UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

CHRISTIAN GAUSS

**Evolução microestrutural do aço inoxidável dúplex UNS S32205 durante laminação a
frio e posterior recozimento**

Lorena

2015

CHRISTIAN GAUSS

Evolução microestrutural do aço inoxidável dúplex UNS S32205 durante laminação a frio e posterior recozimento

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Hugo R. Z. Sandim

Edição reimpressa e corrigida

**Lorena
Outubro, 2015**

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Gauss, Christian

Evolução microestrutural do aço inoxidável dúplex
UNS S32205 durante laminação a frio e posterior
recozimento / Christian Gauss; orientador Hugo
Ricardo Zschommler Sandim - ed. reimp., corr. -
Lorena, 2015.
165 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) -
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de
São Paulo. 2015
Orientador: Hugo Ricardo Zschommler Sandim

1. Aço inoxidável dúplex. 2. Uns s32205. 3.
Deformação plástica. 4. Textura. 5. Recristalização.
I. Título. II. Sandim, Hugo Ricardo Zschommler ,
orient.

AGRADECIMENTOS

A CAPES e a todos contribuintes brasileiros pelo apoio financeiro;

À minha mãe, Fátima Zanelatto, ao meu pai, Rudolf Gauss, e ao meu irmão, David Gauss, pelo constante incentivo à minha busca por conhecimento e pelas palavras de conforto;

À minha namorada, Laura Nichele, pelo companheirismo durante esta etapa de minha vida;

Ao Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim pela orientação durante o mestrado;

A todos os funcionários e técnicos do DEMAR pelo suporte e auxílio na etapa experimental deste projeto;

À Prof^a. Dr^a. Maria José Ramos Sandim pelas discussões e auxílio nas medidas de magnetização;

Aos colegas de pós-graduação pelas valiosas discussões durante a produção desta Dissertação;

Ao Prof. Dr. Anton Möslang e ao Dr. Jan Hoffmann pelo auxílio no estágio realizado no instituto de materiais aplicados do *Karlsruher Institut für Technologie* (KIT)-Alemanha e pelas medidas de EBSD;

Ao Prof. Dr. Raúl E. Bolmaro pelas medidas de textura realizadas no Instituto de Física de Rosário – Argentina;

À APERAM pelo fornecimento do material estudado.

*“A mind, once expanded by a new idea, will
never go back to its original dimension”*

Oliver Wendell Holmes

RESUMO

GAUSS, C. **Evolução microestrutural do aço inoxidável dúplex UNS S32205 durante laminação a frio e posterior recozimento**. 2015. 165 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

Nesta Dissertação são apresentados os resultados do estudo da evolução microestrutural de um aço inoxidável dúplex UNS S32205 durante o processo de laminação a frio e posterior recozimento em 1080°C. Amostras do aço na condição como-recebida, laminadas a frio e recozidas isotermicamente foram caracterizadas utilizando as técnicas de microscopia ótica e eletrônica de varredura, dilatométrica, espectroscopia de energia dispersiva (EDS), microdureza Vickers, difração de raios X, magnetização de amostra vibrante, macrotextura e difração de elétrons retroespalhados (EBSD). No material na condição como-recebido foi possível observar uma microestrutura com a austenita parcialmente recristalizada (53%) apresentando maclas de recozimento e a ferrita recuperada. Uma fração volumétrica de cerca de 50% de cada fase foi encontrada. Cálculos termodinâmicos e análises químicas via EDS mostram boa concordância quanto à partição de soluto existente entre a ferrita e a austenita. Análises de magnetização mostraram que não houve variação considerável na fração de fase magnética nas amostras laminadas a frio até 79% de redução em espessura, ou seja, não foi possível observar a formação de martensita induzida por deformação nas condições de laminação utilizadas. Medidas do campo coercivo (H_c) e magnetização remanente (M_R) mostram, porém, um comportamento quase linear em relação ao grau de deformação. Por meio de medidas de difração de raios X, utilizando uma análise qualitativa do alargamento de picos difratados, observou-se maior encruamento da austenita durante a laminação a frio. O mesmo comportamento foi encontrado em medidas de dureza individual de fases, assim como em análises de desorientação média de kernel (KAM) obtidos via EBSD. Análises de macrotextura e microtextura mostraram que o material na condição como-recebido possui uma textura forte, principalmente a ferrita, apesar de ser proveniente de um processo de laminação a quente. Durante a laminação a frio não foram observadas grandes mudanças nas componentes de textura em ambas as fases, porém, observou-se a intensificação da componente Goss-Latão na austenita, devido à deformação plástica e à formação de bandas de cisalhamento. Na ferrita observou-se uma típica intensificação da fibra γ com o aumento da deformação plástica. As amostras deformadas 43% e 64% recozidas em 1080 °C apresentaram uma microestrutura totalmente recristalizada após 3 min de tratamento, caracterizada pela formação de uma estrutura tipo “bambu”. Com 1 min de tratamento, através de análises de espalhamento da orientação de grão (GOS), observou-se a ocorrência de recristalização primária na ferrita (42% de grãos recristalizados) na amostra laminada 43%. Por outro lado, a austenita manteve uma microestrutura levemente recuperada. Com uma deformação de 64%, a fração recristalizada da ferrita não foi alterada significativamente enquanto que a austenita apresentou uma fração recristalizada de 43%. Análises de KAM mostraram uma maior diferença de energia armazenada na austenita do que na ferrita entre as amostras laminadas até 43% e 64%. Após o recozimento não foram observadas mudanças significativas na microtextura de ambas as fases. Porém, na ferrita observou-se um aumento considerável da fração dos contornos especiais (CSL) $\Sigma 3$, $\Sigma 13b$ e $\Sigma 29a$ (entre 11% e 12% no total) enquanto que na austenita somente um aumento na fração dos contornos tipo $\Sigma 3$ (cerca de 15%) associados aos contornos de macla foi identificado.

Palavras-chave: Aço inoxidável dúplex, UNS S32205, Deformação plástica, Textura, Recristalização.

ABSTRACT

GAUSS, C. Microstructural evolution of a UNS S32205 duplex stainless steel during cold rolling and further annealing. 2015. 165 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, Lorena –SP, 2015

In this Dissertation, results of the study of the microstructural evolution of a duplex stainless steel UNS S32205 during the cold rolling process and further isothermal annealing at 1080°C are reported. Samples of the steel in the as-received, cold-rolled and annealed conditions were characterized using light and scanning electron microscopy, dilatometry, energy dispersive spectroscopy (EDS), Vickers hardness, X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetization, macrotexture (XRD) and electron backscatter diffraction (EBSD). In the as-received material it was possible to observe a microstructure with partially recrystallized austenite (53%) with the presence of annealing twins and recovered ferrite. A volume fraction of approximately 50% of each phase was found. Thermodynamic calculations and chemical analysis via EDS showed good agreement on solute partitioning between ferrite and austenite. Magnetization analysis showed that there was no considerable changes in the magnetic phase fraction in the samples cold rolled up to 79% in thickness reduction. Hence, it was not possible to observe the formation of deformation induced martensite with the rolling conditions used in this work. Measurements of the coercive field (H_c) and remnant magnetization (M_R) show, however, an almost linear behavior in relation to the degree of deformation. Through X-ray diffraction measurements, using a qualitative analysis of the diffracted peaks broadening, a higher work hardening of austenite was observed during cold rolling. The same behavior was found in hardness measurements of individual phases, and in the average kernel misorientation analysis (KAM) obtained by EBSD. Analysis of macrotexture and microtexture showed a strong texture in the as-received material, especially in ferrite, although this material was obtained by a hot-rolling process. During cold-rolling, no significant changes were observed in the texture components of both phases. However, an increase of the Goss-to-Brass component in austenite was noticed, and it may be related to the work hardening and to the formation of shear bands. In ferrite, the strengthening of the γ -fiber was noticed with increasing strain. The samples deformed 43% and 64% and annealed at 1080°C showed a fully recrystallized microstructure after 3 min of annealing, forming a "bamboo" like structure. After 1-min annealing, by using grain orientation spread (GOS) analyzes, it was possible to observe the occurrence of primary recrystallization in ferrite (42% of recrystallized grains) in the 43% cold-rolled sample. On the other hand, austenite kept a slightly recovered microstructure. With a strain of 64%, the recrystallized fraction of ferrite did not change significantly, whereas austenite presented a recrystallized fraction of 45%. KAM analyzes showed a higher stored energy difference in austenite than in ferrite between the 43% and 64% rolled samples. Nevertheless, after annealing, a considerable increase in the fraction of special boundaries (CSL) $\Sigma 3$, $\Sigma 13b$ and $\Sigma 29a$ (between 11% and 12% in total) was observed in ferrite, while in austenite only an increase in the $\Sigma 3$ boundaries (about 15%), associated with the twin coherent boundaries, was identified.

Keywords: Duplex stainless steel, UNS S32205, Plastic deformation, Texture, Recrystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – À esquerda, ponte York Millenium feita com o aço UNSS32205. À direita, tubulações de AID no projeto Arco.	25
Figura 2 – Entrega de aço inoxidável para plantas de dessalinização.	25
Figura 3 – Distribuição de publicações por ano com o termo “ <i>duplex stainless steel</i> ”, obtido na base de dados Scopus.....	26
Figura 4 – Sequência de produção de laminados de AID.....	30
Figura 5 – Visão tridimensional do diagrama em equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni.	31
Figura 6 – Isoterma a 650 °C do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Mo. (Fe,Cr): solução sólida; (Cr,Mo): solução sólida; Fe ₇ Mo ₆ : Mu (μ); Fe ₂ Mo: Laves (η).....	31
Figura 7 – Diagrama TTT mostrando a precipitação de sigma (σ), α'Cr (ferrita alto cromo) em 475°C e outras fases em aços inoxidáveis duplex.....	33
Figura 8 – Representação da distribuição das discordâncias em um grão encruado: a) material de baixa EDE; b) material de alta EDE.	35
Figura 9 – Representação da microestrutura do estado deformado: a) deformação intermediária; b) altas deformações (ε > 1).	35
Figura 10 – Comparação da fração de austenita transformada em martensita induzida por deformação entre o AID UNS S31803 e o AIA AISI 304L.	39
Figura 11 – Digrama TTT de um aço inoxidável dúplex após recozimento de solubilização (curva ▲) e após 20% de redução por laminação a frio (todas outras curvas). RS = início de recristalização; TS = início da transformação eutetóide de ferrita em sigma e austenita.	42
Figura 12 – Representação das fibras mais importantes em metais de estrutura CFC.	44

Figura 13 – Representação das fibras encontradas de metais CCC: a) fibras α e γ na sessão de φ_2 constante em 45° ; b) representação no espaço de Euler reduzido com as principais fibras e orientações.....	45
Figura 14 – Controle de tratamento de solubilização após processo de laminação a quente fornecido pela Aperam. As linhas vermelhas representam a faixa limite de temperatura de processo e os pontos azuis representam a temperatura do aço ao longo do comprimento. .	47
Figura 15 – Esquema de amostragem de amostras para magnetização.	51
Figura 16 – Diagrama de Schaeffler mostrando os tipos de aços inoxidáveis de acordo com a variação de níquel e cromo equivalente.	55
Figura 17 – Microscopia ótica do AID UNS S32205 como recebido, ampliação de 500X. Ataque eletrolítico com NaOH 20% p/v. Ferrita: marrom-amarelo / Austenita: branco. DN é a direção normal e DL é a direção de laminação.	57
Figura 18 – Micrografias do AID UNS S32205 como-recebido: a) ataque eletrolítico com ácido oxálico (3 V por 10 s); b) ataque eletrolítico com uma solução de HNO_3 40% (1,5 V por 30 s seguido de 1,2 V por 1 min).....	58
Figura 19 – Micrografias do aço AID UNS S32205 como-recebido: a) Ataque eletrolítico duplo com ácido oxálico (2 V por 15 s) seguido de KOH 10% m/v (3 V por 1 min); b) Ataque químico com a solução Groesbeck a 90°C por 1 min. Em ambos os ataques, a austenita é a fase branca.....	59
Figura 20 – Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados de amostras das três faces do material na condição como-recebido.	62
Figura 21 – Cálculo termodinâmico da variação de elementos de liga nas fases ferrita e austenita.	63
Figura 22 – Cálculo da variação da relação de partição dos elementos Cr, Mo, Ni e Mn nas fases ferrita e austenita.	63

Figura 23 – Resultados da análise de composição química via EDS das fases austenita e ferrita.....	64
Figura 24 – Comparação dos resultados da composição química das fases ferrita e austenita calculado (linhas) e experimental (pontos).....	65
Figura 25 – Mapa de fases sobreposto com mapa de qualidade de imagem (linhas cinzas) obtido pela análise de EBSD do material como-recebido. A ferrita é representada em vermelho e a austenita em verde.....	66
Figura 26 – Figuras de pólo inversa isoladas da austenita e ferrita do material como-recebido. Em preto são representados os contornos de alto ângulo e em branco os contornos de baixo ângulo.	67
Figura 27 – Função distribuição de orientações (ODF) da austenita (a) e ferrita (b) obtida via EBSD da amostra na condição como-recebida.	67
Figura 28 – Figuras de pólo da austenita (esquerda) e ferrita (direita) do aço na condição como-recebido. As flechas indicam posições coincidentes.	69
Figura 29 – Relação de desorientação entre a ferrita e austenita do aço na condição como-recebido.....	70
Figura 30 – Mapa da distribuição de contornos obtido pela análise de EBSD do material como-recebido. Neste mapa são mostrados os contornos de baixo (azul) e alto ângulo (preto) de ambas as fases e os contornos de macla (verde) da austenita.	71
Figura 31 – Mapas de GOS da austenita e ferrita obtidos via EBSD da amostra na condição como-recebido. Nos mapeamentos são mostradas as frações de grãos com espalhamento de orientação abaixo de 1° (azul) e acima de 1° (vermelho).	72
Figura 32 – Variação de desorientação entre pontos ao longo de uma reta no interior de um grão austenítico com baixo (a) e alto (b) valor de GOS. As linhas vermelhas	

representam a desorientação ponto a ponto, as linhas verdes a desorientação do ponto à origem e as linhas azuis os valores de GOS de cada grão analisado.	73
Figura 33 – Distribuição de GOS da austenita e ferrita do aço na condição como-recebido.	74
Figura 34 – Comparação entre os mapas de GOS e KAM da austenita na condição como-recebido.	75
Figura 35 – Comparação entre os mapas de GOS e KAM da ferrita na condição como-recebido.	75
Figura 36 – Micrografias obtidas via MET do material na condição como-recebido: a) Microestrutura típica de deformação com a presença de discordâncias em ambas as fase; b) Detalhe do acúmulo de discordâncias na interface entre a ferrita e austenita; c) Macla de recozimento na austenita em uma região livre de deformação.	77
Figura 37 – Cálculo termodinâmico das fases em equilíbrio em relação à temperatura para o AID UNS S32205.	79
Figura 38 – Corte vertical do diagrama de fases calculado. A linha vermelha representa a composição química do AID UNS32205.	79
Figura 39 – Cálculo da variação do volume por grama de cada fase com a temperatura. ...	81
Figura 40 – Curvas de aquecimento do ensaio de dilatométrica. No <i>inset</i> observa-se a derivada da variação de comprimento em relação à temperatura na região de maior variação.	81
Figura 41 – Curva dilatométrica no aquecimento (3°C/min) do AID na condição como-recebido. A derivada é mostrada em azul	82
Figura 42 – Curva de encruamento global durante laminação a frio do aço UNS S32205.	85

Figura 43 – Micrografia da amostra laminada 79% utilizadas para as medidas de dureza das fases austenita (branco) e ferrita (marrom ou azul). Ataque eletrolítico com NaOH 20%.....	85
Figura 44 – Curvas de encruamento das fases ferrita e austenita	86
Figura 45 – Gráfico de probabilidade da dureza de cada fase das amostras laminadas a frio e como-recebido. Os limites das distribuições são mostrados com um intervalo de confiança de 95%.....	87
Figura 46 – Microscopia ótica do AID UNS S32205 laminado a frio. Em a) e b) são mostradas as micrografias com reduções de 23%, 43%, respectivamente. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico 10% com tensão de 3 V por 10 s.....	88
Figura 47 – Microscopia ótica do AID UNS S32205 laminado a frio. Em a-d são mostradas as micrografias com reduções de 23%, 43%, 64% e 79%, respectivamente. Ataque eletrolítico com solução de HNO ₃ 40% com tensão de 1,5 V por 30 s seguido de outro com 1,2 V por 1 min.....	89
Figura 48 – Microscopia ótica do AID UNS S32205 laminado a frio com 60%. Nesta imagem é mostrado o ângulo aproximado das bandas de cisalhamento em relação à direção de laminação.	89
Figura 49 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras laminadas a frio. Em a-d são mostradas as micrografias das amostras com reduções de 23%, 43%, 64% e 79% respectivamente.	90
Figura 50 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura em maior ampliação. Em a-d são mostradas as micrografias das amostras com reduções de 23%, 43%, 64% e 79% respectivamente.....	91
Figura 51 – Grade utilizada para a determinação de espessura de lamela das amostras laminadas e na condição como-recebido.	92

Figura 52 – Distribuição log-normal da espessura de lamela da ferrita e austenita da amostra laminada 23%.....	92
Figura 53 – Valores médios da espessura de lamela da austenita e ferrita frente à deformação real.....	93
Figura 54 – Representação de uma curva de magnetização de um material ferromagnético.	93
Figura 55 – Microscopia ótica de uma amostra de AID fundida em forno a arco para a criação de um padrão ferrítico. A ferrita apresenta coloração marrom e a austenita branca. Os pontos pretos podem ser Cr_2N precipitados durante o resfriamento. Ataque Beraha por 10 s.	95
Figura 56 – Curva de magnetização do padrão ferrítico utilizado para quantificação de fases.....	95
Figura 57 – Curvas de magnetização das amostras laminadas a frio e como-recebido. No inserto é mostrado em detalhe o aumento do campo coercivo e magnetização remanente com a laminação.....	97
Figura 58 – Variação fração volumétrica de fase magnética em relação à deformação a frio, calculado de acordo com a Equação 6.	98
Figura 59 – Variação do campo coercivo (H_c) e magnetização remanente (M_R) com o aumento de deformação a frio. Os valores mostrados são as médias de 3 medidas.	98
Figura 60 – Difrátogramas calculados da austenita (em vermelho) e ferrita (em preto). .	101
Figura 61 – Difrátogramas experimentais de amostras UNS S32205 laminadas a frio com diversas reduções.	101
Figura 62 – Modelamento por Rietveld do AID UNS S32205: a) como recebido; b) laminado a frio até 64%; c) laminado a frio até 79% de redução.	105
Figura 63 – Alargamento de um pico difratado devido à ação de deformação.	106

Figura 64 – Ajuste do plano (022) da austenita da amostra na condição como recebido antes e após correção pelo método de Rachinger para eliminação de $K\alpha_2$. Para os ajustes foi considerado uma função pseudo-Voigt.	110
Figura 65 – Difratoograma experimental do padrão de silício para retirada da contribuição instrumental.	111
Figura 66 – Variação da largura integral e largura à meia altura (FWHM) em função de 2θ do padrão de silício.	111
Figura 67 – Variação das larguras integrais gaussiana e lorentziana em função de 2θ após deconvolução do padrão de silício.	112
Figura 68 – Variação da largura integral em função da deformação real para os planos (022) e (111) da austenita e (112), (002) e (011) da ferrita.	113
Figura 69 – Variação da microdeformação $\langle \epsilon \rangle$ em função da deformação real para os planos (022) e (111) da austenita e (112), (002) e (011) da ferrita.	114
Figura 70 – Variação da microdeformação $\langle \epsilon \rangle$ em função da deformação real de um segundo conjunto de amostras para os planos (022) e (111) da austenita e (112), (002) e (011) da ferrita.	115
Figura 71 – Variação de microdeformação $\langle \epsilon \rangle$ em função da deformação real dos planos (022) da austenita e (002) da ferrita de amostras laminadas e recozidas a 1080°C por 3h após laminação.	116
Figura 72 – Medidas de macrotextura (ODF) do AID UNS S22205 na condição como-recebido da ferrita e austenita.	117
Figura 73 – Macrotextura do aço AID UNS S22205 nas condições como-recebido e laminado a frio até 79% de redução.	119

Figura 74 – Mapeamentos de fase sobrepostos com mapeamentos de qualidade de imagem obtidos via EBSD de amostras na condição como-recebido e laminadas a frio até 79% de redução.	121
Figura 75 – Detalhe do mapeamento de fase sobreposto com o mapeamento de qualidade de imagem da amostra laminada 79%. As flechas amarelas indicam possíveis regiões onde se poderia encontrar MID em AIDs.	122
Figura 76 – Detalhe do mapeamento de fase sobreposto com o mapeamento de qualidade de imagem da amostra laminada 64%. As linhas em amarelo mostram bandas de cisalhamento da austenita orientadas 35° em relação à direção de laminação.	122
Figura 77 – Mapeamentos de KAM obtidos via EBSD de cada fase isoladamente das amostras laminadas a frio e como-recebida.	124
Figura 78 – Distribuição de KAM da ferrita (superior) e austenita (inferior) de amostras na condição como-recebido e laminadas a frio.	125
Figura 79 – Valores médios de KAM encontrados para a austenita e ferrita em relação à deformação real.	126
Figura 80 – Figura de pólo inversa do aço AID UNS S22205 na condição como-recebido e laminado a frio 79% de redução.	128
Figura 81 – Função de distribuição de orientação (ODF) da austenita e ferrita obtida pela medida de EBSD da amostra na condição como-recebida e laminada a frio até 79%.	129
Figura 82 – Distribuição do ângulo de desorientação da ferrita (superior) e da austenita (inferior) do aço na condição como-recebido (linha preta) e laminado a frio 79% (linha pontilhada).	130
Figura 83 – Densidade de contornos de baixo ângulo da ferrita e da austenita em função da deformação real.	130

Figura 84 – Diagrama de equilíbrio de fases do aço AID UNS S32205. A proporção 50% / 50% de austenita e ferrita é observada em 1080°C.....	131
Figura 85 – Cinética de amolecimento em 1080°C de amostras laminadas a frio até 43% e 64% de redução.....	132
Figura 86 – Micrografias do aço AID UNS S32205: a) 43% de deformação a frio e recozido em 1080°C por b) 1 min; c) 3 min; d) 5 min; e) 7 min. Ataque eletrolítico com HNO ₃ 40%.....	133
Figura 87 – Micrografias do aço AID UNS S32205: a) 63% de deformação a frio; recozido em 1080°C por b) 1 min; c) 3 min; d) 5 min; e) 7 min. Ataque eletrolítico com HNO ₃ 40%.....	134
Figura 88 – Micrografias obtidas via MEV do AID UNS S32205: a) 43% de deformação a frio; b) 43% de deformação a frio seguido de recozimento a 1080°C por 1 min; c) 64% de deformação a frio; b) 64% de deformação a frio seguido de recozimento a 1080°C por 1 min. Imagens geradas utilizando ERE.....	135
Figura 89 – Detalhe da interpenetração das junções triplas nas micrografias das amostras com reduções de 43% (a) e 64% (b) e recozidas em 1080°C por 7 min.....	136
Figura 90 – Representação do arranjo microestrutural e das energias de interfaciais envolvidas.....	136
Figura 91 – Micrografias de amostras recozidas em 1080 °C: a) e b) laminada até 43% e recozida por 7 e 180 min respectivamente; c) e d) laminada até 64 % e recozida por 7 e 180 min respectivamente.	137
Figura 92 – Mapeamentos de fase sobrepostos com mapeamentos de qualidade de imagem obtidos via EBSD de amostras laminadas a frio 43 % e 64 % seguido de recozimento em 1080 °C por 1 min.....	138

