

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESIGN DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS DE ALTO TEOR DE
NITROGÊNIO VIA TRIAGEM DE ALTO DESEMPENHO POR MÉTODO
CALPHAD

Victor Hugo Mafra Monfredo Ferreira

São Carlos-SP
2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESIGN DE AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS DE ALTO TEOR DE
NITROGÊNIO VIA TRIAGEM DE ALTO DESEMPENHO POR MÉTODO
CALPHAD

Victor Hugo Mafra Monfredo Ferreira

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Guilherme Yuuki Koga

Coorientador: Dr. Francisco Gil Coury

Agência Financiadora: CNPq - Processo: 131330/2021-7

São Carlos-SP
2023

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Alice Mafra Monfredo, por todo o apoio e motivação e por sempre acreditar em mim, sem ela, nada disso seria possível.

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Pará
(2021).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Victor Hugo Mafra Monfredo Ferreira, realizada em 21/07/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Guilherme Yuuki Koga (UFSCar)

Prof. Dr. Guilherme Zepon (UFSCar)

Profa. Dra. Alessandra Cremasco (UNICAMP)

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Dr. Guilherme Yuuki Koga e Dr. Francisco Gil Coury pela orientação valiosa, amizade, apoio e confiança ao longo do desenvolvimento desta pesquisa.

Aos professores Dr. Guilherme Zepon e Dr. Carlos Alberto Rovere pela participação e contribuição durante o exame de qualificação.

A minha namorada, Fernanda Serrão. Sua presença constante, encorajamento e compreensão foram fundamentais para que eu pudesse enfrentar os desafios acadêmicos e pessoais com confiança e determinação. Sou imensamente grato por todo o amor, paciência e apoio que você me ofereceu ao longo dessa jornada.

Aos meus amigos de departamento, em especial Caio, Bacurau, Lucas, Pedro e Ana, além de todos os integrantes do grupo da 5^o série/Mezanino, que me proporcionaram momentos de colaboração, descontração e valiosas arguições científicas.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) e seus técnicos da metais, Rover e Beto, por todo o suporte prestado neste trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) e Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) pela infraestrutura e suporte.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para realização desse trabalho com bolsa de estudos, processo 131330/2021-7.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O níquel é essencial para os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) da classe 3xx (8-10 %m) por seu caráter austenitizante. No entanto, sua notória volatilidade de preços afeta diretamente a indústria de aços inoxidáveis. Diante disso, percebe-se a necessidade de desenvolver aços inoxidáveis substituindo parcialmente o níquel por outros elementos austenitizantes. O objetivo deste trabalho foi desenvolver composições de aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de N utilizando métodos computacionais. Foram utilizadas ferramentas computacionais baseadas no método CALPHAD para selecionar uma composição com base em critérios pré-definidos (composição, fases presentes, %m N, custo e PREN). A microestrutura da liga foi analisada por microscopia ótica e eletrônica de varredura, enquanto as fases presentes, por difração de raios-X. A composição química foi determinada por espectrometria de emissão ótica por centelha; os elementos C, S, N e O, foram analisados por combustão e quantificação por absorção de infravermelho. As propriedades mecânicas foram avaliadas segundo a norma ASTM E8/E8M-11. A resistência à corrosão por pite foi avaliada por polarização potenciodinâmica cíclica em 3,5 %m NaCl e o grau de sensitização avaliado através da ISO 12732; a susceptibilidade à corrosão intergranular foi aferida através da Prática A da ASTM A262-15. Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foram efetuados como complemento. Após a triagem de alto desempenho, foram feitas modificações manuais nas composições, melhorando a solubilidade do nitrogênio. Os resultados demonstraram que as ligas desenvolvidas exibiram uma microestrutura austenítica com a presença de AlN, diminuindo a quantidade de nitrogênio em solução sólida. As propriedades mecânicas da liga foram superiores à do aço AISI 201. No entanto, devido à presença de AlN, o comportamento de resistência à corrosão da liga foi afetado. Esses resultados são importantes para o desenvolvimento de AIA's com alto teor de nitrogênio, visando melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão desses materiais.

Palavras-chave: CALPHAD; Aço inoxidável; Corrosão localizada; Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

**DESIGN OF HIGH-NITROGEN AUSTENITIC STAINLESS STEELS
THROUGH HIGH-PERFORMANCE SCREENING VIA THE CALPHAD
METHOD**

Nickel is essential for austenitic stainless steels of the 3xx class (8-10 wt%) due to its austenitizing character. However, its notorious price volatility directly affects the stainless steel industry. In light of this, there is a need to develop stainless steels that partially replace nickel with other austenitizing elements. The aim of this work was to develop compositions of austenitic stainless steels with a high N content using computational methods. Computational tools based on the CALPHAD method were employed to select a composition based on predefined criteria (composition, phases present, % N, cost, and PREN). The alloy's microstructure was analyzed through optical and scanning electron microscopy, while the phases present were identified through X-ray diffraction. The chemical composition was determined using spark emission spectroscopy; elements C, S, N, and O were analyzed by combustion and quantified by infrared absorption. Mechanical properties were evaluated according to ASTM E8/E8M-11 standards. Pitting corrosion resistance was assessed through cyclic potentiodynamic polarization in 3.5 wt% NaCl, and sensitization was evaluated following ISO 12732; susceptibility to intergranular corrosion was determined according to ASTM A262-15 Practice A. Electrochemical impedance spectroscopy tests were also conducted as a complement. After high-performance screening, manual modifications were made to the compositions to improve nitrogen solubility. The results demonstrated that the developed alloys exhibited an austenitic microstructure with the presence of AlN, reducing the nitrogen content in solid solution. The mechanical properties of the alloy surpassed those of AISI 201 steel. However, due to the presence of AlN, the corrosion resistance behavior of the alloy was affected. These findings are significant for the development of austenitic stainless steels with a high nitrogen content, aiming to enhance their mechanical properties and corrosion resistance.

Keywords: CALPHAD; Stainless steels; Localized corrosion; Mechanical properties.

PUBLICAÇÕES

FERREIRA, V. H. M. M.; COURY, F. G.; SANTANA, D. A.; KOGA, G. Y. *Termodinâmica Computacional Aplicada ao Desenvolvimento de Aços Inoxidáveis Austeníticos com Baixo Teor de Níquel*. In: 24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (24 CBECIMAT), 2022, Águas de Lindóia. Anais do 24° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2022.

FERREIRA, V. H. M. M.; COURY, F. G.; SANTANA, D. A.; KOGA, G. Y. *Triagem de Alto Desempenho para Descoberta de Novos Aços Inoxidáveis Austeníticos*. In: InoxCorr. Seminário Brasileiro de Aços Inoxidáveis Como Solução Contra Corrosão, 2022, São Paulo. Anais do InoxCorr. Seminário Brasileiro de Aços Inoxidáveis Como Solução Contra Corrosão, 2022.

SUMÁRIO

	Pág.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES	ix
SUMÁRIO	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos.....	3
2 REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 Aços Inoxidáveis	5
2.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos	8
2.1.1.1 Aços Série 300	10
2.1.1.2 Aços Série 200	11
2.2 Corrosão em Aços Inoxidáveis	13
2.3 Aços Inoxidáveis com Alto Teor de Nitrogênio	19
2.4 CALPHAD e Seleção de Ligas	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Materiais	27
3.2 Métodos	28
3.2.1 Cálculos Termodinâmicos	28
3.2.2 Produção e Processamento das Ligas	31
3.2.3 Análise Química	32
3.2.4 Caracterização Microestrutural	33
3.2.4.1 Microscopia Ótica.....	33
3.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	33
3.2.4.4 Difratomia de Raios-X	33
3.2.4.5 Ensaio de Tração <i>In-situ</i>	34

3.2.4.6 Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD).....	35
3.2.5 Caracterização Mecânica	35
3.2.5.1 Tração	35
3.2.5.2 Dureza	35
3.2.6 Ensaio Eletroquímico	35
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 Cálculos Termodinâmicos.....	39
4.2 Composição Química e Equilíbrio de Fases	42
4.3 Caracterização Microestrutural.....	45
4.3.1 Aço AINIT	45
4.3.2 Aços AISI 201 e 304	49
4.4 Estudo das Propriedades Mecânicas	51
4.4.1 Dureza	51
4.4.2 Tração.....	52
4.5 Ensaio Eletroquímico	59
4.5.1 Reativação Potenciocinética de Duplo Loop (DL-EPR) e suscetibilidade à Corrosão Intergranular	59
4.5.3 Polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%	63
4.5.4 Impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5%	66
5 CONCLUSÕES	71
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 2.1 – Composição química (em % massa) de alguns aços da família 300. Adaptado de [7].	10
Tabela 2.2 – Composição química (em % massa) de alguns aços da família 200. Adaptado de [7].	12
Tabela 3.1 – Composição (%m) química da pré-liga fornecida pelo fabricante.	27
Tabela 3.2 – Composição (%m) química do material medida experimentalmente.	28
Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados para o desenvolvimento do campo composicional utilizado neste trabalho.	30
Tabela 4.1 – Composição (%m) nominal da liga obtida por HTC e da liga modificada.	39
Tabela 4.2 – Composição real da liga deste trabalho em porcentagem massa (%m).	42
Tabela 4.3 – Valores experimentais da tensão de escoamento para os aços AISI 201 e AINIT.	56
Tabela 4.4 – Parâmetros eletroquímicos obtidos durante as curvas potenciodinâmicas.	61
Tabela 4.5 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização em solução de 3,5% NaCl das ligas inoxidáveis.	64
Tabela 4.6 – Parâmetros obtidos através do fit dos diagramas de impedância em 3,5% NaCl.	68

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 – a) Comparação entre o consumo e demanda dos aços inoxidáveis nos últimos anos, b) Produção dos aços inoxidáveis na última década, c) Variação de preços do níquel. Adaptado de [2, 3]	1
Figura 2.1 – Taxa de crescimento anual da produção mundial de aços inoxidáveis, de 1950 a 2020, em milhões de toneladas (Mt). Adaptado de [2]. ..	5
Figura 2.2 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cr. Adaptado de [10].	6
Figura 2.3 – Diagrama de Schaeffler. Adaptado de [14].	8
Figura 2.4 – Esquema das composições dos AIA's, a partir do 304. Fonte (Próprio autor).....	11
Figura 2.5 – Efeito do teor de Mn e Cr sobre a solubilidade do N, para 14% Ni (a). Efeito do teor de Mn, Cr e Ni sobre a estabilidade da austenita a 1075°C (b). Adaptado de [21].	12
Figura 2.6 – Processo de desenvolvimento da corrosão por pites. Fonte (Próprio autor).....	15
Figura 2.7 – Esquemático de corrosão intergranular. Fonte (Próprio autor).	16
Figura 2.8 – Efeitos do Mn na resposta de polarização do Fe-18Cr-xMn (x = 0, 6, 12) em solução de NaCl 0,1 M a 30 °C [35].....	18
Figura 2.9 – Curvas de polarização potenciodinâmica de aços experimentais não magnéticos do colar de perfuração em solução de NaCl a 3,5% m à 40 °C. Adaptado de [37].	19
Figura 2.10 – Diagrama exibindo principais métodos para adição de nitrogênio no metal líquido. Adaptado de [41].	21
Figura 2.11 – Efeito de alguns elementos de liga na solubilidade de N ₂ , normalizados para o efeito do cromo. Adaptado de [39, 43].	23
Figura 2.12 – Curvas hipotéticas de energia livre para duas fases de um sistema binário em equilíbrio. Adaptado de [49].	24
Figura 3.1 – Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados	27
Figura 3.2 – Esquemático para o método HTC utilizado no presente trabalho. Fonte (Próprio autor).	30

Figura 3.3 – Ciclos de tratamentos termomecânicos utilizados neste trabalho. Fonte (Próprio autor).	32
Figura 3.4 – Ilustração esquemática da configuração do teste de tração in situ pelo Síncrotron Raio-X, sendo $2\theta_{hkl}$ o ângulo entre os feixes incidentes e difratados. Fonte (Próprio autor).	34
Figura 3.5 – Microestrutura do aço (A) aprovada pela norma A 262, prática A, (b) microestrutura rejeitada pela norma devido à presença de “degraus”, adaptado de [54].	37
Figura 4.1 – (A) Diagrama de equilíbrio para a liga nominal 250 e (B) Fração de fases por temperatura da liga obtido através do método CALPHAD (software Thermo-Calc).	39
Figura 4.2 – Gráfico comparativo entre custo relativo e o $Pren_{Mod}$	41
Figura 4.3 – Diagrama de equilíbrio para a liga utilizada neste trabalho obtido através do método CALPHAD (software Thermo-Calc) com duas composições diferentes, (A) Composição nominal da liga 250 Mod e (B) Composição real obtida por análise química após a fabricação da liga.	42
Figura 4.4 – Difractograma de raios-X para o AINIT obtido por difração de raio-X por síncrotron de alta energia.	45
Figura 4.5 – A) Microestrutura do AINIT obtida por MO, B) micrografias de MEV-BSE mostrando precipitados de AlN com diferentes morfologias, C) Morfologias dos precipitados de AlN.	46
Figura 4.6 – Mapas e dados de EBSD para o aço AINIT. (A) Imagem de MEV e respectivos EDS para Al e N; (B) distribuição de tamanho de grão e (C) fases do material: em verde γ e azul AlN.	48
Figura 4.7 – Difractogramas de raios-X dos aços AISI 201 CR e AISI 304.	49
Figura 4.8 – MO do AISI 201 na condição CR (A) e MO do AISI 304 na condição de homogeneizado, laminado e recristalizado (B).	50
Figura 4.9 – Valores de dureza obtidos para as ligas deste trabalho	51
Figura 4.10 (A) – Curvas tensão x deformação de engenharia representativas para os AIA deste trabalho.	52
Figura 4.10 (B) – Curvas tensão verdadeira x deformação verdadeira representativas para a determinação dos parâmetros de encruamento.	53

Figura 4.11 (A) – Difratoograma de raio-X em luz síncrotron em função do tempo.	58
Figura 4.11 (B) – Difratoogramas de raio X durante o ensaio de tração <i>in-situ</i> . .	58
Figura 4.12 – Curva de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo – DL/EPR representativas para todos os aços AISI 201, 304 e com alto teor de nitrogênio.	60
Figura 4.13 – Microestruturas dos aços inoxidáveis obtidas por MO (A) AISI 201, (B) AINIT e (C) AISI 304 após o ataque eletrolítico em ácido oxálico por 90s. .	62
Figura 4.14 – Curvas de polarização potenciodinâmica representativas em solução de 3,5% NaCl para as ligas inoxidáveis.	64
Figura 4.15 – (A) Diagramas de Nyquist e (B, C) de Bode em solução de 3,5% NaCl para as ligas inoxidáveis.	67

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	Ácido oxálico
AINIT	Aço com alto teor de nitrogênio
AIA	Aço inoxidável austenítico
PH	Aços inoxidáveis Endurecíveis por precipitação
Alumínio	Al
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
CALPHAD	<i>CALculation of PHAse Diagrams</i>
C	Carbono
K	Coefficiente de resistência
CR	Como recebido
C_N	Concentração de nitrogênio atômico no metal
CP	Corpos de prova
I_a	Corrente de ativação
I_r	Corrente de reativação
Cr	Cromo
Cr_{eq}	Cromo equivalente
i_{corr}	Densidade de corrente de passiva
EBSD	Difração de elétrons retroespalhados
DRX	Difração de raios-X
SDRX	Difração de raios-X por síncrotron
H_v	Dureza Vickers
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
G	Energia livre de Gibbs
DL-EPR	Ensaio de reativação potenciocinética de duplo loop
S	Enxofre
S-OES	Espectrometria de emissão óptica por centelha
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
CFC	Estrutura cúbica de face centrada
n'	Expoente de encruamento
Fe	Ferro
IPF	Figura de polo inversa
X_N	Fração atômica de nitrogênio presente no metal
X_i	Fração molar do elemento i;
%vol	Fração volumétrica
f	Fração volumétrica de precipitados
H	Hidrogênio
HTC	<i>High-throughput calculation</i>
HIP-M	<i>Hot-isostatic-pressure melting</i>
Cl⁻	Íons cloreto
Mn	Manganês
μm	Micrômetro
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica

Mt	Milhões de toneladas
Nb	Nióbio
Ni	Níquel
Ni_{eq}	Níquel equivalente
AlN	Nitreto de alumínio
MnN	Nitreto de manganês
N	Nitrogênio
PREN	Número equivalente de resistência a pite
PrenMOD	Número equivalente de resistência a pite modificado
d	Tamanho médio dos grãos
MnO	Óxidos de manganês
O	Oxigênio
n	Parâmetro do elemento de fase constante
ppm	Partes por milhão
PAR	<i>Plasma arc remelting</i>
P_{N2}	Pressão parcial de nitrogênio
%m	Porcentagem em massa
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{pite}	Potencial de formação de pites
PESR	<i>Pressure electrosag remelting</i>
R₁	Resistência da camada
R_e	Resistência do eletrólito
MnS	Sulfeto de manganês
CPT	Temperatura crítica de pite
KSCN	Tiocianato de potássio
Ti	Titânio
TRIP	Transformação Induzida por Plasticidade
α+γ	Aços inoxidáveis duplex
α'	Aços inoxidáveis martensíticos
-θ	Ângulos de fase
γ	Austenita
ε_R	Deformação na ruptura
ε_U	Deformação plástica uniforme
σ_p	Endurecimento por precipitação
σ_g	Endurecimento por tamanho de grão
σ_s	Endurecimento solução sólida
α	Ferrita
δ	Ferrita delta
σ	Sigma
σ_y	Tensão de escoamento
σ_{LRT}	Tensão Limite de resistência à tração

1 INTRODUÇÃO

O níquel é um elemento notório por possuir preços altos e flutuantes, devido a fatores do mercado de ações. Atualmente, os preços do níquel atingiram níveis sem precedentes, afetando diretamente a indústria dos aços inoxidáveis, especialmente os aços inoxidáveis austeníticos (normalmente contendo entre 8 a 10 %m de níquel) [1]. Aços inoxidáveis com menores teores de níquel vem chamando cada vez mais atenção, por possuírem custos de produção inferiores e mais estáveis. A Figura 1 ilustra a relação entre consumo e demanda dos aços inoxidáveis nos últimos anos, além da produção mundial de aços inoxidáveis juntamente com os preços do níquel.

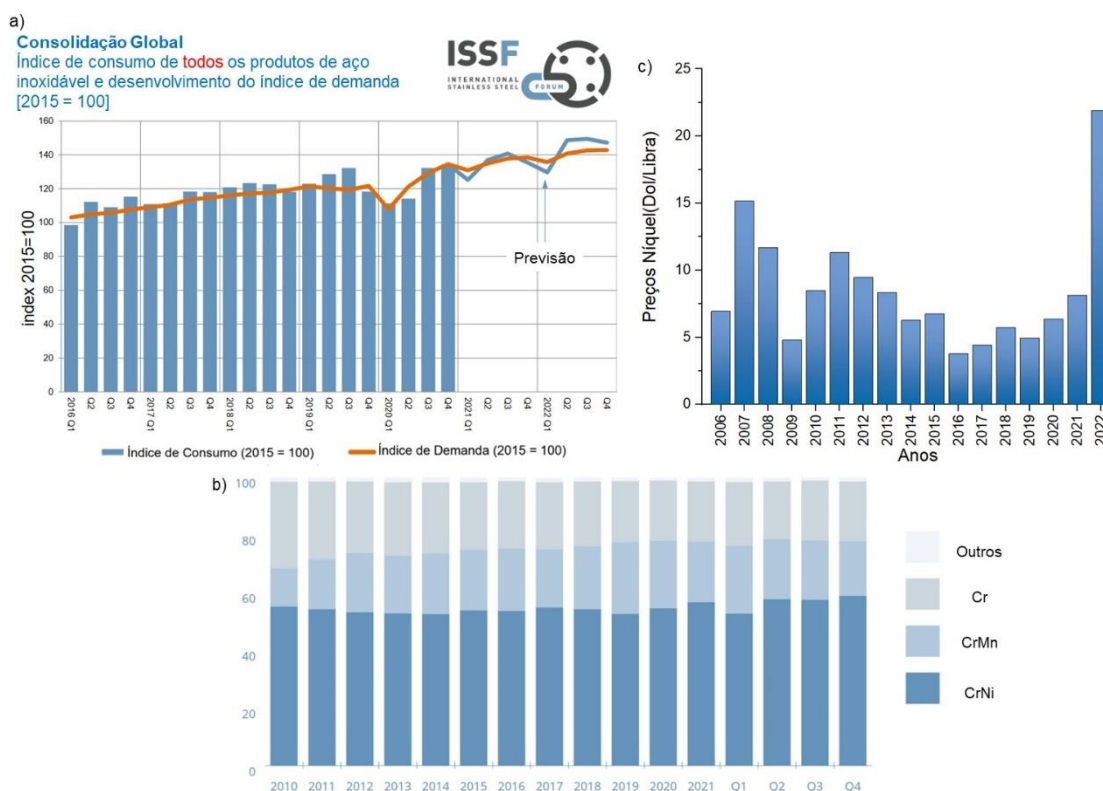


Figura 1.1 – a) Comparação entre o consumo e demanda dos aços inoxidáveis nos últimos anos, b) Produção dos aços inoxidáveis na última década, c) Variação de preços do níquel. Adaptado de [2, 3]

Observa-se um crescimento significativo na utilização da série 200, também conhecida como CrMn, na qual o níquel é parcialmente substituído por manganês e/ou nitrogênio. Esses elementos permitem manter a estrutura

austenítica do aço, tornando essa classe de aços atrativa devido à redução nos teores de níquel. No entanto, apesar de alguns aços da série 200 apresentarem propriedades mecânicas superiores aos da série 300, eles geralmente exibem uma resistência à corrosão ligeiramente menor do que os aços inoxidáveis austeníticos da família 300, o que limita suas possíveis aplicações em ambientes mais corrosivos.

Através do uso do nitrogênio (N) como elemento de liga, é possível desenvolver um aço intermediário que concilie as propriedades mecânicas da série 200 e as propriedades corrosivas da série 300. O uso estratégico de N como elemento de liga em aços oferece uma solução economicamente vantajosa. Sendo um elemento abundante, de preço estável, o nitrogênio favorece a estabilização da austenita em aços inoxidáveis, tornando-os mais resistentes à corrosão, principalmente por frestas. Além disso, o nitrogênio é um soluto mais eficaz em endurecimento por solução sólida do que o níquel, resultando em aços com um aumento significativo no limite de escoamento, maior resistência ao desgaste e à fadiga [4].

Aços com teores elevados de nitrogênio, no entanto, estão propensos a sérias perdas de nitrogênio, acarretando porosidades e outros problemas devido à baixa solubilidade de nitrogênio no ferro líquido, resultando em aversão à aplicação em larga escala de aços com alto teor de nitrogênio [5]. A solubilidade do nitrogênio em aços inoxidáveis depende, para fins práticos de fabricação, de três parâmetros principais: temperatura, composição da liga e pressão [4], portanto, a aplicação de métodos preditivos é essencial para prever o tipo de fase predominante nos aços, evitando assim a perda de N devido a desgaseificação.

O desenvolvimento de ligas através do método de tentativa e erro pode ser demorado e custoso, pois requer a síntese de múltiplas ligas e a realização de testes extensivos para caracterizar suas propriedades. Além disso, este método não leva em consideração os processos físicos e químicos subjacentes que influenciam o comportamento de uma liga. Por outro lado, o método CALPHAD (*CAL*culat*ion of PH*ase *Diagrams*) é uma abordagem mais confiável para o projeto de ligas. Trata-se de um método computacional que utiliza

modelos termodinâmicos e cinéticos para prever o equilíbrio de fases e as propriedades termodinâmicas das ligas. Esse método permite uma compreensão detalhada das propriedades termodinâmicas de uma ampla gama de ligas, abrangendo desde os estados sólido, líquido até gasoso. Além disso, o método CALPHAD possibilita a previsão da microestrutura das ligas sob diferentes condições termodinâmicas, como temperatura e pressão.

Da perspectiva das aplicações dos aços com alto teor de nitrogênio, e dos seus aspectos científicos, tecnológicos e econômicos, o presente projeto tem como objetivo confeccionar aços com teores de nitrogênio elevados a pressões atmosféricas. Para tal propósito, cálculos termodinâmicos de alto desempenho serão utilizados para investigar composições ideais partindo de elementos que influenciem positivamente na solubilidade de nitrogênio no metal líquido.

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste em utilizar o método CALPHAD e triagem de alto desempenho para desenvolver novas ligas inoxidáveis com alto teor de nitrogênio, por meio da incorporação de elementos que contribuam positivamente para sua solubilidade, que possuam combinação de propriedades mecânicas e eletroquímicas balanceadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Aços Inoxidáveis

No início do século XX, a produção de aços inoxidáveis cresceu de modo significativo devido à sua grande gama de aplicações. A Figura 2.1 apresenta o crescimento da produção mundial de aços inoxidáveis, de 1950 a 2020, em milhões de toneladas (Mt). Em 1950, por volta de 1 milhão de toneladas foram produzidas, enquanto em 2020, 50,9 Mt, com um crescimento médio anual de 5,68% [2].

