CAIO FAZZIOLI TAVARES

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DA ESPESSURA DA
PEÇA FUNDIDA NA QUANTIDADE E DISTRIBUIÇÃO DE FERRITA
DELTA EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

São Paulo
2008

CAIO FAZZIOLI TAVARES

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DA ESPESSURA DA
PEÇA FUNDIDA NA QUANTIDADE E DISTRIBUIÇÃO DE FERRITA
DELTA EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

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

São Paulo
2008

CAIO FAZZIOLI TAVARES

INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E DA ESPESSURA DA
PEÇA FUNDIDA NA QUANTIDADE E DISTRIBUIÇÃO DE FERRITA
DELTA EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

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

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

São Paulo
2008

DEDICATÓRIA

À minha companheira

Heloisa

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Angelo Fernando Padilha pela orientação e constante aprendizado a mim proporcionado.

Aos diretores da Açotécnica, Sr. Sylvio Tuma Salomão e Sr. Carlos Eduardo Vasto pelo apoio e incentivo.

A todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

RESUMO

Os aços inoxidáveis possuem numerosas aplicações devido à boa combinação de propriedades tais como resistência à corrosão e oxidação, ductilidade, tenacidade, soldabilidade e resistência mecânica em temperaturas elevadas. No entanto suas propriedades e desempenho estão fortemente relacionados com a microestrutura que por sua vez, no caso de peças fundidas, dependem principalmente da composição química e da velocidade de solidificação. No presente trabalho o efeito destas duas variáveis foram estudados e os resultados experimentais comparados com as previsões teóricas e modelos disponíveis na literatura. Dezesseis corridas de diferentes aços inoxidáveis austeníticos foram fundidas e suas composições químicas completas (16 elementos analisados) foram determinadas. A maioria das corridas analisadas apresentou modo de solidificação do tipo C ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$). Foram encontrados teores de ferrita (medidos com auxílio de ferritoscopia) na faixa de 0 a 11%. A influência da composição química do aço na quantidade de ferrita delta formada foi marcante, enquanto a influência da espessura foi pouco acentuada. Dentre as numerosas fórmulas testadas para a previsão da quantidade de ferrita delta, as duas que apresentaram melhor resultado foram as fórmulas de Schneider e de Schoefer, sendo que esta última é recomendada pela norma ASTM A800. A amostra contendo cerca de 10% de ferrita apresentou uma rede quase contínua, o que pode comprometer a tenacidade da peça, caso esta ferrita venha a sofrer fragilização. Nas amostras contendo por volta de 5% de ferrita, a rede de ferrita é semi-contínua, enquanto para teores baixos (por volta de 2%), a ferrita apresenta-se como ilhas isoladas. As morfologias encontradas foram classificadas como sendo todas do tipo *vermicular*. Os estudos de micro-análise química dos elementos Si, Mo, Cr, Fe e Ni, efetuados na ferrita e na austenita revelaram coeficientes de partição de acordo com o previsto pela literatura. O efeito da espessura nas variações de composição foi pequeno e não conclusivo.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis austeníticos. Solidificação. Ferrita delta. Microestrutura.

ABSTRACT

Stainless steel has numerous applications due to a good combination of properties such as corrosion and oxidation resistance, toughness, weldability and mechanical strength at high temperatures. However these properties and performance are strongly related to the microstructure and in the case of castings are mainly dependent of chemical composition and cooling rate. In this work the effect of these two factors were studied and the experimental results compared with theoretical models available in the literature. Sixteen heats of different austenitic stainless steel were cast and their complete chemical compositions (16 elements) were determined. Most of analyzed heats showed the solidification mode type C ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$). Ferrite values (measured with ferritoscope) were found in the range from 0 to 11%. The influence of chemical composition on delta ferrite was strong while the influence of thickness was less accentuated. Among numerous tested formulas to estimate the quantity of delta ferrite two that demonstrated better results were the ones of Schneider and Schoefer, where the last one is recommended by ASTM A800 standard. The sample with approximately 10% of ferrite showed an almost continuous ferrite network microstructure that may deteriorate component part toughness if this ferrite comes to suffer embrittlement. On the samples with content ferrite around 5% the ferrite network is semi-continuous while for low values (around 2%) the ferrite showed isolated cores. The morphologies were classified as *vermicular*. The study of micro chemical analysis of Si, Mo, Cr, Fe and Ni on ferrite and austenite showed partition coefficient in accordance with values defined in literature. The thickness effect on chemical composition was small and not conclusive.

Keywords: Austenitic stainless steel. Solidification. Delta ferrite. Microstructure

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 - Influência do cromo na quantidade de ferrita delta, resistência à tração e ductilidade em soldas de AISI 308 e 309.....	16
Figura 02 - Secções isotérmicas do diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni.....	18
Figura 03 - Visão tridimensional do diagrama de fases Fe-Cr-Ni.....	19
Figura 04 - Representação dos modos de solidificação no corte do diagrama de fases Fe-Ni-Cr à 70%Fe.....	20
Figura 05 - Representação esquemática dos modos de solidificação.....	22
Figura 06 – Efeito do %P+%S e da relação $(Cr_{eq} \div Ni_{eq})$ na ocorrência de trincas na solidificação.....	23
Figura 07 - Diagrama de Schaeffler.....	26
Figura 08 - Efeito da taxa de crescimento no modo de solidificação de ligas contendo diferentes relações de $(Cr_{eq} \div Ni_{eq})$	27
Figura 09 - Efeito da velocidade de resfriamento na quantidade de ferrita presente em ligas com diferentes modos de solidificação.....	28
Figura 10 - Corpo de prova com espessuras variáveis (“escadinha”).....	32
Figura 11 - Etapas de manufatura do processo de microfusão.....	32
Figura 12 - Dimensões do corpo de prova “escadinha”.....	35
Figura 13 - Ferritoscópio Fischer modelo MP30E.....	36
Figura 14 - Princípio de funcionamento do ferritoscópio.....	37
Figura 15 - Regiões da secção longitudinal em que as análises químicas foram realizadas.....	38
Figura 16 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 01.....	43
Figura 17 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 02.....	43
Figura 18 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 03.....	43
Figura 19 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 04.....	44
Figura 20 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 05.....	44
Figura 21 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 06.....	44
Figura 22 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 07.....	45
Figura 23 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 08.....	45
Figura 24 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 09.....	45

Figura 25 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 10.....	46
Figura 26 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 11.....	46
Figura 27 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 12.....	46
Figura 28 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 13.....	47
Figura 29 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 14.....	47
Figura 30 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 15.....	47
Figura 31 - Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 16.....	48
Figura 32 - Variação da quantidade de ferrita delta em função da espessura para todas as corridas que apresentaram ferrita delta.....	50
Figura 33 - Variação da quantidade de ferrita medida em função da relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) calculada utilizando-se a fórmula de Schaeffler.....	51
Figura 34 - Variação da quantidade de ferrita medida em função da relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) calculada utilizando-se a fórmula de DeLong.....	51
Figura 35 - Variação da quantidade de ferrita medida em função da relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) calculada utilizando-se a fórmula de Schoefer.....	51
Figura 36 - Variação da quantidade de ferrita medida em função da relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) calculada utilizando-se a fórmula de Scheneider.....	52
Figura 37 - Variação da quantidade de ferrita medida em função da relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) calculada utilizando-se a fórmula de Jernkontoret.....	52
Figura 38 - Variação da quantidade de ferrita medida em função da relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) calculada utilizando-se a fórmula de Hammar Svensson.....	52
Figura 39 - Variação da quantidade de ferrita medida em função da relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) calculada utilizando-se a fórmula de Hull.....	53
Figura 40 - Microestruturas das quatro espessuras (10, 20, 30 e 40 mm) da corrida 8, obtidas por microscopia óptica	56
Figura 41 - Microestruturas das quatro espessuras (10, 20, 30 e 40 mm) da corrida 13, obtidas por microscopia óptica	57
Figura 42 - Microestruturas das quatro espessuras (10, 20, 30 e 40 mm) da corrida 6, obtidas por microscopia óptica	58
Figura 43 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 8, secção de 10 mm.....	60
Figura 44 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 8, secção de 20 mm.....	61