Figura 93 – Mapas de GOS da austenita e ferrita obtidos via EBSD das amostras laminadas a frio até 43% e 64% seguido de recozimento em 1080 °C por 1 min. Nos mapeamentos são mostradas as frações de grãos com espalhamento de orientação abaixo de 1°(azul) e acima de 1°(vermelho).	140
Figura 94 – Regiões ampliadas do mapa de GOS da austenita da amostra laminada até 43 % e recozida em 1080° C por 1 min. Em azul são mostrados os grãos considerados recristalizados.....	141
Figura 95 – Distribuição de GOS da austenita e ferrita das amostras laminadas até 43 % e 64 % e recozidas em 1080 °C por 1 min.....	142
Figura 96 – Mapas de KAM da ferrita e austenita das amostras laminadas até 43 % e 64 % e recozidas em 1080°C por 1 min.	144
Figura 97 – Distribuição de KAM da ferrita e austenita das amostras laminadas até 43 % e 64 % e as respectivas amostras recozidas em 1080 °C por 1 min.	145
Figura 98 – Figuras de pólo inversa da austenita e ferrita das amostras laminada até 43 % (LF-43 %) e laminada seguido de recozimento em 1080°C por 1 min (LF-43 %-1080°C-1min).	146
Figura 99 – ODFs da amostra laminada até 43 % (LF-43%) e laminada seguido de recozimento em 1080 °C por 1 min (LF-43%-1080°C-1min). As fases ferrita e austenita são mostradas.	147
Figura 100 – Figuras de pólo inversa da austenita e ferrita das amostras laminada até 64 % (LF-64 %) e laminada seguido de recozimento em 1080°C por 1 min (LF-64 %-1080°C-1min).	148
Figura 101 – ODFs da amostra laminada até 64 % (LF-64%) e laminada seguido de recozimento a 1080 °C por 1 min (LF-64%-1080°C-1min). As fases ferrita e austenita são mostradas.	149

Figura 102 – Distribuição do ângulo de desorientação da ferrita (superior) e da austenita (inferior) das amostras laminadas até 43 % e 64 % e recozidas em 1080°C por 1 min. ...	150
Figura 103 – Fração de contornos de baixo ângulo da ferrita e austenita das amostras laminadas e recozidas.	151
Figura 104 – Fração de contornos especiais CSL na austenita e ferrita das amostras laminadas e recozidas.	152
Figura 105 – Fração dos contornos especiais $\Sigma 3$, $\Sigma 13b$ e $\Sigma 29a$ na ferrita das amostras laminadas e recozidas.	152

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química de aços inoxidáveis dúplex típicos.	30
Tabela 2 – Fases e precipitados presentes em aços inoxidáveis.	32
Tabela 3 – Principais componentes de textura encontrados em metais laminados de estrutura CFC.	44
Tabela 4 – Direções e componentes das fibras presentes em metais de estrutura CFC.....	44
Tabela 5 – Principais componentes de textura encontrados em metais laminados de estrutura CCC.....	45
Tabela 6 – Características das principais fibras de metais CCC.....	45
Tabela 7 – Composição química nominal do AID grau UNSS32205.	47
Tabela 8 – Ataques eletrolíticos e químicos utilizados para caracterização microestrutural.	49
Tabela 9 – Composição química do AID UNS S32205 fornecido pelo fabricante e análise por fluorescência de raios X.....	54
Tabela 10 – Resultados de metalografia quantitativa, dureza e magnetização do material na condição como-recebido.	60
Tabela 11 – Relações de orientação entre austenita e ferrita..	69
Tabela 12 – Reduções realizadas nas amostras deformadas a frio.....	83
Tabela 13 – Cálculo de EDE utilizando a composição química da austenita conforme Rhodes, Schramm e Brofman.*-valores obtidos a partir de cálculos termodinâmicos.....	84
Tabela 14 – Resultados de campo coercivo, magnetização de saturação e magnetização remanente.	97
Tabela 15 – Resultados da quantificação de fases utilizando DRX.....	103
Tabela 16 – Correlações típicas entre aberrações do pico difratado e diferentes elementos da microestrutura.....	107

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS.....	27
3. REVISÃO DA LITERATURA	28
3.1 Aços inoxidáveis.....	28
3.1.1 Aços inoxidáveis dúplex.....	29
3.1.1.1 Transformações de fases em aços inoxidáveis dúplex.....	30
3.2 O estado deformado	33
3.2.1 Deformação plástica em aços inoxidáveis dúplex	37
3.3 Recuperação e recristalização	40
3.3.1 Recuperação e recristalização nos aços inoxidáveis dúplex	41
3.4 Textura cristalográfica	43
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1 Materiais	47
4.2 Análise química	47
4.3 Laminação a frio	48
4.4 Tratamento térmico.....	48
4.5 Preparação metalográfica.....	48
4.6 Microscopia ótica (MO).....	49
4.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
4.8 Medida de microdureza Vickers	50
4.9 Magnetização	50
4.10 Dilatometria	51
4.11 Difração de raios X.....	51
4.12 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	52
4.13 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	52
4.14 Simulação termodinâmica computacional	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
5.1 Material como-recebido e considerações iniciais	54
5.1.1 Microestrutura.....	56
5.1.2 Partição de soluto.....	63
5.1.3 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	65

5.1.3.1 Microtextura e relação de orientação	66
5.1.3.2 Determinação da fração recristalizada	70
5.1.4 Dilatometria e equilíbrio termodinâmico	78
5.2 Amostras laminadas a frio.....	83
5.2.1 Microdureza Vickers.....	84
5.2.2 Microestrutura	88
5.2.3 Magnetização	93
5.2.4 Difração de raios X	100
5.2.4.1 Quantificação das fases	102
5.2.4.2 Cálculo da microdeformação	106
5.2.4.3 Macrotextura	116
5.2.5 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	119
5.2.5.1 Desorientação média de kernel (KAM)	123
5.2.5.2 Microtextura.....	127
5.3 Recozimento isotérmico.....	131
5.3.1 Microestrutura.....	132
5.3.2 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	137
5.3.2.1 Determinação da fração recristalizada	139
5.3.2.2 Microtextura.....	145
6. CONCLUSÕES	153
REFERÊNCIAS	155

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis dúplex (AID) são cada vez mais utilizados em aplicações que demandam alta resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão, principalmente em indústrias químicas, petroquímicas, óleo e gás, nuclear e de papel e polpa (CHARLES, 2008; LIMA et al., 2002; RIBEIRO MIRANDA et al., 2005). Essas propriedades são possíveis devido a uma microestrutura bifásica formada por frações aproximadamente iguais de austenita (γ) e ferrita (α). A ferrita possibilita alta resistência mecânica e à corrosão, enquanto a austenita influencia na ductilidade e na resistência à corrosão uniforme (MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006; WEISBRODT-REISCH et al., 2006). Estes aços se solidificam com uma estrutura ferrítica, sendo que a austenita é formada no estado sólido. Durante a laminação a quente, camadas de ferrita e austenita se alternam devido à baixa energia interfacial associada a estas duas fases (LIMA et al., 2002; PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006).

Comportamentos interessantes podem ser observados em aços com estrutura dúplex. Durante a deformação plástica, grande quantidade de discordâncias é gerada em ambas as fases. Como a austenita possui menor energia de falha de empilhamento (EDE) e sua estrutura cúbica de face centrada apresenta menor número de sistemas de escorregamento, as discordâncias apresentam menor mobilidade que na ferrita. Consequentemente, para que haja compatibilidade de deformação plástica nas duas fases, a austenita acumula mais discordâncias que a ferrita. Outros fenômenos como maclação mecânica e a formação de martensita induzida por deformação também podem ocorrer na austenita (LIMA et al., 2002; LO; SHEK; LAI, 2009; REICK; POHL; PADILHA, 1996)

A anisotropia nas propriedades mecânicas de aços inoxidáveis dúplex laminados a frio, um parâmetro importante a ser considerado em diversas aplicações, não está unicamente relacionada ao efeito da morfologia da estrutura bifásica desses aços. A textura cristalográfica das fases constituintes influencia diretamente nas propriedades finais do aço, tornando-se um tema importante a ser estudado, tendo em vista que a deformação por laminação está presente em diversas etapas de sua fabricação (HUTCHINSON; USHIODA; RUNNSJÖ, 1985; WEILAND; BUNGE, 1994). A evolução da textura cristalográfica durante deformação plástica de aços inoxidáveis dúplex difere da dos aços inoxidáveis monofásicos principalmente devido à morfologia bandada da estrutura bifásica e da interação mecânica entre as fases. Esta estrutura reduz as rotações da rede e

influencia no comportamento da deformação plástica de ambas as fases, promovendo o aparecimento de certas orientações e ausência ou menor intensidade de alguns componentes característicos de aços inoxidáveis monofásicos ferríticos e austeníticos (JURA et al., 2002; RYŚ; RATUSZEK; WITKOWSKA, 2006; RYŚ; RATUSZEK, 2010; RYŚ; WITKOWSKA, 2008).

No recozimento de aços dúplex laminados a frio, mudanças microestruturais importantes são observadas, tendo em vista a dependência da diferença de deformação entre as fases com a fração volumétrica relativa, tamanho e resistência de cada fase presente (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). A distribuição das discordâncias no aço deformado e os mecanismos de recristalização diferem de uma fase da outra. No recozimento, a ferrita passa por um processo de recuperação antes do início da recristalização enquanto que a austenita recupera pouco até o início da recristalização. Apesar de a ferrita sofrer uma redução na energia potencial para recristalização devido ao processo de recuperação, ela possui uma cinética de recristalização mais rápida e se inicia em temperaturas mais baixas (KEICHEL; GOTTSTEIN; FOCT, 1999; REICK; POHL; PADILHA, 1998).

Os estudos relacionados à deformação plástica, textura, transformação de fases e recristalização apresentam importância tecnológica tendo em vista que estes fenômenos estão presentes em todas as etapas de fabricação dos aços inoxidáveis dúplex (FARGAS et al., 2008, 2011). Os aços inoxidáveis dúplex modernos começaram a ganhar mercado na década de 1970 nos Estados Unidos e na Europa e somente a partir da década de 1990 passaram a ser utilizados no Brasil (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006). Com o aumento do preço do níquel, a opção por aços inoxidáveis dúplex vem se tornando atraente para a substituição de aços austeníticos em diversas aplicações, contanto ainda com melhores propriedades mecânicas e maior resistência à corrosão. Além das aplicações citadas anteriormente neste texto, com o desenvolvimento dos chamados aços *lean*, com menor quantidade de elementos de liga (Mo em especial), a indústria de construção civil foi beneficiada pela introdução de aços inoxidáveis dúplex em aplicações que demandassem resistência mecânica elevada em ambientes não-corrosivos. Na Figura 1 são mostrados alguns projetos de engenharia que utilizam aços inoxidáveis dúplex. Um exemplo interessante do aumento da demanda por AID é a sua aplicação em plantas de dessalinização em substituição ao aço austenítico 316L, possibilitando reduções de peso e de custos de manutenção, conforme mostrado na Figura 2 (CHARLES, 2008).

Figura 1 – À esquerda, ponte York Millenium feita com o aço UNSS32205. À direita, tubulações de AID no projeto Arco.

Fonte: Extraído de (CHARLES, 2008).

Figura 2 – Entrega de aço inoxidável para plantas de dessalinização.

Fonte: Extraído de (CHARLES, 2008).

Apesar de relativamente novos, os aços inoxidáveis dúplex apresentam grande potencial de aplicação em diversos nichos da engenharia, mostrando-se objeto de crescente interesse pela comunidade científica. Na Figura 3 é apresentada a evolução do número de publicações ao longo dos anos com a palavra-chave “*duplex stainless steel*”, obtida em junho de 2015 na base de dados *Scopus*. Um total de 5087 trabalhos foi publicado, nas quais somente 126 publicações contêm os termos “*cold rolling*” e “*UNS S32205*”. Adicionalmente, poucos trabalhos abordam também como ocorre a compatibilização da deformação entre a ferrita e austenita presentes nos AIDs, principalmente utilizando técnicas como EBSD e DRX. A compreensão de todos os fenômenos relacionados à produção do aço inoxidável dúplex e à sua vida em trabalho acelera o desenvolvimento de novas ligas e aplicações desta família de aços inoxidáveis.

Figura 3 – Distribuição de publicações por ano com o termo “*duplex stainless steel*”, obtido na base de dados *Scopus*.

Fonte: Elaborado pelo autor.

2. OBJETIVO E JUSTIFICATIVAS

O objetivo desta Dissertação de Mestrado é investigar a evolução microestrutural de um aço inoxidável dúplex UNS S32205 laminado a frio em diversas reduções, bem como os mecanismos do início de restauração durante posterior recozimento. No caso da deformação plástica, pretende-se identificar mudanças na microestrutura, na textura cristalográfica, na distribuição (partição) da deformação entre as fases e investigar a eventual formação de martensita induzida por deformação na austenita.

Na avaliação da distribuição de deformação, uma análise criteriosa do alargamento dos picos de difração (microdeformação) e da energia elástica armazenada na forma de discordâncias (desorientação média de kernel) em cada fase foi realizada. Este aspecto experimental difere daqueles já reportados na literatura que utilizaram outras técnicas de caracterização tais como medidas de microdureza e difração de nêutrons.

Os processos de laminação e de recozimento estão presentes em diversas etapas de fabricação dos aços inoxidáveis dúplex. Os mecanismos de deformação e de recuperação/recristalização associados durante sua produção tornam-se complexos devido à natureza bifásica do sistema e pela interação entre fases. Este estudo contribui para o entendimento da evolução microestrutural global deste material, tendo em vista que o efeito da deformação plástica em materiais bifásicos ainda não é totalmente compreendido e poucos trabalhos são encontrados sobre o início da recristalização nestes aços.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis têm grande importância na sociedade atual. Suas aplicações são consideravelmente amplas, atendendo requisitos que variam de utensílios domésticos até veículos espaciais (LO; SHEK; LAI, 2009). Trata-se de ligas ferrosas contendo pelo menos 12% de cromo e podem ser classificados em alguns tipos, de acordo com sua microestrutura e composição química: ferríticos, austeníticos, martensíticos, dúplex (austenítico e ferrítico) e endurecíveis por precipitação (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006).

O aumento da resistência à corrosão pela adição de cromo em ligas ferrosas foi observado em 1821 por P. Berthier. Em 1906, L. B. Guillet estudou a adição de níquel no sistema Fe-Cr. Em 1909, o estudo de aços ferrítico e martensítico contendo 17,4 % Cr e 0,12 % C foi realizado por A. M. Portevin, mesmo ano em que W. Giesen publica um trabalho sobre aços austeníticos Cr-Ni. No clássico trabalho de Monnartz, 1911, "*A study on iron-chromium alloys with emphasis on its chemical resistance to acids*" (MONNARTZ, 1911), é mostrado que a partir de 12% de Cr o aço torna-se resistente ao ácido nítrico e a diversos outros meios de ataque. São feitas também explicações baseadas na teoria de passivação e considerações quanto ao efeito deletério do carbono e os efeitos positivos do molibdênio. A base científica para o desenvolvimento e utilização de aços inoxidáveis é fundada a partir destes quatro últimos trabalhos (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006).

A partir de 1914 aços martensíticos e austeníticos já começaram a ser comercializados na Alemanha. O aço inoxidável ferrítico começou a ser comercializado em meados de 1920, nos Estados Unidos. No trabalho de Bain e Griffiths (1927), são reportados resultados sobre o sistema Fe-Cr-Ni no qual é mencionada a existência de um campo bifásico contendo austenita e ferrita, dando início ao desenvolvimento dos AIDs. Apesar da boa resistência à corrosão, os primeiros AIDs eram frágeis devido ao controle não eficaz de oxigênio, enxofre e fósforo durante sua produção (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006). Com a introdução do processo AOD (*Argon-Oxygen-Decarburisation*) no início da década de 1970, foi possível produzir aços inoxidáveis mais modernos, com baixo teor de carbono, grandes quantidades de cromo e nitrogênio e com frações de ferrita e austenita aperfeiçoadas. (OLSSON; SNIS, 2007). Aços inoxidáveis dúplex com boa resistência a corrosão e boas propriedades mecânicas começaram a ser produzidos.

3.1.1. Aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex possuem altos teores de cromo (18 a 29%) e níquel (3 a 8%), baixo teor de carbono e uma microestrutura bifásica contendo partes iguais de ferrita e austenita. Esta microestrutura é obtida com o correto balanço entre os elementos ferritizantes (Mo, Ti, Nb, Si e Al) e austenitizantes (Ni, Mn, C e N). Estes aços possuem resistência mecânica superior em relação aos aços ferríticos e austeníticos convencionais. Quando comparados com os aços austeníticos, possuem melhor resistência à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão (BHADESHIA; HONEYCOMBE, 2006).

A sequência mais comum de processamento destes aços na forma laminada é mostrada na Figura 4. Estes aços se solidificam em uma estrutura ferrítica e a austenita é formada em solução sólida. Após o lingotamento contínuo, o aço é laminado a quente entre 1000 e 1200°C em diversos passes. Nesta etapa, camadas alternadas de ferrita e austenita são desenvolvidas. Em seguida, a bobina ou chapa de aço é recozida entre 1010 a 1080°C para dissolver todos os precipitados e para recuperar a ductilidade para posterior laminação a frio. Importante ressaltar que a composição química é ajustada para a obtenção de quantidades iguais de ferrita e austenita nas etapas de recozimento. A laminação a frio é realizada em seguida até a espessura desejada. Na etapa final, o aço passa por outro recozimento em aproximadamente 1000°C, no intuito de obter um aço recristalizado e ajustar suas propriedades. Após as etapas de recozimento, as taxas de resfriamento devem ser suficientemente altas para que não haja precipitação de fases nocivas como a sigma (σ) que pode vir a fragilizar o aço (FARGAS et al., 2008; PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006).

Os graus mais comuns encontrados de aços inoxidáveis dúplex são mostrados na Tabela 1. O grau mais utilizado atualmente é o UNS S32205/S31803 por apresentar bom balanço de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Para aplicações mais severas em corrosão foram desenvolvidos aços altamente ligados, os chamados super-dúplex e hiper-dúplex, como o UNS S32520 e S32707 respectivamente. Com o aumento do preço de elementos de liga, aços menos ligados também foram desenvolvidos principalmente para aplicações na construção civil em situações nas quais elevada resistência à corrosão não é um critério essencial. Neste caso foram desenvolvidos os chamados aços *lean*, com menores teores principalmente de molibdênio e níquel, como no caso dos graus UNS S32304 e S32101. Estes aços *lean* apresentam, porém, melhor resistência à corrosão que o aço austenítico 304L, sendo um ótimo substituto tendo em vista o aumento do preço no níquel nos últimos anos (CHARLES, 2008).

Figura 4 – Sequência de produção de laminados de AID.

Fonte: Adaptado de (FARGAS et al., 2011).

Tabela 1 – Composição química de aços inoxidáveis dúplex típicos. Adaptado de (CHARLES, 2008).

Família	EUA	EURONORM	Cr	Mo	Ni	Mn	Cu	N	Outros
Dúplex padrão (1996)	S 32304	1.4362	23	0	4	1		0,13	
	S 32205	1.4462	22	3	6	1		0,17	
	S 32750	1.4410	25	3,5	7	1		0,27	
	S 32760	1.4501	25	3,8	7	1	0,7	0,27	0,7 W
	S 32520	1.4507	25	3,5	7	1	1,5	0,25	
Novo Dúplex (EX)	S 31500		18,5	2,7	5	1		0,1	
	S 32101	1.4162	21	0	1,5	5		0,2	
	S 32001		20	0,3	1,7	5	0,3	0,15	
	S 32003		20	1,7	3,5	2		0,15	
	S 31260		27	3	7	1	0,5	0,16	0,3 W
	S 39274		25	3	7	1	0,6	0,27	2 W
	S 32906	1.4362	29	2	6	1		0,4	
	S 32707		27	5	6,5	1		0,4	

3.1.1.1. Transformações de fases em aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis são caracterizados por serem compostos basicamente por ferro, cromo, níquel e outros elementos com comportamento similar aos dois últimos. O diagrama Fe-Cr-Ni é o diagrama básico para o estudo de aços inoxidáveis, mostrado na Figura 5. Este diagrama mostra a presença de três fases sólidas: austenita (γ), ferrita (α) e a sigma (σ). Em uma composição com alta razão Cr/Ni, pode ocorrer a formação de ferrita delta durante a solidificação e a fase sigma pode ser formada em uma temperatura entre 550°C e 900°C. Com a adição de elementos como o molibdênio, é possível verificar a formação de outros intermetálicos como as fases chi (χ), laves (η) e mu (μ) conforme observado no digrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Mo na Figura 6 (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006).

Figura 5 – Visão tridimensional do diagrama em equilíbrio do sistema Fe-Cr-Ni.

Fonte: Extraído de (ECKSTEIN, 1990).

Figura 6 – Isoterma a 650 °C do diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Mo. (Fe,Cr): solução sólida; (Cr,Mo): solução sólida; Fe_7Mo_6 ; mu (μ); Fe_2Mo ; laves (η).

Fonte: Extraído de (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006).

Os elementos não-metálicos como carbono, nitrogênio, boro e enxofre estão normalmente presentes em pequenas quantidades nos aço inoxidáveis e também apresentam efeitos extremamente importantes. Na Tabela 2 são mostradas as fases e precipitados encontrados em aços inoxidáveis.

Nos aços inoxidáveis dúplex, a precipitação de fases intermetálicas apresenta um forte efeito deletério nas propriedades mecânicas, principalmente na resistência ao impacto e na resistência à corrosão. Estes aços são susceptíveis a dois tipos principais de fragilização quando submetidos a temperaturas elevadas. Segundo Reick, Pohl e Padilha (1990), em AID de baixo carbono, precipitados da fase sigma dispersos na ferrita e a formação da fase α'_{Cr} (ferrita alto cromo) fragilizam o aço acarretando uma fratura por clivagem. No diagrama TTT da Figura 7 é mostrado em quais regiões em relação ao tempo e à temperatura, ocorre a precipitação de sigma, ferrita de alto cromo α'_{Cr} (475°C) e outras fases. A formação das fases chi (χ) e Cr_2N também apresenta efeitos nocivos às propriedades mecânicas e pioram a resistência à corrosão, principalmente a corrosão por pites, devido ao alto teor de molibdênio na fase chi (χ) (LO; SHEK; LAI, 2009). Importante salientar que a precipitação de fase sigma em aços dúplex ocorre em tempos mais curtos, em temperaturas mais elevadas e em maior quantidade do que em aços inoxidáveis monofásicos ferríticos e austeníticos (REICK; POHL; PADILHA, 1990).

