR(A):** Dr. Luiz Henrique Martinez Antunes

**DATA/HORÁRIO:** 30/01/2024, 10h

### BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Francisco Gil Coury	9.5	9.5
Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer	9.5	9.5
<b>Média</b>	9.5	9.5

### BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Francisco Gil Coury

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** FRANCISCO GIL COURY  
Data: 30/01/2024 14:41:18-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Eric Marchezini Mazzer

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** ERIC MARCHEZINI MAZZER  
Data: 30/01/2024 14:57:48-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

**DEDICATÓRIA**

Aos meus pais, Roberto B. Artimonte e Luciana Muniz Artimonte.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Roberto e Luciana, que forneceram uma base sólida para que eu enfrentasse os desafios da vida e sempre priorizaram os meus estudos acima de qualquer outra coisa, tornando esta realização possível.

Ao meu orientador deste trabalho, Francisco Gil Coury, e todos os demais professores da Universidade Federal de São Carlos que fizeram parte da construção do meu saber acadêmico e me orientaram ao longo dessa jornada, incluindo minha orientadora de Iniciação Científica da USP São Carlos, Maria Inês Basso Bernardi.

Aos meus estimados gestores durante minha trajetória na Villares Metals SA, Vinicius Cardoso Ottani, Cícero Gustavo Sinézio, Luiz Roberto Moraes Junior e Bruno Leonardo Brunello, que sempre me incentivaram a continuar estudando e permitiram a construção deste trabalho, mesmo que ocupasse parte da minha jornada de trabalho.

A todo time de Pesquisa & Desenvolvimento da Villares Metals que, direta ou indiretamente, contribuíram para a construção deste trabalho, em especial Luiz Henrique Martinez Antunes por todo seu apoio e orientações prestadas durante estes 4 meses, Vinicius Freire Elias pela sua alta prestatividade nas análises via microsonda e Alexandre Bellegard Farina, por permitir a realização deste trabalho. Ao time do Laboratório Metalográfico por todo apoio, em especial ao Vitor Deghaid Pereira.

Aos meus grandes amigos Pedro Petrini Moya, Matheus Miler, Kayque dos Santos Rodrigues, Matheus Foloni Leite e todos os demais que fazem parte do grupo intitulado de 'Os Caubóis', pela grande amizade construída ao longo dos anos de faculdade. E aos amigos que fiz em Sumaré, João Paparelli, Juan Victor, Beatriz, Danilo, João Costa, Fernando e Gabriel.

## RESUMO

Aços Inoxidáveis Super Duplex, ou Super Duplex Stainless Steels (SDSS), são amplamente aplicados em ambientes com condições agressivas nas indústrias de óleo e gás, petroquímica, papel e celulose e outras devido a sua alta resistência mecânica, tenacidade e propriedades de resistência a corrosão. O desenvolvimento de aços inoxidáveis duplex resultou em composições químicas complexas para obtenção das estruturas e propriedades desejadas, e com isso, fases intermetálicas indesejáveis podem se precipitar devido a grande quantidade de elementos de liga desses aços quando expostos a altas temperaturas durante processos de soldagem, forjamento, trabalho a quente e envelhecimento. O objetivo deste estudo é investigar a precipitação de fases intermetálicas no aço inoxidável super duplex UNS S32760-F55. Amostras foram envelhecidas isotermicamente em diferentes temperaturas entre 500 e 900°C por diferentes tempos entre 10 e 6000 minutos, seguidos de resfriamento rápido em água. Os resultados mostraram que a taxa de precipitação das fases sigma e chi aumentam à medida que se aumenta a temperatura, de modo que essas fases se precipitem para tempos cada vez menores a medida que a temperatura foi elevada de 500 para 900°C. Outras fases, como nitretos, se precipitaram a temperaturas menores. Nitretos nos contornos de grão ferríticos foram observados após envelhecimento a 500°C durante 30 minutos, e não foi observado fase sigma para o aço envelhecido a 500°C.

**Palavras-chave:** Aços Inoxidáveis Duplex. Microestrutura. Envelhecimento. Fases intermetálicas. Fase sigma. Fase chi. UNS S32760-F55.

## ABSTRACT

Super Duplex Stainless Steels (SDSS) are widely employed in environments with aggressive conditions in oil and gas, petrochemical, paper and pulp and other industries due to their high strength, toughness, and corrosion resistance properties. The development of duplex stainless steels (DSS) has resulted in complex steels compositions to achieve the requirements of microstructure and properties, because of it, undesirable intermetallic phases can precipitate due to the high amount of alloying elements in these steels when exposed to high temperatures during welding, forging, hot working and aging. The aim of this study is to investigate the precipitation of intermetallic phases in the SDSS UNS S32760-F55. Samples were isothermally aged at different temperatures between 500 and 900°C for 10-6000 minutes, followed by water quenching. The results showed that sigma and chi phases precipitation rate increases with the increase in temperature, so that these phases precipitates at shorter times as the temperature increases from 500 to 900°C. Other phases, as chromium nitrides, precipitates at lower temperatures. Chromium nitrides at ferrite/ferrite interfaces was observed at 500°C after 30 minutes exposure, and no sigma phase was observed in the steel at the 500°C aging.

**Keywords:** Duplex Stainless Steels. Microstructure. Aging. Intermetallic phases. Sigma phase. Chi phase. UNS S32760-F55.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Efeito dos elementos de liga na curva de polarização anódica. Fonte: GUNN, 1997. ....	17
Figura 2: Efeito dos elementos de liga na formação de precipitados. Fonte: GUNN, 1997. ....	17
Figura 3: Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex laminado a quente. Fonte: adaptado de (GUNN, 1997). ....	21
Figura 4: Microestrutura de um aço SAF 2507 envelhecido por 10 minutos à 850°C, mostrando fase sigma nos contornos ferrita/ferrita e austenita/ferrita. Fonte: NILSSON, 1992. ....	23
Figura 5: Imagem via MEV com elétrons retroespalhados de um aço SAF 2507 envelhecido por 10 minutos a 850°C. Partículas brilhantes são fase $\chi$ , fase $\sigma$ aparece acinzentada. Fonte: NILSSON, 1992. ....	24
Figura 6: SAF 2507 envelhecido por 72h a 700°C, mostrando a decomposição da ferrita na estrutura eutetóide de fase $\sigma$ e austenita secundária. Fonte: NILSSON, 1992. ....	25
Figura 7: Micrografia óptica de $\gamma_2$ com morfologia de Widmanstätten em uma região soldada de um aço superduplex. Fonte: GUNN, 1997. ....	26
Figura 8: Seção ternária do diagrama Fe-Cr-Ni. (a) 70% de Ferro. (b) 60% de Ferro. O efeito esquemático do nitrogênio está representado na Figura 8a. Fonte: GUNN, 1997. ....	27
Figura 9: (a) Nitreto $Cr_2N$ intragranular formado em um aço SAF 2507 após envelhecimento por 10 minutos à 850°C; (b) $Cr_2N$ intergranular e austenita secundária formada em aço SAF 2507 após envelhecimento por 10 minutos a 850°C. ....	28
Figura 10: Corrosão da liga 27Cr-5Ni-2Mo-0,5C (DIN 1.4464) após 12h de exposição em ácido nítrico. (KNYAZEVA, 2013). ....	29
Figura 11: Precipitação de fases no aço inoxidável duplex tipo 2205. Fonte: adaptada de (PINEDO, 2008). ....	30
Figura 12: (a) Propriedades mecânicas sob tração no tratamento de solubilização do aço Tipo 2205 – tempo de 1 hora. (b) Variação da resistência à fratura do aço Tipo 2205 no tratamento de solubilização – tempo de 1 hora. Fonte: adaptada de (BADJI, 2008). ....	31
Figura 13: Diagrama de equilíbrio de fases de acordo com a temperatura simulado por CALPHAD para a liga UNS S32760-F55 recebida. Fonte: próprio autor. ....	35

Figura 14: Percentual de ferrita (fração volumétrica) pelo tempo de envelhecimento para amostras envelhecidas entre 500 e 900°C. Fonte: próprio autor. ....	37
Figura 15: Micrografias ópticas da amostra na condição solubilizada à 1120°C por 3 horas. (a) aumento de 200x, (b) aumento de 500x. Fonte: próprio autor. ....	38
Figura 16: Micrografias por elétrons secundários da amostra na condição solubilizada à 1120°C por 3 horas. (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 4000x. Fonte: próprio autor. ....	39
Figura 17: Micrografias ópticas da amostra envelhecida a 500°C. (a) tempo de 30 minutos - 1000x de aumento; (b) tempo de 60 minutos - 500x de aumento. Fonte: próprio autor. ....	40
Figura 18: Micrografia por elétrons secundários da amostra A3 envelhecida a 500°C por 60 minutos com aumento de 3000x. Fonte: próprio autor.....	41
Figura 19: Micrografias da amostra A6 envelhecida à 500°C por 6000 minutos. (a) micrografia óptica com 500x de aumento; (b) micrografia via elétrons retroespalhados com 3000x de aumento. Fonte: próprio autor.....	42
Figura 20: Micrografias ópticas da amostra envelhecida a 600°C com 1600x de aumento. (a) 240 min. de envelhecimento (B4); (b) 600 min. de envelhecimento (B5). Fonte: próprio autor. ....	43
Figura 21: Micrografias da amostra B5 envelhecida à 600°C por 600 minutos com 4000x de aumento. (a) elétrons secundários; (b) elétrons retroespalhados. Fonte: próprio autor. ....	44
Figura 22: Micrografias por elétrons secundários da amostra B6 envelhecida a 600°C por 6000 minutos. (a) Amostra atacada quimicamente – 3500x; (b) Amostra sem ataque químico – 4000x. Fonte: próprio autor.....	46
Figura 23: Micrografias da amostra C1 envelhecida à 700°C por 10 minutos. (a) micrografia óptica com 1600x de aumento; (b) micrografia via elétrons retroespalhados com 4000x de aumento. Fonte: próprio autor.....	48
Figura 24: Micrografias da amostra C3 envelhecida à 700°C por 60 minutos. (a) micrografia óptica com 1600x de aumento; (b) micrografia via elétrons retroespalhados com 4000x de aumento. Fonte: próprio autor.....	49
Figura 25: Micrografias da amostra C4 envelhecida à 700°C por 240 minutos. (a) micrografia óptica com 1600x de aumento; (b) micrografia via elétrons secundários com 4000x de aumento. Fonte: próprio autor. ....	50

Figura 26: Micrografias ópticas das amostras envelhecidas à 900°C com 1600x de magnificação. (a) tempo de 10 minutos (D1); (b) tempo de 30 minutos (D2). Fonte: próprio autor. ....	52
Figura 27: Micrografias por elétrons retroespalhados da amostra D1 envelhecida à 900°C por 10 minutos. (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 4000x. Fonte: próprio autor. ...	53
Figura 28: Micrografias da amostra D2 envelhecida à 900°C por 30 minutos com 4000x de aumento. (a) elétrons secundários; (b) elétrons retroespalhados. Fonte: próprio autor. ....	54
Figura 29: Micrografia por elétrons retroespalhados da amostra D2 envelhecida à 900°C por 30 minutos com 4000x de aumento. Fonte: próprio autor. ....	55

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: composição básica e propriedades mecânicas de 3 tipos de aços inoxidáveis (Fonte: adaptado de KNYAZEVA, 2013).....	21
Tabela 2: Fases observadas em aços inoxidáveis duplex (Fonte: Adaptado de NILSSON, 1992).....	22
Tabela 3: Composição química do material recebido comparado aos teores previstos pela Norma ASTM A182, em % mássica. Fonte: próprio autor. ....	32
Tabela 4: Ciclos de envelhecimento aplicados às amostras do aço N4501. Fonte: próprio autor. ....	33
Tabela 5: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra Solubilizada (Figura 16b). Fonte: próprio autor. ....	39
Tabela 6: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra A3 (Figura 18). Fonte: próprio autor. ....	41
Tabela 7: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra B5 (Figura 21b). Fonte: próprio autor. ....	44
Tabela 8: Comparação de composição química (% em peso) de fase sigma e fase chi com o ponto 1 da amostra B5. Fonte: MICHALSKA, 2006. ESCRIBA, 2009. ....	45
Tabela 9: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra B6 (Figura 22). Fonte: próprio autor. ....	46
Tabela 10: Comparação de composição química (% em peso) de fase sigma e fase chi com os pontos analisados da amostra B6. Fonte: MICHALSKA, 2006. ESCRIBA, 2009. ....	47
Tabela 11: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra C3 (Figura 24b). Fonte: próprio autor. ....	49
Tabela 12: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra C4 (Figura 25b). Fonte: próprio autor. ....	51
Tabela 13: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra D1 (Figura 27b). Fonte: próprio autor. ....	53
Tabela 14: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra D2 (Figura 28b). Fonte: próprio autor. ....	54

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	12
1.1	OBJETIVOS GERAIS	13
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	14
2.1	DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPER DUPLEX	14
2.2	INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA	16
2.2.1	Cromo	17
2.2.2	Molibdênio	18
2.2.3	Níquel	18
2.2.4	Nitrogênio	19
2.2.5	Carbono, Enxofre e Fósforo	19
2.2.6	Outros elementos (Mn, W, Si e Cu)	19
2.3	MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES	20
2.3.1	Características e morfologia dos precipitados	21
2.3.1.1	Fase sigma ( $\sigma$ )	22
2.3.1.2	Fase chi ( $\chi$ )	24
2.3.1.3	Austenita secundária ( $\gamma_2$ )	25
2.3.1.4	Nitretos $\text{Cr}_2\text{N}$ e $\text{CrN}$	26
2.3.1.5	Carbonetos de cromo	28
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	32
3.1	MATERIAIS	32
3.2	MÉTODOS	32
3.2.1	Tratamentos térmicos	32
3.2.2	Cálculo Termodinâmico	33
3.2.3	Caracterização microestrutural via Microscopia Óptica	34

<b>3.2.4 Caracterização via Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	34
<b>3.2.5 Fração Volumétrica de ferrita</b> .....	34
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	35
4.1 DIAGRAMA DE FASES (CÁLCULOS TERMODINÂMICOS).....	35
4.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA FRAÇÃO DE FERRITA .....	36
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL RECEBIDO.....	38
4.4 PRECIPITAÇÃO DE FASES A 500°C (CICLO A) .....	40
4.5 PRECIPITAÇÃO DE FASES A 600°C (CICLO B) .....	43
4.6 PRECIPITAÇÃO DE FASES A 700°C (CICLO C) .....	48
4.7 PRECIPITAÇÃO DE FASES A 900°C (CICLO D) .....	51
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	56
5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	57
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	58

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis foram desenvolvidos acidentalmente durante as primeiras décadas do século XX no Reino Unido e Alemanha (PADILHA, 2002). Desenvolvimentos posteriores culminaram na primeira publicação sobre as estruturas duplex feita por Bain e Griffith em 1927, que continuou a ser largamente estudada por pesquisadores e empresas até que, em meados de 1980, estruturas duplex com mais elementos de liga foram desenvolvidas e chamadas de Aços Inoxidáveis Super Duplex, ou Super Duplex Stainless Steels, em inglês (SDSS) (GUNN, 1997).

As estruturas duplex são definidas como uma família de aços que contém duas fases com frações aproximadamente iguais em sua estrutura, no caso dos inoxidáveis duplex, ferrita e austenita. Esse termo é reservado para estruturas onde as duas fases coexistem em frações significativas e não para os casos em que uma das fases constituintes aparece na forma de pequenos precipitados (NILSSON, 1992).

As estruturas duplex combinam satisfatoriamente as propriedades dos aços inoxidáveis puramente ferríticos e puramente austeníticos, de forma que estes aços apresentam excelentes propriedades mecânicas e de resistência a corrosão no intervalo de 50 a 250°C (NILSSON, 1992), e geralmente são empregados em aplicações que requerem boa combinação dessas propriedades, como em indústrias petroquímicas e de gás, metalúrgicas, plantas de dessalinização e em plataformas de extração de petróleo (KOSHNAW, 2021).

Os Aços Inoxidáveis Super Duplex, ou Super Duplex Stainless Steels (abreviado como SDSS), são evoluções no desenvolvimento a partir de aços inoxidáveis duplex, que receberam maior quantidade de elementos de liga para cumprirem demandas mais exigentes de corrosão por pite e corrosão sob tensão, apresentando uma resistência equivalente ao pite (Pitting Resistance Equivalent Number – PREN, calculado como  $PREN = \%Cr + 3,3*\%Mo + 16*\%N$ ) maior que 40.

Entretanto, quanto expostos a temperaturas elevadas durante processos industriais, como durante o resfriamento dos lingotes após a etapa de fusão, fases indesejáveis podem se formar na estrutura desses aços, sendo alguns exemplos as fases sigma, chi, nitretos e carbonetos, que impactam de forma expressivamente negativa as suas propriedades de resistência a corrosão e tenacidade e influenciam o comportamento da liga quando submetida ao processo de laminação a quente. Por este motivo, entender o comportamento de precipitação das fases intermetálicas dos aços inoxidáveis é de suma

importância para escolher adequadamente os processos aos quais estes materiais serão submetidos visando atingir melhores resultados industriais.

Entender o comportamento de precipitação de fases intermetálicas de aços inoxidáveis duplex e super duplex também é importante para a correta escolha dos tratamentos térmicos, processos de forjamento ou envelhecimento para obtenção da melhor combinação de estrutura e propriedades.

