EMANUELLE MACHADO AMARAL

Estudo microestrutural de aços inoxidáveis dúplex Fe-25%Cr-5%Ni com teores de carbono entre 0,02% e 0,37% em massa

São Paulo
2021

EMANUELLE MACHADO AMARAL

Versão corrigida

Estudo microestrutural de aços inoxidáveis dúplex Fe-25%Cr-5%Ni com teores de carbono entre 0,02% e 0,37% em massa

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

Coorientadora: Profa. Dra. Katia C. Gandolpho Candioto

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 25 de junho de 2021

Assinatura do autor:

Emanuelle Machado

Assinatura do orientador:

Angelo Fumagalli

Catálogo-na-publicação

Amaral, Emanuelle Machado

Estudo microestrutural de aços inoxidáveis dúplex Fe-25%Cr-5%Ni com teores de carbono entre 0,02% e 0,37% em massa / E. M. Amaral -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

107 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aços inoxidáveis dúplex 2.Sistema Fe-Cr-Ni-C 3.Solidificação
4.Microestrutura I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Angelo Fernando Padilha pela orientação, paciência e aprendizado proporcionado durante a realização do presente trabalho.

À professora Dra. Katia Cristiane Gandolpho Candioto pela coorientação, amizade e por ter incentivado minha entrada na pós-graduação.

Ao MSc. Felipe Moreno Siqueira Borges de Carvalho pela disponibilidade em ajudar e contribuir com os resultados obtidos através do programa Thermo-Calc.

Aos funcionários e colegas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica, em especial ao Dr. Daniel Luiz Rodrigues Junior pela operação do microscópio eletrônico de varredura.

Ao apoio financeiro proporcionado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) através do processo de número 88887.343624/2019 - código de financiamento 001.

E a todos que contribuíram de modo direto ou indireto para a realização deste trabalho.

RESUMO

AMARAL, E. M. 2021. **Estudo microestrutural de aços inoxidáveis dúplex Fe-25%Cr-5%Ni com teores de carbono entre 0,02% e 0,37% em massa.** 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

Este trabalho apresenta um estudo sobre o efeito do teor de carbono na formação da microestrutura dos aços inoxidáveis dúplex para três ligas de composição base em massa Fe-25%Cr-5%Ni, cujos teores de carbono são 0,02%, 0,12% e 0,37%. A primeira liga, com 0,02%C, apresentou modo de solidificação ferrítico ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$) e microestrutura constituída por ferrita e austenita, que foi formada através de reação de precipitação no estado sólido. Já a segunda liga, com 0,12%C, apresentou microestrutura constituída por ferrita, austenita, formada via reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$), e pelo carboneto $M_{23}C_6$ ($M=Fe,Cr$). Por outro lado, a terceira liga, com 0,37%C, apresentou microestrutura formada por dendritas de ferrita e austenita, também formada via reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$), com uma rede de carbonetos nas regiões interdendriticas. Conforme indicaram os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, tais carbonetos correspondem ao $M_{23}C_6$ ($M=Fe,Cr$) e o M_7C_3 ($M=Fe,Cr$), sendo este último formado nas regiões onde a relação C:M ($M=Fe,Cr$) é maior. Com o aumento do teor de carbono, foi observada uma redução dos teores médios totais de ferrita na microestrutura das ligas estudadas bem como o aumento da fração de carbonetos. Para as três ligas, os valores de dureza Vickers obtidos para a ferrita foram superiores ao obtidos para a austenita. Ao final do trabalho, foram propostos desenhos esquemáticos que mostram formação da microestrutura em cada liga.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis dúplex. Sistema Fe-Cr-Ni-C. Solidificação. Microestrutura.

ABSTRACT

AMARAL, E. M. 2021. **Microstructural study of Fe-25%Cr-5%Ni duplex stainless steels with weight carbon contents between 0.02% and 0.37%.**107f. Dissertation (Master of Science) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

This work presents a study about the effect of carbon content on the microstructure formation of duplex stainless steels for three alloys based on weight composition Fe-25%Cr-5%Ni, whose carbon content is 0.02%, 0.12%, and 0.37%. The first alloy, with 0.02%C, presented ferritic solidification mode ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$) and a microstructure consisting of ferrite and austenite, which was formed through precipitation reaction in the solid-state. The second alloy, with 0.12%C, showed microstructure consisting of ferrite, austenite, formed according to the peritectic reaction ($L + \delta \rightarrow \gamma$), and by the $M_{23}C_6$ (M = Fe, Cr) carbide. On the other hand, the third alloy, with 0.37%C, presented microstructure formed by dendrites of ferrite and austenite, also formed according to the peritectic reaction ($L + \delta \rightarrow \gamma$), with a carbide network in the interdendritic regions. As indicated by the results obtained through scanning electron microscopy and X-ray diffraction, such carbides correspond to $M_{23}C_6$ (M = Fe, Cr) and M_7C_3 (M = Fe, Cr), which was formed in the regions where the C:M (M = Fe, Cr) ratio is greater. According to their increasing carbon content, a reduction in the average total ferrite content was observed in the microstructure of the studied alloys, as well as an increase in the fraction of carbides. For the three alloys, the Vickers hardness values obtained for ferrite were higher than those obtained for austenite. At the end of the work, schematic drawings were proposed to show the microstructure formation in each alloy.

Keywords: Duplex stainless steel. Fe-Cr-Ni-C system. Solidification. Microstructure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Vista tridimensional do diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Ni.	23
Figura 2 – Posição das ligas de composição base em massa Fe-25%Cr-5%Ni nas seções isotérmicas do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni em (a) 1300°C (b) 1100°C (c) 800°C e (b) 650°C.	24
Figura 3 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cr.	25
Figura 4 – Seção do diagrama de equilíbrio (a) Fe – Cr – 0,05%C e (b) Fe – Cr – 0,4%C em massa.	26
Figura 5 – Efeito da adição de nitrogênio e de carbono na expansão dos limites composicionais em que a austenita é estável no diagrama de equilíbrio Fe-Cr.	27
Figura 6 – Seções isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni-C calculadas a 1050°C para os teores em massa de (a) 0,5% de Ni (b) 1,5% de Ni.	28
Figura 7 – Efeito da adição de níquel (0%, 5% e 10% em massa) nos campos de estabilidade das fases presentes na seção do sistema ternário Fe-Cr-C em 1000°C. M corresponde aos átomos de ferro e cromo.	29
Figura 8 – Seção isotérmica a 650°C do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Mo. As fases Mu (μ), laves (η) e Qui (χ) estão representadas por: $\mu = \text{Fe}_7\text{Mo}_6$, $\eta = \text{Fe}_2\text{Mo}$ e $\chi = \text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$	30
Figura 9 – Diagrama proposto por Schaeffler. A+M: região formada por austenita e martensita; F+M: região formada por ferrita e martensita; A+F: região formada por austenita e ferrita; A+M+F: região formada por ferrita, martensita e austenita.	31
Figura 10 – Desenho esquemático da variação de energia livre (ΔG) entre um líquido (G_L) e um sólido (G_S) para um metal puro em função da temperatura. O termo T_F corresponde à temperatura de fusão e o termo ΔT ao superresfriamento existente antes do início da solidificação a uma temperatura T	32
Figura 11 – Nucleação heterogênea de uma calota esférica de raio r considerando como substrato a parede do molde. O termo θ corresponde ao ângulo de molhamento e as tensões interfaciais entre a calota e o molde; calota e o líquido e entre o líquido e o molde estão representadas por γ_{CM} , γ_{CL} e γ_{LM}	34
Figura 12 – Gráfico esquemático comparando a variação de energia livre (ΔG) para nucleação homogênea ($\Delta G_{\text{homogênea}}$) e heterogênea ($\Delta G_{\text{heterogênea}}$) em função do raio r . Os termos $\Delta G_{\text{homogênea}}$ e $\Delta G_{\text{heterogênea}}$ correspondem à variação da energia livre crítica para a nucleação homogênea e heterogênea quando r for igual a um raio crítico r_C	35

- Figura 13 – Representação (a) de uma liga de composição Co na seção de um sistema binário hipotético em que o coeficiente de redistribuição de soluto (k) é menor do que 1 (b) do perfil de concentração de soluto e (c) da temperatura de solidificação em equilíbrio em função da distância da interface.36
- Figura 14 – Representação esquemática do (a) superresfriamento (ΔT) térmico no líquido junto à parede do molde e da (b) redução do superresfriamento (ΔT) térmico devido à segregação de soluto.....36
- Figura 15 – Representação esquemática da evolução da morfologia da interface sólido-líquido conforme a extensão x da região superresfriada constitucionalmente é ampliada. T_R corresponde à temperatura real do líquido T_L corresponde à temperatura *liquidus*. Crescimento (a) plano (b) celular e (c) dendrítico.37
- Figura 16 – Desenho esquemático da seção transversal de um lingote em que as regiões coquilhada, colunar e equiaxial central estão presentes.39
- Figura 17 – Desenho esquemático da classificação morfológica de uma microestrutura constituída por duas fases proposta por Hornbogen [31]: (a) dúplex (b) dispersão (c) em rede (d) dual.40
- Figura 18 – Seção do diagrama ternário 70%Fe-Cr-Ni com a representação dos possíveis modos de solidificação dos aços inoxidáveis: I) $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$; II) $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$; III) $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$ e IV) $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$41
- Figura 19 – Microestrutura típica de solidificação de uma aço inoxidável dúplex de baixo teor de carbono (a) vista em três dimensões (b) vista em duas dimensões. ...42
- Figura 20 – Microestrutura do aço inoxidável dúplex UNS S 31803 (W.Nr 1.4462) de composição em massa 22,07%Cr-5,68%Ni-3,20%Mo-0,017%C após laminação a quente a 1100°C e seguido de resfriamento rápido.43
- Figura 21 – Classificação morfológica da austenita secundária: (a) alotriomorfo do contorno de grão (b) placas laterais de Widmanstätten (c) dentes de serra (d) idiomorfos (e) intragranulares alongadas e (f) estrutura maciça.44
- Figura 22 – Desenho esquemático do efeito do tipo de interface na morfologia de um precipitado. A Interface 1 – semicoerente possui menor mobilidade e 2 – incoerente maior mobilidade.45
- Figura 23 – Micrografia obtida via microscopia eletrônica de transmissão que mostra austenita intragranular nucleada a partir de uma inclusão que está indicada pela seta em amarelo.46
- Figura 24 – Curva TTT esquemática com os principais precipitados encontrados nos aços inoxidáveis dúplex na faixa de temperatura entre 300-1000°C.....46

Figura 25 – Microestrutura do aço inoxidável dúplex W.Nr 1.4464 (26,68%Cr-5,95%Ni-2,06%Mo e 0,32%C) após solubilização a 1050°C por 2 horas. (a) Imagem feita no microscópio óptico (b) imagem feita no microscópio eletrônico de varredura da rede de carbonetos $M_{23}C_6$ formada.	48
Figura 26 – Diagrama de equilíbrio Cr-C.	49
Figura 27 – Representação esquemática da precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ (M = Fe,Cr) na interface entre a ferrita e austenita. A medida com que os carbonetos crescem, a região adjacente de ferrita empobrece em cromo e se transforma em austenita terciária γ_3	50
Figura 28 – Resistência de três aços inoxidáveis dúplex à erosão/hidro abrasão em água contendo diferentes teores de sólido (0; 20; 40 % em massa). O ensaio foi realizado a 45°C por 100 horas e velocidade de rotação de 1350 rpm. O sólido utilizado foi areia com diâmetro médio de 145 μm	51
Figura 29 – Carcaça de bomba produzida para um sistema de dessulfuração de gases feita com o aço inoxidável dúplex de alto teor de carbono W.Nr 1.4464 (C=0,3-0,5%; Cr=26-28%; Ni=4-6%; Mo=2-2,5%).	51
Figura 30 – Carcaça de bomba produzida por fundição do aço inoxidável dúplex de alto teor de carbono W.Nr 1.4464 (C=0,3-0,5%; Cr=26-28%; Ni=4-6%; Mo=2-2,5%).	52
Figura 31 – Microestrutura do aço inoxidável dúplex de alto teor de carbono W.Nr 1.4475 (C=1,4-1,7%; Cr=39,5-42,0%; Ni = 5,0-7,0%; Mo = 2,0-3,0%).	52
Figura 32 – Propagação de trincas ao longo da rede de carbonetos presente na microestrutura do aço inoxidável dúplex W. Nr. 1.4464 (C=0,3-0,5%; Cr=26-28%; Ni=4-6%; Mo=2-2,5%).	53
Figura 33 – Diagrama resumo das atividades realizadas na etapa de caracterização das ligas estudadas neste trabalho.	56
Figura 34 – Vistas (a) tridimensional e (b) superior da metade dos lingotes correspondentes às ligas 1, 2 e 3 cortada por jato d'água. A região em amarelo é a que foi realizada a determinação da estrutura bruta de fundição, medidas do teor de fase ferromagnética e medidas de dureza.	57
Figura 35 – Vistas (a) tridimensional e (b) superior do corte feito na metade restante da superfície dos lingotes correspondentes às ligas 1, 2 e 3. A região na cor azul foi analisada através de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e medidas de microdureza.	58

Figura 36 – Diagrama esquemático do princípio de funcionamento do ferritoscópio. A magnitude do campo magnético produzido depende do teor de fase ferromagnética no material.....	59
Figura 37 – Desenho esquemático da divisão da área em que foram feitas as medidas do teor de fase ferromagnética em três regiões concêntricas denominadas de central, média e superficial.	60
Figura 38 – Poliedro com diagonais D_1 e D_2 formado na superfície do material pela aplicação de um endentador piramidal com carga P	60
Figura 39 – Divisão da parte do lingote retirada para ser analisada microestruturalmente nas regiões denominadas de central, média e superficial.	62
Figura 40 – Diagrama de Schaeffler com os teores de ferrita estimados para as ligas 1, 2 e 3 utilizadas neste trabalho e para os aços inoxidáveis dúplex comerciais W.Nr. 1.4460 (UNS S32900), W.Nr. 1.4462 (UNS S31803), W.Nr. 1.4821 e W.Nr. 1.4464.	65
Figura 41 – Diagrama de Schoefer com os teores de ferrita estimados para as ligas 1 e 2 estudadas no presente trabalho e para os aços inoxidáveis dúplex comerciais W.Nr. 1.4460 (UNS S32900), W.Nr. 1.4462 (UNS S31803) e W.Nr. 1.4821.....	66
Figura 42 – Posição das ligas 1, 2 e 3 na seção do diagrama Fe-25Cr-5Ni com base no cálculo dos seus valores da relação Cr_{Eq}/Ni_{Eq}	67
Figura 43 – Sequência de formação da microestrutura estimada para a liga 1 (Fe-25,62%Cr-5,67%Ni-0,82%Mn-0,64%Si-0,02%C-0,03%N) através do programa Thermo-Calc. Base de dados termodinâmicos utilizada: TCFE8.	68
Figura 44 – Sequência de formação da microestrutura estimada para a liga 2 (Fe-23,47%Cr-4,83%Ni-0,46%Mn-0,64%Si-0,12%C-0,01%N) através do programa Thermo-Calc. Base de dados termodinâmicos utilizada: TCFE8.	69
Figura 45 – Sequência de formação da microestrutura estimada para a liga 3 (Fe-25,75%Cr-5,13%Ni-0,98%Mn-0,71%Si-0,37%C-0,03%N) através do programa Thermo-Calc. Base de dados termodinâmicos utilizada: TCFE8.	69
Figura 46 – Representação esquemática do efeito do teor de carbono nos campos de estabilidade das fases na seção do diagrama quase-binário 70%Fe-Cr-Ni desprezando a formação de carbonetos.	71
Figura 47 – Posições das ligas 1, 2 e 3 na seção do diagrama Fe-25%Cr-5%Ni-0,80%Mn-0,65%Si-0,03%N em função do teor de carbono. Base de dados termodinâmicos utilizada: TCFE8.....	71

Figura 48 – Macroestrutura de solidificação do lingote correspondente à liga 1. Em (a) imagem de um quarto da superfície e em (b) imagem de metade da superfície do lingote onde os números 1, 2 e 3 indicam as regiões em que foram feitas as micrografias.....	72
Figura 49 – Microestrutura correspondente à liga 1 (0,02%C). 1 – grãos próximos ao molde 2 – grãos colunares e 3 – grãos equiaxiais localizados no centro do lingote. As morfologias da austenita presentes são: a) intergranular, b) Widmanstätten e c) intragranular.	73
Figura 50 – Micrografia da região do contorno de grão da liga 1. As morfologias da austenita presentes são: a) intergranular, b) Widmanstätten e c) intragranular. Na região indicada pelo círculo em branco, nota-se que a interface de uma partícula de austenita intragranular formada serviu como substrato para a nucleação de outras subsequentes.	74
Figura 51 – Difrátograma obtido para a liga 1 com identificação das fases presentes (ferrita e austenita).	75
Figura 52 – Teores médios de cromo e níquel obtidos por espectroscopia por energia dispersiva para a austenita e ferrita presentes na microestrutura da liga 1.	75
Figura 53 – Diagrama TTT obtido experimentalmente para o aço inoxidável dúplex W.Nr 1.4462 (UNS S31803) de composição em massa Fe-21,67%Cr-5,83%Ni-2,91%Mo-0,16%N e 0,02%C após tratamento de solubilização por 2 horas a 1050°C e resfriamento feito em água.....	76
Figura 54 – Diagrama TTT obtido experimentalmente para o aço inoxidável dúplex W.Nr 1.4460 (UNS S32900) de composição em massa Fe-26,22%Cr-7,14%Ni-1,84%Mo-0,06%N e 0,03%C após tratamento de solubilização por 2h a 1050°C e resfriamento feito em água.....	77
Figura 55 – Macroestrutura de solidificação obtida para a liga 2. Em (a) imagem de um quarto da superfície do lingote e em (b) imagem de metade da superfície do lingote onde 1 e 2 indicam as regiões em que foram feitas as micrografias.....	78
Figura 56 – Micrografia da região de (a) 1 - grãos colunares e (b) 2 - grãos equiaxiais do lingote correspondente à liga 2.	79
Figura 57 – Difrátograma obtido para a liga 2 com identificação das fases presentes.	79
Figura 58 – Representação esquemática da sequência de formação da microestrutura de um aço hipoperitético ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \gamma$) no sistema Fe-C.	80