Tabela 2 – Fases e precipitados presentes em aços inoxidáveis. Adaptado de (LO; SHEK; LAI, 2009).

Fase	Fórmula Química	Estrutura	Grupo Espacial	Parâmetro de rede (nm)	Temperatura de formação (°C)
α	-	ccc	Im3m	0,286-0,288	300-525
α'_{Cr}	-	ccc	Im3m	0,286-0,288	
γ	-	cfc	Fm3m	0,358-0,362	
σ	Fe-Cr-Mo	Tetragonal	P42/mnm	a = 0,879 / c = 0,454	600-1000
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	ccc	I43m	0,892	700-900
R	Fe-Cr-Mo	Trigonal	R3	a = 1,0903 / c = 1,934	550-650
π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	Cúbico	P4132	0,647	550-600
τ	-	Ortorrômico	Fmmm	a = 0,405 / b = 0,484 / c = 0,286	550-650
G	Ti ₆ Ni ₁₂ Si ₁₀	cfc		1,14	<500
Cr₂N	Cr ₂ N	Hexagonal	P31m	a = 0,4795 / c = 0,4469	700-900
CrN	CrN	Cúbico	Fm3m	0,413 - 0,447	
M₂₃C₆	-	cfc	Fm3m	1,056 - 1,065	600-950

Figura 7 – Diagrama TTT mostrando a precipitação de σ (sigma), α' Cr (ferrita alto cromo) em 475°C e outras fases em aços inoxidáveis duplex.

Fonte: Adaptado de (REICK; POHL; PADILHA, 1990).

A precipitação em AIDs é um tópico de bastante relevância tecnológica, tendo em vista os efeitos negativos causados pela formação principalmente das fases sigma, chi e Cr_2N . De fato, a maior parte dos trabalhos sobre o tema concentra-se no estudo da formação destas fases (CHANDRA; KUCHLMAYR, 1988; ELMER; PALMER; SPECHT, 2007a, 2007b; ESCRIBA et al., 2009; HALL; ALGIE, 1966; MAGNABOSCO, 2009; PADILHA; PLAUT, 2010; RAMIREZ; LIPPOLD; BRANDI, 2003; SIEURIN; SANDSTRÖM, 2007; TAVARES; PARDAL, 2010; WITKOWSKA et al., 2008, 2013).

3.2. O estado deformado

A evolução microestrutural durante a deformação a frio de metais desempenha um papel importante no entendimento dos mecanismos de deformação e na formação de textura. A maior parte do trabalho na deformação de um metal é perdido na forma de calor e somente uma pequena quantidade (em torno de 1%) é armazenada no material deformado. Essa energia é derivada dos defeitos pontuais e das discordâncias geradas ao longo da deformação. No recozimento, os processos de recuperação e recristalização ocorrem devido ao aumento do potencial termodinâmico associado à energia elástica destes defeitos cristalinos, sendo necessária uma discussão baseada em densidade, distribuição e arranjo de discordâncias para explicar estes fenômenos. (HANSEN, 1990; HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

A deformação plástica de um cristal pode ocorrer de quatro maneiras diferentes: escorregamento de planos cristalinos pela movimentação de discordâncias, maclação mecânica, difusão (fluência) e transformações de fases acompanhadas de grande variação de volume (transformação martensítica). Em materiais policristalinos de estrutura cúbica, os policristais devem apresentar pelo menos cinco sistemas independentes de escorregamento ativáveis para compatibilizar a deformação entre os grãos. Na deformação plástica de um policristal, os grãos mudam na forma e na orientação dos grãos (textura de deformação), a quantidade (área) dos contornos de grão por unidade de volume aumenta e a densidade de defeitos puntiformes e de discordâncias por unidade de volume aumenta algumas ordens de grandeza (PADILHA; SICILIANO JR, 2005).

O estudo da deformação plástica pode ser dividido nas escalas macroscópica e microscópica. No modelo macroscópico, tenta-se explicar a deformação contínua dos grãos, considerando a influência dos grãos vizinhos e o número de sistemas de escorregamento independentes necessários para acomodar a deformação. No modelo microscópico, a diferença de orientação entre as regiões deformadas é acomodada pela formação contínua de subestruturas de discordâncias (SANDIM, 2003).

O modo como as discordâncias se distribuem no interior dos grãos depende da estrutura cristalina e da energia de defeito de empilhamento (EDE). Em materiais com baixa EDE, como no caso da austenita, a distribuição de discordâncias tende a ocorrer de maneira homogênea (floresta de Taylor). Em materiais de alta EDE, como o caso da ferrita, a distribuição de discordâncias ocorre de maneira heterogênea, com a formação de células de discordâncias (PADILHA; SICILIANO JR, 2005). A representação simplificada destes efeitos é mostrada na Figura 8.

As células de discordâncias geradas em materiais de média e alta EDE são separadas por contornos geometricamente necessários, que são gerados para acomodar as crescentes diferenças de orientação no interior do grão. Esses grupos de células de discordâncias são separados por densas paredes de discordâncias (DDW – *Dense Dislocation Walls*) e microbandas (MB – *Microbands*) após pequenas e médias deformações. O aumento da deformação causa um achatamento das células de discordâncias e as DDWs e MBs são substituídas por estruturas lamelares, que por sua vez são delineadas pelos contornos lamelares (LB – *Lamellar Boundaries*). Uma quantidade significativa dos contornos lamelares possui caráter de alto ângulo ($\Psi > 15^\circ$) (SANDIM, 2003). Uma representação deste modelo é mostrada na Figura 9.

Figura 8 – Representação da distribuição das discordâncias em um grão encruado: a) material de baixa EDE; b) material de alta EDE.

Fonte: Adaptado de (PADILHA; JUNIOR, 2005).

Figura 9 – Representação da microestrutura do estado deformado: a) deformação intermediária; b) altas deformações ($\epsilon > 1$).

Fonte: Adaptado de (HUGHES; HANSEN, 1997).

Nos materiais que apresentam baixa EDE (aços inoxidáveis austeníticos, prata, ligas ricas em cobre), as discordâncias tendem a se dissociar formando falhas de empilhamento ao invés de formar uma estrutura de células de discordâncias de baixa energia. Neste caso, para acomodar a deformação, são desenvolvidas as chamadas maclas de deformação. De fato, a maclação mecânica é um modo de deformação predominante em metais de estrutura cúbica de face centrada com $EDE < 25 \text{ mJ.m}^{-2}$ e em todos metais de estrutura hexagonal compacta. Em materiais de média EDE, a microestrutura resultante durante a laminação a frio depende da orientação local dos grãos.

Em alguns grãos, a orientação favorece a maclação mecânica e em outros o escorregamento de discordâncias. A microestrutura resultante apresentará regiões contendo células e microbandas adjacentes a regiões contendo maclas de deformação (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

Durante a deformação plástica de um metal, uma distribuição heterogênea de estruturas de discordâncias é desenvolvida no interior dos grãos e de um grão para o outro. Estas heterogeneidades são formadas devido às instabilidades microestruturais decorrentes da deformação plástica. As bandas de deformação, de transição, de cisalhamento, de dobramento e as microbandas são alguns exemplos destas heterogeneidades. Importante salientar que essas regiões apresentam maior densidade de defeitos cristalinos e possuem maior curvatura em relação às regiões adjacentes sendo, portanto, locais preferenciais para os núcleos de recristalização (SANDIM, 2003).

As bandas de deformação podem ser definidas como regiões vizinhas de um mesmo grão que sofreram rotações distintas devido à atuação de mais de um conjunto de sistemas de escorregamento em diferentes regiões do grão. Essas bandas de deformação são delimitadas pelas chamadas bandas de transição, que por sua vez são formadas por um conjunto de células de discordâncias alongadas com uma diferença de orientação acumulativa de um lado a outro do conjunto (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). As microbandas são estruturas de discordâncias que dividem diferentes blocos de células dentro dos grãos em pequenas e médias deformações, conforme representado na Figura 3.6. Essas microbandas possuem paredes espessas de discordâncias, formato de lâminas longas e estreitas, espessuras entre 0,1 e 0,3 μm e atravessam toda a extensão dos grãos (SANDIM, 2003).

As bandas de transição, de deformação e as microbandas são heterogeneidades de deformação que ocorrem no interior de um grão. Durante a deformação plástica, algumas regiões podem sofrer cisalhamento intenso (deformação localizada) formando as chamadas bandas de cisalhamento. Essas bandas não se limitam a somente um grão e ocorrem independentemente da estrutura do grão e também de considerações cristalográficas usualmente adotadas. Em materiais laminados, estas bandas aparecem a aproximadamente 35° em relação à direção de laminação, paralelas à direção transversal e não são paralelas a nenhum plano particular de escorregamento. A ocorrência destas bandas de cisalhamento está normalmente associada a metais altamente deformados, altas taxas de deformação e deformações com caráter compressivo (HUMPHREYS; HATHERLY, 1995; PADILHA; SICILIANO JR, 2005).

3.2.1. Deformação plástica em aços inoxidáveis dúplex

Nos aços inoxidáveis dúplex pode-se analisar de forma combinada os mecanismos de deformação plástica em duas fases bastante diferentes do ponto de vista estrutural. Nestes aços, a acomodação da deformação ocorre de maneira mais complexa do que em ligas monofásicas. Deve-se considerar que, além das mudanças individuais da ferrita e austenita, existe também uma interação entre as duas fases durante a deformação plástica.

Conforme apontado anteriormente, a austenita possui uma estrutura CFC com uma baixa EDE enquanto que a ferrita possui uma estrutura CCC com uma alta EDE. Estas diferenças na estrutura cristalina e na energia associada à movimentação de discordâncias são os principais responsáveis pela diferença de deformação plástica entre as duas fases, de acordo com as discussões realizadas acima sobre o estado deformado.

De fato, Reick, Pohl e Padilha (1998), no estudo de um AID DIN W.-Nr. 1.4462 (UNS S32205) laminado a frio, reportam uma distribuição heterogênea de discordâncias e falhas de empilhamento na austenita enquanto que na ferrita observou-se a formação de células de discordâncias. Além disso, um maior encruamento da austenita foi observado. Outros trabalhos também reportam um maior acúmulo de discordâncias na austenita durante a deformação a frio, com o auxílio de técnicas de caracterização distintas como a difração de nêutrons, dureza e de EBSD (BREDÁ et al., 2014; JIA et al., 2008; PRAMANIK; BERA; GHOSH, 2014; REICK; POHL; PADILHA, 1996).

Jura et al. (2002) descrevem de forma detalhada as mudanças microestruturais de um AID UR 45N (composição química similar ao UNS S32205) após laminação a frio por meio de microscopia eletrônica de transmissão. Neste trabalho, com 20 % de laminação, reportou-se a formação de maclas de deformação em diversos grãos da austenita enquanto que na ferrita foi possível observar alguns grãos com uma distribuição regular de discordâncias e em outros a formação de microbandas. Com o aumento da deformação (40 %), a maioria dos grãos austeníticos sofreu maclação mecânica e na ferrita as discordâncias estavam organizadas na forma de paredes de discordâncias e microbandas. Com 60 e 80% de laminação, foram observadas bandas de cisalhamento que se iniciam na austenita, cruzando as interfaces γ/α e continuando na ferrita na forma de microbandas. Estas bandas de cisalhamento também foram reportadas em outros AID por Breda et al. (2014) e Keichel, Foct e Gottstein, (2003b).

Além das mudanças microestruturais que ocorrem dentro de cada fase com a deformação plástica, deve-se considerar também o efeito dos contornos de fase (α/γ) na movimentação e na geração das discordâncias. Durante a deformação plástica, o acúmulo de discordâncias na austenita próximo aos contornos de fase pode gerar uma concentração local de tensão nestas regiões. Esta tensão acumulada também pode ser uma fonte de geração de discordâncias na ferrita (FRÉCHARD et al., 2006). Adicionalmente, a transmissão de discordâncias através dos contornos de fase parece ocorrer da fase mais encruada para a fase menos encruada e também depende da relação de orientação entre as duas fases (TAISNE; DÉCAMPS; PRIESTER, 2006).

Assim como nos aços inoxidáveis austeníticos (AIA), como os das séries 300 e 200, os AIDs também estão sujeitos a outro fenômeno interessante na deformação plástica. Na austenita, além da formação de falhas de empilhamento e maclas de deformação, a transformação martensítica induzida por deformação pode ocorrer ($\gamma \rightarrow \alpha'$). Esta transformação está diretamente relacionada com a EDE e à metaestabilidade da austenita. No sistema Fe-Cr-Mn-N-C, por exemplo, a martensita induzida por deformação tem sido observada em aços com EDE menor que 15 mJ.m^{-2} enquanto que para valores maiores que 12 mJ.m^{-2} a maclação mecânica é predominante (KISKO et al., 2013). Ademais, tamanho de grão e o modo, taxa e temperatura de deformação influenciam diretamente na formação da martensita (KISKO et al., 2013; LO; SHEK; LAI, 2009).

Em aços inoxidáveis austeníticos dois tipos de martensita induzida por deformação podem ser formados: a martensita ε (HC) e a martensita α' (CCC) (NAGY et al., 2004; VENABLES, 1962). É comumente aceito que a martensita ε é uma fase intermediária à formação da martensita α' ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$). Neste caso, a intercessão da martensita ε atua como sítios de nucleação de α' . De fato, durante a deformação plástica, observa-se que ε é a primeira fase a ser formada. Além disso, sua quantidade aumenta com a deformação e a partir de certo ponto, decresce. A fração de martensita α' por outro lado aumenta continuamente com o aumento da deformação, sempre em maior quantidade do que ε (DE et al., 2004). Estudos mais recentes, porém, sugerem que a formação de α' também pode ocorrer de forma direta ($\gamma \rightarrow \alpha'$), sem a pré-formação de ε , sendo que os dois mecanismos de transformação martensítica ($\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ e $\gamma \rightarrow \alpha'$) também podem ocorrer concomitantemente ao longo da deformação plástica (LO; SHEK; LAI, 2009).

A literatura sobre a formação de martensita induzida por deformação em AIDs é mais escassa. Mesmo com uma baixa EDE da austenita (aproximadamente 10 mJ.m^{-2}), em AIDs convencionais (como o UNS S32205/S31803), a formação da martensita induzida por deformação ocorre de forma menos acentuada do que em AIA de EDE maior ou similar, conforme se observa na Figura 10 (BREDÁ et al., 2014; PRAMANIK; BERA; GHOSH, 2014; TAVARES et al., 2006). Este efeito pode ser relacionado à transferência de deformação para a ferrita ao longo da deformação plástica, o que ajuda a inibir a nucleação de α' . Em AIDs tipo *lean*, por outro lado, reporta-se um comportamento similar ao dos AIAs. Nestes aços, a redução da quantidade de níquel e outros elementos austenitizantes aumenta a metaestabilidade da austenita favorecendo a transformação martensítica (BASSANI et al., 2013; TAVARES; PARDAL, 2013). Interessante salientar que nos AIDs UNS S32205/31803, S32304 e S32101, apesar de todos possuírem baixa EDE, não foram encontrados evidências experimentais da formação da martensita ϵ . Neste caso a transformação parece ocorrer de forma direta ($\gamma \rightarrow \alpha'$) (BALDO; MÉSZÁROS, 2010; BREDÁ et al., 2014; PRAMANIK; BERA; GHOSH, 2014; TAVARES; PARDAL, 2013; TAVARES et al., 2006).

Figura 10 – Comparação da fração de austenita transformada em martensita induzida por deformação entre o AID UNS S31803 e o AIA AISI 304L.

Fonte: Adaptado de (TAVARES et al., 2006)

3.3. Recuperação e recristalização

Durante o recozimento de um metal deformado, as mudanças microestruturais levam a uma diminuição da energia armazenada na deformação plástica. A diminuição da energia é causada pelos mecanismos de rearranjo e aniquilação de defeitos cristalinos. Durante este processo, de acordo com o trabalho de Rios et al. (2005) as seguintes mudanças microestruturais e subestruturais ocorrem: 1) reação de defeitos de ponto; 2) aniquilação de discordâncias de sinais opostos e encolhimento de laços de discordâncias; 3) rearranjo de discordâncias para a formação de contornos de baixo ângulo, ou seja, configurações de menor energia; 4) formação de contornos de alto ângulo; 5) absorção de discordâncias e defeitos pontuais pela migração de contornos de alto ângulo; 6) redução na área total de contornos de grão. Todas estas modificações podem ser ainda classificadas em recuperação (1, 2, 3 e 4), recristalização (5) e crescimento de grão (6). Importante mencionar que como a distribuição de defeitos cristalinos é heterogênea após a deformação plástica, cada região do material pode passar pelas mudanças em tempos diferentes (RIOS et al., 2005).

De forma simplificada pode-se dizer que a diferença entre os processos de recuperação e recristalização é que na recristalização ocorre a migração de contornos de alto ângulo e na recuperação não. Deve-se salientar que como a energia potencial para ambos os fenômenos é a mesma, a recuperação consome parte da energia disponível para o processo de recristalização, que ocorre em temperaturas mais elevadas (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

O processo de recristalização pode ser dividido em dois estágios (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004; RIOS et al., 2005):

- 1) **Nucleação:** o surgimento dos primeiros grãos ocorre após certo tempo de incubação. Esses novos grãos são formados pela migração de contornos de alto ângulo pré-existent na microestrutura deformada, através do coalescimento de subgrãos e pela migração de contornos de baixo ângulo;
- 2) **Crescimento:** os novos grãos formados na etapa de nucleação crescem e substituem a matriz deformada;

Deve-se mencionar, também, que a etapa de nucleação ocorre de maneira heterogênea, predominantemente nas heterogeneidades de deformação, como bandas de transição e de cisalhamento e junto aos contornos de grão. Quando comparado a outras reações no estado sólido, uma pequena quantidade de núcleos por volume é formada, sendo que de cada milhão de embriões (células de discordâncias ou subgrãos) apenas um deles torna-se um núcleo. Na segunda etapa, a velocidade de crescimento diminui com o tempo de recristalização, devido a gradientes de deformação na microestrutura e à competição com a recuperação (RIOS et al., 2005).

3.3.1. Recuperação e recristalização nos aços inoxidáveis dúplex

Em materiais com fases dissimilares, os processos de recuperação e recristalização ocorrem de maneira distinta em cada fase devido às diferenças dos valores de energia elástica armazenada na forma de discordâncias.

Segundo Reick, Pohl e Padilha (1998), durante o recozimento do AID UNS S31803 laminado a frio, observou-se que a subestrutura de deformação da austenita permanece praticamente inalterada até o início da recristalização e na ferrita ocorre um processo acentuado de recuperação. A nucleação de novos grãos ocorre de maneira descontínua na austenita, enquanto que na ferrita os núcleos são formados pelo crescimento de subgrãos. Interessante mencionar que apesar do maior potencial termodinâmico para recristalização na austenita, uma cinética de recristalização mais rápida na ferrita foi observada, conforme mostra o digrama TTT (tempo – temperatura - transformação) presente na Figura 11. Adicionalmente, em temperaturas nas quais ocorrem outras transformações de fase, como a formação da fase sigma, por exemplo, ocorre o retardamento do início de recristalização (REICK; POHL; PADILHA, 1998).

Nos trabalhos de Keichel, Foct e Gottstein (2003b,1999) reporta-se também uma maior velocidade na recristalização da ferrita do que na austenita em amostras laminadas a frio e tratadas em banho de sal fundido em 1100°C. Na ferrita, um tempo de recozimento entre 3 e 10 s é suficiente desenvolver uma estrutura tipo “bambu”, consequência de um forte processo de recuperação. De maneira geral, reporta-se um processo acentuado de recuperação na ferrita anterior à recristalização enquanto que na austenita uma recristalização primária é observada (ZAID; BHATTACHARJEE, 2014).

A estrutura bandeada gerada na laminação a frio causa uma limitação no crescimento dos grãos recristalizados dentro de cada fase. De fato, mesmo depois da recristalização total de ambas as fases, a microestrutura resultante continua com esta morfologia bandeada (KEICHEL; FOCT; GOTTSTEIN, 2003b; WITKOWSKA; RYŚ, 2005; ZAID; BHATTACHARJEE, 2014). Entretanto, para tempos mais longos de recozimento, a microestrutura evolui para uma estrutura com morfologia mais globular devido à diminuição da energia associada às interfaces γ/α , via engrossamento de Ostwald (KEICHEL; FOCT; GOTTSTEIN, 2003b; WESSMAN et al., 2013).

Figura 11 – Digrama TTT de um aço inoxidável dúplex após recozimento de solubilização (curva ▲) e após 20% de redução por laminação a frio (todas outras curvas). RS = início de recristalização; TS = início da transformação eutetóide de ferrita em sigma e austenita.

Fonte: Extraído de (REICK; POHL; PADILHA, 1998).

3.4. Textura cristalográfica

A textura pode ser definida como a distribuição das orientações cristalográficas dos cristalitos dentro de um policristal. Durante a deformação plástica de um metal policristalino, os grãos que possuem uma orientação favorável à carga aplicada deformam-se homogeneamente pelo escorregamento de planos. Quando a orientação de alguns grãos é menos favorável ao carregamento, o reticulado cristalino pode sofrer sucessivas rotações. Este processo de mudança de orientação dos grãos causa a formação de uma textura de deformação, que por sua vez depende de alguns fatores como quantidade, taxa e temperatura de deformação e a orientação inicial dos grãos. Cada componente de textura é representada pelos índices de Miller com o plano (hkl) paralelo à superfície do metal laminado e a direção [uvw] paralela à direção de laminação (ENGLER; RANDLE, 2010; HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

A textura de deformação em ligas metálicas de estrutura cúbica de face centrada é determinada principalmente pela EDE. As principais componentes de textura encontradas em metais puros e ligas CFC após o processo de laminação são mostradas na Tabela 3, indicadas pelos ângulos de Euler. Essas componentes podem ser agrupadas na forma de fibras, conforme a representação da Figura 12 e a Tabela 4 com as respectivas direções e componentes das fibras. Em baixas deformações, nos metais puros de alta EDE, a textura pode ser descrita por fibras homogêneas (α e β) enquanto que em maiores deformações ocorre a degeneração dessas fibras intensificando componentes individuais de textura (Tabela 3). Em ligas metálicas que apresentam baixa EDE, as componentes da fibra α são mais proeminentes que em metais puros de alta EDE e é observada a presença de mais duas fibras: γ e τ (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

Em metais cúbicos de corpo centrado, a evolução da textura durante o processo de deformação difere bastante da dos metais CFC. As principais componentes de textura em metais CCC laminados são mostradas na Tabela 5. As componentes mais observadas são as fibras α e γ , que normalmente são representadas no espaço de Euler, na sessão de $\varphi_2 = 45^\circ$ da ODF (*Orientation Distribution Function*), mostrado em detalhes na representação da Figura 13 (a). As principais fibras dos metais CCC são representadas na Figura 13 (b) e as respectivas direções e componentes de cada fibra são mostradas na Tabela 6.