## 1.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar as fases intermetálicas precipitadas no aço inoxidável super duplex UNS S32760, durante envelhecimento no intervalo de temperaturas de 500 a 900°C com diferentes tempos de exposição, visando entender corretamente o comportamento desta liga neste regime de temperatura para aplicações industriais.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar o efeito da temperatura e do tempo de envelhecimento:

- na precipitação da fase sigma.
- na precipitação da fase chi.
- na precipitação de nitretos e carbonetos.
- na distribuição das fases ferrita e austenita.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX E SUPER DUPLEX

Os aços inoxidáveis foram desenvolvidos acidentalmente durante as primeiras décadas do século XX no Reino Unido e Alemanha (PADILHA, 2002). Os primeiros aços eram martensíticos e ferríticos, mas rapidamente os aços Fe-Cr-Ni austeníticos se tornaram o maior grupo (GUNN, 1997). A microestrutura tem efeito dominante sobre as propriedades de aços, e por este motivo, os aços inoxidáveis são classificados baseado em sua microestrutura a temperatura ambiente. Os aços inoxidáveis são classificados em 5 categorias, sendo elas: Aços inoxidáveis martensíticos, ferríticos, austeníticos, endurecidos por precipitação, e a categoria de maior interesse para este estudo, os aços com estrutura ferrítica-austenítica (duplex) (COSTA E SILVA, 2006).

Os aços duplex são definidos como aços cuja estrutura é composta por duas fases que aparecem em quantidades significativas, sendo elas a ferrita e a austenita. A austenita aparece em teores de 30 a 70% (GUNN, 1997). A primeira referência a estes aços apareceu em 1927, quando Bain e Griffith publicaram sobre essa estrutura, sendo que logo após, diversas fundições exploraram esse novo tipo de liga. Os primeiros produtos datam de 1929, quando a companhia Avesta Jernverk produziu uma liga chamada 453E com composição aproximada de 25%Cr-5%Ni, e nos próximos anos uma liga modificada baseada na 453E foi produzida com 1% de molibdênio. Os desenvolvimentos continuaram ao longo da década de 30, principalmente pelo grande interesse em torno das melhores propriedades de corrosão intergranular e resistência em relação aos aços inox austeníticos, de forma que ao final da década de 40 havia uma nova categoria de aços estabelecida, com patentes simultâneas na França, Suécia e Estados Unidos (GUNN, 1997).

Desenvolvimentos futuros foram feitos devido a situações mercadológicas, como a Guerra da Coreia que ocorreu no começo dos anos 50 (1950-1953) e afetou a quantidade de níquel disponível no mercado, estimulando o desenvolvimento de ligas duplex com baixo teor de níquel. Se tornou evidente que a estrutura ferrita-austenita apresentava melhor desempenho em resistência à corrosão em ambientes com cloretos, e isso foi uma das vantagens mais exploradas dos aços duplex sobre os aços austeníticos.

Devido ao baixo conhecimento sobre a metalurgia física destes aços na década de 50 e as limitações dos métodos de fabricação de aços, não era possível fornecer aços duplex que fossem fáceis de fabricar e manufaturar, promovendo a este grupo de aços a fama de serem sensíveis a trincas e com um mercado bastante específico até a década de 60. Com o imenso avanço das formas de produção de aço experienciada nas décadas de 60 e 70 com a introdução de práticas como o VOD (descarburização por oxigênio a vácuo) e AOD (descarburização por argônio e oxigênio), foi possível produzir aços inoxidáveis com baixos teores de carbono, enxofre e oxigênio, e outras mudanças, como a introdução de nitrogênio a liga, que promove melhoria da resistência a corrosão e da estabilidade em alta temperatura da estrutura duplex. Estas alterações de processo promoveram melhorias significativas na capacidade de trabalho a quente desses aços, tornando possível a produção de placas largas e bobinas (GUNN, 1997).

Desenvolvimentos que ocorreram no começo dos anos 70 consolidaram a importância do nitrogênio para as estruturas duplex. Na época, os limites de composição química previstos por norma eram bastante flexíveis, como por exemplo o teor de N previsto para a liga S31803 (2205), que podia variar entre 0,08 e 0,20%, de forma que ainda se formava muitas zonas afetadas pelo calor (ZAC), com diminuição significativa da resistência a corrosão. Apesar disso, os produtores e consumidores desses aços sabiam que era melhor manter o limite de nitrogênio próximo do máximo permitido. Esse último desenvolvimento marcou a introdução do que o autor GUNN chamou de ‘terceira geração de ligas duplex’.

Os aços super duplex surgiram como um desenvolvimento dos aços duplex, quando, durante a década de 1980, novas ligas foram desenvolvidas com maiores quantidades de elementos de liga para serem utilizadas em ambientes ainda mais exigentes. Esses aços surgiram com composição aproximada de 25% de cromo, 6 a 7% de níquel, 3 a 4% de molibdênio, 0,2 a 0,3% de nitrogênio, e de 0 a 2% de cobre e tungstênio, e apresentavam valor de PREN (número equivalente de resistência ao pite) maior que 40, onde:

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

O valor de PREN é largamente utilizado para estimar e comparar a resistência a corrosão de aços para aplicações de engenharia sem que seja necessário testes demorados e caros (WEI, 2016). O PREN é um método teórico baseado apenas na composição

química, onde são atribuídos fatores aos elementos referente a suas influências na resistência a corrosão, e devido a utilização de tungstênio em alguns aços duplex, um elemento que melhora a resistência ao pite, uma fórmula modificada do PREN foi proposta, conforme Equação 2:

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

Aços inoxidáveis super duplex apresentam valores de PREN maiores que 40, e através do balanço de Ni e Cr, e dos teores de nitrogênio, estes aços apresentam boa estabilidade durante a soldagem e alta resistência mecânica. Entretanto, devido as grandes quantidades de elementos de liga, esse aço é passível de formação de diversas fases intermetálicas que afetam negativamente as propriedades. Entretanto, esses fatores podem ser controlados através de bons controles de processo e práticas de tratamento térmico.

## 2.2 INFLUÊNCIA DOS ELEMENTOS DE LIGA

Os elementos de liga, quando adicionados ao sistema ferro-carbono, promovem diversas alterações ao mesmo, como nos equilíbrios de fases, seja na ferrita, austenita ou ainda em outras fases que podem se formar, e na cinética de formação e precipitação dessas fases. Essas alterações promovem forte impacto nas propriedades que o aço terá em sua condição final, e por este motivo, entender a influência dos elementos de liga nos aços inoxidáveis é de suma importância.

Segundo Pinedo, “a maioria dos tratamentos térmicos utiliza as transformações de decomposição da austenita”, e por este motivo a influência dos elementos de liga é caracterizada pela forma como esses elementos alteram o campo de estabilidade dessa fase (PINEDO, 2021). Em síntese, os elementos de liga que aumentam a estabilidade da austenita para um campo maior de composições e temperaturas são chamados de elementos estabilizadores da austenita, níquel, manganês e nitrogênio são alguns exemplos. Em contrapartida, os elementos que diminuem o campo de estabilidade da austenita, são, portanto, chamados de elementos estabilizadores da ferrita, sendo o cromo e o silício alguns deles.

## 2.2.1 Cromo

O cromo é utilizado em aços, sobretudo, para melhorar a resistência a corrosão através do fenômeno de passivação, caracterizado pela formação de óxidos mistos de cromo, ferro e outros elementos e a dissolução dessa camada no meio corrosivo. Do ponto de vista eletroquímico, isso acontece devido ao aumento do potencial de corrosão e reduzindo a taxa de corrosão geral, conforme mostrado na Figura 1.

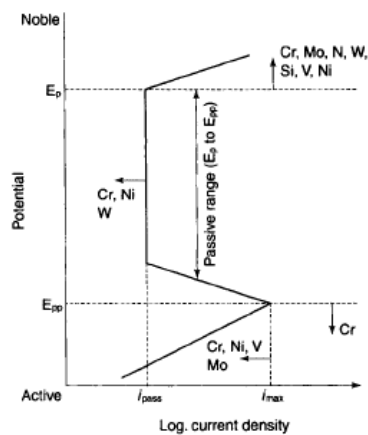


Figura 1: Efeito dos elementos de liga na curva de polarização anódica. Fonte: GUNN, 1997.

Sabe-se que o cromo está associado a precipitação de algumas fases intermetálicas, tendo efeito importante sobre a formação dessas fases, como a fase sigma, conforme mostrado pela Figura 2. Dessa forma, existe um limite onde a adição de cromo deixa de ser benéfica e passa a ser maléfica, devido ao favorecimento da precipitação dessas fases deletérias as propriedades mecânicas e de corrosão do aço.

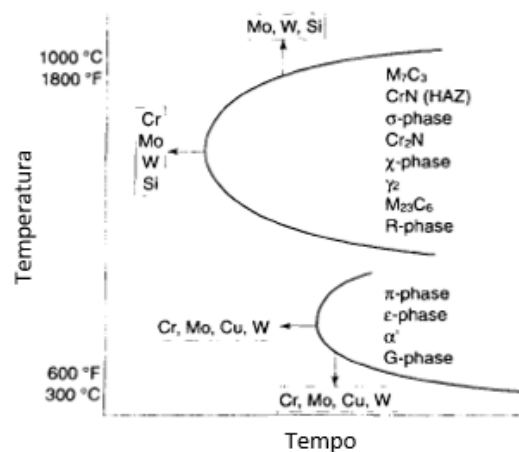


Figura 2: Efeito dos elementos de liga na formação de precipitados. Fonte: GUNN, 1997.

Conforme já mencionado, as propriedades dos aços inoxidáveis duplex e super duplex, assim como demais ligas, são diretamente relacionadas a microestrutura do material. O cromo, conforme já mencionado, é um elemento estabilizador da fase ferrítica, dessa forma, para ligas duplex onde as fases ferrita e austenita coexistem em frações volumétricas aproximadamente iguais, o controle das frações destes elementos é muito importante. Conforme proposto por Schaeffler e DeLong, e largamente utilizado como método para estabelecer relações de fases, os elementos estabilizadores da ferrita podem ser computados num valor de ‘cromo equivalente’, sendo a Equação 3 a versão mais difundida (SCHAEFFLER, 1949; DELONG, 1974):

$$Creq = \%Cr + \%Mo + 0,7 x \%Nb \quad [3]$$

### 2.2.2 Molibdênio

O molibdênio também é um elemento que aumenta a estabilidade da camada passiva, e conforme pode ser visto nas equações do PREN, seu impacto no valor é considerado como 3,3 vezes o teor de cromo. Assim como o cromo, o molibdênio é um elemento estabilizador da ferrita.

### 2.2.3 Níquel

O níquel, ao contrário do cromo e molibdênio, é um elemento que atua como estabilizador da fase austenítica, e assim como os elementos estabilizadores da estrutura CCC são computados em um valor de ‘cromo equivalente’, os elementos estabilizadores da estrutura CFC (austenita) são computados em um valor de níquel equivalente, conforme Equação 4:

$$Nieq = \%Ni + 35 x \%C + 20 x \%N + 0,25 x \%Cu \quad [4]$$

Conforme brevemente mencionado, para que seja possível obter uma estrutura duplex, ou seja, frações volumétricas adequadas de austenita e ferrita, as quantidades de elementos de liga estabilizadores dessas duas fases devem ser balanceadas, dessa forma, embora o níquel também desempenhe papel nas propriedades de corrosão, a sua principal função é no controle do equilíbrio de fases e sua quantidade dependerá, inicialmente, da quantidade de cromo da liga (GUNN, 1997).

#### **2.2.4 Nitrogênio**

O nitrogênio é um forte elemento austenitizante, sendo muito utilizado nas ligas super duplex devido aos seus diversos efeitos nas propriedades do material, como por exemplo o aumento da resistência a corrosão por pite, resistência mecânica e seu efeito no auxílio do balanço adequado de fases austenita-ferrita. O fator utilizado para o valor de PREN varia entre 13 e 30, mas o mais utilizado para ligas duplex é 16, conforme Equação 1 (GUNN, 1997).

Conforme mencionado por diversos autores, o nitrogênio desempenha um papel importante em aços duplex na estabilização da precipitação de fases intermetálicas e pode reduzir o risco de formação de nitretos. Embora pareça contraditório, elevar o teor de nitrogênio reduz o risco de precipitação de nitretos pois promove um aumento da fração de austenita do material (GUNN, 1997).

Conforme demonstrado experimentalmente por Ritoni, um aço inoxidável duplex com composição aproximada de 25% Cr, 5% Ni e 0,18% de N, comparado ao mesmo aço sem adição de nitrogênio à sua composição química, apresentou redução no teor de ferrita de aproximadamente 30% para as condições ‘bruto de fusão’ e recozido, de forma que o nitrogênio auxiliou na obtenção de uma estrutura com aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita (RITONI, 2010).

#### **2.2.5 Carbono, Enxofre e Fósforo**

Os teores de carbono para aços duplex e super duplex geralmente são limitados a 0,02 ou 0,03%, em partes para evitar a precipitação de carbonetos ricos em Cromo, que atuam de forma deletéria nas propriedades dos aços como resistência a corrosão e tenacidade (KNYAZEVA, 2013). Os teores de enxofre e fósforo também são controlados para evitar formação de sulfetos e impactos deletérios do fósforo, e devido aos modernos métodos de fusão e refino, como forno VOD e AOD que geralmente são empregados na produção destes aços, não é difícil obter-se os resultados esperados.

#### **2.2.6 Outros elementos (Mn, W, Si e Cu)**

Outros elementos também são utilizados na produção de aços duplex e super duplex com diversos propósitos. O manganês, por exemplo, melhora as propriedades

mecânicas de ligas duplex, como resistência ao desgaste e aumento de resistência sem perda de ductilidade. Além disso, o Mn promove aumento da solubilidade do nitrogênio, elemento de liga importante para esse tipo de aço, de forma a reduzir os riscos de excesso de gases devido a quantidade de N dissolvido. Apesar disso, Mn em excesso pode prejudicar a resistência a corrosão por pite devido a formação de sulfetos de manganês caso o teor de enxofre não seja controlado.

O tungstênio também é utilizado como elemento de liga e promove o aumento da resistência a corrosão por pite, e por este motivo, está considerado na equação de PREN (Equação 2). Conforme exemplificado na Figura 2, o tungstênio aumenta a formação de intermetálicos no intervalo de 700 a 1000°C.

Silício e cobre são outros elementos utilizados em aços duplex, em geral por promoverem melhora nas propriedades de corrosão. No caso do silício, por ser um elemento que aumenta a formação de fase sigma, é desejável que seu teor não seja superior a 1%. Já no caso do Cobre, a adição está limitada em torno de 2%, visto que quantidades maiores desse elemento reduzem a ductilidade e podem promover endurecimento por precipitação (GUNN, 1997).

### 2.3 MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES

Os aços inoxidáveis duplex apresentam microestruturas que consistem em frações aproximadamente iguais de ferrita (fase cúbica de corpo centrado) e austenita (fase cúbica de face centrada), conforme Figura 3. Esse tipo de microestrutura pode ser vantajosa por combinar propriedades interessantes de aços inoxidáveis ferríticos e inoxidáveis austeníticos, como elevada resistência mecânica, boa tenacidade e resistência a corrosão em diferentes meios, e excelente resistência a corrosão sob tensão à fadiga (COLPAERT, 2007), sendo que seu balanço adequado de fração de fases é feito pelo controle da composição química e do tratamento térmico empregado.

Os aços inoxidáveis duplex, embora tenham uma combinação de duas estruturas, apresentam propriedades mecânicas superiores as dos aços puramente ferríticos ou puramente austeníticos, conforme exibido na comparação da tabela 1. Segundo Knyazeva, as vantagens e desvantagens da estrutura duplex em relação às estruturas ferrítica e austenítica são (KNYAZEVA, 2013):

Vantagens: maior resistência mecânica que aços austeníticos, maior resistência ao impacto que aços ferríticos, maior resistência à corrosão generalizada, intergranular, por pite, corrosão por fresta e sob tensão.

Desvantagens: comportamento complexo de precipitações e transformações de fases, maior tendência a fragilização devido a formação de carbonetos, nitretos e fases intermetálicas impactando nas propriedades de corrosão etc.

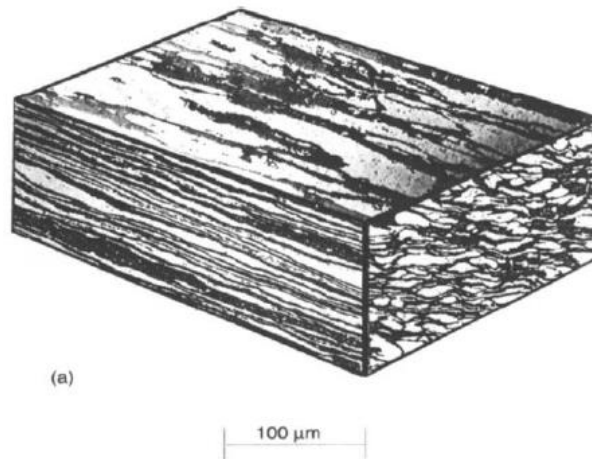


Figura 3: Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex laminado a quente. Fonte: adaptado de (GUNN, 1997).

Tabela 1: composição básica e propriedades mecânicas de 3 tipos de aços inoxidáveis (Fonte: adaptado de KNYAZEVA, 2013).

Estrutura	C	Cr	Ni	Nome	DIN	LE 0,2% (Mpa)	LRT (Mpa)
Ferrítica	<0,1	13-30	<1,0	X8Cr18	1.4015	345	540
Austenítica	<0,1	17-26	7-26	X5CrNi 18-10	1.4301	190	450
Duplex	<0,1/0,4	24-28	4-7	X2CrNiMoN22-5-3	1.4462	450	700

### 2.3.1 Características e morfologia dos precipitados

Devido a grande quantidade de elementos de liga presentes em aços inoxidáveis duplex, uma grande variedade de fases pode se formar além da ferrita ( $\delta$ ) e da austenita ( $\gamma$ ) durante envelhecimento ou tratamento térmico caso os processos de manufatura não sejam adequadamente controlados. Fases como austenita secundária ( $\gamma_2$ ), fase sigma ( $\sigma$ ), nitretos do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$  e  $\text{CrN}$ , carbonetos do tipo  $\text{M}_7\text{C}_3$  e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ , e outras fases como fase

chi ( $\chi$ ), laves, pi ( $\pi$ ) e tau ( $\tau$ ) já foram observadas em aços super duplex, e as tendências de precipitação são altamente impactadas pelos teores dos elementos de liga, variando entre os diferentes tipos de aços duplex (TOPOLSKA, 2009). A tabela 2 fornece uma visão geral dessas fases das quais as principais serão abordadas nas próximas seções.