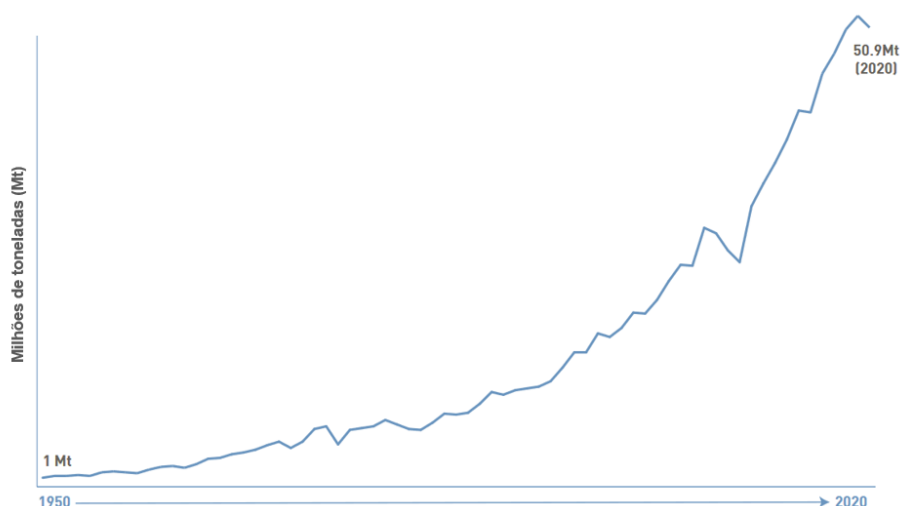


Figura 2.1 – Taxa de crescimento anual da produção mundial de aços inoxidáveis, de 1950 a 2020, em milhões de toneladas (Mt). Adaptado de [2].

Os aços inoxidáveis são ligas ferrosas desenvolvidas principalmente para resistir à corrosão eletroquímica, possuindo aplicações nas mais diversas áreas devido às suas características, tais como excelente conformabilidade, boa resistência à oxidação, resistência mecânica aliada à tenacidade. De maneira geral, essa classe de aços possui o cromo (Cr) como elemento de liga predominante, com o teor mínimo de ~10,5 %m, sendo este o elemento de liga que confere sua resistência à corrosão quando em solução sólida. Entretanto, diversos outros elementos podem ser adicionados para estabilizar outras fases, fornecer resistência à corrosão adicional ou aprimorar as propriedades mecânicas [6, 7].

A resistência à corrosão eletroquímica de aços inoxidáveis está associada ao fenômeno da passivação, que nada mais é que a formação de uma fina camada de compostos ricos em cromo e oxigênio sobre a superfície do metal (da ordem de poucos nanômetros de espessura). Filmes passivos são formados durante a exposição da superfície do metal a um ambiente oxidante. Uma vez que um filme é formado, a taxa de reação entre o metal e o meio ambiente será drasticamente reduzida. Além do mais, a propriedade dinâmica do filme permite, por exemplo, que ele se renove rapidamente, caso seja danificado mecanicamente, pois novamente o Cr irá reagir com o meio, e assim será restaurado o filme passivo. A formação ou não desta camada, sua estrutura e a sua taxa de dissolução no meio corrosivo e suas propriedades elétricas controlarão a resistência à corrosão [8, 9].

Aços inoxidáveis contêm grandes quantidades de cromo e um importante ponto de partida para entender as relações de fase e microestruturas dos aços inoxidáveis é o sistema binário Fe-Cr (Figura 2.2).

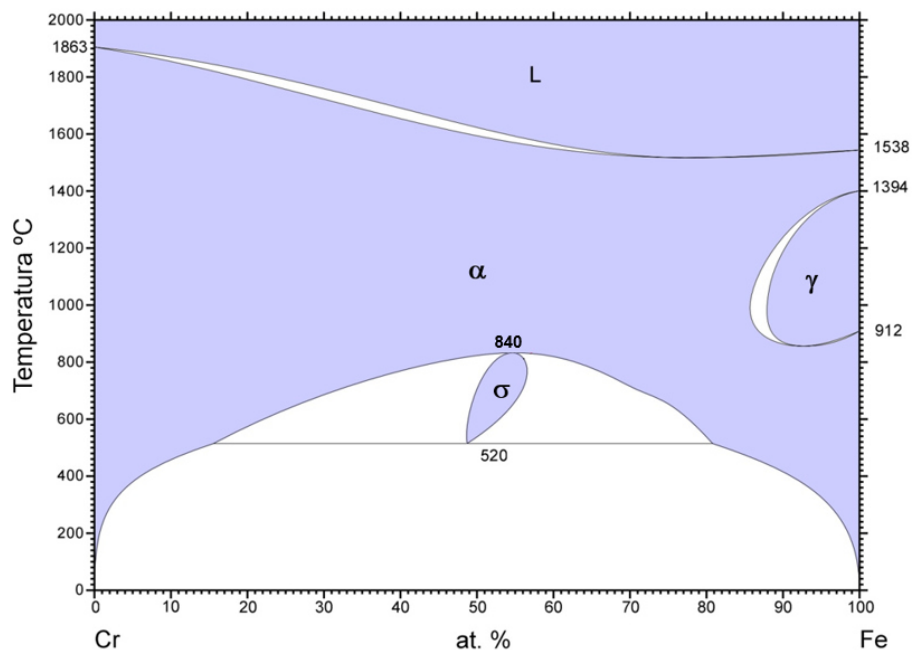


Figura 2.2 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cr. Adaptado de [10].

Devido ao cromo ser um elemento ferritizante, o campo de fase de ferrita (α) no diagrama de fases Fe-Cr é extenso, enquanto o campo de fase de austenita (γ) é restrito a um pequeno *loop* que não se estende além de 15 %at

de cromo. Este *loop* de austenita pode, no entanto, ser expandido através da adição de elementos austenitizantes, como níquel e/ou manganês, ao sistema binário Fe-Cr. Quando adicionados em quantidades suficientes, a formação da fase ferrita (α) é suprimida cineticamente, enquanto uma microestrutura austenítica à temperatura ambiente pode ser obtida. Embora a quantidade de níquel necessária para formar e estabilizar a austenita no aço seja variável e dependa dos elementos formadores de ferrita, é geralmente aceitável que um mínimo de 8 %m de níquel seja necessário para obter uma microestrutura austenítica à temperatura ambiente. Entretanto, caso outros elementos estabilizadores ou formadores de austenita também forem adicionados ao aço, pode ser possível obter uma estrutura totalmente austenítica à temperatura ambiente com teores de níquel inferiores a 8 %m [11].

Um composto intermetálico, a fase sigma (σ), ocorre com aproximadamente 50% de Cr a temperaturas abaixo de 800 °C. A fase sigma é dura e frágil, tipicamente compromete a tenacidade e ductilidade além de afetar a resistência à corrosão do aço, pois forma-se com aproximadamente 50% de Cr, reduzindo o teor deste elemento nas regiões adjacentes. O binário Fe-Cr mostra as transformações de fase que ocorrem em aços inoxidáveis em determinadas temperaturas e composições. Adições de elementos de liga específicos modificam esse sistema, produzindo diferentes tipos de aços inoxidáveis como martensíticos (α'), austeníticos (γ), ferríticos (α), duplex ($\alpha+\gamma$) e os endurecíveis por precipitação (PH) [12].

É desejável ter uma microestrutura austenítica estável porque é facilmente soldável, tenaz e possui melhor resistência à corrosão do que microestruturas ferrítica ou martensíticas. É por esse motivo que os aços inoxidáveis austeníticos compõem a classe de aços inoxidáveis mais utilizados atualmente em volume.

A microestrutura resultante de um aço inoxidável em função da composição pode ser prevista através do método equivalente. Este método é auxiliado por um diagrama de constituição. O diagrama de constituição mais conhecido é o diagrama de Schaeffler (Figura 2.3), o qual abrange austenita, ferrita, martensita e seus campos de fase sobrepostos, relacionando as

quantidades dos elementos de liga equivalentes ao cromo (Cr_{eq}) e níquel (Ni_{eq}), ou seja, elementos ferritizantes e austenitizantes. Cr_{eq} e Ni_{eq} são encontrados através de somas ponderadas por certos coeficientes empíricos obtidos a partir de dados experimentais, mostrados na Figura 2.3. Uma previsão do tipo de fase pode, portanto, ser encontrada seguindo o campo de fase no diagrama de constituição conforme especificado pelas coordenadas Cr_{eq} e Ni_{eq} [13].

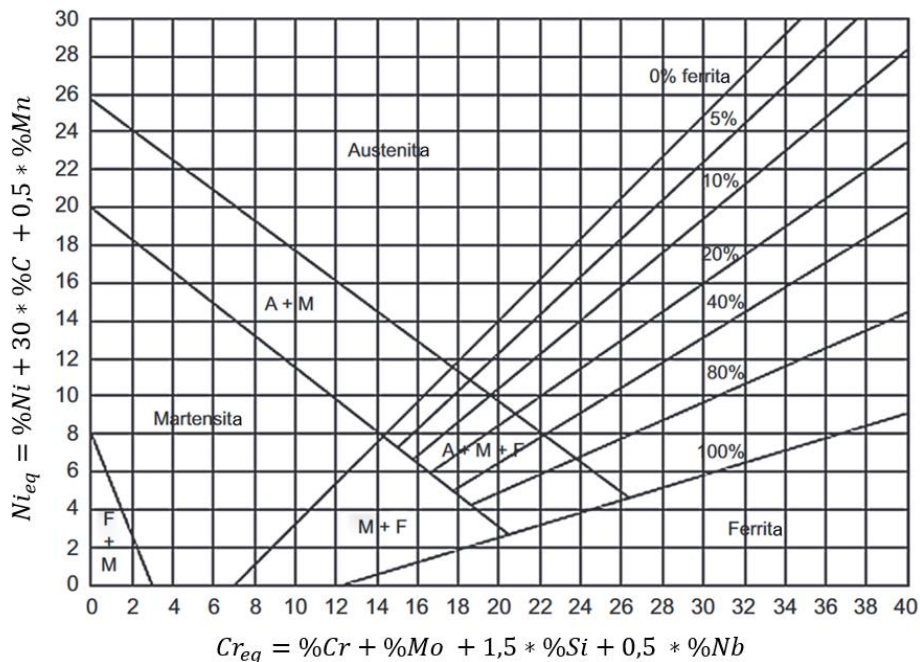


Figura 2.3 – Diagrama de Schaeffler. Adaptado de [14].

2.1.1 Aços Inoxidáveis Austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam estrutura cúbica de face centrada (CFC) a temperatura ambiente devido aos principais elementos de liga que os constituem, com exceção do cromo, serem estabilizadores de austenita, como níquel, manganês, nitrogênio e, às vezes, carbono. O cromo e níquel são responsáveis pela elevada resistência a corrosão em ambientes agressivos, enquanto o manganês, ainda que possa ser prejudicial devido ao favorecimento da formação de pites, atua como elemento estabilizador da fase austenítica e na solubilidade do nitrogênio. O carbono também é considerado um elemento austenitizante, porém, devido à sua baixa solubilidade na fase α , é rejeitado da solução sólida e forma carbonetos (os mais comuns dos tipos M_7C_3 ou $M_{23}C_6$, M

= Cr, Fe, Mo) nos contornos de grãos, podendo favorecer o fenômeno da sensitização [12, 15].

A sensitização é um processo complexo que depende de diversos fatores. Geralmente, a sensitização é a formação de precipitados de carboneto de cromo ao longo dos contornos de grão, deixando a região ao redor dos precipitados empobrecida em cromo, conseqüentemente, essas zonas se tornam vulneráveis à corrosão. O processo de sensitização depende do teor de carbono do material, da temperatura e do tempo de tratamento térmico, bem como do tamanho e orientação do grão, das condições de contorno do grão e da desorientação do grão, podendo ser minimizada ou evitada através da redução dos teores de carbono ($C < 0,03\%$) ou pelo emprego de elementos (Ti ou Nb) com maior afinidade pelo carbono ao cromo, reduzindo assim o carbono disponível para a precipitação de carbonetos [6, 16].

Dentro da classe dos austeníticos, os aços são classificados de acordo com sua composição química. Os elementos de liga adicionados têm como principal objetivo melhorar as propriedades específicas desses aços. De acordo com a AISI (*American Iron and Steel Institute*), os aços inoxidáveis austeníticos são classificados em duas séries: 200 e 300. A série AISI 200 possui como principais elementos além do cromo, quantidades significativas de manganês, enquanto a série 300, destaca-se pelo elevado teor de níquel. As propriedades mecânicas desses aços é uma função da sua composição química e do processo utilizado para a conformação do produto.

Os aços inoxidáveis austeníticos não podem ser endurecidos por tratamento térmico de envelhecimento, nem por têmpera. No entanto, eles podem ser consideravelmente endurecidos por trabalho a frio. Uma vez que estes aços inox não podem ser endurecidos termicamente, as únicas operações de tratamento térmico são o recozimento de solubilização e o alívio de tensões. Esses tratamentos são usados para restaurar a ductilidade reduzida pelo trabalho a frio e a resistência à corrosão prejudicada pelo trabalho a quente ou soldagem [17].

2.1.1.1 Aços Série 300

Os aços inoxidáveis da Série 300 (Tabela 2.1) são classificados como austeníticos e são endurecíveis apenas por métodos de trabalho a frio. Essa classe de aços inoxidáveis possui cromo (18-30 %m) e níquel (6-20 %m) como suas principais adições de liga. Os aços inoxidáveis 304 são os mais utilizados.

Tabela 2.1 – Composição química (em % massa) de alguns aços da família 300. Adaptado de [7].

Tipo	Elementos							
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	N
301	0,15	2	0,045	0,03	1	18,0*	8,0*	0,1
301L	0,03	2	0,045	0,03	1	18,0*	8,0*	0,2
301LN	0,03	2	0,045	0,03	1	18,0*	8,0*	0,20*
302	0,15	2	0,045	0,03	0,75	19,0*	10,0*	0,1
304	0,08	2	0,045	0,03	0,75	20,0*	11,0*	0,1
304L	0,03	2	0,045	0,03	0,75	20,0*	12,0*	0,1
304H	0,10*	2	0,045	0,03	0,75	20,0*	10,5*	-
305	0,12	2	0,045	0,03	0,75	19,0*	13,0*	-
309S	0,08	2	0,045	0,03	0,75	24,0*	15,0*	-
309H	0,10*	2	0,045	0,03	0,75	24,0*	15,0*	-

* - Teor máximo

A Figura 2.4 apresenta um esquema da família dos aços inoxidáveis austeníticos (AIA) comerciais, tendo como base de comparação o aço inoxidável 304, considerado o principal representante de aços inoxidáveis austeníticos.

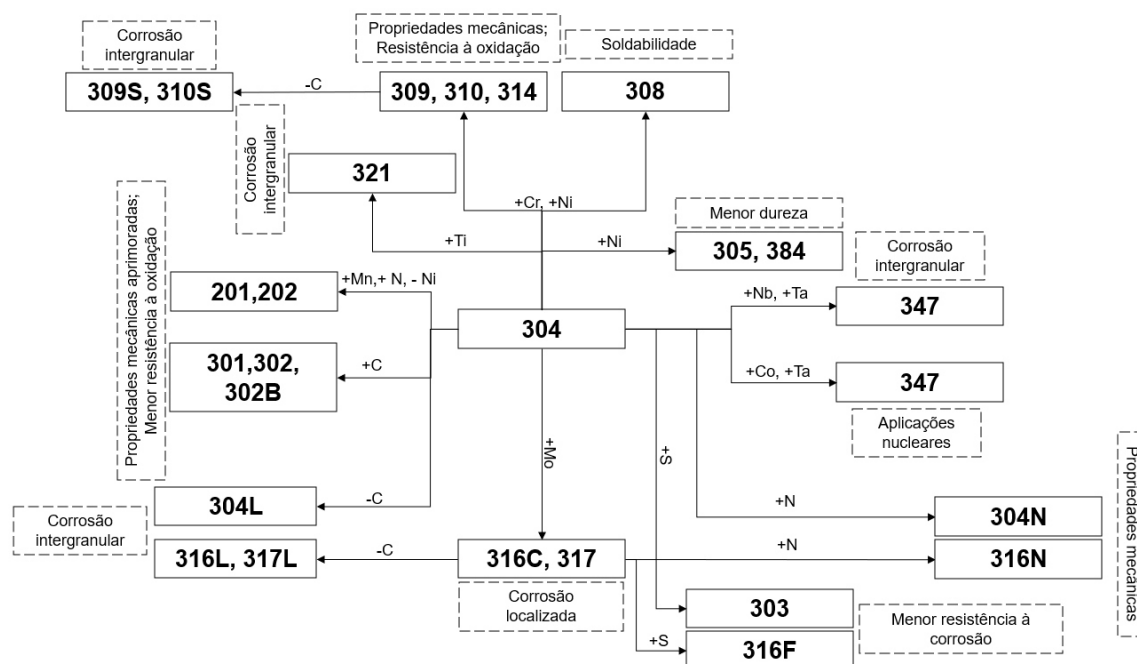


Figura 2.4 – Esquema das composições dos AIA's, a partir do 304. Fonte (Próprio autor).

2.1.1.2 Aços Série 200

A série 200 (Tabela 2.2), comumente denominada Cr-Ni-Mn foi desenvolvida no início da década de 1930, tendo como base a substituição parcial do Ni por Mn e/ou N, devido à escassez de níquel durante e logo após a Segunda Guerra Mundial. Quando comparados com o AISI 304, apresentam praticamente a mesma soldabilidade e conformabilidade (com pequenas adições de Cu). No geral apresentam resistência à corrosão ligeiramente menor que os AIA's da família 300, porém, os aços inoxidáveis CrMn com baixo teor de níquel podem exibir propriedades mecânicas comparáveis e até mesmo superiores aos aços inoxidáveis da família 300, devido aos mecanismos de transformações martensíticas/maclagem, relacionados à sua baixa energia de falha de empilhamento. A redução nos teores de Ni resulta em uma vantagem econômica, tornando esta série atrativa industrialmente [9, 18, 19].

Tabela 2.2 – Composição química (em % massa) de alguns aços da família 200. Adaptado de [7].

Tipo	Elementos									
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N	Cu
201	0,15	7,50*	0,06	0,03	1	18*	5,5*	-	0,25*	-
-	0,03	7,50*	0,045	0,03	0,75	18*	5,5*	-	0,25*	-
201L	0,03	7,50*	0,045	0,015	0,75	17,5*	5,0*	-	0,25*	1*
-	0,15	6,00*	0,04	0,04	4*	18*	6,0*	-	0,20*	-
202	0,15	10,00*	0,06	0,03	1	19*	6,0*	-	0,25*	-
203	0,08	6,05*	-	0,35*	-	18,00*	6,0*	-	-	2,25*
204	0,12	7,00*	0,045	0,03	1	18,00*	4,0*	-	0,25*	3,50*
-	0,08	5,00*	0,045	0,03	1	18,0*	6,0*	-	0,20*	3,00*
-	0,08	7,5*	0,045	0,03	1	18,0*	5,5*	-	0,25*	3,50*
205	0,25*	15,5*	-	0,3	-	17,5*	1	-	0,40*	-
214	0,12	16,00*	0,045	0,03	1*	18,5*	1	-	0,35*	-
216	0,08	9,00*	0,045	0,03	0,75	22,0*	7,00*	3,00*	0,50*	-

* - Teor máximo

O papel do manganês nos aços da série 200 não é apenas assumir a função de estabilizador da austenita. Em conjunto com o cromo, ele aumenta a solubilidade do nitrogênio, o qual é responsável no aumento da resistência mecânica e à corrosão [20]. A Figura 2.5 apresenta o efeito destes elementos. Em (a) é exibido a variação do limite de solubilidade do N em função do teor de Mn e Cr. Para um teor de Cr constante, quanto maior o teor de Mn, maior a solubilidade de N. Enquanto em (b), observa-se teores de Ni baixos, é necessário teores de Mn elevados para estabilizar a estrutura austenítica [21].

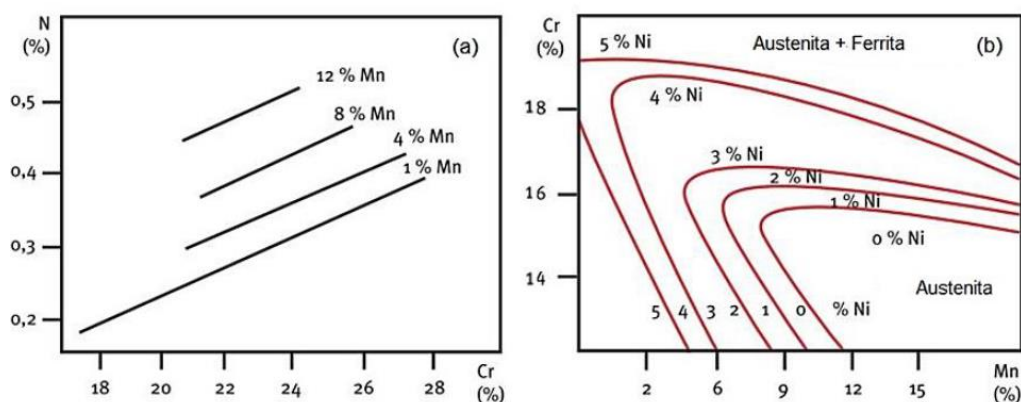


Figura 2.5 – Efeito do teor de Mn e Cr sobre a solubilidade do N, para 14% Ni (a). Efeito do teor de Mn, Cr e Ni sobre a estabilidade da austenita a 1075°C (b). Adaptado de [21].

A série 200 vem crescendo progressivamente nos últimos anos. Em 2005, a série representava 10% de toda a produção mundial de aços inoxidáveis e em 2021, aproximadamente 22%, em um futuro próximo, a demanda pela série 200 poderá até mesmo chegar a superar a série 300 nas mais diversas aplicações [21].

2.2 Corrosão em Aços Inoxidáveis

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material (metal, cerâmica ou polímero) por ação química ou eletroquímica aliadas ou não a desgaste mecânico, determinado meio agressivo no qual o material está em contato. Problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, automobilística, construção civil entre várias outras. De maneira geral, os problemas relacionados à corrosão apresentam três aspectos principais: econômico, segurança e conservação. A corrosão de metais é uma questão importante com um custo anual de mais de 3% do produto interno bruto mundial (US\$ 2,2 trilhões) [22–24].

Em ligas metálicas e metais puros, a corrosão eletroquímica pode ocorrer como um processo de degradação uniforme de toda a superfície, conhecido como corrosão generalizada ou, para materiais que formam filmes passivos protetores, através da quebra localizada do filme passivo gerando corrosão por pites, corrosão intergranular, corrosão por frestas, corrosão sob tensão entre outras. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis pode ser drasticamente melhorada através da seleção adequada de ligas, pois a composição e as propriedades dos filmes passivos dependem da composição da liga e de sua microestrutura [8, 25].

Dentre as formas de corrosão, a mais destrutiva é a corrosão por pites, principalmente em materiais que formam camadas passivas e em meio a soluções aquosas que contêm apreciáveis concentrações de íons halogênios, em especial, íons cloreto (Cl^-). Este tipo de corrosão é difícil de ser detectada, pois ocorre em pequenas áreas (pites) e causa grande efeito na integridade estrutural do material, como furos passantes ou concentradores de tensão que

atuam para o colapso assistido por solicitação mecânica. É uma forma de degradação localizada na superfície metálica posicionada em pequena área, na ordem de milímetros, enquanto o restante da superfície do material não está sendo atacada, atuando como cátodo. A corrosão por pites é considerada, entre outros, como o principal mecanismo de degradação para a maioria dos metais expostos ao ambiente corrosivo clorados. Este mecanismo na corrosão sob tensão resulta na iniciação, crescimento e falha da trinca. Rachaduras, falhas, quebras e arranhões no filme passivo da liga metálica permite o início e aumentam o crescimento do pite [26].

O processo de desenvolvimento da corrosão por pite (Figura 2.6) nos aços inoxidáveis ocorre em três etapas consecutivas [27]:

- **Nucleação:** um processo microscopicamente violento, muito semelhante em forma ao observado no próprio ferro. A nucleação de pite é um processo instável. Caso o pite nucleado sobreviva além da nucleação, ele avança ao segundo estágio;
- **Crescimento metaestável:** O crescimento aqui é controlado por difusão e é metaestável porque a sobrevivência depende da manutenção de uma barreira eficaz à difusão fornecida por uma cobertura perfurada sobre o pite. A perda dessa barreira abaixo do produto crítico de estabilidade do pite resulta em passivação, encerrando o crescimento do pite metastático.
- **Crescimento estável:** Este estágio também é controlado por difusão, com a barreira de difusão fornecida apenas pela profundidade do pite. Tanto a frequência de nucleação quanto a frequência de decaimento de propagação de pite metaestável com cinética de primeira ordem, implicam em locais discretos disponíveis na superfície. Uma vez que esses sítios são ativados e repassivados, eles não estão mais disponíveis para novas perfurações.

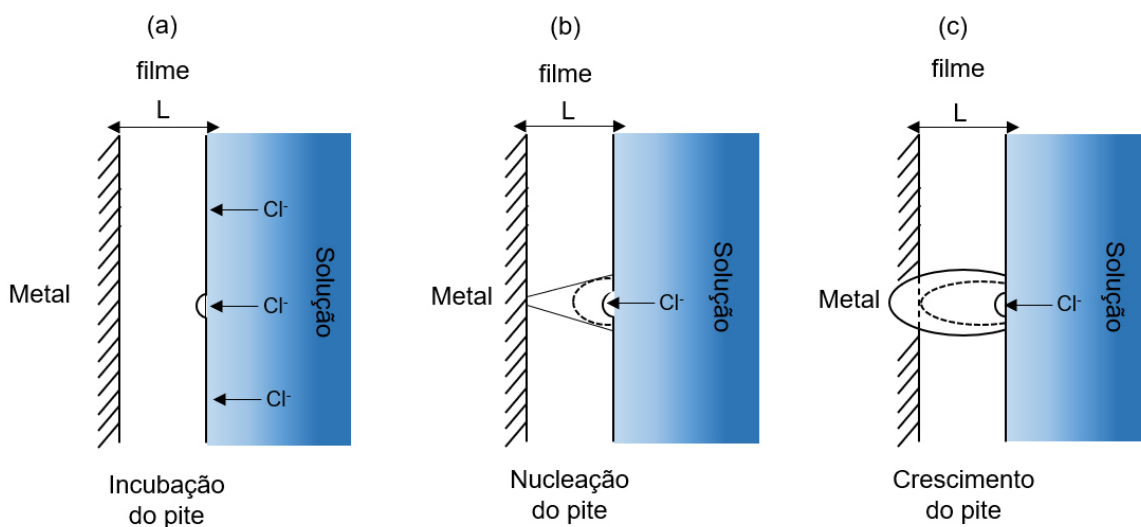


Figura 2.6 – Processo de desenvolvimento da corrosão por pites. Fonte (Próprio autor).