Tabela 3 – Principais componentes de textura encontrados em metais laminados de estrutura CFC. Adaptado de (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

Componente	{hkl}	$\langle uvw \rangle$	φ_1	Φ	φ_2
Cobre, C	112	111	90	35	45
S	123	634	59	37	63
Goss	011	100	0	45	90
Latão, B	011	211	35	45	90
Dillamore, D	4 4 11	11 11 8	90	27	45
Cubo	001	100	0	0	0

Tabela 4 – Direções e componentes das fibras presentes em metais de estrutura CFC. Adaptado de (ENGLER; RANDLE, 2010).

Fibra	Eixo da fibra	Ângulos de Euler ($\varphi_1, \Phi, \varphi_2$)
α	$\langle 011 \rangle // DN$	$0^\circ, 45^\circ, 0^\circ - 90^\circ, 45^\circ, 0^\circ$
γ	$\langle 111 \rangle // DN$	$60^\circ, 54.7^\circ, 45^\circ - 90^\circ, 54.7^\circ, 45^\circ$
τ	$\langle 011 \rangle // DT$	$90^\circ, 0^\circ, 45^\circ - 90^\circ, 90^\circ, 45^\circ$
β	-	$90^\circ, 35^\circ, 45^\circ - 35^\circ, 45^\circ, 90^\circ$

Figura 12 – Representação das fibras mais importantes em metais de estrutura CFC.

Fonte: Adaptado de (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

Tabela 5 – Principais componentes de textura encontrados em metais laminados de estrutura CCC. Adaptado de (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004).

{hkl}	<uvw>	φ_1	Φ	φ_2
001	110	45	0	0
211	011	51	66	63
111	011	60	55	45
111	112	90	55	45
11 11 8	4 4 11	90	63	45
110	110	0	90	45

Tabela 6 – Características das principais fibras de metais CCC. Adaptado de (SIQUEIRA, 2010).

Fibra	Eixo da fibra	Orientações na Fibra
α	<110>//DL	$\{001\}<110>$, $\{112\}<110>$, $\{111\}<110>$
γ	<111>//DN	$\{111\}<110>$, $\{111\}<112>$
η	<001>//DL	$\{001\}<100>$, $\{011\}<100>$, $\{001\}<110>$, $\{112\}<111>$
ε	<110>//DT	$\{011\}<011>$, $\{011\}<111>$, $\{4\ 4\ 11\}<11\ 11\ 8>$, $\{111\}<112>$, $\{011\}<100>$

Figura 13 – Representação das fibras encontradas de metais CCC: a) fibras α e γ na sessão de φ_2 constante em 45° ; b) representação no espaço de Euler reduzido com as principais fibras e orientações.

Fonte: Adaptado de (RAABE, 1993) (a) e (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004) (b).

Em metais com estrutura bifásica, como no caso dos AIDs, a evolução da textura durante a laminação é afetada pela compatibilização de carga entre as duas fases e principalmente pela presença dos contornos α/γ , que podem restringir a rotação dos cristalitos, diminuindo o efeito da deformação nas mudanças de textura. Diversos trabalhos mostram o enfraquecimento da textura com a laminação em aços inoxidáveis dúplex (KEICHEL; FOCT; GOTTSTEIN, 2003b; LIMA et al., 2002; RYŚ; RATUSZEK; WITKOWSKA, 2005; RYŚ; RATUSZEK, 2010). De modo geral, na ferrita são observadas as componentes das fibras γ ($\langle 111 \rangle // \text{DN}$), α ($\langle 110 \rangle // \text{DL}$) e a componente cubo girado $\{001\} \langle 110 \rangle$ enquanto que na austenita componentes como Latão $\{011\} \langle 211 \rangle$, Goss $\{011\} \langle 100 \rangle$ e cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$ são reportadas. Todas estas componentes de textura são observadas também em aços monofásicos ferríticos e austeníticos (JURA et al., 2002).

As limitações causadas pela morfologia bandeada na microestrutura dos AIDs também afetam a evolução da textura no processo de recristalização. O desenvolvimento de componentes de textura típicas de recristalização, como o fortalecimento da fibra γ na ferrita e da componente cubo na austenita, não ocorre de forma acentuada. Os novos grãos formados em ambas as fases durante o processo de recristalização mantêm a orientação prévia de deformação e uma fragmentação das fibras em componentes individuais é observada (KEICHEL; GOTTSTEIN; FOCT, 1999; ZAID; BHATTACHARJEE, 2014).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Para este estudo foi utilizado um aço inoxidável dúplex de grau UNS S32205 fornecido pela empresa Aperam. O aço de composição química nominal conforme Tabela 7, foi processado via laminação a quente e posterior recozimento em aproximadamente 1080°C. O gráfico de controle de processo fornecido pelo fabricante é mostrado na Figura 14. Esta foi a condição de partida do material em estudo.

Tabela 7 – Composição química nominal do AID grau UNSS32205.

Composição Química (% massa) – Especificação AID UNS S32205										
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Al	Cu
Máx. 0,03	Máx. 2,00	Máx. 1,00	Máx. 0,03	Máx. 0,015	22,0 a 23,0	4,50 a 6,50	3,00 a 3,50	0,14 a 0,20	-	-

Figura 14 – Controle de tratamento de térmico após processo de laminação a quente fornecido pela Aperam. As linhas vermelhas representam a faixa limite de temperatura de processo e os pontos azuis representam a temperatura do aço ao longo do comprimento.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2. Análise química

A análise química do material como-recebido foi realizada via fluorescência de raios X em um equipamento modelo Axios MAX, marca PANalytical, utilizando uma amostra cortada e lixada até lixa de grana 2400 e prensada em ácido bórico. A composição química das fases foi determinada via EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) em um equipamento modelo Swift ED3000 da marca Oxford Instruments acoplado a um microscópio eletrônico de varredura de bancada modelo TM3030 da marca Hitachi.

4.3. Laminação a frio

O aço UNS S32205 foi laminado a frio em múltiplos passes até cerca de 80% de redução da espessura. O aço possuía espessura inicial de aproximadamente 5 mm e após cada passe foi medida a espessura da chapa com um paquímetro. Para a laminação foi utilizado um laminador tipo *two-high/four-high* modelo 4-105 da Fenn instalado no DEMAR/EEL-USP.

4.4. Tratamento térmico

Amostras do AID UNS S32205 nas condições de 40% e 60% de redução foram recozidas isotermicamente em 1080°C por 1, 3, 5 e 7 min no intuito de estudar o processo de recristalização nas fases ferrita e austenita numa região onde o equilíbrio termodinâmico prevê 50% ferrita – 50% austenita. Amostras nas condições como-recebido e laminadas a frio até 23%, 43%, 64% e 79% também foram recozidas em 1080°C por 3 h para avaliar o efeito da recristalização em análises de difração de raios X e para analisar a evolução da microestrutura em tempos longos de recozimento. As amostras recozidas em tempos curtos foram recozidas ao ar e as amostras tratadas por 3 h foram encapsuladas em atmosfera de argônio. Todas as amostras foram resfriadas em um banho de água e gelo no intuito de evitar a formação de outras fases durante o resfriamento. Os tratamentos foram realizados em um forno tubular da marca Lindberg Blue localizado no DEMAR/EEL-USP.

4.5. Preparação metalográfica

Amostras na condição como-recebido, laminadas a frio e recozidas isotermicamente foram primeiramente cortadas com disco diamantado e preparadas metalograficamente para análise por microscopia ótica e eletrônica de varredura. As amostras foram embutidas a quente em resina fenólica, lixadas até lixa de grana 2400, polimento intermediário com suspensão de diamante de 3 μm DiaPro em um pano MD Dac e polidas com suspensão coloidal de sílica de 0,04 μm OP-U com um pano MD-Chem (todos produtos Struers). Após o polimento, as amostras foram lavadas em água corrente e secas com ar quente.

4.6. Microscopia ótica (MO)

Para realizar a caracterização microestrutural via microscopia ótica, amostras preparadas metalograficamente foram submetidas a diferentes ataques químicos e

eletrolíticos no intuito de analisar a variação da microestrutura em cada condição. Após testes prévios realizando alterações na composição química das soluções e no tempo de ataque, as condições satisfatórias de ataque foram obtidas, conforme mostra a Tabela 8. Os ataques eletrolíticos foram realizados utilizando-se uma fonte controladora de tensão da marca Instrutherm e um catodo de aço inoxidável. Para a geração de imagens utilizou-se um microscópio da marca Zeiss, modelo AxioVert. A quantificação de fases foi realizada de acordo com a norma ASTM E562-02.

Tabela 8 – Ataques eletrolíticos e químicos utilizados para caracterização microestrutural.

Ataques Eletrolíticos			
Solução	Tensão	Tempo	Objetivo
Hidróxido de Sódio (20% m/v) Hidróxido de Potássio (10% m/v)	3 V	45 - 60 s	Ataca preferencialmente a fase ferrita e sigma. A austenita não é atacada.
Ácido Nítrico (40% v/v)	1,5 V / 1,2 V	30 s / 60 s	Com 1,5 V revela os contornos de grão de ambas as fases e com 1,2 V ataca seletivamente a ferrita.
Ácido Oxálico (10% m/v)	3 V	10 s	Revela os contornos de fase e as maclas de recozimento / deformação.
Ataques Químicos			
Ataque	Solução	Tempo	Objetivo
Beraha (Utilizado somente para amostra fundida padrão de magnetização)	10 mL HCl + 50 mL H ₂ O + 0,5 g K ₂ S ₂ O ₅	10 s	Ataca a ferrita. A austenita não é afetada.
Groesbeck modificado (Realizado a 90°C)	30 g KMnO ₄ + 30 g NaOH + 100 mL H ₂ O	60 s	Ataca a ferrita. A austenita não é afetada.

4.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Amostras polidas do aço UNS S32205 como-recebido e laminadas a frio foram analisadas num microscópio eletrônico de varredura com filamento de tungstênio LEO modelo 1450VP operado em 20 kV instalado no DEMAR/EEL-USP. As amostras na recozidas por 1 min foram também analisadas em um microscópio eletrônico de varredura

de alta resolução equipado com *Field Emission Gun (FEG)* Zeiss Merlin operado em 20 kV instalado no *Karlsruher Institut für Technologie* (KIT, Alemanha). As imagens em ambos os microscópios foram geradas no modo de elétrons retroespalhados (ERE).

4.8. Medida de microdureza Vickers

Medidas de microdureza Vickers foram realizadas em todas as condições metalúrgicas. Em cada condição, foram realizadas 30 medidas de dureza com carga de 200 g durante 15 s. As medidas foram realizadas num microdurômetro Buhler modelo Micromet 2004. Medidas de microdureza Vickers adicionais em cada fase das amostras laminadas a frio foram realizadas em um microdurômetro Clemex modelo MMT utilizando uma carga de 5 g durante 12 s, num total de 20 medidas de dureza para cada fase em cada condição. Neste caso a identificação das fases para as medidas foi feita por meio de um ataque eletrolítico com uma solução aquosa de NaOH 20% m/v.

4.9. Magnetização

Amostras foram cortadas do centro da chapa, mantendo-se a maior dimensão paralela à direção de laminação e ao campo magnético aplicado. Para espessuras maiores que 1 mm, as amostras foram retiradas da metade da espessura (Figura 15). Para cada condição foram preparadas três amostras. Um padrão com cerca de 100% de ferrita foi produzido a partir da fusão num forno a arco para quantificação das fases por meio de medidas de magnetização de saturação. Curvas de magnetização foram obtidas para campo aplicado de até 20 kOe (25 °C). O número pontos coletados variou com o campo aplicado. No intervalo de 20 a 5 kOe o número total de pontos coletados foi de 15 pontos. De 5 a 0,5 kOe foram coletados 25 pontos. De 0,5 a -0,5 kOe (inversão no sentido do campo aplicado) o número total de pontos coletados foi de 25. Esta metodologia foi utilizada para mais bem definir as curvas para a determinação do campo coercivo. As medidas foram realizadas utilizando-se um magnetômetro de amostra vibrante (VSM – *Vibrating Sample Magnetometer*) instalado no Instituto de Física da USP (São Paulo-SP).

Figura 15 – Esquema de amostragem de amostras para magnetização.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.10. Dilatometria

Medidas de dilatometria foram realizadas para acompanhar as transformações de fases do AID UNS S32205. Foram usinadas amostras em forma de cilindros com 4 mm de diâmetro e 15 mm de comprimento do material como-recebido, mantendo o comprimento do cilindro paralelo à direção de laminação. As medidas foram realizadas em um dilatômetro da marca Linseis, modelo L75 Platinum instalado no DEMAR/EEL-USP. As taxas de aquecimento utilizadas foram 3 e 30°C/min. O resfriamento não foi controlado, porém foi de aproximadamente 10°C/min. A temperatura de patamar máxima foi de 1350°C com duração de 30 min. Os ensaios foram realizados em fluxo de argônio e a correção de dilatação do sistema foi realizada com um padrão de Al_2O_3 .

4.11. Difração de raios X

Amostras nas condições como-recebido e deformadas a frio foram cortadas com tamanho 20 x 20 mm², lixadas até metade da espessura e lixadas até lixa de grana 2400, polimento intermediário com suspensão de diamante de 3 µm e polimento com suspensão coloidal de sílica de 0,04 µm. Posteriormente as amostras foram submetidas a um polimento eletrolítico com uma solução HClO_4 (12,5 mL), água (35 mL) e etanol (187,5 mL) com uma tensão de 16 V por 60 s utilizando um catodo aço inoxidável. Este procedimento foi realizado tanto para as medidas de DRX quanto para as medidas de textura.

As análises de DRX convencional foram realizadas em um difratômetro da marca PANalytical, modelo Empyrean instalado no DEMAR/EEL-USP, utilizando radiação Cu-K α (40 kV, 30 mA) com filtro de níquel, no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$ com passo de 0,01° e tempo de contagem de 100 s. Os dados foram analisados utilizando-se o *software* PANalytical HighScore Plus©.

As análises de textura das amostras laminadas a frio foram realizadas no Instituto de Física de Rosário (Argentina) em um goniômetro de textura MPD Philips. Para a análise, utilizou-se uma radiação Cu-K α (40 kV, 20 mA) com filtro de níquel e monocromador. O processamento das figuras de pólo e as funções distribuição de orientação (ODF) foram realizadas utilizando-se o *software* popLA©.

4.12. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Medidas de EBSD foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução Zeiss Merlin operado a 20 kV acoplado a um sistema de EBSD equipado com uma câmera de alta velocidade EDAX Hikari instalado no *Karlsruher Institut für Technologie* (KIT, Alemanha). As amostras foram preparadas metalograficamente utilizando lixa de grana 1200, lixamento fino com suspensões de diamante de 9, 6, 3 e 1 μm , polimento com pó de alumina de 0,3 μm (Buehler) e polimento eletrolítico utilizando solução 20% H₂SO₄ + 80% CH₃OH a 12 V por 30 s utilizando um catodo de aço inoxidável.

As amostras foram analisadas utilizando um passo de 40 nm em regiões próximas ao centro da amostra na face DL-DN (DL: Direção de Laminação; DN: Direção Normal). Somente para amostras mais deformadas (63% e 79% de redução) foi utilizado um passo 30 nm. Os resultados obtidos foram analisados com o auxílio do programa computacional TSL versão 7.1 A limpeza dos mapeamentos foi efetuada utilizando os procedimentos *Confidence Index* (CI) *Standardization* e *Grain Dilation*. Foram considerados somente os pontos indexados com CI > 0,1.

4.13. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material como-recebido foram obtidas utilizando-se um microscópio Philips modelo CM 30 operado em 200 kV instalado no *Karlsruher Institut für Technologie* (KIT, Alemanha). Discos padrões de 3 mm de diâmetro foram preparados por lixamento até espessura de 0,1 mm seguido de polimento eletrolítico em um equipamento modelo TenuPol da marca Struers utilizando 12 V em uma solução de 20% H₂SO₄ + 80% CH₃OH. Posteriormente as amostras foram limpas com álcool etílico absoluto e metanol.

4.14. Simulação termodinâmica computacional

Para avaliar as fases presentes em equilíbrio termodinâmico no AID UNS S32205 e auxiliar na definição das temperaturas de recozimento isotérmico, na interpretação dos resultados da caracterização microestrutural e de dilatométrica utilizou-se o software ThermoCalc© para gerar diagramas de equilíbrio do aço em questão. Todos os cálculos termodinâmicos foram efetuados utilizando a base de dados TCFE7.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para facilitar o entendimento dos resultados obtidos neste trabalho de mestrado, esta seção foi dividida em três partes. Primeiramente são apresentados os resultados da caracterização do material na condição como-recebido. Em sequência, é apresentada a caracterização microestrutural de amostras laminadas a frio até 79% de redução. Por último, uma discussão é realizada sobre o início da recristalização em amostras laminadas a frio e recozidas isotermicamente em 1080°C.

5.1. Material como-recebido e considerações iniciais

O material na condição como-recebido foi extensivamente caracterizado. Os resultados mostrados nesta seção foram utilizados para o desenvolvimento das metodologias empregadas no estudo das amostras nas outras condições, principalmente o procedimento para preparação de amostras e metalografia.

A partir dos resultados da composição química geral do aço, informações importantes podem ser extraídas para entender sua microestrutura. Na Tabela 9 é mostrada a composição química da corrida referente às chapas fornecidas pelo fabricante e os resultados de fluorescência de raios X. Apesar dos resultados serem razoavelmente próximos, observou-se variações em alguns elementos, principalmente por se tratar de uma análise semi-quantitativa e pelo fato de ter sido utilizada a face paralela à direção de laminação e perpendicular à direção normal, que possui uma distribuição mais heterogênea das fases. Para cálculos futuros e para simulações termodinâmicas será considerada a análise química da corrida, por se tratar de uma análise na qual também foram quantificados os elementos intersticiais (C e N).

Tabela 9 – Composição química do AID UNS S32205 fornecido pelo fabricante e análise por fluorescência de raios X.

Composição Química (% massa)											
Análises	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Al	Cu
Especificado	Máx. 0,03	Máx. 2,00	Máx. 1,00	Máx. 0,03	Máx. 0,015	22,0 a 23,0	4,50 a 6,50	3,00 a 3,50	0,14 a 0,20	-	-
Aperam	0,0199	1,83	0,330	0,028	0,0002	22,6	5,37	3,03	0,148	0,0041	0,216
XRF	-	1,89	0,259	-	-	22,2	5,79	2,68	-	0,0090	0,248

O efeito da adição de elementos de liga na microestrutura de aços inoxidáveis foi avaliado com o desenvolvimento de algumas equações agrupando os elementos em alfa-gênicos e gama-gênicos, inicialmente para aplicações em soldagem. Estes efeitos foram separados em níquel equivalente (Ni_{eq}), estabilizante da austenita, e cromo equivalente (Cr_{eq}), estabilizante da ferrita (SCHAEFFLER, 1947, 1948, 1949), conforme Equações 1 e 2. Utilizando estas equações para o aço em estudo, os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} encontram-se em uma região bifásica, típica de aços dúplex, conforme o diagrama de Schaeffler, apresentado na Figura 16 (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006).

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb \quad (1)$$

$$Cr_{eq(2205)} = 26,1$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5\%Mn + 30(\%C + \%N) \quad (2)$$

$$Ni_{eq(2205)} = 11,3$$

Figura 16 – Diagrama de Schaeffler mostrando os tipos de aços inoxidáveis de acordo com a variação de níquel e cromo equivalente.

Fonte: Adaptado de (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006).

Por meio da composição química pode-se também estimar qual a resistência do aço em relação à corrosão por pites, relevante para aplicações em fluidos corrosivos, que é principalmente ligada ao teor de Cr, Mo e N, conforme a Equação 3 (PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006). Para fins de comparação, o PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) de um aço austenítico 304L é de aproximadamente 18. No caso do AID esse valor chega a 35, o que confirma boa resistência à corrosão por pites neste tipo de aço.

$$PRE = Cr + 3,3Mo + 16N \quad (3)$$

$$PRE_{(2205)} = 35$$

5.1.1. Microestrutura

Durante a etapa de caracterização microestrutural via microscopia ótica, diversos ataques químicos e eletrolíticos foram testados com objetivos variados. Para a correta caracterização da microestrutura, primeiramente foram levantados os ataques químicos e eletroquímicos mais utilizados na literatura. Após a coleta de dados, diversos testes variando a concentração de solução, tempo de ataque, tensão aplicada e distância entre a amostra e o catodo nos ataques eletrolíticos foram realizados. As melhores soluções e condições de ataque obtidas foram apresentadas na Tabela 8 da Seção 4.6.

Uma representação tridimensional da microestrutura obtida via microscopia ótica é mostrada na Figura 17. Neste caso utilizou-se um ataque eletrolítico com NaOH 20% m/v (3 V , 60 s), um ataque usual em AIDs para revelar as fases ferrita e sigma principalmente (ESCRIBA et al., 2010; MICHALSKA; SOZAŃSKA, 2006; VANDER; LUCAS; MANILOVA, 2004). Pode-se observar uma estrutura lamelar formada por ferrita e austenita. Nota-se também nesta representação que a face DL-DT (face superior) possui maior heterogeneidade quanto à distribuição espacial destas fases.

Para observar as maclas de recozimento e de deformação (nas amostras laminadas a frio) e os contornos de fase foi utilizado um ataque eletrolítico com ácido oxálico 10% m/v utilizando uma tensão de 3 V por 10 s (VANDER; LUCAS; MANILOVA, 2004). Um ataque que também apresentou resultados satisfatórios foi o ataque eletrolítico com uma solução de HNO₃ a 40% v/v. Neste caso utilizou-se 1,5 V por 30 s para revelar os contornos de grão seguido de 1,2 V por 1 min para revelar a ferrita (RAMIREZ; LIPPOLD; BRANDI, 2003). As micrografias de ambos os ataques são mostradas na Figura 18. Na Figura 18b, a ferrita é a fase cinza enquanto que a austenita é a branca. Deve-se salientar que como o ataque eletrolítico com HNO₃ apresentou melhor qualidade da imagem, revelou contornos de grão e preferencialmente a ferrita, este ataque foi utilizado posteriormente para as amostras deformadas a frio e tratadas isotermicamente.

Outros ataques foram realizados obtendo-se bons resultados. No ataque Groesbeck modificado (solução de KMnO₄ + NaOH +H₂O) realizado a 90 °C por 1 min foi possível revelar somente a fase ferrítica (VANDER; LUCAS; MANILOVA, 2004). Com um ataque eletrolítico duplo utilizando-se uma solução de ácido oxálico 10% m/v (2 V por 15 s) seguido de um ataque em uma solução de KOH 10% m/v (3 V por 60 s), foi possível obter boa distinção entre a austenita e ferrita, além de observar as maclas de recozimento na austenita (Figura 19).