Tabela 2: Fases observadas em aços inoxidáveis duplex (Fonte: Adaptado de NILSSON, 1992).

<b>Tipo de precipitado</b>	<b>Fórmula química nominal</b>	<b>Intervalo de temperatura em AID, °C</b>
Ferrita ( $\delta$ )	...	...
Austenítica ( $\gamma$ )	...	...
Sigma ( $\sigma$ )	Fe-Cr-Mo	600-1000
Nitreto de Cromo	Cr <sub>2</sub> N	700-900
Nitreto de Cromo	CrN	...
Chi ( $\chi$ )	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub>	700-900
M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	...	950-1050
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	...	600-950

### 2.3.1.1 Fase sigma ( $\sigma$ )

Certamente, a fase mais prejudicial que pode se formar em estruturas duplex é a fase sigma ( $\sigma$ ), uma fase intermetálica rica em cromo e molibdênio geralmente formada quando os aços duplex são expostos a temperaturas no intervalo de 600 a 950°C, com a formação mais rápida ocorrendo entre 700 e 900°C (DEBOLD, 1989). É sabido que a fase sigma pode se formar para uma grande variedade de aços duplex, e essa situação é acentuada para SDSS devido a maior quantidade de cromo e molibdênio desses aços em relação aos duplex convencionais, de forma que o nariz da curva C da fase sigma se desloca para tempos menores na Figura 2. Um exemplo de fase sigma nucleada em contornos de grão  $\delta/\gamma$  é mostrado na Figura 4, que mostra a microestrutura do aço SAF 2507 após envelhecimento isotérmico a 850°C.

Esse intermetálico geralmente se precipita nos contornos de fase austenita/ferrita e crescem para dentro da ferrita adjacente, e por promover regiões que ficam empobrecidas em cromo e molibdênio, geralmente se forma austenita nos arredores da fase sigma. Os elementos estabilizadores da ferrita, como cromo, silício e molibdênio aumentam tanto a taxa de precipitação quanto a fração volumétrica de fase sigma em um largo número de aços duplex, e os elementos estabilizadores de austenita, como níquel e

nitrogênio, também podem acelerar a nucleação e crescimento da fase sigma, entretanto, reduzem a fração volumétrica de equilíbrio (MAEHARA, 1983). Isso ocorre porque o níquel induz a formação de austenita e, portanto, concentra os elementos que promovem a formação de  $\sigma$  na ferrita remanescente. Uma vez que SDSS são ricos nestes elementos, eles são inerentemente mais sensíveis que DSS (sigla para Duplex Stainless Steels, ou Aços Inoxidáveis Duplex) convencionais, e por isso necessitam de resfriamentos mais rápidos (NILSSON, 1992).

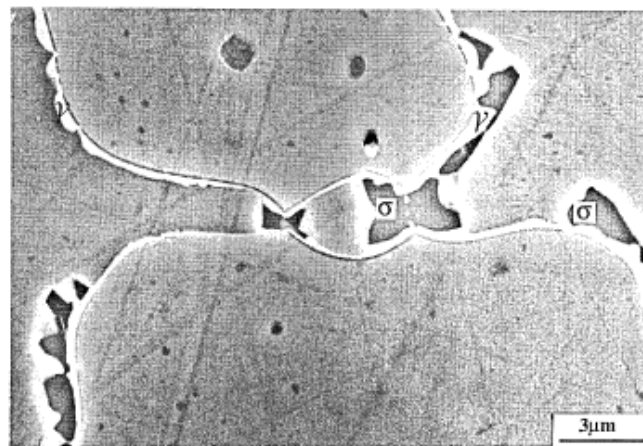


Figura 4: Microestrutura de um aço SAF 2507 envelhecido por 10 minutos à 850°C, mostrando fase sigma nos contornos ferrita/ferrita e austenita/ferrita. Fonte: NILSSON, 1992.

A precipitação de fase sigma geralmente acontece pela decomposição da ferrita, através de uma reação eutetóide, formando fase sigma e austenita secundária com menores teores de cromo e molibdênio, o que tem forte impacto nas propriedades de corrosão dessas ligas (MAEHARA, 1983). Pesquisadores demonstraram que a resistência a corrosão por pite dos aços duplex UNS S31803 reduziu proporcionalmente à fração volumétrica de fase sigma presente no aço (POTGIETER, 1991).

A fase sigma é dura e frágil, e por este motivo, promove a fragilização do aço. A precipitação de 1% de  $\sigma$  causa uma redução de 50% na energia absorvida em um ensaio de impacto, e para 10% de fase sigma a redução na energia de impacto pode chegar a 95% do valor do mesmo aço isento dessa fase (NOSTROM, 1981). Dessa forma, a fase  $\sigma$  impacta diretamente a taxa de propagação de trincas por fadiga no material. Outras propriedades mecânicas são afetadas pela precipitação deste intermetálico, o limite de

escoamento e limite de resistência à tração podem ter leve aumento, entretanto, o alongamento pode cair de 40 para 7% (ATAMERT, 1993).

### 2.3.1.2 Fase chi ( $\chi$ )

Assim como a fase sigma, a fase chi tem sua precipitação acentuada entre 700 e 900°C, embora em quantidades muito menores. Essa fase pode se precipitar em aços austeníticos, ferríticos e duplex e sua precipitação é associada a efeitos negativos nas propriedades mecânicas e de corrosão (ESCRIBA, 2009). Durante exposições longas a temperaturas relativamente baixas, como 700°C, ocorre o enriquecimento da ferrita com elementos formadores de fases intermetálicas, favorecendo a precipitação dessa fase. A fase chi geralmente se forma na interface ferrita/austenita e cresce para dentro da ferrita (GUNN, 1997).

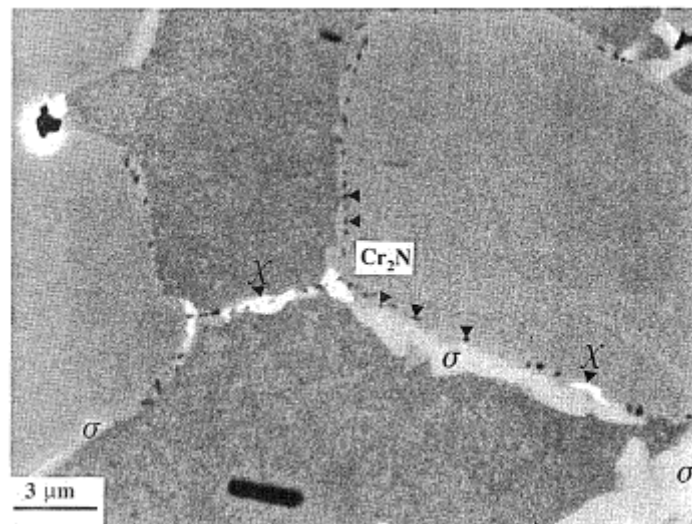


Figura 5: Imagem via MEV com elétrons retroespalhados de um aço SAF 2507 envelhecido por 10 minutos a 850°C. Partículas brilhantes são fase  $\chi$ , fase  $\sigma$  aparece acinzentada. Fonte: NILSSON, 1992.

Essa fase é menos importante que fase sigma devido a sua menor fração volumétrica, mas seus efeitos são significativos. É possível caracterizar fase chi de forma bastante útil através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com elétrons retroespalhados. Isso acontece pois, devido ao maior teor de Molibdênio da fase chi, que é um elemento com número atômico maior, a fase  $\chi$  aparece com maior contraste que a fase sigma, conforme pode ser claramente observado pela Figura 5 (NILSSON, 1992).

### 2.3.1.3 Austenita secundária ( $\gamma_2$ )

Geralmente, os DSS são resfriados rapidamente após tratamento térmico de solubilização para evitar a precipitação das diversas fases que podem se manifestar nessas ligas. Durante o resfriamento a partir do campo ferrítico, parte dessa estrutura se transforma em austenita primária ( $\gamma_1$ ), e dependendo das taxas de resfriamento empregado, a formação de  $\gamma_1$  pode ser prejudicada resultando em uma microestrutura metaestável com altos teores de ferrita. Dessa forma, durante o aquecimento posterior para tratamento térmico ou etapas de conformação, a austenita secundária pode se formar a partir da ferrita (LONDOÑO, 2001). Na literatura sobre aços inoxidáveis duplex, foi reportado que a decomposição de austenita para ferrita pode ocorrer em um grande intervalo de temperaturas e através de diferentes formas de precipitação, sendo elas:

- i. reação eutetóide:  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$
- ii. na forma de precipitados de Widmannstätten
- iii. via processo de cisalhamento martensítico

A reação eutetóide geralmente é facilitada nos contornos de grão  $\delta/\gamma$  e frequentemente resulta em uma estrutura típica de  $\sigma$  e  $\gamma_2$  nos antigos grãos de ferrita, conforme Figura 6. Essa reação ocorre comumente no intervalo de temperaturas de 700 a 900°C, e como a austenita secundária absorve níquel e rejeita cromo e molibdênio, acaba por estimular que precipitados ricos nesses elementos se formem, como o precipitado  $\sigma$ . Pelos mesmos motivos, a austenita secundária formada nos contornos  $\delta/\gamma$  apresentará deficiência em cromo, em particular se houver co-precipitação de nitretos de cromo do tipo  $\text{Cr}_2\text{N}$ , e isso explica por que a corrosão por pite é um problema, mesmo em casos onde a fração de fase sigma seja desprezível (NILSSON, 1992).

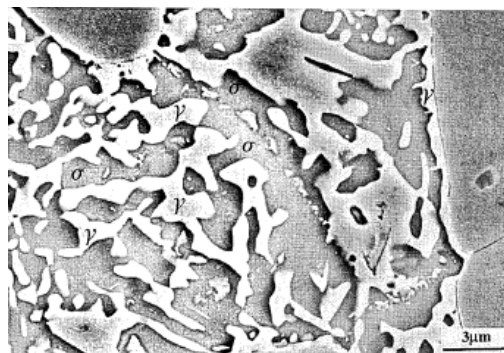


Figura 6: SAF 2507 envelhecido por 72h a 700°C, mostrando a decomposição da ferrita na estrutura eutetóide de fase  $\sigma$  e austenita secundária. Fonte: NILSSON, 1992.

De forma experimental, os pesquisadores Southwick e Honeycombe descobriram que a ferrita se transformou em  $\gamma$  através de um mecanismo similar ao mecanismo de transformação martensítica em temperaturas abaixo de 650°C. Essa austenita precipitou isotermicamente e não demonstrou diferença em sua composição com a ferrita dos arredores, o que sugere que essa transformação aconteceu através de uma reação sem difusão em respeito a elementos substitucionais, com características similares a transformação martensítica (SOUTHWICK, 1980).

Em temperaturas entre 650 e 800°C, onde a difusão é mais rápida se comparado ao caso anterior, pode precipitar uma austenita com formato de Widmanstätten (Figura 7). Neste intervalo de temperatura,  $\gamma_2$  obedece a relação Kurdjumov-Sachs, e apresentou um teor de níquel significativamente maior em relação a ferrita dos arredores, indicando que a transformação tenha envolvido difusão. Embora a fase  $\gamma_2$  esteja enriquecida em algum grau com nitrogênio comparado à matriz ferrítica, os teores de Cr e N na fase  $\gamma_2$  são substancialmente menores do que aquele da austenita primária.

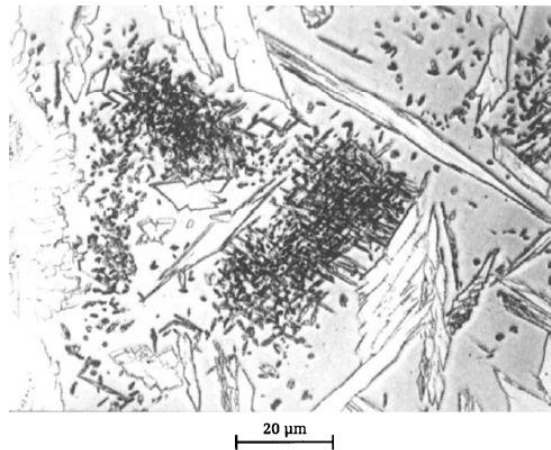


Figura 7: Micrografia óptica de  $\gamma_2$  com morfologia de Widmanstätten em uma região soldada de um aço superduplex. Fonte: GUNN, 1997.

#### 2.3.1.4 Nitretos $\text{Cr}_2\text{N}$ e $\text{CrN}$

Com a utilização de nitrogênio como elemento de liga em aços duplex para estabilizar a austenita e melhorar as propriedades de resistência mecânica e a corrosão por pite, o entendimento da precipitação de  $\text{Cr}_2\text{N}$  se tornou muito importante. O intervalo de precipitação dos nitretos foi reportado como sendo entre 550°C e 1000°C (KNYAZEVA, 2013). A fase hexagonal  $\text{Cr}_2\text{N}$  é o tipo de nitreto mais dominante,

entretanto, CrN cúbico também foi observado por Hertzman et. al. na região termicamente afetada de soldas em aço SAF 2205 (HERTZMAN, 1983).

A solubilidade do nitrogênio é maior na austenita do que na ferrita, todavia, para temperaturas elevadas acima de 1040°C, região onde geralmente os tratamentos de solubilização para estes aços são realizados, a fração volumétrica de ferrita aumenta para alguns aços duplex, de forma que logo abaixo da linha solvus uma estrutura completamente ferrítica pode se formar (Figura 8). Essa maior temperatura promove o aumento da solubilidade de N na ferrita, de forma que durante o resfriamento a solubilidade diminui e a ferrita fica supersaturada de nitrogênio, levando a precipitação intragranular de nitretos do tipo Cr<sub>2</sub>N no formato de agulhas (Figura 9a). De uma forma similar, é mais provável a formação de Cr<sub>2</sub>N após tratamentos térmicos em temperaturas elevadas, e se forma rapidamente, mesmo quando submetido a resfriamento rápido a partir destas temperaturas (NILSSON, 1992).

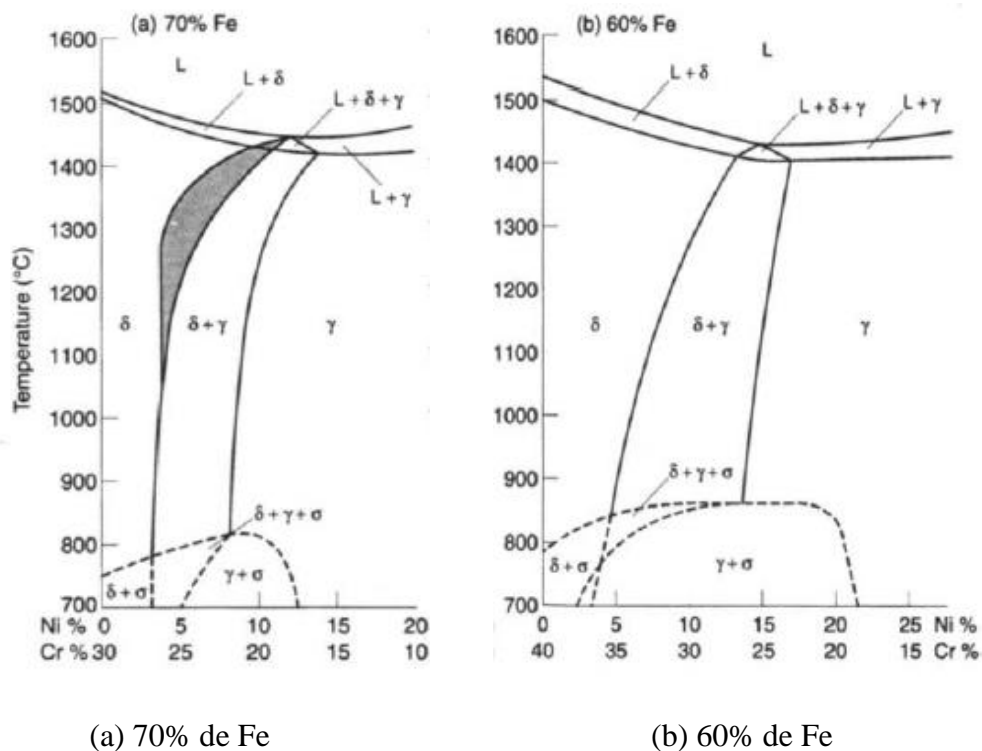


Figura 8: Seção ternária do diagrama Fe-Cr-Ni. (a) 70% de Ferro. (b) 60% de Ferro. O efeito esquemático do nitrogênio está representado na Figura 8a. Fonte: GUNN, 1997.

A precipitação de nitretos Cr<sub>2</sub>N geralmente ocorre de forma intergranular nos contornos de grão δ/δ no formato de placas finas, assim como nos contornos de fase δ/γ quando essas estruturas são expostas a tratamentos isotérmicos no intervalo de

temperaturas de 700 a 950°C, podendo ocorrer também em menores temperaturas. Um exemplo de Cr<sub>2</sub>N precipitando no contorno de fase  $\gamma/\delta$  após envelhecimento a 850°C por 10 minutos é mostrado na figura 9b, onde ocorreu simultaneamente a precipitação de austenita secundária. Esse formato de Cr<sub>2</sub>N afeta a resistência a corrosão por pite.