Figura 59 – Micrografia da austenita formada na microestrutura da liga 2 e desenho esquemático da formação da austenita entre as dendritas de ferrita.	81
Figura 60 – Crescimento lamelar e microanálise química da região selecionada (Área 1) do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ (M=Fe, Cr, Ni) presente na microestrutura da liga 2. Outros: Cu, S e Si.	82
Figura 61 – Teores de médios de cromo e níquel obtidos via espectroscopia de raios X por dispersão em energia para austenita, ferrita e o carboneto $M_{23}C_6$ presente na liga 2.	82
Figura 62 – Microestrutura obtida após a solidificação da liga 3. A ferrita corresponde à fase mais escura, a austenita corresponde à fase na cor marrom e os carbonetos, que não foram atacados, pela cor mais clara.	83
Figura 63 – Micrografias obtidas para as regiões (a) 1 (b) 2 e (c) 3 (vide Figura 62) do lingote correspondente à liga 3 através do detector de elétrons retroespalhados do microscópio eletrônico de varredura.	84
Figura 64 – Microanálise química dos carbonetos presentes na estrutura bruta de fundição do lingote correspondente à liga 3. (a) Carboneto localizado no centro do lingote (b) Carboneto localizado fora da região central do lingote. Outros: Cu, Mn e Si.	86
Figura 65 – Teores médios de cromo e níquel obtidos via espectroscopia de raios X por dispersão em energia para austenita, ferrita e os carbonetos presentes na microestrutura da liga 3.	86
Figura 66 – Difratoograma obtido para a liga 3 com identificação das fases presentes e sobreposição dos picos correspondentes ao carboneto $M_{23}C_6$ e M_7C_3	87
Figura 67 – Posição das ligas 1, 2 e 3 na seção do diagrama de equilíbrio Fe-25%Cr-5%Ni-0,80%Mn-0,65%Si-0,03%N obtido com o Thermo-Calc (base de dados TCFE8). A concentração de carbono no líquido (C_{CL}) é superior a concentração de carbono no sólido (C_{CS}).	88
Figura 68 – Diagrama TTT obtido experimentalmente para o aço inoxidável dúplex W.Nr 1.4464 de composição em massa Fe-26,68%Cr-5,95%Ni-2,06%Mo-0,09%N e 0,32%C após tratamento solubilização por 2 horas a 1050°C e resfriamento feito em água.	89
Figura 69 – Teor de fase ferromagnética medido através do ferritoscópio para as ligas 1, 2 e 3 e fração de carbonetos estimada para as ligas 2 e 3.	90
Figura 70 – Fração de carbonetos estimada para as ligas 2 e 3 por região.	91

Figura 71 – Teores de ferrita estimados por região (central, média e superficial) para as ligas 1, 2 e 3.	92
Figura 72 – Valores médios totais de dureza Vickers obtidos para as ligas 1, 2 e 3.	92
Figura 73 – Valores médios de microdureza Vickers obtidos para austenita e ferrita presente na microestrutura das ligas 1, 2 e 3.	93
Figura 74 – Seção do diagrama Fe-25Cr-5Ni-0,80Mn-0,65Si-0,03N obtido através do Thermo-Calc. Os pontos indicados pelas letras a), b) c) d) e e) mostram as regiões em que foram feitos desenhos esquemáticos para mostrar a evolução da microestrutura das ligas 1, 2 e 3.	94
Figura 75 – Representação esquemática da sequência de formação da microestrutura da liga 1. Austenita: 1 – intergranular 2 – Widmanstätten 3 – intragranular.	95
Figura 76 – Representação esquemática da sequência de formação da microestrutura da liga 2.	96
Figura 77 – Representação esquemática da sequência de formação da microestrutura da liga 3.	97
Figura 78 – Representação esquemática da precipitação da fase sigma ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_3$) após a formação do carboneto $M_{23}C_6$ ($\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_3$).	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores das constantes A, B, C, D e F obtidas para as expressões do Ni_{Eq} conforme alguns autores.	31
Tabela 2 – Valores das constantes G, H, I, J, K, L, M e N obtidas para as expressões do Cr_{Eq} conforme alguns autores.	32
Tabela 3 – Relações de orientação entre a ferrita e a austenita encontradas na literatura conforme alguns autores.	45
Tabela 4 – Composição e intervalos de temperatura de formação aproximados das principais fases encontradas nos aços inoxidáveis dúplex.	47
Tabela 5 – Composição química (% massa) das ligas 1, 2 e 3 estudadas neste trabalho.	54
Tabela 6 – Intervalos de composição (% em massa) em que o uso do diagrama proposto por Schoefer é aplicável conforme a norma ASTM 800M-01.	55
Tabela 7 – Fichas JCPDS utilizadas para a identificação das fases por difração de raios X.	63
Tabela 8 – Composição química (% em massa) resumida das ligas 1, 2 e 3 estudadas no presente trabalho.	64
Tabela 9 – Composição química (% em massa) dos aços inoxidáveis dúplex comerciais o W.Nr. 1.4460 (UNS S32900), W. 1.4462 (UNS S31803), W.Nr. 1.4821 e W.Nr. 1.4464, cujos teores de carbono são similares aos das ligas 1, 2 e 3.	64
Tabela 10 – Principais transformações previstas e temperaturas <i>liquidus</i> e de início de formação da austenita, carbonetos e fase sigma obtidas através do programa Thermo-Calc para as ligas 1, 2 e 3.	70
Tabela 11 – Composição química aproximada (% massa) dos carbonetos do tipo M_7C_3 encontrados na literatura [63] e do encontrado na liga 3.	87
Tabela 12 – Teores médios totais de ferrita, carbonetos e austenita estimados para as ligas 1, 2 e 3. Superfície (*) sem preparação, (**) lixada e atacada e (***) valor médio total.	90

LISTA DE ABREVIATURAS

CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
VOD	Vacuum Oxygen Decarburisation
AOD	Argon Oxygen Decarburisation
PREN	Pitting Resistance Equivalent Number
UNS	Unified Numbering System
W.Nr	Werkstoffnummer
Cr _{Eq}	Cromo Equivalente
Ni _{Eq}	Níquel Equivalente
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação
ASTM	American Standard for Testing of Materials
HV	Vickers Hardness
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
ICDD	International Centre for Diffraction Data
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%$	Porcentagem
γ	Austenita
δ	Ferrita
σ	Sigma
α'	Alfa linha
μ	Mu
χ	Qui
η	Laves
G	Energia livre
G_S	Energia livre do sólido
G_L	Energia livre do líquido
T_F	Temperatura de fusão
ΔT	Superresfriamento
ΔG_V	Variação da energia livre associada ao volume
ΔG_S	Variação da energia livre associada a superfície
r	Raio
V_S	Volume do sólido
γ_{SL}	Tensão interfacial entre sólido e o líquido
ΔG	Variação de energia livre
r_c	Raio crítico
ΔG_c	Variação da energia livre crítica

$\emptyset$	Ângulo de molhamento
γ_{CM}	Tensão interfacial entre a calota esférica e o molde
γ_{CL}	Tensão interfacial entre a calota esférica e o líquido
γ_{LM}	Tensão interfacial entre o líquido e o molde
$f(\emptyset)$	Fator de forma
$<$	Menor que
$>$	Maior que
k	Coeficiente de redistribuição de soluto
C_S	Concentração de soluto no sólido
C_L	Concentração de soluto no líquido
γ_1	Austenita primária
γ_2	Austenita secundária
γ_3	Austenita terciária
$\leq$	Menor ou igual a
I	Corrente alternada
U	Campo magnético alternado
P	Carga
D	Diagonal de impressão
θ	Ângulo de difração

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Diagramas de Fase	23
2.1.1 O sistema ternário Fe-Cr-Ni	23
2.1.2 Efeito dos elementos de liga no sistema Fe-Cr-Ni	24
2.1.3 Equivalentes em cromo e níquel	30
2.2 Solidificação de metais	32
2.2.1 Nucleação homogênea e heterogênea	33
2.2.2 Superresfriamento constitucional	35
2.2.3 Macroestruturas de fundição	38
2.3 Formação da microestrutura dos aços inoxidáveis dúplex	39
2.3.1 Conceituação de microestrutura dúplex	39
2.3.2 Modos de solidificação	40
2.3.3 Precipitação da austenita	43
2.3.4 Outras transformações dependentes do tempo e da temperatura	46
2.4 Efeito do teor de carbono	47
2.4.1 Influência no modo de solidificação	47
2.4.2 Carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3	48
2.4.3 Aplicações	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS	54
3.1 Ligas estudadas	54
3.2 Cálculo dos equivalentes em cromo e níquel	55
3.3 Determinação das fases previstas com o Thermo-Calc	55
3.4 Etapa de caracterização	56
3.4.1 Corte das amostras	56

3.4.2 Estrutura bruta de fundição	58
3.4.3 Teor de fase ferromagnética	59
3.4.4 Medidas de dureza e microdureza Vickers.....	60
3.4.5 Microscopia óptica.....	61
3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura	62
3.4.7 Difração de raios X.....	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1 Cálculo dos equivalentes em cromo e níquel	64
4.2 Formação da microestrutura em condições de equilíbrio	68
4.3 Caracterização das ligas 1, 2 e 3	72
4.3.1 Macro e microestruturas.....	72
4.3.2 Quantificação das fases	89
4.3.3 Medidas de dureza e microdureza	92
4.4 Representação esquemática da formação da microestrutura das ligas 1, 2 e 3	94
5. SÍNTESE DOS PRINCIPAIS RESULTADOS E CONCLUSÕES.....	98
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	100
REFERÊNCIAS.....	101
ANEXO I – QUANTIFICAÇÃO DOS CARBONETOS	106

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são em geral classificados de acordo com suas microestruturas em austeníticos, ferríticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e dúplex, cuja microestrutura é constituída de ferrita e austenita, sendo a fração volumétrica de cada fase função dos elementos de liga presentes e do tratamento térmico empregado [1]. Para obter o ajuste desejado da relação entre a austenita e a ferrita, o material é solubilizado em temperaturas acima do campo de precipitação, entre 1000 e 1250°C, seguido de resfriamento rápido [2].

Os aços inoxidáveis dúplex possuem valores superiores de limite de escoamento quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, sendo os valores típicos encontrados acima de 450 MPa. Devido à presença de ferrita, os aços inoxidáveis dúplex também apresentam certo grau de ferromagnetismo bem como maior condutividade térmica do que os aços inoxidáveis austeníticos [3]. Graças à sua favorável combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão, são especificados para numerosas aplicações, dentre elas a confecção de tanques digestores para indústria de papel e celulose bem como equipamentos para indústria de óleo e gás [1].

Desde 1920 os aços inoxidáveis com microestrutura constituída de ferrita e austenita tem sido estudados, contudo, os primeiros produtos comerciais datam de 1929, quando a empresa sueca Avesta Jernverk produziu uma série chamada 453E de composição química aproximada em massa 25%Cr-5%Ni [2;4]. Posteriormente, em 1932 e 1933, uma série modificada de composição 25%Cr-5%Ni-1%Mo foi comercializada. As aplicações desses aços incluíam refrigeradores do tipo Brobeck (em placa e forjados) e autoclaves para a produção de pólvora (fundidos) [2].

Nos anos de 1960 e 1970, o aumento do preço dos aços inoxidáveis austeníticos ocasionado pela escassez de níquel aliado ao aumento das atividades das indústrias de óleo e gás, que demandavam o uso de materiais que suportavam ambientes agressivos, alavancaram o desenvolvimento de ligas dúplex. Também nesse período, a introdução dos processos Descarbonetação com Oxigênio a Vácuo (*Vacuum Oxygen Decarburisation*, VOD) e Descarbonetação Argônio-Oxigênio (*Argon Oxygen Decarburisation*, AOD) trouxe melhoras no controle da composição

química do aço e, conseqüentemente, na otimização da relação entre as quantidades de ferrita e austenita presentes em sua microestrutura [2].

Mais tarde, por volta de 1980, para suportar ambientes mais agressivos, os aços inoxidáveis dúplex de alta liga foram desenvolvidos. Denominados de superdúplex, estes aços possuem composição base em massa 25%Cr; 6-7%Ni; 3-4%Mo; 0-2%Cu; 0-2%W; 0,2-0,3%N e valores do Equivalente a Resistência por Pite (*Pitting Resistance Equivalent Number*, PREN) superiores a 40. Também nessa época, foi desenvolvido o grau de liga leve (*lean duplex*) descrito pelo Sistema de Numeração Unificado (*Unified Numbering System*, UNS) dos Estados Unidos como S32304, com menor teor de molibdênio em sua composição química (entre 0,1-0,6% em massa) e menos resistente a corrosão do que os aços inoxidáveis dúplex tradicionais [2;4].

Quanto ao teor de carbono, os aços inoxidáveis dúplex podem ser classificados em dois subgrupos: aqueles cuja composição em massa encontra-se na faixa entre 0,01% a 0,08%, que correspondem à maioria absoluta da produção mundial, e aqueles que possuem elevado teor de carbono, entre 0,3% e 0,5% em massa, que são ainda pouco estudados [5]. Dentre os aços inoxidáveis dúplex de alto teor de carbono, destacam-se as composições da norma alemã tais como as de número de material (*Werkstoffnummer*, W.Nr) W.Nr 1.4464 (C=0,3-0,5%; Cr=26,0-28,0%; Ni=4,0-6,0%; Mo=2,0-2,5%) e W.Nr 1.4822 (C=0,3-0,5%; Cr=23,0-25,0%; Ni=3,5-5,5%) [6].

Devido à presença de uma rede de carbonetos em sua microestrutura, os aços inoxidáveis dúplex de alto teor de carbono apresentam maior resistência ao desgaste em comparação com os de baixo teor de carbono [7;8]. Por conta disso, os dúplex de alto carbono, que representam um nicho de mercado com grande participação de fundições alemãs, são empregados na fabricação de componentes fundidos resistentes à abrasão para centrífugas e carcaças de bombas, utilizadas em situações onde há a passagem de fluidos contendo partículas de sólido, como na indústria de mineração e no setor químico [8].

É importante mencionar que embora existam vários trabalhos publicados nos últimos anos sobre os aços inoxidáveis dúplex de baixo teor de carbono, são pouquíssimas as publicações existentes que fazem menção aos aços inoxidáveis dúplex com teores de carbono mais elevados. Chama a atenção do leitor que mesmo

aspectos fundamentais, como a formação da microestrutura desses aços, ainda não são bem conhecidos.

Desse modo, tendo em vista o número escasso de estudos a respeito dessa classe de aço inoxidável dúplex, o presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito do teor de carbono na formação da microestrutura de três ligas fundidas de composição em massa Fe-25%Cr-5%Ni, cujos teores de carbono são 0,02%; 0,12% e 0,37%. Para isso, os lingotes referentes à cada liga foram caracterizados com auxílio de técnicas complementares como microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, ferritoscopia e medidas de dureza Vickers.

O critério utilizado para a escolha do teor de carbono baseia-se no fato das ligas com 0,02% e 0,37% possuírem composição similares aos dos aços inoxidáveis dúplex comerciais W.Nr 1.4462 (UNS 31803), que é o mais comum da classe de baixo teor de carbono, e W. Nr. 1.4464, que possui elevado teor de carbono. Já a liga com 0,12% de carbono atua como um intermediário entre os dois extremos, permitindo assim compreender a transição entre as microestruturas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Diagramas de Fase

2.1.1 O sistema ternário Fe-Cr-Ni

O diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Ni, cuja vista tridimensional é mostrada na Figura 1, é o diagrama básico para os aços inoxidáveis. Nele, estão presentes as três fases sólidas encontradas com maior frequência nessa classe de material: austenita (γ), ferrita (δ) e fase sigma (σ), que é uma fase intermetálica, cujo intervalo de composição aumenta conforme a temperatura está abaixo de aproximadamente 900°C [9].

Figura 1 – Vista tridimensional do diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Ni.

Fonte: adaptado da referência [10].

A Figura 2 mostra a posição das ligas Fe-25%Cr-5%Ni nas seções isotérmicas do sistema ternário Fe-Cr-Ni nas temperaturas de (a) 1300°C (b) 1100°C (c) 800°C e (d) 650°C. Em 1300°C a liga encontra-se na região formada por apenas ferrita. Já em 1100°C e 800°C a composição da liga está localizada na região bifásica do diagrama, constituída por ferrita e austenita. Por outro lado, em 650°C, as fases presentes são austenita, ferrita e sigma. Contudo, é necessário considerar o efeito de outros

elementos de liga presentes na composição química do aço, que mesmo em pequenos teores podem alterar de forma significativa as regiões de estabilidade das fases nos diagramas de equilíbrio [11].

Figura 2 – Posição das ligas de composição base em massa Fe-25%Cr-5%Ni nas seções isotérmicas do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Ni em (a) 1300°C (b) 1100°C (c) 800°C e (b) 650°C.

Fonte: adaptado da referência [12].

2.1.2 Efeito dos elementos de liga no sistema Fe-Cr-Ni

Os elementos de liga podem influenciar os diagramas de equilíbrio de dois modos: o primeiro deles é (a) ampliando os limites composicionais de existência da

austenita, expandindo assim seu campo de estabilidade e o segundo é (b) contraindo o campo de estabilidade da austenita e promovendo a formação de ferrita em limites composicionais mais amplos. Aqueles elementos que promovem os efeitos descritos em (a) são denominados de gamagênicos e em (b) de alfa gênicos [11].

O cromo, principal elemento de liga presente nos aços inoxidáveis, expande o campo da estabilidade da ferrita e aumenta a resistência à corrosão do aço devido à formação de um filme passivo de óxido de composição $\text{Cr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, em que x é próximo de zero para ligas ricas em cromo [11]. O diagrama de equilíbrio Fe-Cr, ilustrado na Figura 3, mostra o caráter alfa gênico do cromo e a presença de alfa linha (α'), responsável pela fragilização a 475°C do aço, além da fase sigma (σ) [5].

Figura 3 – Diagrama de equilíbrio Fe-Cr.

Fonte: adaptado da referência [13].

De acordo com a literatura, adições de carbono alteram de forma significativa o sistema Fe-Cr, já que o carbono é um forte elemento gamagênico e formador de carbonetos [3;11]. Conforme mostram as seções dos diagramas de equilíbrio Fe-Cr-0,05%C e Fe-Cr-0,4%C, ilustradas na Figura 4 (a) e (b), o aumento do teor de carbono promoveu a expansão dos limites composicionais em que a austenita é estável, sendo possível observar a presença dos carbonetos M_{23}C_6 e M_7C_3 mesmo para o teor de carbono de 0,05% em massa [11].

Figura 4 – Seção do diagrama de equilíbrio (a) Fe – Cr – 0,05%C e (b) Fe – Cr – 0,4%C em massa.

Fonte: adaptado da referência [11].

Deve-se mencionar que a presença de carbonetos prejudica a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis devido ao empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes aos carbonetos formados. Desse modo, com a finalidade de evitar a

presença de carbonetos, o teor de carbono é geralmente limitado a 0,02 ou 0,03% em massa na composição química dos aços inoxidáveis dúplex tradicionais [2].

O nitrogênio é também um elemento gamagênico e, em pequenas quantidades, aumenta a resistência à corrosão por pites do aço [2]. Assim como o carbono, o nitrogênio pode promover o endurecimento do aço por solução sólida intersticial. Entretanto, por ser mais solúvel na austenita do que o carbono, o nitrogênio apresenta menor tendência a causar corrosão intragranular provocada pela precipitação de carbonetos ricos em cromo [2;11]. A Figura 5 mostra o efeito do nitrogênio e do carbono na expansão da região de estabilidade da austenita no sistema Fe-Cr.

Figura 5 – Efeito da adição de nitrogênio e de carbono na expansão dos limites composicionais em que a austenita é estável no diagrama de equilíbrio Fe-Cr.

Fonte: adaptado da referência [14].

O níquel também é um elemento gamagênico e, em quantidades suficientes, também expande o campo de estabilidade da austenita até a temperatura ambiente ou abaixo, possibilitando a produção de aços inoxidáveis predominantemente austeníticos ou austenítico-ferríticos [3]. A Figura 6 mostra a seção isotérmica do sistema Fe-Cr-Ni-C calculada a 1050°C para os teores em massa de (a) 0,5 e (b) 1,5% de níquel, em que é possível observar a expansão das regiões em que as fases $\delta + \gamma$ e $\delta + \gamma + M_{23}C_6$ estão presentes [15].

Figura 6 – Seções isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni-C calculadas a 1050°C para os teores em massa de (a) 0,5% de Ni (b) 1,5% de Ni.

(a)

(b)

Fonte: adaptado da referência [15].