Figura 45 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 8, secção de 30 mm.....	62
Figura 46 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 8, secção de 40 mm.....	63
Figura 47 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 13, secção de 10 mm.....	64
Figura 48 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 13, secção de 20 mm.....	65
Figura 49 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 13, secção de 30 mm.....	66
Figura 50 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 13, secção de 40 mm.....	67
Figura 51 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 6, secção de 10 mm.....	68
Figura 52 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 6, secção de 20 mm.....	69
Figura 53 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 6, secção de 30 mm.....	70
Figura 54 - Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 6, secção de 40 mm.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fórmulas utilizadas para o cálculo de Ni_{eq} e de Cr_{eq}	25
Tabela 2 - Especificação da composição química dos aços a serem estudados.....	31
Tabela 3 - Composições químicas (em % em massa) de cada uma das regiões analisadas.....	39
Tabela 4 - Composições químicas (em % em massa) e temperaturas de vazamento das corridas estudadas.....	41
Tabela 5 - Valores calculados de $Cr_{eq} \div Ni_{eq}$ e modo de solidificação.....	42
Tabela 6 - Quantidade de ferrita delta formada determinada com ferritoscópio.....	49
Tabela 7 - Coeficientes de correlação das fórmulas utilizadas para cálculo de $Cr_{eq} \div Ni_{eq}$	53
Tabela 8 - Comparação entre o percentual de ferrita determinado experimentalmente e o estimado pela fórmula de Schoefer.....	54
Tabela 9 - Coeficientes de partição entre a ferrita delta e a austenita adjacente dos elementos Si, Mo, Cr, Fe e Ni.....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
AISI	American Iron and Steel Institute
BSE	Elétrons retroespalhados
CCC	Cúbico de corpo centrado
Cr _{eq}	Cromo equivalente
DIN	Deutsches Institut für Normung
EDS	Espectrômetro por dispersão de energia
L	Líquido
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
Ni _{eq}	Níquel equivalente
Z	Número atômico

LISTA DE SÍMBOLOS

α	Fase alfa
α'	Fase alfa “linha”
δ	Ferrita
γ	Austenita
σ	Fase sigma

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	15
1 REVISÃO DE LITERATURA.....	17
1.1 Sistema ternário Fe-Cr-Ni.....	17
1.2 Modos de solidificação dos aços inoxidáveis.....	19
1.3 Determinação (cálculo) de cromo e níquel equivalentes.....	23
1.4 Influência da composição química no modo de solidificação.....	26
1.5 Efeito da velocidade de resfriamento no modo de solidificação e na microestrutura.....	27
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
2.1 Elaboração das corridas e fundição das amostras.....	32
2.2 Determinação da quantidade de ferrita delta.....	35
2.3 Técnicas de caracterização microestrutural.....	37
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
3.1 Composição química das corridas estudadas.....	38
3.2 Quantidade de ferrita delta formada.....	42
3.3 Morfologia e distribuição da ferrita delta formada.....	55
3.4 Composição da ferrita delta formada.....	59
4 CONCLUSÕES.....	73
REFERÊNCIAS.....	74

INTRODUÇÃO

Aços e ferros fundidos são materiais de engenharia utilizados há vários milênios. Foram os principais materiais metálicos de engenharia usados nos últimos dois séculos e continuam sendo neste século XXI. A produção anual mundial de aço ultrapassou pela primeira vez a marca de um bilhão de toneladas em 2004 e no ano de 2007 atingiu o valor de 1.344 milhões de toneladas [1]. Os aços inoxidáveis são materiais bem mais recentes e foram descobertos na primeira década do século XX [2]. Com o descobrimento dos aços inoxidáveis, a indústria química e as aplicações em altas temperaturas passaram a ter à disposição uma nova classe de materiais, mais adequada para suas instalações em meios agressivos. Os números de produção evidenciam o impacto que estes materiais representaram. Em 1934 produziram-se 56.000 toneladas e em 1953 a produção mundial ultrapassou um milhão de toneladas [2]. Em 2007, a produção de aços inoxidáveis e de aços resistentes ao calor foi de 27,6 milhões de toneladas, ou seja, 2% da produção mundial de aços. Dentre os cinco tipos de aços inoxidáveis, austeníticos, ferríticos, martensíticos, dúplex e endurecíveis por precipitação, os inoxidáveis austeníticos representam em termos de produção cerca de 70% do total produzido.

A produção brasileira de aços inoxidáveis em 2007 totalizou 462.255 toneladas [3], que representa 1,7% da produção mundial de aços inoxidáveis. Deste total, mais de 90% foi de produtos laminados planos [3].

A produção de peças fundidas de aços inoxidáveis representa um segmento industrial importante e de significativo valor agregado. Enquanto uma chapa de aço carbono custa cerca de US\$ 0,40 por quilo, uma chapa de aço inoxidável austenítico de mesmas dimensões custa cerca de US\$ 4 por quilo, ou seja, 10 vezes mais caro. Já um quilo de peças de aço inoxidável austenítico, produzidas por fundição de precisão, custa cerca de US\$ 40, ou seja, 100 vezes o custo de um quilo de aço carbono na forma de chapa.

As propriedades e o desempenho dos aços inoxidáveis dependem fortemente de suas microestruturas, ou seja, da quantidade, tamanho, distribuição, morfologia, estrutura cristalina e composição química das fases presentes. A microestrutura dos aços inoxidáveis austeníticos raramente é de fato totalmente austenítica. Durante a

solidificação desta classe de aços inoxidáveis pode ocorrer formação de ferrita delta na microestrutura.

Quando presente em pequena quantidade na microestrutura diminui a susceptibilidade a trincas a quente [4-8]. Eleva a resistência à tração [5-6] (figura 1). Pode ser benéfica na corrosão sob tensão [5-6]. No entanto reduz a ductilidade [5-6], pode precipitar fase sigma quando aquecido entre 700 – 900°C [5-6] e reduz a resistência ao impacto em aplicações criogênicas [5].

Figura 1 – Influência do cromo na quantidade de ferrita delta, resistência à tração e ductilidade em soldas de AISI 308 e 309 [5].

Portanto, durante a produção do fundido e/ou no posterior tratamento térmico de solubilização, o teor de ferrita precisa ser controlado para melhor atendimento da aplicação envolvida. A quantidade e a distribuição da ferrita delta formada dependem de dois fatores principais: composição química (especificamente dos valores de cromo e níquel equivalentes) do aço [9-14] e velocidade de solidificação [15-24].

No presente trabalho, diversas corridas em diferentes aços inoxidáveis austeníticos foram produzidas e fundidas em corpo de prova com secção variável com a finalidade de simular diferentes velocidades de solidificação. Os efeitos da composição química e da velocidade de solidificação foram avaliados e comparados com previsões teóricas da literatura.

1 REVISÃO DE LITERATURA

Na presente revisão bibliográfica os seguintes itens são abordados: sistema Fe-Cr-Ni; modos de solidificação dos aços inoxidáveis, cálculo de cromo e níquel equivalentes; influência da composição química no modo de solidificação e efeito da velocidade de resfriamento no modo de solidificação e na microestrutura.

1.1 Sistema ternário Fe-Cr-Ni

Os principais componentes dos aços inoxidáveis austeníticos são ferro, cromo e níquel, desta forma o conhecimento do sistema ternário Fe-Cr-Ni é necessário para a previsão das fases de equilíbrio que podem ocorrer nestes aços.

As ligas pertencentes a este sistema podem apresentar no estado bruto de fundição estrutura totalmente austenítica, ou parcialmente ferrítica e a fase sigma também pode estar presente.

A figura 2 apresenta os cortes isotérmicos do sistema Fe-Cr-Ni para as temperaturas de 1400°C, 1100°C e 650°C [25]. Nestas temperaturas as fases presentes são a austenita (γ) e ferrita (α), sendo que o campo ferrítico localiza-se próximo das composições ricas em cromo e o austenítico próximo ao níquel. Existe ainda um campo de coexistência das duas fases em composições intermediárias, cujos limites ampliam-se à medida que a temperatura decresce.

Na secção isotérmica a 650°C, apresentada na figura 2, além da ferrita e austenita, nota-se também a presença de fase sigma (σ) em composições próximas à 50% de ferro e 50% de cromo. Em temperaturas mais baixas, abaixo de 500 °C pode ocorrer a formação de α' , uma fase com estrutura CCC e rica em ferro e cromo.

A figura 3 apresenta uma visão tridimensional do diagrama Fe-Cr-Ni.

Figura 2 – Secções isotérmicas do diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni [25]: (a) 1400 °C, (b) 1100 °C e (c) 650 °C.

Figura 3 - Visão tridimensional do diagrama de fases Fe-Cr-Ni [26].

1.2 Modos de solidificação dos aços inoxidáveis

A solidificação dos aços inoxidáveis do sistema Fe-Cr-Ni pode iniciar-se com a formação de ferrita ou austenita, dependendo principalmente da composição química ou mais propriamente do balanceamento entre elementos de liga que promovem a formação de ferrita ou de austenita. Os modos de solidificação possíveis identificados por diversos autores [14,15,17,19,27-29] para os aços inoxidáveis são quatro e estão representados na figura 4.

Figura 4 – Representação dos modos de solidificação no corte do diagrama de fases Fe-Ni-Cr à 70%Fe [30].

Os quatro modos de solidificação são:

Modo **A**: Líquido (L) $\rightarrow$ L + γ $\rightarrow$ γ

Modo **B**: Líquido (L) $\rightarrow$ L + γ $\rightarrow$ L + γ + δ $\rightarrow$ γ + δ

Modo **C**: Líquido (L) $\rightarrow$ L + δ $\rightarrow$ L + δ + γ $\rightarrow$ δ + γ

Modo **D**: Líquido (L) $\rightarrow$ L + δ $\rightarrow$ δ

Em seguida, discute-se brevemente cada um dos quatro modos de solidificação mencionados acima.