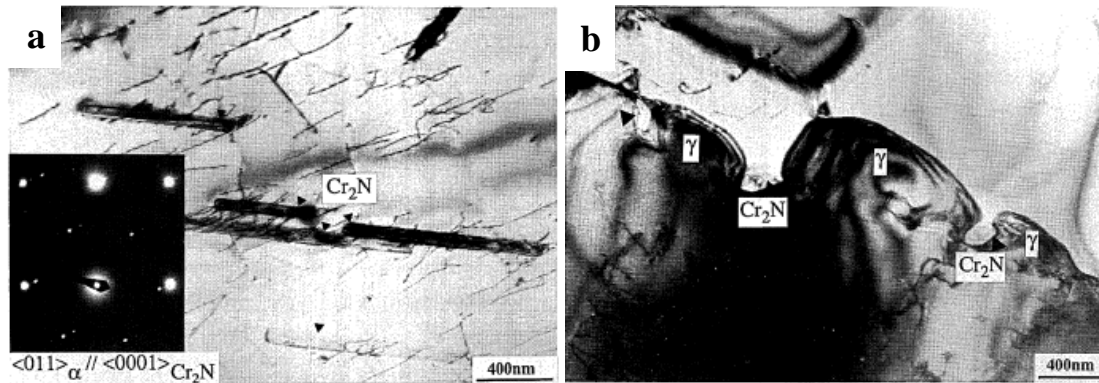


Figura 9: (a) Nitreto Cr<sub>2</sub>N intragranular formado em um aço SAF 2507 após envelhecimento por 10 minutos à 850°C; (b) Cr<sub>2</sub>N intergranular e austenita secundária formada em aço SAF 2507 após envelhecimento por 10 minutos a 850°C.

### 2.3.1.5 Carbonetos de cromo

Devido a composição química dos SDSS, carbonetos de cromo podem se formar em sua estrutura e impactar negativamente suas propriedades, dessa forma, a presença de carbono nesses aços é indesejável. A precipitação de carbonetos está relacionada a variação da solubilidade de carbono nas fases dos SDSS de acordo com a temperatura, e a presença de elementos com bastante afinidade por carbono, como cromo e molibdênio por exemplo. A solubilidade de carbono na estrutura CFC austenítica é muito maior que na estrutura CCC ferrítica. Conforme descrito na literatura sobre aços inoxidáveis, um aço inox austenítico do tipo Cr18-Ni10 pode dissolver cerca de 0,18% de carbono em massa a temperatura de 1100°C, enquanto um aço ferrítico Cr26 pode dissolver apenas 0,05% [TUMA, 1970; BUNGARDT, 1968].

O sistema Fe-Cr-C prevê a formação de carbonetos dos tipos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> e M<sub>3</sub>C. Pesquisadores reportaram que carbonetos M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> podem se precipitar entre 950°C e 1050°C nos contornos de fase  $\delta/\gamma$  para alguns DSS (SOLOMON, 1982). Não obstante, somente partículas de M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> geralmente são observadas e por este motivo recebem mais atenção dos estudos (KNYAZEVA, 2013).

Estudos mostraram que para estruturas duplex com 0,05% de carbono, a precipitação de carbonetos de cromo do tipo  $M_{23}C_6$  podem ocorrer mesmo com resfriamento rápido após tratamento de recozimento e, por este motivo, o teor de carbono em SDSS deve ser limitado. Os aços super duplex, por sua vez, são menos suscetíveis aos efeitos negativos dos carbonetos, tendo em vista que este grupo de ligas geralmente têm seu teor de carbono limitado em torno de 0,10 a 0,20%.

A precipitação de carbonetos ocorre preferencialmente nos contornos de fase ferrita-austenita, devido a essa região ter maior concentração de carbono em virtude da conexão das fases ferrítica rica em cromo e austenítica rica em carbono, promovendo uma região propícia a precipitação de carbonetos. Após nuclearem nos contornos  $\delta/\gamma$ , esses precipitados crescem para dentro da ferrita e promovem uma região empobrecida em cromo, reduzindo significativamente a resistência a corrosão e as propriedades mecânicas dos aços. A Figura 10 mostra o efeito negativo dos carbonetos no comportamento de corrosão.

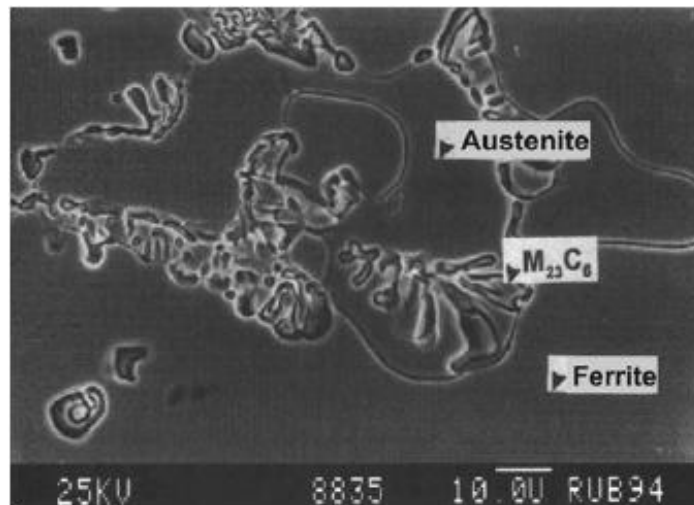


Figura 10: Corrosão da liga 27Cr-5Ni-2Mo-0,5C (DIN 1.4464) após 12h de exposição em ácido nítrico. (KNYAZEVA, 2013).

## 2.4 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos de aços e ligas são operações controladas de aquecimento e resfriamento empregadas para alterar a microestrutura e as propriedades dos materiais. Sabe-se que existem diversos tipos de tratamento térmico que podem ser empregados num grande intervalo de temperaturas, desde tratamentos realizados abaixo de 0°C para

estabilização, até a austenitização de alguns aços rápidos realizado a 1280°C (COSTA E SILVA, 2006)

Para os aços duplex, o tratamento térmico é de fundamental importância na obtenção da fração adequada de fases ferrita e austenita, assim como para uma estrutura homogeneizada e livre de precipitados indesejáveis, uma vez que a grande quantidade de elementos de liga destes aços os torna muito suscetíveis a precipitação de diferentes fases no intervalo de 600 a 1000°C, como pode ser observado na Figura 11. Por conseguinte, para se obter esses resultados, a estrutura deve ser rapidamente resfriada após o tratamento térmico, e a temperatura de tratamento deve ser maior que a temperatura de formação dessas fases indesejáveis (nitretos, carbonetos e fases intermetálicas).

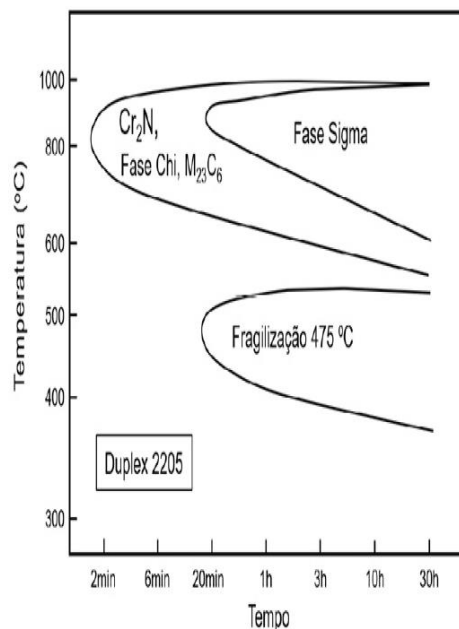


Figura 11: Precipitação de fases no aço inoxidável duplex tipo 2205. Fonte: adaptada de (PINEDO, 2008).

Sendo assim, para SDSS geralmente é empregado um tratamento térmico de solubilização acima de 1000°C seguido de resfriamento em água o mais rápido possível para evitar qualquer tipo de precipitação. O tratamento de solubilização visa proporcionar uma estrutura livre de precipitados, atuando no campo de temperaturas onde essas fases não são estáveis. É importante mencionar que ao se aumentar a temperatura, também se aumenta a fração de fase estável da ferrita, de forma que a temperatura de tratamento de solubilização ideal deve ser ajustada para atingir ambos os propósitos de equilíbrio na

fração de fases austenita-ferrita e uma estrutura livre de precipitados, com intenção de se obter a melhor combinação entre as propriedades de resistência, tenacidade e corrosão (PINEDO, 2008).

Conforme brevemente mencionado, os tratamentos térmicos têm forte impacto nas propriedades mecânicas dos aços. A Figura 12a demonstra a variação das propriedades em ensaios de tração a temperatura ambiente para temperaturas de solubilização crescentes, onde se observa um aumento da resistência mecânica para tratamento de solubilização a 1050°C. As propriedades de resistência a fratura também são impactadas, conforme demonstrado pela Figura 12b ao expor a variação da energia absorvida em impacto para diferentes temperaturas de solubilização para três condições de um aço duplex 2205, como fabricado (metal base), e as regiões da solda (zona termicamente afetada e zona de fusão). Conforme demonstrado por BADJI et. al., a propriedade de tenacidade do aço duplex 2205 foi otimizada para o tratamento realizado a cerca de 1050°C, isso é devido a completa dissolução da fase sigma. A consequência deletéria que é observada na energia absorvida em impacto para temperaturas acima de 1050°C é devido ao aumento da fração volumétrica de ferrita. (BADJI, 2008).

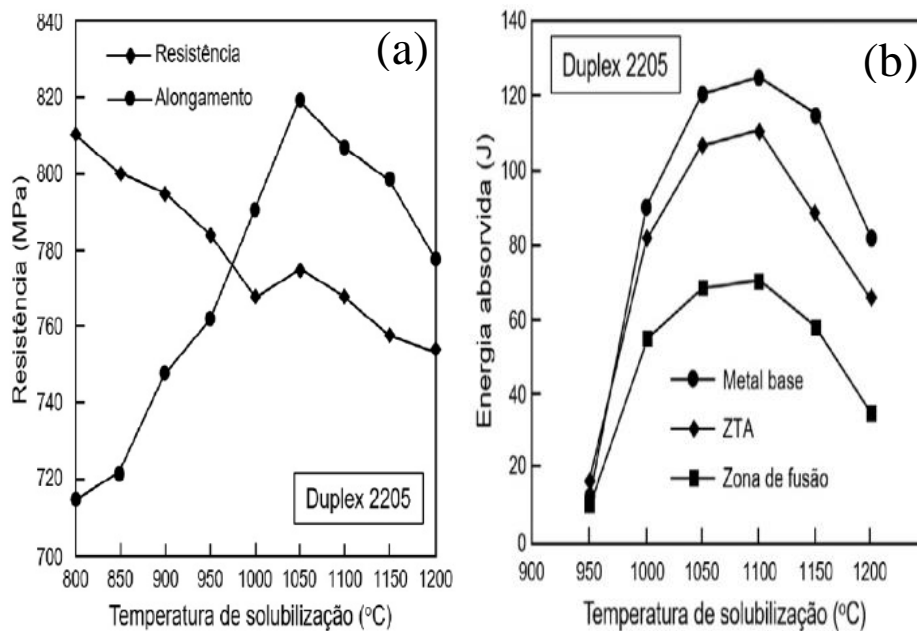


Figura 12: (a) Propriedades mecânicas sob tração no tratamento de solubilização do aço Tipo 2205 – tempo de 1 hora. (b) Variação da resistência à fratura do aço Tipo 2205 no tratamento de solubilização – tempo de 1 hora. Fonte: adaptada de (BADJI, 2008).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

O material utilizado para esse estudo foi a liga UNS S32760/F55, fornecido pela Villares Metals SA (VMSA), sob nome comercial N4501 e atendendo as normas ASTM A182 revisão 14B, ASTM A276 revisão 15, NACE MR0103/2015 e NACE MR0175/2015. Esse material foi produzido via Forno Elétrico a Arco (FEA), e para as etapas de refino, passou por Forno panela (FP) e VOD (Vacuum oxygen decarburization), que é um reator largamente utilizado na produção de aços inoxidáveis por permitir a redução do teor de carbono sem oxidar demasiadamente os elementos altamente oxidáveis, como o cromo, por exemplo. Isso é possível devido a redução da pressão que limita a oxidação do cromo dissolvido no banho metálico (BIELEFELD, 2012).

Após a fusão, o aço foi lingotado convencionalmente e após solidificação os lingotes foram laminados a quente até diâmetro de 26,99mm. As amostras foram selecionadas nessa bitola para minimizar a ocorrência de segregação e garantir que toda a estrutura estivesse conformada. A composição química do aço fornecido foi obtida via Espectrometria por Fluorescência de Raios X e espectrometria Óptica por Centelha, cujos resultados estão exibidos na Tabela 3.

Tabela 3: Composição química do material recebido comparado aos teores previstos pela Norma ASTM A182, em % mássica. Fonte: próprio autor.

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	W	Cu	N	PREN
ASTM A182 - Mínimo	-	-	-	-	-	6,0	24,0	3,0	0,5	0,5	0,2	40,0
UNS S32760/F55 Máximo	0,03	1,0	0,03	0,01	1,0	8,0	26,0	4,0	1,0	1,0	0,3	-
N4501 recebido	0,015	0,60	0,026	<0,0005	0,40	6,87	25,16	3,60	0,64	0,54	0,25	41,10

#### 3.2 MÉTODOS

##### 3.2.1 Tratamentos térmicos

Para conduzir esse estudo, foram cortadas 25 amostras com aproximadamente 15mm de comprimento. Todas as amostras foram solubilizadas a 1120°C por 3 horas e

resfriadas em água. Uma delas foi mantida nesta condição e as demais foram submetidas a diferentes ciclos de tratamento conforme exposto na Tabela 4.

Tabela 4: Ciclos de envelhecimento aplicados às amostras do aço N4501. Fonte: próprio autor.

Ciclos de envelhecimento		Tempo de envelhecimento (minutos)					
Ciclo	Temp. (°C)	10	30	60	240	600	6000
Ciclo A	500	A1	A2	A3	A4	A5	A6
		500-10m	500-30m	500-60m	500-240m	500-600m	500-6000m
Ciclo B	600	B1	B2	B3	B4	B5	B6
		600-10m	600-30m	600-60m	600-240m	600-600m	600-6000m
Ciclo C	700	C1	C2	C3	C4	C5	C6
		700-10m	700-30m	700-60m	700-240m	700-600m	700-6000m
Ciclo D	900	D1	D2	D3	D4	D5	D6
		900-10m	900-30m	900-60m	900-240m	900-600m	900-6000m

Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados entre 500 e 900°C ao ar, sendo realizado em fornos tipo mufla, marca Lindberg, modelo Sola Basic sem atmosfera controlada no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Villares Metals. Essas temperaturas foram aplicadas para 6 patamares de tempo, variando entre 10 minutos e 100 horas conforme mostrado na Tabela 4, seguidos de resfriamento em água.

Para assegurar que os tratamentos térmicos fossem realizados de forma uniforme, alguns cuidados foram tomados durante essa etapa, tais como: o forno foi mantido na temperatura do ciclo por pelo menos 1 hora antes de iniciar os tratamentos térmicos das amostras. Além disso, as 6 amostras de cada ciclo foram enfiadas no mesmo instante, e foi considerado 5 minutos como tempo de equalização de temperatura, dessa forma, cada amostra foi retirada do forno e resfriada em água logo após atingir o seu tempo de patamar mais os 5 minutos de equalização.

### 3.2.2 Cálculo Termodinâmico

Baseado na composição química do material utilizado nesse estudo (item 3.1), foram realizados cálculos de equilíbrio termodinâmico para simular um diagrama de fases para o N4501 para diferentes temperaturas, através do método CALPHAD e software Thermocalc<sup>®</sup>, com a base de dados TCFE12. Esse item será mais bem discutido na seção 4.1.

### **3.2.3 Caracterização microestrutural via Microscopia Óptica**

As 25 amostras obtidas para o experimento foram preparadas metalograficamente para a etapa de caracterização microestrutural. Cada amostra foi lixada utilizando lixas de granulometria 120, 320, 600 e 1200, e polidas com pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Após a etapa de polimento, as amostras foram submetidas a um ataque químico eletrolítico com hidróxido de sódio NaOH 90% e 5 volts de tensão por 90 segundos.

As amostras, após serem preparadas, foram analisadas via microscópio óptico Axio, da marca ZEISS, com 100x, 200x, 500x, 1000x e 1600x de magnificação com contraste de campo claro, sendo que as análises com 1600x de magnificação também foram realizadas com contraste DIC e luz polarizada.

### **3.2.4 Caracterização via Microscopia Eletrônica de Varredura**

Após a seleção de amostras específicas contendo transformações de fases pertinentes para o estudo, análises via microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em equipamento de microsonda eletrônica da marca JEOL, modelo JXA-8230, com tensão de 15kV, tanto no modo de elétrons secundários quanto no modo de elétrons retroespalhados. Imagens com 1000x, 2000x, 3000x e 4000x de magnificação foram realizadas para estes dois modos (SEI – elétrons secundários, e COMPO – elétrons retroespalhados) com as amostras selecionadas. Outras magnificações foram empregadas para análises pontuais. Análises utilizando equipamento de Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) acoplado ao equipamento de microsonda eletrônica, foram realizadas em pontos específicos das amostras para caracterização composicional.

### **3.2.5 Fração Volumétrica de ferrita**

A fração volumétrica de ferrita das amostras foi analisada utilizando um ferritoscópio da marca Fischer, modelo Ferritscope FMP30, onde pelo menos 3 pontos da superfície foram analisados. Algumas amostras foram reanalisadas para confirmação dos valores obtidos com 5 pontos de análise.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 DIAGRAMA DE FASES (CÁLCULOS TERMODINÂMICOS)

Utilizando o método CALPHAD (Cálculo de Diagramas de Fases) via software Thermo-Calc®, software computacional para cálculos termodinâmicos, é possível obter diagramas de equilíbrio de fases com bastante precisão, conforme já foi mostrado por diversos autores [GUNN, 1997]. Com os dados de composição química da liga utilizada neste estudo, foi simulado um diagrama de equilíbrio de fases entre as temperaturas de 400 a 1600°C, conforme mostrado na Figura 13.

