

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

**UTILIZAÇÃO DE SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA
DESENVOLVIMENTO DE AÇOS INOXIDÁVEIS MODIFICADOS COM BORO
CONFORMADOS POR SPRAY: APLICAÇÕES E LIMITAÇÕES**

Thiago Pama Lopes

São Carlos-SP
2017

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

UTILIZAÇÃO DE SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA PARA
DESENVOLVIMENTO DE AÇOS INOXIDÁVEIS MODIFICADOS COM BORO
CONFORMADOS POR SPRAY: APLICAÇÕES E LIMITAÇÕES

Thiago Pama Lopes

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. Claudemiro Bolfarini

Coorientador: Dr. Guilherme Zepon

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos-SP

2017

DEDICATÓRIA

À minha família e meus amigos.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos (2014).



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

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Thiago Pama Lopes, realizada em 23/03/2017:

Prof. Dr. Claudemir Bolfarini
UFSCar

Prof. Dr. Claudio Shyinti Kiminami
UFSCar

Prof. Dr. André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva
UFF

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao orientador Professor Bolfarini e co-orientador Professor Guilherme Zepon por toda amizade, confiança, orientação, ensinamento e suporte que tornaram possível a realização/evolução do trabalho.

Agradeço ao Professor Juliano Soyama pela parceria nos experimentos e por todo ensinamento fornecido ao longo do trabalho.

Agradeço aos amigos do grupo de pesquisa Lucas Otani e Murillo Romero pela amizade e discussões desde temas relacionados as disciplinas até a execução do trabalho.

Agradeço aos companheiros da graduação/pós: Olavo, Cebola, Carlão, Terê, Pistola, Antônio, Witor, Jack, Talita, Chico, Banzo, Eric, Deby, Negão, Maria Eduarda, Rafael, Rodrigo, Cristie, Kaique, Sara, André, Fernando, Brunão e Yara por tornarem esse período mais prazeroso.

Agradeço aos funcionários do departamento do DEMa-UFSCar: Beto, pela amizade e elaboração das ligas conformadas por spray; Augusto, Caio e Erlifas pelo auxílio na preparação e caracterização das amostras.

Agradeço ao pessoal do LCE: Vítor, Fernando, Eduardo, Michele e Diego pelo auxílio nas diversas caracterizações realizadas. Aos Professores Botta e Costa e Silva pela apresentação do programa *Thermo-Calc*.

Agradeço ao Projeto Temático financiado pela FAPESP coordenado pelo professor Kiminami pelo suporte financeiro do projeto.

Agradeço a equipe do PPGCEM e do DEMa por todo suporte de qualidade ofertado durante o período de mestrado.

Agradeço a minha família, pais, tios, avós pelo incentivo na execução do trabalho. À minha namorada Luisa pela paciência e auxílio durante o desenvolvimento do trabalho.

Agradeço a CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

Os aços inoxidáveis são potenciais candidatos para atuação na exploração de petróleo na camada de pré-sal, pois apresentam uma excelente combinação entre propriedades mecânicas e resistência à corrosão. No entanto, não possuem uma boa resistência ao desgaste. Trabalhos recentes realizados no DEMa-UFSCar adotaram como estratégia a adição de boro em ligas de aços inoxidáveis processadas por meio da conformação por spray (CS). Os resultados apontaram a formação de boretos que aumentaram significativamente a resistência ao desgaste, mas também provocaram mudanças microestruturais na matriz, que não foram investigadas. Modelos de solidificação de ligas a base de ferro conformadas por spray recentemente propostos na literatura indicam que a solidificação na zona de deposição tende a seguir o caminho descrito pelo equilíbrio termodinâmico. Nesse contexto, o presente trabalho propõe uma metodologia que utiliza uma ferramenta computacional termodinâmica com intuito de desenvolver ligas a base de Fe modificadas com boro conformadas por spray. Este trabalho teve como foco o desenvolvimento de um aço inoxidável duplex modificado com boro (AIDM) conformado por spray, com composição hipoeutética (matriz duplex) por meio do programa termodinâmico *ThermoCalc*® versão 4.0, com a base de dados TCFE7. Resultados experimentais dos aços inoxidáveis superduplex e ferrítico modificados com boro já descritos na literatura foram utilizados inicialmente para validação da ferramenta computacional. Após validação, foi desenvolvida uma metodologia baseada em simulação termodinâmica visando projetar uma composição química que permitisse a obtenção de um AIDM com características microestruturais pré-estabelecidas. Para validação experimental da metodologia proposta, a composição química selecionada foi conformada por spray e o depósito teve sua microestrutura caracterizada por diferentes técnicas. Os resultados mostraram que todas as características microestruturais pré-estabelecidas foram atingidas, validando a metodologia proposta. A ferramenta computacional se mostrou um excelente recurso para projetar ligas inoxidáveis modificadas com boro conformadas por spray.

Palavras-chave: Aço inoxidável; Conformação por spray; Projeto de liga; Boro;

THE APPLICATION OF THERMODYNAMIC SIMULATIONS TO DEVELOP OF STAINLESS STEEL MODIFIED WITH BORON SPRAY FORMING: LIMITATIONS AND APLICATIONS

ABSTRACT

Stainless steels are outstanding candidates for applications in the oil exploitation at the pre-salt layer in Brazil since they have an excellent combination of mechanical and corrosion properties. Nevertheless, they have questionable wear resistance in case of more severe application conditions. Recent alloy developments from DEMa-UFSCar adopted a strategy based on boron additions to stainless steel processed by spray forming (SF). Boron additions lead to the formation of hard metallic borides and, in turn, improve the wear resistance. However, boride formation also induces other microstructural changes that, up to now, have not been systematically investigated. Additionally, recently proposed solidification models of spray-formed Fe-based alloys indicate that solidification in the deposition zone tends to follow the thermodynamic equilibrium. Consequently, this present work proposes a methodology employing a computational thermodynamic tool with the ultimate goal of developing Fe-based alloys with boron additions prepared by spray forming. This work focused on spray-formed duplex stainless steels modified with boron (AIDM) containing a hypoeutectic composition with a duplex matrix. The thermodynamic *software* (Thermo-Calc® 4.0) with the TCFE7 database was used. Firstly, experimental results of the superduplex and ferritic modified stainless steels with boron already described in the literature were used for validation of the computational tool. After this step, a methodology for the thermodynamic simulation was proposed aiming at finding a chemical composition that should lead to specific pre-established microstructural features in the AIDM. As means of experimental validation for the proposed methodology, the selected chemical composition was prepared by spray forming and the microstructure investigated. The results showed that all pre-established microstructural features were indeed achieved thus supporting the proposed methodology for alloy design. Therefore the application of computational thermodynamics seems to be an excellent resource for designing spray-forming boron-modified stainless steels.

Keywords: Stainless steel; spray forming; alloy design; boron;

PUBLICAÇÕES

Trabalhos publicados em revistas internacionais:

- SOYAMA, J.; ZEPON, G.; **LOPES, T. P.**; BERALDO, L. G.; KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. *Microstructure formation and abrasive wear resistance of a boron-modified superduplex stainless steel produced by spray forming. **Journal of Materials Research***, v. 31 (19), pp. 2987-2993, 2016.

- **LOPES, T.P.**; SOYAMA, J.; ZEPON, G.; NASCIMENTO, A. R.; COSTA E SILVA, A., KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W. J.; BOLFARINI, C. *Thermodynamic simulations for the investigation of solidification paths and stability of phases in boron-modified ferritic stainless steel. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion***, pp 1-7, doi 10.1007/s11669-017-0550-y, 2017.

Trabalhos completos publicados em anis de congresso:

- **LOPES, T.P.**; KIMINAMI, C.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. *Estudo da solidificação do aço inoxidável superduplex 2507 modificado com boro conformado por spray. In: **70º Congresso Anual da ABM – Internacional**, 2015, Rio de Janeiro.*

ÍNDICE DE ASSUNTOS

| | 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 | xxi |
| 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA | 1 |
| 2 OBJETIVOS..... | 3 |
| 3 REVISÃO BIBLIGRÁFICA | 5 |
| 3.1 Aços inoxidáveis modificados com boro conformados por spray..... | 5 |
| 3.1.1 Aço inoxidável duplex modificado com boro conformado por spray | 6 |
| 3.1.2 Aço inoxidável supermartensítico modificado com boro conformado por spray..... | 9 |
| 3.1.3 Aço inoxidável ferrítico modificado com boro conformado por spray | 11 |
| 3.2 Evolução microestrutural de aços conformados por spray | 14 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 23 |
| 4.1 Estudo de Caso 1 – Aço inoxidável superduplex modificado com 3,0%p. de boro conformado por spray | 25 |
| 4.1.1 Dados Experimentais da liga SDM-3B..... | 25 |
| 4.1.2 Simulação termodinâmica..... | 26 |
| 4.2 Estudo de Caso 2 – Aço inoxidável modificado com 1, 2 e 4%p. de boro conformado por spray (FM-1B, FM-2B e FM-4B)..... | 26 |
| 4.2.1 Dados experimentais das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B | 27 |
| 4.2.2 Caracterização Microestrutural | 27 |
| 4.2.3 Simulação termodinâmica..... | 28 |
| 4.3 Design de um aço inoxidável duplex modificado com boro conformado por spray | 29 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.3.1 | Simulação termodinâmica | 29 |
| 4.3.2 | Matérias-primas..... | 34 |
| 4.3.3 | Conformação por spray da liga AIDM | 35 |
| 4.3.4 | Caracterização Microestrutural..... | 37 |
| 4.3.5 | Tratamento térmico | 37 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 39 |
| 5.1 | Estudo de Caso 1 – Simulação termodinâmica do SDM-3B conformado por spray..... | 39 |
| 5.2 | Estudo de caso 2 – Aço inoxidável ferrítico modificado com boro conformado por spray (FM-1B, FM-2B e FM-4B) | 45 |
| 5.2.1 | Análise microestrutural..... | 45 |
| 5.2.2 | Análise térmica – DSC | 47 |
| 5.2.3 | Simulação termodinâmica – Parte I..... | 48 |
| 5.2.4 | Estudo da estrutura cristalina do M ₂ B da liga FM-2B via MET | 53 |
| 5.2.5 | Simulação termodinâmica – Parte II..... | 56 |
| 5.3 | Design – Aço inoxidável duplex modificado com boro conformado por spray..... | 61 |
| 5.3.1 | Simulação termodinâmica para design de liga..... | 61 |
| 5.3.2 | Caracterização do depósito da liga AIDM-0,8B obtido por meio da conformação por spray..... | 85 |
| 5.3.3 | Caracterização Microestrutural..... | 86 |
| 5.3.4 | Tratamentos térmicos..... | 93 |
| 6 | DISCUSSÃO GERAL | 97 |
| 7 | CONCLUSÕES | 101 |
| 8 | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 103 |
| 9 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 105 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | Pág. |
|---|------|
| Tabela 3.1 - Histórico de desenvolvimento de ligas inoxidáveis modificadas com boro conformadas por spray. | 6 |
| Tabela 3.2 – Composição química (%p.) da liga SDM-3B conformada por spray [1,2]. | 8 |
| Tabela 3.3 – Composição química (%p.) das ligas SM modificadas com boro conformadas por spray [6,7,8]. | 10 |
| Tabela 4.1 – Dados conformação por spray da liga SDM-3B [1,2]. | 25 |
| Tabela 4.2 – Composição química (%p.) do superduplex 2507 e da liga SDM-3B [1,2]. | 26 |
| Tabela 4.3 – Dados de processo de conformação por spray das ligas FM [5]. | 27 |
| Tabela 4.4 – Composição química (%p.) das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B [5]. | 27 |
| Tabela 4.5 – Composição química (%p.) das matérias-primas utilizadas para compor a carga fria da liga AIDM. | 35 |
| Tabela 4.6 – Dados de conformação por spray da liga AIDM. | 36 |
| Tabela 5.1 – Temperaturas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> obtidas via DSC das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B. | 48 |
| Tabela 5.2 – Comparativo entre as Temperaturas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> medidas via DSC e obtidas pelos cálculos termodinâmicos (CT). | 60 |
| Tabela 5.3 – Comparação entre os principais parâmetros para os diagramas de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura com M ₂ B ortorrômbico e tetragonal. | 65 |
| Tabela 5.4 – Tabela com número de composições que atenderam cada meta de simulação para TT _{50/50} e T σ _{início} . (a) 0,05%p. de N e (b) 0,1%p. de N. | 78 |
| Tabela 5.5 – Composição química (%p.) das ligas que cumpriram as duas metas de simulação divididas em dois grupos: (a) 0,05%p. N e (b) 0,1%p. N. | 80 |
| Tabela 5.6 – Composições químicas (%p.) com formação de M ₃ B ₂ provinda do líquido. | 81 |
| Tabela 5.7 – Composições químicas (%p.) que atenderam todas as metas estabelecidas de simulação: (a) 0,05%p. N e (b) 0,1%p. N. | 82 |

| | |
|---|----|
| Tabela 5.8 – Composição química (%p.) da liga AIDM-0,8B obtida por EDS... | 90 |
| Tabela 5.9 – Comparação entre as composições químicas (%p.) dos boretos M ₂ B da liga AIDM-0,8B obtida via EDS x Cálculos Termodinâmicos (CT)..... | 91 |
| Tabela 5.10 – Comparativo entre as temperaturas <i>solidus</i> e <i>liquidus</i> obtida via DSC e simulação termodinâmica computacional (STC). | 93 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | Pág. |
|--|------|
| Figura 3.1 – Microestrutura do aço inoxidável superduplex com 3,0%B conformado por spray (SDM-3B) obtida por MEV (a) em SE (b) em BSE [1,2]. | 8 |
| Figura 3.2 - Microestrutura obtida por MEV (sinal SE) do aço inoxidável supermartensítico com ataque profundo (a) 0,3%p. de B (b) 1,0%p. de B conformado por spray [6]. | 11 |
| Figura 3.3 - Diagrama de fases binário do sistema Fe-Cr [26]. | 12 |
| Figura 3.4 - Microestrutura do F4 obtida por MEV com sinal BSED. Nota-se presença de agulhas que lembram a estrutura martensítica [5]. Ataque com solução de quatro parte de água para uma de ácido clorídrico diluído. | 13 |
| Figura 3.5 - (a) Desenho esquemático do processo de conformação por spray e (b) desenho esquemático da etapa de deposição [3,34]. | 16 |
| Figura 3.6 - (a) Modelo de uma liga hipoeutética AB sem solubilidade de A em B e vice-versa, com a morfologia das três gotas formadas no processo de CS; (b) Zona de deposição com a evolução das gotas apresentadas em (a), de modo a variar a fração de fases para manter a temperatura em equilíbrio; (c) microestrutura do SM-1B, da esquerda para direita: a presença de dendritas na gota obtida pelo pó overspray e as morfologias do boreto interconectado em uma rede tridimensional. | 20 |
| Figura 3.7 - (a) Temperatura da superfície do lingote do aço D2 monitorado durante a conformação por spray por pirometria ótica; (b) diagrama de fases do aço D2, em função do teor de carbono; (c) microestrutura dendrítica do pó overspray e (d) microestrutura do aço D2 formada por grãos equiaxiais e presença de carbonetos eutéticos (M_7C_3) nos contornos de grão [7]. | 21 |
| Figura 4.1 - Fluxograma geral com a sequência e correlação das atividades desenvolvidas. | 23 |
| Figura 4.2 – Esquema dos elementos e teores utilizados para os cálculos termodinâmicos das composições químicas (%p.) estudados na 3ª Etapa de simulação. | 33 |
| Figura 4.3 – Esquema do equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar. (a) Forno de indução, forno de resistência para | |

| | |
|--|----|
| <i>tundish</i> , entrada de gás e câmara do spray; (b) Detalhe interno da câmara com substrato, depósito, <i>splat</i> e pó <i>overspray</i> | 36 |
| Figura 5.1 – Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do AISD 2507. A reta vermelha indica a região para tratamento térmico de solubilização ($T_{50/50}$)..... | 40 |
| Figura 5.2 – Isopleta da liga SDM-3B em função do teor de B e Fe. Os elementos Cr, Ni, Mo, Si, C e N permaneceram constantes..... | 41 |
| Figura 5.3 – Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga SDM-3B. | 42 |
| Figura 5.4 – Morfologia dos boretos M_2B após ataque profundo observados pelo MEV com sinal SE: (a) e (b) FM-1B; (c) e (d) FM-2B; (e) e (f) FM-4B..... | 46 |
| Figura 5.5 – Curvas de DSC com medidas de $T_{solidus}$ e $T_{liquidus}$ das ligas FM-1B (curva preta), FM-2B (curva vermelha) e FM-4B (curva azul). Taxa de aquecimento de $20^{\circ}C.min^{-1}$ | 47 |
| Figura 5.6 – Isopletas das ligas FM com M_2B ortorrômbico em função dos teores de B e Fe. Os elementos Cr, Ni, Si e C permaneceram constantes: (a) FM-1B; (b) FM-2B e (c) FM-4B. | 50 |
| Figura 5.7 – Isopletas das ligas FM com M_2B tetragonal em função dos teores de B e Fe. Os elementos Cr, Ni, Si e C permaneceram constantes: (a) FM-1B; (b) FM-2B e (c) FM-4B..... | 53 |
| Figura 5.8 – Imagens de MET da liga FM-2B. (a) Campo Claro, (b) Difração de elétrons, (c) Campo escuro usando a reflexão 1, e (d) Campo escuro usando a reflexão 2..... | 55 |
| Figura 5.9 – (a) Padrão de difração de elétrons com área selecionada e (b) padrão de difração de elétrons com feixe convergente do boreto da liga FM-2B no eixo de zona [001]. | 55 |
| Figura 5.10 – Diagramas de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura com o M_2B tetragonal: (a) FM-1B; (b) FM-2B e (c) FM-4B..... | 59 |
| Figura 5.11 – Isopletas com composição química (%p.) base do AISD 2507 em função de Fe e B (0 a 2%p. de B). Foram mantidos constante os elementos Cr, Ni, Mo, C e N.: (a) M_2B ortorrômbico e (b) M_2B tetragonal..... | 63 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.12 – Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura com a liga com 0,8%p. de B: (a) M_2B ortorrômbico e (b) M_2B tetragonal. | 64 |
| Figura 5.13 – Isopleta em função dos teores de Mo e Fe com a adição de 0,8%p. de B. Os elementos Cr, Ni, C, N e B foram mantidos constantes. | 66 |
| Figura 5.14 – Fluxograma com a indicação dos elementos químicos (%p.) estudados na 3ª etapa de simulação. | 67 |
| Figura 5.15 – Exemplo de um diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura com 0,1% N, 3% Mo, 24% Cr, 5% Ni, 0,06% C e 0,8%B (%p.). Em destaque os dados coletados para avaliação das ligas candidatas a etapa experimental..... | 68 |
| Figura 5.16 – Composição 0,05% N; 1% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma. | 70 |
| Figura 5.17 – Composição 0,05% N; 2% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma. | 71 |
| Figura 5.18 – Composição 0,05% N; 3% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma. | 72 |
| Figura 5.19 – Composição 0,05% N; 4% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma. | 73 |
| Figura 5.20 – Composição 0,1% N; 1% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma. | 74 |
| Figura 5.21 – Composição 0,1% N; 2% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma. | 75 |
| Figura 5.22 – Composição 0,1% N; 3% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma. | 76 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.23 – Composição 0,1% N; 4% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma. | 77 |
| Figura 5.24 – Resumo geral de todas as composições que atenderam as metas de $TT_{50/50}$ entre o intervalo de 1000 a 1100°C e temperatura de início de sigma <900°C. | 79 |
| Figura 5.25 – Resumo geral com as etapas, condições, resultados e decisões desenvolvidas na simulação termodinâmica computacional. | 83 |
| Figura 5.26 – Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga selecionada para sequência experimental com composição química (%p.) de 24% C, 4% Ni, 2% Mo, 0,8% B, 0,06% C: (a) 0,05% N e (b) 0,1% N. | 85 |
| Figura 5.27 – Imagem do depósito da liga AIDM-0,8B obtido por conformação por spray. | 86 |
| Figura 5.28 – Padrão de raios-X da liga AIDM-0,8B bruta de spray. | 86 |
| Figura 5.29 – Padrão de raios-X dos pós <i>overspray</i> da liga AIDM-0,8B. A curva preta indica os pós com diâmetro menor do que 45 μm e a vermelha os pós com granulometria na faixa de $106 < d < 180 \mu\text{m}$ | 87 |
| Figura 5.30 – Microestrutura obtida por MEV da liga AIDM-0,8B processada por CS. Em (a) estão indicadas as três fases: austenita, ferrita e M ₂ B. (b) os círculos brancos destacam a formação de precipitados da fase sigma e (c) indicação da fase ferrita (matriz), austenita (ilha) e boreto M ₂ B. | 89 |
| Figura 5.31 – Imagem obtida por MEV com sinal SE da liga AIDM-0,8B após ataque profundo. Morfologia dos boretos interconectada em uma rede. | 90 |
| Figura 5.32 – Curva obtida por DSC da liga AIDM-0,8B com taxa de aquecimento de 20°C/min. | 92 |
| Figura 5.33 – AIDM-0,8B tratado termicamente a temperatura de 1.050°C por 4 horas. Ataque Behara II: (a) Microestrutura obtida pelo MO para medição das fases austenita preta e ferrita mais azulada. (b) MEV com sinal SE. (c) Identificação das fases por meio do EDS de linha. | 94 |
| Figura 5.34 – Microestrutura da liga AIDM-0,8B tratada termicamente a 850°C por 2 horas atacada com behara II. (a) Imagem em BSE com a indicação da fase | |

| | |
|---|----|
| sigma; (b) Destaque para a fase sigma presente na interface das fases austenita/ferrita e (c) Identificação da fase sigma por meio do EDS de linha. . | 96 |
| Figura 6.1 – Esquema sobre a influência dos elementos no deslocamento do ponto $TT_{50/50}$ (solubilização)..... | 98 |

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

| | |
|------|---|
| AID | Aço Inoxidável Duplex |
| AIDM | Aço Inoxidável Duplex Modificado com Boro |
| AIF | Aço Inoxidável Ferrítico |
| AISD | Aço Inoxidável Superduplex |
| AIMS | Aço Inoxidável Supermartensítico |
| ASTM | <i>American Standard for Testing of Materials</i> |
| BSE | <i>Bakscattered Electron</i> (Elétrons Retroespalhados) |
| CCC | Cúbica de Corpo Centrado |
| CFC | Cúbica de Cace Centrada |
| CS | Conformação por Spray |
| CT | Cálculos Termodinâmicos |
| DRX | Difração de Raios X. |
| DSC | <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura) |
| EDS | <i>Energy Dispersive Spectrometry</i> (Espectometria por Dispersão de Energia) |
| FEG | <i>Field Emission Gun</i> (Canhão de Emissão de Campo) |
| MET | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| MO | Microscopia Ótica |
| PREN | <i>Pitting Resistance Equivalent number</i> (Número Equivalente de Resistência ao Pite) |
| RGM | Razão entre as taxas de fluxo mássico do gás e metal |
| SE | <i>Secondary electron</i> (Elétrons secundários) |
| SM | Supermartensítico |
| STC | Simulação Termodinâmica Computacional |
| TT | Tratamento Térmico |
| %p. | Porcentagem em peso |
| μ | micron |

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

As recentes descobertas de poços de petróleo na camada de pré-sal no litoral brasileiro impulsionaram a necessidade do desenvolvimento e aprimoramento de materiais que atendam as condições severas deste ambiente. Na extração desse combustível fóssil há várias etapas críticas e complexas, com destaque para a atividade de perfuração dos poços, que estão localizados em águas ultraprofundas e demandam materiais que possuam boa resistência mecânica, à corrosão e também ao desgaste. Para atender tais exigências, os aços inoxidáveis se tornam potenciais candidatos e, no geral, apresentam boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, porém não possuem uma boa resistência ao desgaste.

Em busca de uma rota que implique na melhoria da resistência ao desgaste desses materiais, o grupo de pesquisa coordenado pelo Prof^o Bolfarini do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) tem desenvolvido nos últimos anos estudos pioneiros baseados na adição de elevados teores de boro para formação de boretos em aços inoxidáveis, com destaque para os ferríticos, superduplex e supermartensíticos, processados por conformação por spray (CS) [1-8]. Os resultados apontaram um aumento significativo nos valores de resistência ao desgaste dessas ligas. Contudo, a adição de boro acarretou em mudanças microestruturais indesejadas nas matrizes dessas ligas. Por exemplo, a perda da característica duplex na matriz do aço inoxidável superduplex modificado com boro, que se tornou predominantemente austenítica [1,2] e do aço inoxidável ferrítico modificado com boro que sofreu uma transição da matriz ferrítica para martensítica [5]. A investigação sobre essas mudanças microestruturais e possíveis modos de evitá-las são o foco principal deste trabalho.

Recentemente, foram propostos modelos de solidificação de ligas a base de ferro conformadas por spray que apontam que a solidificação na zona de deposição tende a seguir a sequência descrita pelo equilíbrio termodinâmico [7,9]. Nesse contexto, torna-se interessante o emprego de ferramenta computacional termodinâmica (de equilíbrio) para a previsão do caminho de

solidificação no equilíbrio (de ligas a base de ferro). Com base nisso, a estratégia inicial adotada neste trabalho foi a realização de simulação termodinâmica para verificar a possibilidade de reproduzir os resultados experimentais dos aços inoxidáveis superduplex e ferríticos modificados com boro descritos na literatura [1-8]. Na sequência, o trabalho propõe o desenvolvimento de uma metodologia baseada em simulação termodinâmica visando o desenvolvimento de um aço inoxidável duplex modificado com boro conformado por spray que possua características microestruturais pré-estabelecidas, sendo elas: a manutenção de uma matriz duplex com frações iguais de austenita e ferrita, formação de uma rede tridimensional do boreto M_2B e ausência de fase sigma. A liga proposta foi, posteriormente, produzida por conformação por spray. A validação experimental da metodologia de desenvolvimento de liga baseada em simulação termodinâmica foi realizada através da caracterização microestrutural da liga conformada por spray.

2 OBJETIVOS

O objetivo dessa dissertação de mestrado consiste na utilização de simulação termodinâmica para desenvolver uma composição de aço inoxidável duplex modificado com boro conformada por spray que possua as seguintes características:

- 1) Microestrutura composta por uma matriz duplex (austenita e ferrita em proporções iguais) com uma rede tridimensional de boretos do tipo M_2B ;
- 2) Temperatura de Tratamento Térmico para obtenção de frações iguais de ferrita e austenita ($TT_{50/50}$) na faixa de 1000-1100°C;
- 3) Faixa de temperatura para solubilização de fase sigma acima de 900°C.

3 REVISÃO BIBLIGRÁFICA

3.1 Aços inoxidáveis modificados com boro conformados por spray

Os aços inoxidáveis são excelentes candidatos às aplicações no setor petrolífero por apresentarem uma boa combinação entre propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão, mas no quesito desgaste, não apresentam uma resistência satisfatória. Em função dessa deficiência, foram desenvolvidos estudos pioneiros pelo grupo DEMa-UFSCar nos quais adicionaram-se quantidades elevadas de boro (0,3 - 3,5%p. de B) em aços inoxidáveis por meio da conformação por spray [1-8]. A utilização de boro em aços tem como objetivo o (aumento do refinamento) de grão e também o aumento de temperabilidade desses materiais [10-12]. No entanto, os teores tipicamente empregados são da ordem de ppm. Relatos de quantidade mais elevadas são encontrados em materiais do núcleo de reatores (blindagem térmica) em usinas nucleares, que utilizam cerca de 1-2%p. [13]. Nesta área o conhecimento da influência do boro já está bem estabelecida, mas nos aços inoxidáveis modificados com boro conformados por spray ainda é um assunto com potencial para novas investigações e descobertas. Alguns trabalhos recentes apresentaram aços com elevados teores de boro, mas nenhum utilizou a conformação por spray como técnica de processamento [14,15].

Para contextualizar o presente trabalho, são apresentados nesse tópico conceitos básicos referentes aos aços inoxidáveis duplex, supermaternsíticos e ferríticos. Em seguida, são discutidos os principais resultados da conformação por spray desses materiais modificados com boro, destacando os pontos a serem abordados por essa dissertação. A Tabela 3.1 apresenta o histórico dos trabalhos realizados até o presente momento.

Tabela 3.1 - Histórico de desenvolvimento de ligas inoxidáveis modificadas com boro conformadas por spray.

| Histórico Ligas Inoxidáveis modificadas com boro processadas via conformação por spray | | |
|---|---|------------------------------|
| ANO | LIGA ESTUDADA | AUTOR |
| 2011 | Aço inoxidável superduplex modificado com 3,0% Boro - Comportamento de resistência ao desgaste. | Beraldo, Leamar [1,2]. |
| 2012 | Aço inoxidável supermartensítico modificado com 0,3% e 0,7% Boro - Comportamento de resistência ao desgaste. | Zepon, Guilherme [3,4]. |
| 2013 | Aço inoxidável ferrítico modificado com 0,8%, 1,23% e 3,5% B - Comportamento de resistência ao desgaste. | Nascimento, Alexandre R [5]. |
| 2016 | Aços inoxidáveis supermartensíticos modificados com boro - Produção de tubo bimetálico (camada com material modificado com boro e sem boro). | Zepon, Guilherme [6,7,8]. |

3.1.1 Aço inoxidável duplex modificado com boro conformado por spray

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são materiais que apresentam uma excelente resistência à corrosão aliada a boas propriedades mecânicas, que proporcionam um vasto campo de aplicações, dentre elas, no setor petrolífero [16,17]. A microestrutura é composta pelas fases ferrítica, cúbica de corpo centrada (CCC), e, a austenítica, cúbica de face centrada (CFC). Para otimizar a resistência à corrosão dos AID é necessário que a fração de fases volumétrica de ferrita/austenita seja equilibrada, com 50% para cada uma das fases [18,19]. Para atingir essa condição é importante a compreensão da influência dos elementos de liga, pois a manutenção de uma matriz duplex depende do balanço dos mesmos. Os elementos que favorecem a formação de ferrita são: cromo (Cr), molibdênio (Mo), silício (Si), titânio (Ti) e tungstênio (W) e, são denominados alfa-gênicos. Os que estabilizam a austenita são: níquel (Ni), nitrogênio (N), cobre (Cu) e carbono (C) e, são denominados gama-gênicos [18].

A diferença entre os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) é referente ao desempenho na resistência à corrosão por pites, que pode ser estimado por uma fórmula empírica chamada de PREn, que em inglês significa "*Pitting Resistance Equivalent number*", (equação 1). A fórmula leva em conta as adições em peso de cromo, molibdênio e nitrogênio, portanto, só é levada em conta a composição química dos AID, sem contabilizar qualquer tratamento posterior de solubilização, por exemplo. Por convenção, adota-se que o valor de PREn deve ser superior a 31 para um AID e superior a 40 para um AISD [20,21].

$$\text{PREn} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16(\% \text{N}) \quad (1)$$

Beraldo [1,2] realizou um trabalho pioneiro que, de forma inédita, adicionou 3,0%p. de boro à composição do aço inoxidável superduplex, normatizado segundo a norma ASTM A890 / 890M-10 Grau 6A. Esta liga, foi conformada por spray e denominada de SDM-3B. A Tabela 3.2 apresenta a composição química da liga SDM-3B estudada por Beraldo [1,2]. A Figura 3.1 apresenta a microestrutura da liga SDM-3B. Nota-se que a adição de boro promoveu a formação de boretos, com morfologia facetada, típica de fase primária. A composição observada através do EDS foi $(\text{M}=\text{Fe},\text{Cr})_2\text{B}$. A matriz apresentou uma microestrutura predominantemente austenítica, ao invés de duplex. Essa alteração microestrutural observada na matriz da liga SDM-3B foi relacionada a formação dos boretos primários ricos em cromo, que acarreta uma redução no teor de cromo do líquido. A redução do cromo no líquido, elemento fortemente alfacênico, desloca a nova composição do líquido para um campo predominantemente austenítico. Em função dessa modificação microestrutural na matriz, a fração de ferrita observada na microestrutura final ficou abaixo do esperado. Além do boreto do tipo M_2B , foi identificado um segundo tipo de boreto na microestrutura, o M_3B_2 , rico em molibdênio.

A avaliação da resistência ao desgaste da liga SDM-3B foi realizada por meio do ensaio de roda de borracha, segundo norma ASTM G65-04. Realizou-se um ensaio comparativo entre os materiais: SDM-3B, AID sem boro e a liga Stellite 1016 (Co-WC). O resultado mostrou que o SDM-3B apresentou um

desempenho superior ao Stellite, conhecido na literatura pela elevada resistência ao desgaste. Em relação ao material sem adição de boro, o resultado é ainda mais significativo, pois o desgaste da liga modificada foi da ordem de 70% menor. Atribui-se o bom desempenho do material a presença dos boretos de elevada dureza dispersos em uma matriz tenaz, formada pela fase austenita (maior fração), com pequena fração de ferrita. Essas duas fases auxiliam no ancoramento da fase M_2B .

A alteração microestrutural não foi explorada no trabalho, assim como comentários em relação a formação de fase sigma e possíveis tratamentos térmicos para reestabelecimento da matriz duplex. Essas questões serão investigadas de forma mais aprofundada no presente trabalho.

Por fim, o aumento significativo da resistência ao desgaste gerou interesse em ampliar o campo de pesquisas com os outros grupos dos aços inoxidáveis, como o supermartensítico e o ferrítico.

Tabela 3.2 – Composição química (%p.) da liga SDM-3B conformada por spray [1,2].

| | %Fe | %Cr | %Ni | %Mo | %Mn | %Si | %B | %N | %C |
|---------------|------|-------|------|------|------|------|------|-----|------|
| SDM-3B | Bal. | 24.95 | 5.51 | 2.48 | 1,05 | 1,51 | 3,00 | 0,1 | 0,06 |

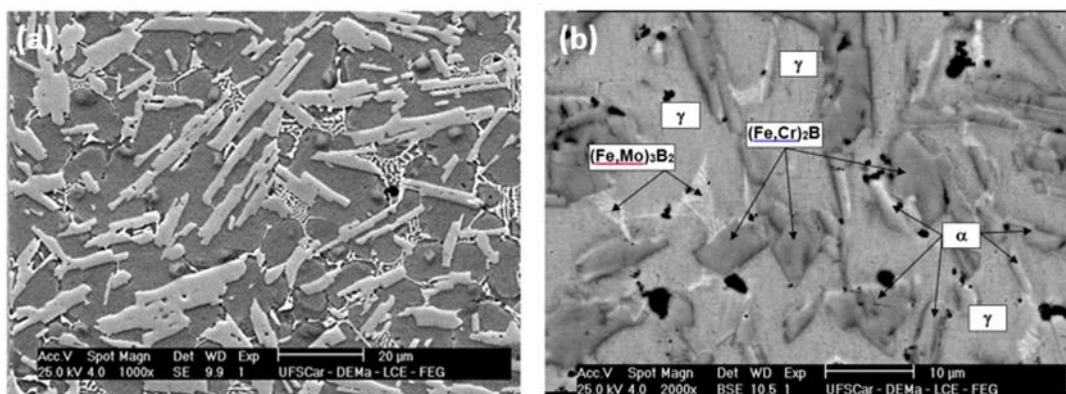


Figura 3.1 – Microestrutura do aço inoxidável superduplex com 3,0%B conformado por spray (SDM-3B) obtida por MEV (a) em SE (b) em BSE [1,2].

3.1.2 Aço inoxidável supermartensítico modificado com boro conformado por spray

Os aços inoxidáveis supermartensíticos são ligas a base de ferro cujo os principais elementos estão na faixa de 11-13%p. de Cr, 2-7%p. de Ni, 0,2%p. de Mo e teores de carbono menores que 0,03%p. Estes materiais apresentam um excelente desempenho em termos de propriedades mecânicas e resistência à corrosão, credenciando-os para atender as exigências do setor petrolífero. A formação microestrutural é determinada pela quantidade de elementos ditos gamagênicos, responsáveis pela formação de um campo monofásico de austenita em altas temperaturas. Com o resfriamento a austenita transforma-se em martensita, formando assim a matriz dos AISM. A adição de cromo deve ser controlada, de modo a evitar que seja formada ferrita- δ em altas temperaturas, pois, após a têmpera, esta fase permanece na microestrutura final e tem potencial para provocar deterioração nas propriedades mecânicas (assim como na resistência à corrosão sob tensão) desse material [22-24].