Modo A - Solidificação austenítica

O processo de solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, completando-se com a formação apenas desta fase, conforme ilustra a figura 5a.

Modo B - Solidificação austenítica-ferrítica

A solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo a formação de ferrita entre os braços das dendritas, conforme ilustra a figura 5b.

Modo C - Solidificação ferrítica-austenítica

Neste modo de solidificação, a ferrita é a primeira fase a se formar, com morfologia dendrítica. A austenita forma-se posteriormente na interface ferrita/líquido, por intermédio de uma reação peritética ou, dependendo das condições de solidificação, de uma reação eutética envolvendo três fases ($L + \delta + \gamma$). Após a nucleação, a austenita cresce para a ferrita e para o líquido, com a conseqüente segregação de elementos que promovem a ferrita tanto para o interior da dendrita como para o líquido, podendo desta forma estabilizar a ferrita no eixo da dendrita e ainda causar a formação de ferrita nos espaços interdendríticos (vide Figura 5c e 5d).

Modo D - Solidificação ferrítica

A ferrita é a única fase a se formar durante a solidificação e a austenita nucleia somente no estado sólido, conforme ilustra a figura 5e. Este é o modo de solidificação típico dos aços inoxidáveis dúplex [31].

Deve-se ainda mencionar que a liga não se solidifica necessariamente de acordo com apenas uma dessas seqüências, podendo ainda ocorrer a nucleação simultânea de ferrita e austenita, em diferentes regiões da massa líquida devido a flutuações de composição química durante a solidificação ou por variações na velocidade de resfriamento [32], ou seja, o modo de solidificação depende

essencialmente da composição química e da velocidade de solidificação (variáveis de processo).

A seqüência de solidificação e as características da transformação subsequente irão determinar o nível de segregação e a distribuição final de ferrita. A ferrita poderá ser dendrítica ou interdendrítica dependendo do modo de solidificação.

Figura 5 – Representação esquemática dos modos de solidificação [28].

(a) Modo A: o metal solidifica completamente em austenita, nenhuma outra transformação em alta temperatura acontece; (b) Modo B: a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo a formação de ferrita entre os braços das dendritas; (c) Modo C: a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de ferrita e a austenita é formada posteriormente na interface ferrita líquido; (d) idem ao (c) porém com maior fração volumétrica de ferrita; e) Modo D: a ferrita é a única fase a se formar durante a solidificação, a austenita é formada através de transformação e estado sólido.

Um aspecto tecnológico importante relacionado ao modo de solidificação é a susceptibilidade a formação de trincas a quente na solidificação. Segundo Vitek e co-autores [33], a tendência a formação de trincas deve-se a segregação para o líquido de P, S e outros elementos que promovem a formação de fases com baixo ponto de fusão. A solubilidade destes elementos é maior na ferrita que na austenita, fazendo com que haja menor segregação interdendrítica, reduzindo a tendência à formação de trincas [33]. A figura 6 apresenta o efeito da concentração de P, S e relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) na formação de trincas durante a solidificação.

Observa-se que composições com relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) maiores que 1,5 ou com P+S menores que 0,01% não são susceptíveis a formação de trincas. Portanto, para corridas com relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) maiores que 1,5 o problema de trincas a quente não é crítico, todavia para corridas com relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) menores que 1,5, os teores de P e S devem ser rigidamente controlados.

Finalmente, deve-se mencionar que as especificações atuais de aços inoxidáveis austeníticos comerciais permitem que ocorram diferentes tipos de solidificação para a mesma faixa de composições especificada para um determinado aço.

Figura 6 – Efeito do %P+%S e da relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) na ocorrência de trincas na solidificação [34].

1.3 Determinação (cálculo) de cromo e níquel equivalentes

Os elementos de liga presentes em um aço inoxidável podem ser agrupados em ferritizantes ou alfafênicos e austenitizantes ou gamagênicos, por meio do uso

de equivalentes em cromo (Cr_{eq}) e em níquel (Ni_{eq}), respectivamente. Este procedimento foi introduzido por Schaeffler [9] há cerca de 60 anos. A fórmula proposta por Schaeffler foi modificada e aperfeiçoada ao longo dos anos, sendo que a contribuição de DeLong [10], referente ao efeito do nitrogênio, foi provavelmente a contribuição mais significativa.

Além destas expressões para cálculo de cromo e níquel equivalentes, várias outras expressões foram sugeridas incorporando outros elementos, ou utilizando outras condições de solidificação e diferentes composições químicas. A tabela 1 apresenta algumas dessas expressões, bem como os respectivos autores e as condições em que foram determinadas.

As expressões da tabela 1 podem ser descritas de forma genérica por:

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

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

Onde A, B, N são constantes.

Nota-se (vide tabela 1) que os valores das constantes de um determinado elemento nas diversas expressões nem sempre são coincidentes, podendo-se atribuir estas variações às diferentes técnicas e composições químicas empregadas para sua determinação, o que poderia causar diferentes efeitos relativos dos diversos elementos.

A partir de expressões como as apresentadas na tabela 1 são construídos diagramas que permitem que se obtenha a primeira aproximação da microestrutura a ser obtida para uma determinada composição química.

A figura 7 apresenta o diagrama de Schaeffler [9] construído a partir de amostras soldadas de aços inoxidáveis austeníticos do grupo Fe-Cr-Ni, utilizado para prever a quantidade de ferrita que irá se formar na zona fundida. Diagramas semelhantes foram desenvolvidos por DeLong [10], Hull [11] e Schoefer [12,35].

Tabela 1 - Fórmulas utilizadas para o cálculo de Ni_{eq} e de Cr_{eq} .

	Autor	Ref	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	Aplicação
1	Schaeffler	[9]	0,5	30	0	0	0	0	1,5	1	0	0,5	0	0	0	0	Solda
2	DeLong	[10]	0,5	30	30	0	0	0	1,5	1	0	0,5	0	0	0	0	Solda
3	Schoefer	[12,35]	0,5	30	26	0	0	2,25	1,5	1	0	1	0	0	0	-4,99	Fundido
4	Schneider	[6]	0,5	30	25	0,3	1	0	2	1,5	5,5	1,75	1,5	0,75	5	0	-
5	Jernkontoret	[27]	0,31	22	14,2	1	0	0	1,5	1,37	0	2	3	0	0	0	Análise térmica
6	Hammar Svensson	[14]	0,31	22	14,2	0	0	0	0	1,37	0	0	0	0	0	0	Análise térmica
7	Hull	[11]	0,11	24,5	18,4	0,44	0,41	$0,0086 \times \%Mn^2$	0,48	1,21	2,8	0,14	2,2	0,72	2,27	0	Fundido resfriado rapidamente

Figura 7 - Diagrama de Schaeffler [9].

1.4 Influência da composição química no modo de solidificação

O modo de solidificação de um aço inoxidável depende principalmente de sua composição química. Para prever o modo de solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos pode-se empregar a relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$).

Nayal e Beech [21] definiram o seguinte critério para prever o modo de solidificação por meio das fórmulas para cálculo de cromo e níquel equivalentes de Hammar e Svensson [14]:

- $Cr_{eq} \div Ni_{eq} < 1,38$ (modo de solidificação do tipo A)
- $Cr_{eq} \div Ni_{eq} : 1,38 - 1,50$ (modo de solidificação do tipo B)
- $Cr_{eq} \div Ni_{eq} : 1,50 - 2,0$ (modo de solidificação do tipo C)
- $Cr_{eq} \div Ni_{eq} > 2,0$ (modo de solidificação do tipo D)

1.5 Efeito da velocidade de resfriamento no modo de solidificação e na microestrutura

A velocidade de solidificação também exerce influência na microestrutura e no modo de solidificação [15-24] dos aços inoxidáveis austeníticos e deve ser considerada.

Suutala [19] determinou que as relações ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) correspondem à transição na solidificação primária de austenita para ferrita sob diferentes condições de resfriamento. Em peças fundidas e lingotes (baixo gradiente térmico), esta transição se daria para relações ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) entre 1,43 e 1,50, em lingotamento contínuo (médio gradiente térmico) para relações ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) próximas a 1,50 e para alta velocidade de solidificação (alto gradiente térmico) como soldagem a arco para relação de ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) entre 1,5 e 1,55.

A figura 8 apresenta resultados que evidenciam para maiores velocidades de solidificação a tendência à formação de austenita como fase primária.

Figura 8 - Efeito da taxa de crescimento no modo de solidificação de ligas contendo diferentes relações de $Cr_{eq} \div Ni_{eq}$. [19]. Na região hachurada foi observada a formação simultânea de ferrita e austenita.

Por outro lado, Fredrikson [15] concluiu que aumento na velocidade de resfriamento de 10^0 K/s para 10^3 K/s favorece a formação de ferrita primária.