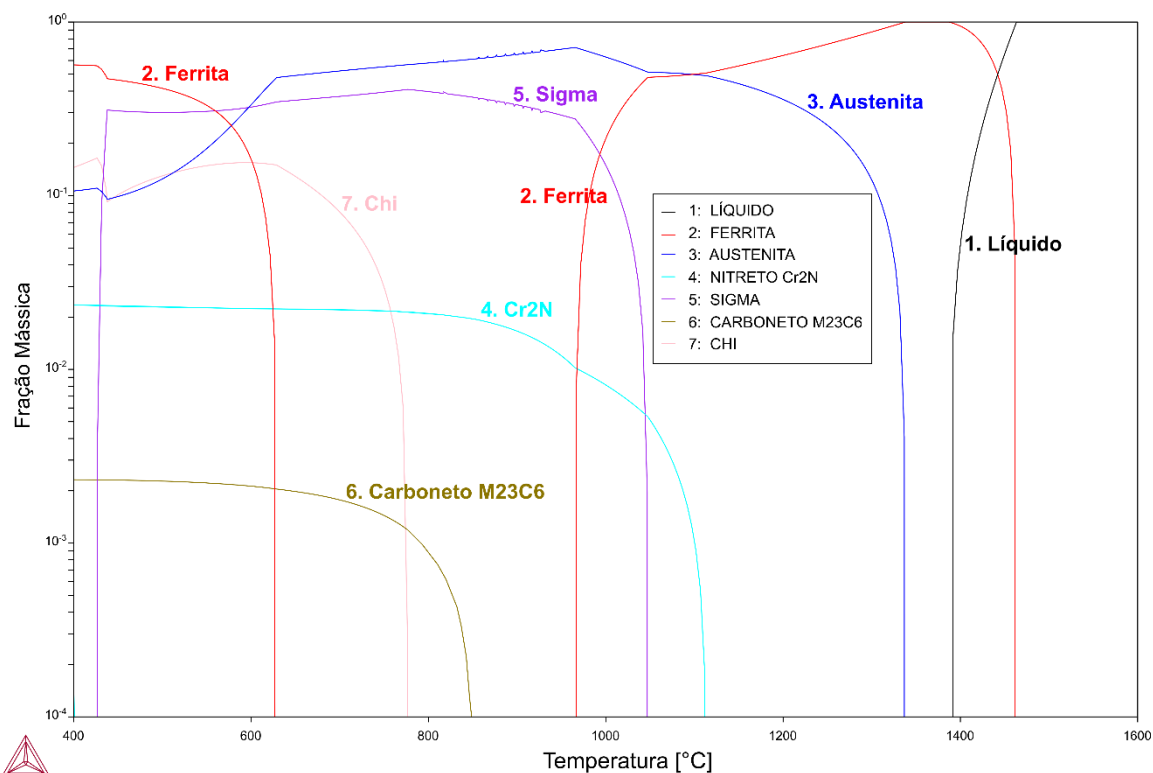


Figura 13: Diagrama de equilíbrio de fases de acordo com a temperatura simulado por CALPHAD para a liga UNS S32760-F55 recebida. Fonte: próprio autor.

Apesar da literatura fornecer diagramas genéricos para aços inoxidáveis duplex e super duplex, possibilitando que seja estimado, com certo grau de variabilidade, as fases presentes no equilíbrio para determinado intervalo de temperaturas, é sabido que uma pequena alteração na composição química de uma liga pode alterar significativamente o equilíbrio das fases presentes na liga. Em razão disso, mesmo que seja possível estimar

quais fases se formarão para os aços inoxidáveis super duplex de forma geral, o cálculo computacional através do software Thermo-Calc® se torna um forte aliado para análises de composições específicas. Com o diagrama mostrado na Figura 13, o Thermo-Calc® calculou as fases presentes em equilíbrio para a liga UNS S32760, sendo elas a ferrita, austenita, fase sigma, carboneto do tipo  $M_{23}C_6$  rico em Cr e Mo, fase chi e Nitreto de Cromo  $Cr_2N$ .

Segundo o cálculo, a fase ferrítica deixa de ser estável por volta de 640°C e volta a se formar por volta de 965°C. Dessa forma, não é esperado que se encontre ferrita em equilíbrio para as amostras que foram submetidas a envelhecimento neste intervalo de temperaturas. A fase sigma ( $\sigma$ ), por sua vez, manifesta-se para um longo intervalo de temperaturas entre 450°C e 1045°C. Dessa forma, é esperado que no intervalo de temperaturas onde a ferrita não é estável (entre 640°C e 965°C), nas condições de equilíbrio termodinâmico, não se tenha ferrita na estrutura e que se encontre uma quantidade significativa de fase sigma. Outro detalhe que podemos observar através do diagrama é a região onde a estrutura duplex é atingida, sendo demonstrado pelo ponto de intersecção das fases 2 e 4 (ferrita e austenita, respectivamente), que ocorre a aproximadamente 1110°C.

#### 4.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA FRAÇÃO DE FERRITA

Conforme amplamente mencionado, a estrutura duplex é definida como sendo uma estrutura com frações aproximadamente iguais de austenita e ferrita. Por este motivo, o correto balanceamento dos parâmetros que influenciam a distribuição de fases é de suma importância, sendo os principais o controle da composição química e da temperatura de tratamento. A influência da composição química foi devidamente discutida nas seções 2.2 e 2.3, de modo que nesta seção a discussão será focada na influência da temperatura.

Ao analisar o diagrama demonstrado na Figura 13, é possível observar que a temperatura influencia diretamente na fração mássica de equilíbrio das fases. Ao elevar a temperatura a partir de 400°C, observa-se uma severa diminuição na fração de equilíbrio da ferrita até aproximadamente 640°C, onde então a ferrita deixa de ser estável segundo o cálculo termodinâmico de equilíbrio de fases. Essa estrutura só torna a aparecer por volta de 965°C, tendo um aumento da fração de equilíbrio a partir deste ponto. Por volta de 1100°C, é atingido o ponto de igual distribuição entre as fases ferrita e austenita, ou seja, a região de interesse para a obtenção da estrutura duplex almejada. Para temperaturas

maiores que 1100°C, o teor de ferrita aumenta consideravelmente até o atingimento do ponto de fusão, quando então a estrutura se torna líquida. O entendimento desse comportamento é importante para a correta escolha das temperaturas de tratamento térmico, como também a escolha das temperaturas de processamento que serão empregadas nestes aços visando evitar a formação de fases deletérias.

Isto posto, é esperado que se encontre ferrita em baixa fração mássica para as amostras envelhecidas entre 640°C e 965°C durante longos tempos de exposição. Estes resultados estão de acordo com os resultados obtidos experimentalmente para a fração volumétrica de ferrita, que fora analisada via ferritoscópio, cujos dados estão apresentados na Figura 14.

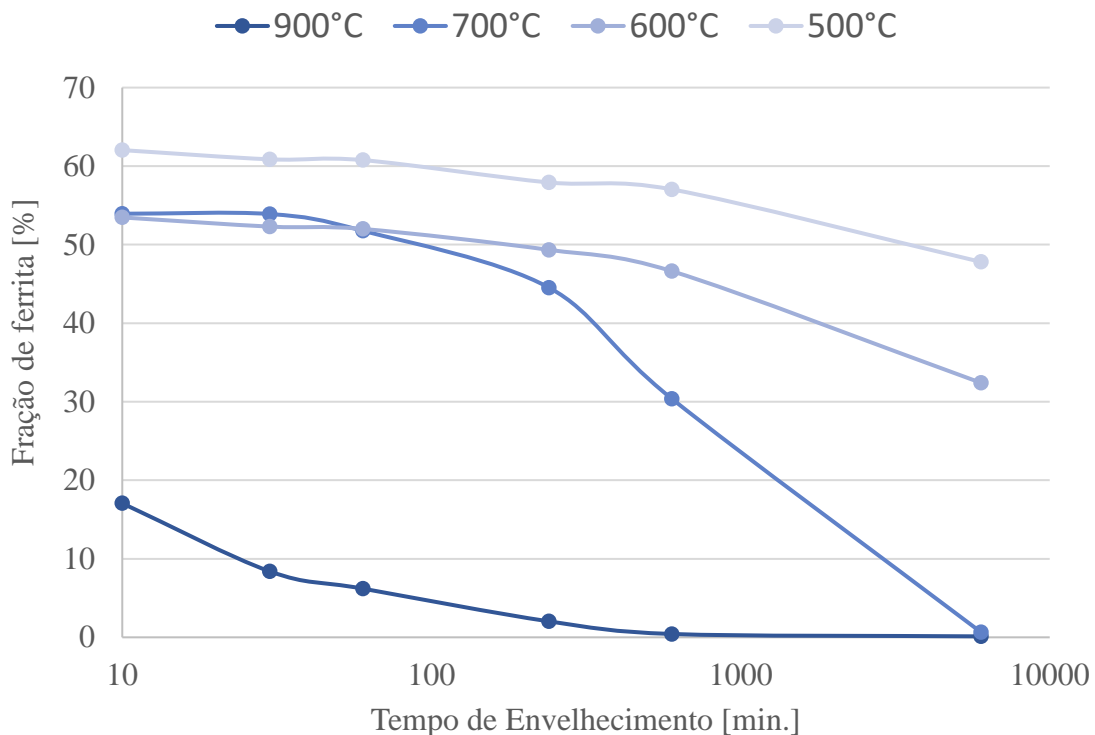


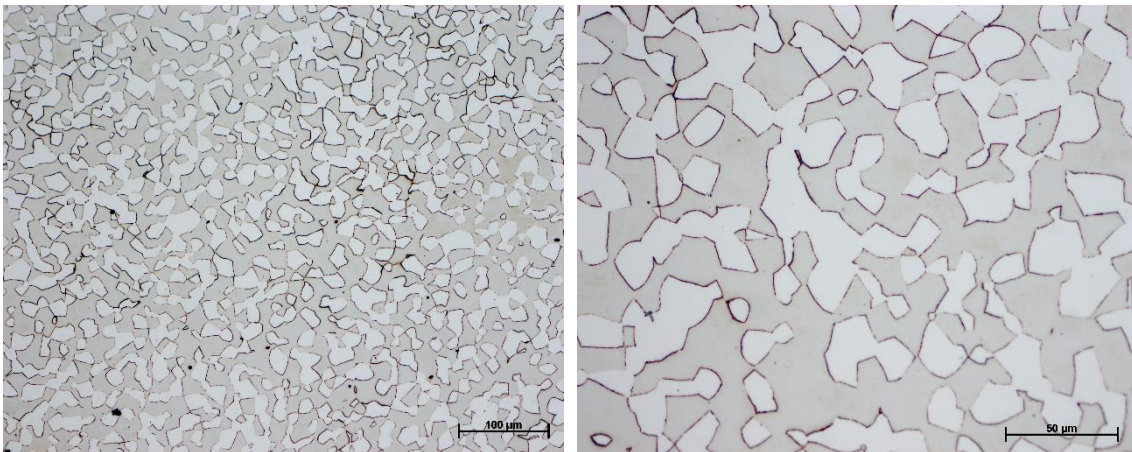
Figura 14: Percentual de ferrita (fração volumétrica) pelo tempo de envelhecimento para amostras envelhecidas entre 500 e 900°C. Fonte: próprio autor.

A partir da Figura 14, é possível observar que as amostras tratadas entre 640 e 965°C tendem a zero por cento (0%) de ferrita quando o tempo de envelhecimento é elevado (6000 minutos). Ainda é possível notar que a amostra tratada a maior temperatura (900°C), teve uma redução acentuada no teor de ferrita para tempos consideravelmente menores que a amostra tratada a 700°C. Isso se deve ao fato de que para maiores

temperaturas, a energia térmica é consideravelmente maior, permitindo que os processos difusionais aconteçam mais rapidamente.

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL RECEBIDO

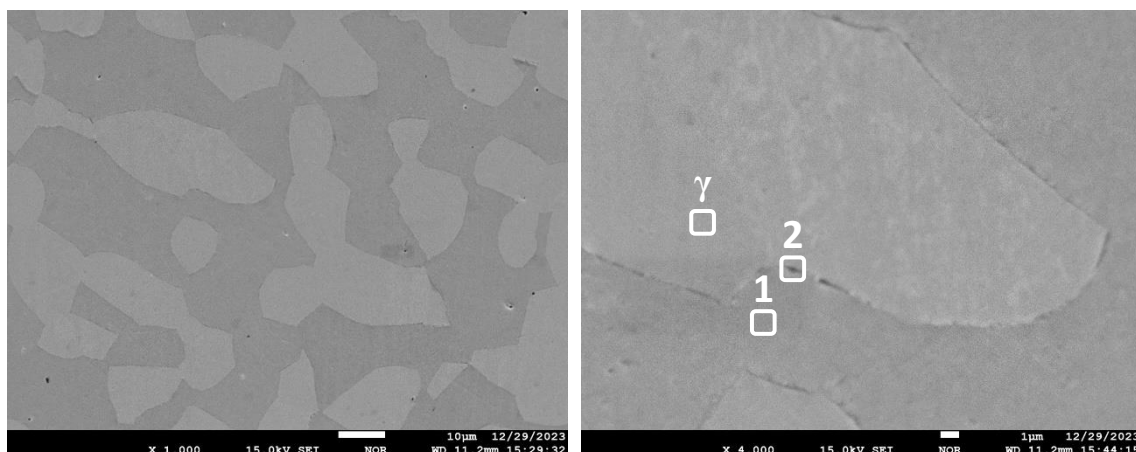
A Figura 15 mostra micrografias ópticas da amostra na condição solubilizada a 1120°C pelo período de 3 horas, que foi o ponto de partida de todas as amostras que foram submetidas ao envelhecimento. Nesta condição de tratamento, espera-se uma estrutura com frações aproximadamente iguais de ferrita e austenita, embora a definição de estrutura duplex preveja que possa ter alguma variação na distribuição do teor de fases. O ataque químico revelou a estrutura, onde a fase clara representa a austenita e a fase escura, a ferrita. Análises via ferritoscópio revelaram que essa estrutura na condição solubilizada apresentou aproximadamente 57,50% de ferrita, valores condizentes com o descrito pela bibliografia.



(a) aumento de 200x

(b) aumento de 500x

Figura 15: Micrografias ópticas da amostra na condição solubilizada à 1120°C por 3 horas. (a) aumento de 200x, (b) aumento de 500x. Fonte: próprio autor.



(a) Aumento de 1000x

(b) aumento de 4000x

Figura 16: Micrografias por elétrons secundários da amostra na condição solubilizada à 1120°C por 3 horas. (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 4000x. Fonte: próprio autor.

A temperatura de solubilização das estruturas duplex é definida tanto para promover uma estrutura com adequada distribuição de fases quanto para que essa estrutura seja livre de precipitados. Para averiguar se a estrutura estava livre de precipitados, análises via microsonda eletrônica foram realizadas com diferentes aumentos, conforme exposto pela Figura 16, sucedido de análises via Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) em diferentes pontos da amostra, nos grãos ferríticos e austeníticos, e nos contornos de grão, conforme identificado na Figura 16b.

Tabela 5: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra Solubilizada (Figura 16b). Fonte: próprio autor.

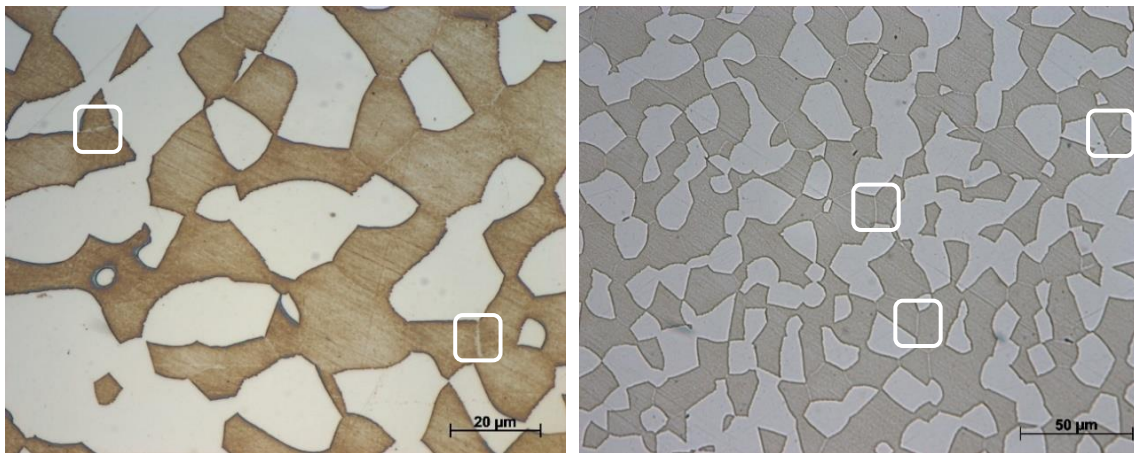
Elemento	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
$\gamma$	0,48	24,45	63,67	8,13	3,27
Ponto 1	0,64	27,99	60,85	5,95	4,58
Ponto 2	1,02	28,69	60,48	5,41	4,40

O ponto 1 caracteriza a composição química da fase ferrítica, ao passo que o ponto representado pelo símbolo  $\gamma$  caracteriza a fase austenítica. Conforme demonstrado pela tabela 5, a austenita apresentou maior concentração de níquel, o que era esperado, uma vez que o níquel é um elemento austenitizante e tem preferência por essa fase. De forma análoga, a ferrita apresentou maior concentração dos elementos ferritizantes, como Cromo, Molibdênio e Silício.

O ponto 2, por sua vez, foi feito com o propósito de caracterizar a composição química das regiões dos contornos de fases, buscando apurar se havia ou não a existência de algum tipo de precipitado nesta região. Conforme pode ser visto pelos resultados de composição química, as regiões do contorno de fases ferrita/austenita não apresentaram alterações substanciais em sua composição química em relação a ferrita, o que nos faz concluir que a amostra solubilizada está livre de precipitados intermetálicos e outras fases nos contornos de fases.

#### 4.4 PRECIPITAÇÃO DE FASES A 500°C (CICLO A)

A literatura indica que os aços inoxidáveis duplex apresentam fases secundárias indesejáveis que podem se formar quando este grupo de materiais é exposto ao intervalo de temperaturas de 300 a 1000°C (NILSSON, 1992), e complementando a análise com o diagrama de fases mostrado na Figura 13, observa-se que algumas fases intermetálicas são estáveis para a temperatura de 500°C, como nitretos, carbonetos e fase sigma. Ao analisar as micrografias ópticas das amostras A2 e A3, envelhecidas a 500°C por 30 e 60 minutos respectivamente, é possível observar que alguns contornos de grão ferríticos apresentaram marcações de coloração branca, conforme indicações nas Figuras 17a e 17b.