O comportamento austenitizante do níquel pode ser observado com maior clareza através da Figura 7, que representa a extensão do campo em que a austenita é estável para diferentes teores de níquel na seção do sistema ternário Fe-Cr-C em

1000°C. Conforme mostra o diagrama, adições de níquel deslocam as interfaces $\gamma + M_{23}C_6$, $\gamma + M_7C_3$ e $\gamma + Fe_3C$ para teores menores de carbono, indicando o decréscimo na solubilidade desses carbonetos na austenita [15].

Figura 7 – Efeito da adição de níquel (0%, 5% e 10% em massa) nos campos de estabilidade das fases presentes na seção do sistema ternário Fe-Cr-C em 1000°C. M corresponde aos átomos de ferro e cromo.

Fonte: adaptado da referência [15].

Já o molibdênio é um elemento que estabiliza a ferrita nos aços inoxidáveis e também promove o aumento da resistência à corrosão por pites em soluções de cloreto [2]. Em quantidades suficientes, pode levar a formação de compostos intermetálicos tais como as fases Mu (μ), Qui (χ) e Laves (η), conforme mostra a seção isotérmica a 650°C do diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Mo na Figura 8 [9;16].

Além dos elementos mencionados anteriormente, outros elementos de liga como manganês, tungstênio e silício podem estar presentes na composição química dos aços inoxidáveis. O manganês é gamagênico e aumenta a resistência à abrasão e ao desgaste do aço [2;11]. Por outro lado, o tungstênio, presente nos aços inoxidáveis superdúplex em teores de até 2%, é alfafênico e aumenta a resistência à corrosão por pites [2;3]. Já o silício também tem efeito alfafênico, sendo adicionado na composição química dos aços inoxidáveis para desoxidação durante a fusão. Na maioria das ligas seu teor é entre 0,3 e 0,6% em massa [3].

Figura 8 – Seção isotérmica a 650°C do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Mo. As fases Mu (μ), laves (η) e Qui (χ) estão representadas por: $\mu = \text{Fe}_7\text{Mo}_6$, $\eta = \text{Fe}_2\text{Mo}$ e $\chi = \text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$.

Fonte: adaptado da referência [17].

2.1.3 Equivalentes em cromo e níquel

Com o objetivo de prever a microestrutura resultante dos aços inoxidáveis após a solidificação, diferentes autores desenvolveram de forma empírica equações para o cálculo do cromo equivalente (Cr_{Eq}) e níquel equivalente (Ni_{Eq}), que agrupam respectivamente o efeito dos elementos alfa-gênicos e gama-gênicos [18]. As expressões propostas para a obtenção do Cr_{Eq} e do Ni_{Eq} podem ser descritas de forma genérica por [19]:

$$\text{Ni}_{\text{Eq}} = \% \text{Ni} + A(\% \text{Mn}) + B(\% \text{C}) + C(\% \text{N}) + D(\% \text{Cu}) + E(\% \text{Co}) + F$$

$$\text{Cr}_{\text{Eq}} = \% \text{Cr} + G(\% \text{Si}) + H(\% \text{Mo}) + I(\% \text{Al}) + J(\% \text{Nb}) + K(\% \text{Ti}) + L(\% \text{W}) + M(\% \text{V}) + N$$

Sendo que os valores das constantes A, B, ..., N para um determinado elemento nas diversas expressões nem sempre são os mesmos devido às diferentes técnicas e composições químicas empregadas para sua determinação [19].

A Figura 9 mostra o diagrama proposto por Schaeffler [20], em 1949, desenvolvido para prever a microestrutura de soldas, mas que também pode ser aplicado para prever a microestrutura de ligas fundidas. Nos eixos vertical e horizontal do diagrama de Schaeffler [20], encontram-se respectivamente as expressões desenvolvidas pelo autor [20] para o cálculo do Ni_{Eq} e do Cr_{Eq} [19].

Figura 9 – Diagrama proposto por Schaeffler. A+M: região formada por austenita e martensita; F+M: região formada por ferrita e martensita; A+F: região formada por austenita e ferrita; A+M+F: região formada por ferrita, martensita e austenita.

Fonte: adaptado da referência [1].

Posteriormente, outros autores introduziram modificações nas expressões para o cálculo do Ni_{Eq} e Cr_{Eq} desenvolvidas por Schaeffler [20], conforme mostram a Tabela 1 e a Tabela 2. DeLong [21] refinou o diagrama proposto por Schaeffler [20] para determinar o teor de ferrita em soldas de aços inoxidáveis austeníticos e considerou que o efeito do nitrogênio na expressão do Ni_{Eq} era similar ao do carbono. Já Hammar e Svensson [22] desenvolveram a expressão do Cr_{Eq} e Ni_{Eq} para altas temperaturas e Schoefer [23] para prever o teor de ferrita em ligas fundidas pertencentes ao sistema Fe-Cr-Ni.

Tabela 1 – Valores das constantes A, B, C, D e F obtidas para as expressões do Ni_{Eq} conforme alguns autores.

Autor	A	B	C	D	E	F	Ref.
Schaeffler	0,5	30	0	0	0	0	[20]
DeLong	0,5	30	30	0	0	0	[21]
Hammar e Svensson	0,31	22	14,2	1	0	0	[22]
Schoefer	0,5	30	26	0	0	2,25	[23]

Fonte: autoria própria.

Tabela 2 – Valores das constantes G, H, I, J, K, L, M e N obtidas para as expressões do Cr_{Eq} conforme alguns autores.

Autor	G	H	I	J	K	L	M	N	Ref.
Schaeffler	1,5	1	0	0,5	0	0	0	0	[20]
DeLong	1,5	1	0	0,5	0	0	0	0	[21]
Hammar e Svensson	1,5	1,37	0	2	3	0	0	0	[22]
Schoefer	1,5	1,4	0	1	0	0	0	-4,99	[23]

Fonte: autoria própria.

2.2 Solidificação de metais

A solidificação dos materiais metálicos ocorre por um processo de nucleação e crescimento, sendo que a fase de maior estabilidade em uma determinada temperatura é aquela com menor energia livre (G). Apesar da energia livre do sólido (G_S) ser menor do que a do líquido (G_L) imediatamente abaixo da temperatura de fusão (T_F), conforme mostra esquematicamente a Figura 10, os metais sofrem um superresfriamento (ΔT) antes da solidificação se iniciar, já que existe uma variação de energia livre associada ao volume (ΔG_V) e à superfície (ΔG_S). Desse modo, para que os agrupamentos atômicos formados sejam núcleos estáveis, eles devem possuir um tamanho crítico para que haja o decréscimo da energia livre total [24;25;26].

Figura 10 – Desenho esquemático da variação de energia livre (ΔG) entre um líquido (G_L) e um sólido (G_S) para um metal puro em função da temperatura. O termo T_F corresponde à temperatura de fusão e o termo ΔT ao superresfriamento existente antes do início da solidificação a uma temperatura T .

Fonte: adaptado da referência [27].

2.2.1 Nucleação homogênea e heterogênea

Quando o sólido é formado dentro do próprio líquido sem o auxílio de nenhum estimulante externo a nucleação é denominada de homogênea. Considerando um agrupamento atômico esférico de raio (r), já que esta é a forma que possui menor relação superfície/volume e adotando as hipóteses de que o volume do sólido (V_S) é fixo e de que a tensão interfacial entre sólido e o líquido (γ_{SL}) seja isotrópica, a ΔG total é dada pela equação (2.2.1.1) em que L corresponde ao calor latente de fusão [26].

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 L \frac{\Delta T}{T_F} + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \quad (2.2.1.1)$$

O menor raio possível para a nucleação ocorrer, denominado de raio crítico (r_c), corresponde ao ponto mínimo da equação (2.2.1.1), podendo ser obtido derivando a mesma em relação a r e igualando o resultado a zero. O r_c para a nucleação homogênea é dado então pela equação (2.2.1.2) e a variação da energia livre crítica (ΔG_c) para a nucleação homogênea, obtida pela substituição da equação (2.2.1.2) na (2.2.1.1), é dada pela equação (2.2.1.3) [26].

$$r_c = \frac{2\gamma_{SL}T_F}{L\Delta T} \quad (2.2.1.2)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3T_F^2}{3L^2\Delta T^2} \quad (2.2.1.3)$$

Os agrupamentos atômicos cujo raio r é superior ao r_c são núcleos estáveis e possuem condições de crescer dentro da fase líquida já que $\Delta G_V + \Delta G_S < 0$. Por outro lado, aqueles com raio r inferior ao r_c são dissolvidos no líquido pois $\Delta G_V + \Delta G_S > 0$. Conforme mostra a equação (2.2.1.2), o r_c é inversamente proporcional à ΔT , sendo que quanto maior ΔT menor será o valor de r_c e vice-versa [24;25;26].

Quando a formação de núcleos ocorre em alguma superfície ou em partículas presentes no sistema, a nucleação é denominada de heterogênea [24;25;26]. A Figura 11 ilustra esquematicamente um embrião com a forma de uma calota esférica em contato com um substrato plano, que nesse caso considerou-se como a parede do molde, com um ângulo de molhamento θ [26].

Figura 11 – Nucleação heterogênea de uma calota esférica de raio r considerando como substrato a parede do molde. O termo ϕ corresponde ao ângulo de molhamento e as tensões interfaciais entre a calota e o molde; calota e o líquido e entre o líquido e o molde estão representadas por γ_{CM} , γ_{CL} e γ_{LM} .

Fonte: adaptado da referência [26].

Assumindo que as tensões interfaciais sejam isotrópicas e que o volume da calota esférica é fixo, pode-se relacionar a tensões interfaciais entre a calota e o molde (γ_{CM}); calota e o líquido (γ_{CL}) e entre o líquido e o molde (γ_{LM}) de acordo com a equação (2.2.1.4). O termo ϕ é o ângulo de molhamento e depende da afinidade físico/química entre a calota esférica e o substrato [26].

$$\gamma_{LM} = \gamma_{CM} + \gamma_{CL} \cos \phi \quad (2.2.1.4)$$

Adotando o procedimento semelhante ao utilizado na determinação de ΔG para nucleação homogênea, considerando neste caso a contribuição positiva das áreas da calota esférica em contato com o líquido e da calota em contato com a superfície molde, ΔG total para nucleação heterogênea é dada pela equação (2.2.1.5) [26].

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 L \frac{\Delta T}{T_F} + 4\pi r^2 \gamma_{CL} f(\phi) \quad (2.2.1.5)$$

O termo $f(\phi)$ é denominado de fator de forma e é dado por [26]:

$$f(\phi) = \left(\frac{2 - 3\cos\phi + \cos^3\phi}{4} \right) \quad (2.2.1.6)$$

Derivando a equação (2.2.1.5) em relação ao raio, chega-se a uma expressão do r_c para a nucleação heterogênea igual a obtida para a nucleação homogênea. A ΔG_c para nucleação heterogênea é dada pela equação (2.2.1.7) e difere da equação obtida para nucleação homogênea pelo termo correspondente ao fator de forma [26].

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3 T_F^2}{3L^2 \Delta T^2} \left(\frac{2 - 3\cos\phi + \cos^3\phi}{4} \right) \quad (2.2.1.7)$$

Quando θ é igual a 180° , ΔG_c para nucleação heterogênea é igual à ΔG_c para a nucleação homogênea, contudo, a medida em que a molhabilidade da calota esférica no substrato aumenta e, conseqüentemente o ângulo θ diminui, a nucleação heterogênea torna-se mais favorável energeticamente [26]. A Figura 12 ilustra esquematicamente a variação de energia livre para a nucleação homogênea e heterogênea.

Figura 12 – Gráfico esquemático comparando a variação de energia livre (ΔG) para nucleação homogênea ($\Delta G_{homogênea}$) e heterogênea ($\Delta G_{heterogênea}$) em função do raio r . Os termos $\Delta G_{c\ homogênea}$ e $\Delta G_{c\ heterogênea}$ correspondem à variação da energia livre crítica para a nucleação homogênea e heterogênea quando r for igual a um raio crítico r_c .

Fonte: adaptado da referência [27].

2.2.2 Superresfriamento constitucional

Durante a solidificação de metais impuros ou ligas, a composição do metal líquido em contato com a interface sólido/líquido em avanço difere do restante da massa líquida, sendo a concentração de soluto maior no líquido adjacente à interface caso não haja tempo o suficiente para sua difusão [24;26]. Sendo o coeficiente de redistribuição de soluto (k) dado pela razão entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e no líquido (C_L), considerando a seção de um sistema binário em que $k < 1$, conforme ilustra a Figura 13 (a), a temperatura *liquidus* diminui conforme C_L aumenta. A Figura 13 (b) mostra o perfil de concentração de soluto a frente da interface de solidificação e (c) da temperatura de solidificação em equilíbrio [24].

Figura 13 – Representação (a) de uma liga de composição C_0 na seção de um sistema binário hipotético em que o coeficiente de redistribuição de soluto (k) é menor do que 1 (b) do perfil de concentração de soluto e (c) da temperatura de solidificação em equilíbrio em função da distância da interface.

Fonte: adaptado da referência [24].

Devido às alterações na composição química ocasionada pela segregação de soluto, haverá uma redução constitucional do superresfriamento térmico à medida que o cristal cresce [24;26]. O maior superresfriamento existirá no líquido adjacente às paredes do molde imediatamente após o vazamento do metal e vai sendo reduzido devido ao acúmulo de soluto na interface, conforme mostra esquematicamente a Figura 14 (a) e (b). É importante mencionar que a solidificação não ocorreria caso o superresfriamento na interface fosse nulo [24].

Figura 14 – Representação esquemática do (a) superresfriamento (ΔT) térmico no líquido junto à parede do molde e da (b) redução do superresfriamento (ΔT) térmico devido à segregação de soluto.

Fonte: adaptado da referência [24].

Para que a interface sólido-líquido permaneça plana, é necessário que o gradiente de temperatura real no líquido seja maior ou igual ao gradiente do perfil de temperatura *liquidus* na interface [26], conforme mostra a Figura 15 (a). Quando esse critério não é estabelecido, as posições locais onde a concentração de soluto é menor, ou seja, o superresfriamento é maior quando comparado a uma posição local em que há maior concentração de soluto, irão se projetar preferencialmente [24]. Se essas posições locais projetadas forem estáveis e formarem uma rede de protuberâncias, a morfologia interface sólido-líquido é denominada de celular [26], vide Figura 15 (b).

Caso haja uma redução do gradiente de temperatura no líquido, a extensão da região superresfriada constitucionalmente é ampliada e a estrutura celular começa a mudar suas características [26], o que está mostrado na Figura 15 (c). Nesse caso, a influência cristalográfica passa a ser importante e o crescimento ocorre não necessariamente na direção paralela ao fluxo de calor. No caso de cristais cúbicos, a família de direções preferenciais de crescimento é a $\langle 100 \rangle$ [24;25;26]. A Figura 15 mostra de forma esquemática a transição da morfologia da interface sólido-líquido.

Figura 15 – Representação esquemática da evolução da morfologia da interface sólido-líquido conforme a extensão x da região superresfriada constitucionalmente é ampliada. T_R corresponde à temperatura real do líquido T_L corresponde à temperatura *liquidus*. Crescimento (a) plano (b) celular e (c) dendrítico.

Fonte: adaptado da referência [28].

Além dos parâmetros mencionados anteriormente, a transição da morfologia da interface sólido-líquido é influenciada pela taxa de resfriamento, já que com o seu aumento há um decréscimo no tempo disponível para os solutos se difundirem. Outro fator que também deve ser considerado é a influência dos movimentos convectivos no líquido frente à interface, responsáveis por movimentar o soluto da mesma para o restante da massa líquida [24].

2.2.3 Macroestruturas de fundição

Quando o metal líquido é vazado, a porção que entra em contato com as paredes do molde, caso estejam frias, é rapidamente superresfriada ocorrendo a formação de grãos finos com orientação aleatória. Essa camada de grãos finos é denominada de zona coquilhada e sua extensão é dependente de alguns fatores, como o coeficiente de transferência de calor entre o metal e o molde, superaquecimento e propriedades termofísicas do material do molde [26].

Quanto maior o grau de superaquecimento, menor é a camada de metal líquido que consegue atingir temperaturas abaixo da de nucleação e, portanto, menor é a extensão da zona coquilhada. Se o superaquecimento for excessivo, é possível refundir grande parte dos cristais nucleados e, conseqüentemente, o metal solidificado não apresentar zona coquilhada. O mesmo pode ocorrer se o molde sofrer um pré-aquecimento antes do vazamento do metal líquido [26].

Os cristais então nucleados na zona coquilhada crescem no líquido em competição uns com os outros. Aqueles que tiverem suas direções de crescimento mais favoravelmente orientadas em relação a direção de extração de calor, crescerão mais rapidamente, originando os grãos colunares [24;26]. Devido à segregação de gases e impurezas durante a solidificação, um lingote que possui macroestrutura totalmente composta por grãos colunares apresenta planos de fragilidade nas regiões de encontro das extremidades dos cristais colunares [24].

A zona equiaxial corresponde à região central do lingote constituída por grãos orientados de forma aleatória, cujos tamanhos são normalmente maiores do que aqueles que constituem a zona coquilhada [26]. Para explicar a origem dos grãos equiaxiais no centro do lingote inúmeras teorias foram propostas, dentre as quais se pode citar [24;26;29]:

I) A do “Big-Bang” pressupõe que os núcleos que originam as regiões colunar e equiaxial central são os mesmos que formaram a região coquilhada próximo ao molde que são arrastados até a região central do lingote [24;29];

II) A do surgimento da região equiaxial central a partir da refusão parcial das dendritas devido às flutuações térmicas ou ramos dendríticos que são arrancados e arrastados até o centro do lingote por movimentos de convecção [24;26;29];

III) A partir de núcleos formados no líquido na parte superior do lingote em contato com o meio ambiente, que perdem calor e ficam superresfriados termicamente. Se os cristais formados forem mais densos que o líquido, eles irão decantar e continuar a crescer conforme o líquido é resfriado [24;26;29].

A Figura 16 mostra esquematicamente a seção transversal de um lingote em que as regiões coquilhada, colunar e equiaxial central estão presentes.

Figura 16 – Desenho esquemático da seção transversal de um lingote em que as regiões coquilhada, colunar e equiaxial central estão presentes.

Fonte: adaptado da referência [30].

2.3 Formação da microestrutura dos aços inoxidáveis dúplex

2.3.1 Conceituação de microestrutura dúplex

Hornbogen [31] classificou morfologicamente uma microestrutura constituída por duas fases em quatro tipos: dúplex; dispersão, rede e dual. Na microestrutura dúplex, as frações das fases presentes são aproximadamente iguais; na em dispersão

tem-se partículas de segunda fase isoladas entre si pela matriz e na do tipo em rede a segunda fase está presente somente ao longo dos contornos de grão. De acordo com o autor [31], uma microestrutura dual é definida como a combinação das três morfologias citadas anteriormente.

A Figura 17 mostra esquematicamente as microestruturas (a) dúplex (b) em dispersão (c) em rede ou também conhecida por esqueleto e (d) dual. As interfaces presentes na estrutura dúplex, em dispersão, em rede e dual são respectivamente: γ/γ , γ/δ e δ/δ ; δ/δ e γ/δ ; γ/γ e δ/γ ; δ/δ e δ/γ . Cabe mencionar que a microestrutura mostrada na Figura 17 (a) é observada nos aços inoxidáveis dúplex de baixo teor de carbono após serem submetidos ao tratamento de solubilização seguido de resfriamento rápido. Contudo, o termo dúplex também foi adotado para essa classe de material fundido [4].