O desempenho na área de corrosão por pite é frequentemente medido utilizando temperatura crítica de pite (CPT) e número equivalente de resistência a pite (PREN). Como regra geral, quanto maior o PREN, melhor a resistência à corrosão por pites. O PREN é determinado pelos teores de cromo, molibdênio e nitrogênio [28]:

$$PREN = \%Cr + 3,3 (\%Mo) + 30 (\%N) \quad (2.1)$$

O nitrogênio tem o benefício adicional de aumentar a resistência à corrosão em conjunto com o Mo e melhorar a resistência do material recozido e do trabalho a frio. Ao projetar ligas para alto teor de N, o Mn é frequentemente adicionado para aumentar a solubilidade do N. O PREN leva em consideração os efeitos benéficos do Cr, Mo e N na resistência à corrosão por pite, entretanto, a fórmula geral não leva em consideração o efeito prejudicial do Mn. Conseqüentemente, para aços inoxidáveis austeníticos monofásicos contendo alto teor de Mn e baixo teor de Ni, o PREN modificado (PREN-Mod) foi introduzido [29, 30].

$$PREN_{Mod} = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N - 0,5 Mn \quad (2.2)$$

A aplicação das equações padrão para PREN é estritamente aplicável apenas a aços inoxidáveis austeníticos monofásicos em ambientes aerados ou oxidantes. O uso dessas equações além desses limites estreitos não fora atestado. Além do mais, para ligas multifásicas, é necessário a utilização de ferramentas computacionais que permitam obter uma descrição completa das fases e microestruturas geradas através de várias etapas de processamento, como por exemplo CALPHAD, pois a formação de precipitados, e mudanças na razão ferrita/austenita produzem valores de PREN e CPT diferentes. Sendo assim, não há sentido utilizar o PREN a menos que possa ser vinculado a uma microestrutura específica [31].

A corrosão intergranular é um tipo de corrosão seletiva que ocorre nos contornos de grãos de um material, devido a alterações em sua composição química ou microestrutura que ocorrem durante tratamento térmico, soldagem ou histórico térmico/mecânico durante o processo de fabricação. No caso dos AIA (aços inoxidáveis austeníticos), quando esses materiais são aquecidos na faixa de temperatura de 400 a 850 °C, ocorre um fenômeno chamado sensitização, que envolve a precipitação de carbonetos de cromo ($Cr_{23}C_6$) nessa região específica, tornando-a suas adjacências suscetível à corrosão [32].

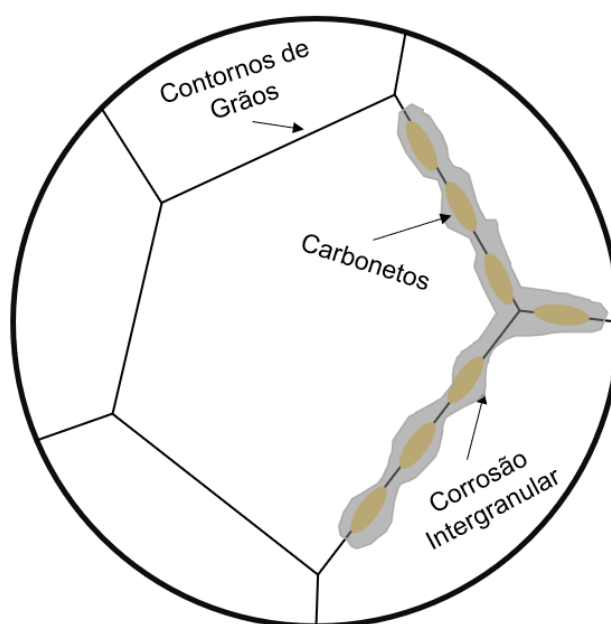


Figura 2.7 – Esquemático de corrosão intergranular. Fonte (Próprio autor).

Para os aços da série 200 e com alto teor de nitrogênio, o Mn é um importante elemento de liga, pois além de ser formador de austenita mais econômico, auxilia no aumento da solubilidade do N em ligas à base de ferro, além de possuir maior solubilidade na austenita. No entanto, o manganês é conhecido por ser prejudicial à resistência à corrosão de vários tipos de aços inoxidáveis. A causa da diminuição da resistência à corrosão é a formação de inclusões não metálicas relacionadas ao Mn, como sulfetos de Mn (MnS) e óxidos de Mn (MnO), que possuem efeito negativo na corrosão localizada em aços [33].

Estas inclusões atuam como sítios de nucleação para corrosão localizada, sendo locais de iniciação da corrosão por pite em aços inoxidáveis, resultando na degradação da resistência à corrosão. Em soluções contendo cloreto, estudos relatam que as inclusões de MnS exercem um papel importante na corrosão inicial pois o cloreto prefere adsorver e se acumular nas inclusões, acarretando corrosão localizada. Para os aços inoxidáveis, foi relatado que o aumento do teor de Mn diminui a taxa de repassivação e o Mn não contribui para a resistência à corrosão em aço inoxidável porque está ausente no filme passivo [34]. A Figura 2.8 demonstra curvas de polarização de aços ferríticos FeCrMnx em solução 0,1 M NaCl, onde é possível observar que adições de Mn acarretam em uma região passiva menor e mais instável, sendo evidente a presença de pites metaestáveis, ocorrendo com mais frequência e intensidade para o material com a maior teor de Mn.

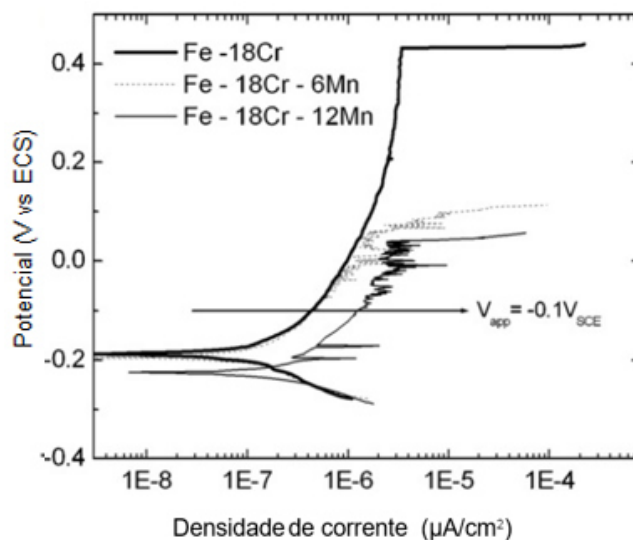


Figura 2.8 – Efeitos do Mn na resposta de polarização do Fe–18Cr–xMn ($x = 0, 6, 12$) em solução de NaCl 0,1 M a 30 °C [35].

Por outro lado, embora a concentração de nitrogênio nos AIA's seja limitada pela sua solubilidade, é conhecido há várias décadas que o nitrogênio dissolvido no aço austenítico aumenta sua resistência à corrosão localizada em soluções contendo íons cloreto. Alguns mecanismos vêm sendo sugeridos para explicar como o nitrogênio opera: (1) nitrogênio em solução sólida é dissolvido e produz NH_4^+ , restringindo a oxidação dentro do pite; (2) nitrogênio concentrado na superfície passiva do filme/liga por segregação anódica, de modo que a passividade seja melhorada com posterior retardo da dissolução do metal; (3) íons de nitrato produzidos melhoram a resistência à corrosão por pite; e (4) o nitrogênio bloqueia o “*kink*” e controla o aumento da corrente elétrica para a produção do pite [36]. A Figura 2.9 exhibe a influência de N na região passiva da liga, onde adições de N diminuem o surgimento de pites metaestáveis além de melhorar o potencial de formação de pites.

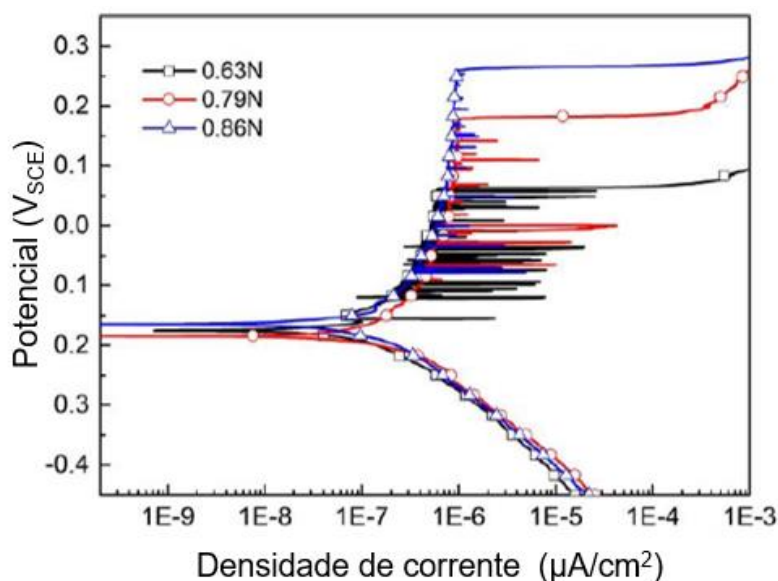


Figura 2.9 – Curvas de polarização potenciodinâmica de aços experimentais não magnéticos do colar de perfuração em solução de NaCl a 3,5%*m* a 40 °C. Adaptado de [37].

2.3 Aços Inoxidáveis com Alto Teor de Nitrogênio

A dissolução de gases em metais é um importante tópico que merece atenção na metalurgia, já que pequenas quantidades de elementos como nitrogênio, oxigênio e hidrogênio tem efeitos notáveis nas propriedades e no processamento de metais e ligas. Metais fundidos produzidos na presença de ar podem conter quantidades significativas desses gases, dependendo da aplicação, pode ser necessário remover esses gases antes da solidificação, porque suas solubilidades no metal sólido frequentemente são muito menores do que as do metal líquido. Portanto, dependendo das condições de processamento, ao solidificar um metal com alta concentração de gases dissolvidos, são formados poros e vazios no sólido a partir das bolhas de gás liberadas, que podem degradar as propriedades mecânicas, resultando em processamentos adicionais para eliminar tais vazios ou acarretando até mesmo no desperdício do material. Diante disso, vê-se a importância prática dos estudos sobre a solubilidade de gases em metais [38].

Entretanto, nem sempre a solubilidade destes elementos é indesejável. No final do século XX o nitrogênio deixou de ser um elemento deletério para um elemento “de especial importância” para uma parte da metalurgia, pois ligas com

nitrogênio possuem diversas vantagens quando a rota de processamento é otimizada e eles se mantêm em solução sólida na liga após o processamento, como por exemplo: o nitrogênio é um forte estabilizador de austenita, reduzindo assim a quantidade de níquel necessária para a estabilização da fase, além de ser um elemento de baixo custo; reduz a tendência em formar ferritas e martensitas induzidas por deformação, além de ser um elemento benéfico para a resistência à corrosão localizada [39, 40].

Para que um aço seja considerado com “alto teor de nitrogênio”, é necessário que contenha mais nitrogênio do que pode ser retido à pressão atmosférica, para a maioria dos materiais austeníticos, esse valor é de cerca de 0,4 %m. No entanto, usufruir dos potenciais benéficos do nitrogênio como elemento de liga oferece certos desafios a serem superados devido a sua solubilidade limitada em ligas à base de ferro líquido e à pressão atmosférica [39, 41].

A fusão de aços com alto teor de nitrogênio apresenta dois problemas: (1) como obter altos teores de nitrogênio na fusão e (2) como mantê-los em solução durante a solidificação. A Figura 2.10 mostra a maioria dos métodos atuais para a introdução de nitrogênio em aços. Isso pode ser feito tanto a partir do gás quanto de uma fase vinda da escória. O nitrogênio pode vir de nitretos metalóides ou cerâmicos, sua transferência gasosa pode ser auxiliada por um arco elétrico ou gás de plasma e a situação pode ser consideravelmente melhorada pela aplicação de pressões mais altas de atmosfera rica em gás N₂ durante fusão e solidificação [41].

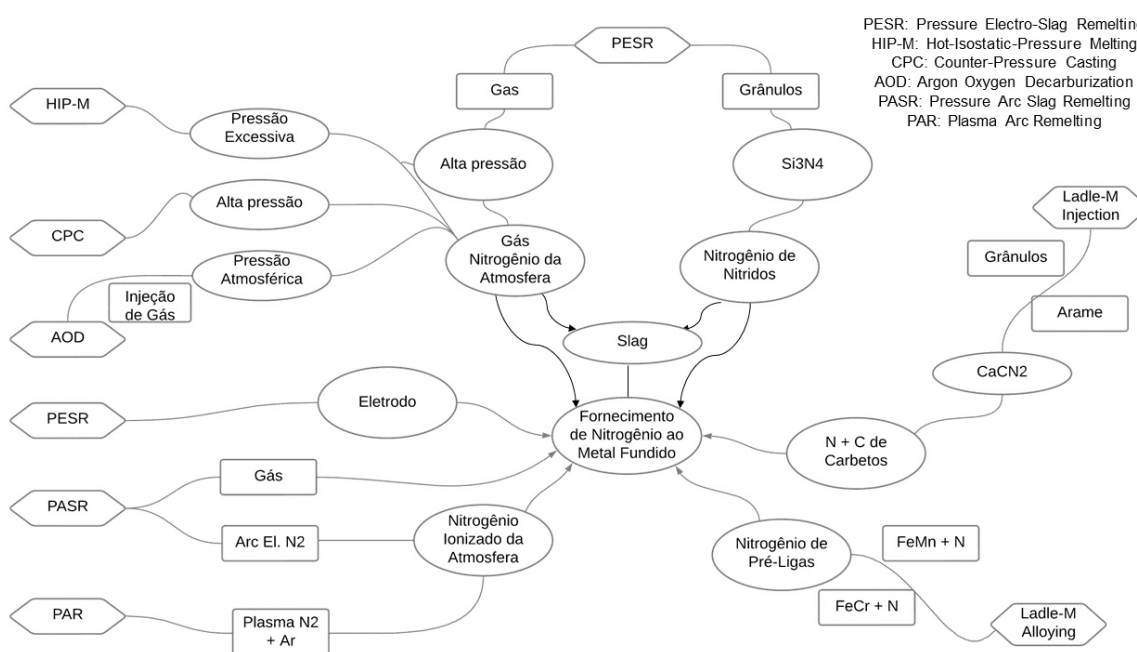


Figura 2.10 – Diagrama exibindo principais métodos para adição de nitrogênio no metal líquido. Adaptado de [41].

Cada processo tem sua forma de incorporar nitrogênio, por exemplo, na técnica de processamento *Hot-Isostatic-Pressure Melting* (HIP-M), N_2 é introduzido no fundido através da dissociação gasosa e captação de N_2 na interface do metal fundido gasoso. Parâmetros importantes que controlam a cinética e o nível de infusão de nitrogênio são a área da superfície da interface gás-metal, temperatura de fusão, convecção do líquido e pressão de N_2 no sistema. No *Plasma Arc Remelting* (PAR), o nitrogênio é fornecido ao metal líquido pela dissociação do gás nitrogênio no arco de plasma. Em *Pressure Electroslag Remelting* (PESR), a pressão de N_2 acima do fundido serve apenas para manter a quantidade desejada de nitrogênio no metal fundido. A infusão de nitrogênio ocorre continuamente durante a refusão pela adição de aditivos nitretados granulados (ou seja, na forma de nitretos estáveis) a uma liga de base de eletrodo consumível produzida por meios convencionais. A alimentação contínua de aditivos granulados com alto teor de nitrogênio [FeCrN (8-10 %m N), CrN (4-10 %m N) ou Si_3N_4 (25-30 %m N)] na escória é o método mais econômico de adição de N além de ser o método mais utilizado [41].

Um gás diatômico como o nitrogênio (N_2), dissocia-se em átomos quando se dissolve em um metal. Essa dissociação pode ser representada da seguinte maneira [38]:



A constante de equilíbrio, K , para o processo:

$$K = \frac{c_N^2}{P_{N_2}} \quad (2.4)$$

Sendo C_N a concentração de nitrogênio atômico no metal (igual a uma constante vezes X_N , onde X_N é a fração atômica de nitrogênio presente no metal) e P_{N_2} é a pressão (parcial) do gás nitrogênio em equilíbrio na solução. Reorganizando os termos:

$$X_N = (P_{N_2})^{\frac{1}{2}} * K \quad (2.5)$$

Essas relações são expressões da lei de Sievert que pode ser expressa como: a solubilidade de um gás diatômico em um metal líquido é proporcional à raiz quadrada de sua pressão parcial no gás em equilíbrio com o metal. A lei prevê que a quantidade de um gás dissolvido em um metal pode ser reduzida meramente pela redução da pressão parcial desse gás. Sendo assim, de acordo com a Lei de Sieverts, teores mais altos de nitrogênio podem ser alcançados aumentando a pressão parcial do nitrogênio sobre o banho de aço líquido. Entretanto, na prática, a incorporação de gás pode não ser tão simples, pois a lei de Sievert é obedecida em metais líquidos puros somente quando o gás soluto está presente em concentrações muito baixas. Em concentrações mais altas ocorrem desvios da lei [38, 42].

O teor de nitrogênio é limitado ao teor de nitrogênio em equilíbrio, alcançável no metal líquido à pressão atmosférica. Teores mais altos de nitrogênio à pressão atmosférica podem ser obtidos em aços inoxidáveis austeníticos através da seleção minuciosa de elementos de liga, como adições de cromo e manganês, que aumentam a solubilidade do nitrogênio [42]. O efeito

de alguns elementos de liga na solubilidade do nitrogênio no ferro a 1600 °C, normalizado ao efeito do Cr por ser um elemento com efeito positivo no aumento da solubilidade do nitrogênio, além de ser um dos elementos mais importantes para aços com alto teor de nitrogênio, é mostrado na Figura 2.11. Alguns dos elementos que têm a maior influência positiva na solubilidade do nitrogênio no líquido, como Ti, Zr, V e Nb também possuem forte tendência a formar nitretos [43].

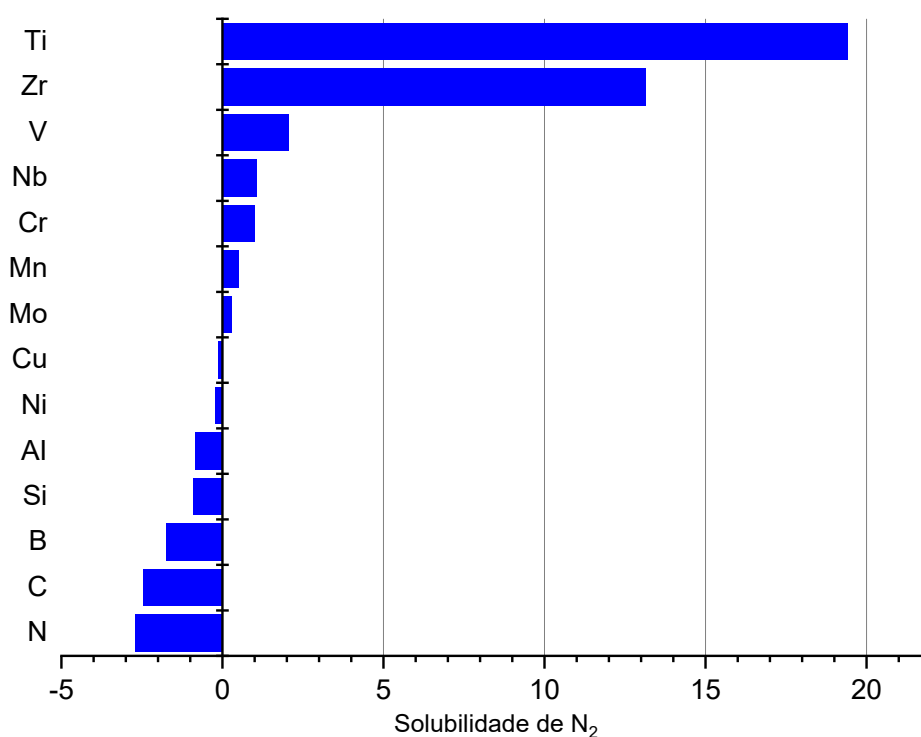


Figura 2.11 – Efeito de alguns elementos de liga na solubilidade de N₂, normalizados para o efeito do cromo. Adaptado de [39, 43].

2.4 CALPHAD e Seleção de Ligas

Em meados do século XX, Kaufman e Bernstein consolidaram o princípio para o que é conhecido hoje como método CALPHAD, onde estabeleceram as características gerais do método, incluindo as listagens de programas computacionais para os cálculos de sistemas binários e ternários e desde então passou por um enorme aperfeiçoamento graças a evolução acelerada dos

computadores, com o desenvolvimento de modelos e técnicas de maior sofisticação e precisão [44, 45].

O método consiste em obter funções de energia livre de Gibbs de todas as fases de um sistema composto de uma combinação de elementos químicos. Estas curvas podem ser obtidas através de ajuste de dados experimentais e cálculos do tipo *ab-initio*. Essas curvas são descritas em função de variáveis de estado como pressão, temperatura e composição [46, 47].

Se as equações de estado de um sistema são conhecidas, as fronteiras de transição de fases podem ser identificadas analiticamente. Segundo a termodinâmica, no estado de equilíbrio, a derivada da energia do sistema sobre sua composição (potencial químico de um elemento) deve ser igual para todas as fases presentes. Dessa maneira, os campos de um diagrama de fase podem ser encontrados identificando os pontos onde as derivadas (ou tangentes em sistemas binários) são iguais para diferentes fases, como ilustrado na Figura 2.12. Desta maneira, diagramas de fase podem ser totalmente construídos se a energia livre de Gibbs for conhecida para toda a faixa de temperatura e composição analisada [48].

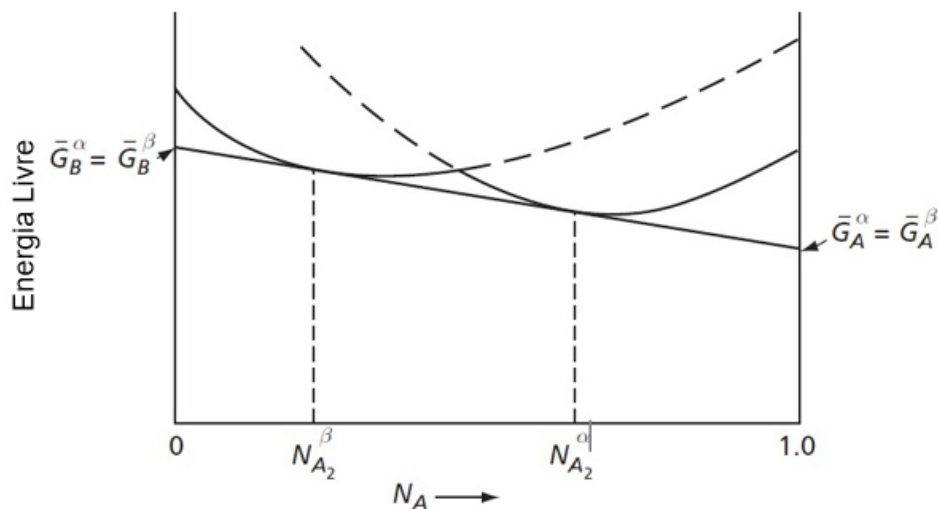


Figura 2.12 – Curvas hipotéticas de energia livre para duas fases de um sistema binário em equilíbrio. Adaptado de [49].

O método se resume em utilizar as funções de energia livre de Gibbs (G) para todas as fases envolvidas no sistema, em função de variáveis de estado.

Dado que no estado de equilíbrio, o material exibe a fase ou combinação de fases que minimizam a energia livre de Gibbs do sistema. Em geral, para a descrição termodinâmica de cada fase dada, o programa utiliza a soma de três termos principais: o termo de referência, termo de mistura ideal e o termo de excesso, respectivamente. Assim, a energia livre para uma fase específica pode ser calculada de acordo com a Equação 2.6 [46, 50].

$$G_{\alpha} = {}^{Ref}G_{\alpha} + {}^{Id}G_{\alpha} + {}^{Ex}G_{\alpha} \quad (2.6)$$

Os fundamentos do método se baseiam na construção da energia livre de Gibbs a partir das curvas dos elementos puros em seu estado de referência e em outras estruturas, podendo ser estáveis ou não, e descrevendo um sistema multicomponente através da combinação da energia livre de todos os seus componentes. A proposta de Kaufman foi baseada no uso de modelos de soluções como a regular para representar a energia livre de Gibbs de uma solução. Desta maneira, onde apenas uma sub-rede é necessária para a descrição termodinâmica e uma fase mostra solubilidade completa entre dois elementos a energia livre de Gibbs G'_{α} da fase α em um sistema pode ser descrita como [48]:

$$G'_{\alpha} = \sum_i x_i G_i^{0\alpha} + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \Omega_{ij}^{\alpha} \quad (2.7)$$

Onde:

- x_i é a fração molar do elemento i ;
- $G_i^{0\alpha}$ é a energia livre de Gibbs da fase α em um sistema unário para o elemento i ;
- Ω_{ij}^{α} é um parâmetro independente da temperatura e composição, mas explicitamente definido para a fase α e elemento i .