(a) Amostra A2 (30 minutos) - 1000x

(b) Amostra A3 (60 minutos) - 500x

Figura 17: Micrografias ópticas da amostra envelhecida a 500°C. (a) tempo de 30 minutos - 1000x de aumento; (b) tempo de 60 minutos - 500x de aumento. Fonte: próprio autor.

Visando caracterizar a microestrutura, análises via microsonda eletrônica foram realizadas para a amostra A3, seguido de análises via EDS nos pontos indicados da Figura 18, cuja composição é exposta na tabela 6.

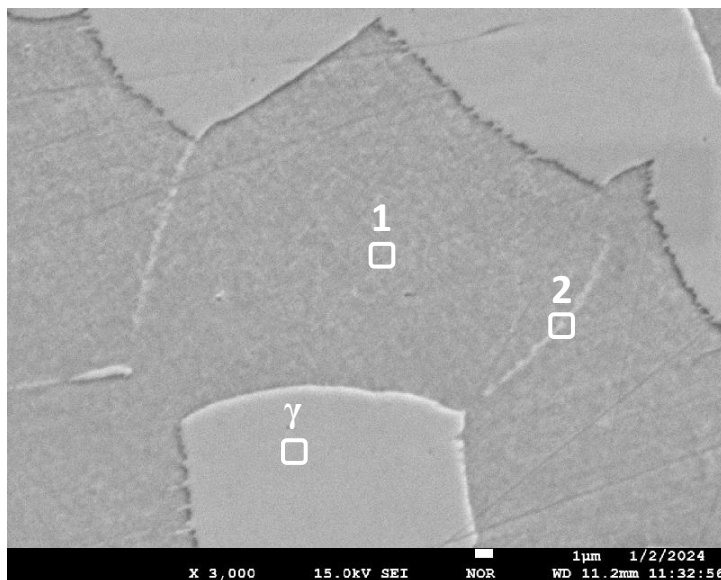


Figura 18: Micrografia por elétrons secundários da amostra A3 envelhecida a 500°C por 60 minutos com aumento de 3000x. Fonte: próprio autor.

Tabela 6: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra A3 (Figura 18). Fonte: próprio autor.

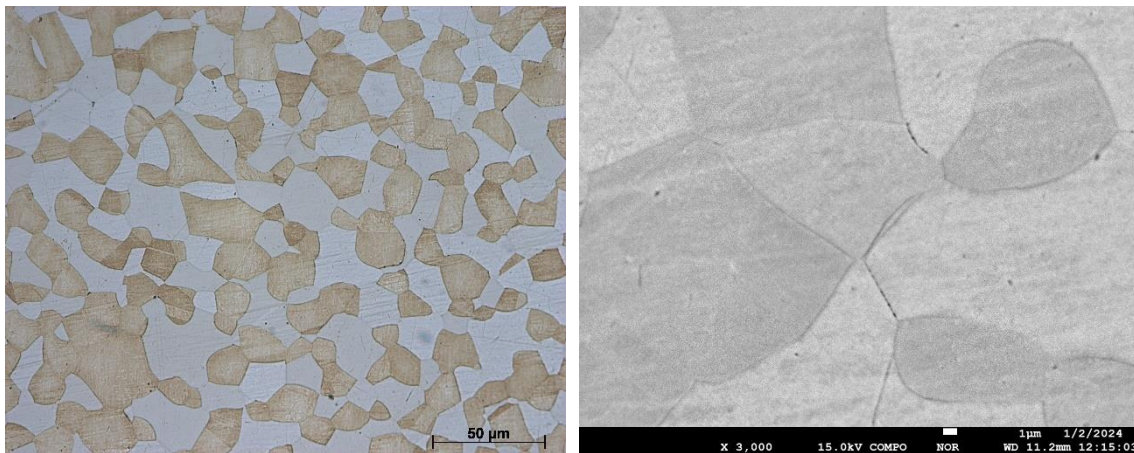
Elemento	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
γ	0,58	25,97	61,47	8,05	3,93
Ponto 1	1,09	26,90	61,69	5,54	4,78
Ponto 2	1,05	28,68	59,92	6,26	4,09

Os pontos γ e 1 observados na Figura 18 caracterizam as fases austenita e ferrita, respectivamente, sendo que a ferrita apresenta maior concentração de elementos ferritizantes e a austenita, de elementos austenitizantes. O ponto 2, analisado sobre o contorno de grão ferrítico, apresentou alguma concentração de Cr em sua composição química, isso sugere que fases com enriquecimento de Cromo tenham se precipitado nessa região.

Khoshnaw et al., ao submeterem o aço UNS S32760-F55, mesmo aço inoxidável duplex utilizado neste estudo, a tratamento de envelhecimento em diferentes temperaturas por 6 horas, descobriram que a fase sigma só se precipitou a partir de 650°C

(KHOSHNAW et al., 2021). Isso nos faz deduzir que, para as amostras envelhecidas a 500°C e menos de 6 horas de tratamento, como é o caso das amostras A2 e A3, não haveria precipitação de fase sigma. Sabe-se que nitretos geralmente se precipitam em contornos de grão ferríticos, embora possam ocorrer também em contornos de fase (KNYAZEVA, 2013), isso nos faz sugerir que a precipitação observada nos contornos de grão ferríticos provavelmente seja decurso de nitretos de cromo. Apesar disso, sabe-se das limitações para caracterização de nitretos de cromo via EDS devido ao tamanho das partículas, de forma que outras análises se fazem necessárias para comprovar a existência dessa fase, como Difração de Raios X (DRX).

As micrografias ópticas das amostras envelhecidas a 500°C por maiores tempos não apresentaram nenhuma alteração substancial em relação ao que foi observado para menores tempos de envelhecimento, conforme pode ser observado pelas Figuras 19a e 19b, que mostram as micrografias óptica e via elétrons retroespalhados da amostra envelhecida por 6000 minutos. Isso demonstra que outros precipitados, como fase sigma e chi, não se formaram a 500°C durante o tempo observado neste estudo. Considerando o exposto, podemos concluir que, apesar da fase sigma ser estável a 500°C segundo o cálculo do diagrama de fases (CALPHAD), a cinética de precipitação é baixa e seu tempo de início de precipitação é maior que 100 horas.



(a) 500x de aumento

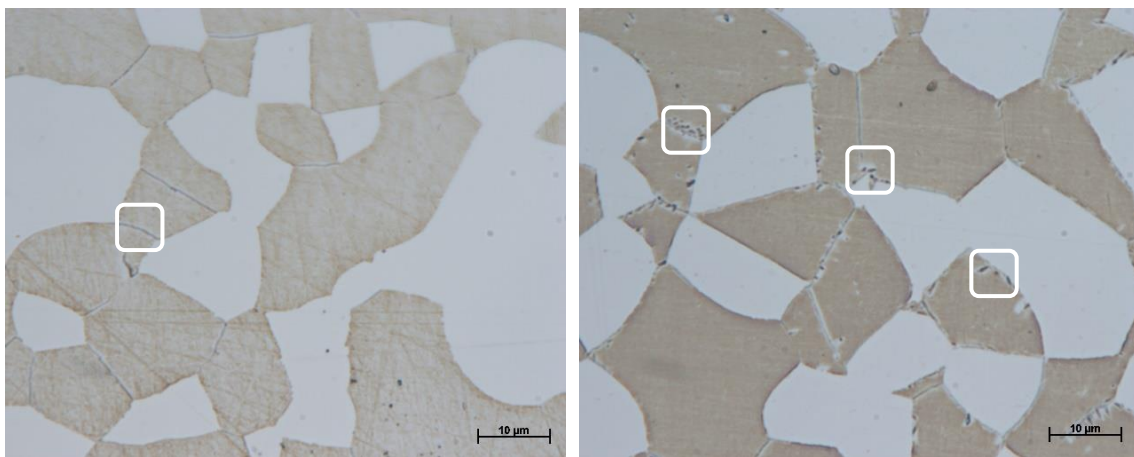
(b) 3000x de aumento

Figura 19: Micrografias da amostra A6 envelhecida à 500°C por 6000 minutos. (a) micrografia óptica com 500x de aumento; (b) micrografia via elétrons retroespalhados com 3000x de aumento. Fonte: próprio autor.

#### 4.5 PRECIPITAÇÃO DE FASES A 600°C (CICLO B)

Ao aumentar a temperatura de envelhecimento para 600°C, devido ao aumento da energia térmica e dos diagramas de transformações de fases de aços duplex, é esperado que fases intermetálicas se formem para tempos menores aos tempos observados para a amostra envelhecida a 500°C. Citando novamente os resultados obtidos por Khoshnaw et al., para a liga estudada não é esperado que fase sigma se forme em condições de envelhecimento de 6 horas de duração e menos de 650°C (KHOSHNAW et al., 2021). Dessa forma, não se espera sigma para as amostras envelhecidas a 600°C entre 10 e 240 minutos (amostras B1 a B4).

Analisando as imagens obtidas via microscopia óptica para os tempos de envelhecimento de 10 a 240 minutos não foi possível observar nenhuma alteração substancial na microestrutura, apenas estruturas muito similares ao que foi observado na amostra envelhecida a 500°C, indicado pela Figura 20a, o que sugere que nitretos se precipitaram nos contornos de grão ferríticos, assim como ocorreu para a amostra A2. Entretanto, quando a amostra foi envelhecida por 600 minutos, estruturas diferentes apareceram, indicando que outros tipos de precipitados haviam se formado (Figura 20b).

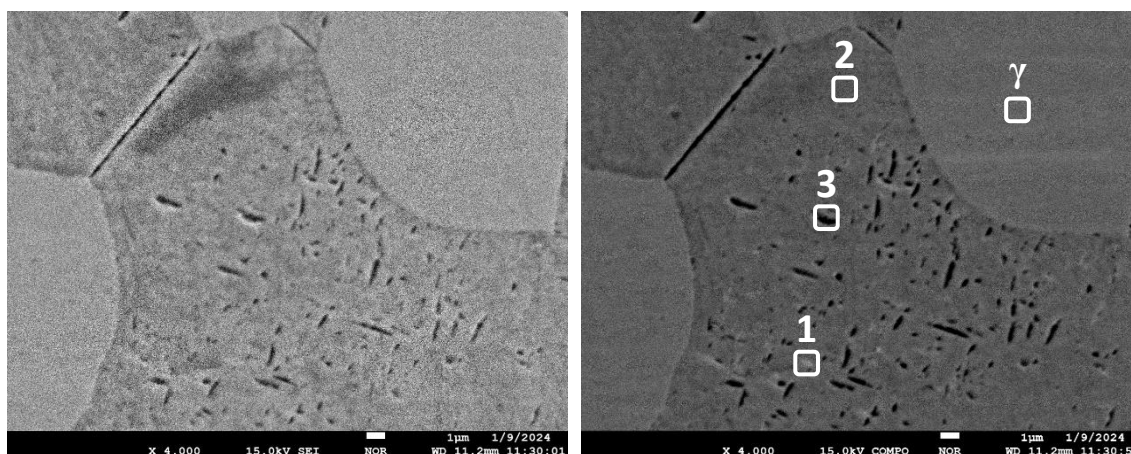


(a) 240 min. de envelhecimento (B4)

(b) 600 min. de envelhecimento (B5)

Figura 20: Micrografias ópticas da amostra envelhecida a 600°C com 1600x de aumento. (a) 240 min. de envelhecimento (B4); (b) 600 min. de envelhecimento (B5). Fonte: próprio autor.

Para investigar a natureza das partículas observadas na amostra B5, análises via microsonda eletrônica e EDS foram conduzidas. As Figuras 21a e 21b mostram a microestrutura obtida via elétrons secundários e elétrons retroespalhados dessa amostra (envelhecimento a 600°C por 600 minutos), cujos pontos indicados em 22b foram analisados via EDS e seus resultados compartilhados na Tabela 7.



(a) Elétrons secundários

(b) Elétrons retroespalhados

Figura 21: Micrografias da amostra B5 envelhecida à 600°C por 600 minutos com 4000x de aumento. (a) elétrons secundários; (b) elétrons retroespalhados. Fonte: próprio autor.

Tabela 7: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra B5 (Figura 21b). Fonte: próprio autor.

Elemento	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1	1,36	28,91	56,47	5,24	7,83
Ponto 2	0,90	27,78	59,21	7,56	4,09
Ponto 3	1,21	27,42	58,84	7,14	4,48
γ	0,77	25,84	61,15	7,74	3,40

Através da alteração morfológica observada no grão ferrítico, é possível verificar que diversas partículas se formaram nesta condição de envelhecimento. O ponto 1 representa um precipitado com enriquecimento de cromo e molibdênio em relação a matriz ferrítica (ponto 2), cuja composição obtida via EDS apresentou uma grande semelhança com uma fase sigma caracterizada por Escriba et al. em um aço inoxidável duplex UNS S31803 após envelhecimento a 750°C por 1 hora, conforme demonstrado na Tabela 8 (ESCRIBA, 2008). Isso indica que a partícula caracterizada pelo ponto 1 na

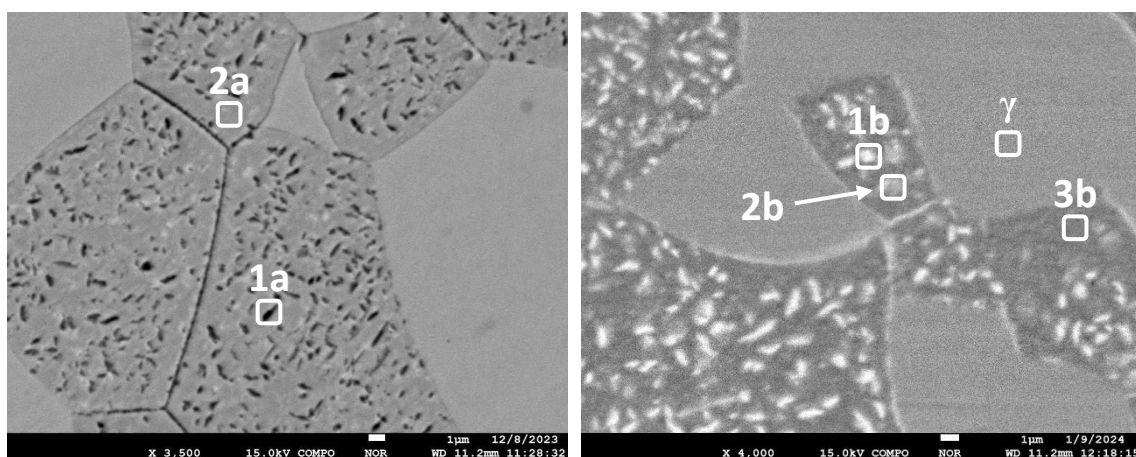
Figura 21b possa ser fase sigma, e levando em consideração as conclusões obtidas por Khoshnaw et al., que essa fase tenha se precipitado entre o intervalo de 360 e 600 minutos (KHOSHNAW, 2021)

Tabela 8: Comparação de composição química (% em peso) de fase sigma e fase chi com o ponto 1 da amostra B5. Fonte: MICHALSKA, 2006. ESCRIBA, 2009.

Autor	Este estudo	ESCRIBA, 2009		MICHALSKA, 2006		MICHALSKA, 2006	
		750°C por 1h		750°C por 2h		750°C por 5h	
Condição	600°C por 10h						
Fase	Ponto 1 (B5)	$\chi$	$\sigma$	$\chi$	$\sigma$	$\chi$	$\sigma$
Mo	7,83	10,6	6,8	10,5	6,24	15,9	7,16
Cr	28,91	24,2	29,5	28,2	30,9	27,2	31,7
Ni	5,24	4,2	5,6	2,74	2,87	3,31	3,11

A microestrutura observada para 600 minutos de envelhecimento apresentou várias regiões alongadas de coloração preta, representado pelo ponto 3 da Figura 21b, sugerindo que ali havia algum tipo de partícula. Entretanto, o resultado de composição química não apresentou diferença significativa do que fora caracterizado para a matriz ferrítica representada pelo ponto 2. Além disso, a imagem obtida por elétrons secundários (Figura 21a), que trazem informações pertinentes do relevo da amostra, induz que essas regiões pretas sejam, na verdade, buracos na superfície da amostra possivelmente causadas pelo processo de eletropolimento. Considerando o exposto, hipotetiza-se que algumas das fases intermetálicas formadas possam ter sido consumidas durante o ataque químico, impossibilitando sua caracterização pelo método de EDS.

Visando verificar se de fato as regiões pretas observadas para a amostra B5 eram buracos, análises via microsonda com e sem ataque químico da amostra envelhecida por 6000 minutos (B6) foram realizadas e as imagens obtidas estão mostradas abaixo, na Figura 22. É possível observar que, quando analisado sem ataque químico, as regiões que antes eram de coloração preta agora são partículas de coloração branca e brilhosa, indicando que ali existem estruturas que interagiram com o feixe de elétrons do EDS. A comparação de composição química entre essa região (ponto 1a) e a matriz ferrítica (ponto 2a) também mostrou composições químicas muito semelhantes. Isso confirma a ideia de que as regiões pretas e alongadas eram algum tipo de fase secundária que foi consumida durante o ataque químico, gerando buracos na superfície, e por este motivo os resultados de composição química são iguais aos obtidos para a matriz ferrítica.



(a) Amostra atacada quimicamente

(b) amostra sem ataque químico

Figura 22: Micrografias por elétrons secundários da amostra B6 envelhecida a 600°C por 6000 minutos. (a) Amostra atacada quimicamente – 3500x; (b) Amostra sem ataque químico – 4000x. Fonte: próprio autor.

Tabela 9: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra B6 (Figura 22). Fonte: próprio autor.