Figura 17 – Desenho esquemático da classificação morfológica de uma microestrutura constituída por duas fases proposta por Hornbogen [31]: (a) dúplex (b) dispersão (c) em rede (d) dual.

Fonte: Adaptado da referência [4].

2.3.2 Modos de solidificação

Conforme mostra de forma esquemática o diagrama de equilíbrio quase-binário Cr-Ni resultante do corte no sistema ternário Fe-Cr-Ni em 70% em ferro, ilustrado na Figura 18, a solidificação dos aços inoxidáveis pode ocorrer através de quatro modos:

I - austenítico ($L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$); II - austenítico-ferrítico ($L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$); III - ferrítico-austenítico ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$) e IV - ferrítico ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$) [3;5].

Figura 18 – Seção do diagrama ternário 70%Fe-Cr-Ni com a representação dos possíveis modos de solidificação dos aços inoxidáveis: I) $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$; II) $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$; III) $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$ e IV) $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$.

Fonte: adaptado das referências [32] e [33].

Tendo em vista que a composição química exerce grande influência na sequência de solidificação dos aços inoxidáveis, Nayal e Beech [34] propuseram com base no cálculo dos valores da relação Cr_{Eq}/Ni_{Eq} de acordo com as expressões propostas por Hammar e Svensson [22], descritas no item 2.1.3, o seguinte critério que correlaciona a composição química com o modo de solidificação [35]:

- I) $Cr_{Eq}/Ni_{Eq} < 1,38$: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$
- II) $1,38 - Cr_{Eq}/Ni_{Eq} - 1,50$: $L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$
- III) $1,50 - Cr_{Eq}/Ni_{Eq} - 2,00$: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$
- IV) $Cr_{Eq}/Ni_{Eq} > 2,0$: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$

Os aços inoxidáveis dúplex com baixo teor de carbono possuem modo de solidificação ferrítico, sendo a austenita formada via reação de precipitação, inicialmente nos contornos de grão da ferrita e, posteriormente, com crescimento no formato de placas com plano de hábito definido em direção ao interior dos grãos

ferríticos [5]. A Figura 19 ilustra a microestrutura típica de um aço inoxidável dúplex de baixo teor de carbono após a solidificação. A região escura corresponde à ferrita e a região clara à austenita [2;4].

Figura 19 – Microestrutura típica de solidificação de uma aço inoxidável dúplex de baixo teor de carbono (a) vista em três dimensões (b) vista em duas dimensões.

Fonte: adaptado das referências [2] e [4].

Para o ajuste da relação entre as fases e obtenção da estrutura mostrada esquematicamente na Figura 17 (a), o material é submetido a um tratamento térmico ou termomecânico, normalmente realizado entre 1000 e 1250°C, seguido de resfriamento rápido [1;2]. Durante o trabalho a quente, a microestrutura final é formada por lamelas alternadas de ferrita e austenita, conforme ilustra a Figura 20, que

corresponde à do aço UNS S31803 (W.Nr 1.4462) de composição 22,07%Cr-5,68%Ni-3,20%Mo-0,017%C em que a fase clara corresponde à austenita e a escura à ferrita [36].

Figura 20 – Microestrutura do aço inoxidável dúplex UNS S 31803 (W.Nr 1.4462) de composição em massa 22,07%Cr-5,68%Ni-3,20%Mo-0,017%C após laminação a quente a 1100°C e seguido de resfriamento rápido.

Fonte: adaptado da referência [36].

2.3.3 Precipitação da austenita

A austenita nos aços inoxidáveis dúplex pode ser classificada de acordo com seu mecanismo de formação em primária (γ_1), secundária (γ_2) ou terciária (γ_3). A austenita primária é aquela que se forma durante a solidificação do metal fundido $L \rightarrow \delta + \gamma_1$, a secundária é resultante da reação no estado sólido precipitação $\delta \rightarrow \delta + \gamma_2$ e a terciária se forma abaixo de 1000°C e resulta da decomposição da ferrita como, por exemplo, através da reação eutetóide $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_3$ [4;5].

A classificação morfológica da austenita resultante da reação de precipitação no estado sólido pode ser feita através do sistema desenvolvido por Dubé [37] que posteriormente foi estendido por Aaronson [38], mostrado na Figura 21, para ferrita pró-eutetóide nos aços de baixo carbono. As morfologias mais comuns encontradas para a austenita secundária nos aços inoxidáveis dúplex são a alotriomórfica do contorno de grão, placas laterais de Widmanstätten primárias e secundárias e intragranulares [39].

Figura 21 – Classificação morfológica da austenita secundária: (a) alotriomorfo do contorno de grão (b) placas laterais de Widmanstätten (c) dentes de serra (d) idiomorfos (e) intragranulares alongadas e (f) estrutura maciça.

Fonte: adaptado da referência [40].

É importante mencionar que a classificação morfológica feita por Dubé [37] e ampliada por Aaronson [38] foi feita com base em observações da microestrutura em duas dimensões. Kral e Spanos [41] fizeram reconstruções em três dimensões das morfologias de ferrita pró-eutetóide para a liga de composição em massa Fe-0,12%C-3,28%Ni. De acordo com os autores [41], todos os precipitados de ferrita conectam-se aos contornos de grãos austeníticos anteriores ou outros precipitados de ferrita nos contornos de grão e, portanto, a classificação descrita como intragranular não se aplicaria.

Segundo Southwick e Honeycombe [42], a formação da austenita a partir da decomposição da ferrita delta no aço inoxidável de composição em massa 26%Cr-5%Ni ocorre através de dois mecanismos: por nucleação e crescimento entre 1200°C e 650°C e por um processo atérmico do tipo martensítico na faixa de temperatura entre 650°C e 350°C. Já Ohmori *et al.* [43] utilizaram o termo transformação difusional assistida por cisalhamento para explicar a formação da austenita de Widmanstätten nos aços inoxidáveis dúplex.

A morfologia de Widmanstätten pode ser explicada pela diferença de mobilidade entre as interfaces semicoerentes e incoerentes. As interfaces incoerentes possuem alta mobilidade enquanto que as semicoerentes menor mobilidade, migrando por um mecanismo de degraus. Desse modo, caso haja algum problema no fornecimento constante de degraus, as interfaces incoerentes avançam mais rapidamente do que as semicoerentes e núcleo formado cresce no formato de placas originando a morfologia de Widmanstätten, conforme mostra esquematicamente a Figura 22 [27].

Figura 22 – Desenho esquemático do efeito do tipo de interface na morfologia de um precipitado. A Interface 1 – semicoerente possui menor mobilidade e 2 – incoerente maior mobilidade.

Fonte: adaptado da referência [27].

De acordo com a literatura, a precipitação da austenita é favorecida pela relação de orientação proposta por Kurdjumov–Sachs, com plano de hábito $(110)_\delta // (111)_\gamma$ e direção de crescimento $[\bar{1}11]_\delta // [\bar{1}10]_\gamma$. No entanto, as relações de orientação descritas na Tabela 3 são também citadas [4].

Tabela 3 – Relações de orientação entre a ferrita e a austenita encontradas na literatura conforme alguns autores.

Autor	Relação de orientação	Ângulo de desorientação/eixo
Bain	$\{001\}_\gamma // \{001\}_\delta$	$45^\circ / < 001 >$
	$< 110 >_\gamma // < 110 >_\delta$	
Kurdjumov-Sachs	$\{111\}_\gamma // \{011\}_\delta$	$42,8^\circ / < 211 >$
	$< 011 >_\gamma // < 111 >_\delta$	
Nishiyama-Wassermann	$\{111\}_\gamma // \{011\}_\delta$	$45,9^\circ / < 254 >$
	$< 112 >_\gamma // < 011 >_\delta$	

Fonte: referência [4].

A respeito da formação da austenita no interior dos grãos de ferrita, Ramirez Londoño [39] sugeriu que a nucleação heterogênea da austenita intragranular ocorre a partir de Cr_2N formados nos grãos ferríticos. Chen e Yang [44] observaram após a caracterização microestrutural da zona afetada pelo calor de solda do aço inoxidável dúplex W.Nr. 1.4462 (UNS S31803) de composição em massa Fe-22,62%Cr-5,12%Ni-3,24%Mo-1,47%Mn-0,19%N-0,02%C que inclusões não metálicas, como óxidos, atuaram como sítio de nucleação heterogênea da austenita intragranular, conforme mostra a Figura 23.

Figura 23 – Micrografia obtida via microscopia eletrônica de transmissão que mostra austenita intragranular nucleada a partir de uma inclusão que está indicada pela seta em amarelo.

Fonte: adaptado da referência [44].

2.3.4 Outras transformações dependentes do tempo e da temperatura

Diversas reações de precipitação dependentes do tempo e da temperatura podem ocorrer entre 300 e 1000°C nos aços inoxidáveis dúplex, conforme mostra esquematicamente o diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) na Figura 24. Nota-se que o aumento dos teores de cromo, molibdênio e tungstênio tende a deslocar a curva para esquerda permitindo a formação de algumas fases em tempos menores, especialmente os compostos intermetálicos sigma e qui [3].

Figura 24 – Curva TTT esquemática com os principais precipitados encontrados nos aços inoxidáveis dúplex na faixa de temperatura entre 300-1000°C.

Fonte: adaptado das referências [3] e [45].

A Tabela 4 contém a composição e faixa de temperatura aproximada de formação de algumas das principais fases que podem ser encontradas na microestrutura dos aços inoxidáveis dúplex. Para o presente trabalho, será importante o entendimento do efeito do teor de carbono na composição química dos aços inoxidáveis dúplex, que será apresentado no tópico seguinte.

Tabela 4 – Composição e intervalos de temperatura de formação aproximados das principais fases encontradas nos aços inoxidáveis dúplex.

Fase	Composição	Temperatura (°C)	Ref.
Sigma (σ)	$(Fe, Ni)_x(Cr, Mo)_y$	600-1000	[2;5]
Qui (χ)	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$; $(Fe, Ni)_{36}Cr_{18}Mo_4$	600-900	[2;5]
MN	CrN ; ZrN ; TiN ; NbN ; VN	550-1000	[5;45]
M_2N	$(Cr, Fe)_2N$	550-1000	[5;45]
$M_{23}C_6$	$(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$; $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$	550-1000	[5;45]
M_7C_3	$(Cr, Fe)_7C_3$	950-1100	[5;45]

Fonte: autoria própria.

2.4 Efeito do teor de carbono

2.4.1 Influência no modo de solidificação

Devido ao seu caráter gamagênico, discutido no item 2.1.2, adições de carbono na composição química do aço inoxidável dúplex elevam os valores do equivalente em níquel. Como consequência, nos aços inoxidáveis dúplex com alto teor de carbono, tal como o de composição química designado pela norma alemã como W.Nr. 1.4464 (C=0,3-0,5%; Cr=26-28%; Ni=4-6%; Mo=2-2,5%), o modo de solidificação ferrítico-austenítico ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$) é observado. Logo, a ferrita é a primeira fase a se formar durante a solidificação do material e o líquido residual, enriquecido em elementos austenitizantes como carbono e níquel, posteriormente se solidifica formando a austenita e o carboneto $M_{23}C_6$ [5;7]. A Figura 25 ilustra a microestrutura obtida por Wischnowski [46] para aço inoxidável dúplex de alto teor de

carbono W.Nr 1.4464 de composição base em massa 26,68%Cr-5,95%Ni-2,06%Mo e 0,32%C após tratamento de solubilização a 1050°C por 2 horas, seguido de resfriamento feito em água.

Figura 25 – Microestrutura do aço inoxidável dúplex W.Nr 1.4464 (26,68%Cr-5,95%Ni-2,06%Mo e 0,32%C) após solubilização a 1050°C por 2 horas. (a) Imagem feita no microscópio óptico (b) imagem feita no microscópio eletrônico de varredura da rede de carbonetos $M_{23}C_6$ formada.

(a)

(b)

Fonte: adaptado da referência [46].

2.4.2 Carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3

Devido à alta mobilidade do carbono, os carbonetos precipitam antes da formação de outras fases, ou seja, em tempos mais curtos de envelhecimento. O

carboneto $M_{23}C_6$ possui uma estrutura cúbica de face centrada, consistindo em 92 átomos de metal e 24 átomos de carbono. Além do cromo, outros elementos como ferro, molibdênio, vanádio e níquel podem ser incorporados. Já o carboneto M_7C_3 possui estrutura pseudo-hexagonal com 40 átomos por célula unitária [45]. Conforme o diagrama de equilíbrio Cr-C, representado na Figura 26, a formação do carboneto M_7C_3 é favorecida por uma maior razão entre C:Cr quando comparada a formação do carboneto $M_{23}C_6$ [47].

Figura 26 – Diagrama de equilíbrio Cr-C.

Fonte: adaptado da referência [47].

A precipitação do carboneto $M_{23}C_6$, que é o mais frequentemente encontrado nos aços inoxidáveis dúplex, ocorre preferencialmente na interface entre a ferrita - rica em cromo, e austenita - rica em carbono. Conforme mostra esquematicamente Figura 27, o crescimento do carboneto $M_{23}C_6$ ocorre conforme a reação eutetóide $\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_3$, sendo o carbono suprido pela austenita. A medida com que os carbonetos crescem, a região adjacente de ferrita empobrecida em cromo se transforma em austenita (γ_3), cujo teor de cromo é em torno de 14% em massa [5;45].

Figura 27 – Representação esquemática da precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ ($M = Fe, Cr$) na interface entre a ferrita e austenita. A medida com que os carbonetos crescem, a região adjacente de ferrita empobrece em cromo e se transforma em austenita terciária γ_3 .

Fonte: adaptado da referência [5].

A relação de orientação do carboneto $M_{23}C_6$ com a austenita e a ferrita é dada a seguir [48]:

$$\{111\}_{\gamma} \parallel \{333\}_{M_{23}C_6} \parallel \{110\}_{\delta}$$

$$\langle 110 \rangle_{\gamma} \parallel \langle 330 \rangle_{M_{23}C_6} \parallel \langle 111 \rangle_{\delta}$$

Já o carboneto do tipo M_7C_3 é presente nos ferros fundidos brancos de alto cromo, utilizados na fabricação de componentes para aplicações que demandam elevada resistência à abrasão [49]. Tal carboneto também pode ser encontrado após a solidificação do aço inoxidável austenítico resistente ao calor de composição em massa Fe-0,4%C-25%Cr-20%Ni. Contudo, na faixa de temperatura entre 750-1000°C, o carboneto M_7C_3 se transforma gradualmente no carboneto mais estável, que é o $M_{23}C_6$ [50].

2.4.3 Aplicações

A presença de uma rede de carbonetos na microestrutura nos aços inoxidáveis dúplex de alto teor de carbono é responsável pela sua resistência superior ao desgaste, em comparação com os aços inoxidáveis dúplex tradicionais. Conforme mostra a Figura 28, adaptada da tese de Ibach [7], os resultados de um ensaio de resistência à erosão/hidro abrasão em água indicaram menor perda de massa do aço inoxidável dúplex W.Nr. 1.4464 (C=0,3-0,5%; Cr=26-28%; Ni=4-6%; Mo=2-2,5%) em comparação com dois aços inoxidáveis dúplex de baixo teor de carbono testados, que foram o W.Nr. 1.4460 (C≤0,07%; Cr=25-28%; Ni=4,5-6,0%; Mo=1,3-2,0%) e o

W.Nr.1.4462 ($C \leq 0,03\%$; $Cr=21-23\%$; $Ni=4,5-6,5\%$; $Mo=2,5-3,5\%$), sendo este último o mais comum dos aços inoxidáveis dúplex [1].

Figura 28 – Resistência de três aços inoxidáveis dúplex à erosão/hidro abrasão em água contendo diferentes teores de sólido (0; 20; 40 % em massa). O ensaio foi realizado a 45°C por 100 horas e velocidade de rotação de 1350 rpm. O sólido utilizado foi areia com diâmetro médio de 145 μm .

Fonte: adaptado da referência [7].

Devido à sua resistência ao desgaste, os aços inoxidáveis dúplex com teores de carbono mais elevados são utilizados na fabricação de peças fundidas como centrífugas e carcaças de bombas, sendo estas aplicadas, por exemplo, em situações onde há passagem de fluidos com alto teor de sólido [51]. As Figuras 29 e 30 mostram exemplos de produtos produzidos com o aço inoxidável dúplex W.Nr 1.4464.

Figura 29 – Carcaça de bomba produzida para um sistema de dessulfuração de gases feita com o aço inoxidável dúplex de alto teor de carbono W.Nr 1.4464 ($C=0,3-0,5\%$; $Cr=26-28\%$; $Ni=4-6\%$; $Mo=2-2,5\%$).

Fonte: adaptado da referência [51].

Figura 30 – Carcaça de bomba produzida por fundição do aço inoxidável dúplex de alto teor de carbono W.Nr 1.4464 (C=0,3-0,5%; Cr=26-28%; Ni=4-6%; Mo=2-2,5%).

Fonte: adaptado da referência [6].

A Figura 31 corresponde à microestrutura do aço inoxidável dúplex de alto teor de carbono W.Nr. 1.4475 (C=1,4-1,7%; Cr=39,5-42,0%; Ni =5,0-7,0%; Mo=2,0-3,0%), empregado na fabricação de componentes para dessulfurização de gases de combustão, onde há a passagem de fluidos contendo cloreto e com elevado teor de sólido. A rede de carbonetos formada é responsável pela resistência à abrasão do material e os altos teores de cromo e molibdênio fornecem resistência aos meios corrosivos [8].

Figura 31 – Microestrutura do aço inoxidável dúplex de alto teor de carbono W.Nr 1.4475 (C=1,4-1,7%; Cr=39,5-42,0%; Ni = 5,0-7,0%; Mo = 2,0-3,0%).

Fonte: adaptado da referência [52].

Tais materiais, como o W.Nr 1.4475 (C=1,4-1,7%; Cr=39,5-42,0%; Ni=5,0-7,0%; Mo = 2,0-3,0%) e o W.Nr. 1.4464 (C=0,3-0,5%; Cr=26-28%; Ni=4-6%; Mo=2-2,5%), também podem ser aplicados na fabricação de componentes para indústria de

mineração, como na confecção de bombas centrífugas de polpa, já que esta última é um meio abrasivo.

Embora a presença de uma rede de carbonetos na microestrutura dessa classe de material seja responsável pela sua resistência à abrasão, é importante mencionar que de acordo com o trabalho de revisão de Azevedo *et al.* [53], ela também é responsável pela perda de tenacidade do aço. Isso ocorre devido aos carbonetos formados atuarem como um caminho preferencial para a propagação de trincas, conforme mostra a Figura 32.

Figura 32 – Propagação de trincas ao longo da rede de carbonetos presente na microestrutura do aço inoxidável dúplex W. Nr. 1.4464 (C=0,3-0,5%; Cr=26-28%; Ni=4-6%; Mo=2-2,5%).

Fonte: referência [53].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Ligas estudadas

As três ligas estudadas neste trabalho são resultantes do trabalho de conclusão de curso de Urban [54]. Tais ligas foram produzidas em forno de indução a vácuo e resfriadas em temperatura ambiente, visando à composição base em massa Fe-25%Cr-5%Ni e teores crescentes de carbono. A composição química de cada liga, descrita na Tabela 5, foi fornecida pela empresa Dorrënberg Edelstahl, localizada em Runderoth, na Alemanha. A liga denominada de 1 possui teor de carbono em massa de 0,02%; a denominada de 2 possui teor de carbono de 0,12% e a denominada de 3 possui teor de carbono de 0,37% em massa, o maior dentre as ligas estudadas.