Sendo o primeiro termo o termo de referência (${}^{Ref}G_{\alpha}$), que representa a média ponderada pela fração atômica da energia de Gibbs das substâncias puras para cada elemento em seu estado de referência; o segundo termo (${}^{Id}G_{\alpha}$)

é a energia de mistura considerando apenas o termo G de uma mistura ideal, para a qual a variação de entalpia é igual a zero. Dessa maneira, $^{id}G_{\alpha}$ pode ser representado apenas em função da entropia configuracional da mistura, sendo calculado unicamente em função da composição, não pertencendo a nenhum elemento específico. Esses dois primeiros termos são suficientes para descrever uma solução ideal. O terceiro termo é a contribuição de excesso ($^{Ex}G_{\alpha}$), todas as contribuições não ideais entre os componentes são descritos em função dele, podendo conter termos magnéticos ($^{mag}G_{\alpha}$) e elétricos ($^{ele}G_{\alpha}$) adicionais dependendo da interação atômica. Uma representação típica do termo de excesso é o polinômio de Redlich-Kister, que são expansões polinomiais para determinar a energia livre de Gibbs, onde os coeficientes (Ω) são estimados experimentalmente [46, 48, 51]:

$$\Omega_{ij}^{\alpha} = \sum_{k=0}^m \alpha_k^{ij,\alpha} (x_i - x_j)^2 \quad (2.8)$$

O termo $\alpha_k^{ij,\alpha}$ é definido para cada fase α e par de elementos ij . Em conjunto com G, as informações necessárias para definir o parâmetro Ω devem ser conhecidas para fazer uso do método CALPHAD. Atualmente, as bases de dados comerciais disponíveis possuem as informações necessárias para definir esses parâmetros [48].

É importante conhecer também as limitações do método, a mais significativa é a ausência de bases de dados disponíveis para alguns sistemas de interesse. Além do mais, não há informações sobre a cinética das transformações, fases metaestáveis e fases de transição por ser uma ferramenta de cálculo termodinâmico, prevendo apenas as fases no estado de equilíbrio. No entanto, a vastidão do espaço composicional representa um enorme desafio para a seleção eficiente de composições adequadas. O método experimental de tentativa e erro obviamente não é adequado, uma vez que é extremamente caro e demorado selecionar experimentalmente as ligas adequadas no vasto espaço de composição, sendo assim, quando bem utilizado, o método CALPHAD é capaz de produzir previsões razoáveis [50, 52].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Com o intuito de sintetizar e facilitar a compreensão das etapas experimentais executadas neste trabalho, os materiais e métodos estão organizados no fluxograma da Figura 3.1 e detalhados no decorrer deste capítulo.

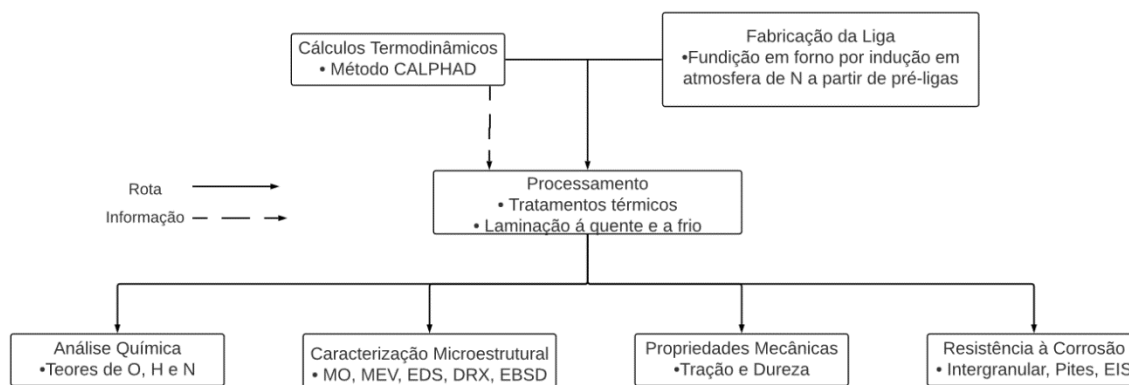


Figura 3.1 – Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados

3.1 Materiais

As matérias-primas utilizadas para a fabricação do aço inoxidável austenítico são:

- Elementos de pureza comercial (99% ou superior).
- Nitreto de manganês (MnN) em formato de flocos como fonte de N.

A Tabela 3.1 apresenta a composição química dos elementos utilizados como pré-liga.

Tabela 3.1 – Composição (%m) química da pré-liga fornecida pelo fabricante.

Matéria-Prima	Elementos (%m)					
	%Mn	%N	%C	%S	%P	%Si
MnN	Bal.	5,32	0,051	0,018	0,0012	0,0037

Os aços utilizados para comparação neste estudo foram o aço inoxidável AISI 201 e AISI 304, fornecidos pela APERAM *South America*. A Tabela 3.1 apresenta a composição química dos materiais.

Tabela 3.2 – Composição (%m) química do material medida experimentalmente.

Tipo	Elementos (%m)								
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	N	Fe
304	0,03	1,1	0,045	-	0,4	18,2	8,05	-	Bal.
201	0,03	6	0,06	0,009	1	17,5	4,2	0,16	Bal.

3.2 Métodos

3.2.1 Cálculos Termodinâmicos

Os cálculos termodinâmicos computacionais foram realizados através do método CALPHAD com o auxílio de dois softwares distintos, PandatTM e ThermocalcTM. A base de dados comercial para ligas a base de ferro utilizada no software PandatTM foi a PanFe2022a, devido à base de dados abranger 96% dos binários do sistema Fe-Cr-Mn-Ni-N-C-Si-Cu, enquanto no ThermocalcTM, a base de dados utilizada foi TCFE9, na qual o sistema em questão e todos os seus respectivos binários são abrangidos em toda a faixa de composição e temperatura.

O desenvolvimento de novas ligas por meio *high-throughput calculation* (HTC) é uma abordagem de alta eficiência. O HTC é um método computacional que utiliza simulações computacionais para analisar uma grande quantidade de composições de ligas em uma fração do tempo e do custo necessários pelo método de tentativa e erro. Esse método leva em consideração as propriedades subjacentes e o comportamento dos elementos de liga, afetando diretamente as propriedades da liga final. Além disso, o HTC pode ser usado para explorar de forma sistemática o espaço composicional das ligas e otimizar sua composição para alcançar propriedades específicas. O método também permite filtrar as ligas com base em parâmetros da literatura, o que ajuda a reduzir a busca.

A metodologia HTC foi empregada no presente projeto com o objetivo de desenvolver novas ligas. Embora cada metodologia HTC possua suas peculiaridades, neste projeto, ela consistiu das seguintes etapas:

1. Identificar as propriedades desejadas: O primeiro passo é identificar as propriedades desejadas para a nova liga, incluindo os níveis máximo e mínimo de elementos com base em padrões e literatura.

2. Gerar um espaço composicional: Em seguida, um espaço composicional é gerado através da seleção dos elementos que provavelmente estarão presentes na liga e determinando sua possível faixa de concentrações. Essas concentrações devem estar dentro dos níveis máximo e mínimo dos elementos com base em padrões e literatura.
3. Realizar cálculos de alto rendimento: Utilizando o espaço composicional, são realizados cálculos de alto rendimento para prever as propriedades da liga para cada composição possível. Os cálculos devem ser feitos em faixas de temperatura em que se espera que as mesmas fases das ligas da literatura estejam presentes. Esta etapa de cálculo deve ser necessariamente realizada pelo usuário de forma externa ao software, utilizando os dados termodinâmicos fornecidos pelo mesmo.
4. Filtrar o espaço composicional: Os resultados dos cálculos de propriedade são usados para filtrar o espaço de composição. Isso pode ser feito usando parâmetros como a energia de formação, teor de fases, etc, para identificar as composições mais promissoras.
5. Avaliar o custo de produção: O custo de produção da liga foi avaliado com base no preço dos elementos de liga. Ligas que têm um alto custo de produção são eliminadas da consideração adicional.
6. Validar experimentalmente: As composições mais promissoras identificadas pelos cálculos de HTC são validadas experimentalmente. Isso pode ser feito sintetizando a liga e caracterizando sua microestrutura, propriedades mecânicas e eletroquímicas.

As ligas de interesse são ligas intermediárias que visam conciliar as propriedades mecânicas do aço AISI 201 com a resistência à corrosão do aço AISI 304. Para isso, foram utilizados teores de manganês e nitrogênio, com o objetivo de reduzir os teores de níquel, manter a estrutura austenítica e melhorar as propriedades mecânicas. As composições de liga foram selecionadas através da inserção de critérios pré-definidos baseados na literatura e em ligas

comerciais. Os cálculos termodinâmicos podem ser resumidos da seguinte maneira (Figura 3.2):

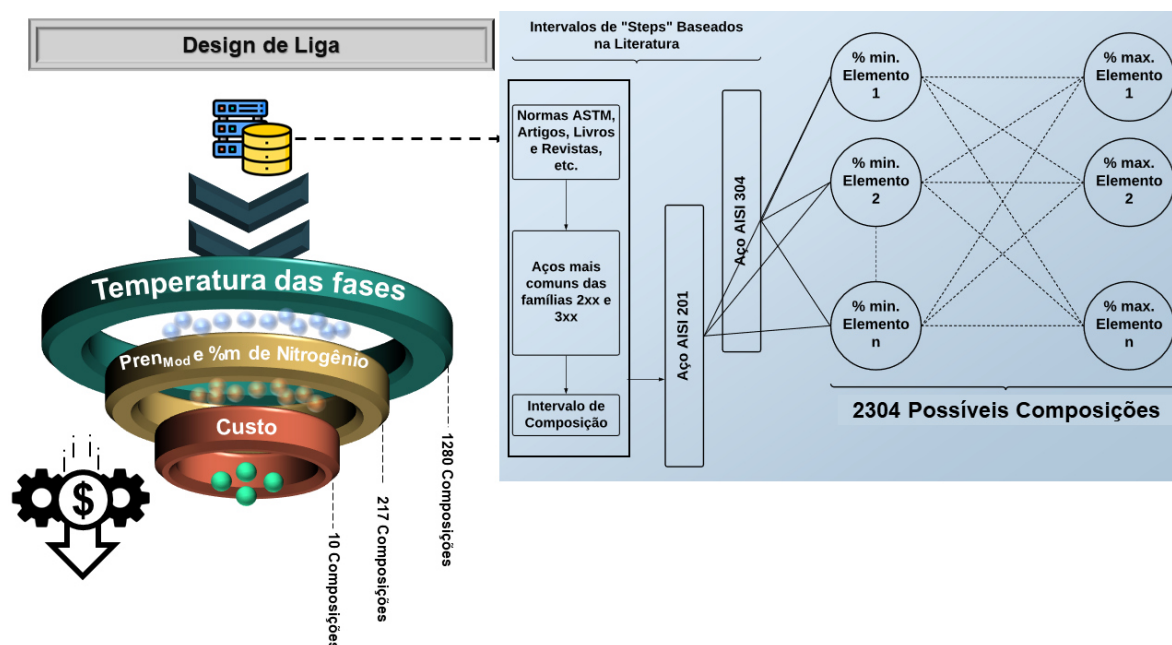


Figura 3.2 – Esquemático para o método HTC utilizado no presente trabalho. Fonte (Próprio autor).

- Primeiro, foram selecionados os elementos de liga partindo das ligas comerciais 201 e 304, buscando na literatura a influência dos elementos de liga nas propriedades dos aços para criar o campo composicional (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 – Parâmetros utilizados para o desenvolvimento do campo composicional utilizado neste trabalho.

Elementos (%m)	Steps	Nº Steps
Mn (4-10 %)	4/6/8/10	4x
C (0,05 %)	1	1x
Si (1 %)	1	1x
Ni (0-6 %)	0/2/4/ 6	4x
N (0-0,52 %)	0/0,07/0,13/0,2/0,26/0,33/0,39/0,45/0,52	9x
Cr (16-22 %)	16/18/20/22	4x
Cu (0-3 %)	0/1/2/3	4x
Total		2304
		Composições

- Na primeira rodada de cálculos, onde foi considerado apenas as concentrações dos elementos, obtivemos: **2304** ligas;
- Através de critérios extraídos do aço 304 para filtrar as composições no espaço composicional, resultando em um conjunto de **1280** ligas. Esses critérios consideraram as temperaturas das fases σ e α , bem como as temperaturas de formação de carbonetos e decomposição da austenita.
- Posteriormente, buscando maior refino de dados, foram selecionados critérios como $PREN_{Mod}$ e %m de N, acarretando em **217** composições.
- Como critério final, foi utilizado custo de produção da liga, se baseando nos custos de elementos de liga, o que resultou em **10** composições finais. Dentre as 10 composições finais, foi escolhida 01 composição se baseando no $PREN_{Mod}$, teor de N e custo.

Em contrapartida, devido ao Thermocalc™ ter maior fração de diagramas avaliados em sua base, ele foi utilizado com o intuito de conhecer a solubilidade de N_2 na liga e temperatura que um tratamento térmico resultará em uma microestrutura CFC, caso a amostra for resfriada rapidamente, além das principais fases formadas pelo sistema.

3.2.2 Produção e Processamento das Ligas

Na produção das ligas, as matérias-primas foram fundidas por fusão por indução a vácuo (*Inductotherm*, modelo VIP 50-30R *Power Track*) em uma escala maior, aproximadamente 3 kg, com atmosfera inerte de nitrogênio de alta pureza, para servir como fonte de alimentação de N_2 no metal líquido.

A Figura 3.3 ilustra os ciclos dos tratamentos térmicos aos quais os aços inoxidáveis AISI 304 e Aço com Alto Teor de Nitrogênio (AINIT) foram submetidos.

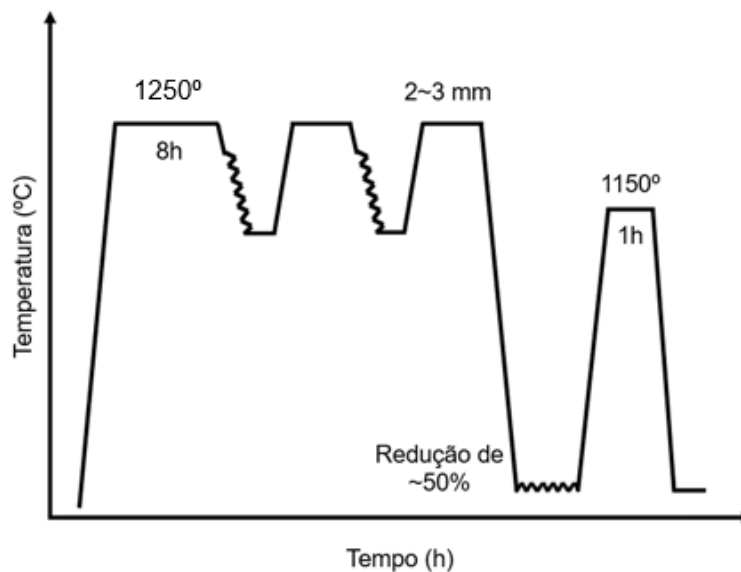


Figura 3.3 – Ciclos de tratamentos termomecânicos utilizados neste trabalho. Fonte (Próprio autor).

As ligas foram homogeneizadas por 8 horas a 1250 °C acima da completa austenitização a partir do aquecimento, e resfriadas rapidamente em água para garantir a estrutura austenítica. Em seguida, a amostra foi submetida a várias etapas de laminação à quente (~1250 °C) seguido de laminação a frio até redução de ~50%, seguido de recristalização por 1 hora a 1150 °C e resfriada rapidamente em água para garantir a estrutura austenítica sem crescimento exacerbado de grãos. O aço AISI 304 também passou pelas mesmas etapas de tratamentos termomecânicos com o intuito de obter resultados mais precisos para comparação. Devido ao aço AISI 201 já possuir formato de chapa, dificultando sua conformação, ele foi trabalhado na condição como recebido (CR).

3.2.3 Análise Química

A análise química foi realizada através da técnica de fusão de gás inerte e quantificação por absorção infravermelho, com o intuito de avaliar os teores de oxigênio (O) e hidrogênio (H). A determinação dos teores de nitrogênio (N) em forno de indução com detecção por termocondutividade, utilizando equipamento LECO ONH-836. Os teores de carbono (C) e enxofre (S) foram analisados por combustão e quantificação por absorção de infravermelho, empregando

equipamento LECO CS-844. A composição dos outros elementos foi realizada por espectrometria de emissão ótica por centelha (S-OES) em equipamento SPECTROMAXx, do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da UFSCar.

3.2.4 Caracterização Microestrutural

3.2.4.1 Microscopia Ótica

Para observação da microestrutura via microscopia ótica (MO), técnicas convencionais de metalografia foram empregadas: embutimento das amostras em baquelite, lixamento na sequência granulométrica de mesh igual a 220, 400, 600 e 1200, e polidos com suspensão de alumina 1 μm . O ataque eletrolítico para a revelação da microestrutura foi realizado com ácido oxálico 10% (8 V por 30 segundos, em média), conforme recomendações da norma ASTM E407. A observação foi feita em um microscópio OLYMPUS BX41M-LED do DEMa/UFSCar.

3.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de MEV foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar em amostras idênticas as utilizadas na MO em um microscópio Philips XL-30 FEG operado a 25 kV. A caracterização química dos precipitados de segunda fase foi através de uma microanálise dos mesmos por meio de técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) da marca Oxford.

3.2.4.4 Difratometria de Raios-X

As análises de difratometria de raios-X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa/UFSCar, em um difratômetro de raios-X Bruker modelo D8 Advance ECO, equipado com ânodo de cobre (Cu), cuja emissão característica ocorre na faixa de 1,54 \AA /8,047 keV (Cu- $K\alpha_1$). A técnica de DRX foi empregada para a amostra laminada e recristalizada para o aço AISI 304 e para a CR AISI 201, com o intuito de identificar as fases presentes.

3.2.4.5 Ensaio de Tração *In-situ*

O experimento de difração de raios-X por síncrotron (SDRX) de alta energia foi realizado na linha de luz P07 do PETRA III, localizado no centro Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) em Bahrenfeld, Hamburgo, Alemanha. Essa linha de luz opera com uma energia fixa de 87 keV, proporcionando um comprimento de onda de raios-X de 0,14 Å. Devido à alta energia dos fótons e ao fluxo intenso da linha de luz P07, é possível realizar a caracterização de deformação *in-situ*, permitindo a avaliação do tempo de transformação estrutural em um intervalo de tempo muito curto, da ordem de "subsegundos", tornando possível investigar o comportamento do material durante a deformação, possibilitando observar com mais clareza a ocorrência ou não do efeito TRIP.

A Figura 3.4 apresenta um esquema da configuração do teste de tração *in-situ* utilizando raios-X síncrotron, mostrando também as dimensões da amostra de teste de tração. Essa amostra foi posicionada entre o feixe incidente e o detector de área, a uma distância aproximada de 1,2 m da amostra de tração. As análises foram realizadas em uma única amostra da liga, que foi submetida a tratamento térmico, laminação e recristalização.

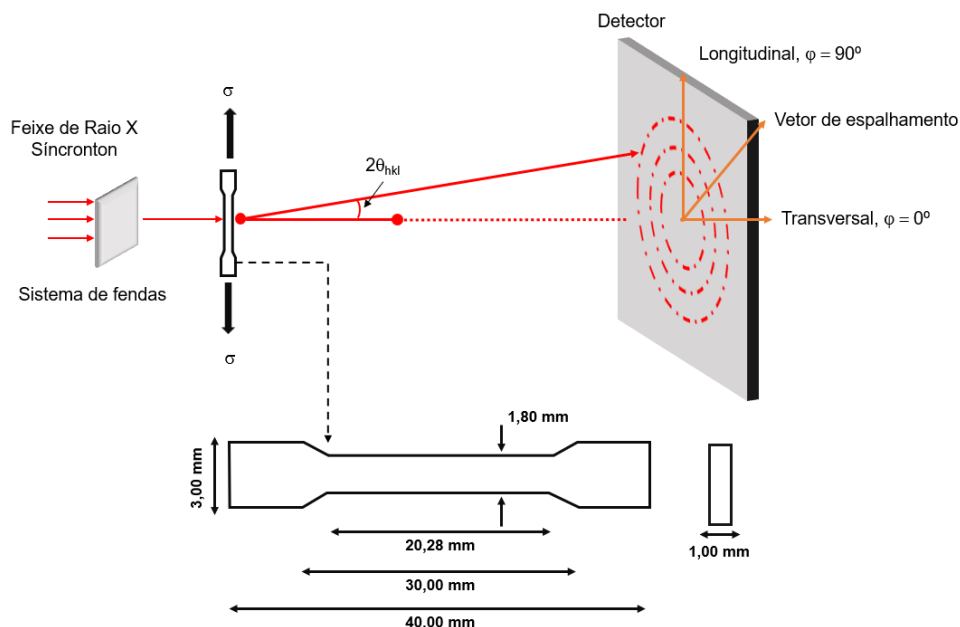


Figura 3.4 – Ilustração esquemática da configuração do teste de tração *in situ* pelo Síncrotron Raio-X, sendo $2\theta_{hkl}$ o ângulo entre os feixes incidentes e difratados. Fonte (Próprio autor).

3.2.4.6 Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)

A técnica de EBSD foi empregada com o intuito de analisar a microestrutura e fases presentes da liga. A amostra foi lixada até a granulação de 1200 e depois polidas com alumina de 1,0 μm . O polimento adicional das amostras foi realizado por 8 h em solução de sílica coloidal em uma politriz – modelo Vibromet 2 da Buehler. A sílica coloidal corrói até certo ponto a camada superficial, minimizando possíveis deformações causadas pela abrasão das lixas. A amostra foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura, acoplado a um sistema de EBSD Tescan mira3 FEG. As análises foram feitas utilizando uma voltagem de aceleração dos elétrons de 30 kV, tamanho do spot ~ 7 , inclinação de 70 graus e uma distância de trabalho de ~ 17 mm.

3.2.5 Caracterização Mecânica

3.2.5.1 Tração

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados em uma máquina universal de ensaios INSTRON 5900R do CCDM/UFSCar, em temperatura ambiente, com taxa de deformação constante de 1,5 mm/min. Os 3 CP's foram usinados com as dimensões exibidas na Figura 3.4 devido a quantidade limitada de material. O módulo de elasticidade, a tensão de escoamento, o limite de resistência à tração, e a deformação na fratura foram obtidos por sub-rotinas de cálculo pré-existent no software (INSTRON Bluehill).

3.2.5.2 Dureza

Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados com o auxílio de um microdurômetro Shimadzu HMV-G 20ST com um indentador Vickers. Aplicou-se uma carga de 500 gf por 15 s em amostras polidas. Cada amostra foi submetida a 10 indentações, sendo que o maior e o menor valor foram desconsiderados.

3.2.6 Ensaios Eletroquímicos

Para avaliar a corrosão localizada das amostras, foram realizados:

- Ensaio de reativação potenciocinética de duplo loop (DL-EPR), para determinar quantitativamente o grau de sensitização do material, segundo a norma ISO 12732;
- Ataque eletrolítico de acordo com a norma ASTM A 262 [53], prática A, para avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular;
- Polarização potenciodinâmica cíclica, para a obtenção do potencial de pite;
- Impedância eletroquímica em solução de 3,5% NaCl.

O ensaio de reativação potenciocinética de duplo loop (DL-EPR), previsto pela norma ISO 12732 é realizado em solução 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M de tiocianato de potássio (KSCN), preparado a partir de reagentes químicos de grau analíticos e água destilada, para detectar a sensitização dos aços inoxidáveis. Inicialmente foi realizada uma varredura anódica no material, a velocidade constante, a partir do potencial de corrosão do material e em seguida, o sentido da curva será invertido, ocorrendo reativação. O grau de sensitização do aço inoxidável é dado pela relação entre a máxima densidade de corrente no sentido reverso pela máxima densidade de corrente no sentido anódico ($I_r:I_a$).

A norma ASTM A 262, prática A, detecta a susceptibilidade à corrosão intergranular para AIA. Esse ensaio consiste num ataque eletrolítico em solução 10% ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) com densidade de corrente de 1 A/cm² por 90 s sobre a superfície da amostra polida. As microestruturas foram analisadas numa ampliação de maior resolução, sendo classificadas de acordo com a norma de “degraus”, “dual” e “valas”. De acordo com a prática A da norma, somente amostras que estiverem com os contornos de grão totalmente envolvidos por precipitados são consideradas suspeitas à corrosão intergranular. A Figura 3.5 (A) apresenta uma microestrutura não suspeita por não apresentar os grãos totalmente circundado por vala; a Figura 3.5 (B) mostra uma microestrutura contendo valas, responsável pela não aprovação do aço de acordo com a norma ASTM A 262, prática A, sendo a microestrutura suspeita.

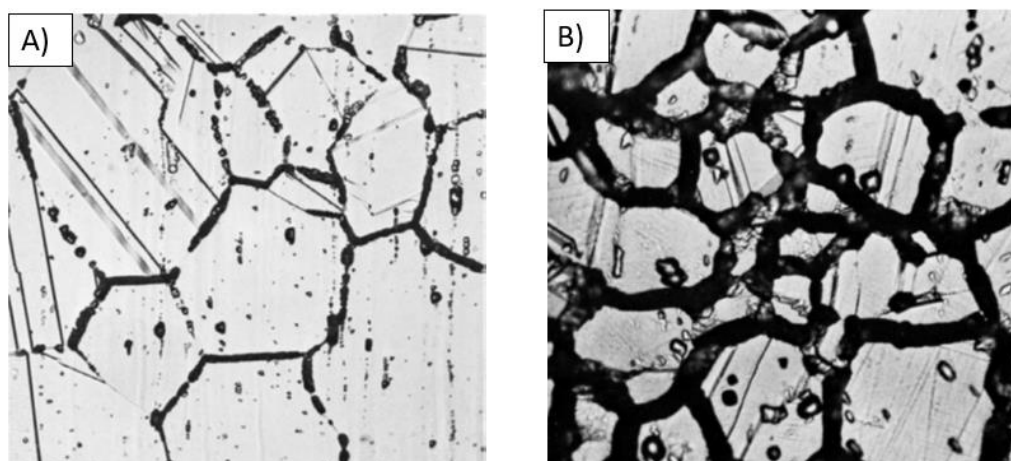


Figura 3.5 – Microestrutura do aço (A) aprovada pela norma A 262, prática A, (b) microestrutura rejeitada pela norma devido à presença de “degraus”, adaptado de [54].