Pereira e Beech [16] estudaram os efeitos da composição química e da velocidade de resfriamento na ocorrência de ferrita em aços inoxidáveis no estado bruto de fundição por meio da variação da dimensão do molde, do material de moldagem, utilizando solidificação direcional. Segundo estes autores, o aumento da velocidade de resfriamento poderia aumentar a quantidade de ferrita presente após o resfriamento até a temperatura ambiente, caso a fase primária na solidificação fosse ferrita, ou reduzi-la se a solidificação tivesse início com a formação de austenita, conforme mostra a figura 9.

Figura 9 – Efeito da velocidade de resfriamento na quantidade de ferrita presente em ligas com diferentes modos de solidificação [16].

Iniciando-se a solidificação com a formação de dendritas de austenita (figura 9c), a ferrita, quando presente, situa-se nas regiões interdendríticas, como consequência da segregação de elementos promovedores de ferrita (principalmente o cromo) para essas regiões. Desta forma, menores velocidades de crescimento da austenita causariam segregação mais intensa destes elementos, aumentando assim tanto a tendência à formação como também quantidade de ferrita presente na estrutura. Por outro lado, se a velocidade for elevada, não haveria tempo para partição desses elementos entre as fases líquida e sólida e, assim, a austenita permaneceria mais empobrecida em níquel e enriquecida em cromo, ocorrendo, conseqüentemente o inverso na fase líquida relativamente às condições próximas a de equilíbrio. Assim, haveria uma redução na relação ($Cr_{eq} \div Ni_{eq}$) no líquido e, portanto menor tendência a formação de ferrita [16].

Nas ligas em que a solidificação se inicia com a formação de ferrita, a transição para austenita pode ocorrer durante a solidificação segundo uma reação peritética ou ainda por uma transformação no estado sólido. Em ambos os casos as transformações dependem de difusão no estado sólido, sendo, portanto relativamente lentas. Nessas ligas, Pereira e Beech [16] observaram maiores quantidades de ferrita presentes na microestrutura após resfriamento até a temperatura ambiente para maiores velocidades resfriamento, como mostrado nas figuras 9a e 9b. Segundo estes autores [16], este comportamento deve-se a tempos mais curtos para difusão e portanto menor tendência para que a transformação peritética se complete e para que ocorra a transformação de ferrita para austenita no estado sólido.

Do exposto neste capítulo pode-se concluir que estudos adicionais que relacionem a quantidade e distribuição de ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos com a composição química e com a velocidade de solidificação ainda são necessários e relevantes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Dezesseis corridas de aços inoxidáveis austeníticos foram fundidas para as determinações experimentais. Foram fundidas corridas dos aços inoxidáveis mais utilizados tais como AISI 316 (2 corridas), AISI 304 (6 corridas) e AISI 302 modificado com nióbio (3 corridas). Foram fundidas também 4 corridas do aço DIN W. Nr. 1.4581, que contém cerca de 2% (em massa) molibdênio e é sub-estabilizado (teor de nióbio abaixo estequiometricamente necessário para se combinar com todo carbono do aço e formar NbC) com nióbio. Foi incluída uma corrida do aço DIN XG20CrNi25-21 tipo 25%Cr e 21%Ni.

As especificações de composição química dos aços a serem estudadas estão definidas na tabela 2.

Para avaliar o efeito da velocidade de solidificação escolheu-se uma peça modelo com espessuras variáveis (“escadinha”), conforme ilustra a figura 10, apresentada em seguida.

As quantidades, morfologias e composições químicas da ferrita delta formada foram analisadas. Os resultados experimentais obtidos foram comparados com as previsões teóricas e modelos disponíveis na literatura.

A microestrutura foi caracterizada e estudada com auxílio de técnicas complementares de análise microestrutural.

Tabela 2 – Especificação da composição química dos aços a serem estudados.

Aço	Norma			C	S	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	Cu	Nb	N	Al	Ti	W	V	Co
302 mod	-	min	CF	0,20		0,9	0,9	17	10,5	2,0									
		max		0,30	0,04	1,2	1,2	19	12	2,5	0,04		0,8						
304 CF8	ASTM A351	min						18	8										
		max		0,08	0,040	1,50	2,0	21	11	0,50	0,040								
316 CF8M	ASTM A351	min	CF8M					18	9	2,0									
		max		0,08	0,040	1,50	1,50	21	12	3,0	0,040								
1.4581	DIN	min						18	9	2,0			8x%C						
		max		0,07	0,03	1,50	1,50	20	12	2,5	0,04		1,00						
XG20- CrNi25 -21	DIN	min					1,00	23	19										
		max		0,20	0,03	2,00	2,50	27	22		0,035

Figura 10 – Corpo de prova com espessuras variáveis (“escadinha”) adotado para o estudo do efeito da espessura (vide dimensões no capítulo 2.1).

2.1 Elaboração das corridas e fundição das amostras

O processo de fundição empregado para obtenção das amostras foi o de microfusão ou cera perdida (“investment casting”).

As etapas de manufatura que constituem este processo estão ilustradas na figura 11.

Figura 11 – Etapas de manufatura do processo de microfusão (a) Injeção do modelo em cera; (b) Montagem da árvore; (c) Revestimento; (d) Deceragem; (e) Vazamento; (f) Desmoldagem; (g) Corte; (h) Acabamento.

As etapas principais são:

1ª etapa – Injeção do modelo em cera

Um modelo em cera com geometria e dimensões próximas à peça final é injetado em uma matriz metálica (figura 11a).

2ª etapa – Montagem da árvore

O(s) modelo(s) em cera são então “colados” a um canal central e ao copo também em cera, por meio de uma espátula aquecida.

O conjunto formado pelo modelo, canal e copo é chamado de árvore (figura 11a).

3ª etapa – Revestimento (formação da casca cerâmica)

O modelo em cera é mergulhado em um tanque de lama cerâmica e em seguida é “estucado” com areia (figura 11c).

Este processo é repetido sucessivamente até que se forme uma espessura de camada capaz de resistir à pressão e temperatura exercidas pelo metal líquido durante o vazamento. Em média aplicam-se oito camadas, porém este número pode variar em função do tamanho e geometria da peça a ser fundida. Como a cera possui baixo ponto de amolecimento (em torno de 60 °C) torna-se necessário controle rigoroso da temperatura da sala de revestimento a fim de se evitar distorções na peça final. Além disso, a umidade também é controlada para garantir uma secagem uniforme das camadas de revestimento. Em geral, o tempo de secagem entre cada banho de revestimento é de quatro horas. A primeira camada de revestimento define interface entre o metal e o molde cerâmico. Em função disso precisa ter boa resistividade térmica e granulometria fina para garantir o acabamento superficial e reproduzir os detalhes da peça a ser fundida. Nas camadas subseqüentes utiliza-se outro material com granulometria mais grossa, para favorecer a permeabilidade e aumentar a espessura rapidamente, favorecendo a desmoldagem .

Os materiais empregados no revestimento para o presente trabalho foram:

Primeira camada:

- Lama cerâmica: água + sílica coloidal (SiO_2) + zirconita ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)
- Estuque: Zirconita ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$)

Camadas sub-sequentes:

- Lama cerâmica: Água + sílica coloidal (SiO_2) + sílica eletrofundida (SiO_2)
- Estuque: Chamote sílico-aluminoso

4ª etapa – Deceragem (Remoção da cera do molde)

Assim que a casca estiver suficientemente seca a árvore é então colocada em uma autoclave para a retirada da cera deixando no molde o negativo da peça que se deseja obter. Em geral emprega-se autoclave, para minimizar o efeito da dilatação da cera sob a casca cerâmica e evitar trincas (figura 11d).

5ª etapa – Vazamento (Vazamento do metal líquido no molde)

Após a deceragem, a casca é pré-aquecida em um forno a gás a aproximadamente 1000C por 2 horas. No momento em que o metal líquido estiver pronto para ser vazado, a casca é retirada do forno de calcinação e é colocada sobre uma 'cama' de areia e o metal é transferido do forno de fusão a indução para molde (figura 11e).

6ª etapa – Desmoldagem (remoção do refratário)

O refratário é então eliminado do molde através de um marteleto pneumático (figura 11f).

7ª etapa - Corte

Nesta operação emprega-se um disco de corte de material abrasivo para retirar as peças da árvore (figura 11g).

8ª etapa - Acabamento

As peças são então rebarbadas e jateadas (figura 11h).

As dimensões do corpo de prova com secções variáveis (“escadinha”) utilizado no estudo estão detalhadas na figura 12.

Figura 12 – Dimensões do corpo de prova “escadinha”.

2.2 Determinação da quantidade de ferrita delta

A quantidade de ferrita delta ao longo de todos os corpos de prova foi determinada com auxílio de um ferritoscópio marca Fischer modelo MP30E, mostrado na figura 13.

Figura 13 - Ferritoscópio Fischer modelo MP30E [36].

Quanto ao princípio de funcionamento, o ferritoscópio emprega um campo magnético para determinar a quantidade de ferrita contida na amostra. O campo magnético é gerado por uma resistência que interage com os componentes magnéticos presentes na amostra a ser avaliada. A mudança no campo magnético gera uma voltagem numa resistência secundária, proporcional a quantidade de ferrita da amostra. Todos os componentes magnéticos da matriz são reconhecidos, que significa que caso haja martensita também será reconhecida. O diâmetro do cabeçote de leitura possui 3mm. Seu princípio de funcionamento está esquematizado na figura 14.