Tabela 5 – Composição química (% massa) das ligas 1, 2 e 3 estudadas neste trabalho.

Elemento	Liga 1	Liga 2	Liga 3
C	0,02	0,12	0,37
Fe	67,01	70,26	66,84
Cr	25,62	23,47	25,75
Ni	5,67	4,83	5,13
Mn	0,82	0,46	0,98
Si	0,64	0,64	0,71
Nb	0,06	0,07	0,07
W	0,03	0,03	0,03
N	0,03	0,01	0,03
Cu	0,02	0,03	0,02
S	0,02	0,02	0,02
Co	0,02	0,02	0,02
P	0,01	0,01	0,01
Mo	0,01	0,01	0,01
V	0,01	0,01	0,01
Ti	0,01	0,01	0,00

Fonte: autoria própria.

3.2 Cálculo dos equivalentes em cromo e níquel

Através da composição química das ligas 1, 2 e 3, foram feitos os cálculos dos equivalentes em cromo e níquel a fim de estimar seus teores de ferrita e prever suas sequências de solidificação. Para isso, foi utilizado o diagrama desenvolvido por Schaeffler [20] e as expressões de Hammar e Svensson [22], conforme descrito nos itens 2.1.3 e 2.3.2.

A norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) 800M-01 [23] recomenda o uso do diagrama e da expressão desenvolvida por Schoefer para prever o teor de ferrita em ligas fundidas pertencentes ao sistema ternário Fe-Cr-Ni. Contudo, conforme a Tabela 6 que foi retirada da norma [23], tal diagrama não é aplicável para ligas contendo teores de carbono superiores a 0,2% em massa sendo, portanto, usado para estimar o teor de ferrita somente das ligas 1 e 2 deste trabalho, já que a liga 3 contém em sua composição química 0,37% de carbono.

Tabela 6 – Intervalos de composição (% em massa) em que o uso do diagrama proposto por Schoefer é aplicável conforme a norma ASTM 800M-01.

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Nb	N
≤0,2	17,0-28,0	4,0-13,0	≤4,0	≤2,0	≤2,0	≤1,0	≤0,2

Fonte: adaptado da referência [23].

3.3 Determinação das fases previstas com o Thermo-Calc

A primeira etapa experimental deste trabalho consistiu na determinação das possíveis fases que poderiam se formar durante solidificação de cada liga com base em suas composições químicas, assumindo a condição de equilíbrio termodinâmico. Para isso, foi utilizado o programa Thermo-Calc e a base de dados termodinâmicos TCFE8, aplicável em diferentes tipos de aços e ligas à base de ferro, tais como os aços inoxidáveis.

O uso do programa Thermo-Calc foi uma alternativa viável encontrada para também estimar as temperaturas *liquidus*, de início da formação da austenita bem como avaliar a tendência de formação de carbonetos em cada liga. As informações obtidas através das simulações realizadas foram comparadas com as microestruturas observadas para as ligas 1, 2 e 3.

3.4 Etapa de caracterização

A etapa de caracterização das ligas estudadas neste trabalho, resumida no diagrama mostrado na Figura 33, consistiu primeiramente na determinação de suas estruturas brutas de fundição, teor de fase ferromagnética e na realização de medidas de dureza. Em seguida, após o corte de uma região selecionada, as microestruturas das ligas 1, 2 e 3 foram analisadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de raios X e medidas de microdureza na austenita e na ferrita. As análises feitas no microscópio eletrônico de varredura englobaram o uso da técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia bem como na obtenção de imagens para posterior quantificação dos carbonetos.

Figura 33 – Diagrama resumo das atividades realizadas na etapa de caracterização das ligas estudadas neste trabalho.

Fonte: autoria própria.

3.4.1 Corte das amostras

Inicialmente, os discos dos lingotes correspondentes às ligas 1, 2 e 3 foram cortados ao meio, sendo uma das metades utilizada para a determinação das suas estruturas bruta de fundição, realização das medições do teor de fase ferromagnética

e medidas de dureza, conforme mostra a Figura 34. O corte foi feito através de jato d'água devido à alta precisão, baixo grau de aquecimento e deformação produzidos pela técnica.

Figura 34 – Vistas (a) tridimensional e (b) superior da metade dos lingotes correspondentes às ligas 1, 2 e 3 cortada por jato d'água. A região em amarelo é a que foi realizada a determinação da estrutura bruta de fundição, medidas do teor de fase ferromagnética e medidas de dureza.

Fonte: autoria própria.

Na outra metade restante dos lingotes correspondentes às ligas 1, 2 e 3, foi selecionada uma região para ser analisada por microscopia óptica e eletrônica de varredura, difração de raios X e para a realização de medidas de microdureza,

conforme mostra a Figura 35. O corte da região selecionada foi feito com disco diamantado e líquido refrigerante a base de água na máquina Isomet modelo Buehler 5000.

Figura 35 – Vistas (a) tridimensional e (b) superior do corte feito na metade restante da superfície dos lingotes correspondentes às ligas 1, 2 e 3. A região na cor azul foi analisada através de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e medidas de microdureza.

Fonte: autoria própria.

3.4.2 Estrutura bruta de fundição

Para revelação das estruturas brutas de fundição, os discos dos lingotes referentes às ligas 1, 2 e 3 tiveram suas superfícies desbastadas com as lixas de granas #220, #320, #400, #600 e #1200 e, em seguida, foi usado o reagente Marble, composto por 20 mL de água destilada, 20 mL de ácido clorídrico e 4 gramas de sulfato de cobre II. As macrografias foram feitas através da lupa estereoscópica da marca Zeiss modelo Stemi 2000.

3.4.3 Teor de fase ferromagnética

Para quantificar os teores de fase ferromagnética presentes nas ligas 1, 2 e 3 foi utilizado o ferritoscópio da marca Helmut Fisher modelo MP3, cujo limite de detecção é de 0,1%. O princípio de funcionamento do aparelho, ilustrado na Figura 36, consiste no fluxo de uma corrente alternada baixa (I) através da bobina da sonda, produzindo um campo magnético alternado (U), cuja magnitude é dependente do teor da fase ferromagnética na parte do material avaliado [55].

Figura 36 – Diagrama esquemático do princípio de funcionamento do ferritoscópio. A magnitude do campo magnético produzido depende do teor de fase ferromagnética no material.

Fonte: adaptado da referência [55].

Devido ao tamanho das amostras, para que as medidas do teor de fase ferromagnética fossem representativas, as superfícies dos lingotes correspondentes às ligas 1, 2 e 3 foram divididas em três regiões concêntricas de raios iguais denominadas de região central, região média e região superficial, conforme mostra esquematicamente a Figura 37.

Foram quantificados os teores de fase ferromagnética para as condições de superfície dos lingotes das ligas 1, 2 e 3 usinada e após lixada e atacada com o reagente Marble. Para cada condição de superfície mencionada anteriormente, foram feitas 10 medições aleatórias em cada região, sendo o teor médio total de fase ferromagnética de cada liga dado pela média das 30 medições realizadas.

Figura 37 – Desenho esquemático da divisão da área em que foram feitas as medidas do teor de fase ferromagnética em três regiões concêntricas denominadas de central, média e superficial.

Fonte: autoria própria.

3.4.4 Medidas de dureza e microdureza Vickers

As medidas de dureza e microdureza Vickers foram realizadas conforme as diretrizes da norma da ASTM E 92 [56]. De acordo com a norma [56], a superfície da amostra deve estar suficientemente preparada para que as diagonais de impressão D_1 e D_2 do poliedro formado pelo endentador piramidal aplicado com uma carga P , mostrado na Figura 38, possam ser definidas com clareza. Os cálculos para a obtenção da dureza Vickers (*Vickers Hardness*, HV) são dados pelas equações (3.4.4.1), (3.4.4.2) e (3.4.4.3) [56].

Figura 38 – Poliedro com diagonais D_1 e D_2 formado na superfície do material pela aplicação de um endentador piramidal com carga P .

Fonte: adaptado da referência [56].

$$HV = \frac{P \text{ (kgf)}}{\text{área da superfície piramidal (mm}^2\text{)}} \quad (3.4.4.1)$$

$$HV = \frac{P}{\frac{D^2}{2\sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}} \quad (3.4.4.2)$$

Ou seja:

$$HV = \frac{1,8544 \cdot P}{D^2} \quad (3.4.4.3)$$

Para realização das medições de dureza Vickers, as superfícies dos lingotes correspondentes às ligas 1, 2 e 3 foram desbastadas com as lixas de granas # 400, #600, #1200 e #2000 e, em seguida, polidas com a suspensão de diamante de 6 µm. Assim como foi feito na determinação do teor de fase ferromagnética, a metade selecionada para ser caracterizada macroestruturalmente de cada lingote foi dividida em três regiões concêntricas de raios iguais denominadas de central, média e superficial (vide Figura 37). Foram realizadas 10 medições utilizando carga de 10 kgf de modo aleatório em cada região, totalizando 30 medidas em cada uma das três ligas estudadas. O equipamento utilizado foi o da marca Reicherter, modelo BRIRO VA.

Já para realização das medidas de microdureza na ferrita e na austenita, a região selecionada para ser caracterizada microestruturalmente de cada lingote foi desbastada com as lixas de grana #400, #600, #1200 e #2000, polida com as suspensões de diamante de 6, 3 e 1 µm e, em seguida, atacada com o reagente Behara. Em cada uma das três ligas foram feitas de modo aleatório 10 medições na ferrita e 10 medições na austenita com carga de 0,050 kgf. O equipamento utilizado foi o da marca Shimadzu, modelo HMV-2.

3.4.5 Microscopia óptica

As partes retiradas das amostras para análise da microestrutura (vide Figura 35) das ligas 1, 2 e 3 tiveram suas superfícies desbastadas com as lixas de grana #400, #600, #1200 e #2000 e, em seguida, foram polidas com as suspensões de diamante de 6, 3 e 1 µm. O reagente utilizado para revelar as microestruturas foi o Behara, composto por 80 mL de água destilada, 20 mL de ácido clorídrico e 1,5

gramas de metabissulfito de potássio, que foi adicionado à solução imediatamente antes do ataque. O equipamento utilizado para a obtenção de todas as micrografias foi o microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX60.

3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura

Inicialmente, as regiões selecionadas das ligas 1, 2 e 3 foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura da marca Philips modelo FEG – Inspect 50 após serem polidas com as suspensões de diamante de 6, 3 e 1 micrômetro e atacadas com o reagente Behara (80mL de água destilada, 20 mL de ácido clorídrico e 1,5 gramas de metabissulfito de potássio), conforme descrito no item 3.4.5. Foi utilizado o espectrômetro de raios X por energia dispersiva, acoplado ao microscópio eletrônico, para analisar quimicamente regiões selecionadas das fases presentes.

Posteriormente, para a determinação da fração de carbonetos nas microestruturas das ligas, foram feitas imagens utilizando o detector de elétrons retroespalhados após o polimento da superfície das amostras com suspensão de diamante de 6, 3 e 1 μm . Para que a quantificação fosse representativa, a parte dos lingotes selecionada para ser caracterizada foi dividida em três regiões denominadas de central, média e superficial, conforme mostra a Figura 39. Foram feitas 5 imagens aleatórias por região totalizando 15 por liga, sendo a quantificação feita através do programa ImageJ.

Figura 39 – Divisão da parte do lingote retirada para ser analisada microestruturalmente nas regiões denominadas de central, média e superficial.

Fonte: autoria própria.

3.4.7 Difração de raios X

As análises por difração de raios X foram realizadas nas regiões selecionadas das ligas 1, 2 e 3, conforme mostra a Figura 35, após desbaste das superfícies com as lixas de grana #400, #600, #1200 e #2000 e polimento com as suspensões de diamante de 6, 3 e 1 micrômetro. O difratômetro usado foi o da marca Philips modelo X'PERT-MPD, com tubo de radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha_1 = 0,15406 \text{ nm}$ e $\text{CuK}\alpha = 0,15418 \text{ nm}$), ângulos inicial e final de 10° a 110° e passo angular de $0,02^\circ$.

Posteriormente, utilizando o mesmo difratômetro e tubo de radiação de cobre, foi realizada uma nova análise de difração de raios X na liga 3, contudo, com passo angular de $0,01^\circ$ e ângulos inicial e final de 40° a 55° . O objetivo desta nova análise foi verificar a presença de possíveis picos correspondentes ao carboneto M_7C_3 que haviam sido observados nessa região do difratograma realizado anteriormente entre 10° a 110° .

A determinação das posições dos picos em todos os difratogramas foi feita com o programa X'pert High Score Plus e a identificação das fases através das fichas catalográficas do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) encontradas na base de dados do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), descritas na Tabela 7.

Tabela 7 – Fichas JCPDS utilizadas para a identificação das fases por difração de raios X.

Fase	JCPDS-ICDD
Austenita	31-619
Ferrita	6-0696
M_{23}C_6	35-783
M_7C_3	11-550

Fonte: autoria própria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Cálculo dos equivalentes em cromo e níquel

Neste tópico, encontram-se as estimativas dos teores de austenita e ferrita presentes na microestrutura das ligas 1, 2 e 3 feitas com base dos cálculos dos equivalentes em cromo e níquel. Como as três ligas utilizadas neste trabalho não são comerciais, para fins comparativos, foram selecionados alguns aços inoxidáveis dúplex comerciais cujas composições químicas são similares às ligas 1, 2 e 3.

A Tabela 8 contém a composição química resumida das ligas 1, 2 e 3, enquanto que a Tabela 9 as composições químicas dos aços inoxidáveis dúplex comerciais W.Nr. 1.4460 (UNS S32900), W.Nr. 1.4462 (UNS S31803), W.Nr. 1.4821 e W.Nr. 1.4464, cujos teores de carbono são compatíveis com as ligas usadas no presente trabalho. Foram utilizadas as composições das ligas W.Nr. 1.4460 (UNS S32900), W.Nr. 1.4462 (UNS S31803) e W.Nr. 1.4464 estudadas por Wischnowski [46]. Já a composição química do W.Nr 1.4821 corresponde ao valor médio da faixa dos teores dos elementos de liga aceitáveis para o aço.

Tabela 8 – Composição química (% em massa) resumida das ligas 1, 2 e 3 estudadas no presente trabalho.

Liga	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Cu	Nb	N
1	0,02	25,62	5,67	0,01	0,64	0,82	0,02	0,06	0,03
2	0,12	23,47	4,83	0,01	0,64	0,46	0,03	0,07	0,01
3	0,37	25,75	5,13	0,01	0,71	0,98	0,02	0,07	0,03

Fonte: autoria própria.

Tabela 9 – Composição química (% em massa) dos aços inoxidáveis dúplex comerciais o W.Nr. 1.4460 (UNS S32900), W. 1.4462 (UNS S31803), W.Nr. 1.4821 e W.Nr. 1.4464, cujos teores de carbono são similares aos das ligas 1, 2 e 3.

Liga	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Cu	Nb	N	Ref.
W.Nr 1.4460	0,03	26,22	7,14	1,84	0,89	0,68	0,03	0,02	0,06	[46]
W.Nr 1.4462	0,02	21,67	5,83	2,91	0,64	1,56	0,06	0,01	0,16	[46]
W.Nr. 1.4821	0,15	25,50	4,50	-	1,15	-	-	-	0,05	[57]
W.Nr. 1.4464	0,32	26,68	5,95	2,06	0,97	1,31	0,02	0,01	0,09	[46]

Fonte: autoria própria.

É possível observar que a liga 1 possui teores de carbono semelhante aos dos aços inoxidáveis dúplex de baixo teor de carbono, como o W.Nr. 1.4460 (UNS 32900) e W. 1.4462 (UNS S31803), todavia, teores de molibdênio e nitrogênio inferiores, principalmente quando sua composição química é comparada com a do W.Nr 1.4462 (UNS 31803). A liga 2, quanto ao teor de carbono, é similar ao aço inoxidável dúplex W.Nr. 1.4821. Já a liga 3 possui composição química compatível com a do inox dúplex de alto teor de carbono W.Nr. 1.4464, exceto pelo teor de molibdênio.

A Figura 40 mostra a posição das ligas 1, 2 e 3 no diagrama desenvolvido por Schaeffler [20]. A liga 1 e os aços inoxidáveis dúplex comerciais de baixo teor de carbono W.Nr. 1.4460 (UNS S32900) e W.Nr 1.4462 (UNS S31803) possuem teores de ferrita entre 80-90% aproximadamente; a liga 2 e o inox dúplex W.Nr 1.4821 na faixa de 40-80% e, por último, a liga 3 e o W.Nr 1.4464 no intervalo entre 10-20%. O maior teor de ferrita (e menor de austenita) estimado para os inox dúplex de baixo teor de carbono em comparação com os de alto teor de carbono condiz com o esperado, uma vez que conforme mencionado no item 2.1.2, o carbono é um elemento que estabiliza a austenita nos aços.

Figura 40 – Diagrama de Schaeffler com os teores de ferrita estimados para as ligas 1, 2 e 3 utilizadas neste trabalho e para os aços inoxidáveis dúplex comerciais W.Nr. 1.4460 (UNS S32900), W.Nr. 1.4462 (UNS S31803), W.Nr. 1.4821 e W.Nr. 1.4464.

Fonte: adaptado da referência [1].

Conforme recomenda a norma ASTM 800M-01 [23] para prever a microestrutura de ligas fundidas pertencentes ao sistema Fe-Cr-Ni, no diagrama proposto por Schoefer, ilustrado na Figura 41, encontram-se os teores estimados de

ferrita para as ligas 1 e 2 utilizadas neste trabalho e para as ligas comerciais W.Nr 1.4460 (UNS S32900), W.Nr 1.4462 (UNS S31803) e W.Nr 1.4821, cujas composições utilizadas foram as apresentadas na Tabela 9. Conforme a norma [23], tal diagrama não é aplicável para ligas contendo teores de carbono superiores a 0,2% em massa não sendo, portanto, usado para prever o teor de ferrita na microestrutura da liga 3 e da liga comercial W.Nr 1.4464.

Figura 41 – Diagrama de Schoefer com os teores de ferrita estimados para as ligas 1 e 2 estudadas no presente trabalho e para os aços inoxidáveis dúplex comerciais W.Nr 1.4460 (UNS S32900), W.Nr. 1.4462 (UNS S31803) e W.Nr. 1.4821.

Fonte: adaptado da referência [58].

Nota-se que o diagrama proposto por Schoefer não é preciso para estimar os teores de ferrita das ligas 1 e W.Nr 1.4460 (UNS S32900), sendo apenas possível dizer que os mesmos são acima de 70%. Isso pode ser explicado devido ao fato da expressão desenvolvida por Schoefer considerar o efeito do nitrogênio na composição química do aço para o cálculo do equivalente em níquel, vide o termo $26(\%N - 0,02)$, enquanto que a de Schaeffler não. Por conta disso, mesmo a liga comercial W.Nr 1.4462 (UNS S31803) tendo teor de carbono similar as ligas 1 e W.Nr 1.4460 (UNS S32900), o seu teor de ferrita estimado foi entre 30-40%, já que sua composição química contém 0,16% em massa de nitrogênio, enquanto que as composições das ligas 1 e W.Nr 1.4460 (UNS S32900) contém 0,03% e 0,06% respectivamente.