Zepon, G [3,4,6,7] estudou os AISM modificados com boro conformados por spray. Os teores de boro adicionados nessas ligas foram menores em relação aos adotados no trabalho realizado por Beraldo, L. [1,2], para evitar que a concentração de Cr na matriz ficasse abaixo de 10,5%p. e prejudicasse a formação da camada passiva. Foram produzidas ligas com três teores de boro distintos 0,3%p., 0,7%p. e 1,0%p.. Para o maior teor de boro (1%p. de B), optou-se por duas ligas, sendo uma com 12%p. de Cr e a outra com 14%p. de Cr. A Tabela 3.3 apresenta a denominação e a composição das ligas estudadas. As ligas apresentaram uma microestrutura com matriz martensítica e boretos M_2B , como fase de reforço. O caminho de solidificação dessas ligas é mais simples, em comparação com o superduplex modificado com boro [1,2]. A Figura 3.2 (a) e (b) obtidas após o ataque profundo da matriz mostra que os boretos foram solidificados a partir de um líquido contínuo, formando uma rede interconectada. As matrizes das ligas foram identificadas como martensíticas.

A resistência ao desgaste foi avaliada pelo ensaio de areia seca contra a roda de borracha e por um ensaio de placa sobre cilindro (EPC) que tinha o objetivo de reproduzir as condições de desgaste nas quais as paredes internas

de *risers* de perfuração são submetidas. No primeiro ensaio, comparou-se as ligas modificadas com boro ao supermartenítico comercial. A liga SM-0,3B não apresentou uma melhora em relação ao SM comercial. Já as ligas SM-0,7B e SM-1B apresentaram menor perda volumétrica, provocada pela ação dos boretos, conseqüentemente maior resistência ao desgaste. No segundo ensaio, placa sobre cilindro (EPC), observou-se resultados interessantes, pois as três ligas modificadas apresentaram uma resistência similar e bem superior à do SM comercial. Neste caso, a ação dos boretos se mostrou mais eficaz, pois desde a liga SM-0,3B já houve melhorias significativas na resistência ao desgaste. Na seqüência, avaliou-se o comportamento à corrosão das ligas. Notou-se que a liga SM-14Cr-1B, que teve o teor de cromo compensado devido a adição de boro, apresentou resistência a corrosão similar ao dos AISM convencionais. Esse resultado é significativo, pois, indica que as ligas modificadas podem aliar uma boa resistência ao desgaste sem prejudicar a resistência à corrosão, desde que sejam compensadas as perdas de cromo (para formação dos boretos M_2B).

Tabela 3.3 – Composição química (%p.) das ligas SM modificadas com boro conformadas por spray [6,7,8].

| | %Fe | %Cr | %Ni | %Mo | %Mn | %Ti | %B | %C |
|-------------------|------|-------|------|------|------|-------|------|-------|
| SM-0,3B | Bal. | 12.00 | 5.68 | 2.09 | 0.40 | 0.044 | 0.37 | 0.066 |
| SM-0,7B | Bal. | 10.85 | 5.38 | 1.90 | 0.38 | 0.044 | 0.54 | 0.068 |
| SM-1B | Bal. | 11.88 | 5.88 | 2.09 | 0.49 | 0.041 | 0.69 | 0.096 |
| SM-14Cr-1B | Bal. | 13.56 | 5.42 | 1.82 | 0.52 | 0.040 | 0.71 | 0.039 |

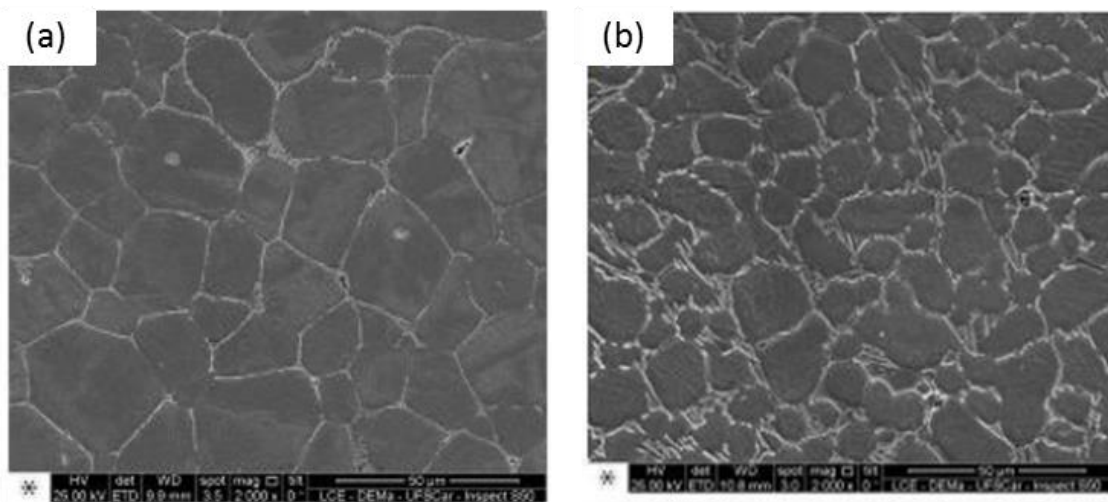


Figura 3.2 - Microestrutura obtida por MEV (sinal SE) do aço inoxidável supermartensítico com ataque profundo (a) 0,3%p. de B (b) 1,0%p. de B conformado por spray [6].

3.1.3 Aço inoxidável ferrítico modificado com boro conformado por spray

Os aços inoxidáveis ferríticos (AIF) apresentam uma microestrutura mais simples, em relação ao aço inoxidável duplex, com a matriz completamente ferrítica. O principal elemento de liga dos AIFs é o cromo, que se encontra na faixa de 12%p. a 30%p., enquanto o níquel apresenta um teor mínimo, ao contrário do que ocorre nos aços inoxidáveis duplex e austeníticos, fato que os tornam uma opção interessante do ponto de vista econômico [25]. A Figura 3.3 apresenta um diagrama binário Fe-Cr [26], com a indicação das fases que podem ser formadas (em equilíbrio). Nota-se a presença de um campo austenítico em alta temperatura, entre 1400-850°C. Para teores de cromo maiores que 13%p., evita-se a passagem por esse campo, ou seja, não ocorre a transição da fase ferrítica para a austenítica em altas temperaturas. No entanto a diminuição no teor de cromo, assim como a adição de elementos intersticiais como carbono e nitrogênio, promove a expansão deste campo austenítico. Tais elementos (C e N) possuem baixa solubilidade na estrutura cristalina cúbica de corpo centrado da ferrita (matriz). Uma vez que o limite de solubilidade da ferrita é atingido, inicia-se a formação de precipitados das fases como M_7C_3 e $M_{23}C_6$ (com $M = Fe, Cr$) para o carbono e Cr_2N pelo nitrogênio [27,28]. Em aplicações da indústria

de óleo e gás com a presença de H₂S, o AIF destaca-se pelo desempenho satisfatório, por conta da boa resistência a corrosão sob tensão [29].

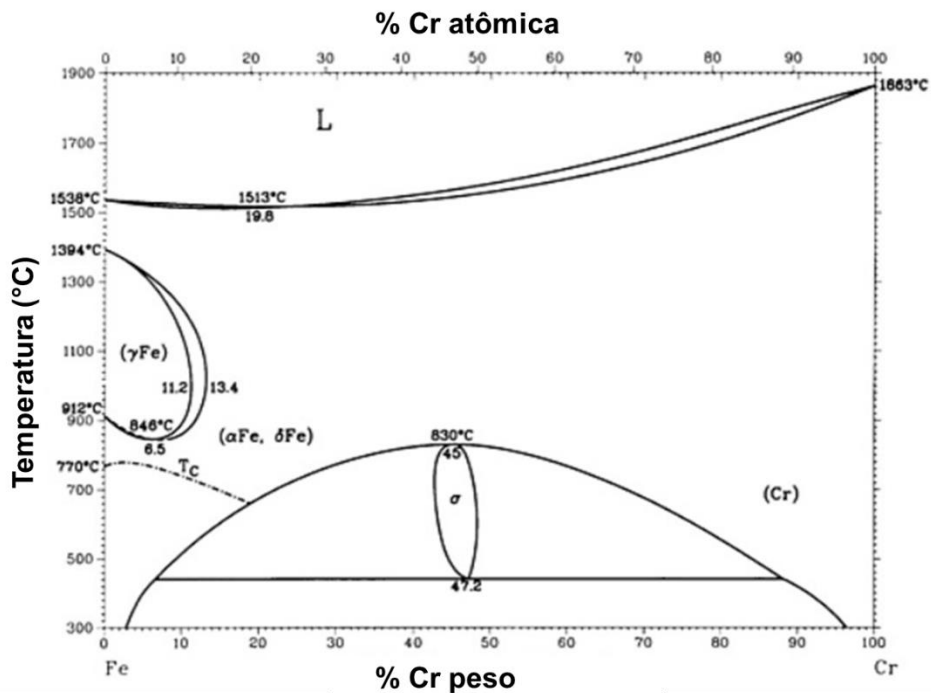


Figura 3.3 - Diagrama de fases binário do sistema Fe-Cr [26].

No último trabalho desenvolvido pelo grupo, Nascimento [5] estudou a resistência ao desgaste do aço inoxidável ferrítico modificado com três teores diferentes de boro (FM-1B: 1%p. B, FM-2B: 2%p. B e FM-4B: 4%p. B) conformados pelo processo de spray. Os resultados microestruturais indicaram a formação dos boretos do tipo M₂B nas três composições. No entanto, a matriz apresentou-se diferente na liga FM-4B, pois ao invés de ferrita, identificou-se a presença de ripas, que lembram a estrutura martensítica (Figura 3.4). Para avaliação da resistência ao desgaste, foi desenvolvido um equipamento intitulado placa sobre cilindro (EPC). Constatou-se que maiores teores de boro proporcionaram melhores resultados em relação a resistência ao desgaste, logo a liga FM-4B apresentou o melhor comportamento. O grande foco do trabalho realizado por Nascimento foi em relação a resistência ao desgaste, com discussões sobre o tribossistema, ensaios que reproduzissem as condições

reais de trabalho e mecanismos de desgaste. Entretanto, a evolução microestrutural das ligas durante a solidificação não foram exploradas.

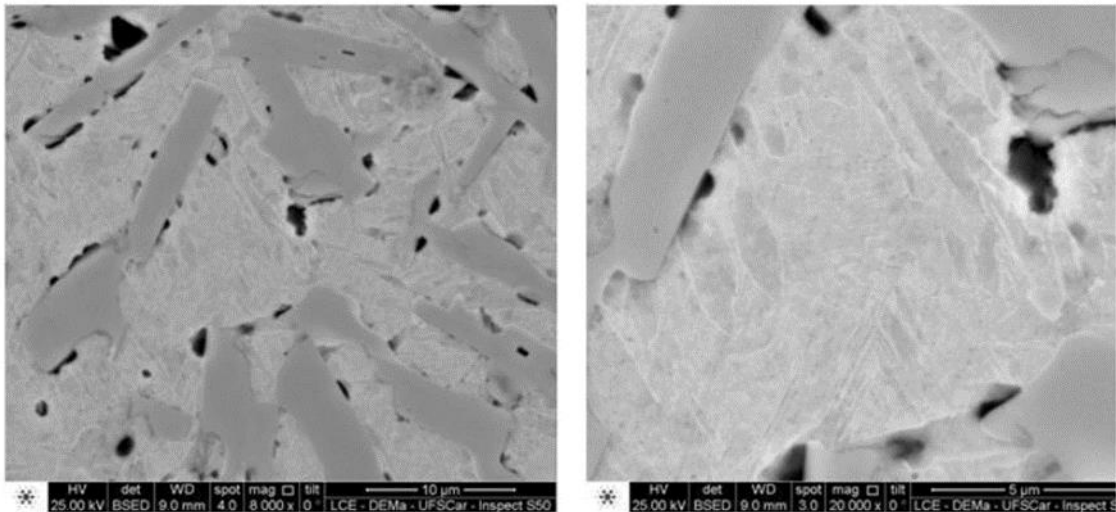


Figura 3.4 - Microestrutura do F4 obtida por MEV com sinal BSED. Nota-se presença de agulhas que lembram a estrutura martensítica [5]. Ataque com solução de quatro parte de água para uma de ácido clorídrico diluído.

Em resumo, a adição de elevados teores de boro proporcionou dois efeitos nos aços inoxidáveis duplex e ferríticos modificados com boro, que foram: (i) o aumento na resistência ao desgaste, que é um resultado desejado; (ii) alteração na microestrutura da matriz de duplex para austenítica no caso do AID e de ferrítica para martensítica no caso do AIF. O aumento significativo na resistência ao desgaste foi o foco dos trabalhos, com discussões aprofundadas, mas a questão de evolução microestrutural apresenta questões ainda em aberto. Em função disso, o presente projeto propôs uma metodologia baseada em simulação termodinâmica, e no modelo de solidificação que prevê que o caminho de solidificação de ligas a base de ferro conformadas por spray segue o caminho descrito pelo equilíbrio, visando o desenvolvimento de composições de aços inoxidáveis modificados com boro conformados por spray com características microestruturais bem definidas. Para que esse objetivo fosse atingido, foi fundamental a realização da primeira etapa com o estudo das ligas relacionadas na

literatura, as quais já apresentam resultados experimentais e que podem ser comparados com os cálculos termodinâmicos.

3.2 Evolução microestrutural de aços conformados por spray

O grupo de pesquisa do DEMa-UFSCar tem um histórico interessante em relação a utilização do processo de conformação por spray, com destaque para os últimos trabalhos desenvolvidos com aços inoxidáveis modificados com boro, que tem apresentado excelentes resultados do ponto de vista de refino microestrutural e aumento nas propriedades de resistência ao desgaste [1-8]. Esse processo é muito interessante do ponto de vista metalúrgico, pois, pode proporcionar as seguintes características ao material depositado: formação de microestrutura refinada com grãos equiaxiais provindo diretamente do líquido, que podem ter diâmetro entre 10-100 μm ; segundas fases como precipitados e intermetálicos refinados e homoganeamente distribuídos; níveis de macrosegregação extremamente baixos (muitas vezes inexistentes) [30].

A conformação por spray é um processo avançado de processamento de materiais. A Figura 3.5 ilustra o processo geral, que é dividido em duas partes: atomização e deposição. Inicialmente, o material é aquecido, geralmente, em um forno de indução até a sua completa fusão e, em seguida, é vertido em um distribuidor (“*tundish*”) com uma abertura central, por onde o material é conduzido até atingir o bocal de atomização. No bocal de atomização o fluxo de metal líquido é desestabilizado por um jato de gás inerte em alta velocidade (e com alta pressão), gerando um spray cônico composto por milhares de gotas de metal líquido. As gotas trocam calor com o gás de atomização, com uma taxa de resfriamento da taxa de 10^3 a 10^5 $\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$. Na segunda etapa, as gotas atomizadas são depositadas em um substrato, que pode ter vários tipos de geometrias (tubo, placa e tarugo). Essas gotas atingem o substrato com uma distribuição de tamanho de partículas que faz com que gotas com três estados diferentes possam coexistir: gotas de menores diâmetros totalmente solidificadas, gotas parcialmente solidificadas e, por fim, gotas maiores totalmente líquidas. Estas últimas são fundamentais para preencher os espaços vazios que são formados entre as gotas completamente ou parcialmente solidificadas. A taxa de

resfriamento na deposição é da ordem de 10^0 a 10^1 K.s⁻¹ [7,31]. O tamanho da gota influencia o seu estado físico, pois quanto menor a gota, mais fácil é realizada a troca de calor, o que favorece a solidificação completa, ao passo que quanto maior, mais difícil a extração total de calor e, portanto, atinge o substrato sem modificação de estado [32]. As primeiras gotas que atingem o substrato, sofrem uma troca de calor maior, o que faz com que essa primeira camada apresente uma maior tendência a formar porosidade, mas posteriormente essa situação se atenua, pois, as próximas camadas são formadas pela deposição das gotas sobre as camadas pré-depositadas, denominada de zona de deposição. É nessa região que ocorre a solidificação e a formação das microestruturas típicas de materiais conformados por spray. Ao final do processo, tem-se o depósito e os pós *oversprays* (formado pelas gotas que não atingem o substrato e a zona de deposição). A distribuição de tamanho, e, conseqüentemente, do estado físico das gotas formadas, são influenciadas por alguns parâmetros de processo que podem ser controlados, como temperatura de vazamento, distância de voo e pressão de atomização [30,33].

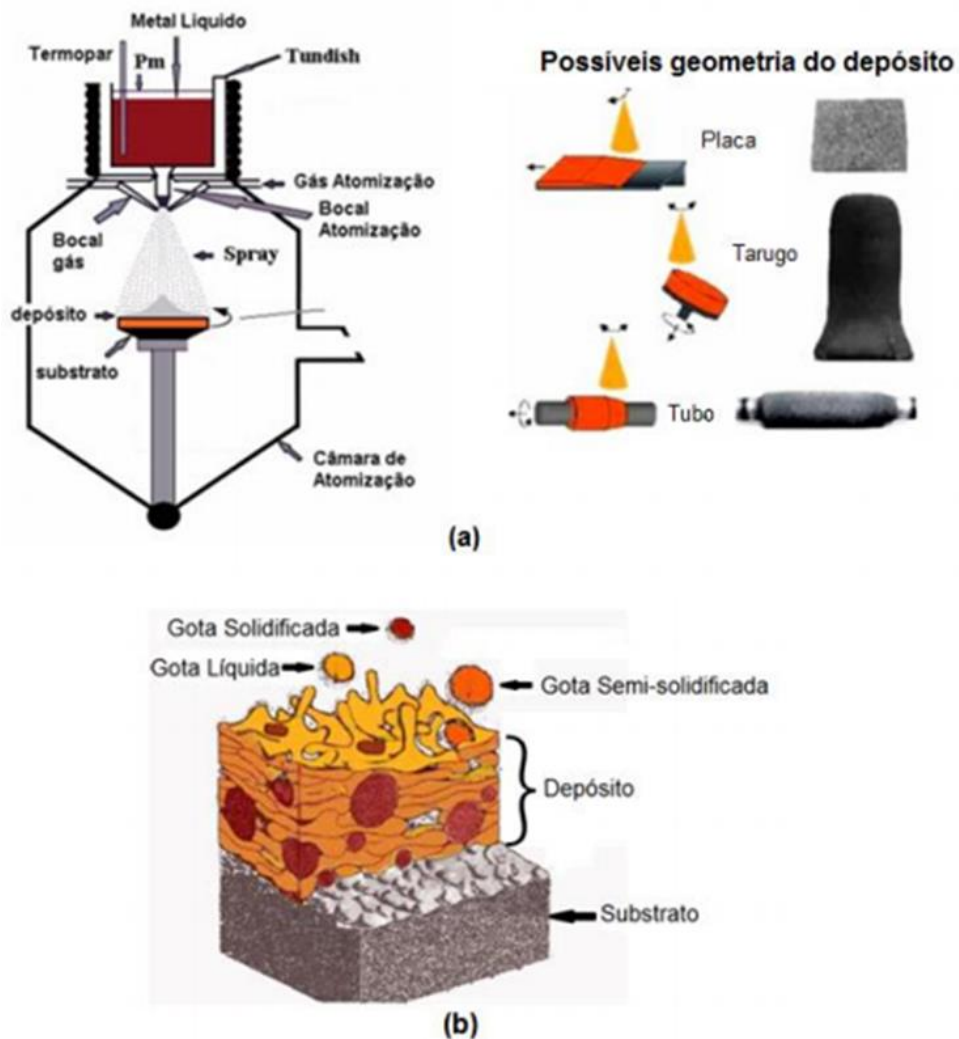


Figura 3.5 - (a) Desenho esquemático do processo de conformação por spray e (b) desenho esquemático da etapa de deposição [3,34].

No aspecto de solidificação, vale destacar que as gotas que atingem o depósito (parcialmente e totalmente solidificadas) sofrem uma instabilidade na frente de solidificação, por conta da alta taxa de resfriamento imposta pelo gás. Desse modo, há um crescimento colunar/dendrítico, que pode ser identificado pela análise da microestrutura dos pós “oversprays”, na onde a microestrutura colunar/dendrítica fica preservada (vide Figura 3.6 (c)). No entanto, a microestrutura do depósito é diferente, com ausência de dendritas e presença de grãos equiaxiais. A explicação sobre a formação de grãos equiaxiais nos materiais conformados por spray era uma questão em aberto na área. Vários

trabalhos sugeriam que conformação por spray é um processamento por meio de solidificação rápida [35], contudo teorias que descrevessem como as microestruturas dendríticas das gotas transformavam-se nas microestruturas equiaxiais dos depósitos eram raramente exploradas.

Recentemente foi proposto um modelo de solidificação que traz contribuições importantes para explicar a formação da microestrutura equiaxial típica de depósitos conformados por spray. Como ponto de partida para este modelo, tem-se a observação reportada por Uhlenwinkel, V et al [36] que, pela primeira vez chamou a atenção para o fato de que para os materiais processados via conformação por spray apresentem uma microestrutura homogênea e com baixa porosidade, é necessário que, durante a deposição, a temperatura da superfície do depósito fique acima da temperatura *solidus* da liga. Como visto anteriormente, na etapa de deposição três tipos de gotas atingem o substrato: as parcialmente solidificadas, as totalmente solidificadas e as totalmente líquidas. Essas gotas interagem na zona de deposição de modo a atingir um equilíbrio térmico, acima da temperatura *solidus* do material processado [9]. Com base nessa informação, foi proposto um novo modelo de solidificação de aços na CS [7], que complementa o modelo reportado por Grant [9].

O equilíbrio térmico citado na zona de deposição é estabelecido de maneira rápida ($< 0,1s$), devido as pequenas gotas (escala μm) que incidem e a alta difusividade térmica apresentada pelos aços [9]. Para compreender a sequência dos fenômenos a seguir, apresenta-se na Figura 3.6 (a) um diagrama de fases AB hipotético (com uma composição hipoeutética), em que as fases não apresentam solubilidade mútua. Tal escolha tem o intuito de reproduzir o comportamento de baixa solubilidade do boro nos aços, que mesmo na fase austenita e em alta temperatura não apresenta um valor significativo ($< 0,008\%p.$) [37]. Nota-se que a temperatura de equilíbrio está situada acima da *Tsolidus* da liga, em um campo sólido/líquido. Consequentemente, as frações de fases das gotas são modificadas até atingirem a fração determinada pelo equilíbrio térmico. Assim, as gotas que atingem o substrato totalmente líquidas são solidificadas parcialmente, formando “núcleos” da fase A. A palavra “núcleo” será empregada no texto para se referir a fração de sólido remanescente no

banho líquido (não se refere ao conceito de núcleo empregado em solidificação). Gotas totalmente solidificadas são parcialmente refundidas e/ou redissolvidas (fase B), com o retorno do elemento B para o líquido. Por fim, as gotas parcialmente solidificadas apresentam apenas uma variação nas frações de fase, até atingir o equilíbrio. Desse modo, todo o elemento B retorna para o líquido, enquanto a fração sólida é formada por pequenos “núcleos” da fase A (primária). No decorrer do processo, o contínuo impacto das gotas na zona de deposição fornece um aporte térmico para a manutenção do equilíbrio térmico, além de provocar uma turbulência no líquido que favorece a homogeneização térmica e química. Por conta disso, os gradientes térmicos ficam homogêneos e favorecem o crescimento dos “núcleos” da fase A sem direção preferencial, dando início a formação dos grãos equiaxiais. Os grãos da fase A crescem segregando o elemento B para o líquido, até atingir a composição eutética. Quando a composição eutética é atingida, ocorre a solidificação segundo a reação eutética $L \rightarrow A + B$. A temperatura de superfície do depósito permanece constante durante a colisão das gotas.

Esta sequência discutida é apresentada na Figura 3.6 (b) e reproduz o que ocorre com a liga de aço inoxidável supermatensítico modificado com 1%p. de boro conformado por spray (SM-1B). Todo o boro existente entre os braços interdendríticos (na forma de boretos) das gotas solidificadas são redissolvidos pelo aporte térmico fornecido pelas gotas líquidas. A austenita primária cresce de maneira equiaxial em pequenos “núcleos” circundados por um líquido contínuo e rico em B, até que se atinja a composição eutética, ocorrendo a solidificação conforme a reação $L \rightarrow \gamma + M_2B$. Pelo ataque profundo apresentado na Figura 3.6 (c), nota-se que os boretos estão circundando os grãos primários da austenita, na forma de uma rede contínua tridimensional. Posteriormente, a fase austenítica se transformou em martensita no resfriamento subsequente.

A parcial refusão e/ou redissolução proporcionou a presença apenas de “núcleos” austeníticos, que com a constante colisão das partículas auxilia na quebra dos braços dendríticos, que se tornaram núcleos. O crescimento dos “núcleos” ocorreu sem a influência de um gradiente térmico preferencial, pois o impacto nas gotas no líquido favoreceu uma homogeneização térmica e química.

Essas sequências indicam como foi formada a microestrutura equiaxial. As novas camadas depositadas atingem o equilíbrio rápido ($<0,1s$), de maneira que o B está sempre sendo segregado para o líquido, que está posicionado de maneira contínua em torno dos “núcleos” em crescimento. Assim, quando solidificado segundo uma reação eutética, esse líquido limita o crescimento dos grãos, que permanecem pequenos (refinamento). As ligas modificadas com boro, preservaram bem essas características, pois os boretos (os quais são estáveis devido à baixa solubilidade do B no Fe) marcaram o contorno dos grãos. Mesmo com aquecimentos subsequentes, os boretos funcionam como uma barreira para impedir o crescimento dos grãos.

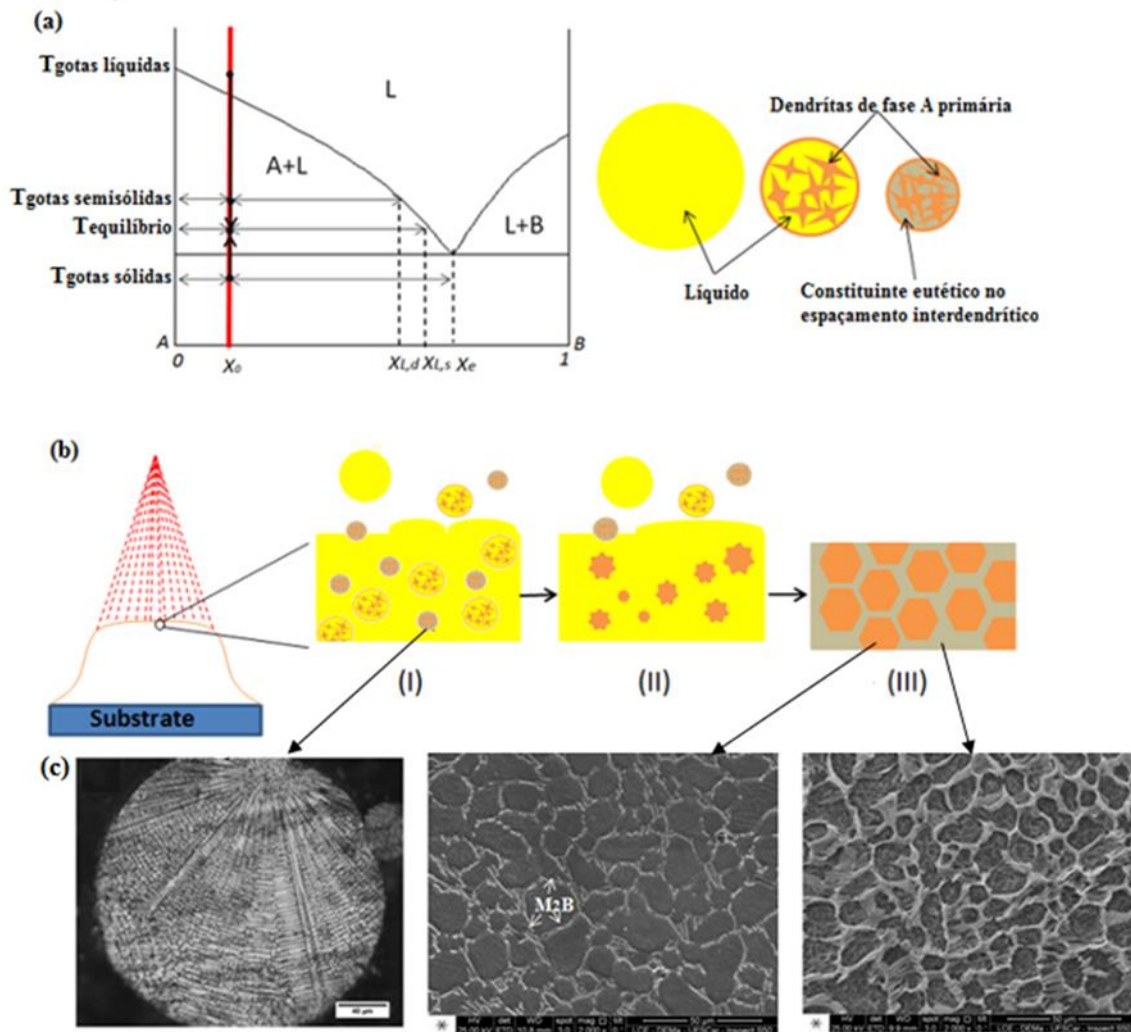


Figura 3.6 - (a) Modelo de uma liga hipoeutética AB sem solubilidade de A em B e vice-versa, com a morfologia das três gotas formadas no processo de CS; (b) Zona de deposição com a evolução das gotas apresentadas em (a), de modo a variar a fração de fases para manter a temperatura em equilíbrio; (c) microestrutura do SM-1B, da esquerda para direita: a presença de dendritas na gota obtida pelo pó overspray e as morfologias do boreto interconectado em uma rede tridimensional.

A existência da temperatura de equilíbrio térmico também foi verificada, por meio da produção de um lingote de aço ferramenta AISI D2, em escala semi-industrial, com tomada de dados da temperatura da superfície do depósito. A Figura 3.7 (a) apresenta a curva de temperatura em função do tempo. Nota-se

que durante a solidificação, a temperatura da superfície permaneceu constante em 1.335°C , até o final da deposição (cerca de 420 segundos), com posterior taxa de resfriamento de $20^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, ordem de 10^1 conforme esperado. Já a Figura 3.7 (b) indica que a temperatura de equilíbrio térmico está situada no campo bifásico, $L + \gamma$. A Figura 3.7 (c) e (d) apresentam a microestrutura da gota (pó *overspray*) e a microestrutura do aço D2, respectivamente.

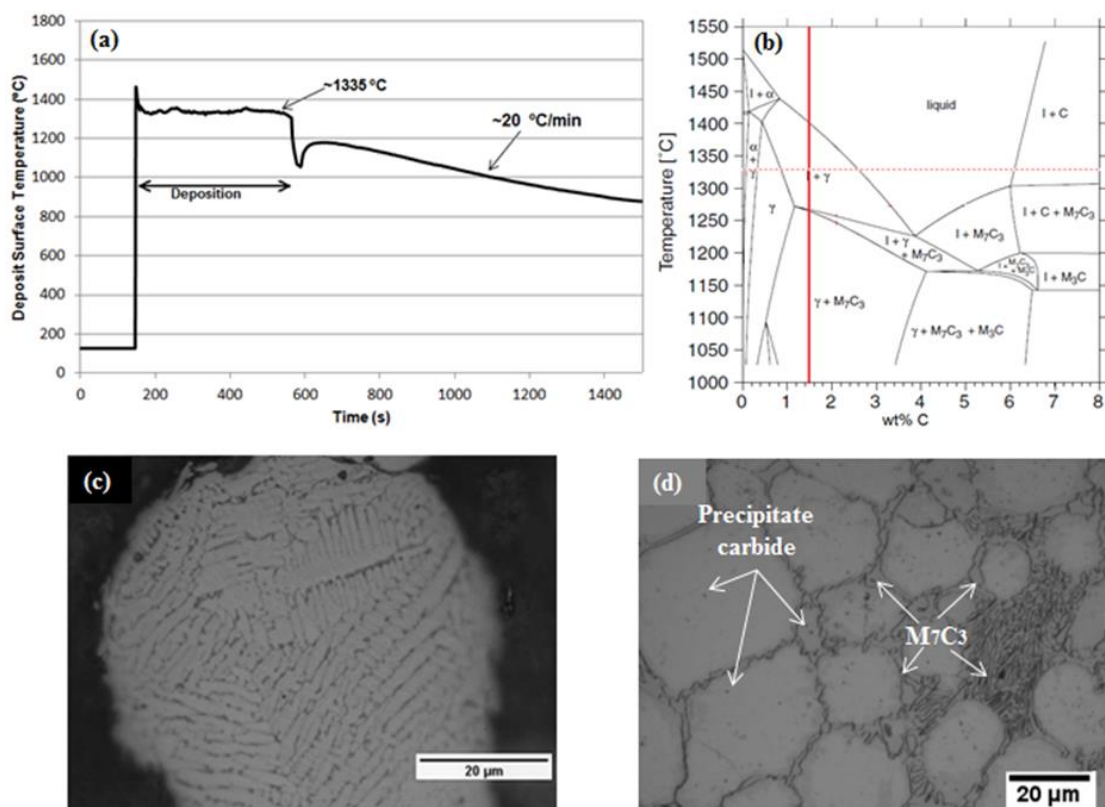


Figura 3.7 - (a) Temperatura da superfície do lingote do aço D2 monitorado durante a conformação por spray por pirometria ótica; (b) diagrama de fases do aço D2, em função do teor de carbono; (c) microestrutura dendrítica do pó *overspray* e (d) microestrutura do aço D2 formada por grãos equiaxiais e presença de carbonetos eutéticos (M_7C_3) nos contornos de grão [7].

O modelo proposto proporcionou um incremento no entendimento da formação de grãos equiaxiais e na evolução microestrutural das ligas a base de ferro conformadas por spray. Um ponto importante do modelo proposto é que, uma vez que ocorre a refusão parcial das gotas que atingem a zona de

deposição completamente solidificadas (que haviam sido rapidamente solidificadas durante a atomização) formando-se “núcleos”, o crescimento destes “núcleos” ocorre em um processo de solidificação lenta, pois a zona de deposição fica constantemente sob ação do spray, que entrega energia térmica a zona de deposição. Ou seja, ao contrário do que é reportado por outros autores na literatura, a formação da microestrutura refinada obtida por conformação por spray advém de um processo de solidificação lenta e não rápida. Vale ressaltar, que o modelo não é válido para condições frias de processamento, com elevada razão gás-metal, elevada distância de voo e um superaquecimento reduzido, pois nessa situação a temperatura de equilíbrio na zona da deposição está situada abaixo da temperatura *solidus* da liga, o que gera um depósito com porosidade elevada, baixa homogeneidade e possibilidade de presença de fases metaestáveis (típico de solidificação rápida). A característica fornecida pelo spray não seria possível em composições eutéticas, pois a temperatura de equilíbrio acima de $T_{solidus}$ estaria em um campo líquido apenas. Portanto, não há formação de pequenos “núcleos” para formar a microestrutura refinada final.

O modelo de solidificação proposto, indica que o caminho de solidificação de ligas a base de ferro conformada por spray tende a seguir a sequência de equilíbrio. A partir desta informação abre-se as portas para a utilização de ferramentas termodinâmicas para o desenvolvimento de ligas conformadas por spray. A verificação dessa correspondência será investigada neste trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 apresenta o fluxograma com a visão macro e sequência das atividades que foram desenvolvidas para atingir o objetivo deste trabalho.