Elemento	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1a	1,05	26,41	60,77	7,96	3,82
Ponto 2a	0,51	26,84	63,47	6,09	3,09
Ponto 1b	1,86	26,74	50,75	4,92	14,22
Ponto 2b	0,84	30,34	52,73	6,43	8,12
Ponto 3b	0,66	27,80	61,69	5,56	3,11
$\gamma$	0,61	24,96	58,26	10,57	3,50

Uma vez que a microestrutura foi devidamente revelada quando analisada sem ataque químico, foi possível caracterizar qual era a composição dessas partículas brancas e brilhosas representadas pelo ponto 1b. Os resultados de composição obtidos para o ponto 1b da amostra B6 se aproximaram fortemente da composição química observada por Michalska para uma estrutura chi, ao envelhecer um aço inoxidável do tipo 2205 a 750°C por 5 horas (Tabela 10) (MICHALSKA, 2006). Dessa forma, é plausível afirmar que houve precipitação de fase chi para o aço UNS S32760 nessas condições de envelhecimento.

Outra fase que foi possível caracterizar na amostra envelhecida à 600°C por 6000 minutos está representada pelo ponto 2b. Visualmente, é possível observar que essa

estrutura apresentou coloração cinza claro, um pouco diferente do que foi observado para o ponto 1b. Resultados de composição química mostraram uma fase com considerável enriquecimento de cromo (30,3%) e molibdênio (8,12%), entretanto, com Mo menor do que fora caracterizado para o ponto 1b. Apesar de ter apresentado teores de Cr e Mo elevados, sugerindo que uma fase rica nestes elementos se formou na matriz ferrítica, o teor de Níquel também apareceu elevado em relação ao que se espera dessas fases (6,43%). Isso pode ocorrer devido ao EDS analisar a composição química de um volume de matéria, e devido a partícula analisada ser muito pequena, fases limítrofes a fase analisada podem influenciar os resultados obtidos. Conforme exposto por outros autores, como Escriba e Calliari, geralmente a fase chi se diferencia da fase sigma por ter maior concentração de molibdênio, um elemento pesado que, na técnica de caracterização microestrutural via elétrons secundários ou retroespalhados, se mostra mais brilhosa (ESCRIBA, 2009; CALLIARI, 2006). Considerando o exposto, e comparando os resultados obtidos com a Tabela 10, pressupõe-se que a fase representada pelo ponto 2b seja sigma.

Tabela 10: Comparação de composição química (% em peso) de fase sigma e fase chi com os pontos analisados da amostra B6. Fonte: MICHALSKA, 2006. ESCRIBA, 2009.

Autor	Este estudo		MICHALSKA, 2006	
	600°C por 100h	600°C por 100h	750°C por 5h	
Condição	Ponto 1b (B6)	Ponto 2b (B6)	$\chi$	$\sigma$
Fase				
Mo	14,22	8,12	15,9	7,16
Cr	26,74	30,34	27,2	31,7
Ni	4,92	6,43	3,31	3,11

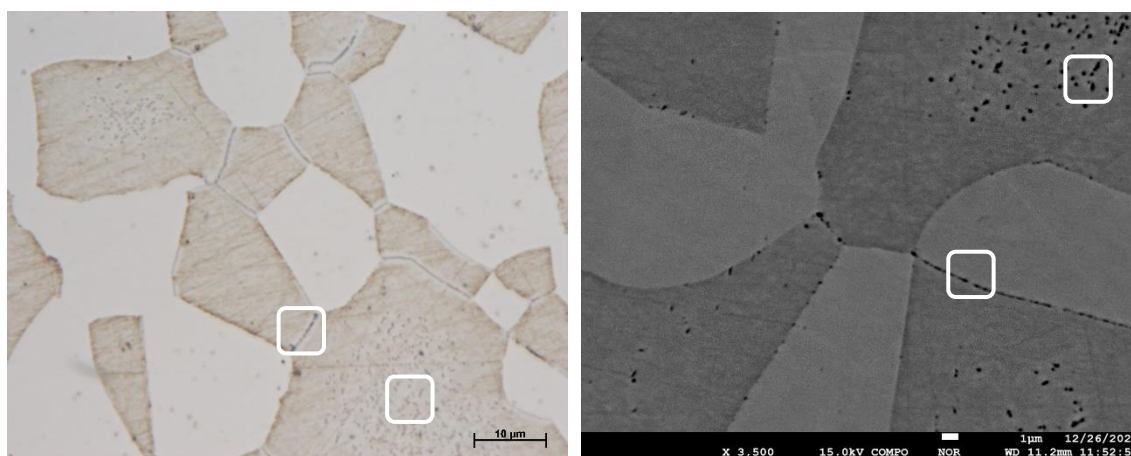
Retomando a discussão construída para a amostra envelhecida por 600 minutos (B5), a morfologia da estrutura de vazios observada para 600 minutos de envelhecimento (Fig. 21b) é muito semelhante com a estrutura caracterizada para 6000 minutos (Fig. 22a). Isso nos faz concluir que, embora não tenha sido possível caracterizar fase chi via EDS para a amostra envelhecida por 600 minutos, supõe-se que muito provavelmente houve precipitação dessa fase, e que a caracterização não foi possível devido a essas partículas terem sido consumidas no ataque químico. Alguns autores sugerem que a precipitação de fase sigma está associada a precipitação de fase chi, ou seja, que a fase chi se precipita antes de sigma (CALLIARI, 2006).

#### 4.6 PRECIPITAÇÃO DE FASES A 700°C (CICLO C)

Durante exposição isotérmica a 700°C, as microestruturas apresentaram alterações visuais logo para o menor tempo de envelhecimento, 10 minutos, tanto na região de dentro dos grãos ferríticos quanto nos contornos de grão, conforme demonstrado pelas Figuras 23a e 23b, sugerindo que fases secundárias se formaram para essa condição de envelhecimento.

É necessário considerar que a morfologia dessas partículas mostradas pelas Figuras 23a e 23b se assemelham bastante com o que foi observado para as amostras B5 e B6, dessa forma, existe a possibilidade de que essas regiões sejam buracos na superfície da amostra, assim como aconteceu para as amostras B5 e B6.

Apesar disso, os pesquisadores Maamache e Satirachinda mostraram que nitretos de tamanho pequeno (50-100 nm) podem se precipitar no interior de grãos ferríticos de aços inoxidáveis duplex. Isso acontece porque, para temperaturas elevadas, o limite de solubilidade de nitrogênio na ferrita aumenta, e durante o resfriamento rápido, este nitrogênio excede o limite de solubilidade da ferrita e forma nitretos de cromo do tipo Cr<sub>2</sub>N na matriz ferrítica (SATIRACHINDA, 2010). Nitretos de cromo precipitados no interior de grãos ferríticos após envelhecimento isotérmico a 750°C por 1h foram observados para o aço inoxidável super duplex UNS S32750 (MAAMACHE, 2020).



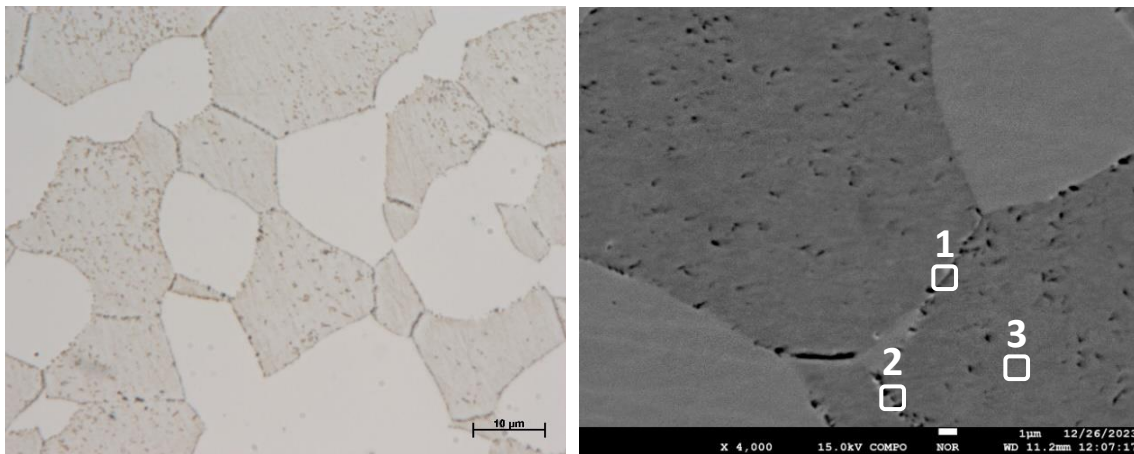
(a) 1600x de aumento

(b) 4000x de aumento

Figura 23: Micrografias da amostra C1 envelhecida à 700°C por 10 minutos. (a) micrografia óptica com 1600x de aumento; (b) micrografia via elétrons retroespalhados com 4000x de aumento. Fonte: próprio autor.

Considerando o exposto, existe a possibilidade de que essas pequenas partículas intragranulares representadas na Figura 23 sejam nitretos. Dessa forma, se faz necessário novas análise dessa amostra sem ataque químico para averiguar a natureza dessas partículas.

Novas precipitações foram observadas na microestrutura quando o tempo de envelhecimento evoluiu para 60 minutos, conforme observado pelas Figuras 24a e 24b. Análises via EDS caracterizaram regiões com considerável enriquecimento de Molibdênio (pontos 1 e 2) em relação a matriz ferrítica (ponto 3), conforme mostrado pela Tabela 11. Isso sugere que alguma fase rica em Molibdênio tenha se precipitado entre 30 e 60 minutos.



(a) 1600x de aumento

(b) 4000x de aumento

Figura 24: Micrografias da amostra C3 envelhecida à 700°C por 60 minutos. (a) micrografia óptica com 1600x de aumento; (b) micrografia via elétrons retroespalhados com 4000x de aumento. Fonte: próprio autor.

Tabela 11: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra C3 (Figura 24b). Fonte: próprio autor.

Elemento	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1	1,37	27,66	56,56	6,60	7,80
Ponto 2	1,09	28,21	57,16	6,82	6,73
Ponto 3	1,07	28,82	59,97	5,41	4,73

Quando o tempo de envelhecimento fora aumentado para 240 minutos, uma estrutura com precipitados mais grosseiros foi observada, conforme exposto pela Figura

25. Cinco pontos de EDS foram analisados nas regiões indicadas na Figura 25b, cujos resultados de composição química estão expostos na tabela 12.

A região de cor cinza claro que se formou precisamente ao redor dos contornos de grão ferríticos, representado pelo ponto 1 da Figura 25b, apresentou 22% de Cromo em sua composição química, o que representa uma grande redução no teor desse elemento em relação a matriz ferrítica representada pelo ponto 2, com 28% de Cr. Isso demonstra que precipitados ricos em cromo se formaram no contorno de grão, criando uma região empobrecida deste elemento logo ao redor. Ademais, o teor de níquel dessa região mostrou estar próximo do valor encontrado para a matriz austenítica, o que sugere que a fase identificada pelo ponto 1 seja austenita secundária. É sabido que a precipitação de nitretos geralmente causa a precipitação de austenita secundária de forma associada, devido a depleção de cromo que acontece nas regiões ao redor. Esse fato sugere que haja precipitação de nitreto nos contornos de grão, exatamente como sugerido para as amostras de 10 e 60 minutos de envelhecimento, e que austenita secundária tenha se precipitado fortemente entre 60 e 240 minutos de envelhecimento devido a depleção de Cromo que ocorreu.

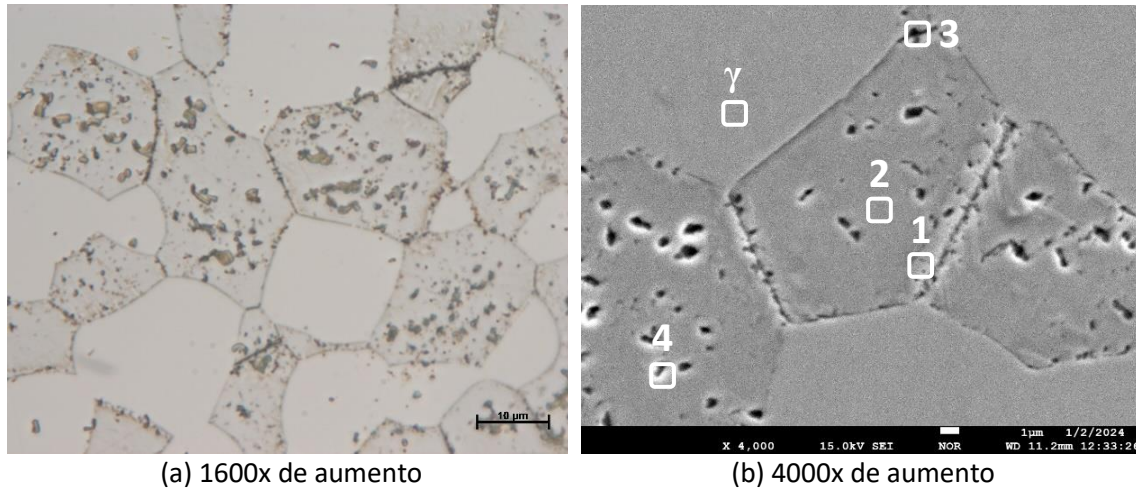


Figura 25: Micrografias da amostra C4 envelhecida à 700°C por 240 minutos. (a) micrografia óptica com 1600x de aumento; (b) micrografia via elétrons secundários com 4000x de aumento. Fonte: próprio autor.

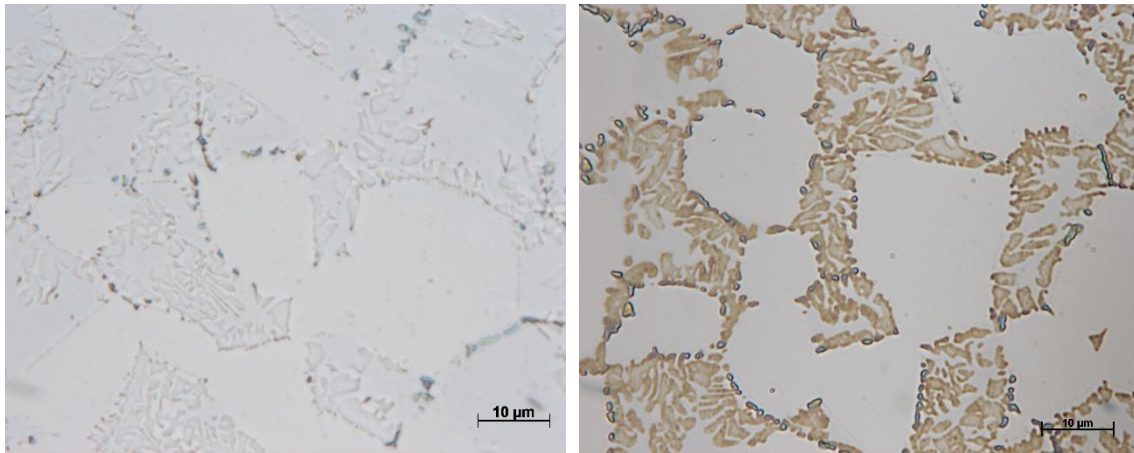
Tabela 12: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra C4 (Figura 25b). Fonte: próprio autor.

<b>Elemento</b>	<b>Si</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>
Ponto 1	0,85	22,07	63,89	9,30	3,89
Ponto 2	0,61	28,07	62,25	5,16	3,91
Ponto 3	1,26	34,60	48,88	6,88	8,38
Ponto 4	1,66	27,10	53,08	5,88	12,27
$\gamma$	1,09	25,37	59,66	10,06	3,82

Os pontos 3 e 4 apresentaram composições químicas características de fase sigma e chi, respectivamente. Conforme já mencionado, a fase chi se diferencia da fase sigma por ter maior concentração de molibdênio, um elemento pesado que, na técnica de caracterização microestrutural via elétrons secundários ou retroespalhados, se mostra mais brilhosa (ESCRIBA, 2009; CALLIARI, 2006). Isso pode ser observado na tabela 12, onde o ponto 3 sugere uma estrutura sigma com cromo por volta de 34%, e o ponto 4, uma estrutura chi com concentração de molibdênio chegando a 12,3%.

#### 4.7 PRECIPITAÇÃO DE FASES A 900°C (CICLO D)

Para as amostras envelhecidas a 900°C, uma grande quantidade de precipitados pode ser observada logo para os menores tempos de envelhecimento (amostras D1 e D2, cujos tempos foram 10 e 30 minutos, respectivamente). Isso acontece principalmente porque, para essa temperatura, a taxa de difusão é elevada e os tempos de precipitação de fases intermetálicas são baixos.



(a) Tempo de 10 minutos (D1)

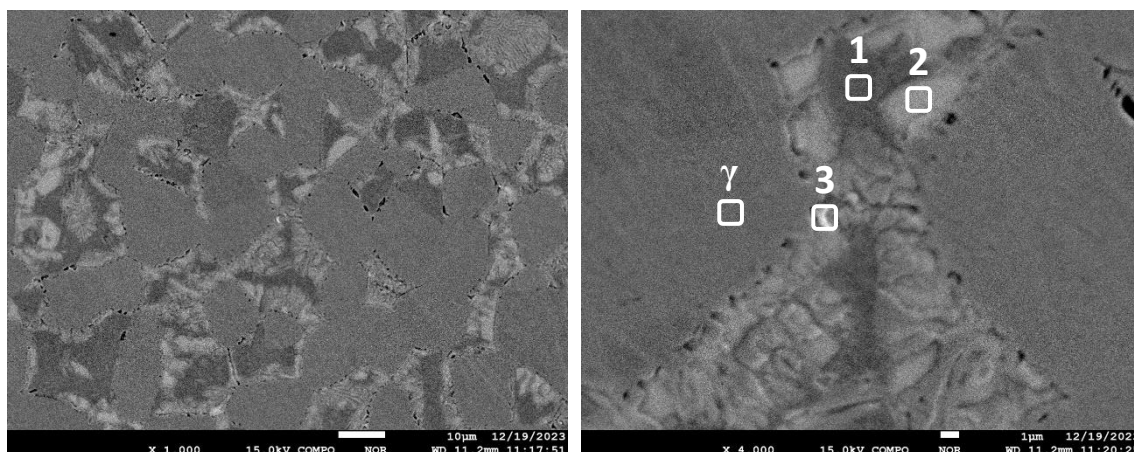
(b) Tempo de 30 minutos (D2)

Figura 26: Micrografias ópticas das amostras envelhecidas à 900°C com 1600x de magnificação. (a) tempo de 10 minutos (D1); (b) tempo de 30 minutos (D2). Fonte: próprio autor.