Já os teores de ferrita estimados conforme o diagrama de Schoefer para a liga 2 e para a composição utilizada da liga comercial W. Nr 1.4821 foram próximos de 50%. Tal valor está no intervalo previsto utilizando as equações e o diagrama proposto por Schaeffler já que, nesse caso, o teor de nitrogênio presente na composição química das duas ligas (0,01% para a liga 2 e 0,05% em massa para a liga comercial W. Nr 1.4821) não afetaram de modo significativo o valor do equivalente em níquel.

Ainda com base no cálculo dos valores da relação Cr_{Eq}/Ni_{Eq} , foi usado o critério proposto por Nayal e Beech [34], descrito no item 2.3.2, que utiliza as expressões desenvolvidas por Hammar e Svensson (vide Tabela 1 e Tabela 2) para o cálculo do Cr_{Eq} e Ni_{Eq} a fim de prever o modo de solidificação das ligas 1, 2 e 3. Tendo em vista que, de acordo com os autores [34], quando a relação $Cr_{Eq}/Ni_{Eq} > 2,0$ a liga apresentará modo de solidificação IV ou ferrítico ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$) e quando a relação $Cr_{Eq}/Ni_{Eq} = 1,50 - 2,0$ a liga terá modo de solidificação III ou ferrítico-austenítico ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$), espera-se que as ligas 1 e 2 apresentem modo de solidificação ferrítico e a liga 3 ferrítico-austenítico, já que os valores obtidos da relação Cr_{Eq}/Ni_{Eq} foram respectivamente 3,93, 3,16 e 1,92.

A Figura 42 mostra a posição aproximada das ligas 1, 2 e 3 deste trabalho na seção do diagrama quase binário Fe-25%Cr-5%Ni.

Figura 42 – Posição das ligas 1, 2 e 3 na seção do diagrama Fe-25Cr-5Ni com base no cálculo dos seus valores da relação Cr_{Eq}/Ni_{Eq} .

Fonte: adaptado das referências [32] e [33].

4.2 Formação da microestrutura em condições de equilíbrio

Neste item encontram-se as sequências de formação da microestrutura estimadas para as ligas 1, 2 e 3, em condições de equilíbrio termodinâmico, através do programa Thermo-Calc. Foram utilizados os símbolos γ , γ_2 e γ_3 para distinguir a austenita formada a partir da solidificação do metal líquido; via reação de precipitação no estado sólido e proveniente de decomposição eutetóide, respectivamente.

Conforme mostra a Figura 43, e de acordo com o previsto através do cálculo da relação entre o Cr_{Eq}/Ni_{Eq} no item 4.1, a liga 1 possui modo de solidificação ferrítico ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$) sendo a austenita formada através de reação de precipitação no estado sólido ($\delta \rightarrow \gamma_2$), perto de 1232°C. A medida com que o resfriamento prossegue, próximo de 870°C teria início a precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ e, em cerca de 818°C, a da fase sigma, que conforme menciona a literatura [3;5;45] ocorrem através das reações eutetóides ($\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_3$) e ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_3$), consumindo a ferrita presente na microestrutura.

Figura 43 – Sequência de formação da microestrutura estimada para a liga 1 (Fe-25,62%Cr-5,67%Ni-0,82%Mn-0,64%Si-0,02%C-0,03%N) através do programa Thermo-Calc. Base de dados termodinâmicos utilizada: TCFE8.

Fonte: autoria própria.

De acordo com a Figura 44, diferentemente do modo de solidificação ferrítico previsto no item 4.1, se observarmos com atenção a sequência de formação da microestrutura estimada para a liga 2 ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta + \gamma$), nota-se que a austenita é formada via reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$), próximo de 1344°C. A precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ ($\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_3$) e da fase sigma ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_3$) teriam início em torno de 1086°C e 770°C respectivamente.

Figura 44 – Sequência de formação da microestrutura estimada para a liga 2 (Fe-23,47%Cr-4,83%Ni-0,46%Mn-0,64%Si-0,12%C-0,01%N) através do programa Thermo-Calc. Base de dados termodinâmicos utilizada: TCFE8.

Fonte: autoria própria.

Já segundo mostra a Figura 45, a liga 3 possui sequência de solidificação ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma + M_7C_3$), sendo a austenita também formada via reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$). Contudo, ao contrário do apresentado nas Figuras 43 e 44 para as ligas 1 e 2, próximo de 1287°C, o carboneto M_7C_3 é formado através da reação eutética ($L \rightarrow M_7C_3 + \gamma$) e posteriormente se transforma no do tipo $M_{23}C_6$, que é o mais estável, próximo de 1193°C. A precipitação da fase sigma também é prevista e teria início perto de 800°C.

Figura 45 – Sequência de formação da microestrutura estimada para a liga 3 (Fe-25,75%Cr-5,13%Ni-0,98%Mn-0,71%Si-0,37%C-0,03%N) através do programa Thermo-Calc. Base de dados termodinâmicos utilizada: TCFE8.

Fonte: autoria própria.

A Tabela 10 resume as principais transformações e as temperaturas de início de formação das fases previstas nas Figuras 43, 44 e 45 para ligas 1, 2 e 3. É possível observar que o aumento do teor de carbono favorece a formação de carbonetos,

sendo previsto para a liga 3 a formação do carboneto M_7C_3 eutético antes do $M_{23}C_6$. Deve-se também mencionar que não é observada uma relação direta entre o teor de carbono e as temperaturas de início de precipitação da fase sigma, uma vez que esta é um intermetálico de composição $(Fe, Ni)_x(Cr, Mo)_y$ sendo sua formação favorecida pelo aumento do teores de elementos de liga como o cromo e molibdênio [59].

Tabela 10 – Principais transformações previstas e temperaturas *liquidus* e de início de formação da austenita, carbonetos e fase sigma obtidas através do programa Thermo-Calc para as ligas 1, 2 e 3.

Temperatura	Liga 1 (0,02%C)	Liga 2 (0,12%C)	Liga 3 (0,37%C)
<i>Liquidus</i>	1484,4°C ($L \rightarrow \delta + L$)	1478,3°C ($L \rightarrow \delta + L$)	1447,0°C ($L \rightarrow \delta + L$)
Austenita	1232,7°C ($\delta \rightarrow \gamma_2$)	1343,7°C ($L + \delta \rightarrow \gamma$)	1327,0°C ($L + \delta \rightarrow \gamma$)
M_7C_3	-	-	1287,9°C ($L \rightarrow M_7C_3 + \gamma$)
$M_{23}C_6$	869,9°C ($\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_3$)	1086,8°C ($\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_3$)	1193,4°C ($M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$)
Sigma	818,5°C ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_3$)	770,5°C ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_3$)	797,8°C ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_3$)

Fonte: autoria própria.

Outro ponto que merece atenção, é que a formação da austenita via reação de precipitação ($\delta \rightarrow \gamma_2$) em 1232°C na liga 1 e através da reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$) em 1343°C na liga 2, está relacionada a expansão dos limites composicionais de estabilidade da austenita nos diagramas de equilíbrio devido à adições de carbono. A Figura 46 mostra de modo esquemático o efeito do teor de carbono no diagrama quase-binário 70%Fe-Cr-Ni, desprezando a formação de carbonetos. Conforme a imagem, nota-se que há uma expansão da região em que a austenita é estável promovendo o deslocamento da linha *solvus* da ferrita para temperaturas maiores. Como consequência, ao invés de uma liga apresentar modo de solidificação ferrítico ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$), em que a austenita é formada via reação de precipitação no estado sólido ($\delta \rightarrow \gamma_2$), ela apresentará modo de solidificação ferrítico-austenítico sendo austenita formada via reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$), que é o caso da liga 2 deste trabalho.

Figura 46 – Representação esquemática do efeito do teor de carbono nos campos de estabilidade das fases na seção do diagrama quase-binário 70%Fe-Cr-Ni desprezando a formação de carbonetos.

Fonte: adaptado da referência [60].

Tal observação pode ser verificada através da Figura 47, que corresponde à seção do diagrama de equilíbrio estimado em função do teor de carbono para a composição em massa média das três ligas deste trabalho que foi de: 25%Cr, 5%Ni, 0,80%Mn, 0,65%Si, 0,03%N e o restante em ferro. Conforme os seus teores crescentes de carbono, as posições das ligas 1, 2 e 3 estão representadas no diagrama.

Figura 47 – Posições das ligas 1, 2 e 3 na seção do diagrama Fe-25%Cr-5%Ni-0,80%Mn-0,65%Si-0,03%N em função do teor de carbono. Base de dados termodinâmicos utilizada: TCFE8.

Fonte: autoria própria.

4.3 Caracterização das ligas 1, 2 e 3

4.3.1 Macro e microestruturas

A Figura 48 ilustra a macroestrutura de solidificação do lingote correspondente à liga 1. As regiões indicadas pelas setas de numeração 1, 2 e 3 referem-se respectivamente as regiões do lingote de grãos coquilhados (próximos ao molde), colunares e equiaxiais em que foram feitas as micrografias.

Figura 48 – Macroestrutura de solidificação do lingote correspondente à liga 1. Em (a) imagem de um quarto da superfície e em (b) imagem de metade da superfície do lingote onde os números 1, 2 e 3 indicam as regiões em que foram feitas as micrografias.

Fonte: autoria própria.

Ressalta-se que nem todas as fases previstas de serem formadas no item anterior (item 4.2) estarão presentes na microestrutura das ligas estudadas, uma vez que nas simulações realizadas com o Thermo-Calc foram somente considerados aspectos termodinâmicos, desprezando a cinética necessária para a formação das mesmas. A seguir, na Figura 49, encontram-se as microestruturas das regiões indicadas pelos números 1, 2 e 3 do lingote referente à liga 1. Conforme os resultados obtidos, a liga 1, que possui a maior relação Cr_{Eq}/Ni_{Eq} dentre as estudadas neste trabalho, possui modo de solidificação ferrítico ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$), sendo austenita é formada via reação de precipitação ($\delta \rightarrow \gamma_2$) no estado sólido (vide Figura 43).

Figura 49 – Microestrutura correspondente à liga 1 (0,02%C). 1 – grãos próximos ao molde 2 – grãos colunares e 3 – grãos equiaxiais localizados no centro do lingote. As morfologias da austenita presentes são: a) intergranular, b) Widmanstätten e c) intragranular.

(a)

(b)

(c)

Fonte: autoria própria.

Na Figura 50, que corresponde à uma micrografia feita por microscopia eletrônica de varredura da região do contorno de grão da liga 1, é possível observar o crescimento da austenita de Widmanstätten a partir da intergranular formada. Tanto nas imagens da microestrutura da primeira liga feitas através de microscopia, quanto no difratograma obtido, mostrado na Figura 51, não foram observados a presença do carboneto $M_{23}C_6$ ($M=Cr,Fe$) e nem da fase sigma ao contrário do previsto na sequência de formação da microestrutura para a liga 1 através do Thermo-Calc, no item 4.2 na Figura 44.

Figura 50 – Micrografia da região do contorno de grão da liga 1. As morfologias da austenita presentes são: a) intergranular, b) Widmanstätten e c) intragranular. Na região indicada pelo círculo em branco, nota-se que a interface de uma partícula de austenita intragranular formada serviu como substrato para a nucleação de outras subsequentes.

Fonte: autoria própria.

Figura 51 – Difratograma obtido para a liga 1 com identificação das fases presentes (ferrita e austenita).

Fonte: autoria própria.

Conforme mencionam as referências [3;5], em temperaturas mais altas ou para superresfriamentos menores, a precipitação da austenita ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grãos da ferrita. A medida com que a temperatura decresce, o crescimento da austenita com a morfologia de Widmanstätten pode ocorrer a partir da austenita intergranular formada anteriormente ou a partir dos contornos de grão de ferrita. Já a formação da austenita intragranular ocorre em temperaturas menores e em superresfriamentos maiores, podendo nuclear-se heterogeneamente sob inclusões não metálicas presentes, como óxidos [44] (vide Figura 23).

A Figura 52 mostra os teores médios de cromo e níquel na ferrita e na austenita obtidos via espectroscopia por energia dispersiva para a liga 1. A ferrita é mais rica do que a austenita em cromo, que é um elemento alfacênico, enquanto que a austenita é mais rica em níquel.

Figura 52 – Teores médios de cromo e níquel obtidos por espectroscopia por energia dispersiva para a austenita e ferrita presentes na microestrutura da liga 1.

Fonte: autoria própria.

Tendo em vista que os aços inoxidáveis dúplex de baixo teor de carbono são os mais estudados, para fins comparativos com a microestrutura obtida para a liga 1, foram levantados os diagramas TTT obtidos experimentalmente por Wischnowski [46] que mostram as possíveis fases que podem se formar durante o resfriamento das ligas comerciais W.Nr 1.4462 (UNS S31803) e W.Nr 1.4460 (UNS S32900), cujos teores de carbono são semelhantes ao presente na composição da liga 1 e composições químicas estão descritas na Tabela 9, no item 4.1. A Figura 53 corresponde ao diagrama TTT obtido para a liga W.Nr 1.4462 (UNS S31803), que é o mais comum dos aços inoxidáveis dúplex. No intervalo de temperatura entre 600-900°C, é possível a formação das fases $M_{23}C_6$, Cr_2N , qui, e sigma.

Figura 53 – Diagrama TTT obtido experimentalmente para o aço inoxidável dúplex W.Nr 1.4462 (UNS S31803) de composição em massa Fe-21,67%Cr-5,83%Ni-2,91%Mo-0,16%N e 0,02%C após tratamento de solubilização por 2 horas a 1050°C e resfriamento feito em água.

Fonte: adaptado da referência [46].

É importante mencionar que a fase qui, embora prevista no diagrama TTT obtido por Wischnowski [46], aparece somente nos sistemas Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti [5]. Como as ligas deste trabalho contém apenas 0,01% em massa de molibdênio, não era esperada e não foi prevista sua presença na microestrutura do material através das simulações das sequências de solidificação das ligas calculadas pelo Thermo-Calc, no item 4.2. Tal fato foi verificado através das imagens feitas por microscopia das ligas e difratogramas obtidos.

A formação de nitretos de cromo pode ser explicada devido ao decréscimo da solubilidade do nitrogênio na ferrita com a diminuição da temperatura. Desse modo, caso o aço inoxidável dúplex após tratamento de solubilização em temperaturas acima

de 1000°C seja resfriado rapidamente, a ferrita fica supersaturada em nitrogênio e como consequência nitretos ricos em cromo podem precipitar no interior dos grãos.

No caso do W.Nr 1.4462 (UNS S31803), que é o mais comum dos aços inoxidáveis dúplex de baixo teor de carbono, o seu teor de nitrogênio (0,16%) difere-se do presente na composição da liga 1 deste trabalho (0,03%). Ainda que tal diferença seja de 0,13% em massa, ela é significativa pois conforme mostra o diagrama TTT obtido experimentalmente por Wischnowski [46] para o aço inoxidável dúplex 1.4460 (UNS S32900), na Figura 54, cujos teores de carbono são similares ao da liga 1 e teor de nitrogênio é de 0,06% em massa, não é previsto a formação de nitretos na faixa de temperatura entre 900-600°C.

Figura 54 – Diagrama TTT obtido experimentalmente para o aço inoxidável dúplex W.Nr 1.4460 (UNS S32900) de composição em massa Fe-26,22%Cr-7,14%Ni-1,84%Mo-0,06%N e 0,03%C após tratamento de solubilização por 2h a 1050°C e resfriamento feito em água.

Fonte: adaptado da referência [46].

Já entre 350-500°C, tanto no diagrama TTT obtido por Wischnowski [46] para o aço inoxidável dúplex W.Nr 1.4460 (UNS S32900) quanto para o W.Nr 1.4462 (UNS S31803), é possível o aparecimento de alfa linha (α') na ferrita, responsável pela fragilização a 475°C do aço. Entretanto, sua observação é possível de ser feita somente via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

A Figura 55 corresponde à estrutura bruta de solidificação obtida para liga 2. Conforme indicado pelas setas na cor vermelho, é possível observar em escala macroscópica o maior crescimento da austenita formada em comparação com as macrografias observadas do lingote correspondente à liga 1. Ao contrário da liga 1, em que a austenita é formada somente via precipitação no estado sólido, de acordo

com o que foi previsto no item 4.2 vide Figura 44, na liga 2 a formação da austenita ocorre de acordo com a reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$).

Figura 55 – Macroestrutura de solidificação obtida para a liga 2. Em (a) imagem de um quarto da superfície do lingote e em (b) imagem de metade da superfície do lingote onde 1 e 2 indicam as regiões em que foram feitas as micrografias.

Fonte: autoria própria.

Quando as regiões 1 e 2 são vistas em escala microscópica, conforme mostra a Figura 56, nota-se que houve a formação de carbonetos, que não foram atacados, na interface entre a ferrita e a austenita. De acordo com o difratograma obtido para a liga 2, na Figura 57, além dos picos de austenita e ferrita, os picos de baixa intensidade

encontrados próximos aos ângulos 2θ de 28° , 38° e 48° , são compatíveis com os do carboneto do tipo $M_{23}C_6$, o que indica sua presença na microestrutura do material.

Figura 56 – Micrografia da região de (a) 1 - grãos colunares e (b) 2 - grãos equiaxiais do lingote correspondente à liga 2.

Fonte: autoria própria.

Figura 57 – Difratoograma obtido para a liga 2 com identificação das fases presentes.

Fonte: autoria própria.

Conforme menciona o trabalho de Jo e Yi [61], na temperatura peritética, a nucleação da austenita ocorre entre o líquido e a ferrita. O crescimento da camada de austenita formada ocorre por difusão consumindo líquido e a ferrita. Quando a liga entra no campo $\gamma + \delta$, a transformação $\delta \rightarrow \gamma$ continua no estado sólido. A Figura 58 é uma adaptação do desenho esquemático proposto pelos autores [61] para mostrar a sequência de formação da microestrutura na região do peritético do sistema Fe-C, que de certa forma se assemelha a região em que a liga 2 se encontra no sistema quase-binário 70%Fe-Cr-Ni.

Figura 58 – Representação esquemática da sequência de formação da microestrutura de um aço hipoperitético ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \gamma$) no sistema Fe-C.

Fonte: adaptado da referência [61].

No caso da formação da microestrutura da liga 2 deste trabalho, como a solidificação ocorreu fora de condições de equilíbrio, o que corresponde à maioria dos casos na prática, a transformação peritética não se completou e a microestrutura é constituída de ferrita e austenita, além dos carbonetos observados. Stradomski [62] mencionou tal hipótese após a caracterização microestrutural do aço inoxidável dúplex fundido de composição 23,38%Cr-8,58%Ni-2,41Cu-2,94Mo-0,06%C, cuja sequência de solidificação apresentada foi a mesma da liga 2 deste trabalho ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \gamma + \delta$), sendo a austenita também formada através da reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$).

A Figura 59 é uma micrografia feita da austenita formada na segunda liga. Conforme está indicado pelas setas na imagem, é possível observar também que houve o crescimento da austenita com morfologia alongada facetada, no formato de

placas, o que poderia ser um indicativo de que durante a transformação peritética houve o crescimento da austenita em uma direção preferencial.

Figura 59 – Micrografia da austenita formada na microestrutura da liga 2 e desenho esquemático da formação da austenita entre as dendritas de ferrita.

. Fonte: autoria própria.