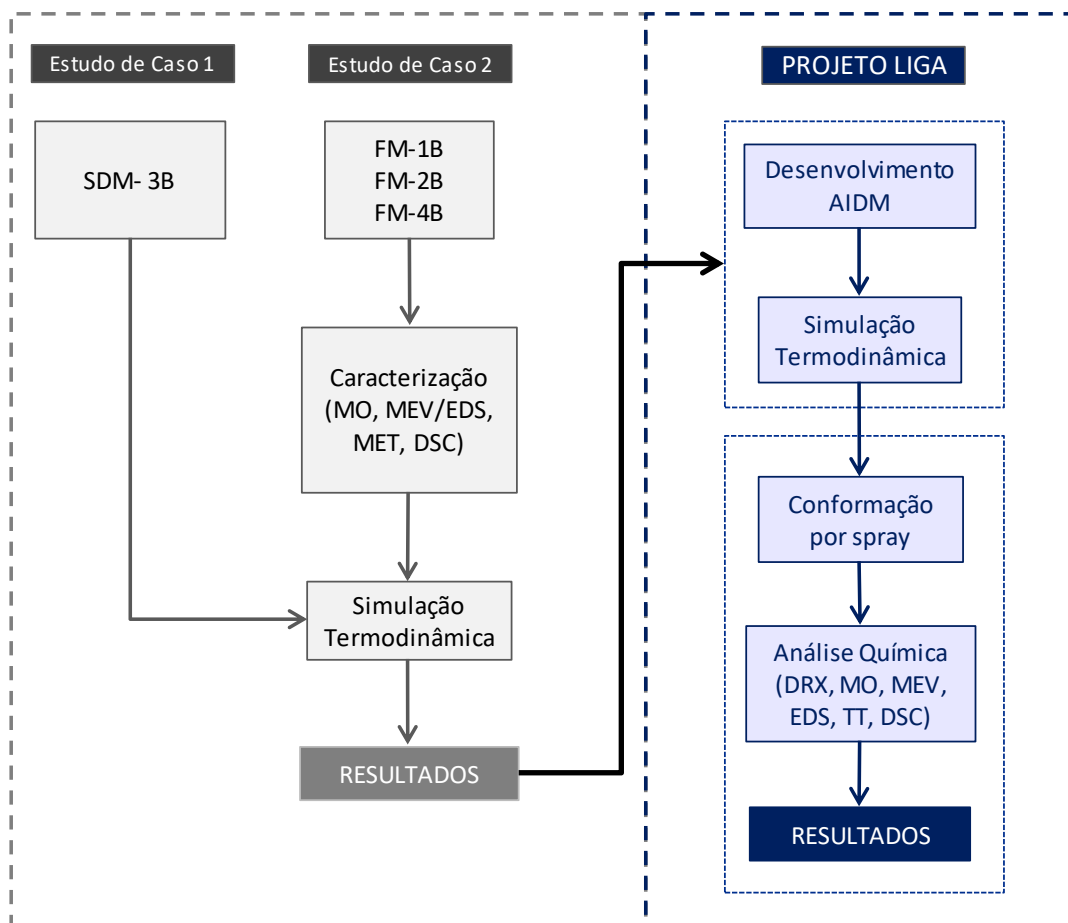


Figura 4.1 - Fluxograma geral com a sequência e correlação das atividades desenvolvidas.

Como observado pelo fluxograma da Figura 4.1, o desenvolvimento foi dividido em duas grandes etapas principais:

- Estudo de Caso 1 e 2 (1ª Etapa): Esta etapa visa a investigação de forma mais aprofundada os trabalhos apresentados na seção 3.1 e 3.3 da revisão bibliográfica [1,2,5], para que fossem confrontados os resultados experimentais com os teóricos efetuados nessa dissertação.

- Desenvolvimento de liga (2ª Etapa): Nesta etapa, considerando as análises feitas nos estudos de caso 1 e 2, desenvolveu-se uma metodologia que utiliza a simulação termodinâmica para projetar a composição de um aço inoxidável duplex com características microestruturais pré-estabelecidas.

A primeira parte do trabalho (estudo de caso) foi essencial para a evolução do projeto, pois foi possível determinar quais eram as correspondências, limitações e pontos críticos que deveriam ser devidamente explorados na sequência dos cálculos teóricos (ferramenta computacional termodinâmica).

O programa termodinâmico utilizado para o desenvolvimento do projeto foi o *Thermo-Calc*®, versão 4.0, e a base de dados selecionada para a execução dos cálculos foi a TCFE7, que compreende aços e materiais ferrosos (teor de Fe > 50%) [38]. O programa de simulação termodinâmica permite a partir da composição química a execução de cálculos termodinâmicos no equilíbrio, auxiliando na resolução de vários problemas enfrentados, tanto pelos setores industriais quanto pelos de pesquisa básica. Além disso, uma vantagem no emprego dessa ferramenta é a redução significativa no número de experimentos realizados, uma vez que as composições são estudadas previamente. Assim, as chances de atingir o objetivo pré-determinado são elevadas. Vale salientar que o banco de dados utilizado neste trabalho contém a limitação de possuir dados termodinâmicos confiáveis apenas para traços de boro, isto é, na ordem de ppm. Assim, o presente projeto pretende realizar um mapeamento com aplicações e limitações do programa termodinâmico e da base de dados utilizada frente às novas ligas modificadas com elevados teores de boro.

Em todos os cálculos foi utilizado um recurso da base de dados (TCFe7) que possibilita a retirada (exclusão dos cálculos) de algumas fases que não são formadas nos sistemas estudados como o gás, a cementita, grafite e por fim o diamante. Uma outra situação possível é a suspensão de fases, conhecida no programa pela terminologia “dormente”. Nesse caso, a fase é suprimida dos resultados gráficos, mas, aparece nos resultados tabelados (“*table renderer*”).

Os cálculos termodinâmicos foram realizados para sistemas com um mol e um atm de pressão. O *software* licenciado utilizado é pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutura (LCE) do DEMa/UFSCar.

4.1 Estudo de Caso 1 – Aço inoxidável superduplex modificado com 3,0%p. de boro conformado por spray

A primeira etapa do estudo de caso foi realizada com o material SDM-3B [1,2] já estabelecido na literatura e pioneiro nessa nova linha de materiais modificados com boro conformados por spray. O principal objetivo dessa etapa foi:

- Verificar se os resultados teóricos obtidos pela simulação termodinâmica computacional reproduzem os resultados experimentais relatados na literatura [1,2]. Levantar aplicações e limitações.

4.1.1 Dados Experimentais da liga SDM-3B

A Tabela 4.1 exibe os dados de processamento da liga SDM-3B produzida via conformação por spray.

Tabela 4.1 – Dados conformação por spray da liga SDM-3B [1,2].

| Parâmetros de Processo | SDM-3B |
|---|---------------|
| Temperatura de Vazamento (°C) | 1705 |
| Taxa de fluxo de Gás.N2 (m³/minuto) | 3,82 |
| Taxa de fluxo de Metal (kg/minuto) | 8,15 |
| Razão Gás Metal . G/M (m³/kg) | 0,47 |
| Distância de Vôo (mm) | 455 |

Na Tabela 4.2 são exibidas as composições químicas do aço inoxidável superduplex 2507 e da liga SDM-3B utilizadas para realização dos cálculos termodinâmicos.

Tabela 4.2 – Composição química (%p.) do superduplex 2507 e da liga SDM-3B [1,2].

| | %Fe | %Cr | %Ni | %Mo | %Mn | %Si | %B | %N | %C |
|------------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| AISD 2507 | Bal. | 25,00 | 7,00 | 4,00 | - | - | - | 0,30 | 0,03 |
| SDM-3B | Bal. | 24.95 | 5.51 | 2.48 | 1,05 | 1,51 | 3,00 | 0,10 | 0,06 |

4.1.2 Simulação termodinâmica

O primeiro passo foi estudar a resposta do programa termodinâmico para o AISD 2507 e, assim verificar o seu comportamento de evolução de fases sem a influência do boro na sequência de equilíbrio.

Para validação da ferramenta computacional, avaliou-se a correspondência dos resultados termodinâmicos no equilíbrio com os experimentais. Para isso, foram estudados a isopleta e o diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga SDM-3B, visando as seguintes observações.

- Isopleta: observação dos campos hipoeutéticos e hipereutéticos; influência do teor de boro na formação de fases;
- Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura: investigar de forma mais aprofundada o caminho de solidificação, as transformações no estado sólido, possibilidade de tratamentos térmicos e formação da fase sigma.

4.2 Estudo de Caso 2 – Aço inoxidável modificado com 1, 2 e 4%p. de boro conformado por spray (FM-1B, FM-2B e FM-4B)

A segunda etapa do estudo de caso investigou três ligas do aço inoxidável ferrítico modificado com 1, 2 e 4%p. de boro conformado por spray. Em relação ao estudo anterior, o objetivo foi estendido, pelo fato da acessibilidade as amostras fornecidas pelo autor do trabalho. Este estudo de caso tem dois objetivos:

- Complementar a análise microestrutural (reportada na literatura) para verificar se os resultados teóricos obtidos pela simulação termodinâmica os resultados experimentais [5].
- Checar as temperaturas *solidus* e *liquidus*.

4.2.1 Dados experimentais das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros da conformação por spray das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B.

Tabela 4.3 – Dados de processo de conformação por spray das ligas FM [5].

| Parâmetros de Processo | FM |
|-------------------------------|----------------|
| Carga Fria (kg) | 3,5 |
| Gás de atomização | N ₂ |
| Temperatura de Vazamento (°C) | 1650 |
| Pressão de Atomização (Bar) | 5 |
| Distância de Vôo (mm) | 370 |
| RGM | 1,0 |

As composições químicas das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B utilizadas para a etapa das simulações termodinâmicas são exibidas na Tabela 4.4. A determinação do teor de boro (%p.) nas ligas foi realizada pela técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente ICP-OES com auxílio do equipamento modelo VISTA da marca VARIAN.

Tabela 4.4 – Composição química (%p.) das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B [5].

| | %C | %B | %Si | %Cr | %Ni | %Fe |
|--------------|-------|------|------|------|------|-------|
| FM-1B | 0,068 | 0,80 | 0,23 | 17,6 | 0,14 | 80,14 |
| FM-2B | 0,063 | 1,23 | 0,29 | 17,2 | 0,19 | 81,17 |
| FM-4B | 0,048 | 3,50 | 0,53 | 18,5 | 0,23 | 78,92 |

4.2.2 Caracterização Microestrutural

A caracterização microestrutural das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B estudadas foi realizada para uma investigação mais aprofundada de suas

evoluções microestruturais. As técnicas de caracterização utilizadas foram microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), calorimetria diferencial de varredura (DSC).

As amostras para o MEV passaram por uma preparação metalográfica, com corte na *cutt-off*, embutimento a quente, processo de lixamento com lixas com granas 240, 320, 400, 600 e 1.200, e polimento com alumina com 1 μm de granulometria. Para finalizar, foi realizado ataque profundo das amostras com 10 ml de ácido clorídrico (HCl), 3 ml de ácido nítrico (HNO_3) e 20 g de cloreto férrico (FeCl_3), diluídos em álcool etílico [4,6,7]. As imagens das microestruturas foram realizadas no microscópio FEI modelo Inspect S 50 acoplado com EDS.

As amostras para MET foram cortadas e lixadas até aproximadamente 100 μm , estampadas e posteriormente colocadas em um sistema de polimento iônico de precisão (pips) para preparação da área fina da amostra. As análises foram realizadas em um microscópio FEI TECNAI G2F20 com filamento de emissão de campo (FEG) operando em de 200 kV. Foi utilizado o programa JEMS para indexação dos padrões de difração de área selecionada.

Para análise térmica das amostras utilizou-se o DSC 404 Cell, acoplado ao controlador TSC 414/4 Netzsch ($15^\circ - 1.500^\circ\text{C}$). A taxa de aquecimento adotada foi de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, com o aquecimento da temperatura ambiente até a de 1.300°C . Todos equipamentos estavam disponibilizados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) – DEMa/UFSCar, com exceção do DSC que está situado no Laboratório de Hidrogênio em Metais do DEMa/UFSCar.

4.2.3 Simulação termodinâmica

Por meio do estudo de caso 2, permitiu-se realizar uma segunda validação da ferramenta computacional. Utilizou-se isopletras, diagramas de equilíbrio de fases e calcula da composição das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B.

- Isopletra: observação dos campos hipoeutéticos e hipereutéticos, influência do teor de boro na formação de fases;

- Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura para investigar de forma mais aprofundada o caminho de solidificação e as transformações no estado sólido.
- Composição das fases em função da temperatura: verificar a composição química dos boretos.

4.3 Design de um aço inoxidável duplex modificado com boro conformado por spray

A segunda etapa propõe uma metodologia de desenvolvimento de liga baseada na simulação termodinâmica computacional (STC) visando atender o objetivo proposto por essa dissertação:

- Produção de aço inoxidável duplex modificado com boro conformado por spray com as seguintes características microestruturais: matriz duplex com uma rede tridimensional de boretos do tipo M_2B , $TT_{50/50}$ na faixa de 1000 a 1100°C e faixa de temperatura para a solubilização de fase sigma acima de 900°C.

4.3.1 Simulação termodinâmica

Após uma investigação aprofundada realizada na etapa dos estudos de caso, utilizou-se os resultados para delinear o desenvolvimento do aço inoxidável duplex modificado com boro conformado por spray (AIDM). Para isso, foram definidas quatro metas para a STC, baseadas no objetivo.

- 1) Liga inoxidável duplex modificada com boro e **composição hipoeutética**;
- 2) Microestrutura formada por: Matriz duplex com proporções iguais (ferrita e austenita), com boretos unicamente do tipo M_2B ;
- 3) Temperatura de Tratamento Térmico ($TT_{50/50}$) de solubilização na faixa de 1000-1100°C;

- 4) Temperatura de início da formação da fase sigma (no resfriamento) abaixo de 900°C.

O SDM-3B [1,2] relatado na literatura é uma liga hipereutética que perdeu a característica duplex. Então, optou-se pelo desenvolvimento de uma liga hipoeutética, por se tratar de uma composição inédita e também para confrontar os resultados com o modelo de solidificação de liga ferrosas no spray. Com a meta número 2, almejava-se a possibilidade de atingir características microestruturais pré-estabelecidas, como a manutenção de uma matriz duplex com a presença de boretos do tipo M_2B na microestrutura. Assim, estaria sendo alcançado o controle microestrutural da liga, por meio do auxílio da ferramenta de STC.

As metas de número 3 e 4 foram estabelecidas para tornar o cenário dos tratamentos térmicos, mais confortável, com temperaturas abaixo de 1.100°C e, permitir uma faixa de segurança de no mínimo 100°C entre a o início da precipitação da fase sigma e a faixa de $TT_{50/50}$. Essas condições podem ser modificadas de acordo com o objetivo do projeto de liga desejado.

A partir dessas metas, foi elaborada uma metodologia disposta em quatro etapas, cada qual com um objetivo específico, de modo que fossem atendidas as quatro metas estabelecidas. As etapas têm o propósito de estudar o maior número de composições químicas possíveis e, em função das definições impostas, filtrar as candidatas com potencial, até escolha final da liga. Na sequência, são apresentadas as etapas de STC, com suas considerações e hipóteses, que foram validadas posteriormente com a produção da liga AIDM.

4.3.1.1 Efeito do boreto M_2B na previsão microestrutural (1ª Etapa)

A etapa inicial tem o objetivo específico de atender a primeira meta, de modo que seja escolhido um teor de boro que proporcione a formação de uma liga hipoeutética, o que permite a formação de uma rede tridimensional de boretos quando conformada por spray.

A base de dados TCF_{e7} possui dois tipos de boretos M_2B , com estruturas cristalinas ortorrômbica e tetragonal. Vale ressaltar que não há informação na

literatura sobre qual é o tipo de boreto formado na microestrutura dos aços inoxidáveis duplex modificados. Então, tornou-se necessário a realização de uma análise para validação do tipo de boreto que será utilizado para o prosseguimento da simulação, de modo a não influenciar os resultados. A partir da composição do AISD 2507 (indicada na Tabela 4.2) calculou-se as isopletras em função da temperatura e do teor de boro, para as duas estruturas do M_2B . Assim, buscou-se determinar um teor de boro que atendesse a composição de liga hipoeutética, tanto para a estrutura ortorrômbica quanto para a tetragonal. Para detalhar os caminhos de solidificação, foram calculados os diagramas de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura a partir do teor de boro selecionado nas análises das isopletras. Por fim, comparou-se os caminhos de solidificação nos dois casos, para então tomar a decisão de qual tipo de boreto será adotado.

4.3.1.2 Efeito do Mo na composição do boreto M_3B_2 (2ª Etapa)

O segundo passo tem como objetivo atender uma parte da meta de número 2, que impõe a presença apenas do M_2B na microestrutura.

A literatura indica que dois tipos de boretos podem ser formados nos aços inoxidáveis superduplex: o M_2B e o M_3B_2 [1,2]. O elemento molibdênio é um dos responsáveis pela formação do M_3B_2 , então investigou-se o seu efeito na formação desse boreto. A intenção é evitar teores de Mo que promovam a formação dessa fase provinda apenas do estado líquido, pois há uma hipótese de que essa fase não seja formada por transformação no estado sólido. Então, para determinação do teor máximo de Mo a ser utilizada na STC, calculou-se a isopletra a partir da composição do AISD 2507 (Tabela 4.2) com o teor de boro definido na primeira etapa.

4.3.1.3 Efeito da composição química na temperatura de tratamento térmico de solubilização ($TT_{50/50}$) e temperatura de início da fase sigma (3ª Etapa)

A terceira etapa tem o objetivo de atender as metas número 2, 3 e encaminhar a 4. Por conta disso, é considerada a mais crítica dentro do desenvolvimento da liga.

Os elementos estudados nessa etapa foram: nitrogênio (N), molibdênio (Mo), cromo (Cr), níquel (Ni) e carbono (C). São apresentados a seguir os critérios adotados para definição das faixas de cada elemento para os cálculos termodinâmicos.

O nitrogênio foi o primeiro a ser analisado por apresentar um cenário mais complexo, pois não há um controle em relação as possíveis perdas que podem ocorrer durante o processamento da liga. Esta é uma questão crítica, pois uma pequena variação do elemento pode desfavorecer a fase austenítica ao ponto de comprometer o TT para restabelecer a matriz duplex. Para contornar esta situação, verificou-se que para a parte experimental, somente uma matéria-prima possuía nitrogênio em sua composição, com um teor aproximado de 0,25%p.. No entanto, para acerto de composição química, outros materiais serão adicionados, o que provocará uma diluição do elemento. Desse modo, em função da diluição estipulou-se que o valor máximo N seria 0,1%p. e o mínimo 0,05%p..

Para o molibdênio foi realizado uma análise crítica na 2ª etapa, apenas para determinação do valor máximo. Então, estipulou-se o valor inicial com 1%p. até o valor máximo determinado pela 2ª etapa.

O cromo é um dos elementos mais importantes por proporcionar ao aço a característica inoxidável. A faixa determinada de Cr foi de 22 a 27%p., com a variação 1% no teor para o estudo. Essa faixa engloba valores de muitos aços inoxidáveis, o que garante uma investigação aprofundada.

Na sequência, o níquel foi determinado em uma faixa de 3 a 7%p., também com intervalos de variação de 1%. A motivação para essa escolha foi a mesma utilizada para o cromo.

O carbono normalmente está em uma concentração inferior a 0,03%p. nos AID, mas durante o processamento por CS, contaminações são inevitáveis. Por isso, fixou-se o teor de 0,06%p. de C para a simulação. Para finalizar, o boro tem a definição ligada a primeira etapa, após o estudo do M₂B. Na Figura 4.2 está ilustrado o fluxograma de simulações realizadas, com os elementos e os teores utilizados nos cálculos.

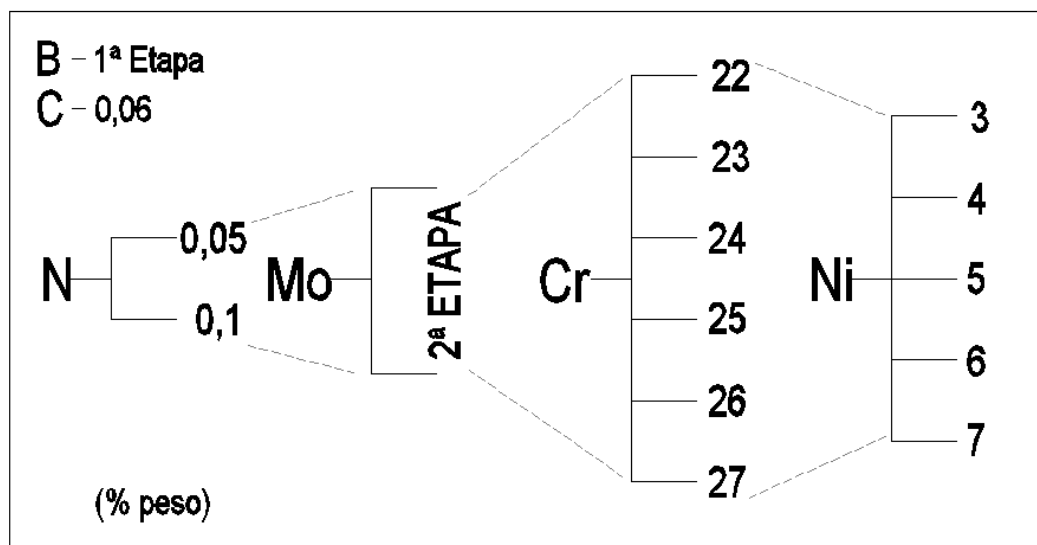


Figura 4.2 – Esquema dos elementos e teores utilizados para os cálculos termodinâmicos das composições químicas (%p.) estudados na 3ª Etapa de simulação.

Com a configuração apresentada na Figura 4.2, foi possível a formulação de inúmeras composições químicas diferentes, que foram utilizadas para os cálculos dos diagramas de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura. As análises focaram-se em três situações:

- Analisou-se o comportamento da liga em relação ao tratamento para balanceamento das frações de austenita e ferrita, para identificar quais composições respeitaram essa condição e tiveram a $TT_{50/50}$ situados na faixa de temperatura de 1.000 – 1.100°C.
- Verificou-se quais ligas apresentaram a formação da fase sigma (em resfriamento) abaixo da temperatura de 900°C.

- Investigou-se quais composições formaram o M_3B_2 ainda no estado líquido.

Apenas as ligas que cumpriram todas as metas estabelecidas para essa etapa avançaram para a última etapa de simulação.

4.3.1.4 Efeito do M_3B_2 na temperatura de início da formação da fase sigma (4ª Etapa)

A última etapa realizou um estudo mais refinado em relação a temperatura de início de formação da fase sigma, conforme a hipótese apresentada na segunda etapa (item 4.3.1.2). Assim, para a sequência dos cálculos, suspendeu-se a fase M_3B_2 (modo dormente) no banco de dados das fases. Nesse novo cenário, o Mo estaria disponível para antecipar a formação da fase sigma (precipitação) e, desse modo, tornar a análise mais conservadora nesse ponto.

Por fim, após analisada todas estas etapas, restaram os últimos candidatos e como última filtragem, foi estabelecida uma tomada de decisão cautelosa: seria escolhida a liga que atendesse tanto aos requisitos com 0,05% quanto 0,1%p. de N, e assim foi concluído o processo de desenvolvimento de liga por meio da simulação termodinâmica.

4.3.2 Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas para compor a carga fria da liga AIDM foram o aço inoxidável superduplex 2507, ferro técnica, ferro-molibdênio, ferro-boro, cromo puro e níquel puro. A Tabela 4.5 apresenta a composição química de cada material.

Tabela 4.5 – Composição química (%p.) das matérias-primas utilizadas para compor a carga fria da liga AIDM.

| | | | | | | | | |
|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| SD 2507 | %C | %Si | %Mn | %Cr | %Ni | %P | %Mo | %N |
| | 0,03 | 0,5 | 0,97 | 25 | 7,13 | 0 | 3,6 | 0,3 |
| Fe técnico | %C | %Si | %Mn | %Cr | %Ni | %S | %P | %Cu |
| | 0,01 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0 | 0 | 0,2 |
| Fe-Mo | %C | %Si | %S | %P | %Mo | %Cu | | |
| | 0,03 | 2,2 | 0,03 | 0,1 | 62,7 | 0,3 | | |
| Fe-B | %C | %Si | %S | %P | %B | | | |
| | 0,33 | 0,6 | 0 | 0 | 16,5 | | | |
| Cr* | %Cr | | | | | | | |
| | 100 | | | | | | | |
| Ni* | %Ni | | | | | | | |
| | 100 | | | | | | | |

* Elementos comercialmente puros

A carga fria é inserida em um forno de indução para ser fundida e, atingir a temperatura necessária para o vazamento. Nesse período o banho encontra-se em altas temperaturas e com isso há uma tendência de que o boro em contato com o ar sofra oxidação, formando o B_2O_3 . Essa reação faz com que o boro deixe o banho líquido, diminuindo o seu teor na liga final. Por isso, devem ser contabilizadas as possíveis perdas do elemento durante o processamento da liga. A experiência obtida em trabalhos anteriores é de que ligas com adição de teores de até 1%p. de B apresentam perdas na faixa de 0,2 - 0,3%p..

4.3.3 Conformação por spray da liga AIDM

A etapa de processamento (fusão e conformação por spray) da liga AIDM foi realizada no Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar. A Figura 4.3 apresenta os equipamentos envolvidos na conformação por spray. O material analisado foi depositado em um disco de aço carbono com diâmetro de 250 mm. O “*tundish*” foi revestido com tinta refratária de zirconita e pré-aquecido por um forno de resistência até a temperatura de 900°C.

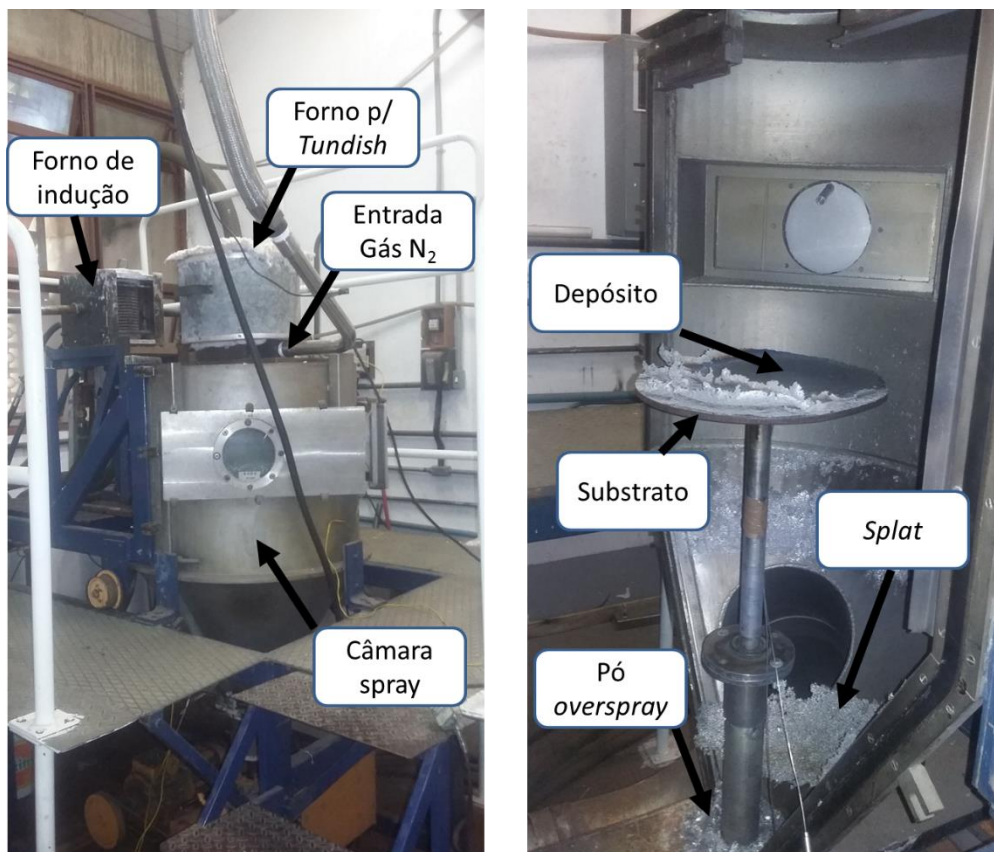


Figura 4.3 – Esquema do equipamento de conformação por spray do Laboratório de Fundição do DEMa-UFSCar. (a) Forno de indução, forno de resistência para *tundish*, entrada de gás e câmara do spray; (b) Detalhe interno da câmara com substrato, depósito, *splat* e pó *overspray*.

A Tabela 4.6 exibe os parâmetros selecionados para a conformação por spray da liga AIDM.

Tabela 4.6 – Dados de conformação por spray da liga AIDM.

| Parâmetros de Processo | AIDM |
|-------------------------------|----------------|
| Carga Fria (kg) | 3,97 |
| Gás de atomização | N ₂ |
| Temperatura de Vazamento (°C) | 1650 |
| Pressão de Atomização (Bar) | 5 |
| Distância de Vôo (mm) | 440 |
| RGM | 1,9 |

4.3.4 Caracterização Microestrutural

As amostras passaram pela etapa de metalografia, conforme descrito na seção 4.2.2. Utilizou-se o ataque com Behara II (0,5g metabissulfito de potássio + 10 ml HCl + H₂O) para a revelação das fases na microestrutura [39]. O ataque profundo foi utilizado para observação da morfologia dos boretos, assim como descrito na seção 4.2.2 para as ligas ferríticas.

As análises de MEV foram realizadas utilizando os sinais, SE (elétrons secundários) e o BSE (elétrons retroespalhados), por meio do microscópio FEI modelo Inspect S 50 com EDS. A análise térmica via DSC seguiu os mesmos procedimentos apresentados pela seção 4.2.2.

As análises de DRX foram realizadas empregando um difratômetro Rigaku, Geigerflex modelo ME210GF2 com radiação Cu-K α e com parâmetro de passo de 1 $^\circ$ /min, no intervalo de 5-90 $^\circ$. Com exceção do DSC, os demais equipamentos encontram-se disponíveis no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMa-UFSCar.

4.3.5 Tratamento térmico

Os tratamentos térmicos (para fase sigma e TT_{50/50}) foram realizados em um forno da marca EDG, modelo 10P-S (limite de temperatura de 1.300 $^\circ$ C) com taxa de aquecimento de 20 $^\circ$ C.min⁻¹. As amostras tratadas foram mantidas de 2 a 4 horas no patamar pré-definido e em seguida, foram resfriadas em água.

Para verificação das frações de fases foi realizado o processo de metalografia nas amostras, conforme descrito na seção 4.2.2. Utilizou-se o ataque com o reagente behara II para obtenção de contraste entre as fases presentes. As amostras foram observadas e analisadas pelo microscópio ótico da marca Olympus modelo BX41M-LED, com captura de imagens da microestrutura com magnificação de 200x. As medições de frações de fases foram realizadas por meio do analisador de imagens ImageJ. Por meio da ciência de estereologia, pode-se correlacionar valores de frações de área de fases obtidos nas análises da microestrutura de maneira direta com as frações volumétricas das fases presentes na liga. Baseado nesse conceito, a norma ASTM E1245 – 03 [40] permite e regulamenta o uso dessa correlação ($f_A=f_V$).

Para detalhamento e identificação das fases formadas, foram realizadas imagens no MEV (sinal SE e BSE) e a microanálise química via EDS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudo de Caso 1 – Simulação termodinâmica do SDM-3B conformado por spray

A Figura 5.1 apresenta o diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do aço inoxidável superduplex 2507 (AISD). Pela análise do caminho de solidificação, nota-se a formação da ferrita- δ , e no final da solidificação, a austenita- γ é formada a partir do consumo da última fração de líquido existente e de uma pequena fração da ferrita- δ , similar a uma reação peritética. Assim, a microestrutura ao final da solidificação apresenta-se bifásica. Na sequência do resfriamento, as demais transformações de fase ocorrem no estado sólido. A fase sigma é formada a partir de uma reação eutetóide $\delta \rightarrow \gamma_2 + \sigma$, com início na temperatura de 1.042°C. Outras fases indesejadas também podem precipitar na microestrutura, como a chi e o nitreto de cromo, que assim como a sigma, prejudicam as propriedades do AISD. Portanto, os AISD devem ter uma microestrutura final livre desses precipitados e para isso é necessário realizar um tratamento térmico de solubilização. Nota-se que em altas temperatura há um campo bifásico, com o cruzamento entre as curvas de ferrita- δ e austenita, indicados pela seta vermelha. Essa é a região ideal para o TT_{50/50} (1.175°C), pois a sua permanência por um tempo determinado possibilita a dissolução dos precipitados e também um equilíbrio nas frações de austenita e ferrita. Após o ajuste, deve-se evitar que as fases indesejadas sejam formadas novamente, então é realizado um resfriamento rápido para manter a microestrutura bifásica obtida no TT_{50/50}.

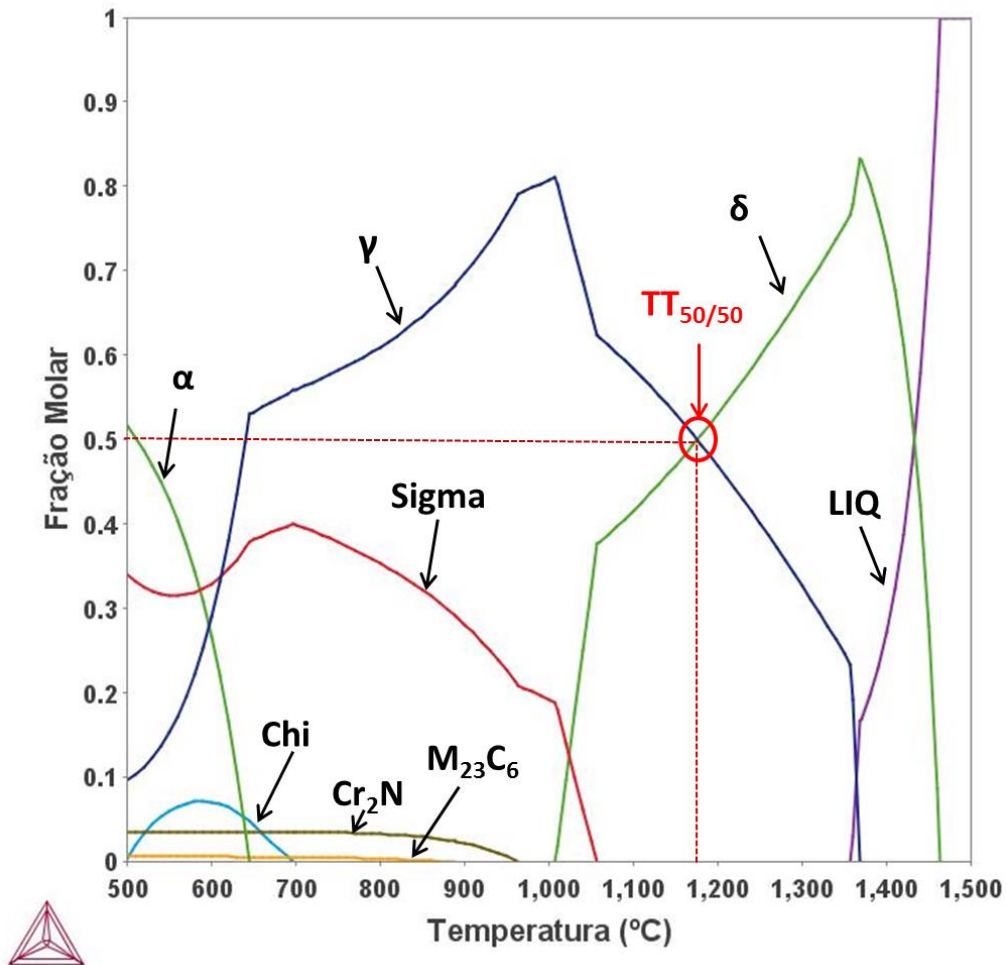


Figura 5.1 – Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura do AISD 2507. A reta vermelha indica a região para tratamento térmico de solubilização ($T_{50/50}$).

A Figura 5.2 apresenta a isopleta calculada para o SDM-3B em função da variação do teor de boro de 0 a 4,0%p. e de ferro. Os elementos Cr, Ni, Mo, N e C foram mantidos constantes.

Pela análise da isopleta, nota-se a presença de uma região hipoeutética, que está compreendida entre o teor de 0 a 0,8%p. de B. Os caminhos de solidificação destas ligas apresentam a seguinte formação: a primeira fase a ser formada é a ferrita- δ , seguida pelo M_2B e no final há formação da austenita. Portanto, após o final da solidificação a microestrutura tem a presença de três fases: ferrita- δ , M_2B e austenita.

Para teores acima de 0,8%p. de B tem-se a região hipereutética, que engloba a liga SDM-3B. O caminho de solidificação de 0,8 até 2,2%p. de B apresenta as mesmas fases contidas nas ligas hipoeutéticas. No entanto, ocorre uma inversão na sequência de solidificação, pois o boreto M_2B é a primeira a ser formada, seguido pela ferrita- δ e no término da solidificação tem-se a formação da austenita.

Nota-se que a partir de 2,2%p. de B há uma nova fase sendo formada na solidificação. Trata-se de um novo tipo de boreto (M_3B_2). O caminho de solidificação da liga SDM-3B está indicado pela linha vermelha e será detalhado a seguir.