Figura 17 – Microscopia ótica do AID UNS S32205 como recebido, ampliação de 500X. Ataque eletrolítico com NaOH 20% p/v. Ferrita: marrom-amarelo / Austenita: branco. DN é a direção normal e DL é a direção de laminação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18 – Micrografias do AID UNS S32205 como-recebido: a) ataque eletrolítico com ácido oxálico (3 V por 10 s); b) ataque eletrolítico com uma solução de HNO_3 40% (1,5 V por 30 s seguido de 1,2 V por 1 min).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 – Micrografias do aço AID UNS S32205 como-recebido: a) Ataque eletrolítico duplo com ácido oxálico (2 V por 15 s) seguido de KOH 10% m/v (3 V por 1 min); b) Ataque químico com a solução Groesbeck a 90°C por 1 min. Em ambos os ataques, a austenita é a fase branca.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio de metalografia quantitativa determinou-se a fração volumétrica da ferrita e austenita de uma amostra do material na condição como-recebido. A quantificação foi efetuada conforme a ASTM E562, utilizando 10 imagens para cada face (DL-DN, DT-DN e DL-DT) em ampliações de 500X. Os resultados são apresentados com um intervalo de confiança de 95%. Os dados são mostrados na Tabela 10, juntamente com os resultados de dureza também obtidos para cada face e o resultado da quantificação de ferrita via magnetização, conforme procedimento na Seção 4.9. Maiores detalhes sobre o ensaio de magnetização serão mostrados na seção 5.2.3. Nota-se um maior desvio na quantificação da face DL-DT (paralela à direção de laminação) devido a maior heterogeneidade da distribuição espacial das fases nesta face, como mostra a Figura 17. Interessante observar que apesar de a metalografia quantitativa ser utilizada para calcular a fração volumétrica de fases, o valor encontrado em cada face é na verdade uma fração em área das fases presentes das micrografias analisadas. Utilizando os valores das 3 faces obteve-se um único valor de fração de ferrita considerando o volume de um cubo, conforme a equação mostrada na Tabela 10. O valor encontrado (51%) possui boa concordância com o valor obtido pelo ensaio de magnetização (49%), que é uma medida que representa um volume da amostra analisada.

Tabela 10 – Resultados de metalografia quantitativa, dureza e magnetização do material na condição como-recebido.

Face	Fração α (%) Metalografia	Fração α (%) Magnetização	Microdureza (HV-0,2)
DL-DN	55 ± 4	49 ± 2	234 ± 16
DL-DT	46 ± 9		233 ± 15
DT-DN	53 ± 3		224 ± 12

$$* = (\% \alpha_{DL-DN} \times \% \alpha_{DL-DT} \times \% \alpha_{DT-DN})^{1/3}$$

O AID na condição como-recebido foi solubilizado após a laminação a quente, segundo informação do fabricante. Durante a deformação a quente, a maior parte da deformação é acomodada na ferrita para baixas reduções. Por se tratar de uma fase de alta EDE, a ferrita sofre recuperação dinâmica enquanto que a austenita, que possui baixa EDE, depois de certo grau de deformação, sofre de recristalização dinâmica, da mesma maneira que em ligas monofásicas. (FARNOUSH et al., 2010; JORGE; REIS; BALANCIN, 2011).

No intuito de verificar qual o estado do material na condição como-recebido do ponto de vista dos mecanismos de restauração, realizou-se uma análise via microscopia eletrônica de varredura utilizando contraste de elétrons retroespalhados (ERE). Com a utilização de ERE, é possível obter uma variação do contraste dependendo da composição química da fase e da orientação dos grãos. O aço estudado é bifásico e possui certa partição dos elementos constituintes em ambas as fases. Porém, o Cr e o Fe, elementos majoritários em ambas as fases, possuem número atômico similar e em amostras recristalizadas não é possível diferenciar as fases. O efeito da orientação dos grãos é mais acentuado para a diferença de sinal de ERE. Utilizando alguns ajustes no contraste, é possível observar uma microestrutura aparentemente recristalizada e/ou recuperada, de acordo com as imagens de todas as faces apresentadas na Figura 20.

Figura 20 – Microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados de amostras das três faces do material na condição como-recebido.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.2. Partição de soluto

Por meio de cálculos termodinâmicos utilizando o *software* ThermoCalc®, foi possível verificar qual é a quantidade de cada elemento químico na ferrita e austenita. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 21. Além disso, obteve-se a relação de partição entre os principais elementos gamagênicos (Mn e Ni) e alfa-gênicos (Cr e Mo), como mostra a Figura 22. O valor da partição é apresentado como a fração de cada elemento na ferrita em relação à fração presente na austenita (K). Os valores acima de 1 mostram os elementos estabilizadores da ferrita e menores que 1 estabilizadores da austenita.

Figura 21 – Cálculo termodinâmico da variação de elementos de liga nas fases ferrita e austenita.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22 – Cálculo da variação da relação de partição dos elementos Cr, Mo, Ni e Mn nas fases ferrita e austenita.

$$K = \frac{\%p(X)_{em \alpha}}{\%p(X)_{em \gamma}}, \text{ sendo que } X = \text{Ni, Mn, Cr ou Mo}$$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para corroborar os resultados obtidos por cálculos termodinâmicos realizou-se uma análise via EDS. Na Figura 23 são mostrados os locais onde as análises foram realizadas e os resultados são apresentados nas respectivas tabelas após as micrografias. Deve-se ressaltar que os resultados obtidos via EDS são análises de caráter semi-quantitativo.

Na Figura 24 são mostrados os valores calculados dos elementos Cr, Mo, Mn e Ni em cada fase (linhas) e os valores experimentais obtidos pela análise via EDS (pontos). Os valores experimentais estão posicionados na temperatura de 1080°C, temperatura na qual o aço foi solubilizado após a laminação a quente. Nota-se que existe boa correlação entre os dados calculados e experimentais, porém alguns aspectos como o tempo de solubilização, início de formação de cada fase e erros associada às análises experimentais e calculada podem contribuir para a diferença dos resultados.

Figura 23 – Resultados da análise de composição química via EDS das fases austenita e ferrita.

Austenita					Ferrita				
Elemento	1	2	3	Média	Elemento	1	2	3	Média
Cr	21,9	22,4	21,7	22,00	Cr	24,5	24,0	24,1	24,20
Mo	2,78	2,71	2,88	2,79	Mo	3,98	4,01	3,77	3,92
Mn	2,02	1,98	2,01	2,00	Mn	1,89	1,89	1,84	1,87
Ni	6,57	6,43	6,57	6,52	Ni	4,49	4,32	4,73	4,51

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 24 – Comparação dos resultados da composição química das fases ferrita e austenita calculado (linhas) e experimental (pontos).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com a determinação da composição química da austenita pode-se utilizar algumas equações empíricas para se determinar qual a sua EDE (LO; SHEK; LAI, 2009). Os valores calculados para o AID UNS S32205 são mostrados na Seção 5.2.

5.1.3. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

O AID UNS S32205 na condição como-recebido foi analisado utilizando a técnica de EBSD para verificar como estão distribuídas as fases austenita e ferrita, analisar a micro e mesotexturas e a fração recristalizada de cada fase. Todas estas informações auxiliaram na interpretação dos resultados obtidos das amostras laminadas a frio e recozidas. Para esta condição, foram realizados dois mapeamentos de 50 x 50 μm^2 , que foram posteriormente “colados”. O mapeamento de fases sobreposto com o mapeamento de qualidade de imagem é mostrado na Figura 25. Assim como os resultados de microscopia ótica, observa-se uma microestrutura de lamelas alternadas de ferrita e austenita (vermelho e verde respectivamente) em uma distribuição aparentemente heterogênea em relação à morfologia das lamelas. A fração de ferrita encontrada na análise de EBSD (54,8%) está de acordo com o resultado de quantificação obtido via metalografia quantitativa (55%) para a mesma face analisada.

Figura 25 – Mapa de fases sobreposto com mapa de qualidade de imagem (linhas cinzas) obtido pela análise de EBSD do material como-recebido. A ferrita é representada em vermelho e a austenita em verde.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.3.1. Microtextura e relação de orientação

Na Figura 26 são mostrados os mapeamentos de figura de pólo inversa da austenita e ferrita separadamente. As cores neste mapeamento correspondem a uma determinada direção paralela à direção normal da amostra (DN), conforme a legenda de cores. Neste caso observa-se uma distribuição de cores mais estreita na ferrita, o que confere a esta fase uma textura mais pronunciada. De fato, através da análise da ODF (*Orientation Distribution Function* – Função distribuição de orientações) mostrada na Figura 27, observa-se que ambas as fases apresentam uma forte textura, principalmente a ferrita. Na austenita, as componentes Cubo $\{001\}\langle 100 \rangle$, Latão $\{011\}\langle 211 \rangle$ (mais intensa) e S $\{123\}\langle 634 \rangle$ estão presentes. Na ferrita são observadas com maior intensidade as fibras α $\langle 011 \rangle // \text{DL}$ (mais intensa), a fibra γ $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ e em menor intensidade a componente cubo girado $\{001\}\langle 110 \rangle$. Deve-se ressaltar que as componentes $\{011\}\langle 211 \rangle$ e $\{001\}\langle 110 \rangle$ presentes na austenita e ferrita respectivamente, são típicas de uma textura de deformação, apesar do material analisado ter sido laminado a quente e recozido após a laminação (LIMA et al., 2002).

Figura 26 – Figuras de pólo inversa isoladas da austenita e ferrita do material como-recebido. Em preto são representados os contornos de alto ângulo e em branco os contornos de baixo ângulo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 27 – Função distribuição de orientações (ODF) da austenita (a) e ferrita (b) obtida via EBSD da amostra na condição como-recebida.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizando informações relacionadas à orientação dos grãos, além de se analisar a presença ou não de textura, pode-se também verificar se existe alguma relação de orientação entre as fases. Na fabricação de aços inoxidáveis dúplex, a solidificação resulta numa microestrutura ferrítica com precipitados de austenita. Durante a laminação a quente, ocorre um aumento na fração de austenita e a formação uma microestrutura lamelar devido à deformação plástica associada à influência da energia de superfície entre as duas fases. A austenita nucleada pode ter uma relação de orientação específica com a matriz ferrítica. Grãos formados por uma transformação $\alpha - \gamma$ apresentam normalmente uma relação de orientação do tipo Bain, Nishiyama-Wassermann (N-W) ou Kurdjumov-Sachs (K-S), cujas características são mostras na Tabela 11 (HERRERA; PONGE; RAABE, 2008; VERBEKEN; BARBÉ; RAABE, 2009). Em aços inoxidáveis dúplex é reportada a existência da relação K-S e N-W entre a ferrita e austenita (HERRERA; PONGE; RAABE, 2008; JORGE; REIS; BALANCIN, 2011; MONLEVADE; FALLEIROS, 2006).

Para verificar a existência da relação de orientação entre a austenita e ferrita no aço em estudo foi realizada uma comparação entre as figuras de pólo $(111)_\gamma - (110)_\alpha$ e $(110)_\gamma - (111)_\alpha$ para a relação do tipo K-S e $(111)_\gamma - (110)_\alpha$ e $(112)_\gamma - (110)_\alpha$ para a relação do tipo N-W (JORGE; REIS; BALANCIN, 2011; MONLEVADE; FALLEIROS, 2006). Na Figura 28 são mostradas as figuras de pólo necessárias de ambas as fases geradas a partir do mapeamento de EBSD mostrado na Figura 25. Neste caso nota-se que os planos $(111)_\gamma - (110)_\alpha$ possuem regiões coincidentes (flechas pretas), indicando relações do tipo K-S ou N-W. Ao se comparar os planos $(110)_\gamma - (111)_\alpha$ e $(112)_\gamma - (110)_\alpha$ notam-se regiões coincidentes, porém com maior espalhamento e maior coincidência nos planos $(110)_\gamma - (111)_\alpha$. De fato, ao se observar a distribuição da desorientação entre as fases (Figura 29), observa-se que o valor médio ($39,7^\circ$) está mais próximo da desorientação encontrada para a relação de orientação do tipo K-S. Este espalhamento da relação de orientação pode ser explicado pelo fato do material apresentar uma forte textura de laminação (ver Figura 27). Conforme observado no trabalho de Jorge, Reis e Balancin (2011), a austenita precipitada em uma matriz ferrítica apresenta uma relação de orientação do tipo K-S, porém, quando o material é deformado, é observado um grande espalhamento da relação de orientação entre as fases, ou seja, ocorre um enfraquecimento da relação K-S.

Além disso, deve-se salientar que existe uma imprecisão intrínseca nas medidas de EBSD, o que limita uma análise mais conclusiva sobre qual é a efetiva relação de orientação entre as fases.

Tabela 11 – Relações de orientação entre austenita e ferrita. Adaptado de (HERRERA; PONGE; RAABE, 2008).

Nome	Relação de Orientação	Número de variantes	Eixo/Ângulo de desorientação
Bain (B)	$\{100\}_{\gamma} // \{100\}_{\alpha}$ $\langle 100 \rangle_{\gamma} // \langle 110 \rangle_{\alpha}$	3	$\langle 100 \rangle / 45^{\circ}$
Kurdjumov-Sachs (KS)	$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$ $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$	24	$\langle 2\ 2\ 11 \rangle / 42,8^{\circ}$
Nishiyama-Wasserman (NW)	$\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$ $\langle 112 \rangle_{\gamma} // \langle 110 \rangle_{\alpha}$	12	$\langle 2\ 5\ 4 \rangle / 45,9^{\circ}$

Figura 28 – Figuras de pólo da austenita (esquerda) e ferrita (direita) do aço na condição como-recebido. As flechas indicam posições coincidentes.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 29 – Relação de desorientação entre a ferrita e austenita do aço na condição como-recebido.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.3.2. Determinação da fração recristalizada

Na Figura 30 é mostrado um mapa com a distribuição dos tipos de contornos de ambas as fases. Apesar do histórico de processamento do material, observa-se uma grande quantidade de contornos de baixo ângulo (linhas em azul) em relação aos contornos de alto ângulo (linhas em preto). Na austenita foi possível observar também a presença de maclas de recozimento (linhas em verde) dentro de alguns grãos. Esta grande quantidade de contornos de baixo ângulo (entre 2 e 15°) indica que o material não se encontra 100% recristalizado, o que corrobora com fato de terem sido observadas componentes de textura típicas de deformação na austenita e ferrita.

Figura 30 – Mapa da distribuição de contornos obtido pela análise de EBSD do material como-recebido. Neste mapa são mostrados os contornos de baixo (azul) e alto ângulo (preto) de ambas as fases e os contornos de macla (verde) da austenita.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em grãos não recristalizados (deformados ou recuperados), espera-se um espalhamento da orientação cristalográfica devido à diferença de sistemas de escorregamento ativos dentro do mesmo grão (HANSEN, 1985). Para avaliar o espalhamento de orientação dentro de cada grão da ferrita e da austenita do material na condição como-recebido, utilizou-se o parâmetro GOS (*Grain Orientation Spread* - Espalhamento da orientação dentro do grão), calculado via *software* TSL a partir do mapeamento mostrado na Figura 25.

O cálculo de GOS é realizado determinando-se o desvio médio entre a orientação de cada pixel individual e a orientação média do grão analisado (VERBEKEN; BARBÉ; RAABE, 2009). Este parâmetro é utilizado para fazer a distinção entre grãos recristalizados e deformados em ligas de alumínio, níquel e aço, sendo que maiores valores de GOS são encontrados em grãos deformados. Os grãos são considerados recristalizados quando possuem GOS abaixo de valores entre 1° e 3° dependendo do material (ALVI et al., 2004; BRACKE et al., 2009; LEE; HUH; ENGLER, 2012; MITSCHKE; POELT; SOMMITSCH, 2007; POLKOWSKI; JÓŻWIK; BOJAR, 2014).

Na Figura 31 são mostrados mapas de GOS da austenita e da ferrita separadamente. Em tons de vermelho são representados grãos com $\text{GOS} > 1^\circ$ e em tons de azul os grãos com $\text{GOS} < 1^\circ$. Neste caso utilizou-se o valor de 1° para separar os grãos recristalizados de grãos deformados ou recuperados. Este valor de GOS foi definido devido ao que é reportado na literatura e através de uma verificação da quantidade de contornos de baixo ângulo nos grãos considerados recristalizados. Este efeito de desorientação dentro dos grãos é representado na Figura 32. Nesta figura é mostrada a diferença de orientação ponto a ponto (diferença entre um pixel e o pixel vizinho) e ponto à origem (diferença entre um pixel e o pixel de origem) de dois grãos austeníticos com valor de GOS menor e maior que 1° respectivamente. Observa-se claramente que no caso do grão com um GOS de $3,4^\circ$, ocorre uma diferença considerável entre os gráficos ponto a ponto (verde) e ponto à origem (vermelho). Um aumento progressivo da desorientação ao longo da linha traçada dentro do grão é observado. Entretanto, este efeito não é observado no grão com um GOS de $0,26^\circ$ (considerado recristalizado).

Figura 31 – Mapas de GOS da austenita e ferrita obtidos via EBSD da amostra na condição como-recebido. Nos mapeamentos são mostradas as frações de grãos com espalhamento de orientação abaixo de 1° (azul) e acima de 1° (vermelho).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 32 – Variação de desorientação entre pontos ao longo de uma reta no interior de um grão austenítico com baixo (a) e alto (b) valor de GOS. As linhas vermelhas representam a desorientação ponto a ponto, as linhas verdes a desorientação do ponto à origem e as linhas azuis os valores de GOS de cada grão analisado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analizando também a distribuição de GOS de ambas as fases (Figura 33) nota-se que no caso da austenita é possível verificar um aumento abrupto na fração em área de grãos com $GOS < 1^\circ$ (53,5 %) e uma distribuição aleatória da fração de grãos com valores de $GOS > 1^\circ$. No caso da ferrita, apesar dos valores de GOS estarem concentrados em torno de 3 a 4° , poucos grãos com GOS abaixo de 1° são encontrados, somente 6,6%.

Por meio da análise utilizando o mapeamento de KAM (*Kernel Average Misorientation* - Desorientação média de kernel) pode-se também avaliar a energia elástica armazenada em cada fase, associada à densidade de discordâncias. Este parâmetro é uma boa ferramenta para se analisar o grau de deformação e recristalização de uma determinada fase (WRONSKI et al., 2012). O cálculo do KAM é baseado na média de desorientação de cada pixel em relação aos seus vizinhos (BADJI; CHAUVEAU; BACROIX, 2013). Neste trabalho foi considerado um número de 6 vizinhos com uma desorientação máxima de 5° . Uma comparação do mapeamento de KAM com GOS da austenita e ferrita é mostrado nas Figuras 34 e 35 respectivamente. Na austenita nota-se claramente que as áreas com $GOS < 1^\circ$ (grãos recristalizados) possuem baixos valores de KAM enquanto grãos com $GOS > 1^\circ$ possuem maiores valores de KAM. Já no caso da ferrita este efeito não é observado. Nota-se que apesar da maioria dos grãos ferríticos apresentarem um valor de $GOS > 1^\circ$, o valor de KAM é baixo para quase todos os grãos.

Figura 33 – Distribuição de GOS da austenita e ferrita do aço na condição como-recebido.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34 – Comparação entre os mapas de GOS e KAM da austenita na condição como-recebido.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 35 – Comparação entre os mapas de GOS e KAM da ferrita na condição como-recebido.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tendo em vista que a maior parte dos grãos ferríticos possui valores de GOS entre 3-4° e possuem uma baixa energia armazenada pressupõe-se que a ferrita encontra-se em um estado recuperado. Considerando que o material passou por um processo de laminação a quente, na qual a ferrita passa por um processo de recuperação dinâmica, espera-se de fato que a microestrutura resultante mesmo após o tratamento de solubilização seja composta por grãos recuperados e recristalizados. No caso da austenita ocorre um processo de recristalização dinâmica durante a laminação a quente e espera-se que a microestrutura resultante seja composta de grãos recristalizados e deformados ou em início de recuperação.

Conforme os resultados apresentados acima, tanto a ferrita quanto a austenita apresentam uma microestrutura que ainda possui histórico do processo de laminação termomecânica. O tratamento de solubilização após a laminação a quente demonstrou-se ineficaz para atingir uma microestrutura 100% recristalizada.

De fato, essa observação pode ser mais bem visualizada em micrografias obtidas via microscopia eletrônica de transmissão, conforme mostrado na Figura 36. Nestas micrografias nota-se claramente uma microestrutura parcialmente recristalizada com uma grande quantidade de discordâncias presente em ambas as fases e também em suas respectivas interfaces (Figura 36b). Na austenita foi possível observar algumas regiões recristalizadas caracterizadas pela presença de maclas de recozimento (Figura 36c).

Figura 36 – Micrografias obtidas via MET do material na condição como-recebido: a) Microestrutura típica de deformação com a presença de discordâncias em ambas as fase; b) Detalhe do acúmulo de discordâncias na interface entre a ferrita e austenita; c) Macla de recozimento na austenita em uma região livre de deformação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.1.4. Dilatometria e equilíbrio termodinâmico

Dilatometria é comumente utilizada em aços martensíticos/ferríticos para se obter as temperaturas de transformação A_{c1} , A_{c3} , M_s e M_f . No caso de aços de estrutura bifásica, como no caso do AIDs, muitas transformações ocorrem com o aumento da temperatura (PADILHA; AGUIAR; PLAUT, 2012). Isto pode ser bem visualizado no cálculo termodinâmico de equilíbrio de fases do aço em estudo (Figura 37). Para o cálculo foram consideradas as fases comumente encontradas em aços inoxidáveis duplex, além da variação da fração volumétrica de cada fase com a temperatura (LO; SHEK; LAI, 2009; PADILHA; PLAUT; RIOS, 2006).

A fase de maior interesse, devido ao seu efeito nocivo, é a fase sigma (σ). Diversos trabalhos reportam a formação da fase σ em AIDs, principalmente nos aços de grau UNS S32205 e UNS S31803 (ELMER; PALMER; SPECHT, 2007a, 2007b; MAGNABOSCO, 2009; TAVARES; PARDAL, 2010; WITKOWSKA et al., 2013). A formação desta fase pode ocorrer como produto da decomposição eutetóide da ferrita (α), formando também austenita (γ) secundária (ESCRIBA et al., 2010), ou pela precipitação a partir da ferrita e austenita, dependendo da composição química do aço, conforme pode ser observado no digrama pseudobinário mostrado na Figura 38. No cálculo deste diagrama considerou-se o balanço em relação aos elementos Cr e Ni, enquanto que os demais elementos foram fixados. Com o aumento do teor de Cr no sistema, ocorre o aumento do campo contendo as fases σ e Cr_2N , enquanto que o aumento de Ni diminui a estabilidade da ferrita favorecendo a formação de σ a partir da austenita. A fase Chi (χ) também é reportada em diversos trabalhos, entretanto, após longos tempos de serviço em temperaturas entre 500° e 900°C transforma-se em σ (ESCRIBA et al., 2009, 2010). Como esta é uma fase metaestável do ponto de vista termodinâmico, não é possível observá-la nos cálculos realizados.