De acordo com as referências [5;45], a precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ ocorre preferencialmente na interface entre a ferrita - rica em cromo, e austenita - rica em carbono. O crescimento do carboneto $M_{23}C_6$ ocorre conforme a reação eutetóide $\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_3$, sendo o carbono suprido pela austenita. A medida com que os carbonetos crescem, a região adjacente de ferrita empobrecida em cromo se transforma em austenita (γ_3) (vide Figura 27). A morfologia do carboneto identificado como do tipo $M_{23}C_6$ presente na microestrutura da liga 2 é mostrada na Figura 60. Os resultados de microanálise química na região selecionada indicaram que a composição estequiométrica aproximada do carboneto é $(Fe_{13,5}Cr_{8,4}Ni_{0,7})C_6$. Entretanto, é importante mencionar que o feixe de elétrons do microscópio eletrônico também pode interagir com outras regiões adjacentes além da que se deseja realizar a análise.

Figura 60 – Crescimento lamelar e microanálise química da região selecionada (Área 1) do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ (M=Fe, Cr, Ni) presente na microestrutura da liga 2. Outros: Cu, S e Si.

Fonte: autoria própria.

A Figura 61 compara os teores de cromo e níquel médios medidos para austenita, ferrita e para o carboneto $M_{23}C_6$ encontrado na liga 2.

Figura 61 – Teores médios de cromo e níquel obtidos via espectroscopia de raios X por dispersão em energia para austenita, ferrita e o carboneto $M_{23}C_6$ presente na liga 2.

Fonte: autoria própria.

Por outro lado, o lingote correspondente à liga 3 não possui uma estrutura bruta de fundição possível de ser observada em escala macroscópica, mas sim uma microestrutura constituída de dendritas de ferrita e austenita com a formação de uma extensa rede de carbonetos nas regiões interdendríticas, mostrada na Figura 62.

Figura 62 – Microestrutura obtida após a solidificação da liga 3. A ferrita corresponde à fase mais escura, a austenita corresponde à fase na cor marrom e os carbonetos, que não foram atacados, pela cor mais clara.

Fonte: autoria própria.

Conforme está descrito no item 2.2.2 deste trabalho, esse tipo de microestrutura pode ser explicado devido à segregação de soluto durante a solidificação. Como consequência, conforme menciona a literatura [24], há uma

redução constitucional do superresfriamento causado pelas alterações de composição, favorecendo a formação de uma microestrutura dendrítica.

A Figura 63 mostra a microestrutura obtida para as regiões indicadas pelos números 1, 2 e 3 na Figura 62. As imagens foram feitas utilizando o detector de elétrons retroespalhados do microscópio eletrônico de varredura com a amostra após o polimento, mostrando os contrastes composicionais presentes.

Figura 63 – Micrografias obtidas para as regiões (a) 1 (b) 2 e (c) 3 (vide Figura 62) do lingote correspondente à liga 3 através do detector de elétrons retroespalhados do microscópio eletrônico de varredura.

(a)

(b)

(c)

Fonte: autoria própria.

Conforme previsto no item 4.2 na Figura 45, a formação da microestrutura da liga 3 inicia-se com a solidificação de ferrita. Com isso, a região do líquido adjacente fica enriquecida em elementos austenitizantes (níquel e carbono), reduzindo localmente a relação entre o Cr_{Eq}/Ni_{Eq} . Então, através da reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$) ocorre a formação da austenita na interface entre a ferrita e o líquido. Durante a transformação peritética, a austenita tende a consumir a ferrita e o líquido presente.

Todavia, nas regiões do líquido em que a concentração de carbono se eleva, ultrapassando o limite de solubilidade na austenita, ocorre a formação do carboneto M_7C_3 via reação eutética ($L \rightarrow \gamma + M_7C_3$). Conforme a solidificação prossegue, também foi prevista e ocorreu formação do carboneto $M_{23}C_6$ via reação eutetóide ($\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_3$), preferencialmente na interface entre a ferrita e a austenita. Sendo assim, a microestrutura do lingote correspondente à liga 3 é composta além de ferrita e austenita, por uma rede de carbonetos do tipo M_7C_3 ($M=Fe,Cr$) e $M_{23}C_6$ ($M=Fe,Cr$), sendo os do tipo M_7C_3 formados nas regiões em que a relação C:M é maior.

Os resultados de microanálise química em regiões selecionadas indicaram que há diferenças entre a composição, especialmente quanto ao teor de cromo, entre os carbonetos analisados na microestrutura da liga 3. Conforme mostra a Figura 64, foram encontrados carbonetos localizados no centro do lingote – região 3, que são mais ricos em cromo do que aqueles localizados fora da região central.

Figura 64 – Microanálise química dos carbonetos presentes na estrutura bruta de fundição do lingote correspondente à liga 3. (a) Carboneto localizado no centro do lingote (b) Carboneto localizado fora da região central do lingote. Outros: Cu, Mn e Si.

Fonte: autoria própria.

A Figura 65 compara os teores médios de cromo e níquel medidos para austenita, ferrita e para os carbonetos encontrados na microestrutura da liga 3.

Figura 65 – Teores médios de cromo e níquel obtidos via espectroscopia de raios X por dispersão em energia para austenita, ferrita e os carbonetos presentes na microestrutura da liga 3.

Fonte: autoria própria.

Tais carbonetos mais ricos em cromo encontrados na região do centro do lingote da liga 3, correspondem ao carboneto M_7C_3 ($M=Fe,Cr$) já que conforme

previsto na Figura 45 no item 4.2 é possível sua formação durante o resfriamento da liga. Kliauga [63], em seu trabalho sobre ligas do sistema Fe-Cr-C, encontrou teores de cromo similares nos carbonetos do tipo M_7C_3 na liga de composição em massa Fe-26,31%Cr-2,96%C-0,97%Mn. A Tabela 11 mostra a composição química estimada para o carboneto presente no trabalho de Kliauga [63], e do encontrado no centro do lingote da liga 3 deste trabalho.

Tabela 11 – Composição química aproximada (% massa) dos carbonetos do tipo M_7C_3 encontrados na literatura [63] e do encontrado na liga 3.

Referência	Cr	Mn	Fe	$(Cr_xFe_y)C_3$
[63]	69,4%	1,1%	29,4%	$(Cr_{5,1}Fe_{1,9})C_3$
O autor	65,8%	0,1%	31,5%	$(Cr_{4,8}Fe_{2,2})C_3$

Fonte: autoria própria.

A Figura 66 mostra o difratograma referente a liga 3 com a indicação das posições dos picos dos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 . A maioria dos picos além daqueles já identificados como os de ferrita e austenita correspondem aos do carboneto $M_{23}C_6$, contudo, o pico próximo ao ângulo 2θ de 46° é característico do carboneto M_7C_3 , o que corrobora a presença de ambos os carbonetos na microestrutura do material.

Figura 66 – Difratograma obtido para a liga 3 com identificação das fases presentes e sobreposição dos picos correspondentes ao carboneto $M_{23}C_6$ e M_7C_3 .

Fonte: autoria própria.

Considerando que o centro do lingote é teoricamente a última região a solidificar e que durante a solidificação a concentração de carbono no líquido é maior do que a concentração de carbono no sólido, conforme mostra a Figura 67, estima-se que a maioria dos carbonetos M_7C_3 estejam localizados nessa região. Todavia, também não se deve descartar a possibilidade de tais carbonetos estarem nas demais regiões.

Figura 67 – Posição das ligas 1, 2 e 3 na seção do diagrama de equilíbrio Fe-25%Cr-5%Ni-0,80%Mn-0,65%Si-0,03%N obtido com o Thermo-Calc (base de dados TCFE8). A concentração de carbono no líquido (C_{CL}) é superior a concentração de carbono no sólido (C_{CS}).

Fonte: autoria própria.

Tendo em vista que praticamente inexistem publicações envolvendo os aços inoxidáveis dúplex de alto teor de carbono, para fins comparativos, a microestrutura obtida para o lingote correspondente à liga 3 foi comparada com o diagrama TTT obtidos experimentalmente por Wischnowski [46] para o aço inoxidável dúplex de alto teor de carbono W.Nr. 1.4464, cuja composição está descrita na Tabela 9.

Conforme a Figura 68, entre 500°C-1000°C, é possível a formação do carboneto $M_{23}C_6$ e das fases qui e sigma. Contudo, como a liga 3 contém apenas 0,01% de molibdênio não foi prevista e não foi observada a presença da fase qui na microestrutura do material. Não houve também a formação da fase sigma, pois a liga não permaneceu tempo suficiente nessa faixa de temperatura.

Semelhante aos diagramas TTT obtidos pelo mesmo autor [46] para os aços inoxidáveis dúplex W.Nr 1.4462 (UNS S31803) (vide Figura 53) e W.Nr 1.4460 (UNS

S32900) (vide Figura 54), no do W.Nr. 1.4464 também é possível entre 550°C e 350°C o aparecimento de alfa linha (α') na ferrita, responsável pela fragilização a 475°C do aço. Entretanto, é importante mencionar novamente que sua observação é possível de ser feita somente via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Figura 68 – Diagrama TTT obtido experimentalmente para o aço inoxidável dúplex W.Nr 1.4464 de composição em massa Fe-26,68%Cr-5,95%Ni-2,06%Mo-0,09%N e 0,32%C após tratamento solubilização por 2 horas a 1050°C e resfriamento feito em água.

Fonte: adaptado da referência [46].

4.3.2 Quantificação das fases

Neste tópico encontram-se as estimativas das frações volumétricas das fases observadas na microestrutura das ligas 1, 2 e 3. Nas medições realizadas com o ferritoscópio, o teor de fase ferromagnética não corresponde somente ao teor de ferrita no caso das ligas 2 e 3, já que conforme alguns trabalhos publicados [64;65;66], os carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 possuem certo grau de magnetismo conforme há o aumento nos seus teores de ferro.

Logo, no caso das ligas 2 e 3, o teor de fase ferromagnética do material medido pela técnica de ferritoscopia corresponde à ferrita e aos carbonetos, já que conforme os resultados obtidos de microanálise química feitos através de espectroscopia de raios X por dispersão em energia eles também são compostos quimicamente por ferro. Caso os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e M_7C_3 fossem compostos por somente

átomos de cromo e carbono eles seriam paramagnéticos [64;65;66]. Desse modo, para estimar o teor de ferrita presente nas ligas 2 e 3 é necessário primeiro obter a fração dos carbonetos presentes, o que foi feito via metalografia quantitativa.

A Figura 69 é um gráfico que apresenta os teores de fase ferromagnética medidos através do ferritoscópio para as ligas 1, 2 e 3 com os teores de carbonetos estimados para as ligas 2 e 3, cujas imagens utilizadas encontram-se no Anexo I. Durante a quantificação por este método não foi possível distinguir o carboneto $M_{23}C_6$ do M_7C_3 , já que não foram observadas diferenças significativas de contraste entre ambos nas imagens feitas após o polimento das amostras através do detector de elétrons retroespalhados do microscópio eletrônico de varredura.

Figura 69 – Teor de fase ferromagnética medido através do ferritoscópio para as ligas 1, 2 e 3 e fração de carbonetos estimada para as ligas 2 e 3.

Fonte: autoria própria.

A Tabela 12 mostra os teores médios totais de ferrita obtidos, carbonetos e austenita estimados para as ligas 1, 2 e 3.

Tabela 12 – Teores médios totais de ferrita, carbonetos e austenita estimados para as ligas 1, 2 e 3. Superfície (*) sem preparação, (**) lixada e atacada e (***) valor médio total.

Liga	Ferrita*	Ferrita**	Ferrita***	carbonetos	Austenita
1 (0,02%C)	76,8 ± 3,7%	84,2 ± 3,6%	80,5 ± 5,2%	-	Balanço
2 (0,12%C)	50,5 ± 2,3%	52,7 ± 3,5%	51,6 ± 4,2%	1,4 ± 0,5%	Balanço
3 (0,37%C)	21,9 ± 2,4%	22,8 ± 1,8%	22,4 ± 4,8%	3,7 ± 1,3%	Balanço

Fonte: autoria própria.

Comparando os teores medidos de ferrita com os estimados no item 4.1 através do cálculo dos equivalentes em cromo e níquel, nota-se certa proximidade nos resultados. Contudo, deve-se mencionar que a previsão da microestrutura com base no cálculo do níquel e cromo equivalente é feita somente com base na composição química do material, ou seja, considerando apenas o efeito alfa gênico e gama gênico dos elementos de liga, desprezando aspectos cinéticos ou a formação de outras fases como, por exemplo, carbonetos - que é o caso das ligas deste trabalho, fase sigma, dentre outras.

Conforme mostra a Figura 70, fazendo uma análise da fração medida de carbonetos por região (central, média e superficial) dos lingotes correspondentes às ligas 2 e 3, para a liga 2 não foram observadas diferenças significativas quando as três regiões foram comparadas. Por outro lado, de acordo com os resultados obtidos, na liga 3 foi observado que a região do centro do lingote possui maior teor de carbonetos em comparação com região superficial. Isso pode ser explicado devido à segregação de carbono durante a solidificação para o centro do lingote, que é onde estima-se que a maioria dos carbonetos M_7C_3 tenham se formado.

Figura 70 – Fração de carbonetos estimada para as ligas 2 e 3 por região.

Fonte: autoria própria.

A Figura 71 mostra os teores de ferrita estimados por região (central, média e superficial) para as ligas 1, 2 e 3. Comparando os valores obtidos, não foram observadas diferenças significativas entre os teores de ferrita medidos por região.

Figura 71 – Teores de ferrita estimados por região (central, média e superficial) para as ligas 1, 2 e 3.

Fonte: autoria própria.

4.3.3 Medidas de dureza e microdureza

A Figura 72 mostra os valores médios de dureza Vickers obtidos para as ligas 1, 2 e 3 utilizando a carga de 10 kg. Os valores médios obtidos foram de $281,1 \pm 10,3$ para a liga 1; $250,9 \pm 8,1$ para a liga 2 e $266,5 \pm 14,6$ para a liga 3.

Figura 72 – Valores médios totais de dureza Vickers obtidos para as ligas 1, 2 e 3.

Fonte: autoria própria.

Como as ligas deste trabalho não são comerciais, foram levantados dados de dureza Vickers para as ligas comerciais W.Nr 1.4462 (UNS S31803), W.Nr 1.4821 e W.Nr 1.4464, que se assemelham quanto a composição química, especialmente em relação ao teor de carbono, com as ligas 1, 2 e 3 respectivamente.

A liga W. Nr 1.4462 (UNS S31803) possui dureza 270 HB (aproximadamente 277HV) [67], W. Nr 1.4821 dureza entre 235-258 HB (aproximadamente 241-247 HV) [57] e a W. Nr 1.4464 dureza entre 230-300 HB (equivalente a 235-303 HV) [68]. Logo, os valores obtidos experimentalmente para as ligas 1, 2 e 3 mostraram-se coerentes quando comparados com as ligas comerciais com teores de carbono similares. Wieczersak *et al.* [69] estudando a liga de composição química em massa Fe-25Cr-5Mo-0.82C obteve o valor de dureza médio após a solidificação utilizando carga de 10kg de 264 ± 5 HV, valor próximo ao que foi medido para a liga 3.

A Figura 73 mostra os valores de microdureza obtidos para a austenita e ferrita presente na microestrutura das ligas 1, 2 e 3. Para todas as ligas, nota-se que o valor de dureza medido para a ferrita é superior ao medido para a austenita.

Figura 73 – Valores médios de microdureza Vickers obtidos para austenita e ferrita presente na microestrutura das ligas 1, 2 e 3.

Fonte: autoria própria.

Tais resultados de dureza superiores encontrados para a ferrita em comparação com os obtidos para a austenita podem ser justificados por dois fatores:

O primeiro deles deve-se ao fato de que, conforme menciona a literatura [11], o endurecimento por solução sólida de átomos intersticiais como o carbono na ferrita, que possui estrutura cristalina CCC, é mais efetivo do que na austenita, que possui

estrutura CFC, embora a solubilidade desses elementos estrutura CCC seja menor. Em ambas as estruturas cristalinas, os átomos intersticiais ocupam preferencialmente os sítios octaédricos, contudo, como na CCC estes são irregulares há uma distorção assimétrica da rede cristalina. Já no caso dos elementos intersticiais que ocupam os sítios octaédricos da estrutura CFC, que são simétricos, a distorção produzida é isotrópica.

O segundo fator e provavelmente o mais importante, é que pode ter ocorrido a formação de alfa linha (α') durante o resfriamento das três ligas. A decomposição spinodal da ferrita nos aços inoxidáveis dúplex acarreta no aumento da dureza da ferrita e diminuição da tenacidade do material [2;3;5]. De acordo com os diagramas tempo-temperatura-transformação obtidos experimentalmente por Wischnowski [46], vide Figuras 53 e 54 para os aços inoxidáveis dúplex 1.4462 (UNS S31803) e 1.4460 (UNS S32900), e mostrado na Figura 68 para o aço inoxidável dúplex de alto teor de carbono W.Nr. 1.4464, em aproximadamente 0,1 horas, ou seja, em 6 minutos a 500°C ocorre a decomposição spinodal da ferrita.

4.4 Representação esquemática da formação da microestrutura das ligas 1, 2 e 3

Com base nas microestruturas obtidas para três ligas analisadas neste trabalho, foram propostos desenhos esquemáticos que mostram as etapas de formação das mesmas. Para isso, foi utilizada a seção do diagrama de equilíbrio em função do teor de carbono mostrada na Figura 74.

Figura 74 – Seção do diagrama Fe-25Cr-5Ni-0,80Mn-0,65Si-0,03N obtido através do Thermo-Calc. Os pontos indicados pelas letras a), b) c) d) e e) mostram as regiões em que foram feitos desenhos esquemáticos para mostrar a evolução da microestrutura das ligas 1, 2 e 3.

Fonte: autoria própria.

A liga 1, que possui menor teor de carbono (0,02%) e maior relação entre Cr_{Eq}/Ni_{Eq} , apresentou modo de solidificação ferrítico. Conforme mostra a seção do diagrama em função do teor de carbono obtido através do Thermo-Calc, na Figura 74, no ponto a) apenas o líquido está presente; em b) tem-se líquido e ferrita; no ponto c), uma microestrutura constituída de grãos de ferrita e no ponto d), que está abaixo da temperatura da linha *solvus* da ferrita, a microestrutura é constituída de austenita e ferrita. Conforme está mostrado esquematicamente no estágio d), a precipitação da austenita ocorre inicialmente (em temperaturas mais altas) ao longo dos contornos dos grãos de ferrita e em seguida há o crescimento com morfologia de Widmanstätten para o interior dos grãos ferríticos e, posteriormente, há a precipitação no interior nos grãos de ferrita. A Figura 75 mostra uma representação esquemática da formação da microestrutura da liga 1 proposta.

Figura 75 – Representação esquemática da sequência de formação da microestrutura da liga 1. Austenita: 1 – intergranular 2 – Widmanstätten 3 – intragranular.

Fonte: autoria própria.

De acordo com os resultados apresentados no item 4.2, a liga 2 (0,12%C) apresentou sequência de solidificação ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta + \gamma$), sendo a austenita formada via reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$). A Figura 76 mostra esquematicamente os estágios de formação da microestrutura obtida para a segunda liga. No ponto a) apenas o líquido está presente; no ponto b) líquido e ferrita; em c) ocorre a reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$) estando a ferrita, líquido e austenita presentes; em d), na região formada por $\delta + \gamma$ do diagrama, a austenita tende a consumir a ferrita. Em

comparação com a figura anterior, Figura 75, foi adicionado um quinto estágio e) para representar a precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ via reação eutetóide ($\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_3$) que foi observado na microestrutura do lingote correspondente à segunda liga.