Ensaio de polarização potenciodinâmica cíclica foi realizado em soluções de 3,5% NaCl naturalmente aerada a temperatura ambiente usando potenciostatos Gamry 600+. A solução foi preparada empregando água deionizada e NaCl de alta pureza (> 99%). A partir das curvas geradas é possível determinar o potencial de pite das amostras. O potencial de pite foi determinado no ponto onde se tem a mudança de inclinação da curva, acima do potencial de corrosão, mostrando que acima daquele potencial, a corrente aumenta de maneira mais pronunciada em reação ao potencial aplicado, ocorrendo a nucleação de pites. Os ensaios foram realizados em uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS) e a platina como contra eletrodos. Os aços foram empregados como eletrodo de trabalho, após lixamento até lixas de 1200 mesh. A polarização iniciou-se após 60 min em potencial de circuito aberto (PCA), a partir do qual a polarização em sentido anódico foi realizada à 1 mV/s a -250 mV vs PCA até atingir densidade de corrente de 1 mA/cm², a partir do qual a varredura foi revertida até o PCA a uma taxa de 1 mV/s.

Foi realizado ensaio de impedância eletroquímica em solução de 3,5% NaCl, pelo método potencioestático, com uma amplitude de perturbação de 10 mV em torno do potencial de corrosão, no intervalo de frequência de 100 kHz a 10 mHz, a uma taxa de aquisição de 10 pontos por década. Foram feitas pelo menos 3 medidas para cada eletrodo de trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cálculos Termodinâmicos

A Tabela 4.1 exibe a composição nominal e nominal modificada da liga mais promissora selecionada através de HTC. A Figura 4.1 (A) apresenta o diagrama de equilíbrio da liga 250 e seu caminho de solidificação (Figura 4.1 (B)).

Tabela 4.1 – Composição (%m) nominal da liga obtida por HTC e da liga modificada.

Composição (%m)								
	Mn	C	Si	Ni	N	Cr	Cu	Fe
Liga 250	4	0,01	0,52	2,2	0,4	19,1	2,3	Bal.
Liga 250Mod	14	0,01	-	5	0,5	20	2	Bal.

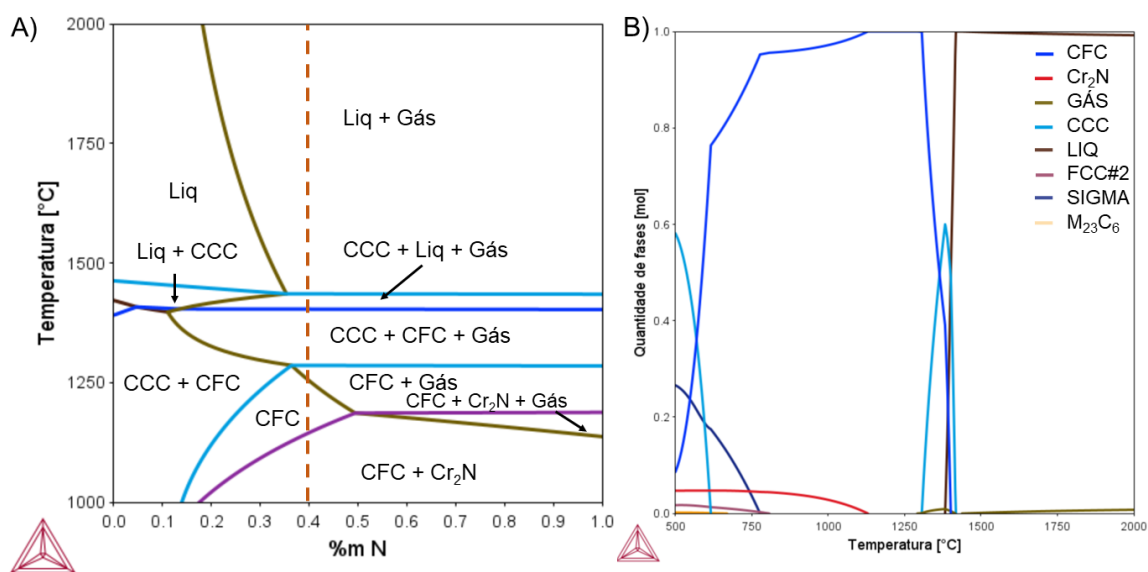


Figura 4.1 – (A) Diagrama de equilíbrio para a liga nominal 250 e (B) Fração de fases por temperatura da liga obtido através do método CALPHAD (software Thermo-Calc).

A triagem de alto desempenho se mostrou uma abordagem promissora no desenvolvimento de ligas metálicas com propriedades específicas. Os critérios estabelecidos para a triagem permitiram a seleção de uma liga promissora, levando em consideração fatores como as temperaturas das fases σ e α , além das temperaturas de formação de carbonetos e decomposição da

austenita. A liga 250 foi selecionada como a liga mais promissora devido a esta apresentar maior valor de $PREN_{Mod}$ e menor custo de produção baseado no custo dos elementos de liga.

No entanto, durante a fase de seleção da liga, foram encontrados alguns desafios que exigiram ajustes manuais na composição. Um dos desafios observados foi a formação da fase gasosa em temperaturas relativamente baixas. Além disso, outra limitação encontrada durante o processo foi a restrição na quantidade de nitrogênio em solução sólida que poderia ser trabalhada experimentalmente. Embora foram considerados teores de aproximadamente 0,4 %m de nitrogênio, as limitações experimentais permitiriam trabalhar apenas com 0,1 %m em solução sólida em um campo CFC + CCC.

Sendo assim, foram realizadas modificações na composição da liga com o objetivo de aprimorar seu desempenho. Para mitigar a ocorrência de defeitos, como vazios decorrentes da desgaseificação durante a solidificação, foram introduzidos elementos que aumentassem a solubilidade do nitrogênio no líquido. Além disso, para ampliar o campo austenítico da liga, foi necessário adicionar níquel à composição. Essas alterações visaram promover uma maior estabilidade da matriz austenítica, contribuindo para a obtenção das propriedades desejadas e garantindo um desempenho adequado da liga.

A Figura 4.2 exibe os valores de $PREN_{Mod}$ e custos de produção baseados na composição para as 10 ligas promissoras e a liga em comparação com os aços AISI 201 e 304

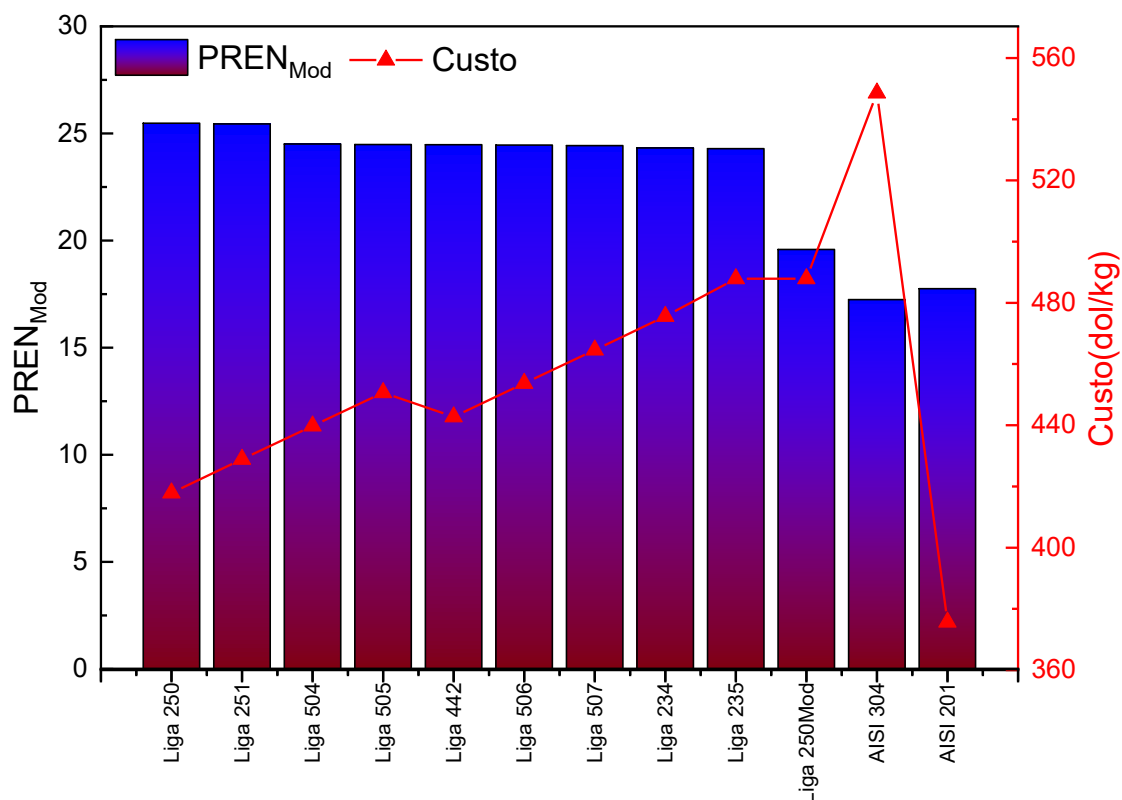


Figura 4.2 – Gráfico comparativo entre custo relativo e o $PREN_{Mod}$.

O $PREN_{Mod}$ é um parâmetro empírico utilizado para avaliar a resistência à corrosão por pite em ligas. Quanto maior o valor do $PREN_{Mod}$, maior é a resistência à corrosão por pite da liga. Portanto, esses valores indicam o potencial dessas ligas em aplicações onde a resistência à corrosão é uma propriedade crucial. Considerando os valores de $PREN_{Mod}$ obtidos, pode-se afirmar que a liga modificada (250Mod) foi uma escolha promissora. Apesar de apresentar valores inferiores em relação à liga nominal original, os valores de $PREN_{Mod}$ ainda foram superiores aos das ligas AISI 304 e 201. Isso indica que a liga modificada poderá possuir uma boa resistência à corrosão por pite. Além do mais, a liga 250Mod ainda possui um custo inferior ao AISI 304, mesmo após a adição de elementos de liga. Portanto, a seleção e modificação da composição da liga mostraram-se efetivas no desenvolvimento de uma liga com um possível desempenho superior em termos de resistência à corrosão.

4.2 Composição Química e Equilíbrio de Fases

A Tabela 4.2 exibe a composição real da liga 250Mod.

Tabela 4.2 – Composição real da liga deste trabalho em porcentagem massa (%m).

Composição (%m)										
Fe	Cr	Mn	Ni	N	Cu	C	Si	Al	S	Outros
Bal.	17,3	13,2	5,2	0,44	2,7	0,04	0,17	0,16	0,005	0,23

A Figura 4.3 exibe o equilíbrio de fases do aço com alto teor de nitrogênio (AINIT) obtido através do método CALPHAD com duas composições diferentes: (A) Diagrama de equilíbrio teórico, livre de impurezas (S, Al e Si); (B) Diagrama de equilíbrio real, com a presença de impurezas.

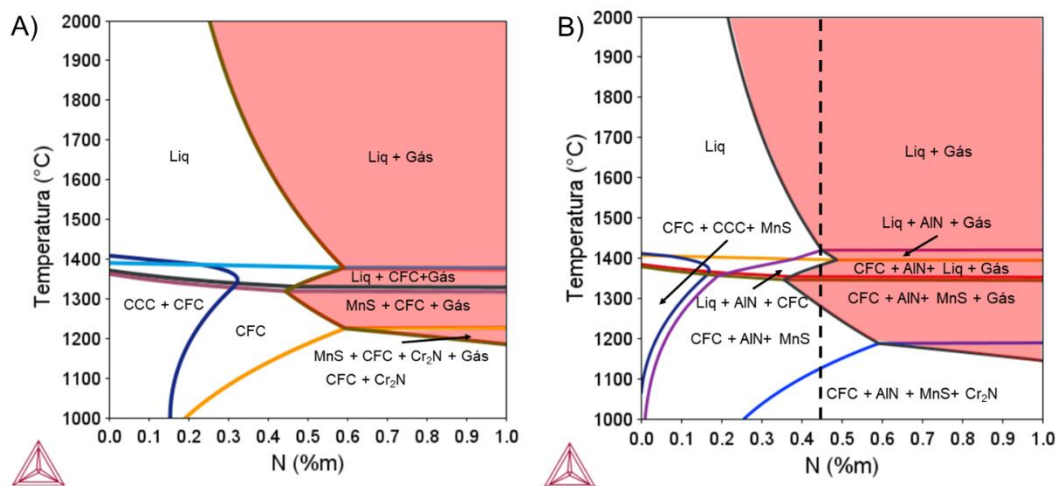


Figura 4.3 – Diagrama de equilíbrio para a liga utilizada neste trabalho obtido através do método CALPHAD (software Thermo-Calc) com duas composições diferentes, (A) Composição nominal da liga 250 Mod e (B) Composição real obtida por análise química após a fabricação da liga.

A liga apresentou teores de Cr, Ni, Mn e Cu dentro das faixas recomendadas para as famílias austeníticas, conforme a ASTM A240 [7]. No entanto, foram detectados teores consideráveis de impurezas no material, como silício (Si), alumínio (Al) e enxofre (S). Esse aumento no teor de impurezas é atribuído a contaminações provenientes da matéria-prima utilizada. Especificamente em relação ao aumento no teor de alumínio, resultando na diminuição do nitrogênio em solução sólida na matriz metálica. O nitrogênio pode se combinar com o alumínio formando o nitreto de alumínio (AlN), afetando a

composição original da liga, resultando em alterações nos diagramas de equilíbrio e, conseqüentemente, na microestrutura final do material. Além disso, é possível observar que, ao trabalhar com teores de N superiores a 0,4% em massa, durante a solidificação ocorre a existência de regiões onde a presença da fase gasosa coexiste com as fases sólidas (região vermelha dos diagramas). Isso pode resultar não apenas na perda de nitrogênio devido à desgaseificação, mas também na formação de vazios na liga.

Lu et al. [52] conduziu um estudo investigando os processos de formação das inclusões de AlN em aços com alto teor de nitrogênio (aproximadamente 4000 ppm). Neste estudo, foram analisadas a termodinâmica e a cinética da precipitação de AlN com o objetivo de compreender o mecanismo de formação da inclusão de AlN e estabelecer o teor crítico de Al necessário para evitar a formação de AlN nesses aços. A presença destas inclusões está diretamente relacionada ao teor de Al no aço. Quando o teor de Al é superior a 500 ppm, ocorre a formação de inclusões de AlN no estado líquido do aço. À medida que o teor de Al diminui para valores entre 300 ppm e 500 ppm, as condições para a formação de AlN não são mais satisfeitas no estado líquido, impedindo a sua formação. No entanto, durante a solidificação, podem ocorrer inclusões de AlN quando a concentração de Al e N excede a solubilidade crítica de AlN devido ao enriquecimento de N no líquido residual. Quando o teor de Al está entre 60 ppm e 300 ppm, as condições para a formação de AlN não são atendidas, resultando na ausência de inclusões de AlN nos aços durante a solidificação, enquanto apenas algumas inclusões de AlN de pequeno tamanho puderam precipitar durante o processo de austenitização. Além disso, à medida que o teor de Al diminuiu para 60 ppm, as inclusões de AlN também não foram detectadas nas amostras austenitizadas. Portanto, os autores concluíram que o teor máximo de Al para que não ocorra a formação de AlN é de 60 ppm de Al em aços com teores de nitrogênio próximos de 0,4 %m.

Estes resultados estão consistentes com os resultados encontrados no presente estudo, apesar das diferenças nas composições das ligas. A liga utilizada neste trabalho possui teores de Al e N de 0,16% e 0,44% em massa, respectivamente, demonstrado na Figura 4.3 (B), onde o AlN se forma como fase

primária a partir do líquido. Apesar destas diferenças nas composições, os resultados mostraram que a presença de inclusões de AlN está diretamente relacionada ao teor de Al na liga.

A Figura 4.4 apresenta os resultados da análise de DRX das amostras recristalizadas e resfriadas em água, com as posições hkl dos precipitados. Os resultados da análise de DRX por luz síncrotron das amostras recristalizadas e resfriadas em água revelaram a presença predominante da fase austenítica (γ), conforme indicado pelos picos observados. Além disso, foram identificados picos menos intensos correspondentes às fases AlN e MnS. De acordo com os cálculos CALPHAD, a fração volumétrica (%vol) dessas fases foi determinada como 0,44 %vol para AlN e 0,02 %vol para MnS. Esses resultados estão em concordância com as expectativas teóricas baseadas nos diagramas de equilíbrio para o sistema de interesse, fortalecendo a confiabilidade das análises e a validade dos cálculos CALPHAD realizados. Além disso, pode-se notar que o aço é austenítico, como desejado inicialmente, mostrando que o método HTC utilizado neste trabalho foi bem sucedido para realizar a seleção da composição deste aço.

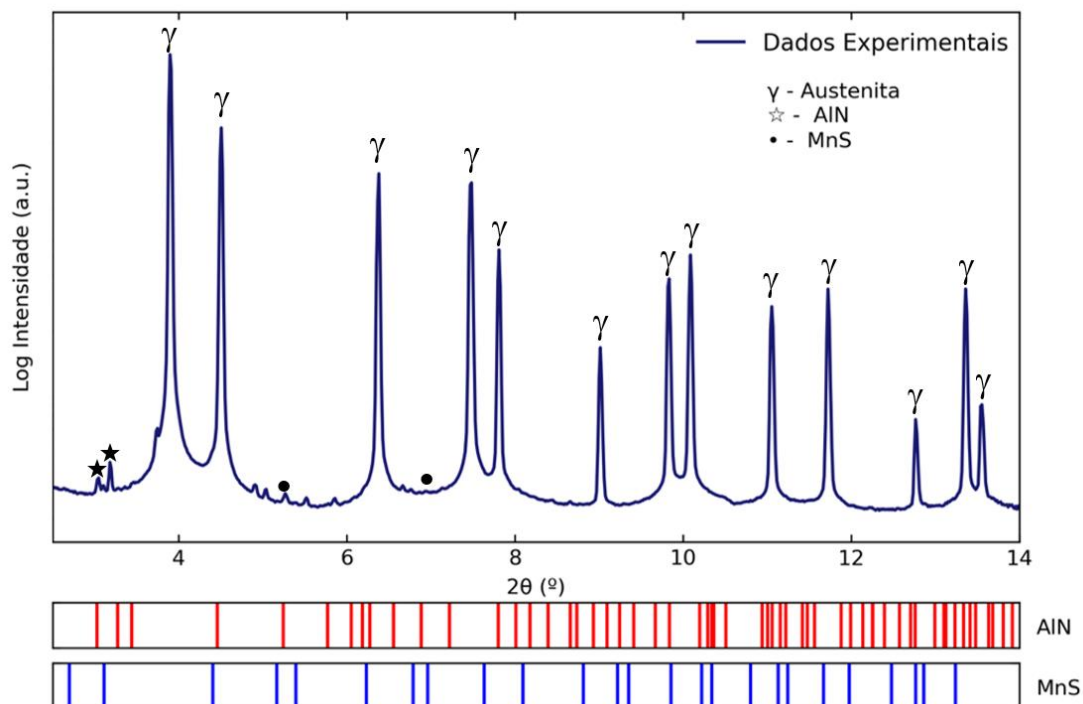


Figura 4.4 – Difratoograma de raios-X para o AINIT obtido por difração de raio-X por síncrotron de alta energia.

4.3 Caracterização Microestrutural

4.3.1 Aço AINIT

A Figura 4.5 apresenta a microestrutura característica da liga inoxidável nitrogenada na condição de tratada termicamente, laminada e recristalizada. Como observado, o material apresenta a microestrutura austenítica, com presença de maclas e precipitados de AlN de diversos tamanhos, (tamanho médio de $\sim 3,1 \mu\text{m}$) no interior e contornos de grãos.

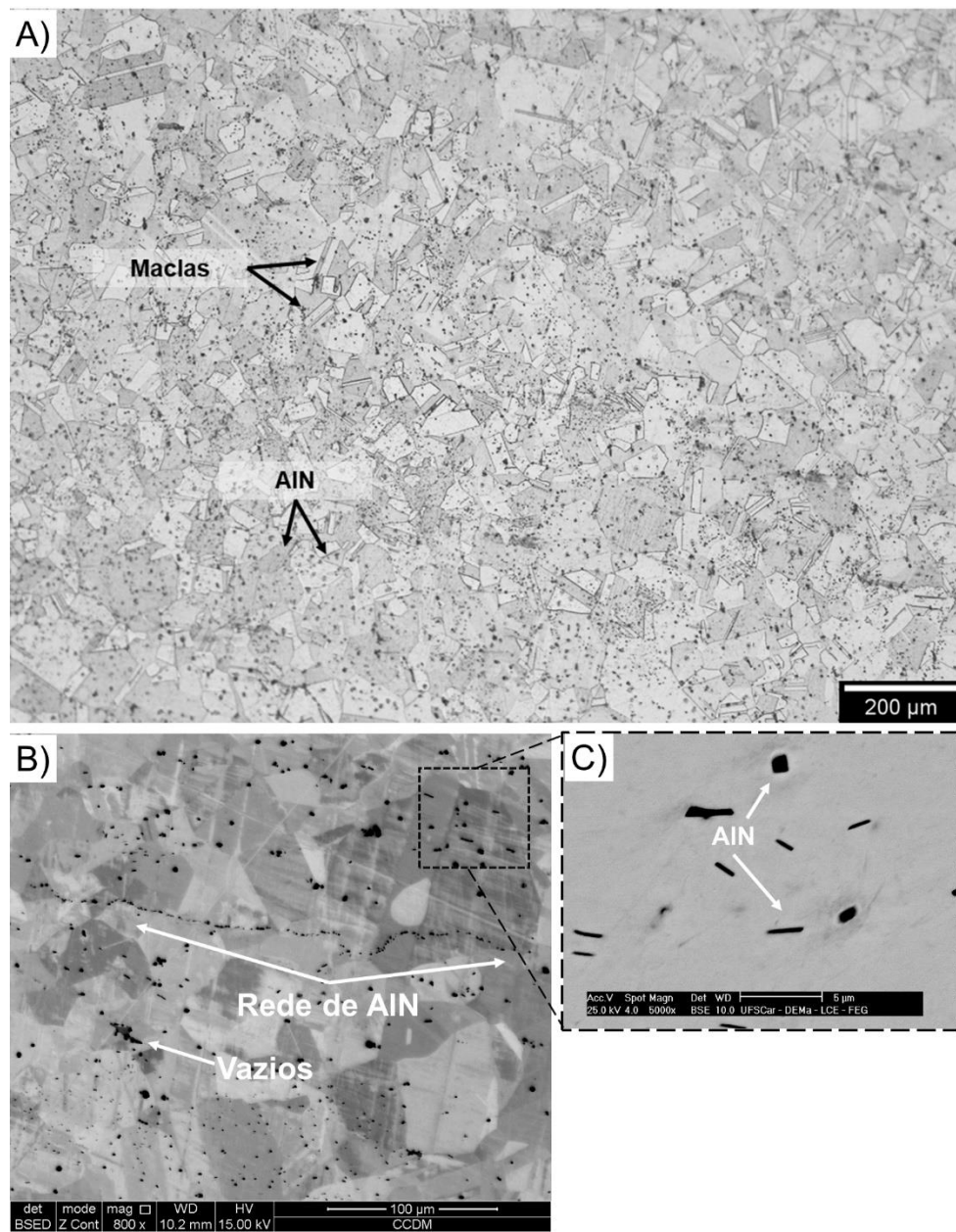


Figura 4.5 – A) Microestrutura do AlNIT obtida por MO, B) micrografias de MEV-BSE mostrando precipitados de AlN com diferentes morfologias, C) Morfologias dos precipitados de AlN.

Os precipitados de AlN encontrados no material apresentam uma ampla variedade de formas e estruturas cristalinas. A forma mais estável para o AlN é a hexagonal compacta; no entanto, a estrutura cristalina do AlN pode variar entre hexagonal compacta, cúbica com estrutura do NaCl e cúbica de face centrada, dependendo dos tratamentos térmicos, mecânicos e da composição da liga. A morfologia desses precipitados pode variar consideravelmente de acordo com a

quantidade de elementos de liga adicionados (especialmente Al e N), o tratamento térmico aplicado e a história de processamento do material. Dessa forma, os precipitados de AlN podem se manifestar como placas, agulhas, formas retangulares, cúbicas, além de partículas esféricas finamente dispersas [55].

É possível também observar na Figura 4.5 (B) redes de precipitados de AlN ao longo da microestrutura, originada a partir dos precipitados de AlN presentes nos contornos de grão da ferrita. Devido ao processo de austenitização, ocorre uma redistribuição dos átomos de nitrogênio e alumínio nos contornos de grão, favorecendo a formação das redes de AlN [56].

Na região austenítica, a precipitação de AlN ocorre principalmente nos contornos de grão devido à incompatibilidade volumétrica significativa entre o precipitado de AlN e a matriz de aço, além do aumento da difusividade dos elementos nos contornos de grão em relação aos grãos [56, 57]. A literatura apresenta extensos trabalhos experimentais e modelagens sobre a cinética de precipitação de AlN, sendo os estudos mais detalhados realizados por Radis et al. [57–59]. Com base no modelo de nucleação/crescimento, esses autores calcularam a cinética de precipitação de AlN em várias ligas. As simulações realizadas indicam que a precipitação de AlN ocorre tanto nos contornos de grão quanto nas discordâncias, em comparação com os resultados disponíveis na literatura. Além disso, foi comprovado que a cinética de precipitação é altamente influenciada não apenas pela composição química de nitrogênio e alumínio, mas também pelo tamanho de grão e temperatura de recozimento.