Figura 14 - Princípio de funcionamento do ferritoscópio [36].

2.3 Técnicas de caracterização microestrutural

As principais técnicas de análise microestrutural utilizadas foram a microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura, associada à técnica de análise química de micro-regiões por análise de energia dispersiva. A morfologia e a distribuição da ferrita delta foram estudadas com auxílio de microscopia óptica e de microscopia eletrônica de varredura, enquanto a composição química das fases foi estudada com auxílio de análise por dispersão de energia. A preparação metalográfica, tanto para a microscopia óptica como para a microscopia eletrônica de varredura, consistiu de lixamento seguido de polimento mecânico até diamante 3 μm . O ataque metalográfico utilizado foi água régia.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados serão subdivididos, apresentados e discutidos, em quatro itens: composição química das corridas estudadas (3.1), quantidade (3.2), morfologia e distribuição (3.3) e composição química (3.4) da ferrita delta formada.

3.1 Composição química das corridas estudadas

Inicialmente, foi verificada a possível ocorrência de macro-segregação de elementos de liga durante a solidificação. Com esta finalidade, foi selecionado o corpo de prova da corrida com maior teor de ferrita delta. As análises foram realizadas em três posições da secção longitudinal, ou seja, o corpo de prova de secção variável (“escadinha”) foi cortado longitudinalmente ao meio. Esta verificação inicial é importante, pois a composição química poderá ser dependente da posição analisada. Os três pontos, ou melhor, as três regiões analisadas são mostradas na figura 15 e as respectivas composições químicas são apresentadas na tabela 3.

Figura 15 – Regiões da secção longitudinal em que as análises químicas foram realizadas.

Tabela 3 – Composições químicas (em % em massa) de cada uma das regiões analisadas, determinadas por meio de espectrometria de emissão óptica com o equipamento *Spectro®*.

Ponto	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
1	0,050	0,849	0,818	0,0305	0,0136	18,27	0,170	8,97
2	0,052	0,865	0,818	0,0303	0,0137	18,22	0,173	9,03
3	0,052	0,861	0,815	0,0306	0,0139	18,22	0,171	8,92

A tabela 3 mostra que as diferenças de composição entre as três regiões são desprezíveis e estão dentro do erro experimental da técnica utilizada. Como os valores mantiveram-se constante, optou-se então em realizar todas as análises químicas subseqüentes na posição central (ponto2). Para as análises dos teores de nitrogênio, carbono e enxofre, foram escolhidas técnicas específicas, utilizando equipamentos *Leco®*.

A tabela 4 apresenta as composições químicas das estudadas. Foram escolhidos cinco aços e dezesseis corridas diferentes.

O aço 302 modificado é utilizado na confecção de peça fundida para espremedor industrial de suco de laranja, onde as resistências à corrosão e ao desgaste são importantes. A composição básica foi modificada pela Açotécnica, visando o aumento da resistência ao desgaste, por meio da dispersão de carbonetos (predominante carbonetos de nióbio do tipo NbC na matriz austenítica. A presença de molibdênio, além de favorecer a formação de carbonetos, propicia endurecimento por solução sólida e maior resistência à corrosão por pite. As três corridas selecionadas apresentam relação Nb÷C na faixa entre 2 e 4, são portanto acentuadamente sub-estequiométricas, pois a relação estequiométrica Nb÷C é 7,74. O nióbio favorece a formação do carboneto NbC em detrimento do carboneto de cromo Cr₂₃C₆, causador da corrosão intergranular (*sensitização*). Composições com a relação Nb÷C acima de 8 (resultado do arredondamento do valor mencionado acima: 7,74) são denominadas *estabilizadas*. O segundo aço escolhido é do tipo 304; um dos aços inoxidáveis mais utilizados. Foram escolhidas corridas com teores de carbono cobrindo toda a faixa especificada ($0,03 \leq C \leq 0,08$).

Outro aço inoxidável amplamente utilizado é o 316; cujo molibdênio mais alto propicia endurecimento por solução sólida da austenita e maior resistência à corrosão por pite.

O aço W. Nr. 1.4581 é uma variante alemã do aço 316, porém contendo nióbio. Foram escolhidas corridas com relação Nb÷C cobrindo ampla faixa; desde 0,3 (fortemente sub-estabilizado) até 10,3 (sobre-estabilizado).

Finalmente, o aço XG20 , também de origem alemã, apresenta cromo e níquel mais altos que os outros aços selecionados e é utilizado na confecção de componente (pré-câmara de combustão) de motor *Diesel*. O carbono alto favorece a formação de carbonetos de cromo e a estabilização da austenita.

Em seguida, as corridas da tabela 4 serão classificadas de acordo com o modo de solidificação, utilizando-se os valores de cromo e níquel equivalentes de Hammar e Svenson [14,29] e o critério de Nayal e Beech [21,29].

As fórmulas para os cálculos de cromo e de níquel equivalentes, segundo Hammar e Svenson [14,29], são:

$$Ni_{eq} = \%Ni + 22(\%C) + 14,2(\%N) + 0,31(\%Mn) + \%Cu$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,37(\%Mo) + 1,5(\%Si) + 2(\%Nb)$$

O critério de Nayal e Beech [21,29] para determinação do modo de solidificação é:

$$Cr_{eq} \div Ni_{eq} : < 1,38 \quad (\text{modo A})$$

$$Cr_{eq} \div Ni_{eq} : 1,38 - 1,50 \quad (\text{modo B})$$

$$Cr_{eq} \div Ni_{eq} : 1,50 - 2,0 \quad (\text{modo C})$$

$$Cr_{eq} \div Ni_{eq} : > 2,0 \quad (\text{modo D})$$

Os valores obtidos são apresentados na tabela 5 e mostram que a maioria das corridas solidifica segundo o modo C:

$$\text{Modo C: Líquido (L)} \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$$

Tabela 4 – Composições químicas (em % em massa) e temperaturas de vazamento das corridas estudadas no presente trabalho.

Corrida	Referência Aço	Aço	C	S	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	P	Cu	Nb	N	Al	Ti	W	V	Co	T(°C) vazamento
01	46703	302 Modif.	0,2163	0,0086	1,053	1,053	17,40	11,35	2,340	0,0429	0,126	0,686	0,0638	0,0014	0,0069	0,0107	0,0502	0,0771	1601
02	46770		0,2071	0,0088	0,891	1,056	17,41	10,98	2,050	0,003	0,114	0,572	0,0617	0,0771	0,0073	0,01	0,0435	0,0957	1515
03	46926		0,2267	0,0083	1,009	1,015	17,99	10,86	2,166	0,029	0,126	0,532	0,05761	0,0011	0,0078	0,01	0,0492	0,0871	1532
04	47063	304	0,0427	0,0042	1,089	0,776	18,44	9,37	0,322	0,0391	0,1713	0,0069	0,0580	0,0036	0,007	0,0373	0,0476	0,2492	1624
05	47273		0,0383	0,0054	0,563	0,3991	17,88	10,67	0,110	0,0197	0,0477	0,0074	0,0270	0,001	0,0035	0,0121	0,0505	0,0369	1600
06	47524		0,0851	0,0089	0,677	0,801	18,73	9,25	0,3145	0,0295	0,1211	0,0174	0,07291	0,001	0,0034	0,0154	0,0475	0,0827	1529
07	47721		0,0757	0,0067	0,931	0,869	18,93	9,19	0,225	0,0418	0,1158	0,0064	0,0620	0,001	0,0044	0,0171	0,0469	0,0826	1608
08	48073		0,0400	0,006	0,457	1,263	20,46	10,04	0,123	0,0294	0,0422	0,0072	0,0340	0,0759	0,004	0,0128	0,0495	0,0345	1600
09	48420		0,0331	0,0068	0,4148	1,340	19,5	10,01	0,1156	0,027	0,0425	0,007	0,0370	0,0475	0,0034	0,0145	0,049	0,0362	(1600)
10	47985		0,0800	0,0061	0,852	0,902	18,19	9,08	0,2547	0,023	0,0989	0,0062	0,0660	0,0017	0,0043	0,0213	0,0468	0,0831	1600
11	46728	316	0,0382	0,0050	0,998	1,095	17,68	9,62	2,202	0,0303	0,1395	0,008	0,04765	0,0013	0,0048	0,0121	0,0477	0,0864	1600
12	46973	1.4581	0,0740	0,0080	0,913	1,136	18,68	10,18	2,147	0,0314	0,1401	0,614	0,05714	0,0034	0,0064	0,0132	0,051	0,075	1633
13	46975		0,0695	0,0072	0,968	0,940	18,65	11,13	2,228	0,0312	0,1409	0,718	0,05681	0,001	0,0056	0,0119	0,0513	0,081	1598
14	48115		0,0649	0,0076	0,713	0,985	18,51	10,47	2,19	0,0289	0,1470	0,4938	0,06224	0,001	0,0061	0,0129	0,0528	0,076	(1600)
15	48129		0,0364	0,0065	1,084	1,146	17,69	10,13	2,177	0,0293	0,1790	0,0112	0,0340	0,0025	0,0078	0,0168	0,0496	0,0908	(1600)
16	46979	XG20	0,1511	0,0068	1,102	1,697	27,15	18,88	0,338	0,0378	0,0989	0,0155	0,05232	0,002	0,0071	0,0124	0,0778	0,0715	1628

Tabela 5 – Valores calculados de $Cr_{eq} \div Ni_{eq}$ usando as fórmulas de Hammar e Svenson [14,29] e modo de solidificação segundo o critério de Nayal e Beech [21,29].