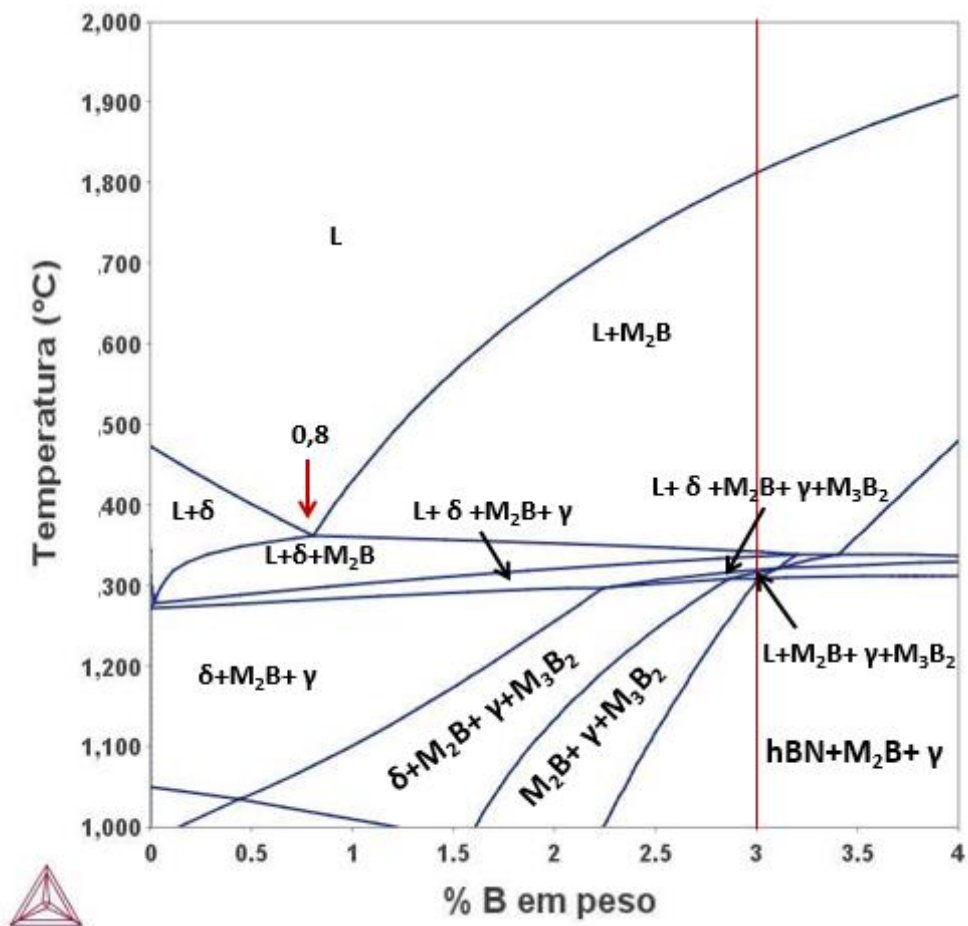


Figura 5.2 – Isopleta da liga SDM-3B em função do teor de B e Fe. Os elementos Cr, Ni, Mo, Si, C e N permaneceram constantes.

Após uma visão geral das possíveis formações de fases em função do teor de boro, a Figura 5.3 apresenta o diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga SDM-3B, para uma investigação mais aprofundada do caminho de solidificação.

A solidificação da liga SDM-3B inicia-se com a formação primária do boreto M_2B até próximo da temperatura de 1.340°C . Abaixo dessa temperatura, a ferrita- δ é formada, pela reação eutética, $L \rightarrow M_2B + \delta$. Na sequência, a formação de austenita ocorre com uma pequena variação de temperatura. Nesse momento, coexistem quatro fases: líquido, M_2B , ferrita- δ e austenita- γ . A última fase formada na solidificação é do boreto M_3B_2 , em que $M = (\text{Fe e Mo})$. Essa reação no final da solidificação envolve o consumo de ferrita- δ e formação do M_3B_2 . Então, após consumido todo líquido, três fases estão presentes em equilíbrio na microestrutura do material: austenita e os boretos M_2B e M_3B_2 .

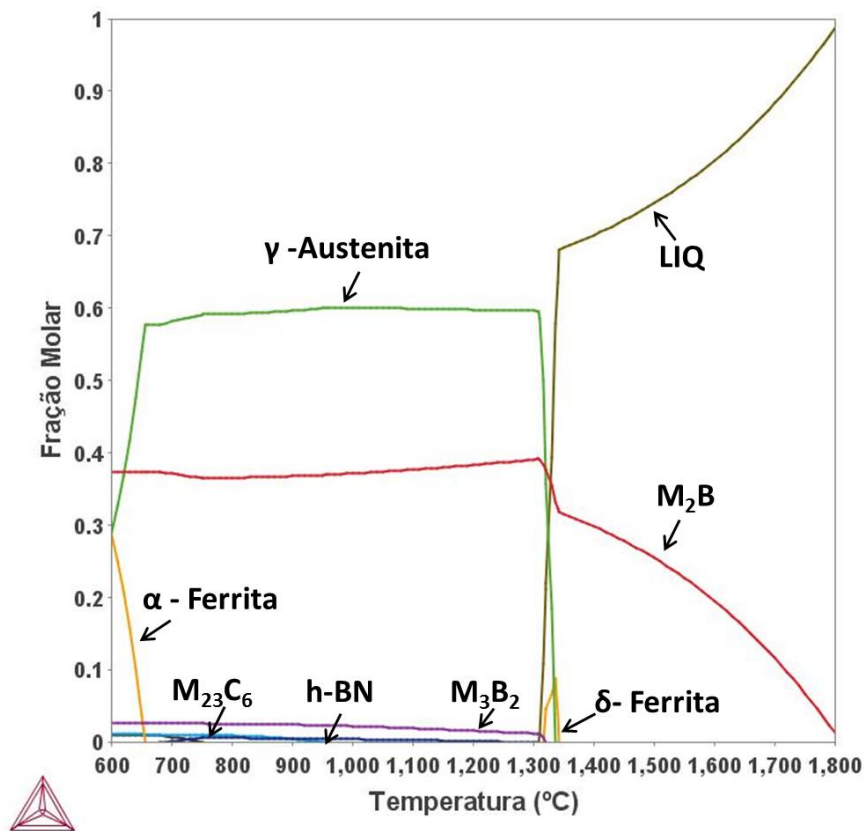


Figura 5.3 – Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga SDM-3B.

Pela comparação dos resultados da liga SDM-3B com o AISD 2507 (Figura 5.1), três situações se destacam:

- i) Predomínio da fase austenítica em altas temperaturas;
- ii) Ausência de uma região em alta temperatura com o cruzamento entre as fases austenita e ferrita- δ ;
- iii) Ausência de fase sigma.

O predomínio do campo austenítico indicado pelos cálculos termodinâmicos justifica-se pela formação primária do boreto M_2B , que captura o Cr do líquido, empobrecendo-o e favorecendo a formação austenítica. Como consequência dessa alteração, não há um cruzamento em altas temperaturas entre as curvas da fase austenítica e ferrítica. Com a mudança do panorama tradicional dos AID, o processo de TT de solubilização que visa o reestabelecimento da matriz duplex não tem mais propósito. Então, ficou constatado que o boro provocou a perda permanente da característica duplex presente inicialmente na liga de partida. A ausência da fase sigma na microestrutura do SDM-3B pode ser explicada pelo consumo de cromo pela formação do M_2B e pelo consumo do Mo pela formação do M_3B_2 , que inibiu a formação tanto da ferrita- δ estável em altas temperaturas quanto da fase σ , que são as fases ricas nesses elementos.

Os resultados experimentais da liga SDM-3B na literatura [1,2] indicaram a existência de quatro fases na microestrutura final do material: austenita, ferrita, M_2B e M_3B_2 , com a matriz predominantemente austenítica. Os cálculos termodinâmicos apontaram a presença de três fases no SDM-3B após o final da solidificação: austenita, M_2B e M_3B_2 . A formação da fase ferrítica se processaria no estado sólido. Em tese, teria potencial para ser formada em vista da baixa taxa de resfriamento do depósito, em torno da ordem de $0,3^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ na conformação por spray de aços [7]. Em relação ao nitreto de boro (BN), não há relato sobre sua formação, o que pode ser explicado pelo fato do boro apresentar baixíssima solubilidade no aço ($<0,008\%$ p. [37]), fato que inviabilizaria uma

reação no estado sólido em tempos relativamente curtos. Portanto, considera-se que os boretos são fases estáveis que não sofrem nas condições de processamento transformação no estado sólido. O $M_{23}C_6$ também não foi citado no trabalho, fato que poderia ser justificado pela baixa fração volumétrica formada e, com isso, dificultou-se a caracterização dessa fase.

No contexto apresentado, a STC mostrou-se promissora para auxiliar na compreensão da evolução de fases da liga SDM-3B. Com essa ferramenta, foi possível identificar as quatro fases principais formadas na microestrutura, ter uma visão geral do comportamento da liga em relação a evolução das fases (como a sigma) e a possibilidade de realização de tratamentos térmicos para reestabelecimento da matriz duplex. Essa correspondência entre os resultados teóricos/experimentais mostra que o SDM-3B seguiu a sequência de fases indicada pelo equilíbrio, conforme modelo de solidificação de aços conformados por spray reportado na literatura [7].

Para finalizar, notou-se na microestrutura do SDM-3B (Figura 3.1) a ausência de grãos equiaxiais, que são características típicas do processo de CS (seção 3.2). Como essa é uma liga hipereutética, a fase primária formada é o boreto M_2B , que apresenta um crescimento facetado a partir do líquido. Dessa forma, a homogeneização térmica que ocorre no líquido na zona de deposição é insuficiente para proporcionar um crescimento equiaxial a essa fase. Já as ligas supermartensíticas utilizadas para validar o modelo de solidificação eram hipoeutéticas [7], com crescimento equiaxial de austenita primária, provocada pela ação da homogeneização do gradiente térmico. Portanto, as ligas hipoeutéticas apresentam a tendência de formar grãos equiaxiais, enquanto que composições hipereutéticas que apresentam a formação inicial de fase facetada, estão propensas a não formar os grãos equiaxiais.

As contribuições obtidas no estudo de caso 1 foram utilizadas para a sequência do trabalho. As temperaturas não foram avaliadas devido à ausência de informações presentes na literatura.

5.2 Estudo de caso 2 – Aço inoxidável ferrítico modificado com boro conformado por spray (FM-1B, FM-2B e FM-4B)

5.2.1 Análise microestrutural

As Figura 5.4 (a), (b) e (c) apresentam respectivamente as microestruturas das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B obtidas por meio do MEV. O ataque profundo proporcionou a remoção da matriz e facilitou a identificação da morfologia dos boretos. Assim, as ligas puderam ser classificadas em:

- FM-1B e FM-2B: boretos típicos de final de solidificação, interconectados em uma rede tridimensional contínua, semelhante ao apresentado pelo aço inoxidável supermatensítico modificado com 0,3 e 0,7%p. de boro [6,7] – Composições hipoeutéticas.
- FM-4B: boreto facetado, característico de fase primária de solidificação, análogo ao SDM-3B do estudo de caso 1 [1,2] – Composição hipereutética.

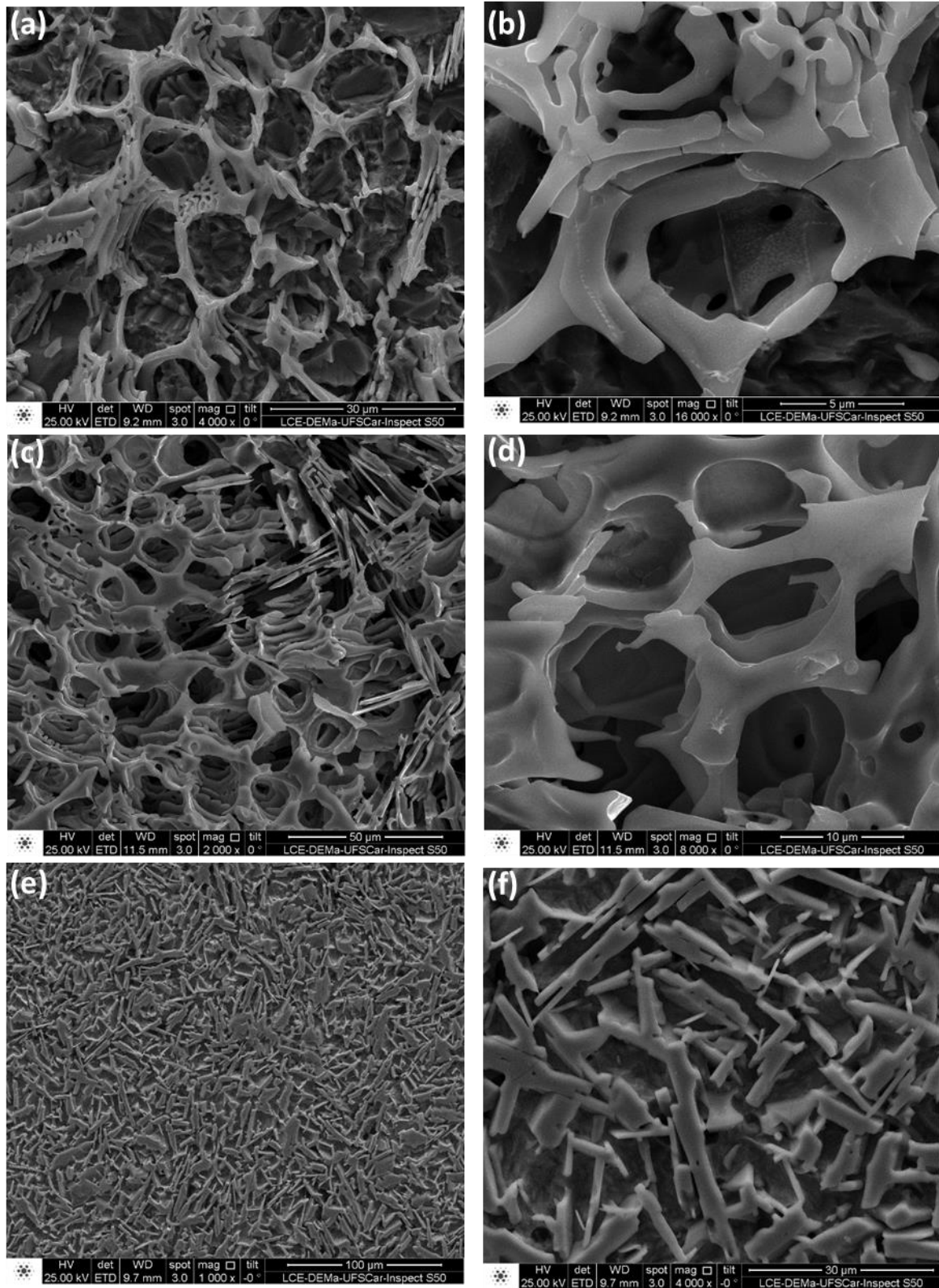


Figura 5.4 – Morfologia dos boretos M2B após ataque profundo observados pelo MEV com sinal SE: (a) e (b) FM-1B; (c) e (d) FM-2B; (e) e (f) FM-4B.

A solidificação das ligas hipoeutéticas FM-1B e FM-2B foram semelhantes as relatadas para descrever o modelo de solidificação de ligas a base de Fe conformadas por spray [6,7]. O boro no decorrer da solidificação na zona de deposição foi sendo segregado para o líquido, até atingir a composição eutética. Nesse momento, todo o líquido existente está circundando os “núcleos” em crescimento, até que ocorra a sua solidificação. Por meio do ataque profundo realizado nas amostras, nota-se que os boretos estão envoltos aos grãos, formando uma rede tridimensional contínua. Entretanto, a liga hipereutética FM-4B não apresentou uma microestrutura com grãos equiaxiais, assim como o SDM-3B [1,2], pois o boreto primário tem um modo de crescimento facetado.

5.2.2 Análise térmica – DSC

A Figura 5.5 apresenta as curvas de DSC das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B.

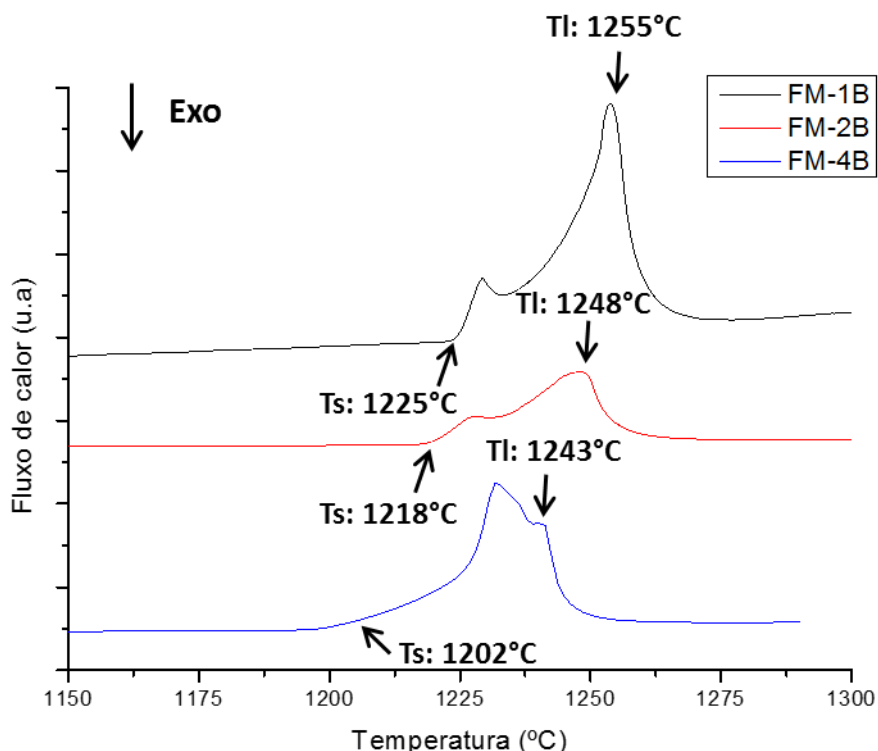


Figura 5.5 – Curvas de DSC com medidas de $T_{solidus}$ e $T_{liquidus}$ das ligas FM-1B (curva preta), FM-2B (curva vermelha) e FM-4B (curva azul). Taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A Tabela 5.1 resume os valores obtidos pelas curvas de DSC, apresentadas na Figura 5.5.

Tabela 5.1 – Temperaturas *solidus* e *liquidus* obtidas via DSC das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B.

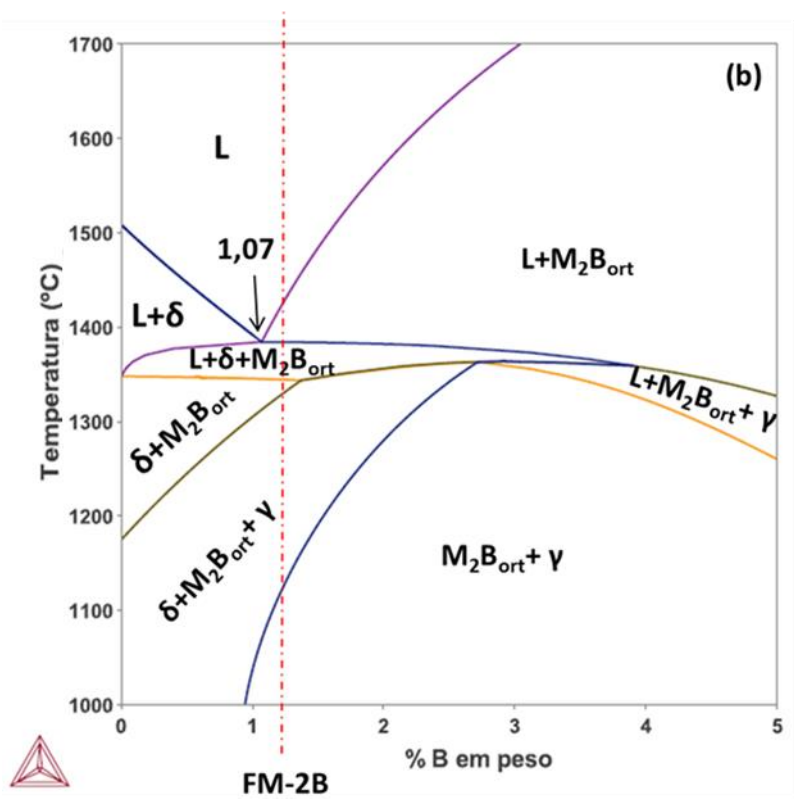
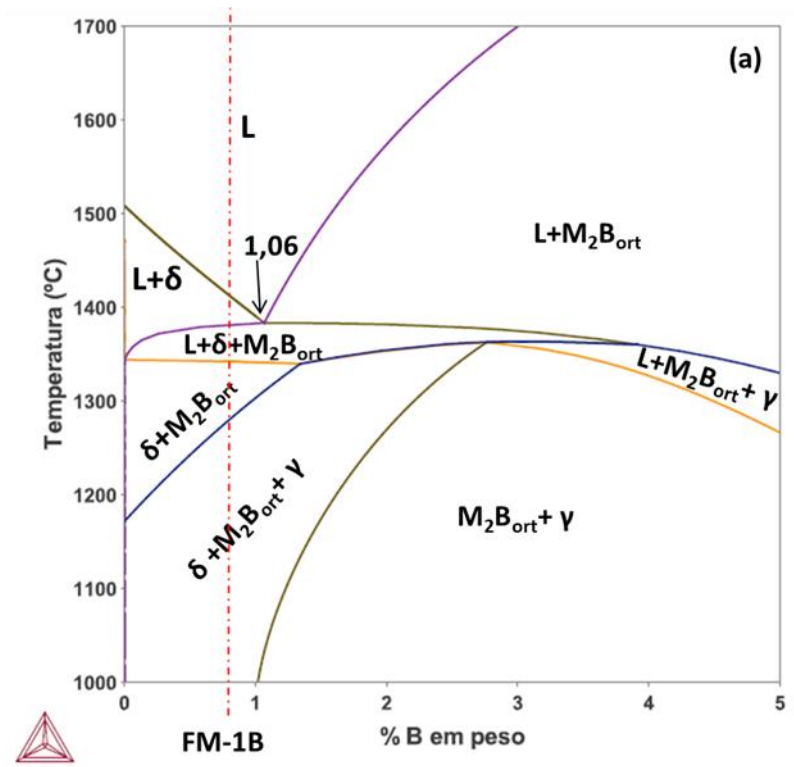
| Liga | <i>Tsolidus</i> (°C) | <i>Tliquidus</i> (°C) | Intervalo solidificação (°C) |
|-------|----------------------|-----------------------|------------------------------|
| FM-1B | 1225 | 1255 | 30 |
| FM-2B | 1218 | 1248 | 30 |
| FM-4B | 1202 | 1243 | 41 |

5.2.3 Simulação termodinâmica – Parte I

Na primeira parte da simulação termodinâmica, foram calculadas as isopletas de cada liga, que são apresentados na Figura 5.6 (a), (b) e (c).

Pela análise do caminho de solidificação das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B, indicados pela reta tracejada, é possível observar uma evolução mais simples em relação ao SDM-3B. O ponto eutético das três ligas ficou na faixa de 1,02-1,07%p. de B. De acordo com esse resultado, as ligas são classificadas em:

- FM-1B (com 0,8%p. de B real): Liga hipoeutética – boreto típico de final de solidificação;
- FM-2B (com 1,23%p. de B real): Liga hipereutética – boreto primário (facetado);
- FM-4B (com 3,5%p. de B real): Liga hipereutética – boreto primário (facetado).



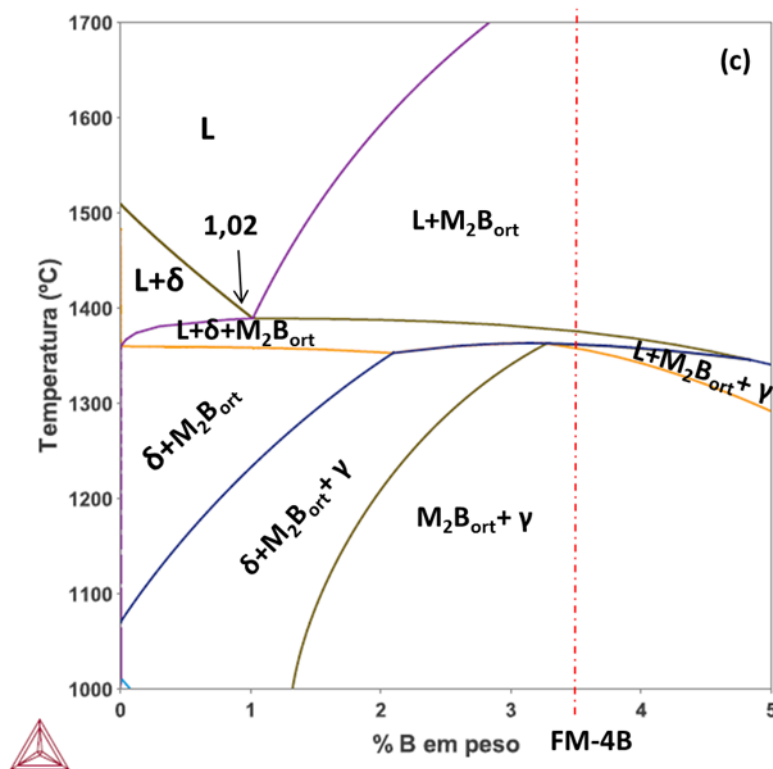


Figura 5.6 – Isopletas das ligas FM com M₂B ortorrômbico em função dos teores de B e Fe. Os elementos Cr, Ni, Si e C permaneceram constantes: (a) FM-1B; (b) FM-2B e (c) FM-4B.

Entretanto, ao confrontar-se estes resultados obtidos nos cálculos termodinâmicos com as análises microestruturais realizadas, nota-se que as ligas FM-1B e FM-4B apresentam concordância no caminho de solidificação, mas a liga FM-2B apresenta um desvio. Nesse ponto do trabalho, surgem duas possibilidades para explicar essa divergência:

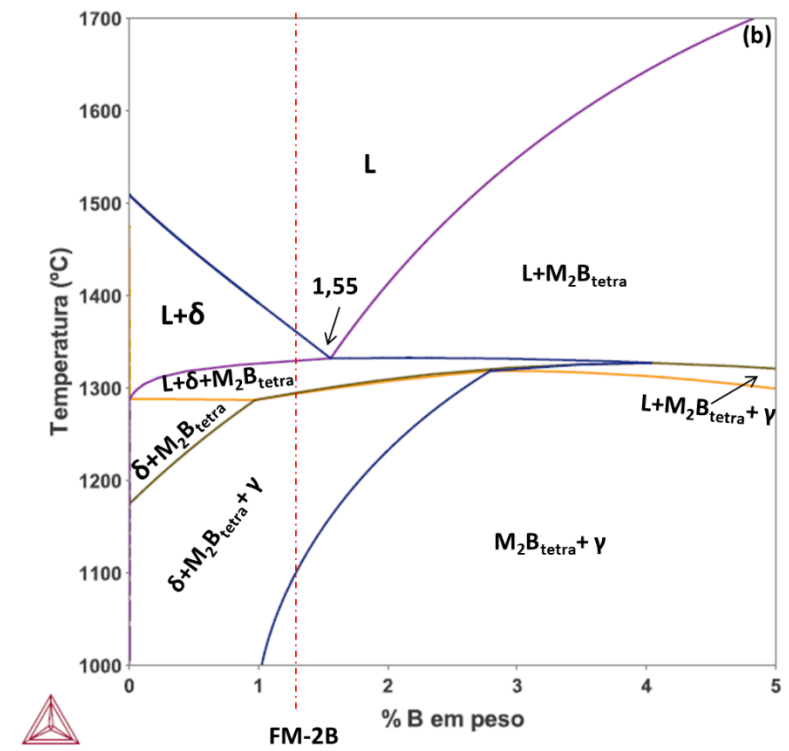
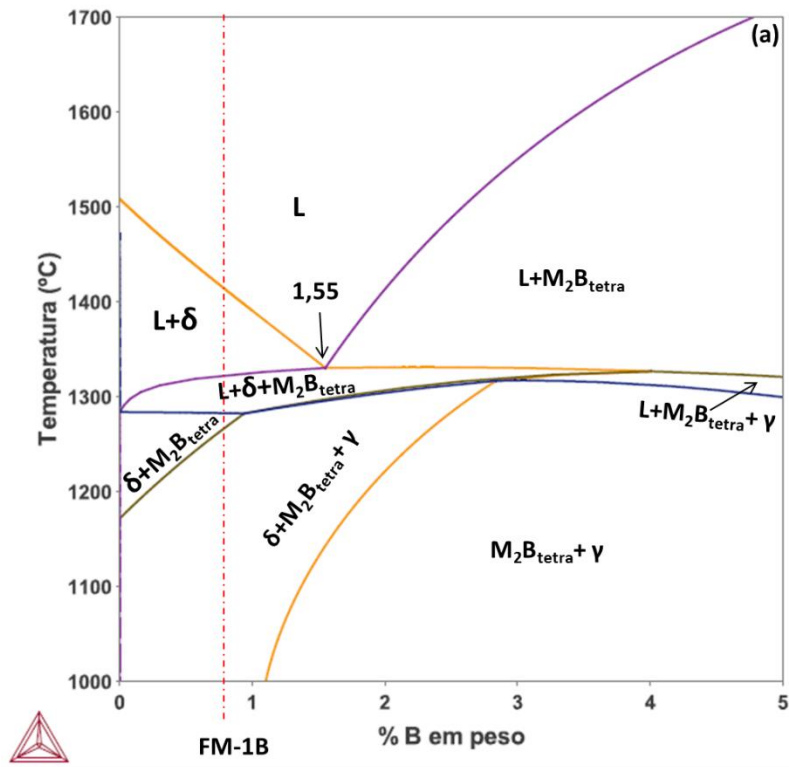
- i. Ocorreu o fenômeno de super-resfriamento, deslocando o ponto eutético para direita (>1,23%p. de B), o que faria com que uma liga hipereutética solidificasse como hipoeutética [41].
- ii. O cálculo termodinâmico não reproduziu a condição experimental devido a possíveis inconsistências presentes no banco de dados das fases.

Como visto na seção 3.2, o modelo de solidificação de aços na conformação por spray tende a seguir o caminho equilíbrio termodinâmico [6,7], visto que durante a solidificação do depósito as taxas de resfriamento estão em torno da ordem de $0,3^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ [7], o que descartaria a hipótese (i).

Após a análise da primeira hipótese levantada, o foco retornou ao programa termodinâmico, mais especificamente para o seu banco de fases, onde foram analisados e identificados dois tipos de boreto M_2B : um com estrutura cristalina ortorrômbica e outro tetragonal. Os cálculos até o momento foram realizados com o M_2B ortorrômbico e, para que fosse testado o M_2B tetragonal, foi preciso suspender a fase ortorrômbica dos cálculos. Como já informado na seção de Materiais e Métodos, essa ação faz com que a fase dita “dormente” (nomenclatura do programa), não seja considerada nos resultados gráficos, mas, apareça na função “*table renderer*”. As isopletras com M_2B tetragonal são expressas na Figura 5.7 (a), (b) e (c):

A principal consequência provocada pela escolha do M_2B tetragonal é refletida no ponto eutético, que se deslocou para direita, com 1,55%p. de B (contra 1,05%p. no ortorrômbico). Neste caso, tem-se que:

- FM-1B (com 0,8%p. real): Liga hipoeutética – boreto típico de final de solidificação;
- FM-2B (com 1,23%p. real): Liga hipoeutética – boreto típico de final de solidificação;
- FM-4B (com 3,5%p. real): Liga hipereutética – boreto primário (facetado).



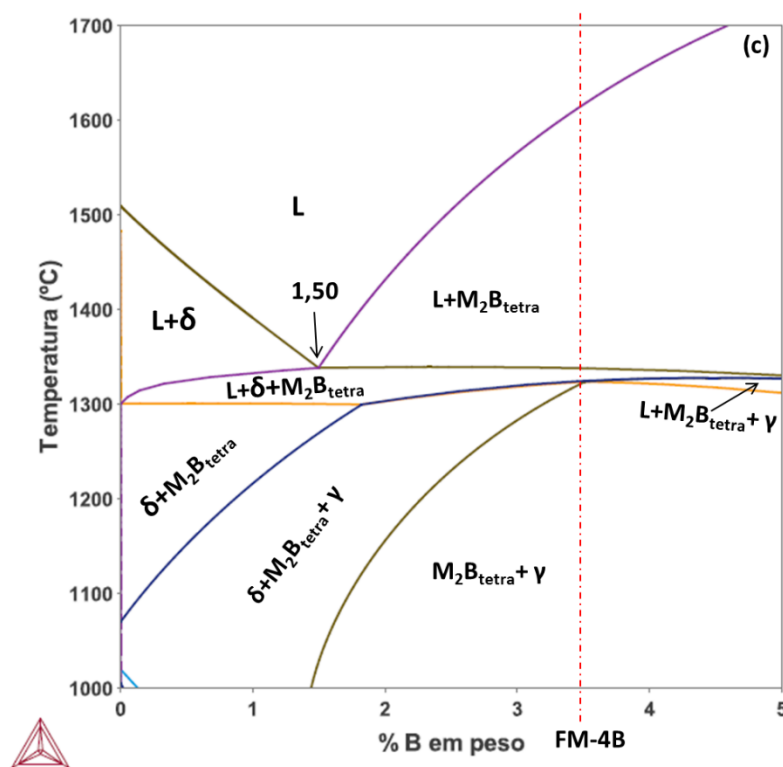


Figura 5.7 – Isopleta das ligas FM com M_2B tetragonal em função dos teores de B e Fe. Os elementos Cr, Ni, Si e C permaneceram constantes: (a) FM-1B; (b) FM-2B e (c) FM-4B.

A nova simulação com o M_2B apresentou uma correspondência com a análise microestrutural. O próximo passo foi a verificação por meio do MET sobre qual o tipo de estrutura do M_2B , para a sequência dos cálculos.

5.2.4 Estudo da estrutura cristalina do M_2B da liga FM-2B via MET

Para identificar qual era o tipo de boreto presente na liga FM-2B, foi realizada uma análise cristalográfica através de microscopia eletrônica de transmissão. A Figura 5.8 (a) apresenta uma imagem de campo claro de uma região contendo um boreto (fase mais clara no centro da imagem) envolta por uma matriz. Observa-se que o boreto apresenta uma elevada quantidade de linha isoclinas, causada pela variação de espessura do boreto. Isso ocorre devido ao fato do boreto ser muito mais duro que a matriz fazendo com que durante o polimento iônico a matriz seja polida muito mais rapidamente que o boreto, tornando-o abaulado. Ainda na imagem de campo claro, pode-se verificar

que a matriz envolta do boreto apresenta uma quantidade elevada de contorno e de defeitos. Essa quantidade de contornos em uma região com área inferior a um micrômetro quadrado indica que a matriz próxima ao boreto é martensítica e não ferrita, sendo esses os contornos entre as variantes da martensita. A Figura 5.8 (b) mostra a difração de elétrons (sem área selecionada) dessa região da amostra, na onde são sobrepostos os padrões de difração de elétrons do boreto e da matriz. A formação de um padrão de elétrons na forma de anel indica a quantidade de inúmeros cristais aleatoriamente orientados, corroborando com o fato da matriz envolta do boreto ser martensítica e não ferrítica. As Figura 5.8 (c) e (d) mostram imagens de campo escuro realizadas com reflexões indicadas pela seta 1 e 2, respectivamente. Na Figura 5.8 (c) verifica-se que a reflexão 1 é referente a matriz martensítica e na Figura 5.8 (d) que a reflexão 2 é referente ao boreto.

Para identificação da estrutura cristalina do boreto utilizou a abertura de área selecionada posicionada apenas sobre o boreto mostrado na Figura 5.8 (a). Com a utilização de um porta-amostra com a inclinação dupla (*double-tilt*) inclinou-se a amostra até ser possível a observação de padrões de difração de elétrons com alta simetria. A Figura 5.9 (a), apresenta um padrão de difração de elétrons com área selecionada com eixo de zona com simetria de rotação de quarta ordem (*4-fold*). A Figura 5.9 (b) mostra o padrão de difração de elétron com feixe convergente no mesmo eixo de zona da Figura 5.9 (a), também apresentando uma simetria de rotação de quarta ordem. Esta simetria de rotação não é possível em um cristal com estrutura ortorrômbica. Assim, com a utilização do programa de simulação cristalográfica JEMS, pode-se indexar esse padrão de difração como sendo o eixo de zona [001] do boreto do tipo M_2B tetragonal com grupo espacial $I4/mcm$ e parâmetros de rede $a = 0,51204$ nm e $c = 0,42588$ nm.