Em relação ao AID em estudo, foi possível determinar algumas temperaturas importantes (Figura 37). Em 570 °C a quantidade de ferrita começa a se tornar menor que 50%, que é o estado inicial. Em 420 °C ocorre o início de formação de σ e em 605°C as quantidades de sigma, ferrita e austenita são as mesmas. A partir de 652 °C, a ferrita se instabiliza, transformando-se em σ e austenita via reação eutetóide. Em 890°C a ferrita volta a ser estável e em 961°C ocorre a solubilização da fase σ . As frações volumétricas da ferrita e da austenita voltam a se igualar em 1080°C. A partir de 1080°C observa-se um aumento da ferrita até quase 100% em 1368°C.

Figura 37 – Cálculo termodinâmico das fases em equilíbrio em relação à temperatura para o AID UNS S32205.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 38 – Corte vertical do diagrama de fases calculado. A linha vermelha representa a composição química do AID UNS32205.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As transformações envolvidas em altas temperaturas em AIDs são complexas para serem bem descritas pelo ensaio de dilatométrica. Porém, pode-se verificar que existe uma variação considerável no volume específico de cada fase majoritária presente neste aço, conforme pode ser observado no cálculo termodinâmico mostrado na Figura 39.

Amostras do aço na condição como recebido foram usinadas e ensaiadas nas taxas de 3°C/min e 30°C/min até 1350°C. Na Figura 40 é mostrado o gráfico de variação de comprimento em relação à temperatura para ambas as taxas. Como não houve controle no resfriamento, considerou-se somente a região de aquecimento para as análises subsequentes. Na taxa mais lenta, 3 °C/min, a amostra permanece numa região na qual ocorre a formação de σ (de 420°C até 960°C) por aproximadamente 3 h enquanto que na taxa mais rápida o tempo de permanência nesta região é de aproximadamente 18 min. No trabalho de Magnabosco (2009), reportou-se a cinética de precipitação da fase σ de 700°C a 900°C num aço similar. No período de 1 h, quantificou-se cerca de 10% de σ em 700 °C e 35% em 850 °C. Apesar de se tornar instável a partir de 960 °C, a dissolução da fase σ ocorre rapidamente a partir de 1000 °C (ELMER; PALMER; SPECHT, 2007a). Torna-se razoável pressupor, portanto, que haveria grande diferença na formação de σ e austenita secundária em ambas as taxas de aquecimento.

No inserto da Figura 40 é mostrada a derivada da variação de comprimento linear em relação à temperatura. A derivada representa de forma mais clara os pontos de inflexão existentes durante o aquecimento. Pode-se observar grande variação entre as duas taxas a partir de aproximadamente 600°C, provavelmente devido às transformações de fase que ocorrem nesta região.

Calculou-se um coeficiente de dilatação térmica linear de aproximadamente 14,6 $\mu\text{m}/^\circ\text{C.m}$ até 400°C. O aço UNS S32205 foi fornecido com frações iguais de ferrita e austenita. Pelas especificações técnicas deste aço fornecidas por alguns fabricantes, este aço possui coeficiente de dilatação térmica linear de 14,5 $\mu\text{m}/^\circ\text{C.m}$ até 400°C. Pode-se, portanto, verificar que por meio do ensaio de dilatométrica foi possível estimar a fração volumétrica de cada fase como 50%, corroborando os resultados mostrados anteriormente.

Figura 39 – Cálculo da variação do volume por grama de cada fase com a temperatura.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 40 – Curvas de aquecimento do ensaio de dilatometria. No *inset* observa-se a derivada da variação de comprimento em relação à temperatura na região de maior variação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Levando-se em conta a variação de volume que pode ser causada pela formação das fases ferrita e austenita (Figura 39) e o diagrama de fases em equilíbrio termodinâmico (Figura 37), algumas informações interessantes da amostra ensaiada na menor taxa de aquecimento podem ser obtidas.

Na Figura 41 é mostrada a curva dilatométrica e sua respectiva derivada. Nota-se que a taxa de dilatação linear em relação à temperatura começar a mudar somente em $\approx 643^{\circ}\text{C}$, podendo estar relacionada com a diminuição da estabilidade da ferrita e a formação de sigma e austenita secundária, que ocorre em 652°C (Figura 37). Em 890°C a ferrita volta a se tornar estável, corroborando com outro ponto de inflexão no ensaio de dilatometria em aproximadamente 870°C . Por volta de 975°C outro ponto de inflexão considerável é observado, provavelmente devido ao início da dissolução de σ e da diminuição da quantidade de austenita em equilíbrio. Observa-se, também, que a partir de 1076°C , que a taxa de expansão térmica varia menos, temperatura esta na qual a ferrita passa a se tornar majoritária e onde ocorre somente a transformação de austenita em ferrita.

Figura 41 – Curva dilatométrica no aquecimento ($3^{\circ}\text{C}/\text{min}$) do AID na condição como-recebido. A derivada é mostrada em azul.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2. Amostras laminadas a frio

Amostras laminadas a frio até aproximadamente 80% de redução na espessura foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de microdureza, microscopias ótica e eletrônica de varredura, magnetização, difração de raios X e difração de elétrons retroespalhados. As reduções e as respectivas deformações reais são mostradas na Tabela 12.

Tabela 12 – Reduções realizadas nas amostras deformadas a frio.

Espessura (mm)	Redução (%)	Deformação Real - $\ln(e_f/e_i)$
5,3	0	0
4,1	23	0,26
3,0	43	0,56
1,9	64	1,02
1,1	79	1,56

A evolução microestrutural de materiais bifásicos difere daquela encontrada nos respectivos materiais similares monofásicos. Durante a deformação a frio as fases austenita e ferrita do aço comportam-se como um compósito. A EDE da austenita pode ser estimada através de sua composição química, segundo algumas equações desenvolvidas para aços austeníticos (BROFMAN; ANSELL, 1978; RHODES; THOMPSON, 1977; SCHRAMM; REED, 1975). O cálculo da EDE para a austenita do AID utilizando as Equações (4), (5) e (6) é mostrado na Tabela 13. O valor obtido pela equação de Brofman é o valor mais próximo da EDE encontrada experimentalmente para a austenita via microscopia eletrônica de transmissão (10 mJm⁻²) e via difração de raios X (11 mJm⁻²) de um aço de composição química similar (BREDA et al., 2014; REICK; POHL; PADILHA, 1996).

$$\text{Schramm, 1975: EDE (mJ/m}^2\text{)} = -53 + 6,2\% \text{Ni} + 0,7\% \text{Cr} + 3,2\% \text{Mn} + 9,3\% \text{Mo} \quad (4)$$

$$\text{Rhodes, 1977: EDE (mJ/m}^2\text{)} = 1,2 + 1,4\% \text{Ni} + 0,6\% \text{Cr} + 7,7\% \text{Mn} - 44,7\% \text{Si} \quad (5)$$

$$\text{Brofman, 1979: EDE (mJ/m}^2\text{)} = 16,7 + 2,1\% \text{Ni} + 0,9\% \text{Cr} + 26\% \text{C} \quad (6)$$

É importante ressaltar que a ferrita, por se tratar de uma fase de alta EDE (>100 mJm⁻²), tende a formar estruturas de discordâncias celulares durante a deformação plástica. Espera-se, portanto, um menor aumento da densidade de discordâncias nesta fase.

Tabela 13 – Cálculo de EDE utilizando a composição química da austenita conforme Rhodes, Schramn e Brofman.*-valores obtidos a partir de cálculos termodinâmicos.

Composição – Austenita (% m)							EDE (mJ/m ²)
Cálculo	Cr	Mo	Mn	Ni	Si *	C*	
Rhodes							24,2
Brofman	22,00	2,79	2,00	6,52	0,33	0,02	11,1
Schramn							35,2

5.2.1. Microdureza Vickers

Os resultados das medidas de microdureza Vickers realizadas na face DL-DN das amostras laminadas a frio são mostrados na Figura 42. Tendo em vista que as lamelas de ferrita e austenita são bem finas nesta face analisada, principalmente ao longo da laminação a frio, as medidas realizadas com 200 gf compreendem ambas as fases. Observa-se um maior aumento na dureza no início da laminação a frio.

No intuito de se obter as curvas de encruamento de cada fase individualmente, medidas de dureza com 5gf foram realizadas na face DL-DT, na qual as fases apresentam uma morfologia mais grosseira. As medidas mostraram-se suficientemente pequenas para avaliar o comportamento de cada fase, conforme mostrado na Figura 43. Deve-se salientar que mesmo podendo existir a influência de uma fase na outra, devido à pequena espessura de lamela, determinou-se por meios geométricos uma profundidade de $\approx 1 \mu\text{m}$ na amostra laminada 64%. Conforme será discutido na próxima seção, esta profundidade está próxima da espessura de lamela média de ferrita e austenita da amostra laminada até 64%.

Na Figura 44 são mostrados os valores médios de microdureza Vickers obtidos em função da deformação real. Nota-se que em todas as condições o valor médio de dureza da ferrita é menor que da austenita. Ambas as fases apresentam um comportamento similar durante a laminação a frio sendo que o maior encruamento é observado na austenita. Este mesmo comportamento também foi observado em outros trabalhos sobre a deformação plástica em um aço inoxidável duplex com composição química similar (BREDÁ et al., 2014; PRAMANIK; BERA; GHOSH, 2014; REICK; POHL; PADILHA, 1996). Apesar do desvio elevado encontrado nestas medidas, com o auxílio dos gráficos de probabilidade mostrados na Figura 45 é possível observar que nas amostras laminadas, mais de 70% dos valores de dureza da ferrita estão abaixo dos valores obtidos para a austenita. Esta fração foi considerada utilizando um intervalo de confiança de 95%.

Figura 42 – Curva de encruamento global durante laminação a frio do aço UNS S32205.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 43 – Micrografia da amostra laminada 79% utilizadas para as medidas de dureza das fases austenita (branco) e ferrita (marrom ou azul). Ataque eletrolítico com NaOH 20%.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 44 – Curvas de encruamento das fases ferrita e austenita

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 45 – Gráfico de probabilidade da dureza de cada fase das amostras laminadas a frio e como-recebido. Os limites das distribuições normais são mostrados com um intervalo de confiança de 95%.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2. Microestrutura

Para observar a estrutura de deformação, as amostras deformadas a frio foram analisadas via microscopias ótica e eletrônica de varredura. Na Figura 46 é possível observar a formação de maclas de deformação na austenita e uma estrutura lamelar cada vez mais fina orientada paralelamente à DL nas amostras laminadas até 23% e 43%. Estas micrografias foram obtidas por meio de um ataque eletrolítico com uma solução de ácido oxálico 10% m/v.

Na Figura 47, utilizou-se um ataque com uma solução de HNO_3 40% v/v para diferenciar a ferrita da austenita. Nas amostras laminadas até 63% e 79% de redução, nota-se a formação de bandas de cisalhamento, conforme mais bem visualizadas na Figura 48. As bandas de cisalhamento formadas possuem um ângulo de aproximadamente 35° em relação à direção de laminação. Uma discussão mais detalhada deste tema é feita junto com os resultados de textura.

Figura 46 – Microscopia ótica do AID UNS S32205 laminado a frio. Em a) e b) são mostradas as micrografias com reduções de 23%, 43%, respectivamente. Ataque eletrolítico com solução de ácido oxálico 10% com tensão de 3 V por 10 s.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 47 – Microscopia ótica do AID UNS S32205 laminado a frio. Em a-d são mostradas as micrografias com reduções de 23%, 43%, 64% e 79%, respectivamente. Ataque eletrolítico com solução de HNO_3 40% com tensão de 1,5 V por 30 s seguido de outro com 1,2 V por 1 min.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 48 – Microscopia ótica do AID UNS S32205 laminado a frio com 60%. Nesta imagem é mostrado o ângulo aproximado das bandas de cisalhamento em relação à direção de laminação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Imagens geradas com o auxílio de microscopia eletrônica de varredura são mostradas na Figura 49. Durante a deformação, os grãos primeiramente mudam seu formato acompanhado de um grande aumento na área total de contornos de grão. Com o aumento da deformação ocorre a formação de uma subestrutura de discordâncias dentro dos grãos. As bandas de cisalhamento formadas na austenita podem afetar como ocorre a deformação ao seu redor. Segundo Reick, Pohl e Padilha (1996), regiões como as indicadas por círculos vermelhos na Figura 49d, são prováveis de terem martensita induzida por deformação (MID) em seu interior. Adicionalmente, de acordo com Lo, Shek e Lai (2009), bandas de cisalhamento são locais propícios para esta transformação tendo em vista que esta é uma região que apresenta maior acúmulo de defeitos. Na Figura 50 são mostradas algumas micrografias obtidas via MEV com maior ampliação. Neste caso observam-se maclas de deformação na austenita na amostra deformada 23% e a formação de subgrãos na ferrita.

Figura 49 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras laminadas a frio. Em a-d são mostradas as micrografias das amostras com reduções de 23%, 43%, 64% e 79% respectivamente.

Figura 50 – Micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura em maior ampliação. Em a-d são mostradas as micrografias das amostras com reduções de 23%, 43%, 64% e 79% respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao longo da laminação a frio espera-se que exista uma diferença na deformação de cada fase. Para quantificar estas mudanças, foi realizada uma análise estereológica com as imagens obtidas por microscopia ótica. A espessura das lamelas da ferrita e da austenita nas amostras nas condições inicial e laminadas até 23%, 43% e 64% foram medidas como mostra a Figura 51. Entre 600-650 lamelas foram medidas para cada condição. A espessura não foi medida na amostra com redução de 79% já que a ampliação era insuficiente para boa resolução dos contornos. Interessante notar que a distribuição da espessura de lamelas em ambas as fases apresenta uma distribuição log-normal. A distribuição de ambas as fases na amostra laminada até 23% gerada utilizando o software estatístico Minitab© é mostrada na Figura 52. Os resultados estão sumarizados na Figura 53, onde as médias são apresentadas considerando-se um intervalo de confiança de 95%. Nota-se que ocorre uma deformação similar em ambas as fases. Somente na amostra laminada 64% observou-se uma espessura média menor na austenita. Com base nestas informações, supõe-se que existe uma compatibilidade de deformação entre as duas fases e a partir 64% a deformação plástica ocorra de maneira mais acentuada na austenita.

Figura 51 – Grade utilizada para a determinação de espessura de lamela das amostras laminadas e na condição como-recebido.

Figura 52 – Distribuição log-normal da espessura de lamela da ferrita e austenita da amostra laminada 23 %.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 53 – Valores médios da espessura de lamela da austenita e ferrita frente à deformação real.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.3. Magnetização

Medidas de magnetização são bastante úteis para quantificação de fases ferromagnéticas e para verificar modificações microestruturais em todo o volume analisado. A ferrita e a martensita induzida por deformação (MID) presentes em AID são fases ferromagnéticas subdividindo-se, portanto, em domínios magnéticos. Na Figura 54 é mostrada uma representação de uma curva de magnetização de um material ferromagnético. Ao aplicar um campo magnético (H), a distribuição dos domínios é modificada e a movimentação das paredes prossegue até a saturação, conhecida como magnetização de saturação (M_s), que é proporcional à quantidade de fase ferromagnética.

Figura 54 – Representação de uma curva de magnetização de um material ferromagnético.

Fonte: Extraído de (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005).

Como a magnetização é um processo irreversível, ao diminuir o campo magnético aplicado, uma magnetização remanente (M_R) é observada. Para que o material torne-se novamente desmagnetizado, um campo H_c , conhecido como campo coercivo, deve ser aplicado (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005; RENZETTI, 2011).

Alguns trabalhos reportam o uso de ensaios de magnetização em aços dúplex de composição química similar ao aço estudado, tanto para quantificação da fase ferromagnética como para verificar a influência da formação de fase σ nas propriedades magnéticas (RIBEIRO MIRANDA et al., 2005; TAVARES; PARDAL, 2013; TAVARES; SILVA; NETO, 2000; TAVARES et al., 2006). Nos trabalhos de Ribeiro Miranda et al. (2005) e Tavares, Silva e Neto (2000) reportou-se uma $M_S = 133$ emu/g para uma amostra de um AID UNSS31803, produzido a partir de tratamento térmico em alta temperatura (campo ferrítico) seguido de resfriamento rápido em água. Nestes trabalhos, esta amostra é utilizada como padrão para quantificar a MID formada durante a deformação plástica.

No intuito de produzir uma amostra padrão contendo aproximadamente 100% de ferrita para quantificação das fases, uma amostra do AID UNSS32205 foi fundida em um forno a arco sob atmosfera de argônio. A ferrita é a primeira fase a se formar abaixo da linha *liquidus*, conforme diagrama presente na Figura 37. Como no forno a arco a amostra é fundida em um cadinho de cobre resfriado a água, espera-se obter uma amostra 100% ferrítica. Na Figura 55 são apresentadas micrografias do padrão ferrítico. Nota-se que mesmo com a elevada taxa de resfriamento, houve a formação de pequenos precipitados de austenita (branca), principalmente nos contornos de grão ferríticos. Os precipitados escuros podem ser Cr_2N , comumente formados no interior de grãos ferríticos em amostras fundidas. Apesar de presente, a quantidade de austenita foi considerada desprezível, sendo menor que 1%, em análises de metalografia quantitativa. Este valor está abaixo do erro considerado para a determinação de M_S (cerca de 3%).

Após o corte do padrão ferrítico na forma de paralelepípedos com $5 \times 1 \times 1\text{mm}^3$ (dimensões de todas as outras amostras), no total 5 amostras foram medidas. Em duas amostras antes do corte, foi feito o forjamento a frio de um pedaço do padrão para verificar se haveria mudança na magnetização de saturação com a formação de MID. Após as cinco medidas, não foi possível observar grande variação dos resultados (fundida e após deformação). Como critério de seleção para utilização nas quantificações posteriores utilizou-se o maior valor encontrado, que foi de 129,6 emu/g, conforme curva mostrada na Figura 56. Nos cálculos de quantificação considerou-se $M_S = 130$ emu/g, valor bem próximo ao reportado na literatura (TAVARES; SILVA; NETO, 2000).

Figura 55 – Microscopia ótica de uma amostra de AID fundida em forno a arco para a criação de um padrão ferrítico. A ferrita apresenta coloração marrom e a austenita branca. Os pontos pretos podem ser Cr_2N precipitados durante o resfriamento. Ataque Beraha por 10 s.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56 – Curva de magnetização do padrão ferrítico utilizado para quantificação de fases.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a obtenção do padrão ferrítico, amostras nas condições como-recebido e laminas a frio foram medidas. Na Figura 57 são apresentadas as curvas de magnetização correspondentes. Observa-se que não houve uma diferença nos valores de M_s mesmo para a amostra laminada 79%. Porém, ao analisar o campo coercivo (H_c) e a magnetização remanente (M_R), mostrados em detalhe no inserto da Figura 57, nota-se um aumento considerável de ambas componentes com o aumento da deformação plástica. O campo coercivo é uma propriedade extrínseca dos materiais que normalmente aumenta com a densidade de discordâncias e com o inverso do tamanho de grão (BALDO; MÉSZÁROS, 2010). A magnetização remanente pode ser utilizada como um indicativo do formato e anisotropia dos grãos ferromagnéticos (MUMTAZ et al., 2004; TAVARES et al., 2002).

Para aumentar a confiabilidade dos resultados, além das curvas de magnetização apresentadas na Figura 57, 2 conjuntos adicionais de amostras foram medidos da mesma maneira. Os resultados extraídos de todas as curvas podem ser visualizados na Tabela 14. As medidas de campo coercivo (H_c), magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanente (M_R) foram obtidas fazendo-se as médias dos valores absolutos M_s e $-M_s$, H_c e $-H_c$, M_R e $-M_R$.

Para a quantificação de fase ferromagnética utilizou-se os valores de M_s de cada amostra em relação à M_s do padrão ferrítico, conforme a Equação (7). Caso houvesse a formação de MID seria possível observar um aumento na magnetização de saturação e consequentemente uma maior fração de fase ferromagnética. Na Figura 58 é mostrada a variação da quantidade de fase magnética em relação à deformação real. Para os resultados de magnetização de saturação, foi considerado um erro de 3% relativo à técnica.

$$\%Fase\ Magnética = \left(\frac{M_s(amostra)}{M_s(padrão)} \right) \times 100, \quad \text{sendo } M_s(padrão)=130 \text{ emu/g} \quad (7)$$

Analisando-se os resultados obtidos, verifica-se que não foi possível identificar uma variação na fração de fase ferromagnética (martensita + ferrita) durante a deformação a frio. As pequenas variações observadas nas amostras laminadas podem estar relacionadas com a heterogeneidade de fases e com a mudança na textura da ferrita com a laminação a frio. Porém, mudanças consideráveis foram observadas nos valores médios de H_c e M_R em função da deformação a frio, conforme é mostrado na Figura 59. Em ambos os casos observa-se claramente uma relação quase linear com a deformação da ferrita.

Figura 57 – Curvas de magnetização das amostras laminadas a frio e como-recebido. No inserto é mostrado em detalhe o aumento do campo coercivo e magnetização remanente com a laminação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 14 – Resultados de campo coercivo, magnetização de saturação e magnetização remanente.

Redução (%)	Deformação Real	H _c (Oe)	M _s (emu/g)	M _R (emu/g)
0	0	13	62,7	1,75
		15	63,1	2,15
		15	63,7	2,34
23	0,26	20	61,9	2,56
		19	61,8	2,16
		18	59,1	2,41
43	0,56	26	59,3	2,90
		24	62,1	2,77
		25	61,8	3,52
64	1,02	31	62,5	3,63
		28	62,3	3,72
		29	62,3	3,99
79	1,56	41	62,7	5,44
		40	64,0	5,30
		42	63,8	5,03

Figura 58 – Variação fração volumétrica de fase magnética em relação à deformação a frio, calculado de acordo com a Equação 6.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 59 – Variação do campo coercivo (H_c) e magnetização remanente (M_R) com o aumento de deformação a frio. Os valores mostrados são as médias de 3 medidas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos trabalhos de Tavares et al., (2006) e Breda et al., (2014) são reportadas as quantidades de MID de um aço de composição química similar (UNS S31803/UNS S32205) utilizando técnicas de magnetização e difração de raios X. Em ambos os casos, detectou-se a formação de aproximadamente 10% de MID com uma redução de 80% na espessura após laminação a frio. A formação de martensita é acentuada em maiores deformações. Pramanik, Bera e Ghosh (2014) encontraram resultados similares após laminação a frio de um aço UNS S32205. No trabalho de Błachowski et al. (2003), no entanto, não foi evidenciada a formação de MID em um AID grau UR45N (composição química similar ao UNS S32205) laminado a frio até 80% utilizando medidas de espectroscopia Mössbauer.