Corrida	$Cr_{eq} \div Ni_{eq}$	Modo de Solidificação
1	1,35	A
2	1,37	A
3	1,38	A/B
4	1,72	C
5	1,54	C
6	1,63	C
7	1,69	C
8	1,95	C
9	1,90	C
10	1,64	C
11	1,93	C
12	1,88	C
13	1,77	C
14	1,82	C
15	1,88	C
16	1,29	A

3.2 Quantidade de ferrita delta formada

Neste item serão apresentados os resultados das determinações (“mapeamento”) de ferrita delta em todas as corridas. Os corpos de prova foram seccionados longitudinalmente e subdivididos em quadrados de 5mm de lado. A quantidade de ferrita delta foi medida em cada um (aproximadamente no centro) destes quadrados por meio de um ferritoscópio e as distribuições em cada uma das corridas são apresentadas em seguida.

Figura 16 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 01 (aço 302 modificado).

Figura 17 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 02 (aço 302 modificado).

Figura 18 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 03 (aço 302 modificado).

Figura 19 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 04 (aço 304).

Figura 20 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 05 (aço 304).

Figura 21 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 06 (aço 304).

Figura 22 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 07 (aço 304).

Figura 23 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 08 (aço 304).

Figura 24 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 09 (aço 304).

Figura 25 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 10 (aço 304).

Figura 26 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 11 (aço 316).

Figura 27 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 12 (aço 14581).

Figura 28 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 13 (aço 14581).

Figura 29 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 14 (aço 14581).

Figura 30 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 15 (aço 14581).

Figura 31 – Medidas de ferrita delta na secção longitudinal da corrida 16 (aço XG20-CrNi25-21).

Na tabela 6 são apresentados os valores médios de ferrita delta para cada corrida e para cada espessura. Os valores de ferrita delta variaram entre 0 e 11,2%. Dois aços, o 302 modificado e o XG20, não apresentaram ferrita delta, ou seja, são completamente austeníticos. Estes dois aços apresentam carbono mais alto e, além disto, o XG20 apresenta níquel mais alto que todos os outros.

Tabela 6 - Quantidade de ferrita delta formada determinada com ferritoscópio.

Corrida	Espessura (mm)								Média	Desvio Padrão
	10		20		30		40			
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão		
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	4,2	0,3	4,5	1,0	4,6	1,1	4,6	0,7	4,5	0,9
5	1,8	0,4	1,8	0,5	1,8	0,7	1,5	0,6	1,7	0,6
6	1,5	0,3	1,8	0,5	2,2	0,6	2,4	0,9	2,1	0,7
7	2,8	0,3	3,0	0,8	3,4	0,9	3,1	0,9	3,1	0,9
8	10,6	0,6	11,2	1,2	11,6	1,1	11,3	1,7	11,3	1,3
9	6,5	0,4	7,2	0,6	7,5	0,9	7,8	1,0	7,5	0,9
10	1,8	0,6	1,7	0,8	1,8	0,8	1,7	0,6	1,8	0,7
11	8,1	0,5	8,8	0,7	9,1	1,1	10,1	1,4	9,2	1,3
12	7,1	0,4	8,1	0,5	8,1	0,9	8,3	0,9	8,1	0,9
13	3,6	1,1	4,7	0,8	5,0	0,8	5,3	0,7	4,9	0,9
14	6,2	0,7	7,1	0,9	7,3	1,1	6,5	2,1	6,8	1,5
15	8,1	0,6	8,8	0,6	9,7	1,3	9,6	1,4	9,3	1,3
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

O gráfico da figura 32 apresenta a variação da quantidade de ferrita delta em função da espessura para cada uma das corridas avaliadas. A tendência geral observada na maioria das corridas é que a quantidade de ferrita delta aumenta com a espessura. Por outro lado, trata-se de tendência pouco acentuada e, além disto, em algumas corridas esta tendência não é verificada.

Figura 32 – Variação da quantidade de ferrita delta em função da espessura para todas as corridas que apresentaram ferrita delta.

Os resultados apresentados até aqui mostram que a quantidade de ferrita delta depende fortemente da composição química da corrida e de maneira pouco acentuada da espessura da peça.

Em seguida, as fórmulas mais utilizadas (apresentadas na tabela 1 da revisão bibliográfica, capítulo 1) para a previsão de ferrita delta a partir da composição química do aço serão testadas.

Utilizando-se as expressões sugeridas na literatura para cálculo de níquel e cromo equivalentes, foram traçados gráficos % Ferrita) x $(Cr_{eq} \div Ni_{eq})$ com o objetivo de se determinar a formula com a melhor correlação para as corridas estudadas.

Figura 33 – Variação da quantidade de ferrita delta medida por ferritoscopia em função da relação $(Cr_{eq} \div Ni_{eq})$ calculada utilizando-se a fórmula de Schaeffler [9].

Figura 34 – Variação da quantidade de ferrita delta medida por ferritoscopia em função da relação $(Cr_{eq} \div Ni_{eq})$ calculada utilizando-se a fórmula de DeLong [10].

Figura 35 – Variação da quantidade de ferrita delta medida por ferritoscopia em função da relação $(Cr_{eq} \div Ni_{eq})$ calculada utilizando-se a fórmula de Schoefer [12,35].

Figura 36 – Variação da quantidade de ferrita delta medida por ferritoscopia em função da relação $(Cr_{eq} \div Ni_{eq})$ calculada utilizando-se a fórmula de Scheneider [6].

Figura 37 – Variação da quantidade de ferrita delta medida por ferritoscopia em função da relação $(Cr_{eq} \div Ni_{eq})$ calculada utilizando-se a fórmula de Jernkontoret [27].

Figura 38 – Variação da quantidade de ferrita delta medida por ferritoscopia em função da relação $(Cr_{eq} \div Ni_{eq})$ calculada utilizando-se a fórmula de Hammar Svensson [14].

Figura 39 – Variação da quantidade de ferrita delta medida por ferritoscopia em função da relação $(Cr_{eq} \div Ni_{eq})$ calculada utilizando-se a fórmula de Hull [11].

A tabela 7 apresenta os coeficientes de correlação obtidos para cada uma das fórmulas. As fórmulas de Schoefer e Schneider apresentam coeficientes de correlação muito próximos, mas a fórmula de Schneider é levemente superior. É interessante lembrar que fórmula de Schoefer é recomendada pela norma ASTM [35].

Tabela 7 – Coeficientes de correlação das fórmulas utilizadas para cálculo de $(Cr_{eq} \div Ni_{eq})$.

Fórmula	Autor	R^2
1	Schaeffler [9]	0,7598
2	DeLong [10]	0,8219
3	Schoefer [12,35]	0,9353
4	Schneider [6]	0,9483
5	Jernkontoret [27]	0,9274
6	Hammar Svensson [14]	0,8920
7	Hull [11]	0,8751

Na tabela 8 são o percentual de ferrita determinado experimentalmente e o estimado pela fórmula de Schoefer, segundo a norma ASTM [35]. Todos os valores medidos caíram dentro da faixa de valores calculados, mostrando que o

procedimento recomendado pela norma [35] para estimar o teor de ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos fundidos é bastante confiável.

Tabela 8 - Comparação entre o percentual de ferrita determinado experimentalmente e o estimado pela fórmula de Schoefer, segundo a norma ASTM [35].

Corrida	$Cr_{eq} \div Ni_{eq}$ Schoefer	% Ferrita	
		Calculado	Encontrado (média geral)
1	0,76	0	0
2	0,77	0	0
3	0,79	0	0
4	1,00	0,5 a 6,0 (3,0)	4,53
5	0,90	0 a 2,5 (0)	1,67
6	0,94	0 a 3,5 (1,0)	2,11
7	0,98	0 a 5,0 (2,5)	3,13
8	1,20	7 a 15,0 (10,5)	11,29
9	1,15	5,0 a 12,5 (8,5)	7,45
10	0,93	0 a 3,5 (1,0)	1,75
11	1,12	4 a 11,0 (7,5)	9,22
12	1,09	3 a 9,5(6,0)	8,07
13	1,03	1,5 a 7,0 (4,0)	4,92
14	1,06	2,5 a 8,5 (5,0)	6,84
15	1,12	4,0 a 11,0 (7,5)	9,27
16	0,91	0 a 2,5 (0,5)	0

3.3 Morfologia e distribuição da ferrita delta formada

Para o estudo da morfologia e da distribuição da ferrita delta formada, foram selecionadas apenas três corridas: i) uma corrida contendo alto teor de ferrita (acima de 10%); ii) uma segunda corrida contendo teor intermediário de ferrita (cerca de 5%) e iii) uma terceira corrida contendo baixa quantidade de ferrita (cerca de 2%).