Ainda em relação à formação de carbonetos na microestrutura da segunda liga, ressalta-se que foi considerada a possibilidade de, no decorrer da solidificação, o teor de carbono no líquido ter atingido concentração suficiente para a formação do carboneto M_7C_3 eutético. Todavia, de acordo com o difratograma obtido para a segunda liga, não foram encontrados picos compatíveis com tal carboneto. Deve-se mencionar, portanto, que caso o carboneto M_7C_3 esteja presente na microestrutura da liga 2, o seu teor é inferior ao limite de detecção da técnica de difração de raios X.

Figura 76 – Representação esquemática da sequência de formação da microestrutura da liga 2.

Fonte: autoria própria.

Já a liga 3 (0,37%C), que possui menor valor da relação Cr_{Eq}/Ni_{Eq} dentre as ligas estudadas, apresentou sequência de formação da microestrutura ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma + M_7C_3$). Conforme mostra esquematicamente a Figura 77, no ponto a) a microestrutura da liga 3 é constituída por líquido; no ponto b) líquido e ferrita; no ponto c) a austenita é formada através da reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$) entre o líquido e a ferrita e tende a consumir ambas as fases; no ponto d) ocorre a formação do carboneto M_7C_3 via reação eutética ($L \rightarrow \gamma + M_7C_3$) a partir do líquido que fica enriquecido em carbono. Conforme o resfriamento prossegue, ocorre a precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ preferencialmente na interface entre a ferrita e austenita, como está mostrado no ponto e).

Figura 77 – Representação esquemática da sequência de formação da microestrutura da liga 3.

Fonte: autoria própria.

É importante mencionar que nas representações esquemáticas das microestruturas das ligas 1, 2 e 3 mostradas nas figuras acima, foram consideradas apenas as fases observadas na etapa de caracterização. Levando em consideração as outras possíveis fases de serem formadas conforme foi previsto no item 4.2, para a liga 1, um quinto estágio e) deveria ser adicionado para representar a formação do carboneto $M_{23}C_6$ e, para todas as ligas, um sexto estágio f) para representar a precipitação da fase sigma. De acordo com Ohmori e Maehara [70], a precipitação da fase sigma ocorre na nova interface γ/δ formada após o crescimento do carboneto $M_{23}C_6$, conforme mostra esquematicamente a Figura 78.

Figura 78 – Representação esquemática da precipitação da fase sigma ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_3$) após a formação do carboneto $M_{23}C_6$ ($\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_3$).

Fonte: adaptado da referência [70].

5. SÍNTESE DOS PRINCIPAIS RESULTADOS E CONCLUSÕES

A liga 1 apresentou modo de solidificação ferrítico ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta$) conforme previsto pelos cálculos da relação entre o Cr_{Eq}/Ni_{Eq} . A formação da austenita ocorreu através reação de precipitação no estado sólido ($\delta \rightarrow \gamma_2$), sendo que as morfologias observadas na microestrutura foram intergranular, de Widmanstätten e intragranular. Não foi observado a formação de carbonetos $M_{23}C_6$.

Conforme o teor de carbono aumenta, há o aumento da temperatura solvus da ferrita, ou seja, a formação da austenita inicia-se em temperaturas mais elevadas. Isso porque o carbono é um elemento gamagênico e, portanto, expande os limites composicionais em que a austenita é estável nos diagramas de equilíbrio. Como consequência disso, ao contrário do modo de solidificação previsto através da relação entre o Cr_{Eq}/Ni_{Eq} , a liga 2 apresentou sequência de solidificação ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta + \gamma$), sendo a austenita formada via reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$). Na microestrutura da liga 2 houve a precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ ($M=Fe,Cr$) na interface entre a ferrita e austenita via reação eutetóide ($\delta \rightarrow M_{23}C_6 + \gamma_3$).

Já a liga 3, que possui a menor relação entre o Cr_{Eq}/Ni_{Eq} dentre as ligas analisadas deste trabalho, apresentou sequência de solidificação ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow \delta + \gamma + L \rightarrow \delta + \gamma + M_7C_3$), sendo a austenita formada via reação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$) e o carboneto M_7C_3 via reação eutética ($L \rightarrow \gamma + M_7C_3$). Conforme a solidificação prosseguia, também foi possível a formação do carboneto $M_{23}C_6$, sendo a presença de ambos os carbonetos (M_7C_3 e $M_{23}C_6$) na microestrutura da liga verificada por difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

A fração média de carbonetos total obtida para as ligas 2 e 3 foram respectivamente, $1,4 \pm 0,5\%$ e $3,7 \pm 1,3\%$. Para a liga 2 não foram encontradas diferenças significativas entre os valores obtidos para as regiões denominadas de central, média e superficial. Por outro lado, foi encontrada uma maior fração de carbonetos na região central do lingote correspondente à liga 3. Isso pode ser explicado devido à segregação de carbono durante a solidificação para o centro do lingote, já que esta é teoricamente a última região a solidificar e é onde estima-se que a maioria dos carbonetos M_7C_3 tenham se formado.

Além de favorecer a formação de carbonetos, o aumento do teor de carbono, que é um elemento gamagênico, reduziu a fração de ferrita presente na microestrutura das ligas 1, 2 e 3, que se encontram respectivamente na faixa de 75-85%; 50-55% e 20-25%. Tais valores se aproximaram do previsto no item 4.1 através do diagrama proposto por Schaeffler.

Para as três amostras os valores de microdureza Vickers obtidos para a ferrita foram superiores ao obtidos para a austenita. Isso pode ser explicado devido ao endurecimento por solução sólida intersticial (nesse caso carbono) é mais efetivo na estrutura CCC do que na CFC devido à assimetria dos interstícios octaédricos da primeira. Além disso, é possível de ter se formado alfa linha na ferrita durante o resfriamento das ligas, conforme indicam alguns diagramas TTT obtidos experimentalmente para ligas comerciais de composição química compatíveis com as ligas 1, 2 e 3. Entretanto, sua observação só é possível através do microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução.

Conclui-se, com base nos resultados obtidos por meio das técnicas de caracterização utilizadas, que os desenhos esquemáticos propostos no item 4.4 foram capazes de explicar de forma clara e concisa as etapas de formação da microestrutura da ligas 1, 2 e 3. Considerando o baixíssimo número de trabalhos publicados sobre os aços inoxidáveis dúplex de alto teor de carbono, a representação feita para a liga 3 foi fundamental para o entendimento da formação da microestrutura desses aços.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Devido à escassez de publicações existentes a respeito dos aços inoxidáveis dúplex com teores de carbono mais elevados, até 0,5% em massa, a continuidade deste trabalho será possível através de algumas frentes como, por exemplo, comparar a evolução da microestrutura obtida para as três ligas após a realização de tratamentos térmicos.

Amostras das três ligas poderão ser submetidas a tratamentos de solubilização seguido de resfriamento rápido em diferentes temperaturas acima de 1000°C e tempos variáveis, a fim de avaliar suas microestruturas resultantes e a estabilidade térmica dos carbonetos observados na microestrutura das ligas 2 e 3. Tendo em vista que os aços inoxidáveis dúplex de alto teor de carbono são empregados na fabricação de carcaças de bombas, será de grande interesse a realização de ensaios de cavitação a fim de avaliar como o teor de carbono e a formação de outras fases podem influenciar na resistência à hidroabrasão.

Do ponto de vista experimental, a inclusão da técnica de extração de precipitados seguida de difração de raios X do resíduo extraído poderá facilitar a identificação de precipitados presentes em pequenas quantidades. Já o uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão permitirá identificar a presença de alfa linha (α') na ferrita.

REFERÊNCIAS

1. DAVIS, J. R. *et al.* (Ed.). **Stainless steels**. ASM international, 1994.
2. GUNN, R. (Ed.). **Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications**. Woodhead Publishing, 1997.
3. LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. 2005.
4. KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex steels: Part I: genesis, formation, structure. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 2, n. 2, p. 113-121, 2013.
5. PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. Phase transformation and microstructure. In: **Duplex Stainless Steels**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. p. 115-139.
6. Steel Foundry: the foundry 4.0. **Dörrenberg Edelstahl GmbH**, Engelskirchen, BRD. Disponível em: <<https://www.doerrenberg.de/wp-content/uploads/2020/02/db-form-guss-broschuere.pdf>>
7. IBACH, A. **Verschleißverhalten von nichtrostenden ferritisch-austenitischen Duplex-Stählen: Abrasion und Erosion**. Tese de doutorado - Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 1994.
8. KSB group. **Cast materials from KSB**. Disponível em: <<https://www.ksb.com/blob/123034/c765a683f2d996784fc079af7cec0051/ksb-cast-materials-data.pdf>>.
9. PADILHA, A. F.; AGUIAR, D. J. M. de; PLAUT, R. L. Duplex stainless steels: a dozen of significant phase transformations. In: **Defect and Diffusion Forum**. Trans Tech Publications, 2012. p. 163-174.
10. ECKSTEIN, H. J. Korrosionsbeständige Stähle. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH. Leipzig, Germany, 1990.
11. BHADESHIA, H.; HONEYCOMBE, R. **Steels: microstructure and properties**. Butterworth-Heinemann, 2017.
12. RAYNOR, G.V.; RIVLIN V.G. Phase equilibria in iron ternary alloys--a critical assessment of the experimental literature. **The Institute of Metals**. Carlton House Terrace, London, UK, 1988.
13. OKAMOTO, H.; KACPRZAK, L.; UBRAMANIAN, P. R. (Ed.). **Binary alloy phase diagrams**. Materials Park, OH: ASM international, 1996
14. LOVEJOY, P. T. Structure and constitution of wrought martensitic stainless steels. **Handbook of Stainless Steels, McGraw-Hill, New York**, p. 800, 1977.
15. QIU, C. Thermodynamic calculation and precipitation of carbides in the Fe-Cr-Ni-C system. **Steel research**, v. 64, n. 12, p. 618-622, 1993.

16. PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Stainless steel heat treatment. In: **Steel Heat Treatment**. CRC Press, 2006. p. 706-751.
17. HANDBOOK, Metals. Vol. 8, Metallography, Structures and Phase Diagrams. **Am. Soc. for Metals, Novelty, OH**, 1973.
18. OLSON, D. L. Prediction of austenitic weld metal microstructure and properties. **Welding journal**, v. 64, n. 10, p. 281s-295s, 1985.
19. PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**. Editora: Henus. São Paulo, 1994.
20. SCHAEFFLER, A. L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. **Metal progress**, v. 56, n. 11, p. 680, 1949.
21. LONG, C. J.; DELONG, W.T. The ferrite content of austenitic stainless steel weld metal. **Welding journal**, v. 52, n. 7, p. 281s-297s, 1973.
22. HAMMAR, Ö.; SVENSSON, U. Solidification and casting of metals. **The Metals Society, London**, v. 401, 1979.
23. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM 800/A 800M-01: Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof**. In: Annual Book of ASTM Standards, 2001.
24. OHNO, A. **Solidificação dos metais**. Livraria Ciência e Tecnologia, 1988.
25. DAVIES, G. J. **Solidification and casting**. Applied Science Publishers LTD, 1973.
26. GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Editora da UNICAMP, 2007.
27. PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. **Phase Transformations in Metals and Alloys, (Revised Reprint)**. CRC press, 2009.
28. KOU, S. **Welding metallurgy**. Wiley-interscience, 2003.
29. ARANGO, D. **Efeito da inoculação na macroestrutura de grãos de ligas Al-Si obtidas por solidificação unidirecional**. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
30. DE CAMPOS FILHO, M. P.; DAVIES, G. J. **Solidificação e fundição de metais e suas ligas**. Livros Técnicos e Científicos, 1978.
31. HORNBÖGEN, E.; BECKER, J.; STRATMANN, P. Dual-Phase Gefüge. **Zeitschrift für Metallkunde**, v. 71, n. 1, p. 27-31, 1980.
32. KIM, S. K.; SHIN, Y. K.; KIM, N. J. Distribution of δ ferrite content in continuously cast type 304 stainless steel slabs. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 22, n. 4, p. 316-325, 1995.

33. FU, J. W. *et al.* Formation of a two-phase microstructure in Fe–Cr–Ni alloy during directional solidification. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 1, p. 132-136, 2008.
34. EL NAYAL, G.; BEECH, J. Relationship between composition, impurity content, cooling rate, and solidification in austenitic stainless steels. **Materials science and technology**, v. 2, n. 6, p. 603-610, 1986.
35. TAVARES, C. F.; **Influência da composição química e da espessura da peça fundida na quantidade e distribuição de ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos**. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
36. FORGAS JÚNIOR, A.; OTUBO, J.; MAGNABOSCO, R. Ferrite quantification methodologies for duplex stainless steel. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 8, n. 3, p. 357-362, 2016.
37. DUBE', C.A.; AARONSON, H. I.; MEHL, R. F. La formation de ferrite proeutectoïde dans les aciers au carbone. **La Revue de Métallurgie**. Paris, v. 55, n.3, p.201-210, 1958.
38. AARONSON, H. I. The proeutectoid ferrite and the proeutectoid cementite reactions. In: ZACHAY, V. F.; AARONSON, H. I. **Decomposition of austenite by diffusional processes**. New York: Interscience Publishers, 1962, p. 387-546.
39. RAMÍREZ LONDOÑO, A. J. **Precipitação de fases intermetálicas e austenita secundária na ZAC de soldagens multipasse de aços inoxidáveis duplex**. Tese de Doutorado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
40. YIN, J.; HILLERT, M.; BORGSTAM, A. Morphology of proeutectoid ferrite. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 48, n. 3, p. 1425-1443, 2017.
41. KRÁL, M. V.; SPANOS, G. Three-dimensional analysis and classification of grain-boundary-nucleated proeutectoid ferrite precipitates. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36, n. 5, p. 1199-1207, 2005.
42. SOUTHWICK, P. D.; HONEYCOMBE, R. W. K. Decomposition of ferrite to austenite in 26% Cr-5% Ni stainless steel. **Metal Science**, v. 14, n. 7, p. 253-261, 1980.
43. OHMORI, Y. *et al.* Mechanism of Widmanstätten austenite formation in a δ/γ duplex phase stainless steel. **ISIJ international**, v. 35, n. 8, p. 969-975, 1995.
44. CHEN, T. H.; YANG, J. R. Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 338, n. 1-2, p. 166-181, 2002.
45. KNYAZEVA, M.; POHL, M. Duplex steels. Part II: carbides and nitrides. **Metallography, Microstructure, and Analysis**, v. 2, n. 5, p. 343-351, 2013.

46. WISCHNOWSKI, F. **Einfluss mikrostruktureller Gefügeveränderungen auf die Korrosionsresistenz von nichtrostenden ferritisch-austenitischen Duplex-Stählen**. Tese de doutorado - Ruhr-Universität Bochum, Bochum, 1995.
47. VENKATRAMAN, M.; NEUMANN, J. P. The C-Cr (carbon-chromium) system. **Bulletin of Alloy Phase Diagrams**, v. 11, n. 2, p. 152-159, 1990.
48. SOUTHWICK, P. D.; HONEYCOMBE, R. W. K. Precipitation of M₂₃C₆ at austenite/ferrite interfaces in duplex stainless steel. **Metal Science**, v. 16, n. 10, p. 475-482, 1982.
49. WIECZERZAK, K. *et al.* The effect of temperature on the evolution of eutectic carbides and M₇C₃ → M₂₃C₆ carbides reaction in the rapidly solidified Fe-Cr-C alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 673-684, 2017.
50. PADILHA, A. F. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 42, n. 4, p. 325-327, 2002.
51. ARNOLD, M. O. *et al.* Stahlguss: Herstellung–Eigenschaften Anwendung. **Konstruieren und Gießen**, v. 1, 2004.
52. DWARS, A.; EMMEL, A. Funktionale oberflächen auf duplex-stahl durch laserfeinbeschichten. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe**, v. 39, n. 8, p. 511-520, 2008.
53. AZEVEDO, C. R de F. *et al.* An overview of the recurrent failures of duplex stainless steels. **Engineering Failure Analysis**, v. 97, p. 161-188, 2019.
54. URBAN, M. L. F. **Influência do teor de carbono na sequência de solidificação e na microestrutura de aços inoxidáveis dúplex contendo 25%Cr-5%Ni**. Trabalho de Formatura – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
55. NUSATEK. **Ferrite content measurement (ferritescope test)**. Disponível em: <<http://www.nusatek.com/on-site-material-inspection/ferrite-content-measurement-ferritescope-test.html>>.
56. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E-92: Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**. In: Annual Book of ASTM Standards (Reapproved 2003), 2003.
57. Tool & Die Steels. **Data Table for Grades Stainless Steels & Special Steels 1.4821**. Disponível em: <https://www.tool-die-steels.com/Grades/Stainless-Steels-Special-Steels/31/5736/B.S._1_4821.pdf>
58. PASSOS, D. de O.; OTUBO, J. A influência da ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos forjados. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 63, n. 1, p. 57-63, 2010.
59. HSIEH, C. C.; WU, W. Overview of intermetallic sigma (σ) phase precipitation in stainless steels. **International Scholarly Research Notices**, v. 2012, 2012.

60. POHL, M.; WISCHNOWSKI, F. Influence of solution heat treatment temperature and cooling rate on the microstructure and corrosion behaviour of ferritic-austenitic cast materials. In: **49 th International Congress on the Technology of Metals and Materials**. 1994. p. 363-377.
61. JO, J.-H.; YI, K.-W. Phase Transformation Modeling for Hypo Peritectic Steel in Continuous Cooling. **Metals and Materials International**, p. 1-11, 2020.
62. STRADOMSKI, G. The role of carbon in the mechanism of ferritic-austenitic cast steel solidification. **Archives of foundry engineering**, v. 14, 2014.
63. KLIAUGA, A. M.; PADILHA, A. F. **Microestrutura e resistência ao desgaste abrasivo de algumas ligas do sistema Fe-Cr-C**. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
64. FANG, C. M.; VAN HUIS, M. A.; SLUITER, M. H. F. Formation, structure and magnetism of the γ -(Fe, M) $_2$ 3C $_6$ (M= Cr, Ni) phases: A first-principles study. **Acta Materialia**, v. 103, p. 273-279, 2016.
65. MUSIC, D. *et al.* Electronic structure and mechanical properties of Cr $_7$ C $_3$. **Physics Letters A**, v. 326, n. 5-6, p. 473-476, 2004.
66. KONYAEVA, M. A.; MEDVEDEVA, N. I. Electronic structure, magnetic properties, and stability of the binary and ternary carbides (Fe, Cr) $_3$ C and (Fe, Cr) $_7$ C $_3$. **Physics of the Solid State**, v. 51, n. 10, p. 2084, 2009.
67. SANDVIK SAF 2205 Datasheet. **SANDVIK Materials Technology**. Disponível em: <<https://www.materials.sandvik/contentassets/a55d9db703844d8c859188bbf99683d7/datasheet-sandvik-saf-2205.pdf>>.
68. Nichtrostender Stahlguss, ferritisch-austenitische Qualitäten (Duplex). **Pleissner Guss GmbH**. Disponível em: <<https://www.pleissner-guss.de/nichtrostender-stahlguss-ferritisch-austenitische-qualitaeten-duplex/?lang=en>>.
69. WIECZERZAK, K. *et al.* Microstructural aspects of cast Fe–Cr–Mo–C alloy. In: **Met. 2015, Jun 3rd–5th, Brno**. 2015. p. 1-6.
70. OHMORI, Y.; MAEHARA, Y. Precipitation of M $_2$ 3C $_6$ and σ -phase in δ/γ duplex stainless steels. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 24, n. 1, p. 60-68, 1984.

ANEXO I – QUANTIFICAÇÃO DOS CARBONETOS

Liga 2 (0,12%C)

Liga 3 (0,37%C)