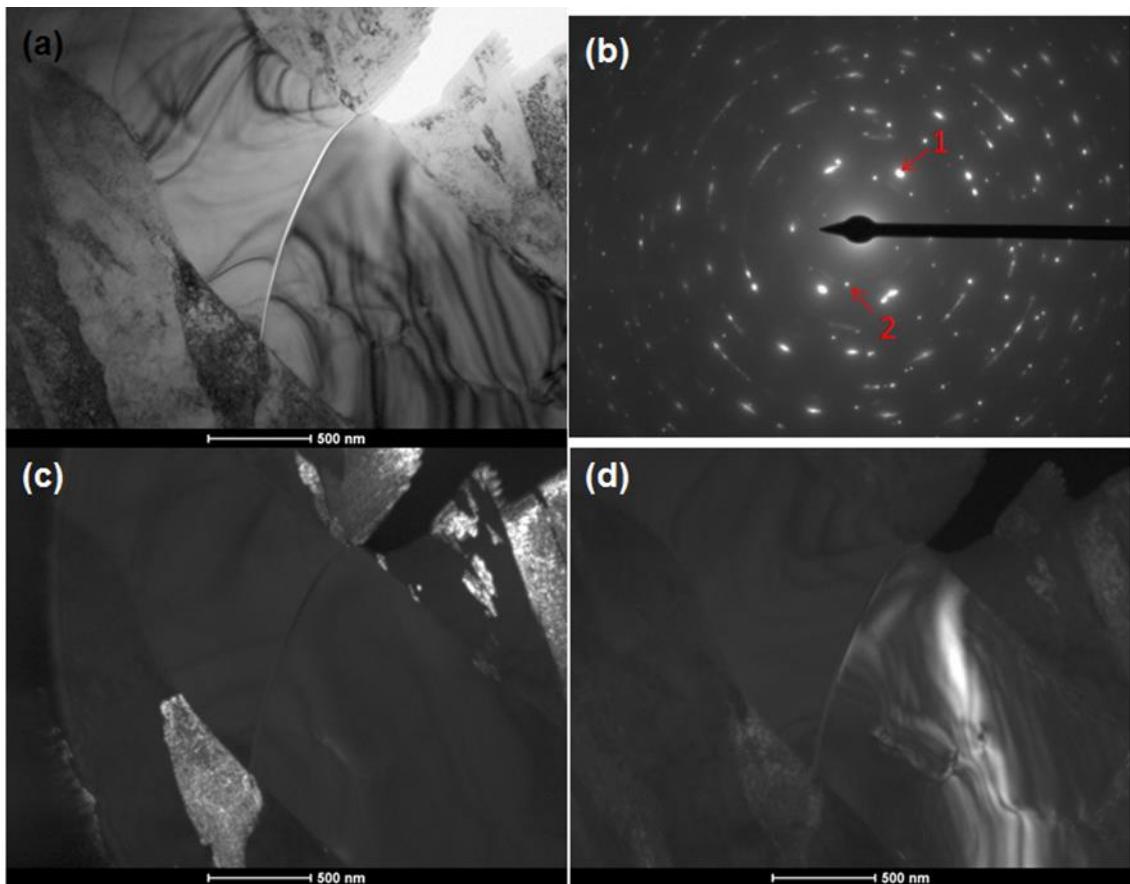


Figura 5.8 – Imagens de MET da liga FM-2B. (a) Campo Claro, (b) Difração de elétrons, (c) Campo escuro usando a reflexão 1, e (d) Campo escuro usando a reflexão 2.

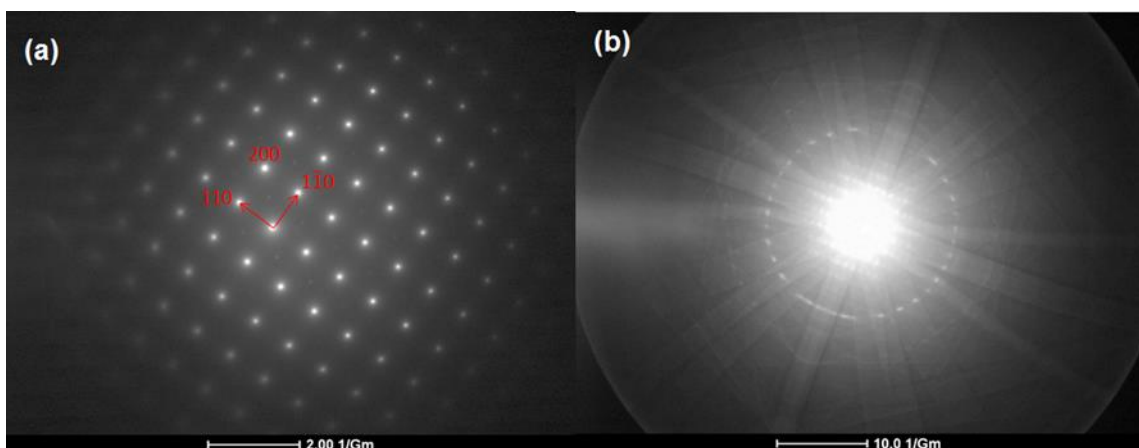


Figura 5.9 – (a) Padrão de difração de elétrons com área selecionada e (b) padrão de difração de elétrons com feixe convergente do boreto da liga FM-2B no eixo de zona [001].

5.2.5 Simulação termodinâmica – Parte II

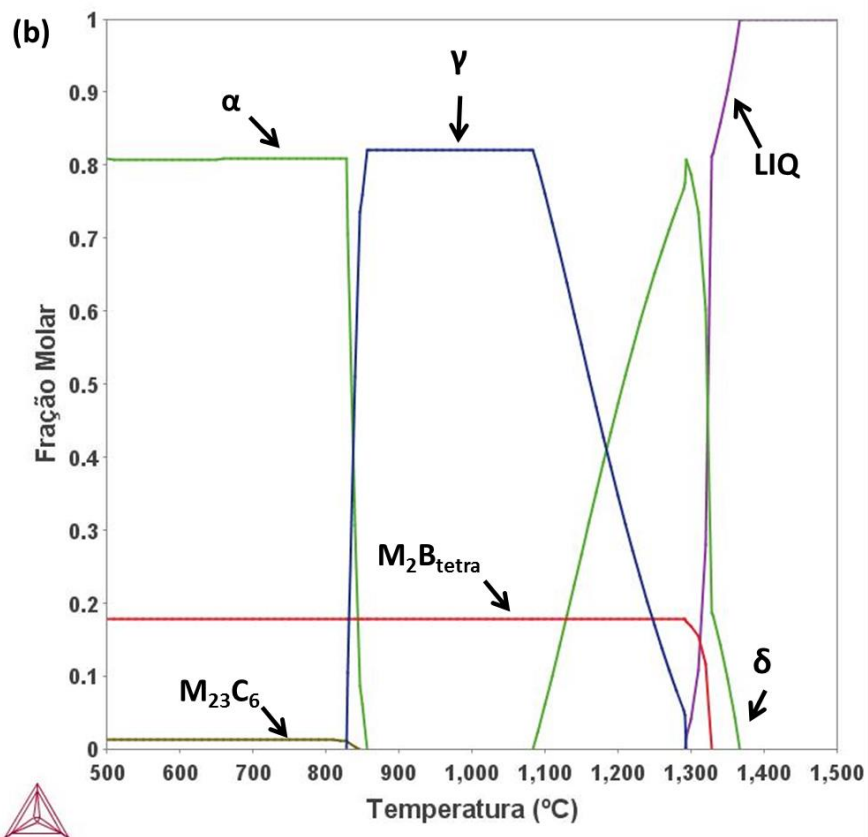
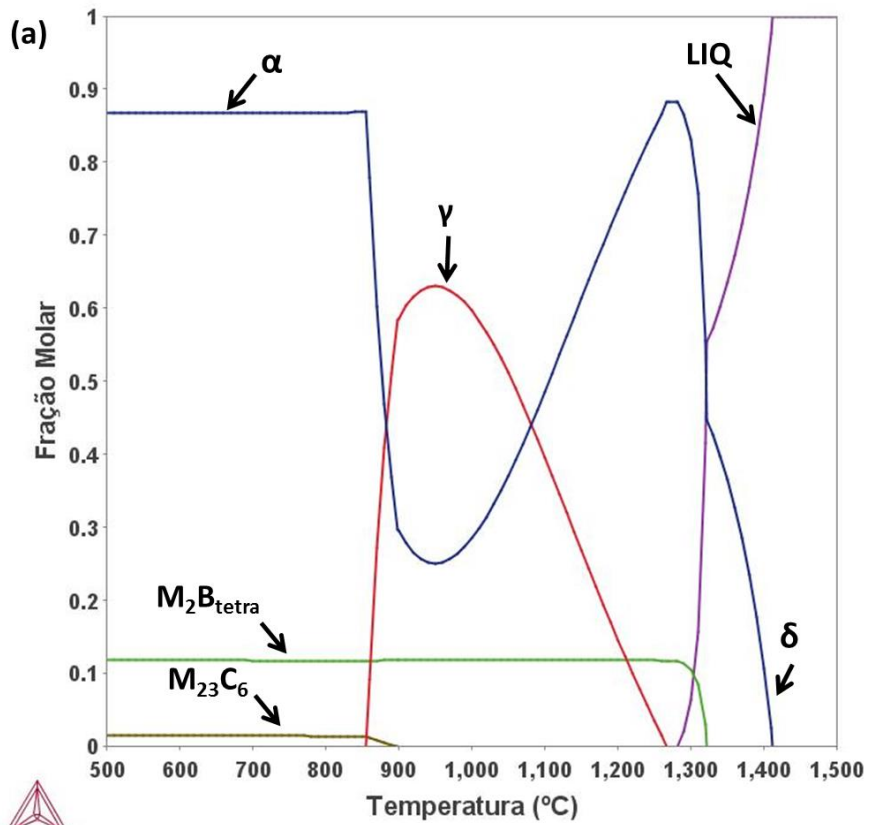
Após a discussão construída na primeira parte da simulação em relação ao tipo de boreto M_2B presente na liga FM-2B, retornou-se para a simulação computacional com duas novas informações: a identificação da estrutura cristalina do boreto M_2B como tetragonal e a indicação da presença da fase martensítica de baixo carbono na amostra FM-2B, assim como na liga FM-4B relatada na literatura [5]. Como a análise foi realizada apenas na liga FM-2B, adotou-se a hipótese de que a estrutura cristalina dos boretos presentes nas ligas FM-1B e FM-4B também seja tetragonal. De posse dos novos resultados, retornou-se ao programa termodinâmico, deixando a fase M_2B ortorrômbica suspensa (“dormente”), mantendo apenas a fase M_2B tetragonal para as três ligas estudadas.

A Figura 5.10 (a) exhibe o diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga FM-1B. O caminho de solidificação apresentou inicialmente a formação da fase ferrita, seguida pelo boreto M_2B tetragonal. Após o final da solidificação, inicia-se a transformação de uma fração de ferrita em austenita no estado sólido, com pico na temperatura de 950°C . Após a fase austenita atingir a sua fração máxima, ocorre a transformação de retorno para a fase ferrítica, que forma a matriz da liga FM-1B. Abaixo de 900°C , tem início a precipitação do carboneto de cromo ($M_{23}C_6$). Esta transição em alta temperatura como vista na seção 3.1.3, ocorre devido à presença de carbono e, intensifica-se com a adição do boro, que captura o cromo. Com isso, a concentração disponível na matriz diminui, ampliando o campo austenítico em altas temperaturas.

O diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga FM-2B está apresentado na Figura 5.10 (b). Nota-se que o início da solidificação é similar ao da liga FM-1B, com a formação de ferrita primária e posterior formação do boreto M_2B tetragonal. No entanto, a primeira diferença está indicada no final da solidificação, com a formação de uma pequena fração de austenita, que vai crescendo no estado sólido a partir da fase ferrítica. Abaixo de 1.085°C há a presença de duas fases, uma matriz austenítica com a presença dos boretos M_2B . Este patamar austenítico perdura por uma faixa de mais de

200°C, pois a adição mais elevada de boro, tornou o campo austenítico estável. Na sequência, abaixo de 850°C, há o restabelecimento da fase ferrítica e a formação da fase $M_{23}C_6$ (carboneto de cromo), similar ao que acontece com a liga FM-1B. A presença do patamar austenítico estável em alta temperatura permite a formação de martensita durante o resfriamento da liga, mesmo com taxas de resfriamento relativamente baixas, devido a elevada quantidade de elementos de liga que aumentam a temperabilidade da liga.

A análise da liga FM-4B está indicada na Figura 5.10 (c). Pode-se observar que a evolução microestrutural apresenta uma sequência diferente em relação a liga FM-1B, por conta de um teor mais elevado de boro (3,5%p.). Assim, a liga apresenta uma formação primária do M_2B tetragonal, que provoca um empobrecimento de Cr no líquido. Em seguida ocorre a formação de ferrita- δ , que na sequência é consumida para formação da austenita. Esta por sua vez, tem sua formação provinda do consumo da ferrita e do líquido no final da solidificação. As duas fases presentes após a solidificação são a austenita e o M_2B . Assim como na liga FM-2B, houve a formação do patamar austenítico, mas com uma faixa de permanência maior, com mais 400°C. Nota-se, que o efeito do boro na extensão do campo austenítico torna-se cada vez mais intenso, com a elevação de sua adição. O mecanismo que favorece essa formação do patamar é o consumo de cromo, que fica escasso no líquido e favorece o predomínio da fase austenítica. Assim, é possível a formação da martensita de baixo carbono, com estrutura CCC. Abaixo de 900°C tem-se a precipitação do M_7C_3 , ao invés do $M_{23}C_6$. Como há menos Cr disponível na matriz, a fase que apresenta uma concentração menor desse elemento pode ser favorecida, como foi o caso do M_7C_3 .



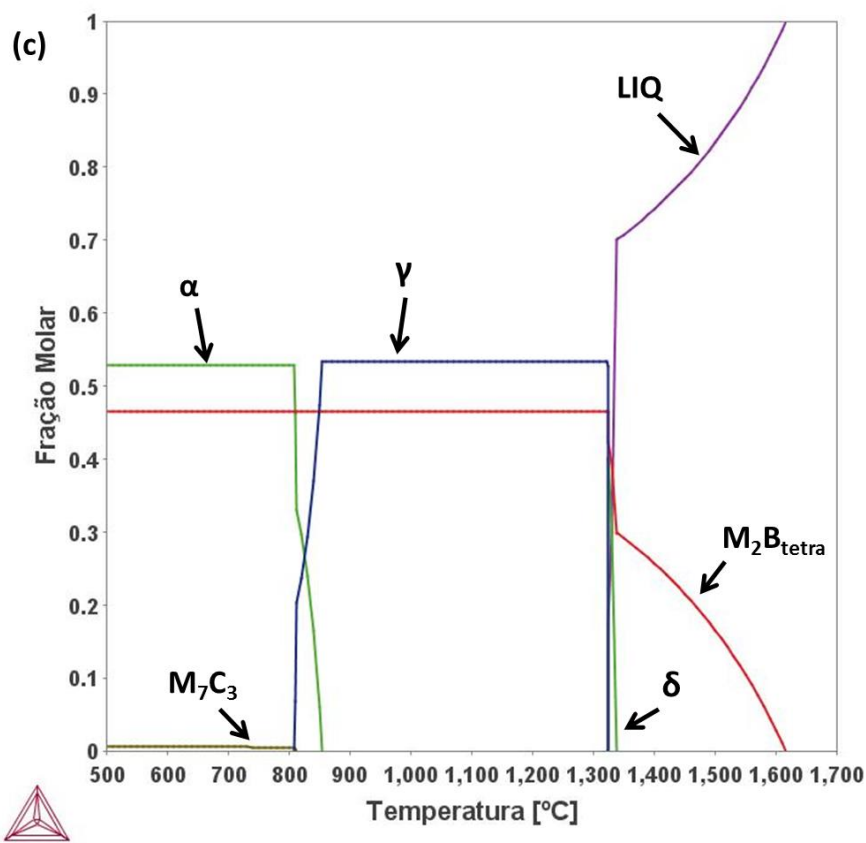


Figura 5.10 – Diagramas de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura com o M_2B tetragonal: (a) FM-1B; (b) FM-2B e (c) FM-4B.

As temperaturas *solidus* e *liquidus* indicadas nos diagramas de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B (Figura 5.10), apresentaram uma distorção em relação as medidas obtidas por DSC (Tabela 5.1). Para visualização dessas discrepâncias, a Tabela 5.2 apresenta os valores obtidos tanto por DSC como pelos cálculos termodinâmicos (CT). A divergência identificada pode ser reflexo da limitação da base de dados TCF_{Fe7} (traços de boro) já mencionada na seção de Materiais e Métodos. Uma hipótese levantada, é de que essa distorção possa estar relacionada com o efeito do boro no líquido. Como a limitação indicada é para traços, pode ser que se despreze a interação do boro no líquido com outros elementos, mas com a adição de teores mais elevados de boro, essa interação não é mais desprezível.

Tabela 5.2 – Comparativo entre as Temperaturas *solidus* e *liquidus* medidas via DSC e obtidas pelos cálculos termodinâmicos (CT).

| Liga/Método | <i>Tsolidus</i> (°C) | <i>Tliquidus</i> (°C) | Intervalo solidificação (°C) |
|------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|
| FM-1 (DSC) | 1225 | 1255 | 30 |
| FM-1 (CT) | 1283 | 1413 | 130 |
| FM-2 (DSC) | 1218 | 1248 | 30 |
| FM-2 (CT) | 1293 | 1367 | 74 |
| FM-4 (DSC) | 1202 | 1243 | 41 |
| FM-4 (CT) | 1323 | 1616 | 293 |

Por meio da microanálise via EDS constatou-se que a composição química dos boretos M_2B é mais rica no elemento ferro, que apresenta mais de 50%p. de Fe (lembrando que 9%p. é de B), assim como os cálculos termodinâmicos indicam.

Os efeitos da adição de boro e carbono foram indicados no diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura, com a expansão do campo austenítico com adições crescentes de boro. A formação dos patamares austeníticos nas ligas FM-2B e FM-4B, podem promover a formação de fase martensítica de baixo carbono na microestrutura destas ligas. Pode-se afirmar, que assim como ocorreu com a liga SDM-3B, as ligas FM também seguiram o caminho de equilíbrio de fases, como indica o modelo de solidificação de aços no spray [7]. Contudo, fica a dúvida se o boreto do tipo M_2B ortorrômbico é uma fase metaestável (em relação ao tetragonal), que devido a possíveis desvios nos dados termodinâmicos presentes no banco de dados, a tornou-se uma fase mais estável que a tetragonal. O problema também pode estar atrelado com os dados termodinâmicos da fase M_2B tetragonal, que podem deixar a fase metaestável em relação a ortorrômbica. Outra explicação possível é de que a formação da estrutura tetragonal poderia ocorrer preferencialmente na conformação por spray, mas em algum outro tipo de processamento a fase formada poderia ser a ortorrômbica. Estudos mais avançados sobre as equações que descrevem a estabilidade dessas e sobre a real limitação da base de dados utilizada em relação a elevados teores de boro devem ser realizados. Porém, estes estudos estão fora do escopo deste trabalho. Cabe ressaltar que apesar da boa

correspondência da evolução de fases descrita pelas simulações termodinâmicas com os resultados experimentais, as temperaturas *solidus* e *liquidus* das ligas apresentaram um desvio em relação às medidas experimentais, conforme já discutido.

5.3 Design – Aço inoxidável duplex modificado com boro conformado por spray

5.3.1 Simulação termodinâmica para design de liga

Os resultados obtidos nas quatro etapas da simulação termodinâmica computacional são apresentados a seguir.

5.3.1.1 Efeito do boreto M_2B na previsão microestrutural (1ª Etapa)

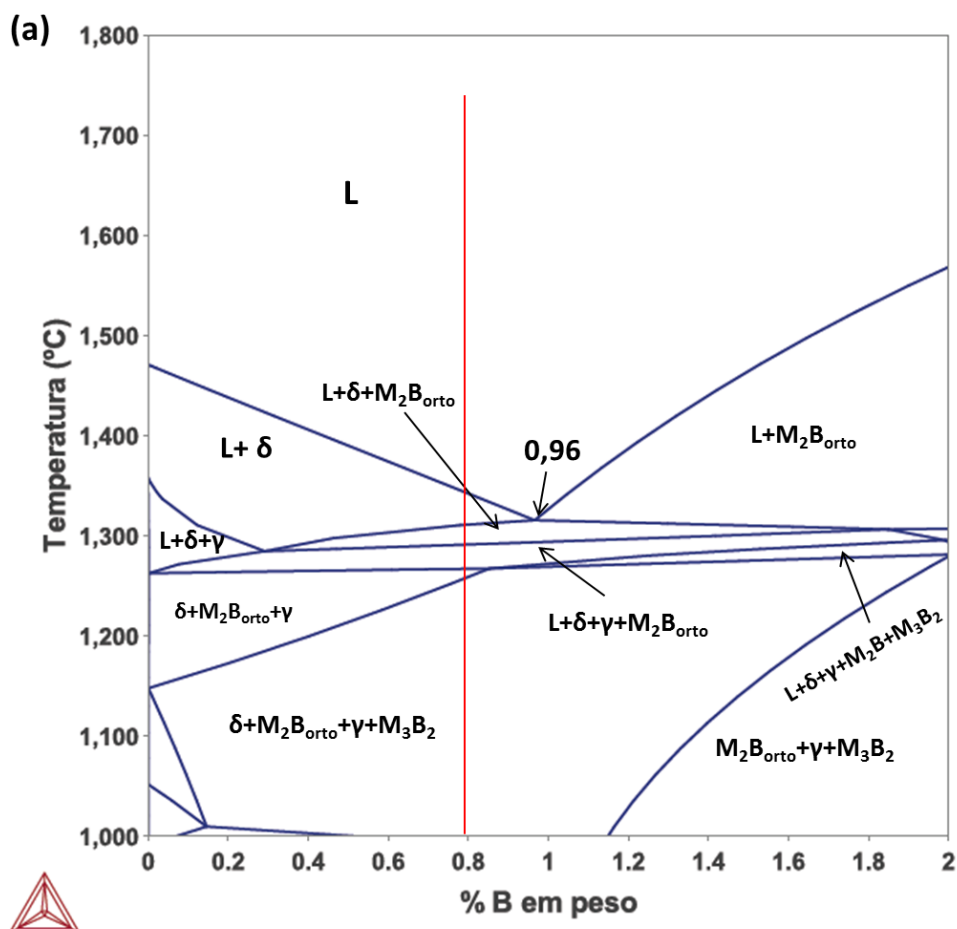
Como visto pelo estudo de caso 2, os aços inoxidáveis modificados com boro podem apresentar dois tipos de boretos M_2B (ortorrômbico ou tetragonal). Uma das consequências vistas pela escolha de um ou outro durante a simulação termodinâmica é a variação do ponto eutético da liga. Por isso, é importante saber qual é o tipo de boreto formado na liga de interesse. Mas, devido à ausência dessa informação na literatura para os AID modificados com boro, foi necessário realizar uma análise destas duas situações na simulação. A Figura 5.11 (a) e (b) apresenta os cálculos das isopletas do AISD 2507 modificado com (0% a 5%p. de boro), com M_2B ortorrômbico e tetragonal, respectivamente.

Nota-se, pela análise das curvas que o ponto eutético para o M_2B ortorrômbico foi de 0,96%p. de B, enquanto o do M_2B tetragonal ficou em 1,15%p. de B. Com isso, tem-se a incerteza teórica na faixa de 0,96-1,15%p. de B, pois não há informação sobre a estrutura cristalina do boreto. Então, por precaução adotou-se as seguintes definições a partir dos resultados das isopletas:

- i. Composições hipoeutéticas: $0 < \%B < 0,96$

- ii. Composições hipereutéticas: $1,15 < \%B < 5,0$ (limite definido para o presente trabalho).

Baseado nessas premissas estabelecidas, adotou-se o teor de 0,8%p. para satisfazer a primeira das metas de simulação, isto é, a liga ser hipoeutética. Vale ressaltar que para os estudos iniciais, partiu-se da composição do AISD 2507, logo, com algumas variações em sua composição, o ponto eutético pode ser alterado, o que reforça a escolha com 0,8%p. de B (para garantir a manutenção de uma liga hipoeutética). Após essa definição, verificou-se nos diagramas isopletas o caminho de solidificação para a composição selecionada, indicada pela reta vermelha. Para ambos os casos se obteve a mesma sequência: formação de ferrita- δ como fase primária, seguida pelo M_2B (ortorrômbico ou tetragonal) e, por fim, da austenita. Nesse caso, há a presença das três fases desejadas na microestrutura final da liga modificada.



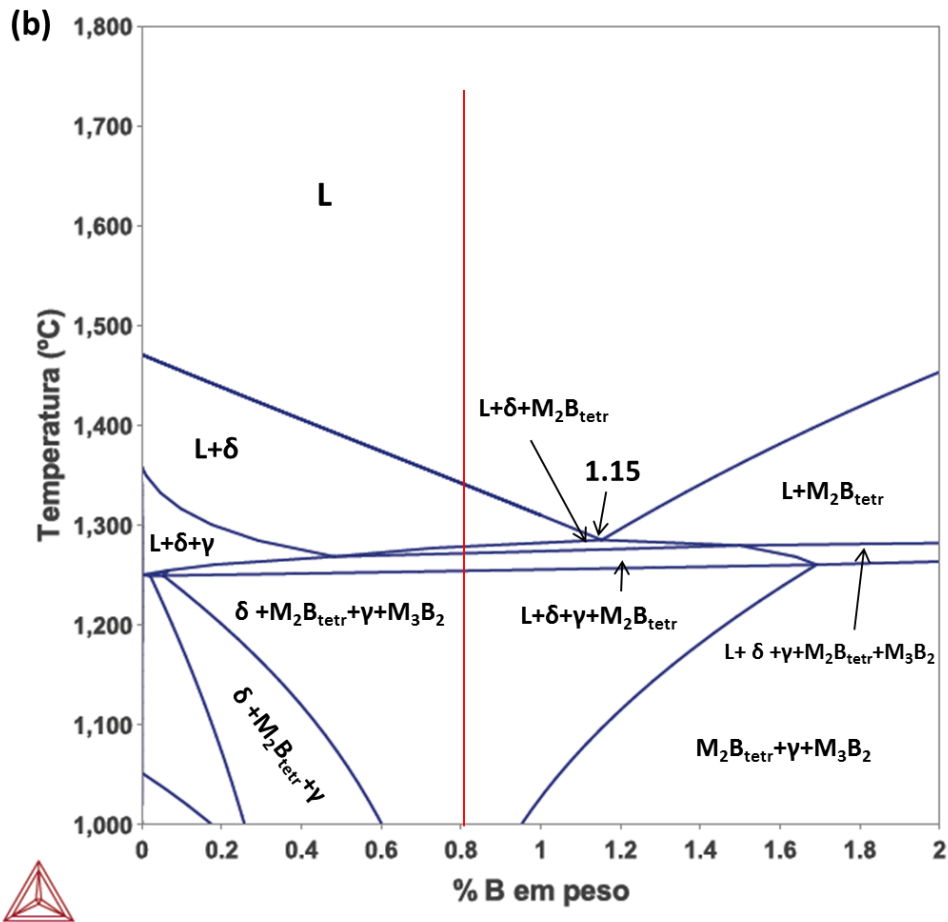


Figura 5.11 – Isopletas com composição química (%p.) base do AISD 2507 em função de Fe e B (0 a 2%p. de B). Foram mantidos constante os elementos Cr, Ni, Mo, C e N.: (a) M₂B ortorrômbico e (b) M₂B tetragonal.

Após a definição do teor de boro ter sido adotado, investigou-se de forma mais aprofundada a evolução das fases por meio dos cálculos dos diagramas de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura. A Figura 5.12 (a) e (b) exibe o comportamento detalhado das ligas com M₂B ortorrômbico e tetragonal, respectivamente.

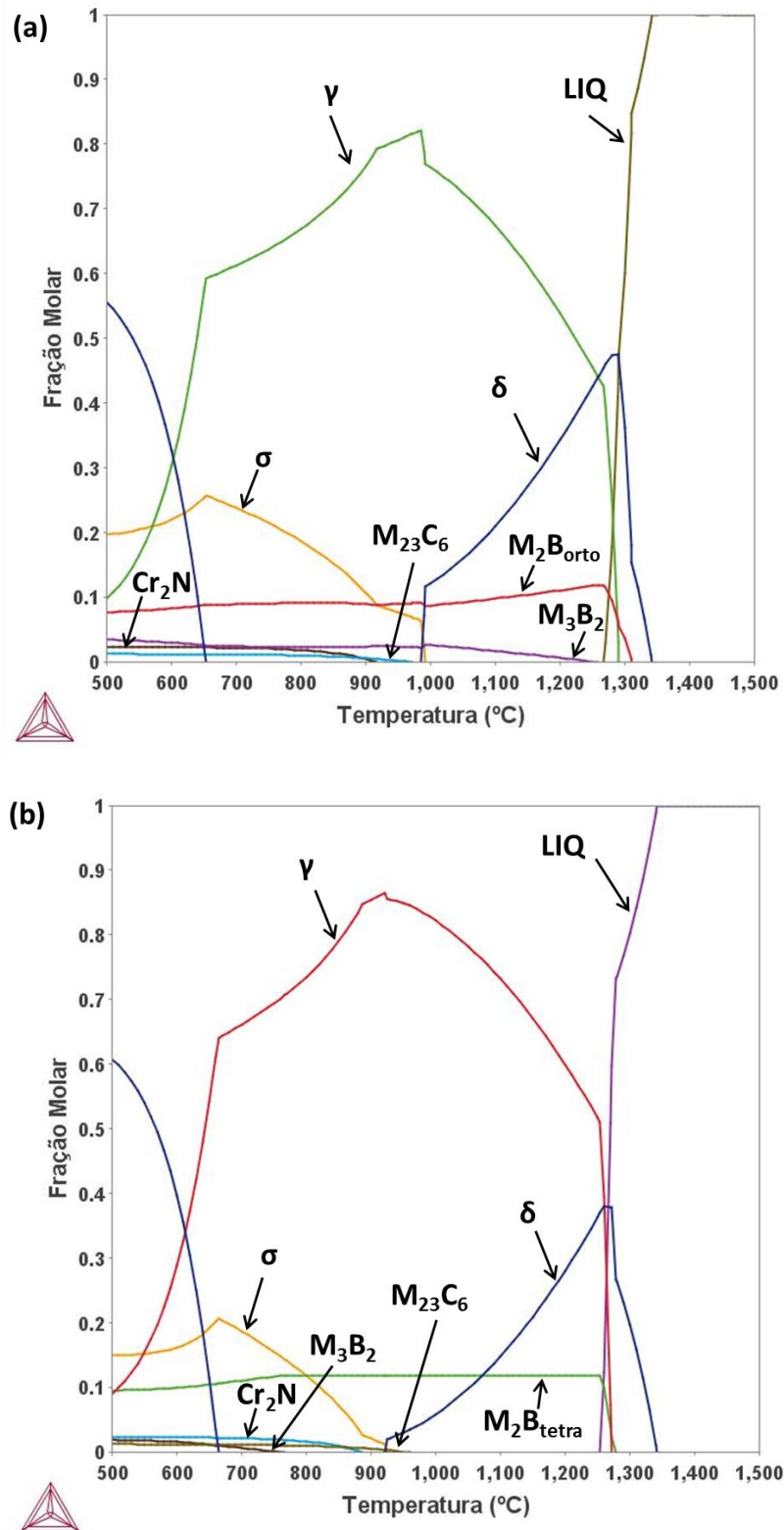


Figura 5.12 – Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura com a liga com 0,8%p. de B: (a) M_2B ortorrômbico e (b) M_2B tetragonal.

A Tabela 5.3 apresenta uma comparação entre os parâmetros analisados na Figura 5.12 (a) e (b). Nota-se que as temperaturas de $T_{solidus}$ e $T_{liquidus}$ são semelhantes, enquanto que a temperatura de formação do M_3B_2 inicia-se bem antes para o diagrama com M_2B ortorrômbico (diferença próxima a $500^\circ C$), assim como a fase sigma (diferença próxima a $70^\circ C$). Com base nesses dados apresentados, optou-se pelo M_2B ortorrômbico para a sequência da simulação computacional. Esta é a escolha mais conservadora, pois as fases indesejadas (M_3B_2 e sigma) seriam formadas em temperaturas mais elevadas nessa situação, ou seja, reduzido a faixa de temperaturas para tratamentos térmicos de solubilização. Desse modo, tem-se a expectativa de que com o cumprimento das metas estabelecidas utilizando o M_2B ortorrômbico, conseqüentemente o M_2B tetragonal também estaria em conformidade com as condições estabelecidas.

Tabela 5.3 – Comparação entre os principais parâmetros para os diagramas de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura com M_2B ortorrômbico e tetragonal.

| | M_2B_{ort} | M_2B_{tetr} |
|------------------------------------|--------------|---------------|
| TI | 1342°C | 1342°C |
| Ts | 1267°C | 1254°C |
| M_3B_2 início | 1259°C | 766°C |
| $T\sigma$ início | 992,5°C | 924°C |

5.3.1.2 Efeito do Mo na formação do boreto M_3B_2 (2ª Etapa)

A Figura 5.13 apresenta o diagrama isopleta da liga inoxidável modificada com 0,8%p de B, em função do teor de molibdênio (0-10%p.). O caminho de solidificação indica que para teores de até 4,1%p. de Mo, a formação do boreto M_3B_2 ocorre no estado sólido, assim como desejado. Mas, para teores acima de 4,1%p., esta fase começa a ser formada no final da solidificação. Desse modo, o limite máximo de molibdênio foi definido em 4%p.. Vale ressaltar, que como a composição utilizada para esse cálculo é geral (base do AISD 2507), é possível que alterações nos teores de Cr, Ni e Mo levem a formação do M_3B_2 ainda a

partir do líquido, mesmo com teores menores e/ou iguais a 4%p. de Mo. Neste caso, deverá ser descartada a liga candidata.

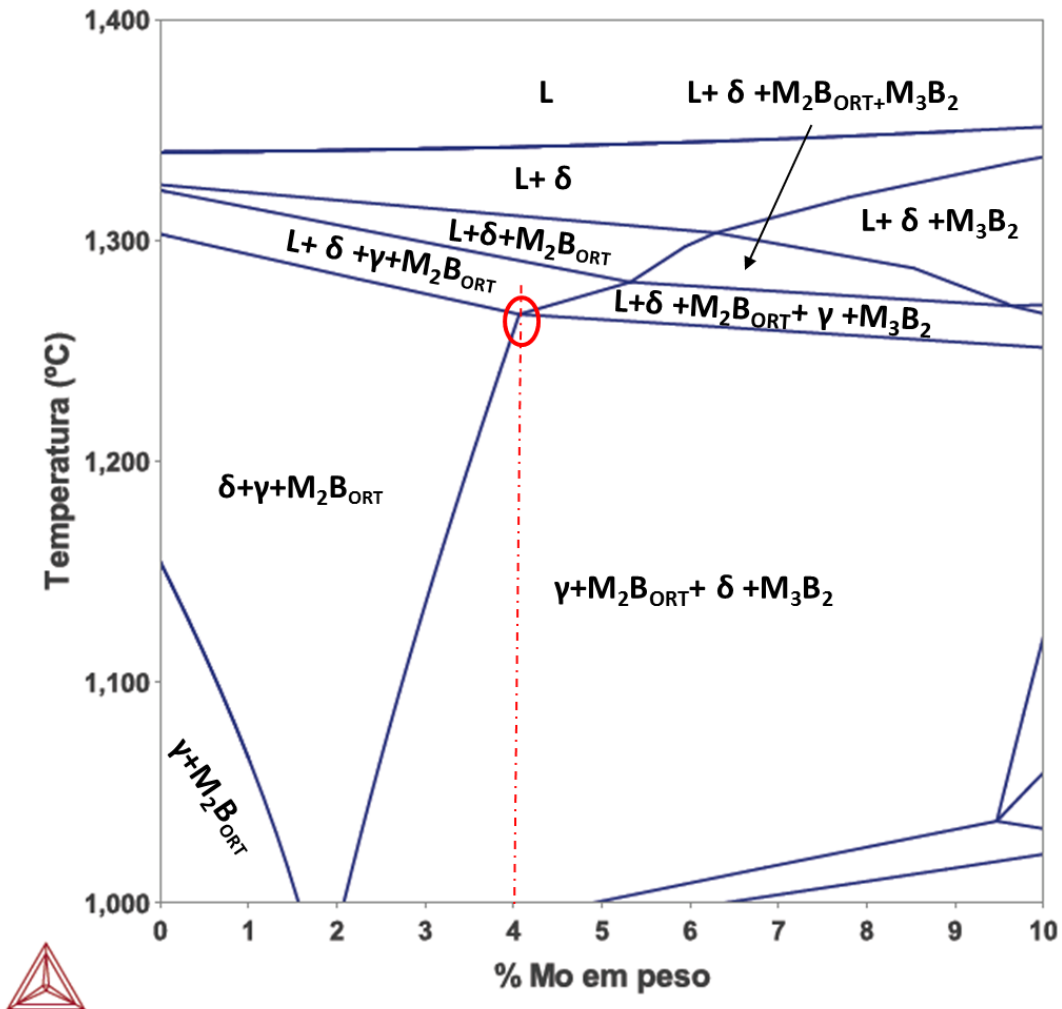


Figura 5.13 – Isopleta em função dos teores de Mo e Fe com a adição de 0,8%p. de B. Os elementos Cr, Ni, C, N e B foram mantidos constantes.