Conforme pode ser observado pelo diagrama de fases (Figura 13), a ferrita não é estável para 900°C, e complementando a análise através da Figura 14, o teor de ferrita é muito menor que o teor da amostra solubilizada para qualquer tempo de exposição nesta temperatura, atingindo o total desaparecimento dessa fase a partir de 60 minutos de envelhecimento. Para 10 minutos de envelhecimento à 900°C, a amostra apresentou aproximadamente 17% de ferrita, enquanto para 30 minutos, o percentual de ferrita reduziu para 8,4%, valores expressivamente menores que o encontrado para a amostra solubilizada a 1120°C por 3h, que apresentara 57,50% de ferrita.

Dessa forma, apesar da micrografia óptica exibida na Figura 26 não fornecer informações sobre a composição química das fases analisadas, é possível, através de uma análise qualitativa, pressupor a existência de fases intermetálicas devido ao baixo teor de ferrita. Por este motivo, quando o aço UNS S32760-F55 é exposto a 900°C, é esperado que essas fases se precipitem para curtos tempos de exposição.

A Figura 27 expõe a microestrutura obtida via microsonda eletrônica com elétrons retroespalhados do aço estudado após envelhecimento a 900°C por 10 minutos. Os resultados de composição química obtidos via EDS dos pontos identificados na Figura 27b estão apresentados na Tabela 13. Através dos resultados, é possível observar que algumas fases se precipitaram na matriz.



(a) aumento de 1000x

(b) aumento de 4000x

Figura 27: Micrografias por elétrons retroespalhados da amostra D1 envelhecida à 900°C por 10 minutos. (a) aumento de 1000x; (b) aumento de 4000x. Fonte: próprio autor.

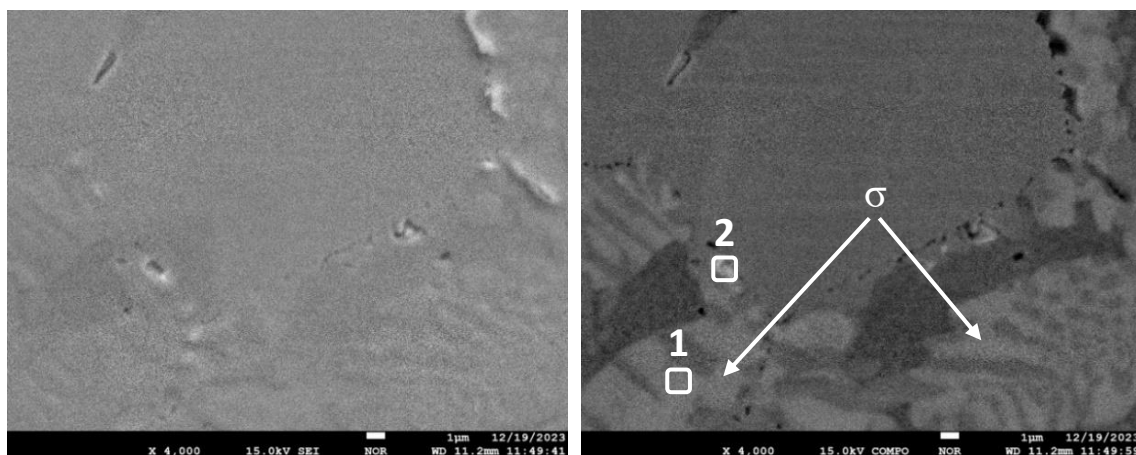
Tabela 13: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra D1 (Figura 27b). Fonte: próprio autor.

Elemento	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
$\gamma$	0,92	26,34	60,64	7,63	4,44
Ponto 1	0,72	29,68	62,49	3,85	2,51
Ponto 2	1,25	32,42	53,81	4,25	7,67
Ponto 3	1,46	27,61	52,54	3,90	14,27

Na Figura 27b, o ponto  $\gamma$  caracteriza a fase austenítica, apresentando o maior teor de níquel para os 4 pontos analisados, enquanto o ponto 1 poderia caracterizar uma ferrita remanescente na estrutura, que segundo dados experimentais, ainda contém 17% dessa fase. O ponto 2 representa a formação de uma estrutura de fase sigma com considerável enriquecimento de Cromo (32,42%) e Molibdênio (7,67%), essa estrutura se manifesta grandemente por toda a amostra na região dos antigos grãos ferríticos. E por fim, é possível observar que o ponto 3 apresentou uma grande concentração de molibdênio (14,3%), aproximadamente o dobro da concentração encontrada para a fase sigma, caracterizando uma fase chi. Dessa forma, foi observado que as fases chi e sigma se precipitam a 900°C para tempos menores que 10 minutos.

Pretendendo investigar a precipitação de fases para tempos maiores, análises foram realizadas para a segunda amostra submetida ao envelhecimento a 900°C, neste

caso, durante 30 minutos. Imagens de microsonda eletrônica com 4000x de aumento, tanto com elétrons secundários quanto com elétrons retroespalhados são apresentadas na Figura 28.



(a) Elétrons secundários

(b) Elétrons Retroespalhados

Figura 28: Micrografias da amostra D2 envelhecida à 900°C por 30 minutos com 4000x de aumento. (a) elétrons secundários; (b) elétrons retroespalhados. Fonte: próprio autor.

Tabela 14: Composição química (% em peso) dos pontos identificados na amostra D2 (Figura 28b). Fonte: próprio autor

Elemento	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Ponto 1	1,18	33,01	53,94	4,22	5,98
Ponto 2	1,80	25,75	53,68	5,22	12,18

Na amostra envelhecida à 900°C por 30 minutos (Figura 28b), composições que sugerem fase sigma (ponto 1) e chi (ponto 2) também foram encontradas, conforme Tabela 14. É importante observar como a fase sigma se tornou amplamente presente na estrutura, indicado pelas setas brancas, uma vez que o teor de ferrita foi reduzido para 8,4%.

Quando analisada por elétrons retroespalhados na microsonda, a amostra D2 apresentou diversos pontos ‘pretos’ de pequena dimensão nos contornos de fases austenita-ferrita que não foram observados para a amostra D1 (10 minutos). Estes pontos podem ser mais bem observados em outra imagem de microsonda eletrônica feita da amostra D2, mostrada na Figura 29 e indicado por setas brancas.

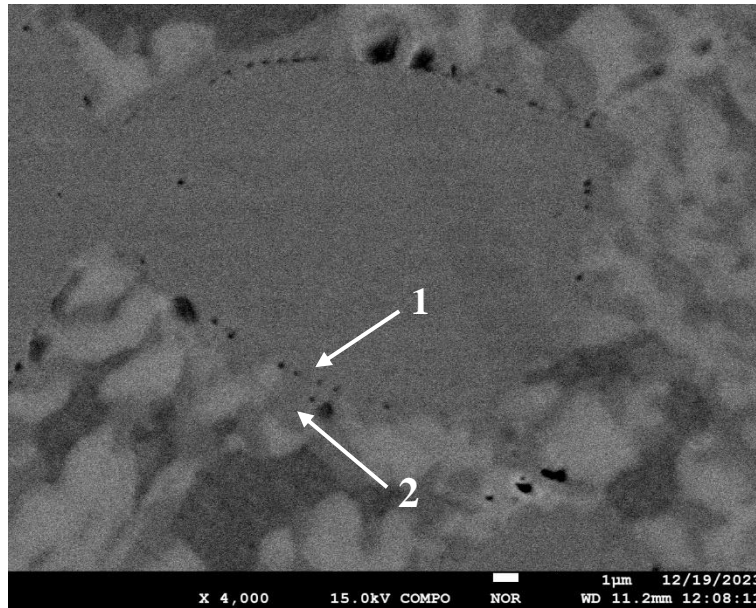


Figura 29: Micrografia por elétrons retroespalhados da amostra D2 envelhecida à 900°C por 30 minutos com 4000x de aumento. Fonte: próprio autor.

Conforme demonstrado por Nilsson, exposições isotérmicas no intervalo de temperaturas de 700 a 950°C geralmente resultam na precipitação de nitretos  $\text{Cr}_2\text{N}$  intergranulares nos contornos de grão ferríticos, assim como nos contornos de fase  $\delta/\gamma$ , geralmente associado a precipitação simultânea de austenita secundária (NILSSON, 1992). Dessa forma, através da Figura 29 é possível observar um exemplo do que parece ser um  $\text{Cr}_2\text{N}$  precipitando no contorno de fase  $\delta/\gamma$  (ponto 1) após envelhecimento a 900°C por 30 minutos, com precipitação simultânea de austenita secundária para dentro do antigo grão ferrítico devido a região depletada de cromo, sugerido pelo ponto 2.

## 5 CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou a influência do tempo e da temperatura de envelhecimento na precipitação de fases do Aço Inoxidável Super Duplex UNS S32760-F55. Com base nos resultados apresentados no tópico de Resultados e Discussão, é possível concluir que:

Análises do teor de ferrita das amostras para diferentes ciclos de envelhecimento mostraram que as amostras envelhecidas entre 640 e 965°C tenderam a 0% de Ferrita para longos tempos de envelhecimento. Com isso, é possível concluir que a simulação termodinâmica feita pelo método CALPHAD apresentou resultados condizentes com os obtidos experimentalmente quanto a presença de ferrita.

Análises microestruturais com a amostra solubilizada mostraram uma estrutura livre de precipitados e com teor de ferrita de aproximadamente 57,5%. Com isso, concluiu-se que o tratamento de solubilização foi realizado corretamente, resultando na estrutura desejada.

O envelhecimento realizado a 500°C mostrou que o tempo de precipitação de Nitretos de Cromo do tipo  $Cr_2N$  é entre 10 e 30 minutos. Apesar do CALPHAD prever que fase sigma seja estável para essa temperatura, não houve precipitação dessa fase na amostra envelhecida à 500°C durante 6000 minutos, o que indica que o tempo de precipitação de sigma para 500°C é maior que 6000 minutos (100 horas).

O envelhecimento realizado a 600°C durante 60 minutos mostrou que nitretos intergranulares também se precipitaram na estrutura, assim como para 500°C. Entretanto, fase sigma foi caracterizada para a amostra envelhecida durante 600 minutos. Concluiu-se, portanto, que fase sigma se precipite a 600°C entre 240 e 600 minutos. A análise da amostra envelhecida por 6000 minutos comprovou que o ataque químico interagiu demasiadamente com as estruturas de fase chi ou sigma, promovendo buracos de formato alongado na superfície da amostra. Ao observar estruturas de mesma morfologia na amostra envelhecida a 600 minutos, é possível concluir que também houve precipitação para esse tempo, embora não tenham sido caracterizadas via EDS.

O ciclo de 700°C mostrou que estruturas ricas em Cr e Mo foram observadas para 60 minutos de envelhecimento, e fase chi e/ou sigma foram caracterizadas para 240 minutos. Isso nos mostra que a cinética de precipitação de fases intermetálicas é mais rápida para 700°C do que para as temperaturas menores.

Estruturas de fase chi e sigma foram caracterizadas para o menor tempo de envelhecimento a 900°C, 10 minutos, e análises via ferritoscópio revelaram que a 900°C a redução no teor de ferrita é acentuada (17% para 10 minutos). Isso nos faz concluir que a cinética de precipitação de fases a 900°C é a mais rápida entre o intervalo observado, e que isso se deve fortemente a degeneração da fase ferrítica. Para 30 minutos de envelhecimento, os resultados pressupõem que nitretos de cromo intergranulares com precipitação associada de austenita secundária também ocorreram.

Análises com e sem ataque químico da amostra B6 mostraram que, para análises via MEV e EDS, a estrutura sem ataque químico se manteve mais preservada quanto aos precipitados na superfície, permitindo melhor caracterização composicional. Dessa forma, conclui-se que para análises de partículas via EDS para algumas condições de envelhecimento, a reparação da superfície após a microscopia óptica se faz necessária.

## 5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Caracterizar as fases observadas nas amostras através de outros métodos de análise, como Difração de Raios X (DRX), para aprofundar as análises obtidas;
- Caracterizar o teor de ferrita das amostras através de técnicas metalográficas e verificar se o método de caracterização utilizando o ferritoscópio apresenta resultados coerentes;
- Elaborar uma curva TTT da liga estudada para a precipitação das principais fases intermetálicas, visando auxiliar na escolha de processos industriais;
- Analisar a influência do tempo e da temperatura de envelhecimento nas propriedades mecânicas e de corrosão da liga estudada;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATAMERT, S.; KING, J. E. Sigma phase formation and its prevention in duplex stainless steels. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, n. 11, p. 541-547, November 1993.
- BADJI, R.; DOUABDALLAH, M. et. al. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. **Materials Characterization**, v. 59, p. 447-453, 2008.
- BUNGARDT, K.; KUNZE, E.; HORN, E. Influence of various alloying elements on the c-field in the system of iron–chromium–carbon. **Arch. Eisenhu“ttenwesen**, v. 39, n. 11, p. 863-867, 1968.
- BIELEFELD, W. V. VOD Process – A theoretical thermodynamic analysis. **67. Congresso ABM**, 2012.
- CALLIARI, I.; ZANESCO, M.; RAMOUS, E. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 7643-7649, 2006.
- COLPAERT, H. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. 4. ed. São Paulo: Blucher, 2008.
- COSTA E SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2006.
- DEBOLD, T. A. Duplex Stainless Steel – Microstructure and properties. **JOM**, 1989.
- ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E. et. al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, p. 1214-1219, 2009.
- GUNN, R. **Duplex Stainless Steels**. England: Woodhead Publishing, 1997.
- HERTZMAN, S.; ROBERTS, W.; LINDENMO, M. **Conference ‘Duplex Stainless Steels’**, 257, Nederlands Instituut voor Lastechnick, Netherlands, 1986.
- KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex Steels. Part I: Genesis, Formation, Structure. **Metallography, Microstructure and Analysis**, n. 2, p. 113-121, 2013.
- KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides. **Metallography, Microstructure and Analysis**, n. 2, p. 343-351, 2013.
- KHOSHNAW, F. MARINESCU, C. et. al. Microstructural and thermoanalytical characterization of super duplex stainless steel - UNS S32760-F55. **Materials Today Communications**, v. 28, 2021.
- LONDOÑO, A. J. R. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex**. 2001. 265f. Tese (Doutor em Engenharia) - Escola Politécnica, USP, São Paulo, 2001.

MAAMACHE, B.; CHENITI, B. et. al. Effect of aging temperature on the microstructure, local mechanical properties, and wear behavior of a UNS S32750 Super Duplex Stainless Steel. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 30, p. 546-555, 2020.

MAEHARA, Y.; OHMORI, Y. et. al. Effects of alloying elements on  $\sigma$  phase precipitation in  $\delta$ - $\gamma$  duplex phase stainless steel. **The Metals Society**, v. 17, p. 541-547, 1983.

MAEHARA, Y.; OHMORI, Y.; KUNITAKE, T. Effects of  $\sigma$ -phase precipitation on hot ductility in  $\delta$ -ferrite-austenite duplex stainless steel. **Metals Technology**, v. 10, p. 296-303, 1983.

MAEHARA, Y.; KOIKE, M. et. al. Precipitation of  $\sigma$  phase in a 25Cr-7Ni-3Mo Duplex Phase Stainless Steel. **Transactions ISIJ**, v. 23, p. 240-246, 1983.

MAEHARA, Y.; OHMORI, Y. Microstructural change during superplastic deformation of  $\delta$ -ferrite/austenite duplex stainless steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 18A, p. 663-672, 1987.

MICHALSKA, J. SOZANSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  and  $\chi$  phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, vol. 56, p. 355-362, 2006.

NILSSON, J. O. Overview - Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 685-700, 1992.

NORDSTROM, J.; RUNG, B. Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi. **L'acciaio inossidabile**, v. 2, p. 7-12, 1995.

PADILHA, A. F.; Aços inoxidáveis: Histórico e Desenvolvimento. **Aços: perspectivas para os próximos 10 anos**, p. 129-138, 2002.

PINEDO, C. E. **Tratamentos térmicos e superficiais dos aços**. São Paulo: Blucher, 2021.

POTGIETER, J. H.; CORTIE, M. B. Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v. 26, n. 3, p. 155-165, 1991.

RITONI, E.; MARTINS, M.; MEI, P. R. Effect of nitrogen addition on the ferrite volume fraction of a duplex stainless steel. **10<sup>th</sup> Brazilian Stainless Steel Conference**, 2010.

SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. A tale of two phases. In: Conference Duplex Stainless Steels' 82, St. Louis-USA, 1982. **Proceedings, Ohio, American Society of Metals**, p. 693-756, 1983.

SATIRACHINDA, N.; PETTERSSON, R. et. al. Scanning Kelvin probe force microscopy study of chromium nitrides in 2507 super duplex stainless steel - Implications and limitations. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 1792-1798, 2010.

SOUTHWICK, P. D.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Met. Sci.**, 14, 253-261, 1980.

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, 2009.

TUMA, H.; VYKLIČKY, M.; LO, K. Carbon activity and solubility in austenitic stainless steels with 18% Cr. **Arch. Eisenhüttenwesen**, v. 41, n. 10, p. 983-988, 1970.

WEI, Z.; GOEHRING, T. et. al. Failure mechanisms and modes analysis of vehicle exhaust components and systems. **Handbook of materials failure analysis with case studies from the aerospace and automotive industries**, p. 393-432, 2016.