Comparando-se os resultados deste trabalho com os trabalhos dos autores citados acima, a não detecção da MID pode estar relacionada a alguns fatores. Primeiramente, apesar de a EDE estar fortemente correlacionada com a propensão da austenita se transformar em martensita, durante a deformação plástica esta transformação pode estar sendo suprimida pela interação plástica com a fase ferrítica. O estado inicial do material, ou seja, como foi realizada a rota de laminação a quente e o tamanho de grão poderiam influenciar a interação entre as duas fases. Além disso, a taxa de deformação durante a deformação a frio e a quantidade de passes utilizados também podem influenciar no mecanismo de formação da MID (LO; SHEK; LAI, 2009). Outro aspecto importante de salientar é em relação à estabilidade da austenita. A composição química apresenta grande influência na formação de MID. Os elementos gamagênicos como Mn e Ni possuem forte caráter de redução da temperatura de formação de martensita (M_s), aumentando a estabilidade da austenita e consequentemente reduzindo a propensão de formação da MID (LO; SHEK; LAI, 2009). De fato, a diferença mais notável entre o aço em estudo e os AID nos quais foi reportada a formação de MID é a quantidade de Mn e Ni. Tanto neste trabalho quanto no trabalho de Błachowski et al. (2003), as frações de Mn e Ni são maiores que em alguns trabalhos que evidenciaram a formação de MID. Adicionalmente, nos AID *Lean*, observa-se uma formação mais acentuada de MID com a deformação plástica em relação aos AID convencionais (BALDO; MÉSZÁROS, 2010; TAVARES; PARDAL, 2013). Estes aços são caracterizados por apresentar baixa fração de Mo (forte elemento alfaagênico), fazendo-se necessário a diminuição de elementos gamagênicos como o Mn, Ni e N.

Outra discussão interessante pode ser feita em relação às medidas de magnetização. Principalmente nos aços austeníticos, que são mais estudados por meio desta técnica, é possível observar uma mudança nos valores do campo coercivo com a formação da MID. Na maior parte dos casos, o campo coercivo atinge um valor de saturação ou decresce com o aumento da deformação plástica (MITRA et al., 2004; MUMTAZ et al., 2004; TAVARES et al., 2002). No trabalho de Baldo e Mészáros (2010) reportou-se um aumento praticamente parabólico de H_c em um AID *lean* que formou aproximadamente 20% de MID até uma laminação de 80%. Outrossim, poucos trabalhos reportam a mudança da magnetização remanente com o aumento da deformação plástica e sua correlação com a formação de MID. Em alguns casos, aços inoxidáveis austeníticos que formam MID apresentam um comportamento diferente de M_R em relação à H_c (MUMTAZ et al., 2004; TAVARES et al., 2002). Além dos valores invariantes de M_s do aço em estudo, a relação linear de H_c e M_R com a deformação não apresenta indícios de que houve transformação martensítica mesmo após uma laminação de até 79% de redução.

5.2.4. Difração de raios X

Amostras do AID UNS S32205 nas condições como-recebido e laminadas a frio foram analisadas via DRX no intuito de investigar mudanças microestruturais causadas pela deformação plástica.

A ferrita possui estrutura CCC de grupo espacial Im-3m com um parâmetro de rede entre 0,286-0,288 nm. A austenita possui estrutura CFC de grupo espacial Fm-3m com um parâmetro de rede entre 0,358-0,362 nm (LO; SHEK; LAI, 2009). Na Figura 60 são mostrados os difratogramas calculados das fases ferrita e austenita, considerando uma quantidade de 50% de cada fase. Os resultados experimentais são apresentados na Figura 61. Comparando-se os resultados com os difratogramas calculados, observa-se que alguns planos cristalinos possuem orientação preferencial, planos (002) e (112) da ferrita e os planos (022) e (002) da austenita, indicando a presença de textura. Nota-se também um considerável alargamento dos picos e diminuição de intensidade com o aumento da deformação. Além da ferrita e da austenita, não foram observadas outras fases em nenhuma das amostras analisadas.

Figura 60 – Difratomogramas calculados da austenita (em vermelho) e ferrita (em preto).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 61 – Difratomogramas experimentais de amostras UNS S32205 laminadas a frio com diversas reduções.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.4.1. Quantificação das fases

Os difratogramas experimentais foram utilizados para a quantificação de fases através do método da comparação direta (CULLITY, 2001). Esta metodologia foi utilizada em outros trabalhos para a quantificação de fases em aços inoxidáveis, apesar de ter sido desenvolvida para amostras na forma de pó e com a ausência de textura (DE et al., 2004; SHEN et al., 2012; SMITH et al., 2015; TAVARES et al., 2006). Este método é baseado na premissa que a intensidade integral é proporcional ao volume de cada fase. Para cada plano de uma fase (p), a intensidade integral pode ser calculada conforme as seguintes equações:

$$I_p^h = \frac{K R_p^h V_p}{2\mu} \quad (8)$$

$$R_p^h = \left[|F|^2 p \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right] (e^{-2m}) \frac{1}{v^2} \quad (9)$$

onde I_p^h é a intensidade integral (área do pico difratado menos a *background*) de um determinado plano de uma fase; K é o fator instrumental; V_p é o volume de uma determinada fase; R_p^h é o fator de espalhamento do material; $|F|^2$ é o fator estrutura multiplicado pelo seu conjugado complexo (valor obtido no programa computacional PowderCell©); p é o fator multiplicidade de um determinado plano; e^{-2m} é o fator temperatura Debye-Waller; v é o volume da célula unitária; μ é o coeficiente de absorção.

Se as fases ferrita e austenita estão presentes no aço e vários picos estão disponíveis para a análise, considerando que $K/2\mu$ é o mesmo para ambas as fases, então a fração volumétrica de cada fase pode ser determinada de acordo com as equações abaixo.

$$C_p = \frac{\frac{1}{n} \sum_{h=1}^n \frac{I_p^h}{R_p^h}}{\frac{1}{n} \sum_{h=1}^n \frac{I_\gamma^h}{R_\gamma^h} + \frac{1}{n} \sum_{h=1}^n \frac{I_\alpha^h}{R_\alpha^h}} \quad (10)$$

$$C_\gamma + C_\alpha = 1 \quad (11)$$

onde n é a quantidade de planos utilizados.

Na Tabela 15 são mostradas as frações volumétricas de ambas as fases obtidas por DRX para cada condição. Dois conjuntos de amostras foram medidos. As frações apresentadas são as médias dos valores individuais. Os cálculos de todas as amostras foram efetuados utilizando os planos (002) e (112) da ferrita e o plano (220) da austenita, tendo em vista que estes planos foram os menos influenciados pela mudança de textura.

Sabe-se que a martensita induzida por deformação possui estrutura cúbica de corpo centrado e parâmetro de rede praticamente igual ao da ferrita, uma vez que o teor de carbono é muito baixo. Portanto, sua formação seria identificada por um aumento na fração volumétrica de ferrita identificada por difração de raios X. Analisando os dados da Tabela 15, nota-se que não houve um aumento gradual da ferrita e sim uma ligeira diminuição. Apesar dos valores encontrados estarem próximos a 50%, esta variação pode ser explicada pelo erro associado à presença de orientação preferencial nas amostras analisadas, já que não é esperada alguma transformação de fase que aumente a fração de austenita com o aumento da deformação plástica.

Para reduzir o erro associado à textura na quantificação de fases e determinar os respectivos parâmetros de rede, o refino matemático pelo método de Rietveld foi empregado nos difratogramas das amostras nas condições como recebido e laminado a frio até 64% e 79% de redução. Na modelagem matemática por Rietveld, é feito o refino de funções matemáticas que descrevem um difratograma experimental. Este refino é realizado com a inserção de restrições relacionadas à estrutura cristalina de cada fase. Para modelar o possível efeito de texturização, utilizou-se o ajuste de March-Dollase (DOLLASE, 1986), no qual é inserido um parâmetro de orientação preferencial na função de intensidade. No programa computacional utilizado, o *HighScore* da Panalytical, necessitou-se duplicar cada fase para que o devido ajuste de orientação preferencial fosse feito. Todos os parâmetros refináveis foram restringidos em cada fase duplicada, ou seja, eram alterados igualmente durante o refino, exceto o que descreve a orientação preferencial.

Tabela 15 – Resultados da quantificação de fases utilizando DRX.

Fração de fases - DRX		
Redução (%)	Austenita	Ferrita
0	0,42	0,58
23	0,45	0,55
43	0,47	0,53
64	0,53	0,47
79	0,51	0,49

Os difratogramas refinados são mostrados na Figura 62, juntamente com os valores de parâmetro de rede e da fração volumétrica da ferrita. A qualidade do refino é considerada pelo índice χ^2 , que relaciona a diferença entre os valores calculados e experimentais obtidos pela diferença esperada (relacionada à qualidade dos dados experimentais). Quanto mais próximo de 0, melhor o ajuste. Neste caso, valores satisfatórios foram obtidos. Não foi possível observar mudanças significativas no parâmetro de rede com a introdução de deformação plástica. Nota-se que em todas as condições analisadas a fração volumétrica de ferrita é praticamente a mesma. Isto sugere, assim como os resultados de magnetização, que não houve formação de martensita induzida por deformação no aço laminado a frio.

Em todos os difratogramas analisados também não foram encontradas evidências da formação de martensita- ϵ (que possui uma estrutura hexagonal), assim como observado no trabalho de Tavares et al. (2006). Deve-se considerar, porém, que mesmo levando-se em consideração a orientação preferencial para o refinamento, existe um erro associado ao efeito da textura na determinação da fração de fases. Este efeito pode ser a causa da diferença encontrada entre a quantificação de ferrita obtida por magnetização (49%) e por DRX (59%) no material na condição como recebido.

Figura 62 – Modelamento por Rietveld do AID UNS S32205: a) como recebido; b) laminado a frio até 64%; c) laminado a frio até 79% de redução.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.4.2. Cálculo da microdeformação

A técnica de difração de raios X fornece informações valiosas quanto a mudanças microestruturais. Num cristal perfeito, isento de deformações, a difração de raios X gera picos bem definidos que obedecem a lei de Bragg. Distorções na rede cristalina e o tamanho de cristalito (domínio coerente de difração) causam o espalhamento do pico difratado. Este espalhamento é observado como uma mudança na distribuição das distâncias interplanares, conforme representado na Figura 63 (CULLITY, 2001).

A deformação de curto alcance causada pela introdução de defeitos na rede cristalina é conhecida como microdeformação. Elementos microestruturais como discordâncias, falhas de empilhamento, maclas, contornos de grão e subgrão, entre outros causam esta microdeformação (UNGÁR, 2004). Outras distorções nos picos difratados podem ser observadas com a introdução destes elementos na microestrutura, como o deslocamento, assimetria e formato do pico, conforme pode ser visualizado na Tabela 16. Na maior parte dos trabalhos, porém, utiliza-se somente a largura do pico para a quantificação de defeitos e microdeformação associada, tendo em vista sua facilidade de obtenção e sua relação com a maior parte dos defeitos encontrados na microestrutura (RENZETTI; SANDIM, 2012; SHINTANI; MURATA, 2011; UNGÁR, 1998).

Figura 63 – Alargamento de um pico difratado devido à ação de deformação.

Fonte: Adaptado de (CULLITY, 2001).

Tabela 16 – Correlações típicas entre aberrações do pico difratado e diferentes elementos da microestrutura. Adaptado de (UNGÁR, 2004).

Fonte da deformação	Aberrações do pico				
	Deslocamento	Alargamento	Assimetria	Alargamento anisotrópico	Formato
Discordâncias		x	x	x	x
Falhas de empilhamento	x	x	x	x	x
Maclação	x	x	x	x	x
Microtensões		x			
Tensões internas de longo alcance	x		x		
Contornos de grão	x	x			
Contornos de sub-grão	x	x			
Tensões internas	x				
Coerência de tensão	x	x	x		
Heterogeneidades químicas	x	x	x		
Defeitos pontuais					x
Precipitados e inclusões			x		x
Tamanho de cristalito		x		x	

A determinação da largura de um pico difratado pode ser realizada utilizando-se a largura meia altura, chamada de FWHM (*Full Width at Half Maximum*) ou pela largura integral (β). A FWHM é obtida medindo-se a largura, em 2θ , na metade da intensidade total do pico difratado enquanto que a largura integral é definida como a largura de um retângulo de mesma altura e área do pico analisado.

A relação da largura do pico com o tamanho de cristalito é usualmente descrito pela equação de Scherrer (Equação 12) (CULLITY, 2001)

$$D_v = \frac{K\lambda}{\beta_c(2\theta)\cos(\theta)} \quad (12)$$

Onde D_v é o tamanho de cristalito; $\beta_c(2\theta)$ é a largura integral em radianos (relacionada com tamanho de cristalito); K é a constante de Scherrer (para largura integral, normalmente é assumido como 1); λ o comprimento de onda da radiação incidente; θ é o ângulo de difração.

O efeito das distorções da rede cristalina pode ser avaliado a partir da derivação da lei de Bragg (CULLITY, 2001; STOKES; WILSON, 1944). Considerando um feixe monocromático temos que:

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = \cot \theta \frac{\beta_d(2\theta)}{2} \quad (13)$$

Considerando que todo o espalhamento observado na distância interplanar é causado por distorções na rede cristalina então:

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = 2 < \varepsilon > \quad (14)$$

Logo, a microdeformação associada ao alargamento de um pico pode ser determinada por:

$$< \varepsilon > = \frac{\beta_d(2\theta)}{4 \tan \theta} \quad (15)$$

onde, $\beta_d(2\theta)$ é a largura integral em radianos associada às distorções na rede; d é a distância interplanar; Δd é a variação da distância interplanar; θ é o ângulo de difração; $< \varepsilon >$ é a microdeformação resultante.

A curva que delinea os picos difratados pode ser descrita como uma função gaussiana, lorentziana ou pela combinação das duas (normalmente encontrado). Esta combinação pode ser descrita através das funções Voigt (convolução entre as duas funções), pseudo-Voigt (soma ponderada das duas funções) e Pearson VII (função de Lorentz generalizada com um expoente variável). Caso o efeito da distorção da rede e do tamanho de cristalito estejam presentes, a largura resultante de um pico resulta na convolução das duas componentes, sendo também descritas como uma função tipo Voigt (POPA, 1992). Alguns autores reportam que o efeito na distorção da rede é descrito por uma função gaussiana enquanto que o tamanho de cristalito é descrito por uma função lorentziana (KEIJSER; MITTEMEIJER; ROZENDAAL, 1983). Porém, em técnicas mais avançadas, considera-se que cada contribuição possui componentes gaussiana e lorentziana. Neste caso, através do refino de um difratograma inteiro restrito a parâmetros da estrutura cristalina, pode-se obter funções que descrevem isoladamente cada componente responsável pelo alargamento dos picos. Desta maneira pode-se estimar isoladamente a microdeformação e o tamanho de cristalito associados a uma determinada fase (POPA, 1992, 1998).

Versões modificadas dos métodos de Williamson-Hall e Warren-Averbach (WARREN; AVERBACH, 1950; WILLIAMSON; HALL, 1953) são utilizadas para separar as duas componentes (DRAGOMIR; BORBÉLY; UNGÁR, 2004; GROMA; UNGÁR; WILKENS, 1988; UNGÁR; GROMA; WILKENS, 1989; UNGÁR et al., 1984). Nesta metodologia são utilizados os valores de largura integral ou da largura à meia altura junto com fatores relacionados à anisotropia de deformação e caráter de discordâncias. Logo, pode-se estimar a densidade de discordâncias e os tipos de discordâncias presentes (cunha e/ou hélice). Deve-se ressaltar, porém, que para a aplicação de ambas as técnicas, é necessária a utilização de uma grande quantidade de planos difratados.

Além dos efeitos da microestrutura na largura dos picos, existe uma contribuição instrumental no alargamento dos picos difratados. O pico difratado resultante é descrito, portanto, pela convolução dos alargamentos instrumental e estrutural. Antes do processamento dos dados, subtrai-se do alargamento instrumental utilizando um padrão, sem deformação e com tamanho de grão grosseiro, medido no mesmo intervalo 2θ e com a mesma ótica a ser utilizada para a amostra (padrões de Si, CeO_2 , LaB_6 ou Y_2O_3).

Nos difratogramas experimentais da Figura 61, na maioria das amostras, uma quantidade limitada de picos difratados foi observada. Esta limitação impossibilita uma análise mais avançada para estimar a densidade de discordâncias ou para a determinação de uma função que descreva a variação da largura em função de 2θ . Portanto, realizou-se um estudo qualitativo da variação de largura individual de pico associado ao encruamento de cada fase utilizando medidas da largura integral (β). Tendo em vista que o material sofreu grande deformação plástica e para simplificação das análises, considerou-se que a maior contribuição para o alargamento dos picos é proveniente da microdeformação. Caso exista uma contribuição do tamanho de cristalito na largura integral, esta seria ordens de grandeza menor que o efeito das distorções na rede cristalina. Um tamanho de cristalito da ordem de 500 nm, por exemplo, produziria um aumento na largura integral de somente $0,019^\circ$, em um ângulo 2θ de 40° com uma radiação de Cu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

Para a análise da largura integral, primeiramente foi realizado um ajuste nos difratogramas para retirar a contribuição da radiação $K\alpha_2$ utilizando o ajuste de Rachinger (HAROLD; LEROY, 1974). Na Figura 64 é mostrado um exemplo do ajuste antes e depois de sua aplicação no plano (022) da austenita no material na condição como recebido.

Após a remoção da contribuição de $K\alpha_2$, os difratogramas obtidos foram ajustados como uma função pseudo-Voigt. Neste caso foram realizados ajustes relacionados apenas ao formato de cada pico, não sendo considerados variáveis da estrutura cristalina.

Para remover a contribuição instrumental na largura integral, realizou-se uma medida de um padrão de Si cristalino nas mesmas condições das amostras. O difratograma obtido é mostrado na Figura 65. Observa-se que os picos são bastante estreitos. Neste caso, considera-se que o padrão é isento de deformação e possui grãos grosseiros. Para a extração da contribuição instrumental, primeiramente realizou-se a deconvolução da função pseudo-Voigt para a obtenção das contribuições gaussiana e lorentziana na largura dos picos analisados. A deconvolução foi realizada utilizando-se medidas da FWHM e largura integral conforme procedimento presente no trabalho de Keijser, Mittemeijer e Rozendaal (1983). A variação de ambas as medidas em função de 2θ é mostrado na Figura 66. As larguras integrais gaussiana e lorentziana resultantes são mostradas na Figura 67, juntamente com as funções que descrevem a variação das larguras em função de 2θ . Nota-se que o feixe incidente apresenta uma maior componente lorentziana.

Figura 64 – Ajuste do plano (022) da austenita da amostra na condição como recebido antes e após correção pelo método de Rachinger para eliminação de $K\alpha_2$. Para os ajustes foi considerado uma função pseudo-Voigt.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 65 – Difratoograma experimental do padrão de silício para retirada da contribuição instrumental.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 66 – Variação da largura integral e largura à meia altura (FWHM) em função de 2θ do padrão de silício.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 67 – Variação das larguras integrais gaussiana e lorentziana em função de 2θ após deconvolução do padrão de silício.

Fonte: Elaborado pelo autor.

O mesmo procedimento de deconvolução foi realizado nos picos difratados da austenita e ferrita de todas as amostras. Somente os planos que apresentaram boa qualidade (alta intensidade) foram utilizados. A subtração da largura instrumental foi realizada conforme as equações abaixo:

$$\beta_{eL} = \beta_{oL} - \beta_{iL} \quad (16)$$

$$\beta_{eG}^2 = \beta_{oG}^2 - \beta_{iG}^2 \quad (17)$$

onde β_L é a largura integral lorentziana; β_G a componente gaussiana e os subscritos *e*, *o* e *i* são referentes à largura integral estrutural, observada (medida) e instrumental respectivamente. Deve-se salientar que os valores das larguras instrumentais gaussiana e lorentziana referentes a cada posição 2θ dos picos dos difratogramas experimentais, foram obtidos através das funções mostradas na Figura 67.

Com a obtenção das larguras estruturais gaussiana e lorentziana de cada pico analisado, realizou-se a convolução das duas componentes para a obtenção da largura integral sem a influência da largura instrumental. A convolução foi realizada utilizando a Equação 18 (LANGFORD, 1978).

$$\beta_e = \frac{\beta_{eG} e^{-k^2}}{1 - \operatorname{erfc}(k)} \quad (18)$$

sendo,

$$k = \frac{\beta_{eL}}{\pi^{1/2} \beta_{eG}} \quad (19)$$

onde, β_e é a largura integral estrutural resultante. Os resultados obtidos de largura integral após a retirada da contribuição instrumental para ambas as fases são mostrados na Figura 68. Devido à intensidade muito baixa do plano (111) da austenita nos difratogramas das amostras laminadas 23% e 43%, não foi possível obter um ajuste satisfatório dos picos para a obtenção da largura integral.

Para se estimar a diferença de deformação entre a ferrita e a austenita, calculou-se a microdeformação dos planos (011), (112) e (002) da ferrita e (111) e (022) da austenita, conforme com a Equação 15. Esta microdeformação está diretamente associada ao grau de distorção da rede cristalina causada pela deformação plástica. Espera-se, portanto, que maiores valores estejam associados a um encruamento mais acentuado. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 69 em função da deformação real. Nota-se um efeito mais acentuado no aumento da microdeformação na austenita, tanto no plano (022) quanto no plano (111), em relação aos planos (011), (002) e (112) da ferrita.

Figura 68 – Variação da largura integral em função da deformação real para os planos (022) e (111) da austenita e (112), (002) e (011) da ferrita.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 69 – Variação da microdeformação $\langle \varepsilon \rangle$ em função da deformação real para os planos (022) e (111) da austenita e (112), (002) e (011) da ferrita.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para validar esta observação, um segundo conjunto de amostras foi preparado e os respectivos difratogramas foram analisados conforme o mesmo procedimento descrito anteriormente. Os resultados são apresentados na Figura 70. Apesar de serem amostras provenientes de regiões diferentes das chapas laminadas, observou-se um comportamento similar aos valores de microdeformação dos mesmos planos analisados do conjunto anterior. Neste conjunto de amostras, o plano (011) da ferrita não apresentou intensidade suficiente para que fosse possível realizar um ajuste do pico de forma confiável.

Em fases com alta EDE, como no caso da ferrita, as discordâncias apresentam alta mobilidade tornando mais difícil a geração de novas discordâncias. Devido a esta alta mobilidade, as discordâncias podem se acumular em cada plano de escorregamento na medida em que ficam próximas uma à outra. A aniquilação e/ou rearranjo de discordâncias também ocorre de forma mais facilitada (recuperação dinâmica). Por outro lado, uma baixa EDE (austenita) resulta em uma menor mobilidade das discordâncias, dificultando a escalada e/ou escorregamento com desvio. Neste caso, faz-se necessário a geração de uma maior quantidade de discordâncias, porém, com um menor número acumulado em cada plano de escorregamento.