A Figura 4.6 apresenta os dados obtidos via EBSD, sendo a informação mais importante obtida a partir desta análise a confirmação do AlN nos contornos de grão e interior do material, pois o EDS do equipamento utilizado possui razoável confiabilidade.

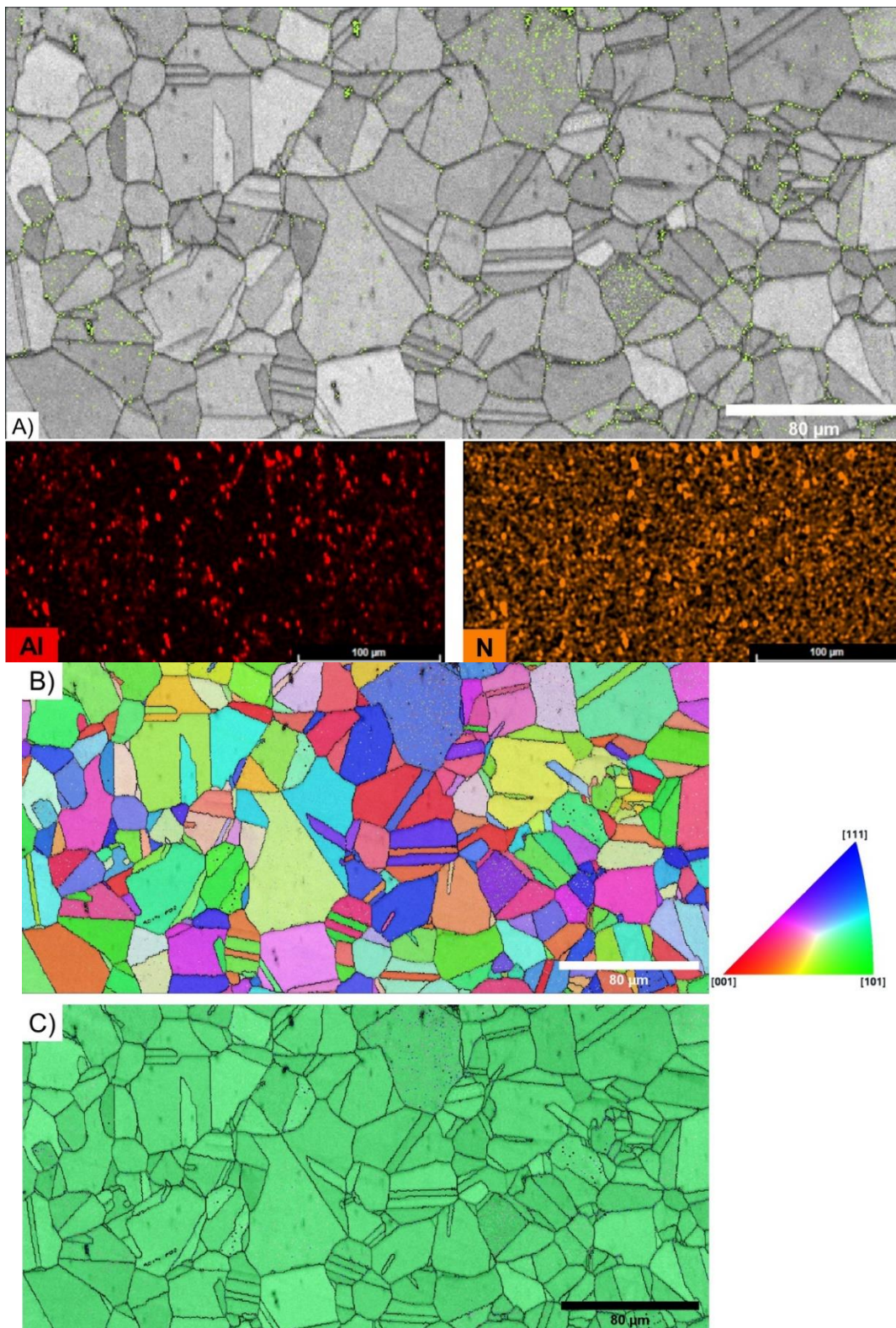


Figura 4.6 – Mapas e dados de EBSD para o aço AINIT. (A) Imagem de MEV e respectivos EDS para Al e N; (B) distribuição de tamanho de grão e (C) fases do material: em verde γ e azul AIN.

Analisando a Figura 4.6(A), é evidente a presença de grãos equiaxiais com tamanho médio de aproximadamente 28 μm , medidos através do EBSD, acompanhados de precipitados de AlN, confirmados por meio do EDS. Na Figura 4.6 (B), é possível observar a figura de polo inversa (IPF), revelando a ausência de orientação cristalográfica preferencial. Já na Figura 4.6 (C), a microestrutura do material se mostra austenítica monofásica, destacada pela cor verde, e apresenta precipitados de AlN de diferentes tamanhos, indicados pela cor azul, corroborando os resultados obtidos na Figura 4.5 (A). Não foi possível observar com clareza o MnS nas análises de EBSD, mesmo com sua formação identificada pelo ThermoCalc. Isso pode ser atribuído à sua baixa fração volumétrica (0,02% vol), o que dificulta sua identificação em comparação com a grande fração volumétrica de AlN na liga (0,44% vol).

4.3.2 Aços AISI 201 e 304

Os difratogramas de raio-X e as microestruturas resultantes dos aços AISI 201 e 304 estão representadas na Figura 4.7 e 4.8, respectivamente.

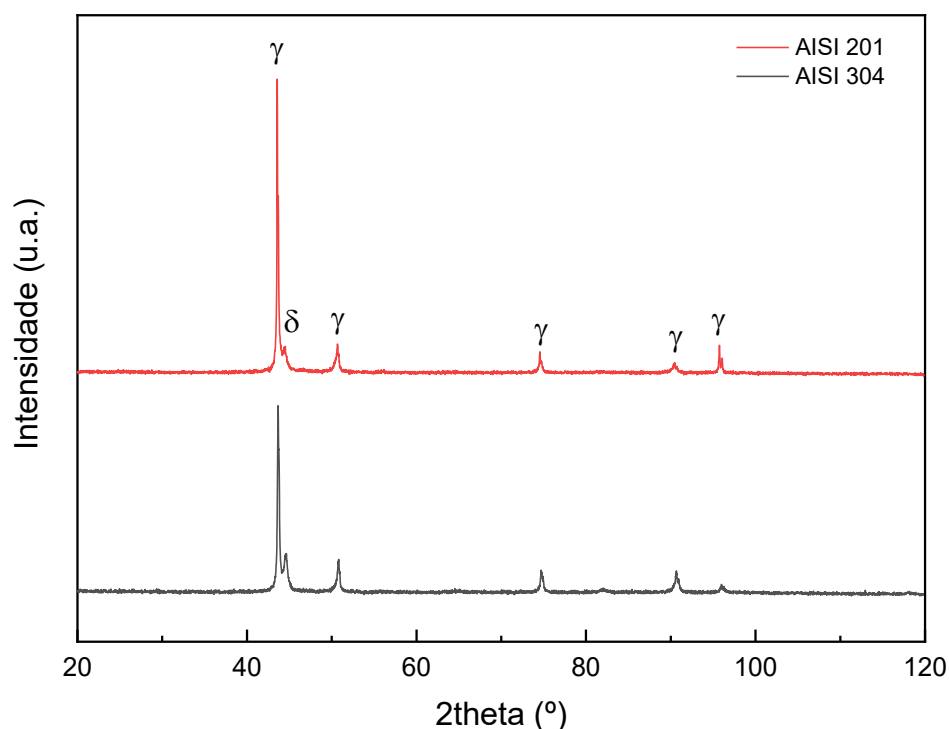


Figura 4.7 – Difratogramas de raios-X dos aços AISI 201 CR e AISI 304

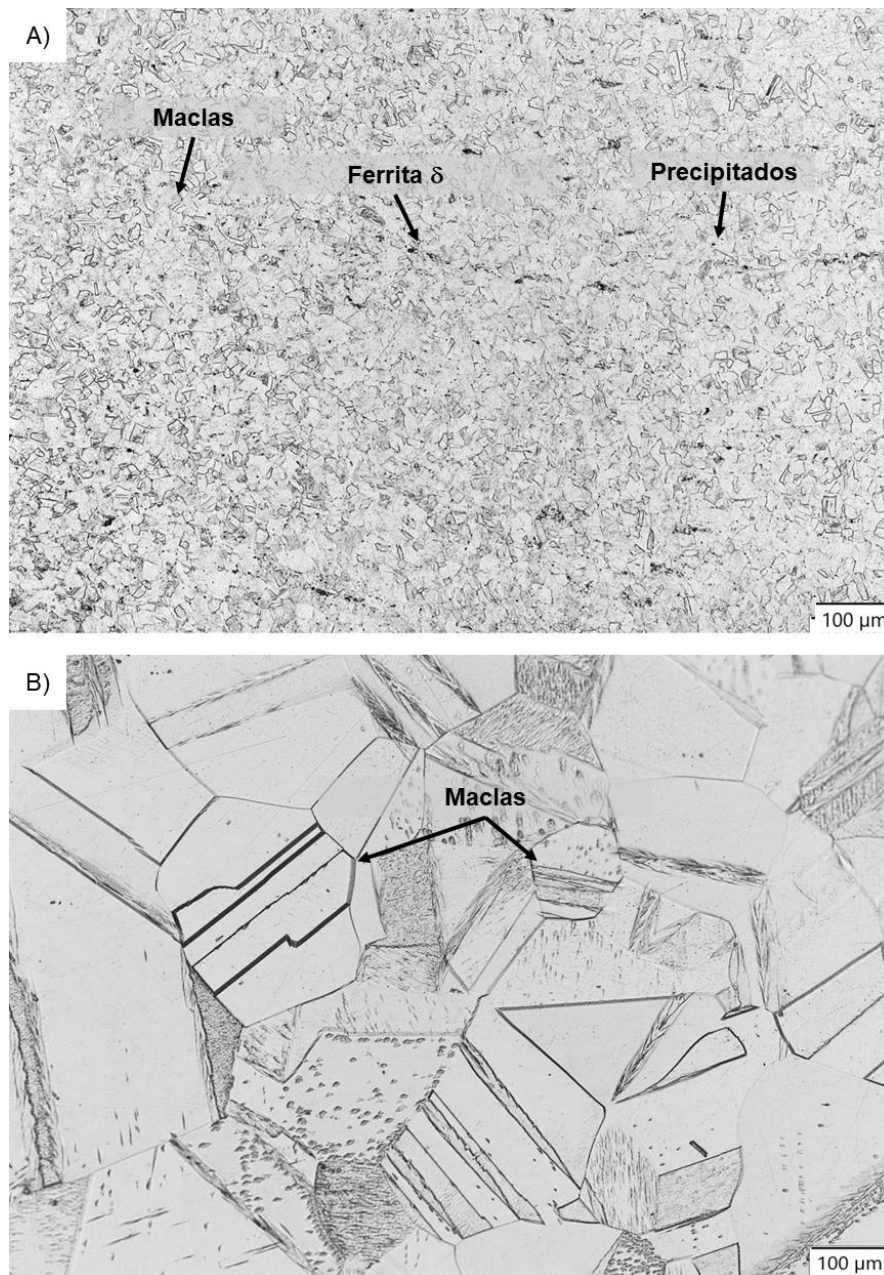


Figura 4.8 – MO do AISI 201 na condição CR (A) e MO do AISI 304 na condição de homogeneizado, laminado e recristalizado (B).

Ambos os aços AISI 201 e 304 são austeníticos com picos de ferrita δ . Além disso, a análise da microestrutura do aço 201 (Figura 4.8 (A)) em seu estado como recebido revela a existência de uma austenita recristalizada, com tamanho médio de grão de $19 \pm 1 \mu\text{m}$. Além disso, é possível observar maclas e ilhas de ferrita δ , as quais são normalmente formadas durante o processo de solidificação. O aço 304 (Figura 4.8 (B)) exibe microestrutura austenítica com

tamanho médio de $217 \pm 9 \mu\text{m}$, sendo possível observar também diversas maclas na microestrutura. Ambos os tamanhos de grão para os aços AISI 201 e 304 foram estimados de acordo com a norma ASTM E112 [60]. Devido ao tamanho grosseiro dos grãos do aço AISI 304, a discussão das propriedades mecânicas será voltada apenas para os aços AISI 201 e AINIT.

4.4 Estudo das Propriedades Mecânicas

4.4.1 Dureza

A Figura 4.9 apresenta o perfil de dureza Vickers (Hv) dos materiais nas condições de CR para o AISI 201 e recristalizado para o AISI 304 e AINIT.

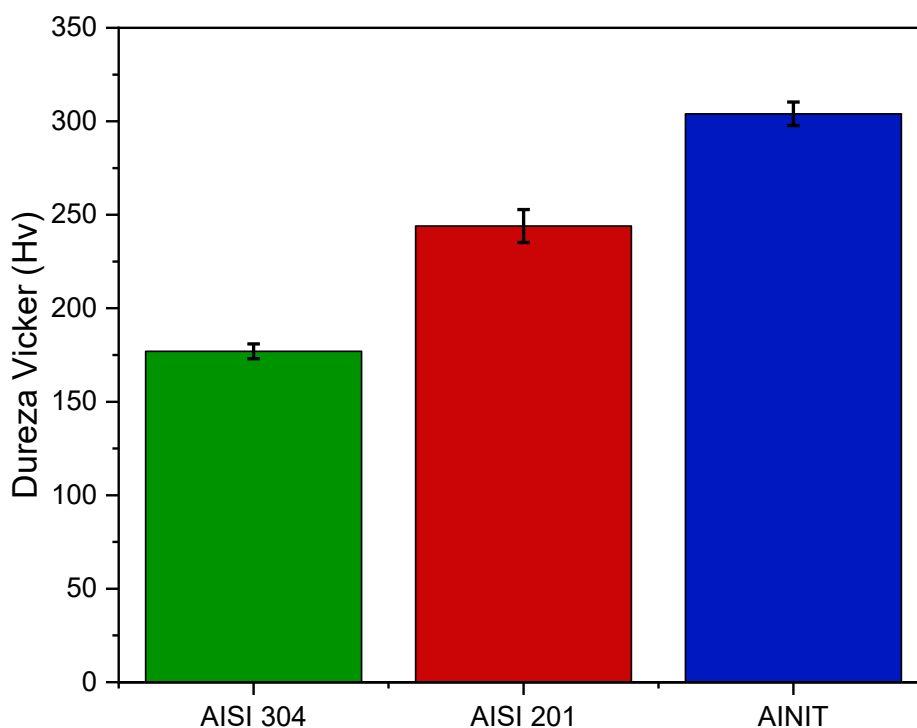


Figura 4.9 – Valores de dureza obtidos para as ligas deste trabalho

O aço AINIT apresentou os maiores valores de microdureza Vickers. Houve um aumento de aproximadamente 24,5% em relação ao AISI 201 e 71% em relação ao AISI 304. Isso indica que o aço AINIT possui uma maior resistência à deformação plástica, o que se reflete em uma maior dureza. O ganho de dureza está diretamente ligado ao tamanho de grão, sendo que os aços AISI 201 e AINIT possuem um tamanho de grão semelhante ($19 \mu\text{m}$ e 28

μm , respectivamente). Os precipitados de AlN exercem uma influência direta no refino de grãos, endurecimento, ductilidade a quente, controle de textura e propriedades mecânicas de aços, interferindo no movimento de contornos de grão de baixo e alto ângulo de materiais policristalinos atuando como obstáculos para o movimento de discordâncias [55]. A seguir, serão apresentadas as propriedades de tração, com uma discussão mais aprofundada sobre o efeito do N e do AlN nas propriedades mecânicas.

4.4.2 Tração

A Figura 4.10 (A) apresenta as curvas tensão x deformação de engenharia dos materiais obtidas em temperatura ambiente (25°C) e a Figura 4.9 (B) apresenta as curvas tensão x deformação verdadeiras.

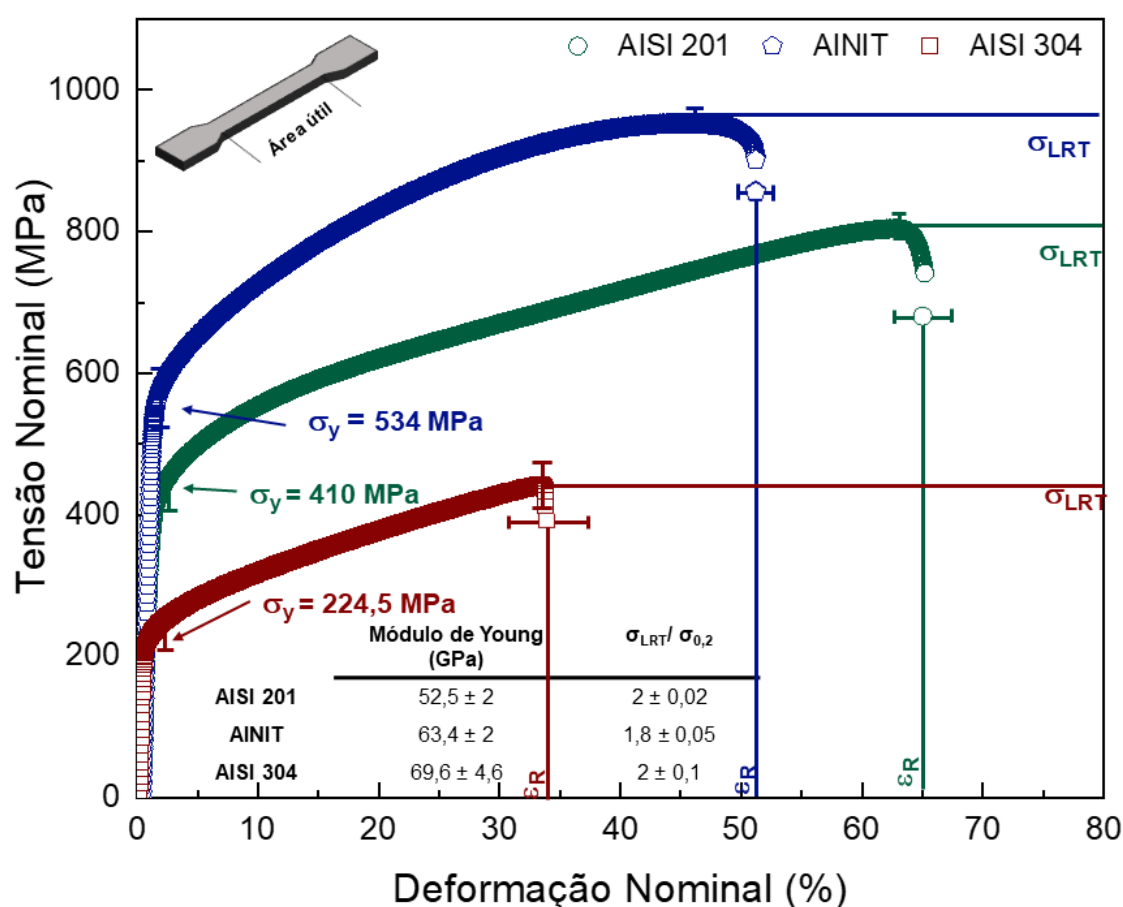


Figura 4.10 (A) – Curvas tensão x deformação de engenharia representativas para os AIA deste trabalho.

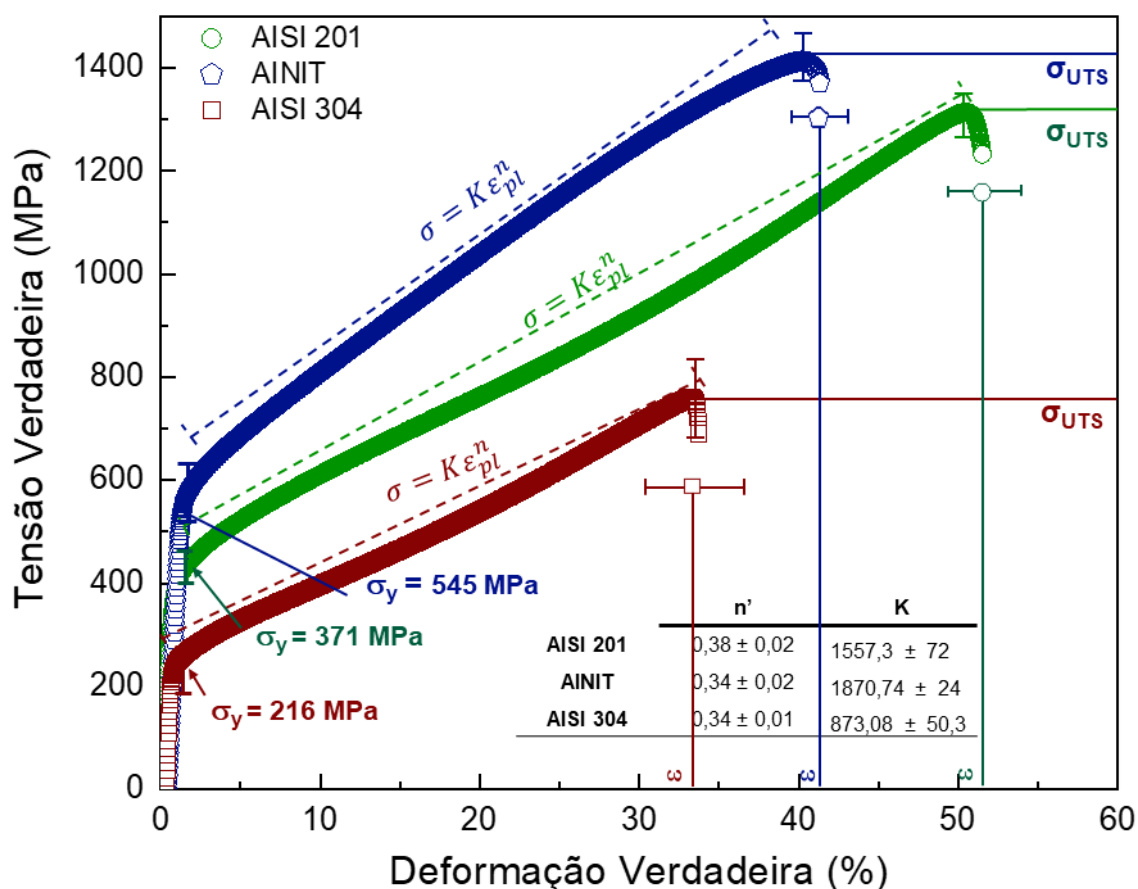


Figura 4.10 (B) – Curvas tensão verdadeira x deformação verdadeira representativas para a determinação dos parâmetros de encruamento.

A partir da análise das curvas da Figura 4.10 (A), observou-se que o AINIT obteve os maiores valores de limite de escoamento (σ_y) e limite de resistência a tração (σ_{LRT}), entretanto, obteve valores de deformação na ruptura (ϵ_R) inferior ao AISI 201. Essa perda de ductilidade pode estar ligada com a presença de AIN no material, pois a precipitação de AIN nos contornos de grãos da austenita afeta diretamente a ductilidade do material [61].

O AINIT obteve um limite de escoamento de 534 Mpa, aproximadamente 30% maior que o AISI 201. Esse aumento pode não somente estar ligado ao N em solução sólida, mas também a precipitados de AIN no contorno dos grãos de austenita.

Levando em consideração o efeito da composição no aumento da tensão de escoamento (σ_y), o teor de Cr do AISI 201 e AINIT são semelhantes (~17%) e mesmo em relação ao teor de Mn, que é quase duas vezes maior para o AINIT,

segundo Rawers [62], a adição de Mn contribui pouco para o fortalecimento da matriz.

Em geral, σ_y pode ser descrito como a somatória de diversos mecanismos de endurecimento:

$$\sigma_y = \sigma_s + \sigma_g + \sigma_p \quad (4.1)$$

Sendo:

- Endurecimento solução sólida (σ_s);
- Endurecimento por tamanho de grão (σ_g);
- Endurecimento por precipitação (σ_p);

Rawers [62] propôs uma equação para o endurecimento por solução sólida para o N:

$$\sigma_y \text{ [MPa]} = \sigma_0 + \alpha [N] + \beta [N]^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

Adaptando a equação para σ_s , temos:

$$\sigma_s = \alpha [N] + \beta [N]^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

Sendo [N] a concentração em %m de N na liga e σ_0 , α e β constantes dependentes da temperatura, em temperatura ambiente possuem valores de 215 MPa, 939 e 61, respectivamente. Levando em consideração que apenas 0,2 %m de N está em solução sólida no AINIT devido à formação de AlN, temos que $\sigma_s = \sim 215$ MPa e para o AISI 201, que possui 0,16 %m de N, temos $\sigma_s = \sim 174,6$ MPa.

Varvenne et al. propuseram um modelo mecanístico para ligas CFC que concebe cada componente da solução sólida como um "soluto" em um "solvente médio" que representa as propriedades médias da liga. Nesse contexto, o solvente é definido como uma matriz média com a composição nominal da liga, enquanto cada elemento é considerado um soluto incorporado nessa matriz média. A presença dos "solutos" resulta em variações composicionais locais em relação ao solvente médio [63].