As corridas selecionadas e as respectivas quantidades de ferrita foram:

- Corrida 8 (304) com percentual de ferrita média geral igual a 11,3%;
- Corrida 13 (1.4581) com percentual de ferrita média geral igual a 4,9%;
- Corrida 6 (304) com percentual de ferrita média geral igual a 2,1%.

As três corridas foram analisadas com microscópio óptico, utilizando o mesmo ataque metalográfico (água régia) e utilizando-se três ampliações (100x, 200x e 500x) em todas as secções. Nas três páginas subsequentes são apresentadas as micrografias das corridas 8 (Figura 40), 13 (Figura 41) e 6 (Figura 42).

Na figura 40, corrida 8 com percentual de ferrita média geral igual a 11,3%, pode-se observar que a ferrita forma uma rede praticamente contínua. Este aspecto é importante, pois em caso de fragilização da ferrita (por exemplo, fragilização de 475 °C), a propagação de trincas é facilitada [37-39]. Além disto, a microestrutura torna-se mais fina à medida que a secção é reduzida.

Na figura 41, corrida 13 com percentual de ferrita media geral igual a 4,9%; a ferrita se apresenta de maneira praticamente descontínua e o refino da microestrutura também é notado à medida que se reduz a espessura.

Na figura 42, corrida 6 com percentual de ferrita média geral igual a 2,1%, as ilhas de ferrita estão isoladas e a tendência ao refinamento microestrutural com a redução da espessura também é observada.

Takalo, Suutala e Moisio [40] estudaram a morfologia da ferrita em metal de solda dos aços inoxidáveis AISI 304, 304L, 310, 316, 316L, 321 e 329. Segundo a classificação destes autores [40], a morfologia da ferrita encontrada no presente trabalho é do tipo vermicular e não tipo agulha ("lathy") mais comum para teores mais altos de ferrita (acima de 11%).

Deve-se acentuar que o efeito da espessura na morfologia da ferrita é perceptível, mas pouco acentuado.

Figura 40 – Microestruturas das quatro espessuras (10, 20, 30 e 40 mm) da corrida 8 (aço 304), obtidas por microscopia óptica após polimento mecânico e ataque com água régia. Austenita (fase mais clara) e ferrita (fase mais escura).

Figura 41 – Microestruturas das quatro espessuras (10, 20, 30 e 40 mm) da corrida 13 (aço 1.4581), obtidas por microscopia óptica após polimento mecânico e ataque com água régia. Austenita (fase mais clara) e ferrita (fase mais escura).

Figura 42 – Microestruturas das quatro espessuras (10, 20, 30 e 40 mm) da corrida 6 (aço 304), obtidas por microscopia óptica após polimento mecânico e ataque com água régia. Austenita (fase mais clara) e ferrita (fase mais escura).

3.4 Composição da ferrita delta formada

As composições das ferritas formadas foram analisadas (determinação dos elementos metálicos) no microscópio eletrônico de varredura, com auxílio de análise por dispersão de energia.

Para as micro-análises de composição química, foram escolhidas as mesmas três corridas analisadas no item anterior;

- Corrida 8 (304) com percentual de ferrita média geral igual a 11,29%;
- Corrida 13 (1.4581) com percentual de ferrita média geral igual a 4,92%;
- Corrida 6 (304) com percentual de ferrita média geral igual a 2,11%.

Os elementos analisados foram Si, Mo, Cr, Fe e Ni. Os resultados de composição química da ferrita são comparados com os resultados das respectivas matrizes, ou seja, foram determinados os coeficientes de partição dos 05 elementos mencionados.

Dentre os cinco elementos analisados, os valores menos confiáveis são os relativos ao Si por duas razões: o silício é elemento de menor número atômico ($Z=14$) dentre os analisados e está presente no aço em pequena quantidade. Outra fonte de erro é na análise das regiões de ferrita delta, que por serem muito pequenas, podem ter sido incluir a análise de regiões da matriz.

Os resultados referentes aos coeficientes de partição nas duas fases (ferrita e austenita) dos elementos Si, Mo, Cr, Fe e Ni são sumarizados na tabela 9. Embora algumas medidas individuais apresentem valores diferentes do esperado, os valores médios obtidos estão de acordo com a literatura [17], ou seja, a ferrita delta é mais rica em Si, Mo e Cr e mais pobre em Ni, que a austenita adjacente. A concentração de Fe é praticamente idêntica nas duas fases. Para uma mesma corrida, não foram notadas diferenças significativas e inequívocas entre as quatro espessuras. Para que alguma conclusão pudesse ser obtida, seria necessário um número maior de pontos tivessem sido analisados. Os resultados preliminares deste trabalho mostram todavia que este tipo de estudo é viável nos aços pesquisados.

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,93	1,83
Mo	0,30	0,32
Cr	19,98	26,54
Fe	63,58	63,87
Ni	13,08	4,95

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 43 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 8 (aço 304), secção de 10 mm

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,83	1,90
Mo	0,09	0,38
Cr	19,20	27,06
Fe	65,44	64,11
Ni	12,39	5,16

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 44 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 8 (aço 304), secção de 20 mm.

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,67	1,94
Mo	0,41	0,28
Cr	19,49	27,77
Fe	66,01	63,61
Ni	11,75	5,08

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 45 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 8 (aço 304), secção de 30 mm.

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,54	2,04
Mo	0,15	0,45
Cr	19,52	26,39
Fe	66,68	64,53
Ni	11,08	5,35

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 46 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 8 (aço 304), secção de 40 mm.

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,28	1,16
Mo	2,13	2,45
Cr	18,10	22,79
Fe	66,06	64,25
Ni	11,77	6,90

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 47 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 13 (aço 1.4581), secção de 10 mm.

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,17	1,38
Mo	2,00	3,59
Cr	18,43	25,36
Fe	65,99	63,91
Ni	12,15	5,09

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 48 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 13 (aço 1.4581), secção de 20 mm.

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,15	1,58
Mo	1,88	4,45
Cr	18,24	24,73
Fe	65,88	63,45
Ni	11,96	5,06

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 49 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 13 (aço 1.4581), secção de 30 mm.

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,64	1,81
Mo	2,59	2,10
Cr	19,02	24,29
Fe	63,45	59,90
Ni	12,98	9,97

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 50 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 13 (aço 1.4581), secção de 40 mm.

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,09	1,20
Mo	0,33	0,62
Cr	18,12	24,14
Fe	70,63	63,96
Ni	9,83	2,94

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 51 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 6 (aço 304), secção de 10 mm.

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,17	1,27
Mo	0,53	0,68
Cr	18,39	25,58
Fe	69,23	66,71
Ni	9,46	3,36

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 52 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 6 (aço 304), secção de 20 mm.

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,23	1,36
Mo	0,74	0,52
Cr	18,97	24,40
Fe	68,17	67,86
Ni	10,13	3,34

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 53 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 6 (aço 304), secção de 30 mm.

Elemento	Matriz (A)	Ferrita (B)
Si	1,01	1,52
Mo	0,00	0,86
Cr	19,24	30,74
Fe	70,56	61,68
Ni	9,20	5,20

Espectro no ponto A

Espectro no ponto B

Figura 54 – Análise por dispersão de energia (EDS/MEV) da matriz (ponto A) e da ferrita (ponto B) da corrida 6 (aço 304), secção de 40 mm.

Tabela 9 – Coeficientes de partição entre a ferrita delta e a austenita adjacente dos elementos Si, Mo, Cr, Fe e Ni.