5.3.1.3 Efeito da composição química na temperatura de tratamento térmico de solubilização ($TT_{50/50}$) e início de formação da fase sigma (3ª Etapa)

A Figura 5.14 apresenta os teores definidos para os elementos químicos fixos, boro e carbono, e para os que foram variados, como nitrogênio, molibdênio, cromo e níquel.

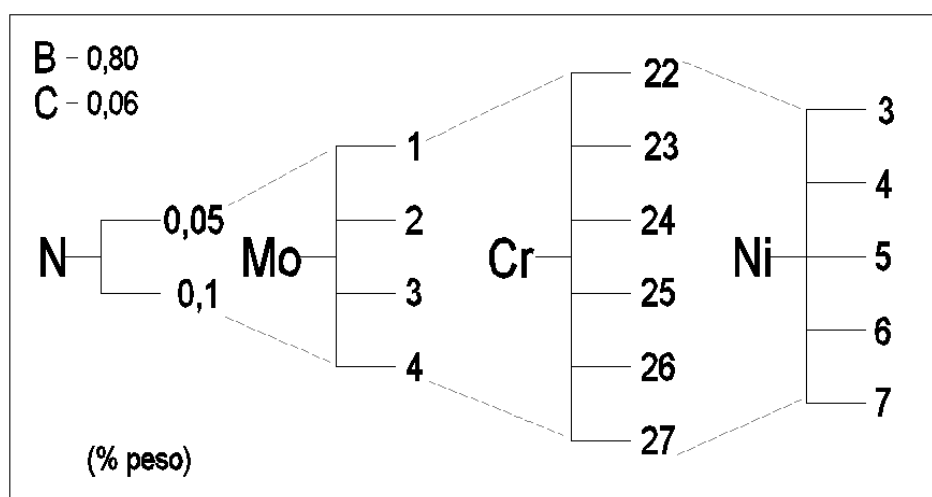


Figura 5.14 – Fluxograma com a indicação dos elementos químicos (%p.) estudados na 3ª etapa de simulação.

A combinação desses elementos selecionados gerou 240 combinações diferentes de ligas para estudo. Calculou-se os diagramas de estabilidade de fases no equilíbrio para investigar os comportamentos em relação a temperatura de tratamento térmico ($TT_{50/50}$), temperatura de início de formação da fase sigma ($T_{\sigma_{início}}$) e a formação do M_3B_2 . A Figura 5.15 exibe um exemplo desse diagrama, com 0,1%p. N, 3%p. Mo, 24%p. Cr e 5%p. Ni, 0,06%p. C e 0,8%p. B, com a indicação dos pontos analisados para a coleta de dados.

O primeiro ponto observado é se há um cruzamento das curvas das fases ferrítica/austenítica em alta temperatura, com duas situações possíveis:

- Não ocorre o cruzamento, e assim, há perda da característica duplex;

- Ocorre cruzamento e o comportamento duplex tem potencial para ser restabelecido, então a composição é coletada para avaliação posterior. O ponto está destacado em vermelho na Figura 5.15.

Em seguida, coletou-se a temperatura de início de formação da fase sigma (σ), destacada na Figura 5.15 em azul. Além disso, observou-se se a formação do boreto M_3B_2 ocorria no estado sólido, indicado no diagrama o início de sua formação e o final do líquido. Os gráficos de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura (fração molar) foram utilizados para as coletas de dados. Vale ressaltar que, para essas ligas, os gráficos expressos em frações volumétricas também poderiam ser calculados, pois a diferença entre as medidas foram de cerca de 2 a 3°C.

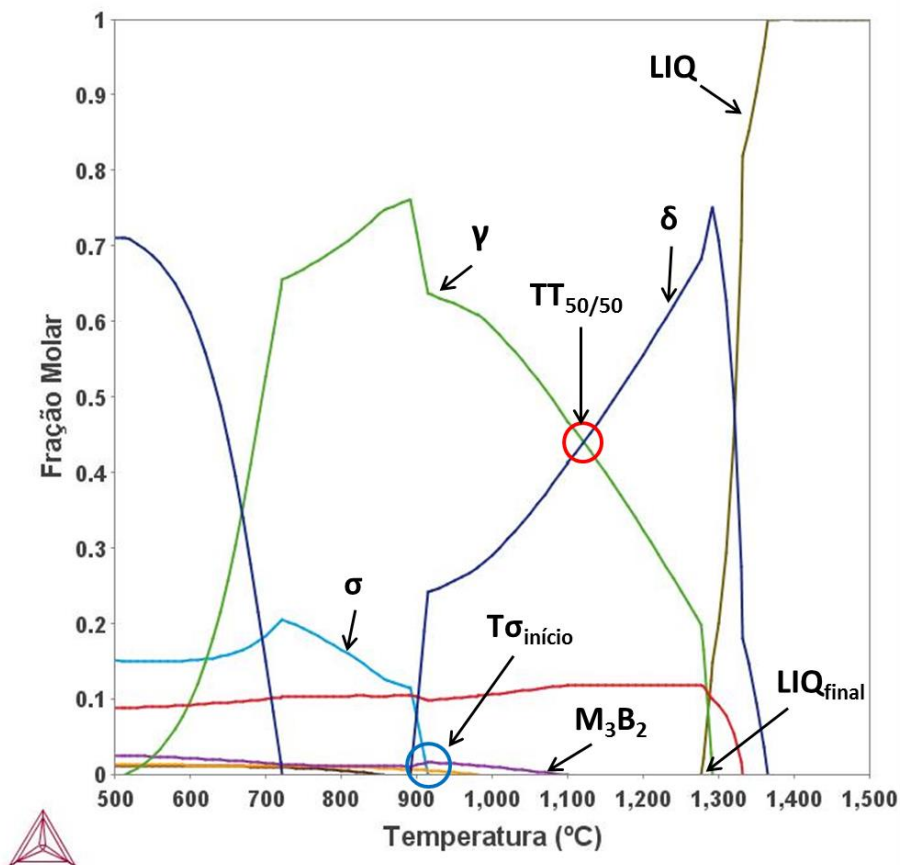


Figura 5.15 – Exemplo de um diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura com 0,1% N, 3% Mo, 24% Cr, 5% Ni, 0,06% C e 0,8%B (%p.). Em destaque os dados coletados para avaliação das ligas candidatas a etapa experimental.

Como foram calculados 240 diagramas de equilíbrio de fases, seria inviável e improdutivo apresentar todos nessa seção do trabalho. Então, estruturou-se os resultados das simulações em 16 gráficos, divididos em dois grupos principais, para 0,05%p. de N (8 gráficos) e 0,1%p. de N (8 gráficos). Em seguida, ocorreu uma divisão dentro de cada grupo em função do teor de Mo (1-4%p.). Para cada teor de Mo foram dispostos dois gráficos, sendo um para análise do $TT_{50/50}$ e outro para verificação da temperatura de início da formação da fase sigma. As curvas dos gráficos indicavam os diferentes teores de cromo (22-27%p.), enquanto os eixos das coordenadas forneciam os dados de temperatura e o das abscissas o teor de níquel. As Figuras 16 a 23 apresentam os resultados das simulações termodinâmicas com a indicação nos gráficos do intervalo de temperatura desejado para cada meta estabelecida, isto é, $TT_{50/50}$ entre 1000°C e 1100°C e temperatura de início de formação de fase sigma inferior a 900°C (no resfriamento). Assim, por meio de análise visual pode-se verificar quais ligas atendem as metas de simulação dessa etapa.

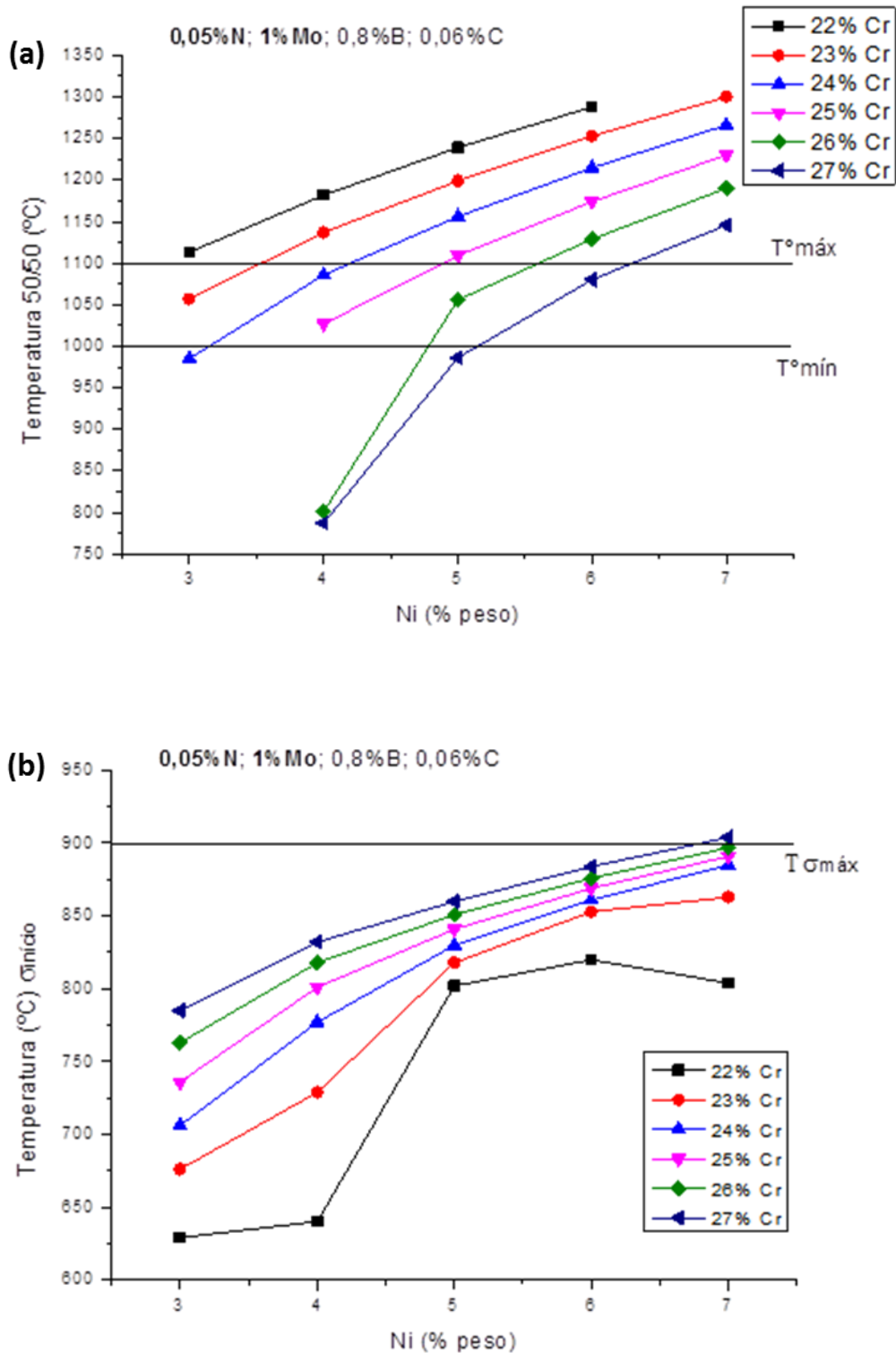


Figura 5.16 – Composição 0,05% N; 1% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma.

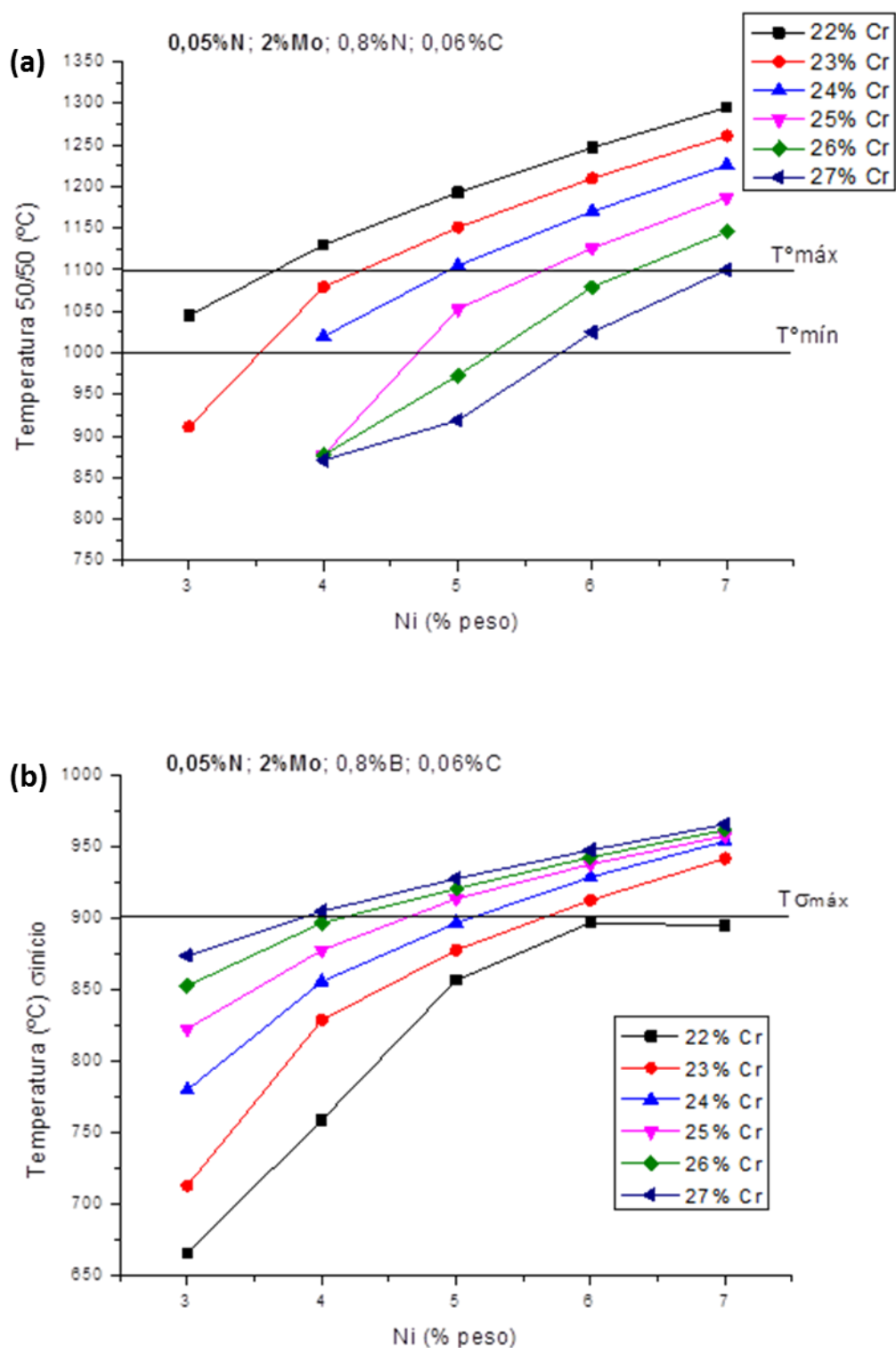


Figura 5.17 – Composição 0,05% N; 2% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma.

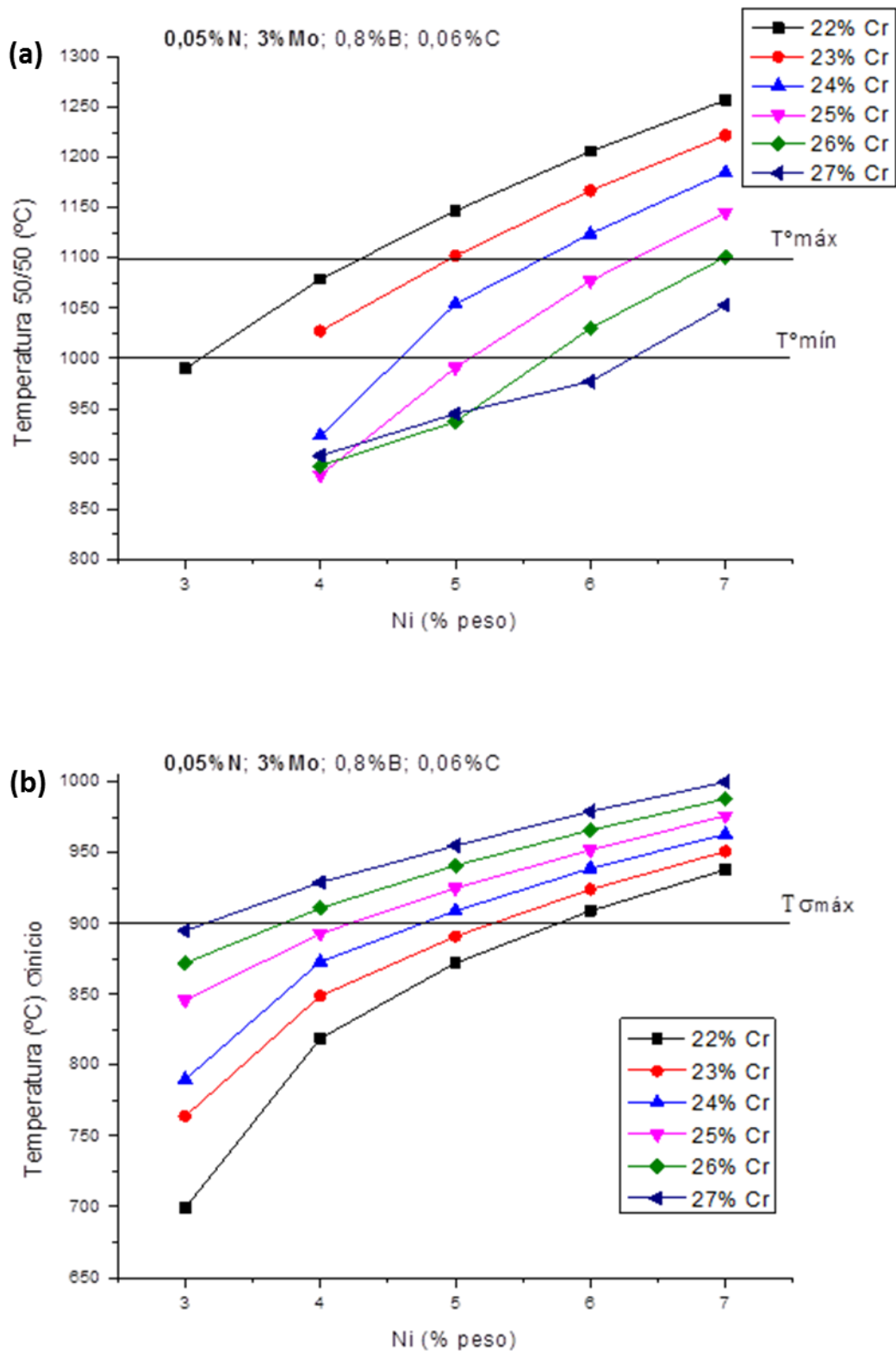


Figura 5.18 – Composição 0,05% N; 3% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) TT_{50/50} e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma.

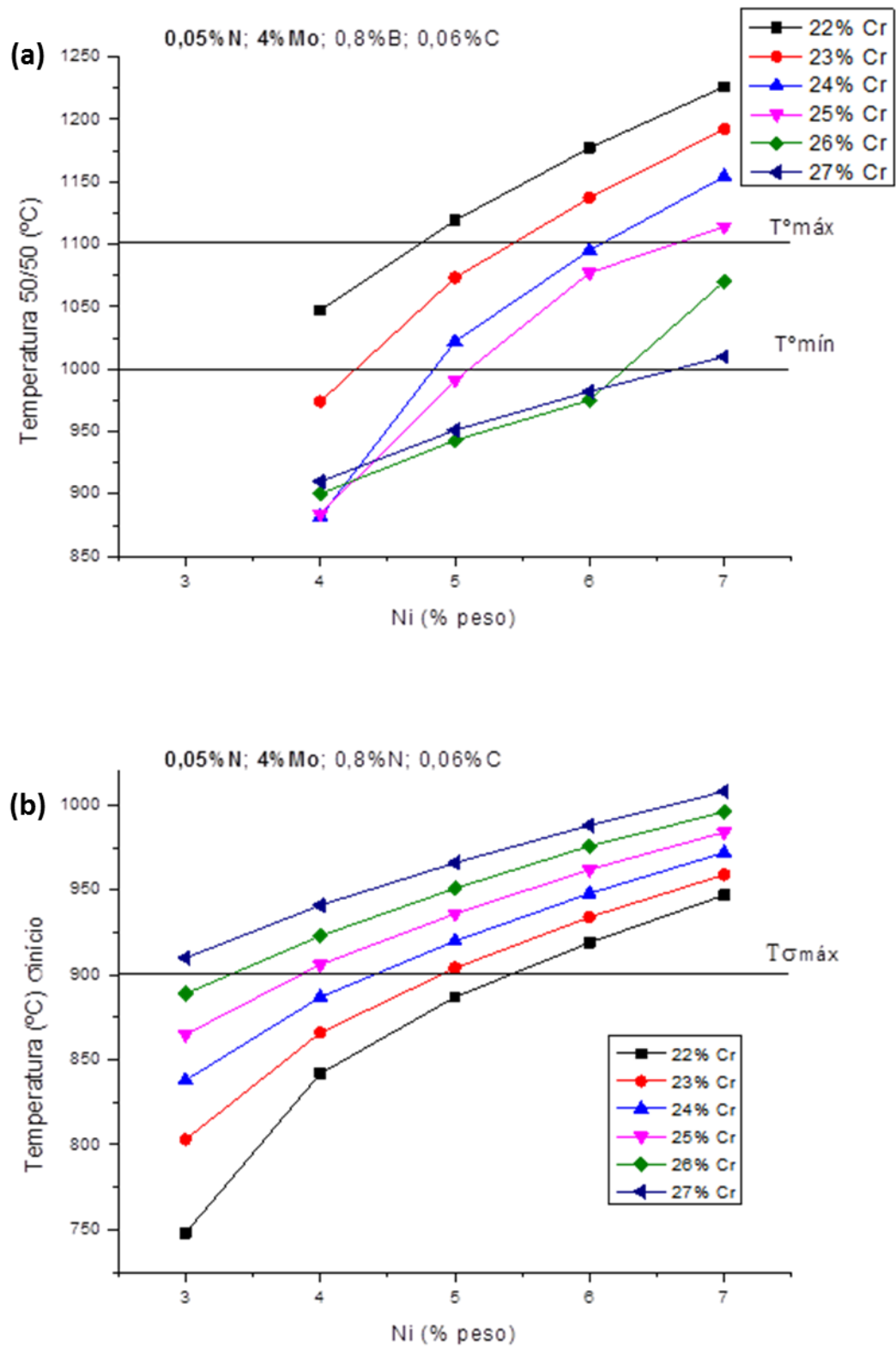


Figura 5.19 – Composição 0,05% N; 4% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma.

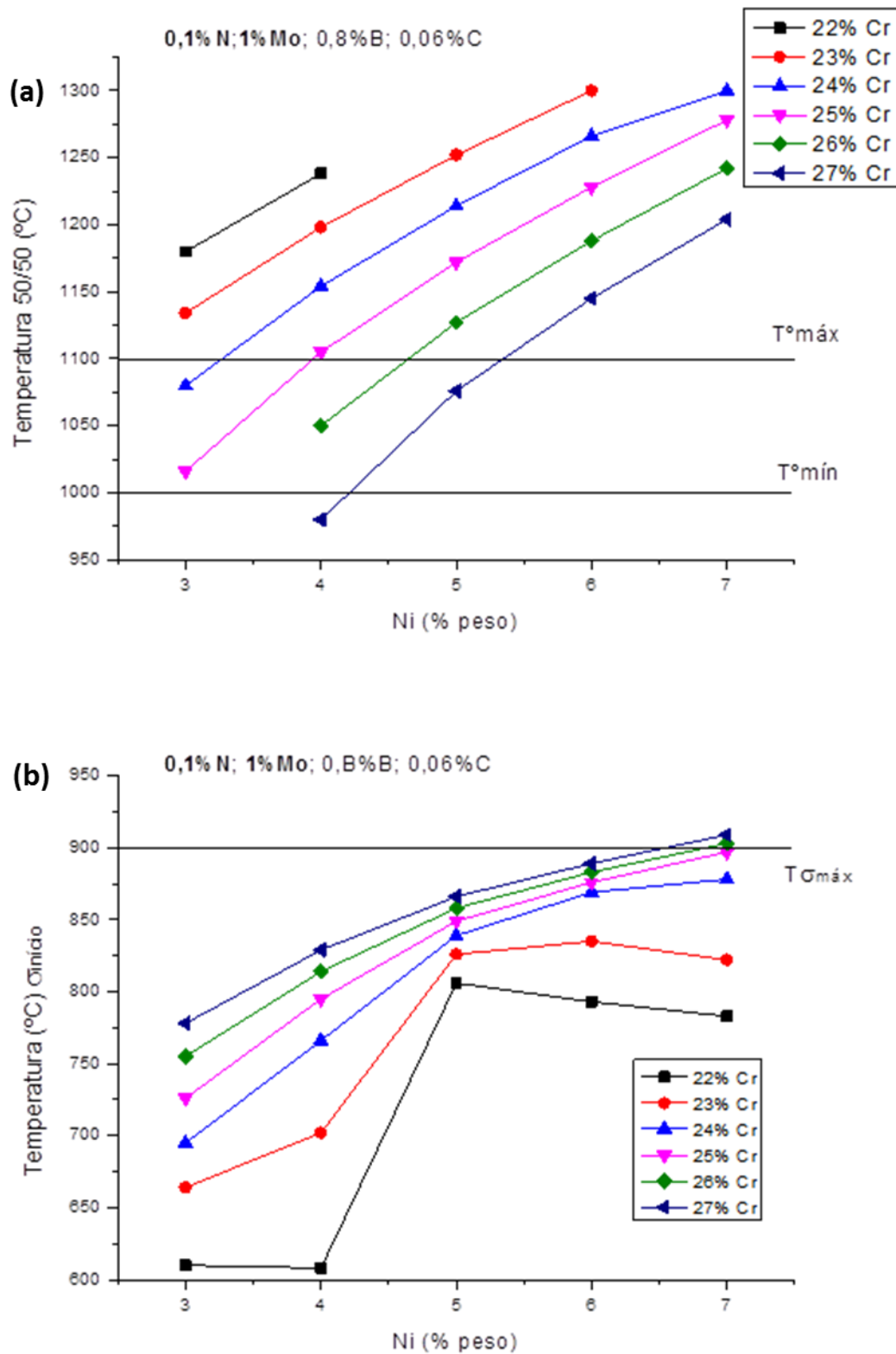


Figura 5.20 – Composição 0,1% N; 1% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) TT_{50/50} e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma.

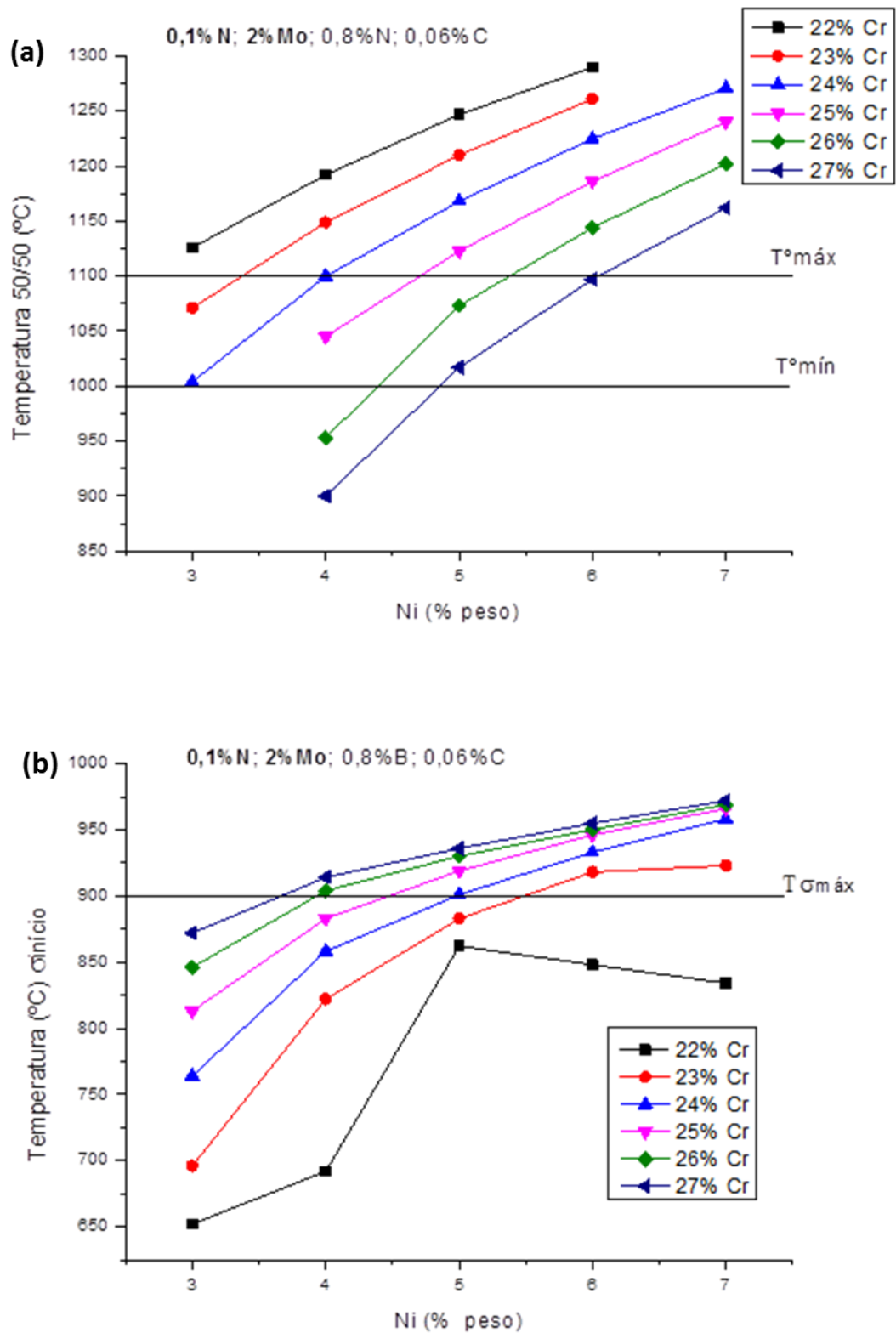


Figura 5.21 – Composição 0,1% N; 2% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma.

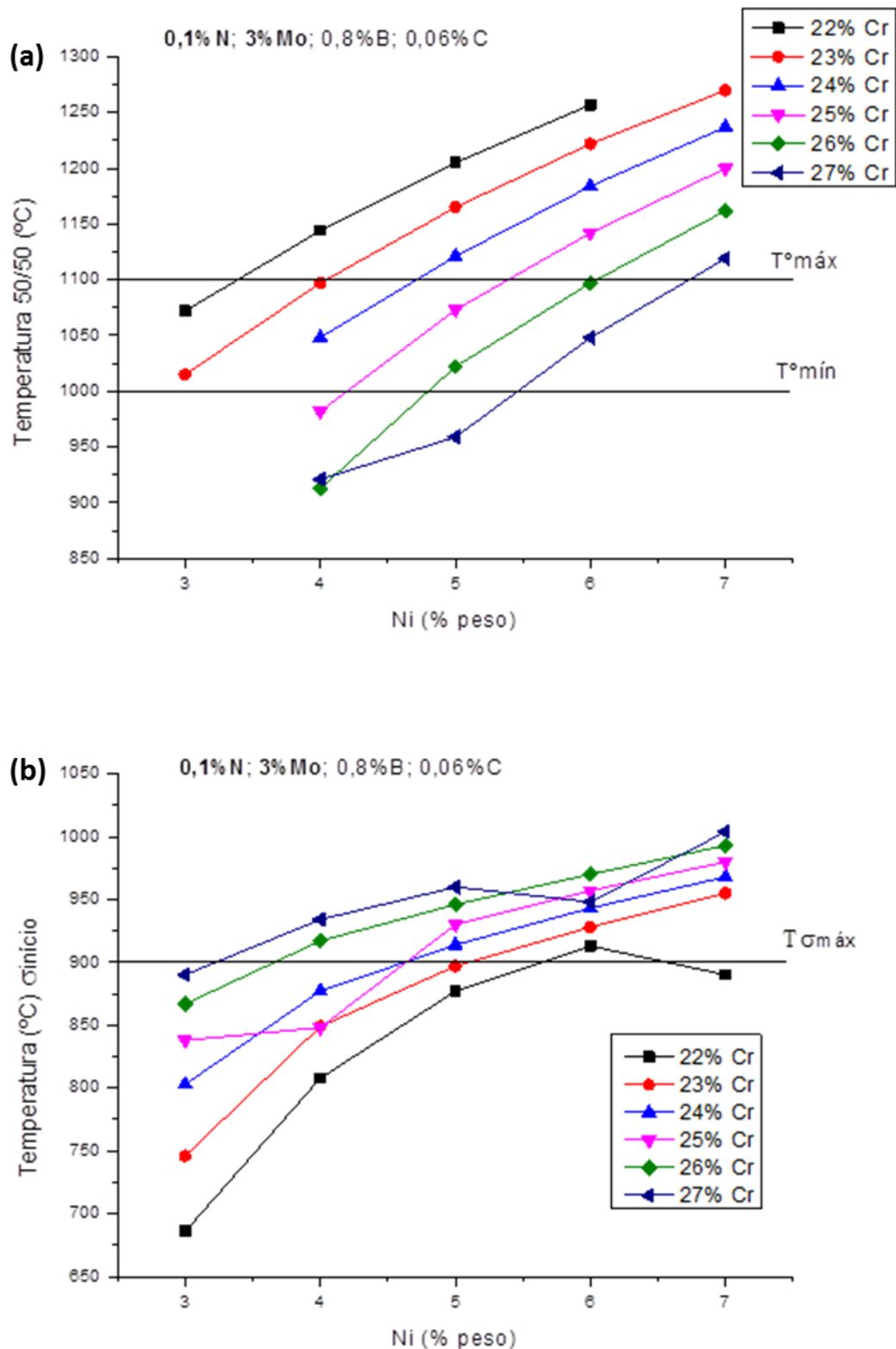


Figura 5.22 – Composição 0,1% N; 3% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) TT_{50/50} e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma.