A tensão de escoamento da liga à 0K é determinada pela Equação 4.4. A energia de ativação para o movimento da discordância é fornecida pela Equação 4.5.

$$\tau_{y0} = 0,05\alpha^{-\frac{1}{3}}\mu \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right) f_1(w_c) \left(\frac{\sum_{i=1}^n c_i \Delta \bar{V}_i^2}{b^6} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.4)$$

$$\Delta_{Eb} = 0,274\alpha^{\frac{1}{3}}\mu b^3 \left(\frac{1+\nu}{1-\nu} \right)^{\frac{2}{3}} f_2(w_c) \left[\frac{\sum_{i=1}^n c_i \Delta \bar{V}_i^2}{b^6} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4.5)$$

onde b é o módulo do vetor de Burgers, μ é o módulo de cisalhamento e ν é coeficiente de Poisson. Os termos $f_1(w_c)$ e $f_2(w_c)$ são funções relacionadas à estrutura central da discordância, seus valores são aproximadamente constantes, sendo 5,70 e 0,35, respectivamente. Os termos c_i e $\Delta \bar{V}_i$ representam a concentração do "soluto", "i" e a incompatibilidade de volume causada pelo elemento i na matriz média. O parâmetro α é uma constante adimensional relacionada ao valor da tensão da linha de deslocação, que é dada por $\Gamma = \alpha \mu b^2$. Simulações atômicas realizadas em vários metais de estrutura FCC mostram que $\alpha = 1/8$ é uma boa aproximação.

$$\tau_{ss}(T, \dot{\epsilon}) = \tau_{y0} \exp\left(-\frac{1}{0,51} \frac{kT}{\Delta_{Eb}} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}}\right) \quad \frac{\tau_{ss}}{\tau_{ss,0}} \leq 0,5 \quad (4.6)$$

$$\tau_{ss}(T, \dot{\epsilon}) = \tau_{y0} \left[1 - \left(\frac{kT}{\Delta_{Eb}} \ln \frac{\dot{\epsilon}_0}{\dot{\epsilon}} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \quad \frac{\tau_{ss}}{\tau_{ss,0}} \geq 0,5 \quad (4.7)$$

Sendo k a constante de Boltzmann, T a temperatura, $\dot{\epsilon}_0$ a taxa de deformação de referência e $\dot{\epsilon}$ a taxa de deformação experimental. Na faixa de valores de $0,3 \leq \tau_y/\tau_{y,0} \leq 0,6$, as Equações 3.3 e 3.4 fornecem resultados muito próximos.

Através do modelo de Varvenne, a contribuição dos elementos de liga (Fe, Cr, Mn, Ni, Cu) em solução sólida para a tensão de escoamento do AINIT foi de ~34 MPa, enquanto para o AISI 201 ~32 MPa

O efeito do tamanho de grão leva em consideração a equação de Hall-Petch:

$$\sigma_g = Kd^{-1/2} \quad (4.8)$$

Sendo “d” o tamanho médio dos grãos e $K = 572 \text{ MPa } \mu\text{m}^{-1/2}$ [64], temos que a influência do tamanho de grão é de aproximadamente $\sim 108 \text{ MPa}$ para o AINIT e de aproximadamente $\sim 135 \text{ MPa}$ para o AISI 201.

O endurecimento por precipitação está relacionado ao tamanho das partículas de precipitação (d) e à fração volumétrica de precipitados (f). O endurecimento por precipitação σ_p é dado pela relação de Ashby-Orowan:

$$\sigma_p = 9,549 \times 10^3 f^{\frac{1}{2}} \ln(20.417d) \quad (4.9)$$

O tamanho médio dos precipitados de AIN é de aproximadamente $3,1 \mu\text{m}$ (3100 nm) e de acordo com cálculos termodinâmicos, sua fração volumétrica é de aproximadamente $0,44\%$. Substituindo estes valores na equação, temos uma contribuição de $\sigma_p = \sim 23 \text{ MPa}$.

Os valores experimentais da tensão de escoamento estão resumidos na Tabela 4.3. A soma dos componentes de solução sólida calculado (σ_s) e as contribuição do tamanho de grão (σ_g) estão em bom acordo com os resultados experimentais para o AINIT 201.

Tabela 4.3 – Valores experimentais da tensão de escoamento para os aços AISI 201 e AINIT.

	σ_s (MPa)	σ_g (MPa)	σ_p (MPa)	$\sigma_s + \sigma_g + \sigma_p$ (MPa)	σ_{yEXP} (MPa)
AINIT	249	108	23	380	534
AISI 201	206	135	-	341	410

Embora as equações não tenham fornecido uma explicação confiável para a razão pela qual o AINIT apresenta valores mais elevados de σ_y . A diferença observada entre os valores calculados e medidos de σ_y pode ser atribuída a erros provenientes dos modelos utilizados e/ou outros mecanismos de endurecimento presentes no material. Além do mais, este aumento também ser atribuído à existência de precipitados de AIN com dimensões inferiores a $3,1 \mu\text{m}$, uma vez que quanto menor o tamanho dos precipitados, maior será sua influência no σ_p . Embora esses precipitados não tenham sido visualizados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), é possível que

desempenhem um papel significativo no fortalecimento do material. Portanto, a realização de análises por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) ou outras técnicas de caracterização mais avançadas pode ser necessária para identificar e estudar a natureza e distribuição desses precipitados e entender seu possível impacto no aumento do limite de escoamento.

A análise do comportamento de deformação plástica em um ensaio de tração é frequentemente realizada por meio da determinação do expoente de encruamento (n') e do coeficiente de resistência (K), utilizando o modelo de Hollomon. A equação de Hollomon, $\sigma = K\varepsilon^{n'}$, descreve a relação entre a tensão de tração (σ) e a deformação plástica verdadeira (ε), onde o valor de n' varia de 0 a 1 [65]. Quando n' é igual a 0, indica a ausência de encruamento, o que pode corresponder a um comportamento superplástico se outras condições forem satisfeitas. Por outro lado, quando n' é igual a 1, a relação entre σ e ε se torna linear, assemelhando-se à região elástica da curva de tensão-deformação. Os aços AINIT e AISI 304 apresentaram um valor de n' semelhantes, ambos inferiores que o AISI 201, indicando que encruam menos que o AISI 201.

O aço AISI 304 apresentou valores de σ_{LRT} e σ_y , semelhantes a literatura [7]. No entanto, observou-se uma menor ductilidade em comparação com os valores relatados na literatura. Essa redução na ductilidade provavelmente é resultado de defeitos de usinagem que causaram a diminuição da espessura da área útil dos CP's além das condições de processamento.

Os aços da família 200 possuem susceptibilidade à transformação martensítica, o que significa que são metaestáveis. Essa característica permite que esses aços apresentem alta capacidade de encruamento, graças ao efeito TRIP (Transformação Induzida por Plasticidade), resultando em excelente capacidade de absorção de energia. Para investigar e observar o efeito TRIP, foi realizado um ensaio de tração in-situ para verificar se o aço é capaz de passar por uma transformação martensítica durante o carregamento, o que resultaria em um aumento significativo na sua capacidade de encruamento e absorção de energia. A Figura 4.11 (A) demonstra o espectro de raio-X durante a deformação e Figura 4.11 (B) os difratogramas de raios-X obtidos no início, meio e fim do ensaio.

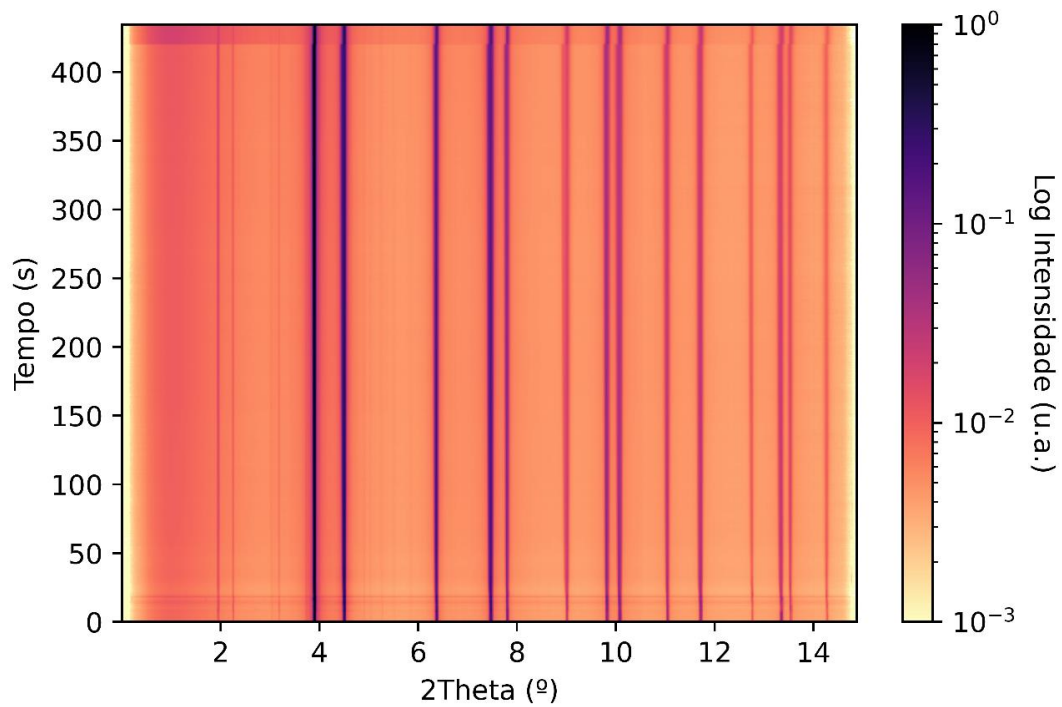


Figura 4.11 (A) – Difratoograma de raio-X em luz síncrotron em função do tempo.

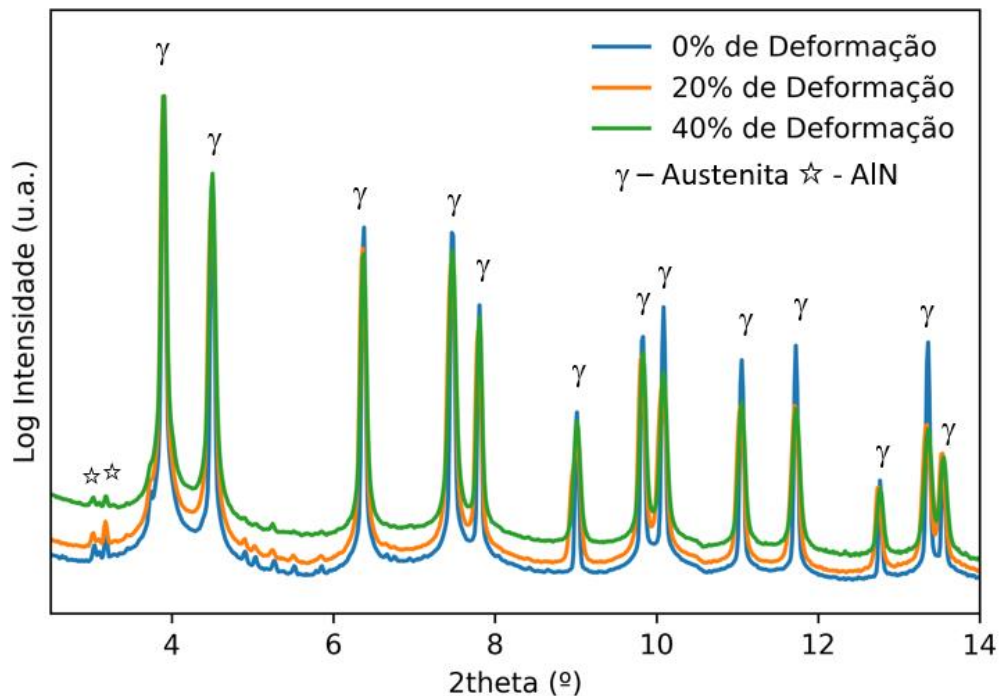


Figura 4.11 (B) – Difratoogramas de raio X durante o ensaio de tração *in-situ*.

Através da análise da Figura 4.11 (A) e (B), durante o experimento de tração *in-situ*, não foi observado o surgimento da fase martensítica no material,

não sendo observado o efeito TRIP. Em vez disso, foram observados apenas o alargamento dos picos de difração, o que indica uma resposta do material à deformação. Essa resposta pode estar relacionada a processos como a distorção e a tensão nos planos cristalinos, sem a ocorrência de uma transformação de fase para a martensita.

O interessante deste ensaio é a informação de que a austenita formada no presente aço possui relativamente alta estabilidade, ou seja, é possível que haja espaço para reduzir ainda mais os teores de Ni desta composição.

4.5 Ensaio Eletroquímico

4.5.1 Reativação Potenciocinética de Duplo Loop (DL-EPR) e suscetibilidade à Corrosão Intergranular

As curvas de DL-EPR para os aços AISI 201, 304 e AINIT estão apresentadas na Figura 4.12. O grau de sensitização é mostrado na Tabela 4.4.

Durante a polarização de ativação, constata-se que o AISI 201 necessita de maior carga (área sobre a curva) e densidade de corrente de pico (I_a) antes da passivação efetiva, caracterizada pela queda pronunciada de densidade de corrente. Tal fato indica maior dificuldade em formação do filme passivo em solução de H_2SO_4 para o AISI 201, seguido do AISI 304, embora necessite de menor carga e I_a . Já o AINIT é caracterizado por apresentar na varredura de ativação a menor carga e I_a necessários para a passivação efetiva, a qual ocorre em potenciais consideravelmente inferiores ao do AISI 201 e 304 (ver setas nas Figura 4.12).

O AINIT, por sua vez, apresenta teores de Cu e N mais elevados em comparação aos outros dois aços, o que pode fornecer uma possível explicação para esse fenômeno observado. O aumento desses elementos na composição pode influenciar a formação do filme passivo durante a polarização de ativação, resultando em uma menor carga e I_a necessárias para a passivação efetiva [32]. Essa diferença na composição química pode desempenhar um papel significativo na resistência à corrosão e na formação do filme protetor,

influenciando assim o comportamento eletroquímico do AINIT em comparação com o AISI 201 e 304.

Já em relação a varredura de reativação, somente o AISI 304 apresentou pico pronunciado de reativação. De acordo com a Tabela 4.3, o aço AISI 201 apresentou os menores valores para a razão I_r/I_a , o que era esperado, uma vez que não passou pelas etapas de tratamento térmico pelas quais os aços AISI 304 e com AINIT foram submetidos. É importante ressaltar que todos os valores obtidos para a razão I_r/I_a estão abaixo dos limites estabelecidos pela norma ISO 12732 para materiais não sensibilizados (< 1) [53]. Isso indica que não houve sensibilização no material, reforçando a sua resistência à corrosão intergranular.

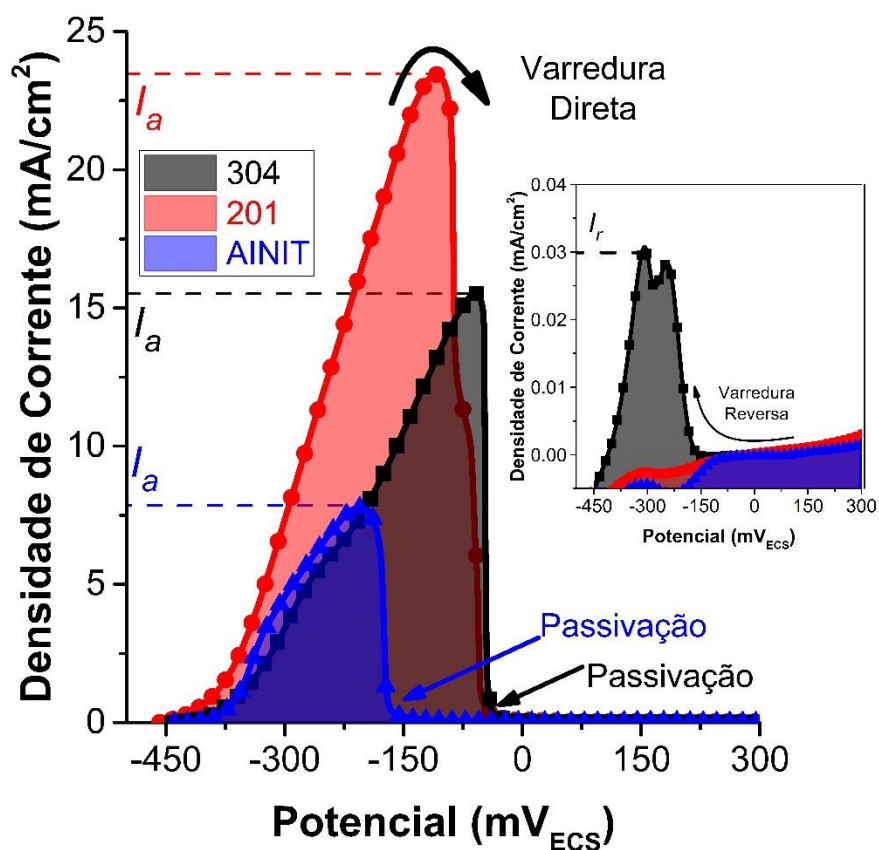


Figura 4.12 – Curva de reativação potenciodinâmica de ciclo duplo – DL/EPR representativas para todos os aços AISI 201, 304 e com alto teor de nitrogênio.

Tabela 4.4 – Parâmetros eletroquímicos obtidos durante as curvas potenciodinâmicas.

	I_r (mA/cm ²)	I_a (mA/cm ²)	I_r/I_a (%)
AISI 201	1,41E-02	2,35E+01	0,06
AINIT	1,51E-02	6,76E+00	0,22
AISI 304	2,43E-02	1,53E+01	0,16

É importante considerar que o ensaio de duplo loop é uma técnica sensível, capaz de detectar variações na reatividade dos materiais. No entanto, a interpretação dos resultados deve levar em conta o contexto específico e considerar outras análises complementares para uma avaliação abrangente da sensitização.

As microestruturas resultantes dos aços inoxidáveis AISI 201, AINIT e AISI 304, após o ataque eletrolítico com ácido oxálico, estão representadas na Figura 4.13.

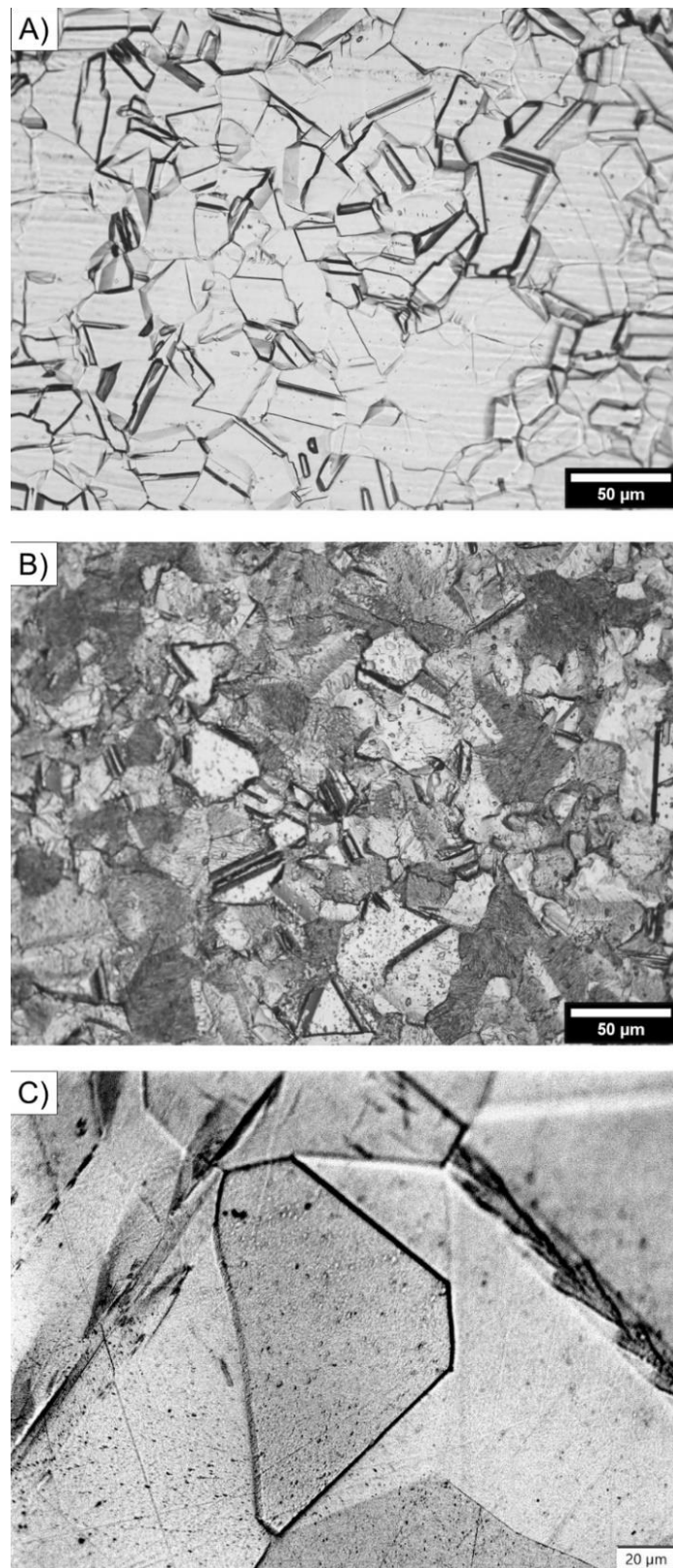


Figura 4.13 – Microestruturas dos aços inoxidáveis obtidas por MO (A) AISI 201, (B) AINIT e (C) AISI 304 após o ataque eletrolítico em ácido oxálico por 90s.

A microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 201 é representada pela Figura 4.13 (A). Na amostra CR, observa-se uma microestrutura composta por grãos de austenita com algumas maclas, típica desse tipo de aço. Além disso, é possível notar a ausência de precipitados nos contornos de grão, indicando a não ocorrência de sensitização. Na Figura 4.13 (B), pode-se observar a microestrutura do aço AINIT, que apresenta uma microestrutura livre de valas e degraus, entretanto, o ataque foi mais pronunciado neste aço. Já na Figura 4.13 (C), os grãos austeníticos são maiores em comparação com as outras duas amostras, resultado do tratamento térmico, e também não apresentam sensitização. Os resultados obtidos demonstram que os três tipos de aços analisados (AISI 201, AINIT e AISI 304) não apresentaram sensitização. Além disso, nas microestruturas desses aços, não foram observadas presenças de valas e degraus, o que reforça a sua resistência à corrosão.

Diante disso, segundo a norma ASTM A 262 [54], prática A, os tratamentos térmicos aplicados não foram capazes de provocar sensitização nos materiais analisados e nem foi observado sensitização no AISI 201 CR. Portanto, os três aços apresentam microestruturas que atendem aos requisitos da norma em relação à resistência à corrosão intergranular.

4.5.3 Polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 3,5%

A Figura 4.14 apresenta as curvas de polarização em solução 3,5% NaCl das ligas inoxidáveis. Já a Tabela 4.5, apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização.

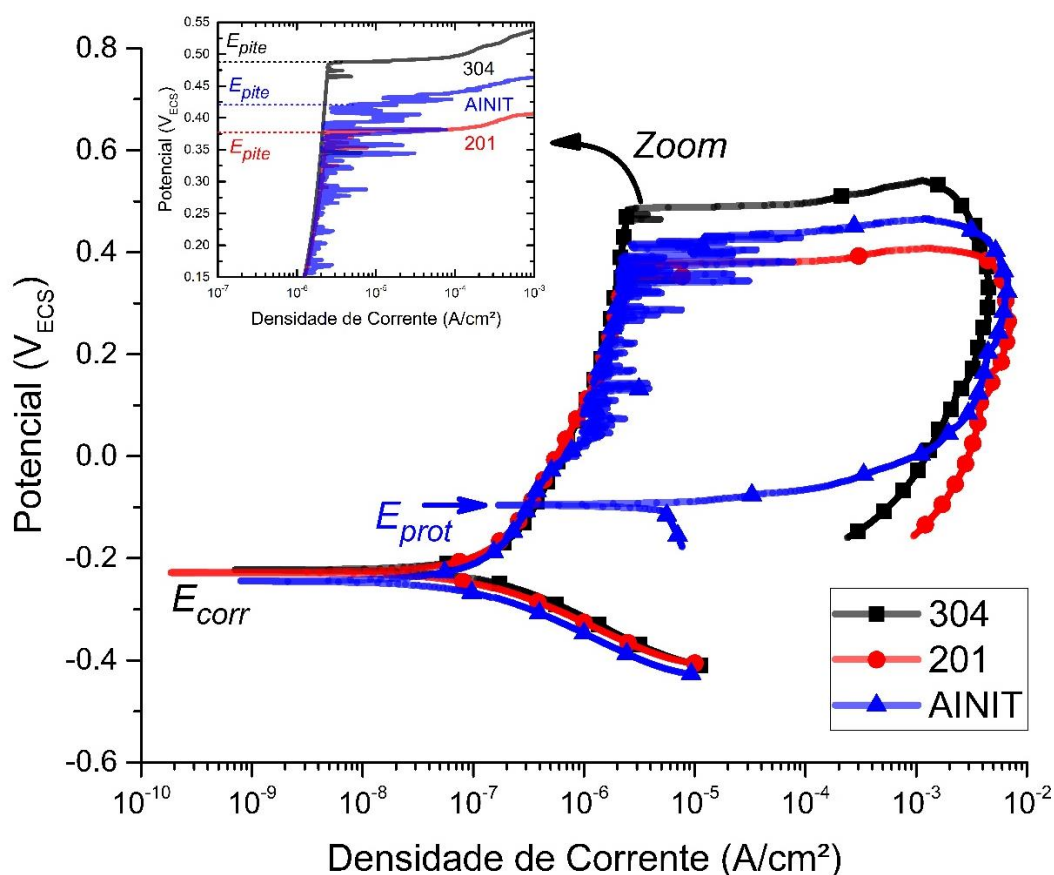


Figura 4.14 – Curvas de polarização potenciodinâmica representativas em solução de 3,5% NaCl para as ligas inoxidáveis.

Tabela 4.5 – Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização em solução de 3,5% NaCl das ligas inoxidáveis.

	201	AINIT	304
E_{corr} (mV _{ECS})	-221 ± 9	-248 ± 26	-195 ± 26
E_{pite} (mV _{ECS})	390 ± 13	400 ± 36	486 ± 33
E_{prot} (mV _{ECS})	N.A.	-93 ± 13	N.A.