Corrida	Espessura	$(\text{Si})_{\delta} \div (\text{Si})_{\gamma}$	$(\text{Mo})_{\delta} \div (\text{Mo})_{\gamma}$	$(\text{Cr})_{\delta} \div (\text{Cr})_{\gamma}$	$(\text{Fe})_{\delta} \div (\text{Fe})_{\gamma}$	$(\text{Ni})_{\delta} \div (\text{Ni})_{\gamma}$
8	10 mm	0,95	1,07	1,33	1,00	0,38
	20 mm	1,04	4,22	1,41	0,98	0,42
	30 mm	1,16	0,68	1,42	0,96	0,43
	40 mm	1,32	3,00	1,35	0,97	0,48
	média	1,12	2,24	1,38	0,98	0,43
13	10 mm	0,91	1,15	1,26	0,97	0,59
	20 mm	1,18	1,78	1,38	0,97	0,42
	30 mm	1,37	2,37	1,36	0,96	0,42
	40 mm	1,10	0,81	1,28	0,94	0,77
	média	1,14	1,53	1,32	0,96	0,55
6	10 mm	1,10	1,88	1,33	0,91	0,30
	20 mm	1,09	1,28	1,39	0,96	0,35
	30 mm	1,11	0,70	1,28	0,99	0,33
	40 mm	1,50	(---)	1,60	0,87	0,57
	média	1,20	1,29	1,4	0,93	0,39

4 CONCLUSÕES

Foram fundidas 16 corridas de diferentes aços inoxidáveis austeníticos e suas composições químicas completas (16 elementos analisados) foram determinadas. Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes constatações ou conclusões:

- a) Segundo a classificação de Nayal e Beech [21,29], a maioria das corridas analisadas apresenta solidificação do tipo C ($L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$). Duas corridas apresentam solidificação do tipo A ($L \rightarrow L + \gamma \rightarrow \gamma$) e uma corrida apresenta modo de solidificação na transição A/B;
- b) Foram encontrados teores de ferrita (medidos com auxílio de ferritoscopia) na faixa de 0 a 11%. A influência da composição química do aço na quantidade de ferrita delta formada é marcante, enquanto a influência da espessura foi pouco acentuada;
- c) Dentre as numerosas fórmulas testadas para a previsão da quantidade de ferrita delta, as duas que apresentaram melhor resultado foram as fórmulas de Schneider [6] e de Schoefer [12,35], sendo que esta última é recomendada pela norma ASTM A800 [35];
- d) A amostra contendo cerca de 10% de ferrita apresenta uma rede quase contínua, o que pode comprometer a tenacidade da peça, caso esta ferrita venha a sofrer fragilização de 475 °C ou formação de fase sigma na faixa de 550 a 900 °C. Nas amostras contendo por volta de 5% de ferrita, a rede de ferrita é semi-contínua, enquanto para teores baixos (por volta de 2%), a ferrita apresenta-se como ilhas isoladas. As morfologias encontradas foram classificadas como sendo todas do tipo *vermicular*;
- e) Os estudos de micro-análise química dos elementos Si, Mo, Cr, Fe e Ni, efetuados na ferrita e na austenita revelaram coeficientes de partição de acordo com o previsto pela literatura. O efeito da espessura nas variações de composição foi pequeno e não conclusivo.

REFERÊNCIAS

- [1] International Iron and Steel Institute. **Estatística anual de produção de aço**, 2007.
- [2] PADILHA A. F. Aços inoxidáveis: histórico e desenvolvimento. In: BOTT, I. **Aços: Perspectivas para os próximos 10 anos**. Rio de Janeiro: 2002. p. 129-138.
- [3] Núcleo Inox. **Estatística anual de produção de aço inoxidável**, 2007.
- [4] HULL F. C. Effect of delta ferrite on hot cracking of stainless steel. **Welding Journal**, vol. 46, Welding Research Supplement, p. 399s-409s, 1967.
- [5] DeLONG, W.T. 1974 Adams Lecture - Ferrite in Austenitic Stainless Steel Weld Metal. **Welding Journal**, Welding Research Supplement, p. 273s-286s, July 1974.
- [6] PICKERING F.B. Physical metallurgy of stainless steel developments. **International Metals Reviews**, p. 227-268, Dec. 1976.
- [7] ARATA Y. et al. Solidification crack susceptibility in weld metals for fully austenitic stainless steels (report II). **Trans. JWRI**, vol. 6, p.105-116, 1977.
- [8] LUDIN C.D. et al. Ferrite-fissuring relationship in austenitic stainless steel weld metals. **Welding Journal**, vol.8, Welding Research Supplement, p.241s-246s, 1975.
- [9] SCHAEFFLER A. L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. **Metal Progress**, vol. 56, p. 680-680B, 1949.
- [10] DeLONG W. T. A modified phase diagram for stainless steel weld metals. **Metal Progress**, vol. 77, p. 98-100 e 100B, 1960.
- [11] HULL F. C. Delta ferrite and martensite formation in stainless steel. **Welding Journal**, vol.52, Welding Research Supplement, p.193s-203s, May 1973.
- [12] SCHOEFER, E A. Constitution diagram for stainless steel castings. **Metal Progress**, n.2, p.55, Feb. 1976.

- [13] PRYCE L.; ANDREWS K.W. Practical estimation of composition balance and ferrite content in stainless steel. **Journal of Iron and Steel Institute**, vol. 195, p.415-417, Aug. 1960.
- [14] HAMMAR O.; SVENSSON U. Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steel. In: **Solidification and casting of metals**. London: The Metals Society, 1979. p. 401-410.
- [15] FREDRIKSSON H. The solidification sequence in an 18-8 stainless steel, investigated by directional solidification, **Metallurgical Transactions**, vol. 3, p. 2989-2997, Nov.1972.
- [16] PEREIRA, O.J.; BEECH, J. Factors influencing the delta ferrite content of cast austenitic stainless steels. In: **Solidification and casting of metals**, London, The Metals Society, 1979. p.315-321.
- [17] SUUTALA N.; TAKALO T.; MOISIO T. Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds, **Metallurgical Transactions A**, vol. 11, p.717 - 725, May 1980.
- [18] LEGER M. T. Predicting and evaluating ferrite content in austenitic stainless steel castings. In: BEHAL V. G.; MELILI A. S. **Stainless steel castings, ASTM STP 756**. EUA: American Society for Testing and Materials, 1982. p.105-125.
- [19] SUUTALA N. Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steel. **Metallurgical Transactions A**, vol. 14, p.191-197, Feb. 1983.
- [20] LAKI, R. S.; BEECH J.; DAVIES G. J. Prediction of dendrite arm spacings and δ -ferrite fractions in continuously cast stainless steel slabs. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 12, n. 4, p.163-170, 1985.
- [21] NAYAL G. El.; BEECH J. Relationship between composition, impurity content, cooling rate and solidification in austenitic stainless steels. **Materials Science and Technology**, vol. 2, p. 603-610, June 1986.
- [22] SHAHANI H.; FREDRIKSSON H. Solidification mechanism of Cr-Ni steel with 8%Mo, **Materials Science and Engineering**, A133, p. 616-619, 1991.

[23] GAZIRE R. C. **Efeito da velocidade de resfriamento na microestrutura de solidificação de aço inoxidável austenítico tipo AISI 316L com adições de boro.** 1993. 100p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

[24] GLOWNIA J.; KALANDYK B.; HÜBNER K. Delta ferrite predictions for cast duplex steels with high nitrogen content. **Elsevier Science**, Materials Characterization, v.47, p. 149-155, 2001.

[25] SPEICH G. R. Constitution of ternary alloys Cr-Fe-Ni. In: **Metals Handbook: Metallography and Microstructures**. 8a ed. EUA: ASM, 1973. p.424-426.

[26] ECKSTEIN H. J. Korrosionsbeständige Stähle H.-J. Eckstein.; Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, Alemanha, (1990).

[27] JERNKONTORET. **A guide of solidification**. Stockholm: 1977. p.144.

[28] SUUTALA N.; TAKALO T.; MOISIO T. The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**, vol. 10, p. 512-514, April 1979.

[29] ALLAN G. K. Solidification of austenitic stainless steels. **Ironmaking and Steelmaking**, vol. 22, p. 456-477, 1995.

[30] 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.

[31] POHL M.; STORZ O.; GLOGOWSKI T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Elsevier Science**, Materials Characterization, vol. 58, p. 65-71, 2007.

[32] SUUTALA, N.; MOISIO T. Use of chromium and nickel equivalents in considering solidification phenomena in austenitic stainless steels. **Solidification technology in the foundry and cast house**. London, Metals Society, 1983. p.310-314.

[33] VITEK, J. M.; DASGUPTA, A. DAVID, S.A. Microstructural modification of austenitic stainless steels by rapid solidification. **Metallurgical Transactions A**, vol. 14, p.1833-1841, 1983.

- [34] KUJANPAA, V. SUUTALA, N. TAKALO, T. e MOISIO, T. **Welding Research International**, vol. 9, p.55-76,1979.
- [35] _____. **ASTM 800/A 800M-01**; Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof. American Society for Testing and Materials.
- [36] Helmut Fischer GmbH+Co.KG. **Catálogo do Ferritoscópio modelo MP30E**, 2006.
- [37] CHUNG H. M.; LEAX T. R. Embrittlement of laboratory and reactor aged CF3, CF8 and CF8M duplex stainless steel, **Materials Science and Technology**, vol.6, p.249-262, March 1990.
- [38] YAMADA T., Okano S., Kuwano H. Mechanical property and microstructural change by thermal aging of SCS14A cast duplex stainless steel, **Journal of Nuclear Materials**, vol.350, p.47-55, 2006.
- [39] GOTO T., Naito T., Yamaoka T. A study on NDE method of thermal aging of cast duplex stainless steels. **Nuclear Engineering Design**, vol. 182, p.181-192, 1998.
- [40] TAKALO T.; SUUTALA N.; MOISIO T. Influence of ferrite content n its morphology in some austenitic weld metals. **Metallurgical Transactions A**, vol. 7, p. 1591-1592, Oct. 1976.