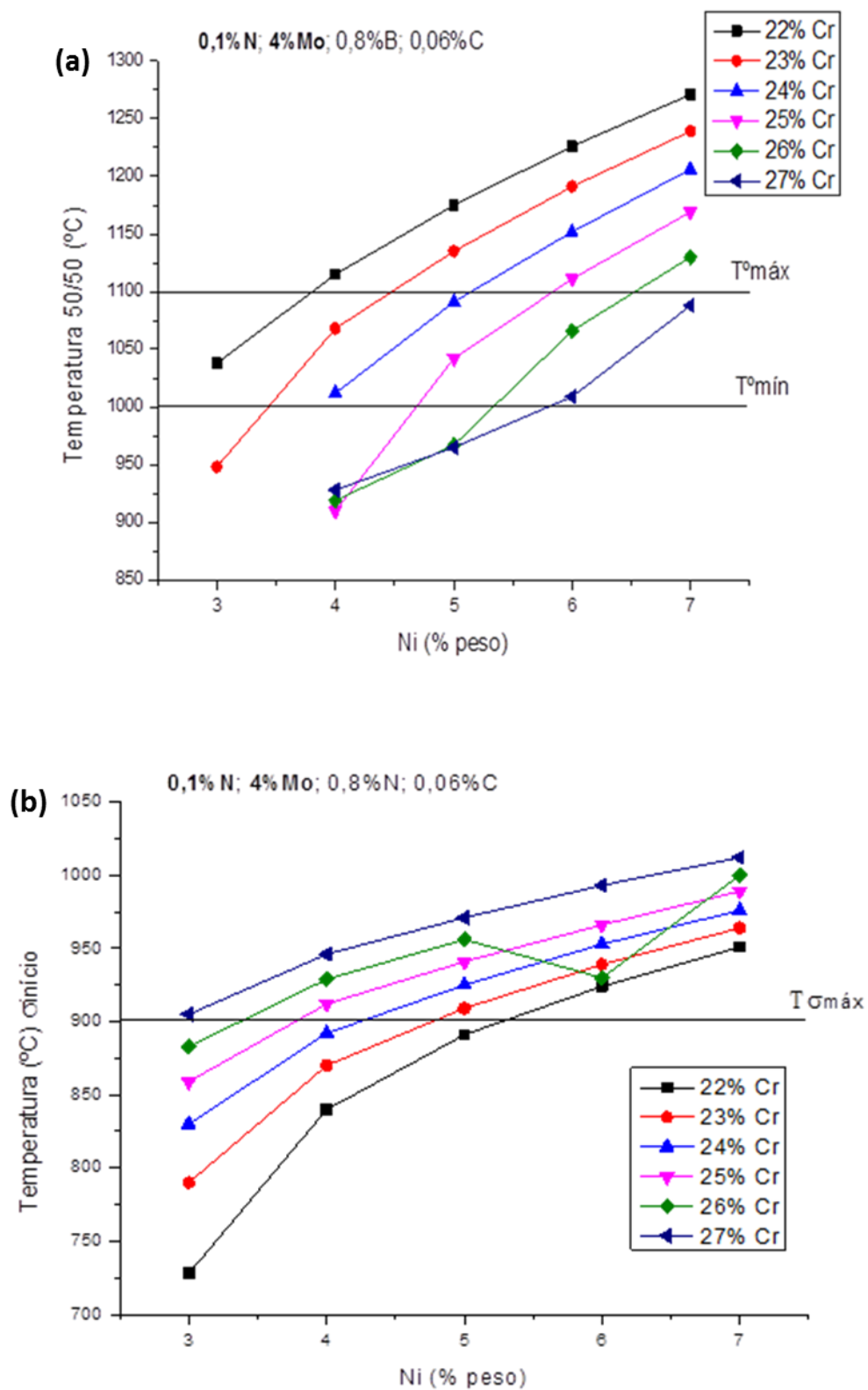


Figura 5.23 – Composição 0,1% N; 4% Mo; 0,8% B, 0,06% C em função de Cr e Ni para: (a) $TT_{50/50}$ e (b) Temperatura de início da precipitação da fase sigma.

A Tabela 5.4 exibe com detalhe os números de composições químicas que atenderam as metas de simulação para cada um dos 16 gráficos. Cada linha da tabela indica os resultados individuais dos gráficos (Figuras 16 a 23). Lembrando que cada gráfico possuía 30 composições possíveis (para cada teor de Mo). Nota-se, que para as ligas com 0,05% N e 1,0% Mo apenas 1/6 estavam em conformidade com a meta $TT_{50/50}$. Já 29/30 atenderam a meta da $T\sigma_{início}$. No geral, equilibraram-se o número de candidatos aprovados para os dois grupos com 0,05%p. N e 0,1%p. N. Vale ressaltar que esses gráficos poderiam ser utilizados para outros estudos, pois, o que mudaria de fato seriam as condições de contorno impostas. Logo, as faixas para os tratamentos térmicos podem ser diminuídas ou aumentadas, assim como a imposição para temperatura de início de precipitação de fase sigma.

Tabela 5.4 – Tabela com número de composições que atenderam cada meta de simulação para $TT_{50/50}$ e $T\sigma_{início}$. (a) 0,05%p. de N e (b) 0,1%p. de N.

| (a) | | Teor de N e Mo (C=0,06% e B=0,8%) | | Número de Composições | |
|--------------|-----|--------------------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| | | %N | %Mo | $TT_{50/50}$ | $T\sigma$ |
| 0,05 | 1,0 | 5 | 29 | | |
| | 2,0 | 7 | 16 | | |
| | 3,0 | 6 | 12 | | |
| | 4,0 | 7 | 9 | | |
| Total | | 25 | 66 | | |

| (b) | | Teor de N e Mo (C=0,06% e B=0,8%) | | Número de Composições | |
|--------------|-----|--------------------------------------|-----------|--------------------------|-----------|
| | | %N | %Mo | $TT_{50/50}$ | $T\sigma$ |
| 0,1 | 1,0 | 4 | 28 | | |
| | 2,0 | 7 | 14 | | |
| | 3,0 | 8 | 13 | | |
| | 4,0 | 8 | 9 | | |
| Total | | 27 | 64 | | |

A Figura 5.24 apresenta o resumo geral dos resultados individuais indicados na Tabela 5.4. Nota-se que o quesito $TT_{50/50}$ atuou como parâmetro de

corde, pois apenas 21,7% das composições atenderam esta meta, enquanto que para a $T_{\sigma_{início}}$ 54,2% das ligas estavam dentro do intervalo estipulado.

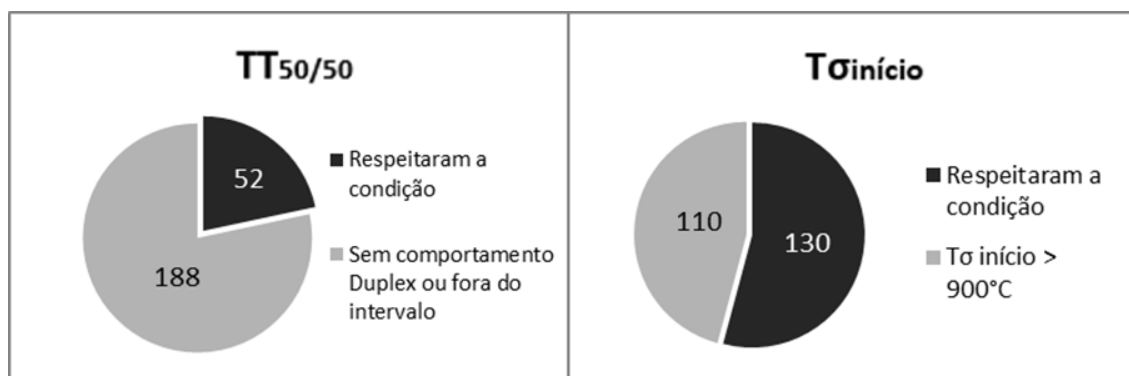


Figura 5.24 – Resumo geral de todas as composições que atenderam as metas de $TT_{50/50}$ entre o intervalo de 1000 a 1100°C e temperatura de início de sigma <900°C.

Após a observação dos resultados, foram descartadas previamente as 188 composições que não atenderam a condição de $TT_{50/50}$. Na sequência, foi avaliado quais das 52 ligas que respeitavam a meta de $T_{\sigma_{início}}$, para que então passassem a quarta e última etapa. O resultado da intersecção das duas metas forneceu 26 composições candidatas em potencial, que são apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Composição química (%p.) das ligas que cumpriram as duas metas de simulação divididas em dois grupos: (a) 0,05%p. N e (b) 0,1%p. N.

(a)

| 0,05% N - 0,08% B - 0,06% C | | |
|-----------------------------|-------------|-------------|
| Mo (% peso) | Cr (% peso) | Ni (% peso) |
| 1 | 23 | 3 |
| 1 | 24 | 4 |
| 1 | 25 | 4 |
| 1 | 26 | 5 |
| 1 | 27 | 6 |
| 2 | 22 | 3 |
| 2 | 23 | 4 |
| 2 | 24 | 4 |
| 3 | 22 | 4 |
| 3 | 23 | 4 |
| 4 | 22 | 4 |

(b)

| 0,1% N - 0,08% B - 0,06% C | | |
|----------------------------|-------------|-------------|
| Mo (% peso) | Cr (% peso) | Ni (% peso) |
| 1 | 24 | 3 |
| 1 | 25 | 3 |
| 1 | 26 | 4 |
| 1 | 27 | 5 |
| 2 | 23 | 3 |
| 2 | 24 | 3 |
| 2 | 24 | 4 |
| 2 | 25 | 4 |
| 3 | 22 | 3 |
| 3 | 23 | 3 |
| 3 | 23 | 4 |
| 3 | 24 | 4 |
| 4 | 22 | 3 |
| 4 | 23 | 4 |
| 4 | 24 | 4 |

Para finalizar, a segunda etapa deixou em aberto a possibilidade de que em algumas composições o M_3B_2 poderia ser formado ainda no líquido. Após a análise das 240 composições, apenas quatro apresentaram a formação do M_3B_2

proveniente do estado líquido, como mostra a Tabela 5.6. Este resultado indica uma eficiência de 98,3% na análise desenvolvida pela 2ª etapa. Vale ressaltar que nenhuma dessas composições precisou ser desclassificada por esse motivo, pois já não haviam atendido os demais quesitos. Nestas ligas notam-se vários fatores que contribuíram para a formação do M_3B_2 . O menor teor de Cr (22%p.) diminuiu o potencial para formação da ferrita e também do M_2B . Em contrapartida, adições maiores de níquel favoreceram a formação da austenita, que não possuiu uma solubilidade elevada para o Mo. Desse modo, o Mo permanece em maior concentração no líquido, assim como o boro que não reagiu com o Cr, acarretando na formação do M_3B_2 no final da solidificação.

Tabela 5.6 – Composições químicas (%p.) com formação de M_3B_2 provinda do líquido.

| N (%p.) | Mo (%p.) | Cr (% p.) | Ni (%p.) |
|---------|----------|-----------|----------|
| 0,05 | 4 | 22 | 7 |
| 0,1 | 4 | 22 | 6 |
| | 4 | 22 | 7 |
| | 4 | 23 | 7 |

5.3.1.4 Efeito do M_3B_2 no início da formação da fase sigma (4ª Etapa)

A última etapa proporcionou um refinamento na simulação das 26 ligas candidatas que prosseguiram. A fase M_3B_2 foi suspensa dos cálculos (modo dormente) e em seguida, calculou-se novamente os diagramas de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura, para a verificação do efeito provocado na formação da fase sigma e deslocamento da temperatura solubilização.

A Tabela 5.7 (a) e (b) exhibe as 20 composições química candidatas que passaram por essa etapa e teoricamente apresentam potencial para atender o objetivo proposto para essa dissertação. As composições químicas foram dispostas de modo que possam ser visualizados as faixas de temperaturas, pois as linhas indicam a temperatura de $TT_{50/50}$ e as colunas a $T\sigma_{início}$.

Tabela 5.7 – Composições químicas (%p.) que atenderam todas as metas estabelecidas de simulação: (a) 0,05%p. N e (b) 0,1%p. N.

| | | $T\sigma_{\text{início}} (^{\circ}\text{C})$ (0,05%N; 0,8%B; 0,06%C) | | | |
|-----------|---------------------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | < 750 | 750-800 | 800-850 | 850-900 |
| (a) | TT ($^{\circ}\text{C}$) | 1000-1025 | | | 2%Mo;24%Cr;4%Ni |
| | | 1025-1050 | | 2%Mo;22%Cr;3%Ni | 4%Mo;22%Cr;4%Ni |
| | | | | 1%Mo;25%Cr;4%Ni | |
| | | 1050-1075 | 1%Mo;23%Cr;3%Ni | | |
| | | | | 1%Mo;26%Cr;5%Ni | |
| 1075-1100 | | 1%;24%;4%Ni | | 2%Mo;23%Cr;4%Ni | |
| | | | | 1%Mo;27%Cr;6%Ni | |

| | | $T\sigma_{\text{início}} (^{\circ}\text{C})$ (0,1%N; 0,8%B; 0,06%C) | | | | |
|-----------|---------------------------|--|--------------------|---------|--------------------|------------------|
| | | < 750 | 750-800 | 800-850 | 850-900 | |
| (b) | TT ($^{\circ}\text{C}$) | 1000-1025 | 1% Mo; 25%Cr; 3%Ni | | 2% Mo; 24%Cr; 3%Ni | 4%Mo;22%Cr;3%Ni |
| | | 1025-1050 | | | | 2%Mo;25%Cr;4%Ni |
| | | 1050-1075 | | | 2%Mo;23%Cr;3%Ni | 3%Mo; 22%Cr;3%Ni |
| | | | | | 1%Mo;26%Cr;4%Ni | |
| 1075-1100 | 1%Mo; 24%Cr;3%Ni | | | | 2%Mo;24%Cr;4%Ni | |
| | | | | | 1%Mo;27%Cr;5%Ni | |

5.3.1.5 Seleção da liga para sequência experimental

As quatro etapas da simulação termodinâmica proporcionaram um estudo de 240 composições químicas distintas, que resultou em 20 ligas que atendem as quatro metas estabelecidas. Para a sequência experimental foi necessária a realização de uma tomada de decisão, baseada na Tabela 5.7 (a) e (b) que apresenta as composições aprovadas. A seleção foi baseada na liga que atendia as condições com 0,05%p. N e 0,1%p. N. O motivo da escolha é a garantir a manutenção do comportamento duplex, pois caso a liga selecionada perca nitrogênio durante o processo de fusão, ocorreria apenas um deslocamento da $TT_{50/50}$ para esquerda (diminuiria a temperatura). A Figura 5.25 apresenta o

resumo das condições, resultados e decisão da parte de simulação termodinâmica computacional.

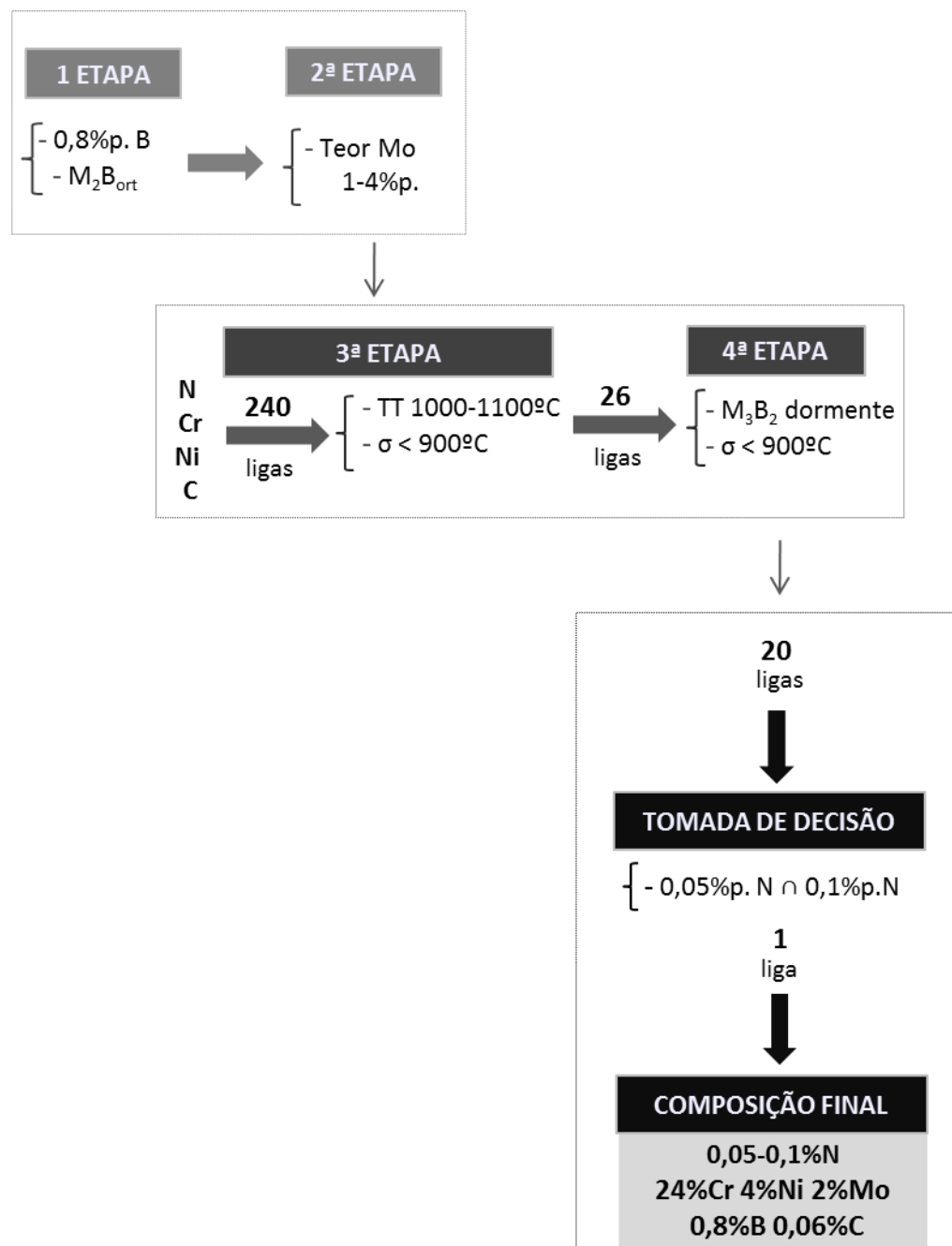
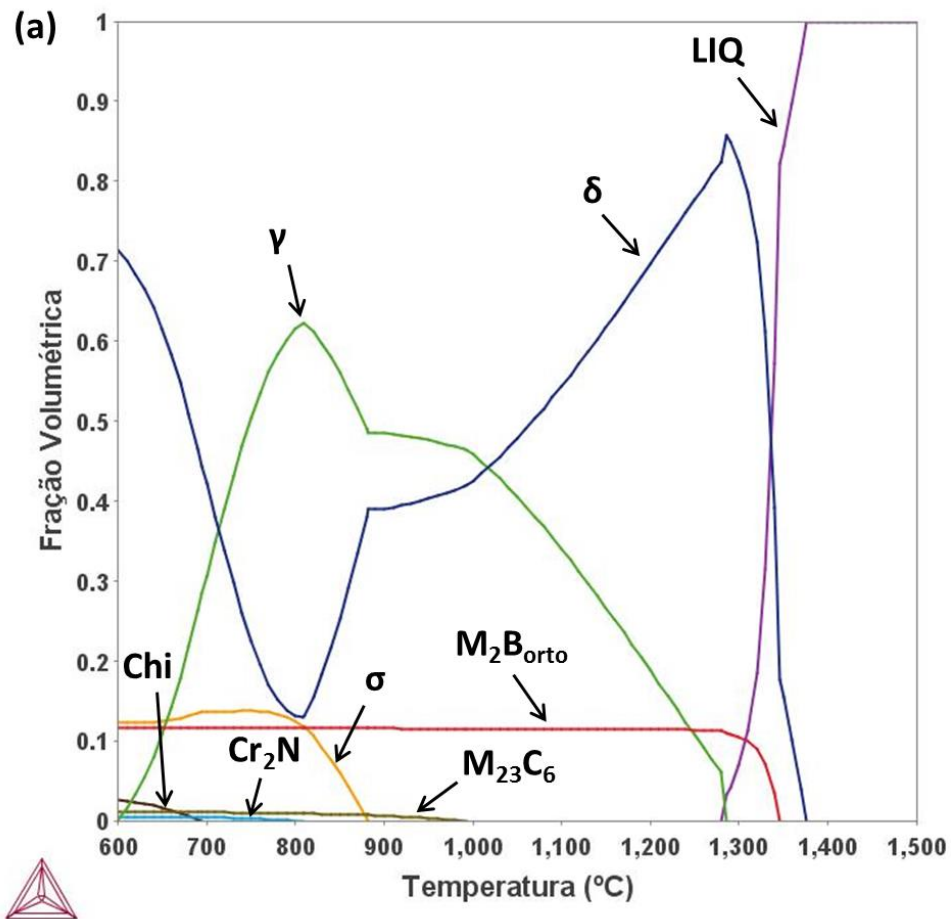


Figura 5.25 – Resumo geral com as etapas, condições, resultados e decisões desenvolvidas na simulação termodinâmica computacional.

A Figura 5.26 apresenta os diagramas de frações de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga selecionada para a sequência experimental,

com a composição química (%p.) de 24% Cr, 4% Ni, 2% Mo, 0,8% B, 0,06% e 0,05% / 0,1% N.



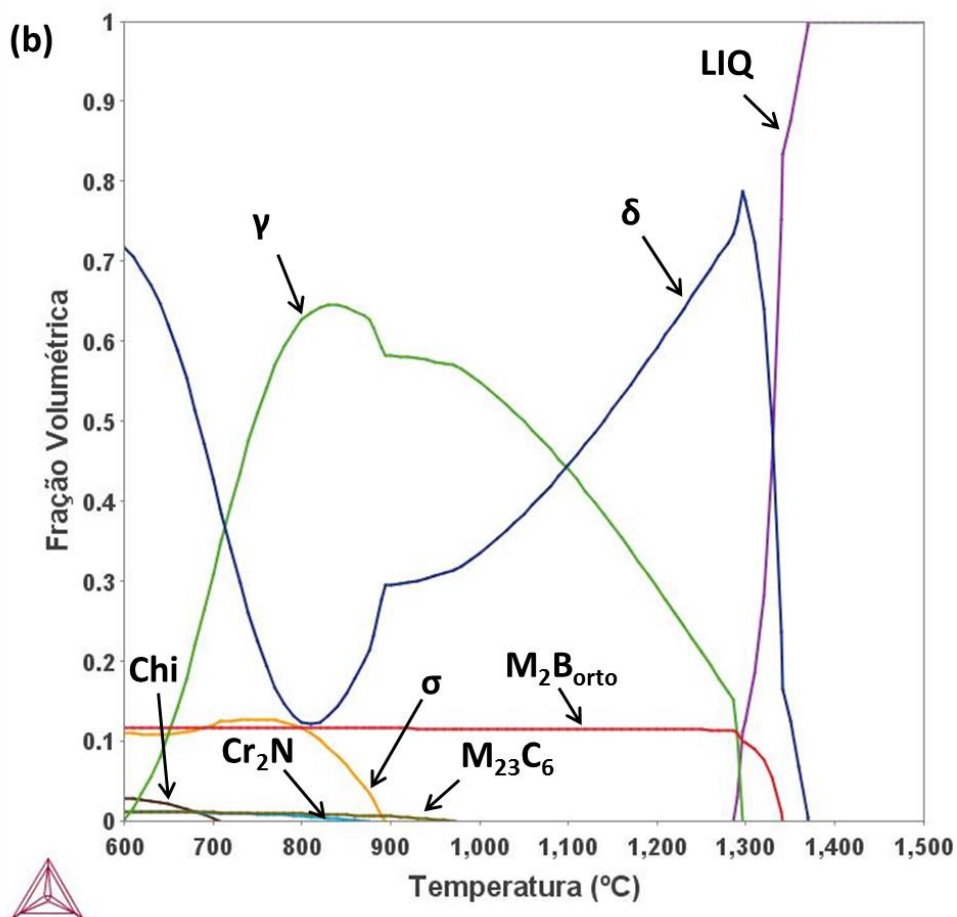


Figura 5.26 – Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga selecionada para sequência experimental com composição química (%p.) de 24% C, 4% Ni, 2% Mo, 0,8% B, 0,06% C: (a) 0,05% N e (b) 0,1% N.

5.3.2 Caracterização do depósito da liga AIDM-0,8B obtido por meio da conformação por spray

O depósito obtido por CS está apresentado na Figura 5.27 (a) e (b). O rendimento do processo (razão entre a massa da carga rí e massa do depósito) foi de 61%. O depósito apresentou formato circular, com diâmetro aproximado de 250 mm e diâmetro útil de 110 mm. A espessura na região central ficou em 17 mm. As amostras analisadas foram retiradas da região 5, indicada na Figura 5.27 (b).

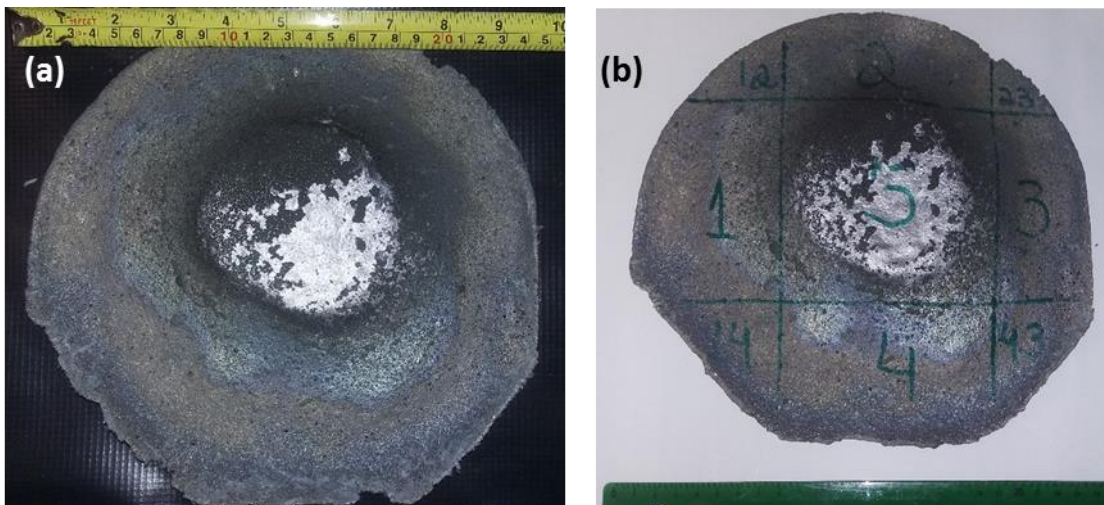


Figura 5.27 – Imagem do depósito da liga AIDM-0,8B obtido por conformação por spray.

5.3.3 Caracterização Microestrutural

5.3.3.1 Difração de raios-X

A Figura 5.28 apresenta o padrão de raios-X da amostra AIDM-0,8B conformada por spray.

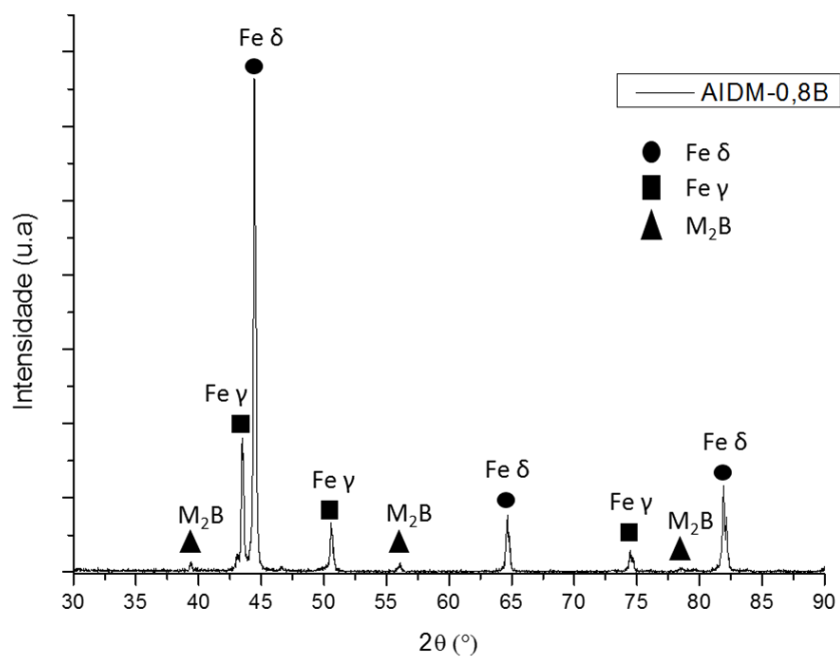


Figura 5.28 – Padrão de raios-X da liga AIDM-0,8B bruta de spray.

A liga AIDM-0,8B apresentou picos referentes as fases ferrita e austenita, o que indica a formação das duas fases na microestrutura bruta de spray. Os picos de ferrita apresentam-se com maior intensidade, se comparado com o SDM-3B produzido por Beraldo [1,2]. Os picos dos boretos M_2B , que indicam a formação do boreto ortorrômbico, ficaram com baixa intensidade, característica que se configurou nos aços inoxidáveis modificados com boro conformados por spray [1-8]. A Figura 5.29 exhibe os padrões de raios-X dos pós *overspray*, peneirados e separados em duas granulometrias, com diâmetro menor do que $45\ \mu\text{m}$ e outra na faixa de $106\text{-}108\ \mu\text{m}$.

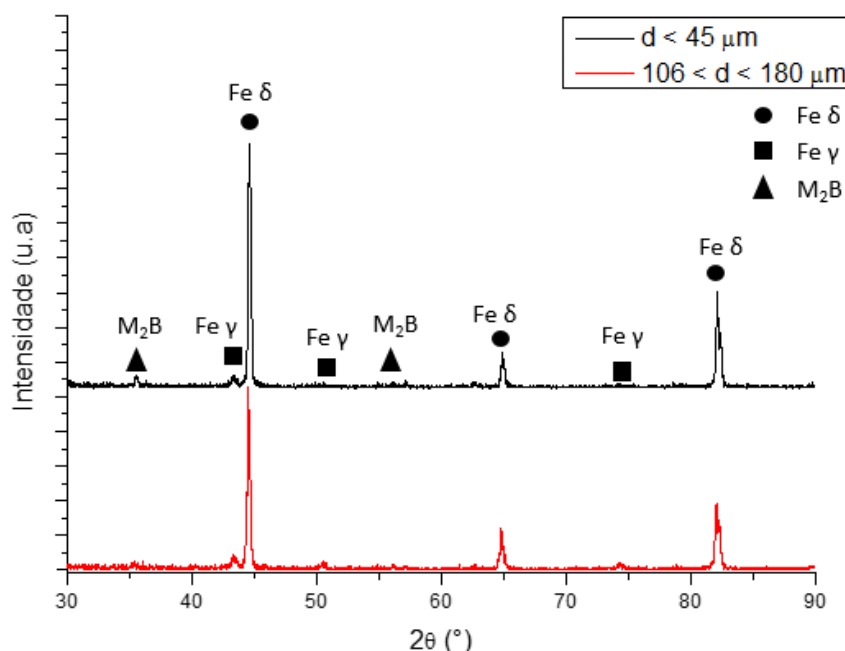


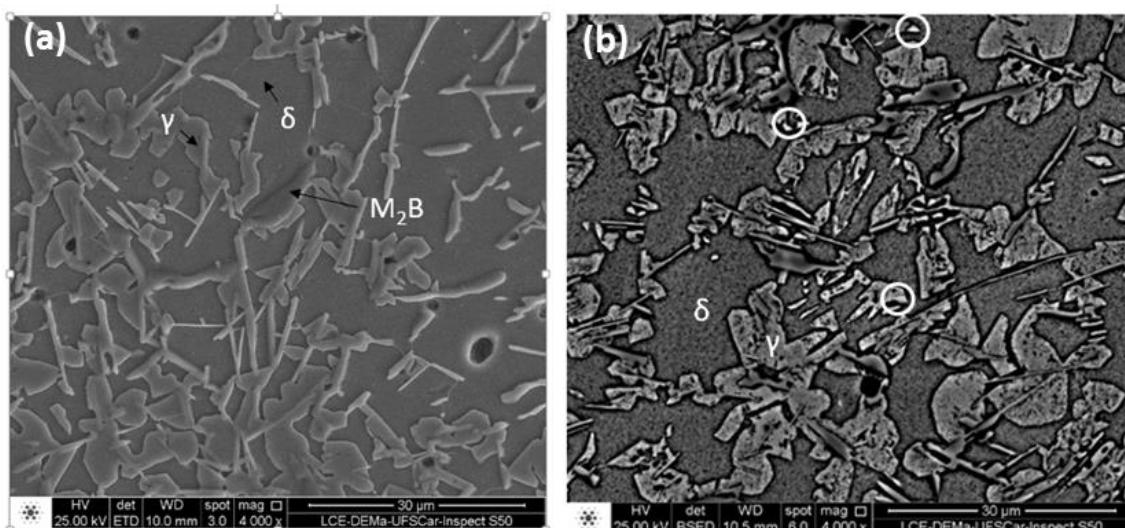
Figura 5.29 – Padrão de raios-X dos pós *overspray* da liga AIDM-0,8B. A curva preta indica os pós com diâmetro menor do que $45\ \mu\text{m}$ e a vermelha os pós com granulometria na faixa de $106 < d < 180\ \mu\text{m}$.

Nota-se uma alteração na intensidade dos picos referente a austenita, indicando que os pós *oversprays* apresentam uma microestrutura predominantemente ferrítica. Isto é esperado uma vez que os pós *oversprays* são submetidos a elevadas taxas de resfriamento, o que favorece a formação da fase primária, no caso ferrita- δ sem que ocorra tempo para a formação da

austenita no final da solidificação ou no estado sólido. Os picos referentes aos boretos M_2B ortorrômbico também apresentaram uma baixa intensidade.

5.3.3.2 Análise microestrutural

A Figura 5.30 (a) e (b) apresenta a microestrutura da liga AIDM-0,8B obtida por meio do MEV, com sinal SE em (a) e BSE em (b). A matriz é formada pela fase ferrítica, com ilhas de austenita e presença do boreto do tipo M_2B . Na Figura 5.30 (b) além das fases citadas, pode ser visto pequenas frações de fases de coloração mais branca, que indicam ser da fase sigma, uma vez que são fases ricas em Mo (elemento mais pesado). A possível formação da fase sigma corrobora com a constatação que a taxa de resfriamento do depósito é relativamente lenta, permitindo o início da formação da fase sigma durante o resfriamento. Na Figura 5.30 (c) foi realizado um EDS de linha que, do ponto A para o B, varreu a fase austenita, M_2B e ferrita. Nota-se que a austenita apresentou a maior concentração de Ni e a menor de Cr. O M_2B mostrou-se rico em Cr, pois na sua região os picos do elemento subiram acentuadamente. A ferrita apresentou porcentagens média para Cr e Ni (dentre as fases).



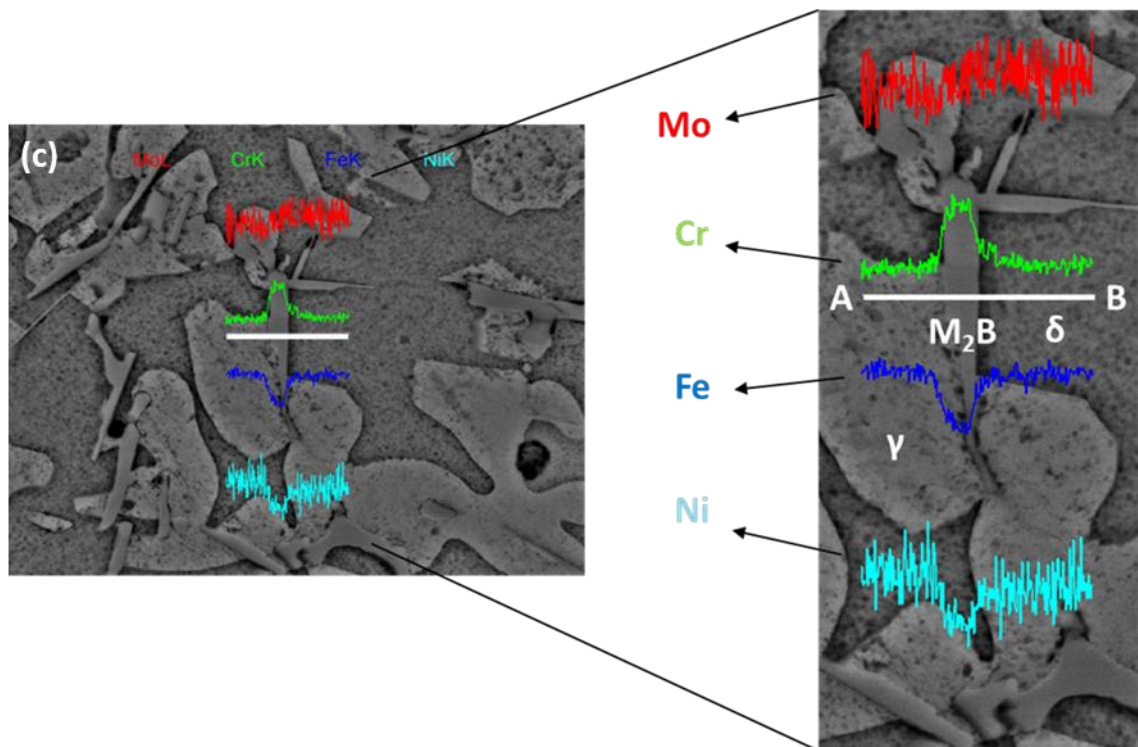


Figura 5.30 – Microestrutura obtida por MEV da liga AIDM-0,8B processada por CS. Em (a) estão indicadas as três fases: austenita, ferrita e M₂B. (b) os círculos brancos destacam a formação de precipitados da fase sigma e (c) indicação da fase ferrita (matriz), austenita (ilha) e boreto M₂B.

A Figura 5.31 (a) e (b) exibe a morfologia dos boretos ressaltada após o ataque profundo. Os boretos M₂B apresentam-se interconectados, formando uma rede tridimensional contínua. Essa morfologia indica que a fase se formou a partir da solidificação do último líquido presente entre os “núcleos” em crescimento. Essa característica está presente em ligas hipoeutéticas, que seguem o modelo de solidificação de ligas ferrosas conformadas por spray [7].