N.A.: Não Apresentou.

Ao analisar a Figura 4.14 e a Tabela 4.5, observa-se que o comportamento dos aços inoxidáveis AISI 201 e AINIT é semelhante. Ambos exibem um valor de E_{corr} inferior ao do aço AISI 304, indicando que essas ligas são mais ativas em 3,5% NaCl que o aço AISI 304. Essa diferença pode ser atribuída as ligas AISI 201 e AINIT possuírem um teor de Mn mais elevado [66]. Além disso, é evidente que os aços AISI 304 e 201 possuem uma região passiva

mais estável em comparação com o AINIT, o qual apresenta uma curva mais instável. Essa instabilidade é uma característica típica de nucleação e subsequente repassivação de pites metaestáveis. Este comportamento pode estar relacionado ao fato de o material possuir uma superfície mais heterogênea, o que resulta em uma distribuição não uniforme de corrente e fluxo de íons durante o processo de corrosão. Além disso, a presença de precipitados no interior e nos contornos dos grãos afeta diretamente o comportamento do material em relação à corrosão, uma vez que esses precipitados podem servir como sítios de nucleação para a formação de pites [67].

Interessante observar que somente o AINIT apresentou potencial de reprotensão durante a polarização reversa. Embora apresentando pites metaestáveis ao longo da polarização anódica, e mesmo a um grau de degradação de 1 mA/cm^2 como para o AISI 304 e 201, somente o AINIT foi capaz de interromper a propagação do pite. Tal fato deve ao teor de N remanescente em solução sólida. O N em solução sólida no aço atua para aumentar o potencial do aço, tornando-o mais favorável à repassivação. Sua presença como solução sólida fortalece o processo de repassivação, melhorando a capacidade do material de formar e regenerar o filme de passivação protetor, devido às suas interações com íons H^+ e à capacidade de compensar a queda no valor de pH causada pela hidratação. Durante a formação de pites, a hidratação dos cátions dissolvidos aumenta a acidez no pite por meio da formação de íons H^+ solvatados. No entanto, o N reage com esses íons H^+ e contribui para a formação de compostos como NH_3 e NH_4^+ . Essa reação ajuda a elevar o valor de pH no pite, reduzindo a acidez e, conseqüentemente, facilitando o processo de repassivação [36, 68].

Não se pôde constatar com clareza o efeito positivo do N nos valores de E_{pit} do AINIT. Existem duas possíveis hipóteses para explicar isso: a quantidade de N presente na matriz em solução sólida pode não ter sido suficiente para permitir que o N auxilie na proteção do aço devido à formação de AIN, ou o N por si só não é adequado para proteger o material. A adição de N em ligas contendo molibdênio (Mo) faz com que o potencial de pite aumente até atingir o

valor do potencial transpassivo, estendendo a região nobre do potencial passivo ao máximo possível [69].

Olefjord e Wegrelius [68] realizaram uma revisão sobre o efeito sinérgico entre o N e Mo em ligas. Foram analisados estudos que investigaram o comportamento de polarização e passivação de aços inoxidáveis com diferentes teores de nitrogênio e molibdênio. Alguns desses estudos sugerem que a adição de nitrogênio em ligas contendo molibdênio resulta em um efeito sinérgico, estendendo a região nobre do potencial passivo e aumentando o potencial de pite. Esse efeito é atribuído à formação de uma fase de nitreto intersticial enriquecida em cromo, molibdênio e níquel, que age como uma barreira à dissolução da liga. No entanto, os autores também identificaram dados conflitantes na literatura, onde alguns estudos relatam que o nitrogênio não tem influência significativa no comportamento de polarização e passivação dos aços inoxidáveis. Essas discrepâncias destacam a necessidade de uma investigação mais aprofundada e estudos adicionais para esclarecer o verdadeiro efeito sinérgico do nitrogênio e do molibdênio em ligas.

4.5.4 Impedância eletroquímica em solução de NaCl 3,5%

A Figura 4.15 mostra os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica em solução de 3,5% NaCl para as ligas inoxidáveis após o crescimento do filme passivo por 1 hora. Na Figura 4.15 (A) apresenta também o circuito equivalente simples utilizado. A Tabela 4.6 apresenta os valores dos parâmetros dos circuitos equivalentes obtidos através do *fit* dos diagramas de impedância.

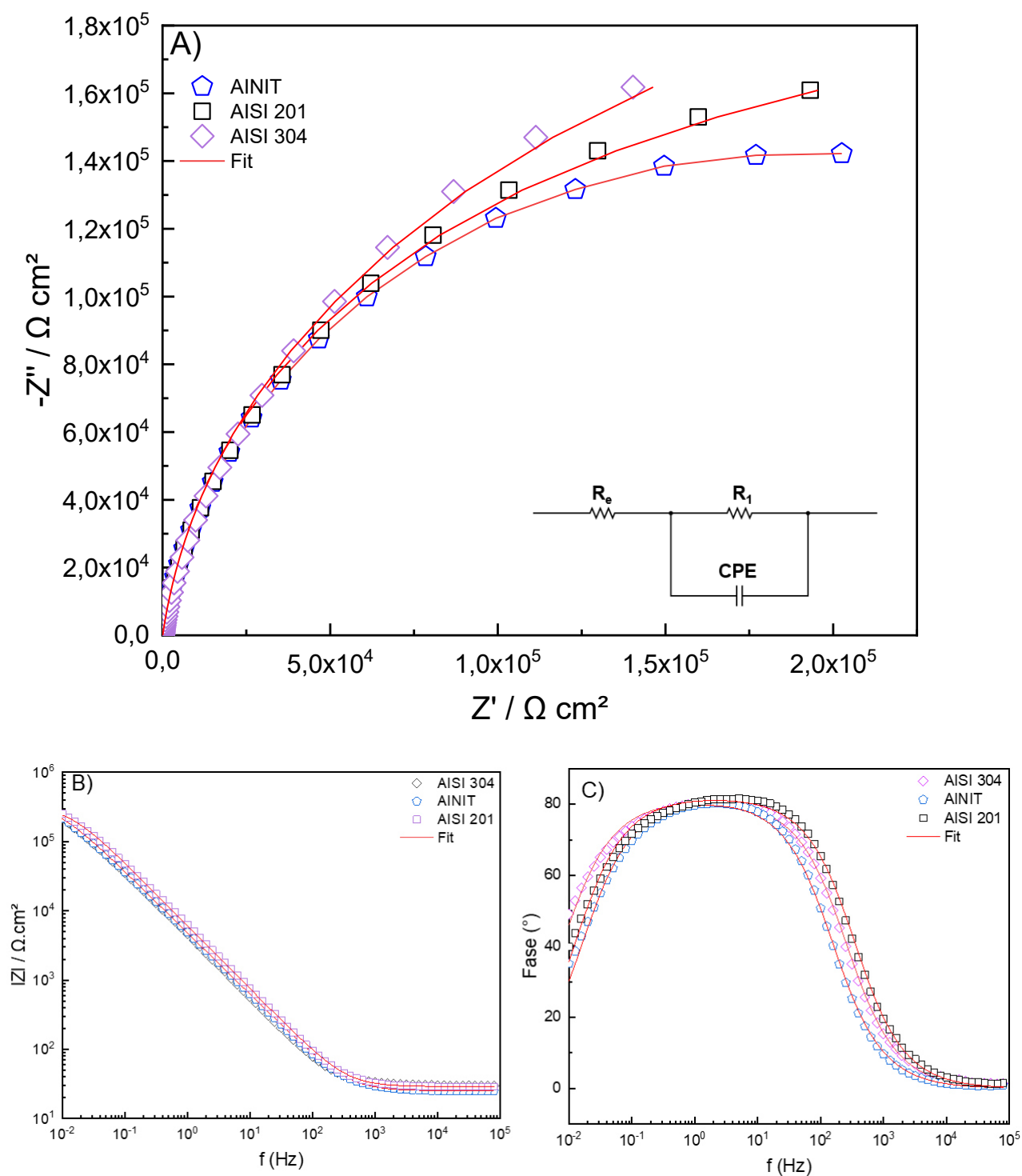


Figura 4.15 – (A) Diagramas de Nyquist e (B, C) de Bode em solução de 3,5% NaCl para as ligas inoxidáveis.

Tabela 4.6 – Parâmetros obtidos através do fit dos diagramas de impedância em 3,5% NaCl.

	AISI 201	AINIT	AISI 304
R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	27 ± 2	28 ± 3	26 ± 4
R_1 ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	270 ± 53	320 ± 56	280 ± 74
n	0,91	0,90	0,91
C ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	33 ± 2	36 ± 10	46 ± 5
χ^2	$1,10 \times 10^{-3}$	$5,50 \times 10^{-4}$	$9,60 \times 10^{-4}$

Ao analisar os diagramas, é possível notar que todas as ligas apresentam arcos capacitivos com diâmetros significativos, exibindo comportamento capacitivo. Isso é evidenciado pelos ângulos de fase ($-\theta$) próximos a 80° e pelos altos valores absolutos de impedância em quase todas as frequências analisadas. Esses resultados indicam que os filmes passivos presentes nas ligas são densos e estáveis, oferecendo uma boa resposta contra a corrosão. O comportamento capacitivo dos arcos nos diagramas sugere a formação de uma camada de óxido que atua como uma barreira eficiente, prevenindo a penetração de agentes corrosivos no material subjacente.

No limite de frequência mais baixo (ou seja, 10^{-2} Hz), a resistência de impedância do AINIT foi semelhante aos aços AISI 201 e 304, indicando que o AINIT tem uma boa resistência à corrosão.

A presença de grandes diâmetros nos arcos capacitivos indica uma alta capacitância, que é uma característica desejável em termos de resistência à corrosão. Isso significa que a camada de óxido possui uma maior capacidade de armazenar carga elétrica, o que contribui para sua estabilidade e eficácia protetora. Portanto, com base na análise dos diagramas, pode-se concluir que todas as ligas estudadas, incluindo o aço AINIT, demonstram um comportamento capacitivo positivo, sugerindo a formação de filmes passivos que oferecem uma excelente proteção contra a corrosão.

A respeito dos parâmetros obtidos através do *fit* dos diagramas, pode-se observar que o circuito utilizado, composto por uma associação de um resistor (R_1) e um elemento de fase constante (CPE) em série com um resistor (R_e), o qual representa a resistência do eletrólito, forneceu ajustes da ordem de $\chi^2 \leq$

10^{-3} , garantindo um *fit* eficiente para os diagramas. Além do mais, os valores de n foram próximos de 1 para todas as ligas inoxidáveis, o que resulta em um comportamento próximo a um capacitor ideal, indicando um filme passivo altamente resistente.

5 CONCLUSÕES

- A abordagem de design de ligas inoxidáveis austeníticas com alto teor de N através do método CALPHAD se mostrou promissora, obtendo no final um aço com microestrutura autêntica após tratamentos térmicos;
- Teores elevados de Al na liga diminuíram a quantidade de N em solução sólida devido a formação de nitreto de alumínio como fase primária;
- Os precipitados e inclusões de AlN atuaram como refinadores de grão, pois tendem a precipitar nos contornos de grão da austenita;
- Não foi possível observar efeito TRIP no aço AINIT;
- A liga AINIT proposta neste trabalho apresentou os maiores valores de tensão de escoamento e tensão de resistência à tração e dureza vickers, entretanto, o material apresentou baixa deformação para um aço inoxidável austenítico, devido ao seu alto teor de AlN;
- O grau de sensibilização da liga AINIT foi menor que 1, garantindo resistência a corrosão intergranular;
- A liga AINIT exibe comportamento de resistência à corrosão semelhante ao aço AISI 201 em solução 3,5% NaCl.
- Segundo os resultados de impedância eletroquímica em 3,5% NaCl, o aço AINIT apresentou comportamento próximo a um capacitor ideal, indicando um filme passivo altamente resistente.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimizar a composição química da liga para evitar a formação de AlN em sua matriz, mantendo assim o N em solução sólida.
- Averiguar a influência de outros elementos em paralelo ao N para aprimorar as propriedades mecânicas e eletroquímicas da liga;
- Estudo do comportamento sob tração em uma maior faixa de temperatura, abrangendo desde temperaturas criogênicas a elevadas temperaturas;
- Utilizar Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para realizar análises quantitativas, como a medição do diâmetro das partículas de AlN, permitindo uma avaliação mais precisa do tamanho e da dispersão dessas partículas na liga e buscar entender seu efeito nas propriedades mecânicas da liga.
- Utilizar técnicas de tratamento superficial, como refusão à laser, em atmosferas de N₂ para dissolver os precipitados de AlN e dopar a superfície do AlNiTi com N, para avaliar suas propriedades eletroquímicas e comportamento ao desgaste.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BADDOO, N.R. Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities. **Journal of Constructional Steel Research**, 64, 11, 1199–1206, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcsr.2008.07.011>>.
- [2] **Stainless steel in figures**. Disponível em: <<https://www.worldstainless.org/statistics/stainless-steel-in-figures/>>. Acesso em: Aug. 6, 2023.
- [3] **Nickel Price**. Disponível em: <<https://www.dailymetalprice.com/nickel.html>>.
- [4] SPEIDEL, M.O. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, 37, 10, 875–880, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/mawe.200600068>>.
- [5] WANG, L. et al. Problems in Welding of High Nitrogen Steel: A Review. **Metals**, 12, 8, 1273, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/met12081273>>.
- [6] KRAUSS, G. **Steels**. ASM International, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.31399/asm.tb.spsp2.9781627082655>>.
- [7] **Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**. Disponível em: <https://www.astm.org/a0240_a0240m-22.html>.
- [8] OLSSON, C.-O.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. **Electrochimica Acta**, 48, 9, 1093–1104, 2003. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1)>.
- [9] CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos**. Abm, 1977.
- [10] CHEN, S.-L. et al. **Application of Graham scan algorithm in binary phase diagram calculation**. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 27, 2, 121–125, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11669-006-0034-y>>.
- [11] MUWILA, A. **The Effect of Manganese, Nitrogen and Molybdenum on**

- the Corrosion Resistance of a Low Nickel (> 2 Wt%) Austenitic Stainless Steel.** . University of the Witwatersrand, 2006.
- [12] PELISSARI, G. H. **Comportamento de fluência e tração a quente do aço inoxidável austenítico AISI 201LN.** 2020. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/14040>.
- [13] ZHANG, S. et al. **Composition equivalents of stainless steels understood via gamma stabilizing efficiency.** Scientific Reports, 11, 1, 5423, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-021-84917-z>>.
- [14] BARNARD, P. **Austenitic steel grades for boilers in ultra-supercritical power plants.** Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants, 99–119, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100552-1.00004-X>>.
- [15] HIGA, S. M. **Assessment of intergranular corrosion of stainless steel by means of testing and standards electrochemical in high potential.** 2011. 97 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011. [16] DOERR, C. et al. Evaluation of sensitization in stainless steel 304 and 304L using nonlinear Rayleigh waves. **NDT & E International**, 88, 17–23, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ndteint.2017.02.007>>.
- [17] ABINOX. **Tratamento Térmico dos Aços Inoxidáveis Austeníticos e Ferríticos.** Disponível em: <<https://www.abinox.org.br/site/capacitacao-aprenda-com-especialista-conhecendo-os-acos-inoxidaveis-detalmes>>.
- [18] GABER, G.A. et al. **Enhancement of corrosion protection of AISI 201 austenitic stainless steel in acidic chloride solutions by Ce-doped TiO₂ coating.** Surface and Coatings Technology, 423, 127618, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127618>>.
- [19] PECKNER, D.; BERNSTEIN, I.M. (Irving M. **Handbook of stainless steels.** McGraw-Hill, 1977.
- [20] DAVIS. **Stainless Steels, Joseph R.** ASM International, 1994.

- [21] CHARLES, J. **The new 200-series: an alternative answer to Ni surcharge? Risks or opportunities?** *Revue de Métallurgie*, 104, 6, 308–317, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1051/metal:2007120>>.
- [22] ZIMER, A. M. **Estudo da corrosão do aço ao carbono em meio de sulfet.** 2009. 264 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [23] RIOS, E. C. **Study of corrosion of AISI 1020 steel in crude oil.** 2011. 131 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [24] HAYS, G.F. **Now is the Time.** World Corrosion Organization. 2010.
- [25] SCHWEITZER, P.A. **Corrosion engineering handbook. Fundamentals of metallic corrosion : atmospheric and media corrosion of metals.** CRC Press, 2007.
- [26] AKPANYUNG, K. V; LOTO, R.T. **Pitting corrosion evaluation: a review.** *Journal of Physics: Conference Series*, 1378, 2, 22088, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1378/2/022088>>.
- [27] BURSTEIN, G.T.; PISTORIUS, P.C.; MATTIN, S.P. **The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel.** *Corrosion Science*, 35, 1–4, 57–62, 1993. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90133-2](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(93)90133-2)>.
- [28] SEUSS, F. et al. ASM Handbook, **Fundamentals, Testing, and Protection.** *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 99 B, 2, 276–281, 2011.
- [29] KERNION, S.J.; WERLEY, T.N. **A Comparison of Corrosion Resistant, High N Austenitic Stainless Steels.** 2017. Disponível em: <<https://onepetro.org/NACECORR/proceedings-abstract/CORR17/All-CORR17/NACE-2017-9771/125791>>.
- [30] KLAPPER, H.S.; STEVENS, J. **Influence of Alloying Elements on the Pitting Corrosion Resistance of CrMn-Stainless Steels in Simulated Drilling Environments.** 2015.
- [31] CRAIG, B. **Clarifying the Applicability of PREN Equations: A Short Focused Review.** *Corrosion*, 77, 4, 382–385, 2021. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.5006/3723>>.
- [32] SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steel, 2. edition.** Other Information: PBD: 1996, Medium: X; Size: [200] p., 1996. Disponível em: <<https://www.wiley.com/en-us/Corrosion+of+Stainless+Steels%2C+2nd+Edition-p-9780471007920>>.
- [33] HA, H.-Y.; JANG, M.-H.; LEE, T.-H. **Influences of Mn in solid solution on the pitting corrosion behaviour of Fe-23 wt%Cr-based alloys.** *Electrochimica Acta*, 191, 864–875, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.118>>.
- [34] KIM, M.J.; KIM, J.G. **Effect of Manganese on the Corrosion Behavior of Low Carbon Steel in 10 wt.% Sulfuric Acid.** *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 6872–6885, 2015. Disponível em: <www.electrochemsci.org>.
- [35] PARK, K.J.; KWON, H.S. **Effects of Mn on the localized corrosion behavior of Fe–18Cr alloys.** *Electrochimica Acta*, 55, 9, 3421–3427, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2010.01.006>>.
- [36] BABA, H.; KODAMA, T.; KATADA, Y. **Role of nitrogen on the corrosion behavior of austenitic stainless steels.** *Corrosion Science*, 44, 10, 2393–2407, 2002. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00040-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00040-9)>.
- [37] WANG, G.-H.; JIANG, Y.-Q.; GUO, C.-A. **ELECTROCHEMICAL SCIENCE Effect of Nitrogen Content on the Corrosion Resistance of High-nitrogen Austenitic Stainless Steel for Nonmagnetic Drill Collar in a Harsh Service Environment.** *Int. J. Electrochem. Sci*, 17, 220656, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.20964/2022.06.66>>.
- [38] GUPTA, C.K. **Chemical metallurgy: principles and practice.** Wiley-VCH, 2003.
- [39] SIMMONS, J.W. **Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels.** *Materials Science and Engineering: A*, 207, 2, 159–169, 1996. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)09991-3](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(95)09991-3)>.
- [40] RASHEV, T. V et al. **High-Nitrogen Steel.** *Steel in Translation*, 49, 7, 433–439, 2019. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.3103/S0967091219070106/FIGURES/4>>.
- [41] STEIN, G.; HUCKLENBROICH, I. **Manufacturing and Applications of High Nitrogen Steels**. *Materials and Manufacturing Processes*, 19, 1, 7–17, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1081/AMP-120027494>>.
- [42] RHODES, G.O.; CONWAY, J.J. **High-nitrogen austenitic stainless steels with high strength and corrosion resistance**. *JOM*, 48, 4, 28–31, 1996. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF03222915>>.
- [43] SATIR-KOLORZ, A.H.; FEICHTINGER, H.K. **On the Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Steel Alloys Using Elevated Pressure / Über die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen- und Stahllegierungen unter erhöhtem Druck**. *International Journal of Materials Research*, 82, 9, 689–697, 1991. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1515/ijmr-1991-820904>>.
- [44] KATTNER, U.R. **THE CALPHAD METHOD AND ITS ROLE IN MATERIAL AND PROCESS DEVELOPMENT**. *Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração*, 13, 1, 3–15, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4322/2176-1523.1059>>.
- [45] LUKAS, H.L.; FRIES, S.G.; SUNDMAN, B. **Computational thermodynamics: The Calphad method**. Cambridge University Press, 2007. v. 9780521868. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1017/CBO9780511804137>>.
- [46] STROZI, R.B. **Design of high entropy alloys for hydrogen storage: study of the Mg-V-Al-Cr-Ni, Mg-Al-Ti-Mn-Nb and Ti-V-Nb-Cr systems**. 2021. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/14616>.
- [47] ZHANG, L. **THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF TRANSITION METAL OXIDES VIA CALPHAD AND FIRST-PRINCIPLES METHODS**. . 2013.
- [48] Faria, G. A. **Investigation of a CalPhaD Approach for the Prediction of Solidification Segregation and its Effect on Solid State Transformations** [Doctoral dissertation, Ohio State University], 2019.

- [49] ABBASCHIAN, R. (Reza); ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R.E. **Physical metallurgy principles**. Cengage Learning, 2009.
- [50] BERTOLI, Gustavo. **Equilíbrio de fases e propriedades mecânicas da liga de elemento multiprincipal Cr40Co40Ni20**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/13991>.
- [51] SAUNDERS, N.; MIODOWNIK, A.P. **CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) : a Comprehensive Guide**. Elsevier, 1998.
- [52] LU, P.C. et al. **Formation Mechanism of AlN Inclusion in High-Nitrogen Stainless Bearing Steels**. Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science, 52, 4, 2210–2223, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/S11663-021-02171-0/FIGURES/18>>.
- [53] **ISO 12732:2006 Corrosion of metals and alloys — Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Cihal’s method)**. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/33261.html>>.
- [54] **A262 Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels**. Disponível em: <<https://www.astm.org/a0262-15r21.html>>.
- [55] WILSON, F.G.; GLADMAN, T. **Aluminium nitride in steel**. 33, 1, 221–286, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/IMR.1988.33.1.221>>.
- [56] CHENG, L.M.; HAWBOLT, E.B.; MEADOWCROFT, T.R. **Dissolution and Coarsening of Aluminum Nitride Precipitates in Low Carbon Steel — Distribution, Size and Morphology**. <http://dx.doi.org/10.1179/cmqr.2000.39.1.73>, 39, 1, 73–86, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1179/CMQ.2000.39.1.73>>.
- [57] RADIS, R.; KOZESCHNIK, E. **Kinetics of AlN precipitation in microalloyed steel**. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 18, 5, 55003, 2010. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1088/0965-0393/18/5/055003>>.
- [58] RADIS, R. et al. **AIN Precipitation During Isothermal Annealing of Ultra Low Carbon Steel**. *steel research international*, 82, 8, 905–910, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/SRIN.201000289>>.
- [59] RADIS, R.; KOZESCHNIK, E. **Precipitation Kinetics of Aluminium Nitride in Austenite in Microalloyed HSLA Steels**. *Materials Science Forum*, 636–637, 605–611, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.636-637.605>>.
- [60] **E112 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. Disponível em: <<https://www.astm.org/e0112-13r21.html>>.
- [61] KANG, S.E. **Hot ductility of TWIP steels**. (Unpublished Doctoral thesis, City University London), 2014.
- [62] RAWERS, J.; GRUJICIC, M. **Effects of metal composition and temperature on the yield strength of nitrogen strengthened stainless steels**. *Materials Science and Engineering: A*, 207, 2, 188–194, 1996. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(95\)10031-8](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(95)10031-8)>.
- [63] SANTANA, D. de A. **Design, processing, and characterization of high strength precipitation-hardened CrCoNiAlTi high entropy alloys**. . Universidade Federal de São Carlos, 2023. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/17986>>. Acesso em: Jun. 28, 2023.
- [64] BEHJATI, P. et al. **Effect of Nitrogen Content on Grain Refinement and Mechanical Properties of a Reversion-Treated Ni-Free 18Cr-12Mn Austenitic Stainless Steel**. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45, 13, 6317–6328, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11661-014-2595-4>>.
- [65] **E646 Standard Test Method for Tensile Strain-Hardening Exponents (n -Values) of Metallic Sheet Materials**. Disponível em: <<https://www.astm.org/e0646-16.html>>.
- [66] ZHANG, Y.S.; ZHU, X.M.; ZHONG, S.H. **Effect of alloying elements on the electrochemical polarization behavior and passive film of Fe–Mn base alloys in various aqueous solutions**. *Corrosion Science*, 46, 4,

- 853–876, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.CORSCI.2003.09.002>>.
- [67] TANG, M. et al. **Corrosion resistance of AlN and Fe₃Al reinforced Fe-based plasma cladding layer in 3.5 wt% NaCl solution.** *Ceramics International*, 45, 14, 16918–16926, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.05.238>>.
- [68] OLEFJORD, I.; WEGRELIUS, L. **The influence of nitrogen on the passivation of stainless steels.** *Corrosion Science*, 38, 7, 1203–1220, 1996. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00018-2](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(96)00018-2)>.
- [69] SEDRIKS, A.J. **Plenary Lecture-1986 Effects of Alloy Composition and Microstructure on the Passivity of Stainless Steels.** Disponível em: <http://meridian.allenpress.com/corrosion/article-pdf/42/7/376/1526120/1_3584918.pdf>.