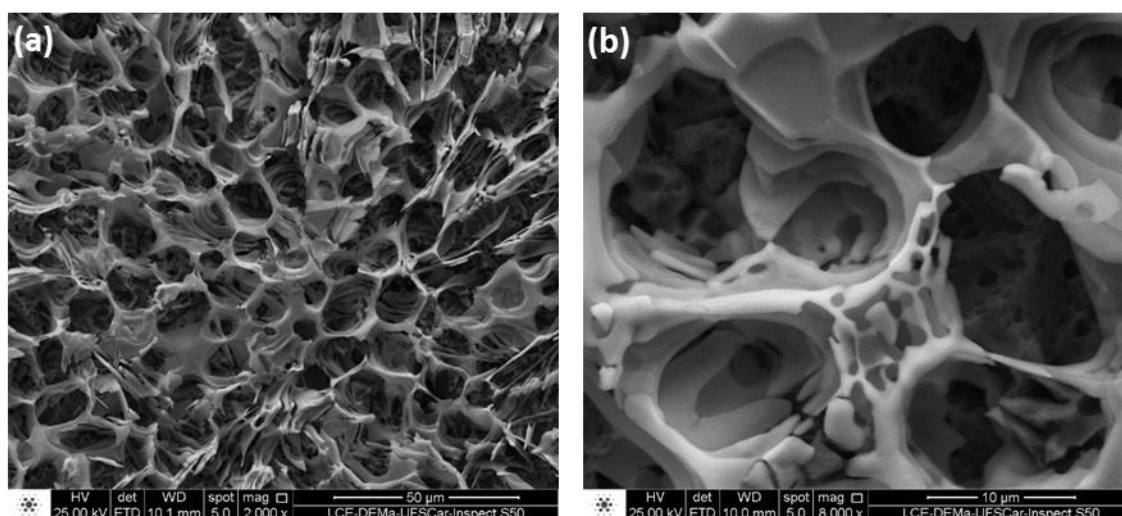


Figura 5.31 – Imagem obtida por MEV com sinal SE da liga AIDM-0,8B após ataque profundo. Morfologia dos boretos interconectada em uma rede.

Por meio da microanálise química acoplada ao MEV, foi possível verificar a composição química da liga AIDM-0,8B. A Tabela 5.8 apresenta o resultado médio da composição medida, e da mesma composição corrigida pela presença de 0,8%p. de B, que não é detectado no EDS. Multiplicou-se os resultados obtidos pelo fator 0,992 para correção. Nota-se que a composição química da liga AIDM-0,8 apresentou resultados próximos a composição desejada obtida por meio da simulação computacional.

Tabela 5.8 – Composição química (%p.) da liga AIDM-0,8B obtida por EDS.

| Liga/Método análise | Composição Química - AIDM-0,8 (%p.) | | | | | |
|-------------------------|-------------------------------------|-------|------|------|------|-----|
| | % Fe | % Cr | % Ni | % Mo | % Si | % B |
| AIDM -0,8B EDSB | Bal. | 24,55 | 3,65 | 2,2 | 0,7 | - |
| AIDM -0,8 EDS-Corrigido | Bal. | 24,35 | 3,62 | 2,18 | 0,69 | 0,8 |

A composição dos boretos M_2B também foi medida por microanálise química (EDS), na amostra que sofreu ataque profundo. Comparou-se os resultados obtidos com os dos diagramas de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura da liga AIDM-0,8B, presente na Figura 5.26 (a) e (b). A Tabela 5.9 apresenta os resultados da composição química do M_2B . Vale

ressaltar que o EDS não consegue quantificar elementos com baixo peso atômico, como o boro, portanto a composição medida no EDS precisou passar por uma correção. O teor de boro no boreto é cerca de 9%p., então multiplicou-se os resultados pelo fator 0,91 para obter a composição de EDS corrigida. Nota-se que os resultados apresentaram uma boa aproximação em relação aos componentes majoritários, Cr e Fe, com pequenas diferenças devido a identificação de Mo e Ni, em relação aos cálculos termodinâmicos. Esse resultado é muito significativo, pois mostrou-se que a STC pode ser bem efetiva para estimar de maneira indireta o teor de boro na liga modificada (método mais simples e rápido). Constata-se que os boretos são fases ricas em cromo, diferente do que ocorre com os boretos formados nos aços ferríticos, que se demonstraram ricos em ferro.

Tabela 5.9 – Comparação entre as composições químicas (%p.) dos boretos M₂B da liga AIDM-0,8B obtida via EDS x Cálculos Termodinâmicos (CT).

| Liga/Método análise | Composição Química - M ₂ B (%p.) | | | | |
|-------------------------------|---|------|------|------|-----|
| | % Cr | % Fe | % Mo | % Ni | % B |
| AIDM-0,8 EDS | 58,1 | 39,2 | 2,08 | 0,62 | - |
| AIDM-0,8 EDS/Corrigido | 52,8 | 35,7 | 1,88 | 0,56 | 9 |
| AIDM-0,8 CT (0,05%p. N) | 56,4 | 34,2 | - | 0,11 | 9,2 |
| AIDM-0,8 CT (0,1%p. N) | 55,2 | 35,4 | - | 0,15 | 9,1 |

5.3.3.3 Análise Térmica – DSC

A Figura 5.32 apresenta a curva obtida por DSC da liga AIDM-0,8B com a informação referente às temperaturas *solidus* e *liquidus*.

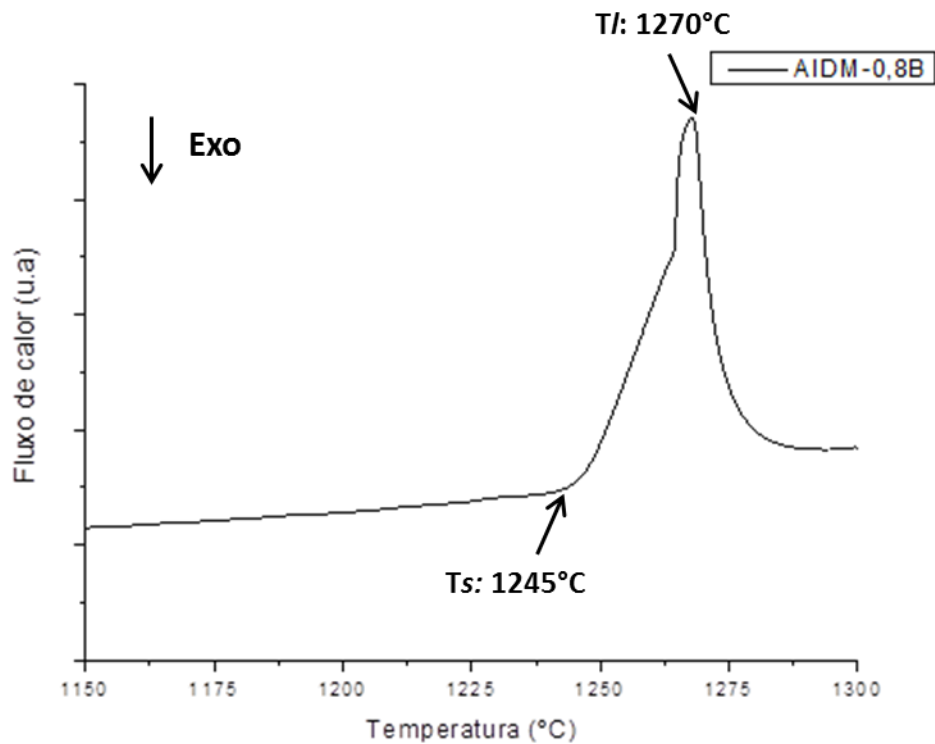


Figura 5.32 – Curva obtida por DSC da liga AIDM-0,8B com taxa de aquecimento de 20°C/min.

As temperaturas *solidus* e *liquidus* da liga foram respectivamente, 1.245°C e 1.270°C, com intervalo de solidificação de cerca de 25°C. A Tabela 5.10 traz a comparação entre os valores fornecidos pelos cálculos termodinâmicos (valores de T_{sol} e T_{liq} da Figura 5.26) com os obtidos pelo DSC. Nota-se, que há uma divergência entre os valores, com uma pequena diferença para a temperatura *solidus*, de cerca de 40°C, ao passo que a *liquidus* indica um desvio maior, com aproximadamente 100°C. Como a base de dados utilizada (TCFe7) para os cálculos termodinâmicos indica uma limitação para traços de boro, uma das hipóteses desenvolvidas é de que o efeito desses traços de boro seja desprezado no líquido. No entanto, quando se eleva o teor de boro, a sua interação com os demais elementos no líquido passa a representar um efeito mais significativo, que deve ser devidamente equacionado. Esse resultado assemelha-se aos obtidos pelas ligas FM, o que evidencia a limitação dos cálculos na previsão dessas temperaturas, principalmente em $T_{liquidus}$.

Tabela 5.10 – Comparativo entre as temperaturas *solidus* e *liquidus* obtida via DSC e simulação termodinâmica computacional (STC).

| Liga/Método | T _{solidus} (°C) | T _{liquidus} (°C) | Intervalo solidificação (°C) |
|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|
| AIDM -0,8 DSC | 1245 | 1270 | 25 |
| AIDM -0,8 Teórico (0,05%p. N) | 1280 | 1376 | 96 |
| AIDM -0,8 Teórico (0,1%p. N) | 1286 | 1370 | 84 |

5.3.4 Tratamentos térmicos

5.3.4.1 Tratamento térmico de solubilização para restabelecer a matriz duplex

A Figura 5.33 (a), (b) e (c) apresenta a microestrutura do AIDM-0,8B após o tratamento térmico de solubilização realizado a 1.050°C por 4 horas. A fase mais escura observada na Figura 5.33 é a fase austenita, que apresentou uma fração de área de 44,5% ± 2%. A fração de área medida para o boreto foi de 10% ± 1%. Então, a fração que corresponde à ferrita é 45,5% ± 3%. Pela norma ASTM E1245 – 03 [40], pode-se correlacionar a fração medida em área com a volumétrica. Portanto, pode-se estender os resultados obtidos em termos de frações volumétricas das fases. A Figura 5.33 (b) exhibe a imagem da microestrutura obtida por MEV com sinal de elétrons secundários, que possibilita diferenciar o relevo das fases. Nota-se que a fase austenita apresenta um relevo maior, em relação a ferrita. A Figura 5.33 (c) apresenta um EDS de linha, que passa pelas três fases na seguinte sequência (da esquerda para direita): boreto M₂B, austenita e ferrita. Nota-se que o cromo tem um pico máximo em cima do boreto (fase rica em Cr), com uma queda acintosa na transição para fase austenítica, que tem a menor concentração de cromo. A seguir, ocorre uma

elevação no teor de cromo com o início da fase ferrítica. O níquel apresentou uma elevação do pico na região de transição do boreto para a austenita, que apresenta a maior concentração do elemento e, sofreu uma queda ao atingir a fase ferrítica.

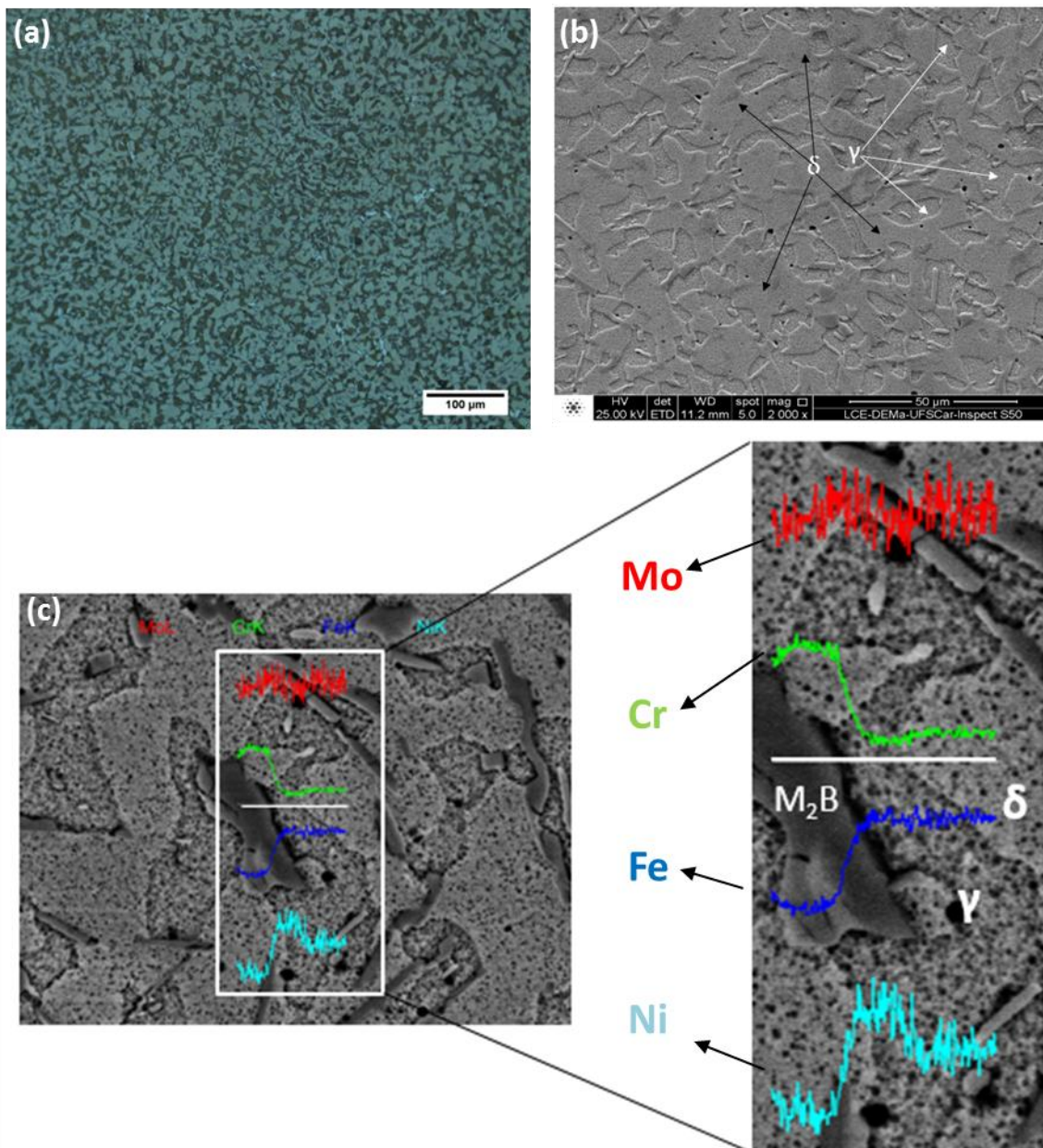


Figura 5.33 – AIDM-0,8B tratado térmicamente a temperatura de 1.050°C por 4 horas. Ataque Behara II: (a) Microestrutura obtida pelo MO para medição das fases austenita preta e ferrita mais azulada. (b) MEV com sinal SE. (c) Identificação das fases por meio do EDS de linha.

5.3.4.2 Tratamento térmico para identificação da fase sigma

A Figura 5.34 (a), (b) e (c) apresenta o resultado microestrutural do tratamento térmico realizado na temperatura de 850°C por 2 horas. Nota-se por meio das imagens de elétrons retroespalhados (MEV) a presença de uma fase branca, identificada como fase sigma, rica em molibdênio. A precipitação dessa fase ocorre na região de interface entre as fases austenita e ferrita, como pode ser observado. No caso especial dessa liga modificada, há regiões que apresentam além da interface ferrita/austenita (normal em AID), ferrita/austenita/M₂B, que permitem também a precipitação da fase deletéria. Por meio da análise de EDS de linha, comprova-se que a fase branca possui maior concentração de molibdênio, além de um pequeno aumento no teor de cromo.

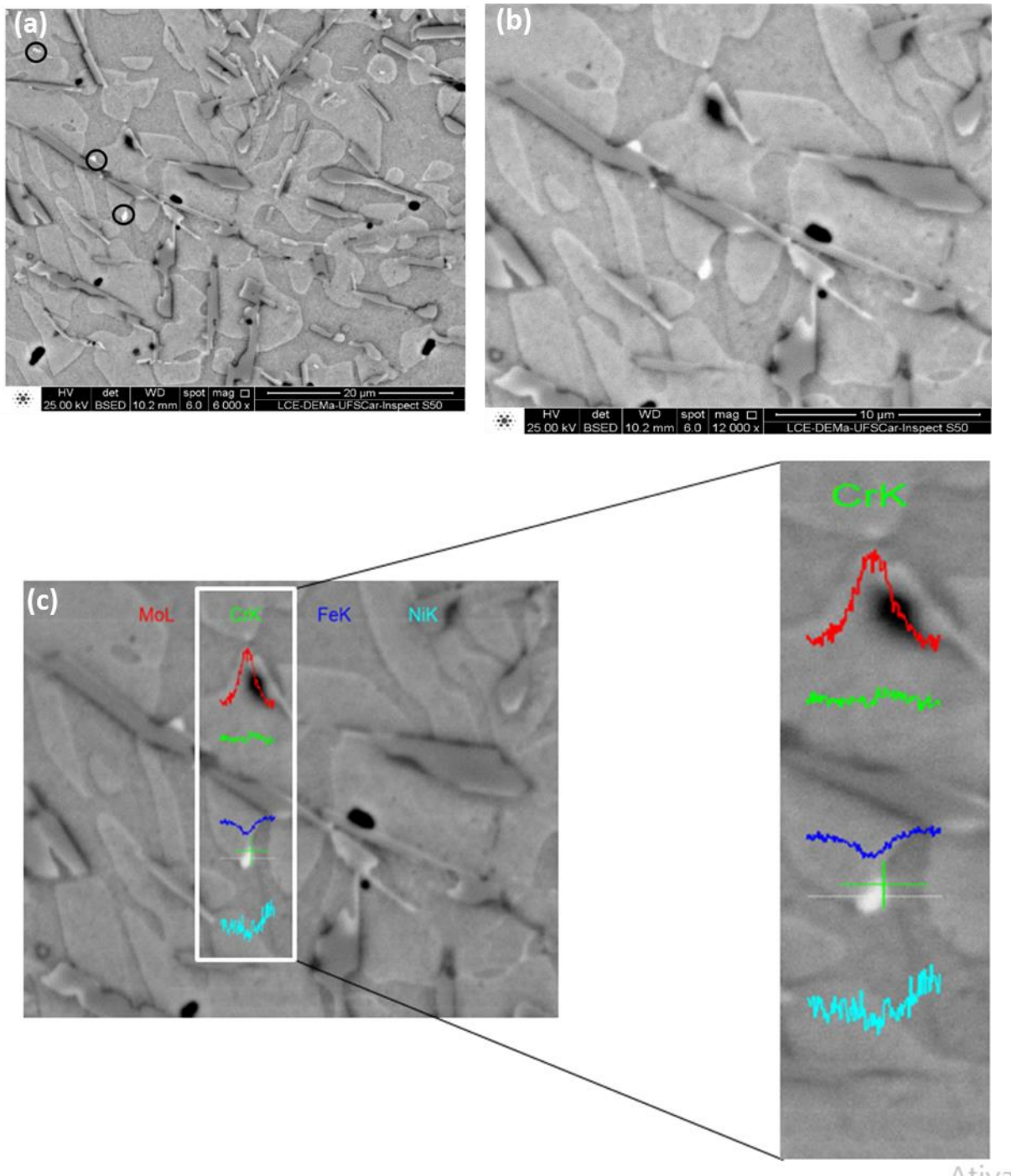


Figura 5.34 – Microestrutura da liga AIDM-0,8B tratada termicamente a 850°C por 2 horas atacada com behara II. (a) Imagem em BSE com a indicação da fase sigma; (b) Destaque para a fase sigma presente na interface das fases austenita/ferrita e (c) Identificação da fase sigma por meio do EDS de linha.

6 DISCUSSÃO GERAL

O objetivo de produzir um AIDM-0,8B foi alcançado utilizando a metodologia proposta por essa dissertação, de acordo com as quatro metas estabelecidas para a simulação termodinâmica computacional:

- 1) Liga inoxidável duplex modificada com boro e composição hipoeutética;
- 2) Microestrutura formada por: Matriz duplex com frações iguais de ferrita e austenita com uma rede tridimensional unicamente de boretos do tipo M_2B ;
- 3) Temperatura de Tratamento Térmico ($TT_{50/50}$) de solubilização na faixa de 1000-1100°C;
- 4) Temperatura de início da transformação sigma abaixo de 900°C.

Esse resultado confirmou a boa correspondência que o programa termodinâmico apresentou durante os estudos de caso 1 e 2. A ferramenta computacional tem potencial para projetar ligas inoxidáveis modificadas com boro conformadas por spray. Uma vez definida e controlada a evolução microestrutural, o foco concentra-se nos estudos de corrosão e desgaste, com a investigação mais aprofundada da influência de cada composição e das fases presente nessas propriedades.

No estudo sobre a influência dos elementos na característica duplex da liga, a Figura 6.1 apresenta um esquema para auxiliar nessa questão. Os elementos podem deslocar a temperatura de $TT_{50/50}$ para a esquerda ou direita. Para deslocar a $TT_{50/50}$ para direita, pode-se aumentar os seguintes elementos: Ni, B e N. O níquel e o nitrogênio favorecem a formação da fase austenítica, por serem austenitizantes, já o boro exerce um papel interessante, pois consome o principal elemento ferritizante, o cromo. Assim, desfavorece a sua formação e há um deslocamento do ponto para a direita. Essa é uma consequência da adição de boro sem se preocupar com o ajuste dos demais elementos. Em contrapartida, quando se tem o objetivo de deslocar o ponto de $TT_{50/50}$ para

esquerda, é necessário favorecer a formação da fase ferrítica, com a adição de maiores quantidades de Cr e Mo. Semelhante ao que ocorre no caso anterior, com o consumo de nitrogênio e níquel, além da diminuição de boro, ocorre a tendência de deslocamento do $TT_{50/50}$ para a esquerda.

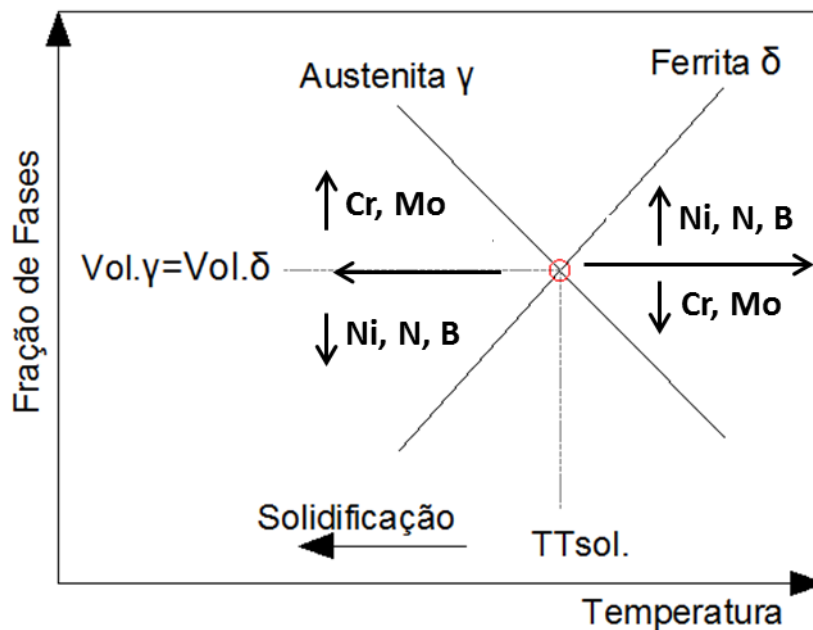


Figura 6.1 – Esquema sobre a influência dos elementos no deslocamento do ponto $TT_{50/50}$ (solubilização).

Quanto ao estudo de caso 1, os cálculos termodinâmicos realizados pelo programa *Thermo-Calc*® apresentaram uma boa correspondência com o resultado experimental da liga SDM-3B, até então pioneira na adição de grande quantidade de boro. As quatro fases principais presentes na microestrutura foram apontadas pelos cálculos: austenita, ferrita, M_2B e M_3B_2 . Pode-se verificar que conforme a fase primária M_2B era formada, o líquido ficava mais pobre em cromo, fazendo com que fosse favorecida a fase austenítica, invertendo o processo de solidificação do aço inoxidável superduplex. Além disso, a liga modificada perdeu o campo duplex em alta temperatura, ou seja, mesmo que fosse feita uma tentativa de tratamento térmico para balanceamento das fases e recuperação da matriz duplex, seria ineficaz, pois não havia mais um encontro entre as curvas das duas fases em alta temperatura e, sim um predomínio da fase austenita. Observou-se que o caminho de solidificação dessa liga era mais

complexo em relação aos observados pelos aços inoxidáveis ferríticos e supermatensíticos modificados com boro conformados por spray. Outro ponto de destaque, foi a evolução das fases sem a presença de fase sigma. A ausência dessa fase pode ser explicada pela formação dos dois boretos, que capturaram o cromo e posteriormente o molibdênio, inibindo assim a formação da fase ferrítica, que poderia sofrer a decomposição para a fase sigma. Com isso, os elementos cromo e molibdênio se ligaram ao boro e ferro, para formação de boretos estáveis. Essa seria uma vantagem do ponto de vista microestrutural, pois não seria necessário um tratamento térmico para solubilização dessa fase deletéria. A ausência de grãos equiaxiais também merece destaque, pois ligas hipereutéticas, que apresentam o boreto M_2B como fase primária, crescem de maneira facetada (lisa) a partir do líquido, não formando grãos equiaxiais. Este resultado complementa a o modelo de solidificação de aços no spray, pois a composição descrita foi hipoeutética [7]. A utilização da ferramenta computacional foi avaliada por apresentar uma boa correspondência com os resultados experimentais, além de fornecer um complemento de informações para o entendimento de alguns pontos não discutidos anteriormente.

O estudo de caso 2 trouxe valiosas contribuições para o incremento da simulação termodinâmica, com destaque para a discussão sobre qual a estrutura cristalina do M_2B . O ataque profundo mostrou-se eficaz e permitiu a identificação da morfologia dos boretos. A composição FM-2B permitiu uma discussão sobre qual tipo de boreto era formado, pois para o M_2B ortorrômbico a liga era hipereutética, enquanto que para o M_2B tetragonal era hipoeutética. A questão foi analisada com o auxílio da técnica de MET, que permitiu identificar o boreto da liga FM-2B como sendo tetragonal, além de indicar a presença de fase martensítica também nessa liga. Com a simulação termodinâmica computacional, pode-se verificar a mudança de comportamento nas ligas FM-2B e FM-4B. Identificou-se também a divergência entre as medidas das temperaturas *solidus* e *liquidus* obtidas pelos cálculos termodinâmicos com a análise térmica (DSC). Essa limitação está relacionada com o limite de boro na base de dados.

7 CONCLUSÕES

Conclui-se que, através da simulação termodinâmica computacional, foi possível produzir a liga inoxidável duplex conformada por spray (0,8%p. B, 24%p. Cr, 4%p. Ni, 2%p. Mo, 0,06%p. C e 0,05-0,1%p. N) com as características desejadas: matriz duplex (frações volumétricas iguais de ferrita e austenita), com uma rede tridimensional de boretos do tipo M_2B e $TT_{50/50}$ dentro da faixa 1000-1100°C.

Além disso, chegou-se a diversas conclusões referentes à utilização do *software* termodinâmico para simulação dessas ligas e do caminho de solidificação das ligas modificadas com boro. São apresentadas abaixo:

- Os cálculos teóricos do SDM-3B apresentaram uma correspondência com os resultados experimentais, em termos de previsão das fases.
- As ligas FM-1B e FM-2B foram caracterizadas como composições hipoeutéticas, enquanto a liga FM-4B foi hipereutética.
- O boreto M_2B da liga FM-2B foi identificado com estrutura cristalina tetragonal e presença da fase martensítica por meio do MET.
- A estrutura cristalina do boreto M_2B é uma variável a ser determinada, que provoca influência no ponto eutético das ligas.
- Os cálculos teóricos das ligas FM-1B, FM-2B e FM-4B também apontaram uma correspondência com os resultados experimentais, em termos de previsão de fases.
- As temperaturas *solidus* e *liquidus* apresentaram discrepância, com valores mais altos apontados pela simulação termodinâmica.
- Quanto maior o teor de boro, mais discrepante são os valores, principalmente da temperatura *liquidus*.
- As ligas hipoeutéticas FM-1B, FM-2B e AIDM-0,8B apresentaram caminho de solidificação conforme descrição do modelo de solidificação de ligas ferrosas no spray.
- As ligas hipereutéticas SDM-3B e FM-4B possuem solidificação primária do M_2B e, por isso, não apresentaram grãos equiaxiais, pelo fato do crescimento dessa fase ser de forma facetada.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigação das estruturas cristalinas dos boretos M_2B das ligas duplex.
- Investigação da fase M_3B_2 nas resistências ao desgaste e à corrosão.
- Desenvolvimento de ligas hipoeutéticas de AIDM como boretos M_2B e M_3B_2 .
- Desenvolvimento de ligas hipereutéticas apenas com boreto M_2B .
- Verificação dos cálculos termodinâmicos para o aço inoxidável austenítico.
- Investigação da adição de nióbio para verificação dos efeitos na resistência ao desgaste.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BERALDO, L. G. Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis conformados por spray. 2011. 97 f. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [2] SOYAMA, J., ZEPON, G., LOPES, T.P., BERALDO, L., KIMINAMI, C.S., BOTTA, W.J. and BOLFARINI, C. (2016) 'Microstructure formation and abrasive wear resistance of a boron-modified superduplex stainless steel produced by spray forming', *Journal of Materials Research*, 31(19), pp. 2987–2993. doi: 10.1557/jmr.2016.323.
- [3] ZEPON, G. Resistência ao Desgaste do Aço Inoxidável Supermartensítico Modificado com Boro Conformado por Spray. 2013. 120 f. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [4] ZEPON, G.; NASCIMENTO, A.R.C.; KASAMA, A.H.; NOGUEIRA, R.P.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Design of wear resistant boron-modified supermartensitic stainless steel by spray forming process. *Materials & Design* 83 (2015) 214-223.
- [5] NASCIMENTO, A. R. C. Efeito da Porcentagem de Boro na Microestrutura e Resistência ao Desgaste do Aço Inoxidável AISI 430 Conformado por Spray em um Tribosistema Placa sobre Cilindro. 2014. 96 f. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- [6] ZEPON, G. Spray forming of wear and corrosion resistant bimetallic pipes : from the alloy design to the semi- industrial process. 2016. 201 f. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

- [7] ZEPON, G.; ELLENDT, N.; UHLENWINKEL, V.; BOLFARINI, C. Solidification sequence of spray-formed steels. *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2017) 1-13.
- [8] ZEPON, G.; NOGUEIRA, R.P.; KIMINAMI, C.S.; BOTTA, W.J.; BOLFARINI, C. Electrochemical Corrosion Behavior of Spray-formed Boron-modified Supermartensitic Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2017) 842-851.
- [9] GRANT PS. Solidification in spray forming. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2007;38 A:1520–9. doi:10.1007/s11661-006-9015-3.
- [10] KIM, K. N.; PAN, L. M.; Lin, J. P.; WANG, WANG, Y. L.; LIN, Z.; CHEN, G. L. The effect of boron content on the processing for Fe–6.5wt% Si electrical steel sheets, *J. Magn. Mater.*, 2004, 277(3), 331–336.
- [11] MELLOY, G. F.; SUMMON, P. R.; PODGURSKY, P. P. Optimizing the boron effect, *Metall. Trans.*, 1973, 4(10), 2279–2289.
- [12] HWANG, B.; SUH, D.-W.; KIM, S.-J. Austenitizing temperature and hardenability of lowcarbon boron steels, *Scr. Mater.*, 2011, 64(12), 1118–1120.
- [13] LORIA, E. A.; ISAACS, H. S. Type 304 Stainless Steel with 0.5% boron for storage of spent nuclear fuel. *H.S JOW* (1980) 32: doi:10.1007/BF03354517.
- [14] FU, H.; MA, S.; HOU, J.; LEI, Y.; XING, J. Microstructure and Properties of cast B-Bearing High speed steel. *JMEPEG* (2013) 22:1194-1200. Doi: 10.1007/s11665-012-0378-x.
- [15] YANG, Y.; FU, H.; LEI, Y.; WANG, K.; ZHU, L.; JIANG, L. Phase diagram calculation and analyze on cast high-boron high-speed steel. *JMEPEG* (2016) 25: 409-420. Doi: 10.1007/s11665-015-1847-9.
- [16] Use of Duplex Stainless Steel in the Oil Refining Industry. API Technical Report 938-C. 1^o Ed. May 2005.

- [17] NILSON, J. O. Overview: Super duplex stainless steels. *Materials Science of Technology*, v. 8, n. 8, p. 685-700, 1992.
- [18] ASM HANDBOOK. *Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys*. ASM International, Ohio, vol.1, 1992.
- [19] PADILHA, A. F.; RANDLE, V.; MACHADO, I. F. Microstructure and microtexture changes during solution nitriding to produce austenitic case on ferritic–austenitic duplex stainless steel. *Materials Science and Technology*, v. 15, p. 1015-1018, 1999.
- [20] SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. Influence of microstructure on the mechanical properties and localized corrosion of the duplex stainless steel. *ASTM STP 672(1979)*. p.23-67.
- [21] LLEWELLYN, D. T.; HUDD, R. C. *Steels: metallurgy and applications*. Woburn, Butterworth-Heinemann, 1998.
- [22] WINDEN, H.; TOUSSAINT, P. Past, present and future of weldable supermartensitic alloys. In *Supermartensitic Stainless Steels '2002'*, p. 232–240, Belgium, 2002.
- [23] KONDO, K et al. Alloy design of super 13Cr martensitic stainless steel (Development of super 13Cr martensitic stainless steel for line pipe-1). In *Supermartensitic Stainless Steels '99'*, p. 11-18, Belgium, 1999.
- [24] CARROUGE, D. Transformations in supermartensitic stainless steels. 185 p. 2002. Thesis (PhD) – University of Cambridge, England, 2002.
- [25] SMITH, W. F. *Structure and properties of engineering alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1993, Chap. 7.
- [26] ASM HANDBOOK. *Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Ohio, vol.3, 1992.
- [27] HONEYCOMBE, R. W. K.; BHADESIA, H. K. D. H. *Steel Microstructure and Properties*. London: Edward Arnold, 1981. 244 p.

- [28] LACOMBE, P; BAROUX, B.; BERANGER, G. Stainless Steels. Ullis, France, 2000. 1040 p.
- [29] ASM HANDBOOK. Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys. ASM Internacional, Ohio, vol.1, 1992.
- [30] GRANT, P. S. Spray forming. Progress in Materials Science, v. 39, n. 4-5, p. 497-545, doi:10.1016/0079-6425(95)00004-6, 1995.
- [31] CUI, C.; FRITSCHING, U.; SCHULZ, A.; TINSCHER, R.; BAUCKHAGE, K.; MAYR, P. Spray forming of homogeneous 100Cr6 bearing steel billets, J. Mater. Process. Technol. 168 (2005) 496–504. doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.250.
- [32] CÁCERES, J. A. S. Modelagem matemática da etapa de deposição do processo de conformação por spray para a liga Fe-6%Si. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1998.
- [33] KIMINAMI, C. S.; BOTTA, W. J. e BOLFARINI, C. Processing of glass former alloys by spray forming. Herstellung von Legierungen für Glasformendurch Sprühkompaktieren. Material wissenschaft und Werkstofftechnik, v. 41, n. 7, p. 513-523, doi:10.1002/mawe.201000637, 2010.
- [34] HENEIN, H. Why is spray forming a rapid solidification process? Materwiss Werksttech 2010;41:555–61. doi: 10.1002/mawe.201000642.
- [35] BONAVIDA, L. F. Conformação por spray da liga formadora de fase amorfa Fe66B30Nb4. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- [36] UHLENWINKEL, V.; ELLENDT, N. Porosity in Spray-Formed Materials. Materials Science Form, v. 534-536, p. 429-432, 2007.

- [37] AZARKEVICH, A. A.; KOVALENKO, L. V.; KRASNOPOLSKII, V.M. The optimum content of boron in steel, *Met. Sci. Heat Treat.* 37 (1995) 22–24. doi: 10.1007/BF01151795.
- [38] SUNDMAN, B; JANSSON, B.; ANDERSON, J-O. Thermo-Calc databank system, *Calphad.* 9 (1985) 153-190. doi: 10.1016/0364-5916(85)90021-5.
- [39] MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting. *Materials Characterization* 60 (2009), p. 150-155.
- [40] ASTM E 1245-03. Determining the inclusion or second-phase constituent content of metals by automatic image analysis. 8p.
- [41] GARCIA, A. *Solidificação: fundamentos e aplicações*. Campinas, SP: UNICAMP, 2001. 399p.