Figura 70 – Variação da microdeformação $\langle \epsilon \rangle$ em função da deformação real de um segundo conjunto de amostras para os planos (022) e (111) da austenita e (112), (002) e (011) da ferrita.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Sabe-se que a presença de defeitos, mais especificamente de discordâncias, gera campos de tensão de compressão que causam uma distorção da rede cristalina. A partir dos valores encontrados de microdeformação dos planos analisados de ambos os conjuntos de amostras, supõe-se que durante a laminação a frio ocorre um maior encruamento da austenita em relação à ferrita, já que se observa claramente um maior aumento de microdeformação na austenita. Ademais, analisando os valores de microdeformação de cada plano em uma determinada amostra, nota-se uma maior variação na ferrita do que no caso da austenita.

Apesar de existir uma possível influência do tamanho e formato dos domínios coerentes de difração nas medidas de largura integral, verifica-se que em amostras recozidas em 1080 °C por 3 h de todas as condições, os valores de microdeformação são mais próximos a zero. Em todos os casos os valores estão abaixo da amostra na condição como-recebida e todas as amostras recozidas estavam totalmente recristalizadas. Os resultados de microdeformação obtidos dos planos (022) da austenita e (002) da ferrita são mostrados na Figura 71 juntamente com os resultados dos respectivos planos nas amostras na condição como recebida e laminadas a frio. Nota-se que os valores de microdeformação apresentam uma relação direta com o efeito da deformação a frio em ambas as fases.

Figura 71 – Variação de microdeformação $\langle \epsilon \rangle$ em função da deformação real dos planos (022) da austenita e (002) da ferrita de amostras laminadas e recozidas a 1080°C por 3h após laminação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.4.3. Macrot textura

As medidas de macrot textura foram obtidas via difração de raios X num goniômetro de textura. Esta técnica é bastante útil tendo em vista que é possível coletar informações cristalográficas de uma área relativamente grande da amostra apresentando, portanto, boa base estatística. Todas as ODFs apresentadas foram geradas através da medida de figuras de pólo dos planos (001), (011) e (112) para a ferrita e dos planos (001), (011) e (111) para a austenita.

As ODFs do AID UNS S32205 na condição como-recebido são mostradas na Figura 72. Assim como o resultado de microtextura obtido via EBSD (Figura 27), é possível observar uma textura forte em ambas as fases, principalmente na ferrita. As mesmas componentes principais de textura foram observadas, ou seja, as componentes Cubo {001}<100>, Latão {011}<211> (mais intensa) e S {123}<634> na austenita e as fibras α <011>//DL (mais intensa) e γ <111>//DN e em menor intensidade a componente Cubo girado {001}<110> na ferrita.

Figura 72 – Medidas de macrotextura (ODF) do AID UNS S22205 na condição como-recebido da ferrita e austenita.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Durante a deformação plástica a frio, a morfologia bandada das fases ferrita e austenita influencia na maneira significativa o comportamento da movimentação das discordâncias, e como consequência, afeta a formação de textura neste aço. Alguns trabalhos reportam a influência dos contornos α/γ na evolução da textura de aços dúplex (JIA et al., 2011; RYŚ; RATUSZEK; WITKOWSKA, 2005; RYŚ; RATUSZEK, 2010). Em todos os trabalhos é reportada uma mudança pequena na intensidade das componentes de textura em ambas as fases, atribuído à influência dos contornos α/γ .

Na Figura 73 são mostradas as ODFs da ferrita e da austenita das amostras do AID UNS S32205 laminadas a frio até 79% de redução. Na ferrita não são observadas grandes mudanças na textura de laminação. Com o aumento da deformação a frio, nota-se o enfraquecimento de componentes da fibra α $\langle 011 \rangle // \text{DL}$ e o fortalecimento da fibra γ $\langle 111 \rangle // \text{DN}$ e da componente cubo girado $\{001\} \langle 110 \rangle$. Na austenita observa-se um enfraquecimento da componente Cobre $\{112\} \langle 111 \rangle$ e Cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$ e um fortalecimento da fibra α Goss $\{011\} \langle 100 \rangle$ -Latão $\{011\} \langle 211 \rangle$ (Goss-to-Brass). Como a continuidade das fases é interrompida devido à morfologia bandada da microestrutura, a rotação do retículo cristalino fica limitada, dificultando a mudança de textura.

Na Figura 48, demonstrou-se que a partir de 64% de redução ocorre a formação de bandas de cisalhamento. A formação deste tipo de heterogeneidade de deformação pode estar associada à presença da austenita. A formação de bandas de cisalhamento pode mudar a textura de deformação. Em metais cúbicos de face centrada, pode ocorrer a rotação dos grãos em torno da direção transversal, mudando a intensidade de algumas componentes de textura. Neste caso a componente Cobre $\{112\}\langle 111 \rangle$ é enfraquecida e as componentes Goss $\{011\}\langle 100 \rangle$ -Latão $\{011\}\langle 211 \rangle$ são fortalecidas (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). Assim como na literatura, foi possível observar na austenita um fortalecimento das componentes Goss $\{011\}\langle 100 \rangle$ e Latão $\{011\}\langle 211 \rangle$ em 64% e 79% de laminação provavelmente associado à formação das bandas de cisalhamento. Nos trabalhos de Keichel, Foct e Gottstein (2003) e Ryś, Ratuszek e Witkowska (2007) também foi reportada a presença de bandas de cisalhamento.

Adicionalmente, a formação desta heterogeneidade de deformação pode contribuir para compatibilizar a deformação entre as duas fases e se tornar sítio preferencial para a formação da martensita induzida por deformação (LO; SHEK; LAI, 2009). Não menos importante, deve-se considerar que estas regiões são sítios preferenciais para a nucleação de novos grãos no processo de recristalização.

Figura 73 – Macrotextura do aço AID UNS S22205 nas condições como-recebido e laminado a frio até 79% de redução.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.5. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Amostras do AID UNS S32205 laminadas a frio foram investigadas por meio de medidas de EBSD para acompanhar mudanças na microestrutura, na microtextura e avaliar a distribuição de deformação entre as fases. Mapeamentos com uma área $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ foram utilizados para as análises nas amostras como-recebido e laminadas até 43 %. Nas amostras laminadas 64 % e 79 % uma área de $40 \times 60 \mu\text{m}$ foi utilizada.

Na Figura 74 são apresentados os mapeamentos de fase sobrepostos com mapeamentos de qualidade de imagem das amostras laminadas a frio. Nota-se uma microestrutura bandeada com lamelas mais finas de ambas as fases. Apesar do aumento de fração da ferrita, deve-se considerar que alguns pontos não foram indexados na varredura.

Em regiões bastante deformadas a qualidade das figuras de Kikuchi, geradas a partir da difração dos elétrons e usadas para a determinação da orientação de cada pixel, é afetada pela deformação da rede. Este efeito aumenta a quantidade de padrões possíveis para resolver a figura Kikuchi gerada, diminuindo consequentemente o CI (*Confidence Index* – Índice de confiança) ou muitas vezes impossibilitando a determinação da fase e orientação do pixel analisado. Nota-se neste caso que a maior parte das regiões mais escuras (não indexadas) pertence à austenita. Além disso, deve-se considerar a pobre estatística destas análises devido à pequena área analisada. Tanto nos resultados de magnetização quanto nos resultados de difração de raios-X não foi identificado um aumento de fase magnética ou de uma estrutura CCC respectivamente.

Adicionalmente, observando a amostra laminada 79% em uma maior ampliação (Figura 75) nota-se que em regiões onde supostamente deveria ocorrer a transformação induzida por deformação na austenita (indicadas por flechas amarelas na Figura 75), não foram observados indícios que provam a formação das martensitas ϵ ou α' .

Interessante observar que assim como os resultados de MO, na análise de EBSD das amostras laminadas 64% e 79% foi possível observar com mais detalhe as bandas de cisalhamento. Aparentemente, através de uma ampliação do mapeamento da amostra laminada 64% (Figura 76), as bandas de cisalhamento realmente aparecem de forma mais acentuada na austenita e claramente afetam como ocorre a deformação plástica de ambas as fases. Neste caso observa-se também que as bandas de cisalhamento encontram-se 35° em relação à direção de laminação.

Outro fato digno de nota é que a extensão das bandas de cisalhamento parece estar limitada devido à interferência dos contornos de fase, já que em materiais monofásicos esta heterogeneidade de deformação apresenta maiores dimensões do que as encontradas nas amostras aqui investigadas (KEICHEL; FOCT; GOTTSTEIN, 2003a).

Figura 74 – Mapeamentos de fase sobrepostos com mapeamentos de qualidade de imagem obtidos via EBSD de amostras na condição como-recebido e laminadas a frio até 79 % de redução.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 75 – Detalhe do mapeamento de fase sobreposto com o mapeamento de qualidade de imagem da amostra laminada 79%. As flechas amarelas indicam possíveis regiões onde se poderia encontrar MID em AIDs.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 76 – Detalhe do mapeamento de fase sobreposto com o mapeamento de qualidade de imagem da amostra laminada 64%. As linhas em amarelo mostram bandas de cisalhamento da austenita orientadas 35° em relação à direção de laminação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.5.1. Desorientação média de kernel (KAM)

Conforme comentado anteriormente, na seção 5.1.3, com o auxílio de medidas da desorientação média de kernel (KAM), é possível avaliar a energia elástica armazenada associada às discordâncias. Pode-se, portanto, estimar a deformação resultante em cada região e/ou fase de uma amostra individualmente e também em medidas mais precisas determinar a densidade de discordâncias geometricamente necessárias (ALLAIN-BONASSO et al., 2012; CALCAGNOTTO et al., 2010; HERRERA; PONGE; RAABE, 2011). O valor de KAM é calculado pela seguinte equação:

$$KAM_{(j)} = \left[\frac{1}{K} \right] \sum_K \omega_{jk} \quad (19)$$

onde **j** corresponde a um determinado pixel, **K** é o número de pixels em volta do pixel **j** e ω_{jk} é a desorientação entre os pares de pixels.

Mapeamentos de KAM das fases ferrita e austenita são mostrados na Figura 77. Nestes mapeamentos foram utilizados 6 vizinhos (valor **K** da Equação 12) para o cálculo de KAM nas amostras na condição como-recebida e laminadas até 23% e 43%. Nas amostras laminadas até 64% e 79%, foram utilizados 8 vizinhos devido ao menor tamanho de passo utilizado (30 nm). Portanto, em todos os casos analisou-se a diferença de orientação entre cada pixel e seus vizinhos a uma distância de 240 nm. Este valor foi estipulado para esta análise, pois apresentou uma melhor distinção de KAM entre as fases. Para os cálculos foi considerada uma desorientação máxima de 5°, ou seja, somente desorientações de no máximo 5° entre pares analisados foram utilizadas para determinação do KAM.

No material como-recebido, a distribuição de KAM mostra-se heterogênea na austenita, já que se trata de uma microestrutura parcialmente recristalizada. Na ferrita, por outro lado (microestrutura recuperada, de acordo com a discussão realizada na Seção 5.1.3.2), somente se notam maiores valores de KAM nos contornos de grão. Com o aumento da deformação plástica, apesar de ocorrer um considerável aumento nas frações de valores mais altos de KAM em ambas as fases, nota-se que em todos os casos estas frações são mais elevadas na austenita do que na ferrita. Esta observação pode ser mais bem visualizada nas distribuições de KAM de ambas as fases, que são apresentadas na Figura 78. O efeito da deformação plástica pode ser facilmente observado em todas as amostras laminadas. Observa-se também um deslocamento das distribuições da austenita para maiores valores de KAM.

Figura 77 – Mapeamentos de KAM obtidos via EBSD de cada fase isoladamente das amostras laminadas a frio e como-recebida.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 78 – Distribuição de KAM da ferrita (superior) e austenita (inferior) de amostras na condição como-recebido e laminadas a frio.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para se ter uma visão geral das mudanças observadas nos valores KAM, valores médios também foram obtidos para cada fase. As médias de KAM em função da deformação real são mostradas na Figura 79. Através destes dados, torna-se claro que maiores valores de KAM são encontrados na austenita ao longo da deformação a frio. Como maiores valores de KAM estão relacionados principalmente a uma maior densidade de discordâncias, pressupõe-se que ocorre um encruamento mais acentuado na austenita do que da ferrita. Esta observação corrobora com os resultados obtidos de microdeformação nas análises de DRX, nos quais foram observados maiores valores na austenita do que na ferrita. Nas medidas de dureza de cada fase, também foi possível notar um maior encruamento na austenita.

Com o auxílio das medidas de estereologia apresentadas na Seção 5.2.2, vimos que existe uma compatibilização da deformação entre a ferrita e austenita ao longo da deformação a frio. Somente na amostra laminada 64% foi observado um valor médio da espessura de lamela de cada fase estatisticamente diferente. Neste caso a austenita apresentou uma “macrodeformação” mais acentuada. De fato, nos mapeamentos de EBSD mostrados na Figura 74, nota-se principalmente na amostra laminada 79 %, uma deformação mais acentuada na austenita. Apesar de a ferrita apresentar um maior número de sistemas de escorregamento ativos do que a austenita, uma deformação mais acentuada na austenita é explicada pelo fato que os planos de escorregamento ativos na estrutura CFC (planos {111}, principalmente) apresentam um maior fator de empacotamento atômico facilitando o escorregamento entre esses planos. Sabe-se também, que na austenita, existe a ocorrência de maclação mecânica, que também é um mecanismo de deformação plástica. Deve-se considerar também, que a EDE possui um papel importante em como ocorre a deformação plástica neste aço. Conforme discutido nos resultados de DRX (Seção 5.2.4), o baixo valor de EDE na austenita promove uma maior geração de discordâncias distribuídas de forma homogênea ao longo da deformação plástica, refletindo nos resultados de dureza, microdeformação e KAM.

Figura 79 – Valores médios de KAM encontrados para a austenita e ferrita em relação à deformação real.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.5.2. Microtextura

Na Figura 80 são mostrados os mapeamentos de figura de pólo inversa da ferrita e austenita juntamente com os contornos de baixo e alto ângulo das amostras na condição como-recebida e laminada a frio até 79 %. Nestes mapeamentos, as cores representam uma determinada direção paralela à direção normal (DN) da amostra analisada, de acordo com a legenda mostrada na parte inferior da figura. Nota-se, principalmente na ferrita uma intensificação de algumas componentes. Na Figura 81, são apresentadas as respectivas ODFs da austenita e da ferrita. As ODFs do material na condição como-recebido foram geradas a partir do mapeamento duplo mostrado na Seção 5.1.3.

Assim como nos resultados de macrotextura, foi possível notar na austenita, praticamente o desaparecimento das componentes Cobre $\{112\}\langle 111\rangle$ e Cubo $\{001\}\langle 100\rangle$ e a intensificação da fibra α (Goss $\{011\}\langle 100\rangle$ -Latão $\{011\}\langle 211\rangle$). Como houve um enfraquecimento da intensidade máxima da textura (de 13,3 para 9,7), supõe-se que houve uma rotação das componentes Cobre e Cubo para as componentes da fibra α .

Na ferrita, observa-se o fortalecimento de componentes da fibra γ $\langle 111\rangle$ //DN e da componente Cubo girado $\{001\}\langle 110\rangle$. Assim como na austenita, houve uma diminuição da intensidade máxima da textura (de 26,9 para 16,4), o que também sugere que houve uma rotação de algumas componentes da fibra α para a fibra γ e Cubo girado.

Figura 80 – Figura de pólo inversa do aço AID UNS S22205 na condição como-recebido e laminado a frio 79% de redução.

Figura 81 – Função de distribuição de orientação (ODF) da austenita e ferrita obtida pela medida de EBSD da amostra na condição como-recebida e laminada a frio até 79 %.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 80, nota-se um aumento considerável dos contornos de baixo ângulo na amostra laminada até 79%. Quando um material policristalino é deformado, uma grande quantidade de contornos de baixo ângulo é gerada (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). Analisando a distribuição de desorientação de ambas as fases nas condições como-recebida e laminado a frio (Figura 82), observa-se um aumento na frequência de contornos abaixo de 10° em ambas as fases. De fato, ao analisar a densidade de contornos de baixo ângulo (comprimento total de contornos de baixo ângulo dividido pela área relativa da fase analisada) em função da deformação real (Figura 83), percebe-se um aumento significativo destes contornos. Este aumento é mais pronunciado na austenita, sugerindo que ao longo da deformação ocorre uma maior fragmentação.

Figura 82 – Distribuição do ângulo de desorientação da ferrita (superior) e da austenita (inferior) do aço na condição como-recebido (linha preta) e laminado a frio 79 % (linha pontilhada).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 83 – Densidade de contornos de baixo ângulo da ferrita e da austenita em função da deformação real.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3. Recozimento isotérmico

Amostras laminadas a frio até 43% e 64% de redução foram recozidas isotermicamente em 1080°C por 1 min, 3 min, 5 min e 7 min. Posteriormente, amostras de mesma deformação foram tratadas por 180 min no intuito de se verificar a estabilidade térmica desta microestrutura (mudança de morfologia dos grãos). A temperatura utilizada foi definida de acordo com o diagrama mostrado na Figura 84, temperatura na qual não houvesse a formação de outras fases e que a proporção de cada fase fosse igual ou similar à condição como-recebido. Interessante observar que esta temperatura calculada está de acordo com o tratamento térmico de solubilização realizado após laminação a quente. Para evitar a formação de outras fases durante o resfriamento, as amostras foram tratadas ao ar para melhorar a velocidade do resfriamento em água com gelo.

A variação de dureza com tempo de recozimento para cada condição deformada pode ser visualizada na Figura 85. As medidas foram realizadas na face DL-DN. Em ambas as reduções é observada uma queda brusca de dureza com 1 min de tratamento. A partir de 3 min a dureza se estabiliza até o tempo de 7 min. Esta queda abrupta na dureza esta associada à recristalização e recuperação estática de ambas as fases.

Figura 84 – Diagrama de equilíbrio de fases do aço AID UNS S32205. A proporção 50% / 50% de austenita e ferrita é observada em 1080°C.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 85 – Cinética de amolecimento em 1080°C de amostras laminadas a frio até 43% e 64% de redução.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.1. Microestrutura

Nas Figuras 86 e 87 são apresentadas as micrografias óticas obtidas para cada tempo de recozimento. Com 1 min de recozimento é possível observar evidências de recristalização na ferrita e na austenita, sendo que para 43% de redução não foram observados grãos recristalizados na austenita. De fato, a partir das imagens na Figura 88, obtidas via microscopia eletrônica de varredura utilizando ERE, foi possível verificar estas observações. Nestas figuras, a austenita é a fase mais clara nas amostras deformadas, devido à partição de soluto. Pode-se observar neste caso que realmente a austenita mantém uma estrutura deformada na amostra laminada 43 % e recozida por 1 min.

A partir de 3 min de recozimento, forma-se uma estrutura praticamente 100% recristalizada em ambas as fases nas duas reduções e é observada a formação de uma estrutura de tipo “bambu” que permanece presente até os 7 min de recozimento. Interessante observar que nas amostras recozidas por 3 min, esta morfologia tipo “bambu” é mais proeminente na amostra laminada 64 %.

Figura 86 – Micrografias do aço AID UNS S32205: a) 43% de deformação a frio e recozido em 1080°C por b) 1 min; c) 3 min; d) 5 min; e) 7 min. Ataque eletrolítico com HNO_3 40%.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 87 – Micrografias do aço AID UNS S32205: a) 63% de deformação a frio; recozido em 1080°C por b) 1 min; c) 3 min; d) 5 min; e) 7 min. Ataque eletrolítico com HNO_3 40%.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 88 – Micrografias obtidas via MEV do AID UNS S32205: a) 43% de deformação a frio; b) 43% de deformação a frio seguido de recozimento a 1080°C por 1 min; c) 64% de deformação a frio; b) 64% de deformação a frio seguido de recozimento a 1080°C por 1 min. Imagens geradas utilizando ERE.

Na austenita foi facilmente observado o início da recristalização primária e posterior crescimento de grão. Na ferrita, a rápida formação de uma estrutura de tipo “bambu”, pode estar associada a um processo forte de recuperação (subgrãos). Essa hipótese é sustentada no trabalho de Keichel, Foct e Gottstein (2003), por meio de análises por microscopia eletrônica de transmissão e de textura em amostras deformadas a frio e recozidas em 1100°C.

A partir de 5min de recozimento nota-se também que começa a haver uma transformação morfológica da estrutura de tipo “bambu” para uma estrutura globular. Esta transição ocorre devido à interpenetração de ambas as fases nas junções triplas. Este desenvolvimento para uma estrutura mais globular pode estar associado à redução da energia interfacial total dos contornos de fase (KEICHEL; FOCT; GOTTSTEIN, 2003b). A interpenetração de fases nas junções triplas é mostrada em detalhe na Figura 89 e uma representação esquemática das energias interfaciais envolvidas no fenômeno é mostrada na Figura 90.

Figura 89 – Detalhe da interpenetração das junções triplas nas micrografias das amostras com reduções de 43% (a) e 64% (b) e recozidas em 1080°C por 7 min.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 90 – Representação do arranjo microestrutural e das energias de interfaciais envolvidas.

Fonte: Extraído de (KEICHEL; GOTTSTEIN; FOCT, 1999).

Para tempos mais longos de recozimento, reporta-se a intensificação desta mudança microestrutural (KEICHEL; FOCT; GOTTSTEIN, 2003b; KEICHEL; GOTTSTEIN; FOCT, 1999). De acordo com o trabalho de Wessman et al., 2013, o engrossamento da microestrutura de AIDs 2205 e 2507 recozidos até 700 h em 1100 °C pôde ser descrito pelo mecanismo de *Ostwald ripening*. Este efeito no aço em estudo pode ser visualizado na Figura 91. Nesta figura são apresentadas micrografias das amostras laminadas e recozidas por 7 min e 180 min. Nas amostras recozidas por um tempo maior, apesar de não ocorrer a formação de uma microestrutura totalmente globular ou equiaxial, nota-se claramente um crescimento de grão acentuado e uma perda da morfologia lamelar, com um forte efeito da interpenetração das junções triplas.

Figura 91 – Micrografias de amostras recozidas em 1080 °C: a) e b) laminada até 43% e recozida por 7 e 180 min respectivamente; c) e d) laminada até 64 % e recozida por 7 e 180 min respectivamente.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Conforme as discussões realizadas anteriormente nesta seção, nota-se que os processos de restauração do AID ocorrem rapidamente, principalmente na ferrita. Para analisar de forma mais detalhada o que ocorre no início da recristalização, as amostras laminadas até 43% e 64 % e recozidas em 1080°C por 1 min foram caracterizadas via EBSD. Em ambas as amostras foram utilizados mapeamentos de área 50 x 50 μm^2 . Os mapas de fase sobrepostos com os mapas de qualidade de imagem são mostrados na Figura 92. Nestes mapeamentos nota-se claramente que ocorreu um processo de recristalização e/ou recuperação em ambas as condições analisadas. A fração de fases está próxima ao material na condição como-recebido, já que as amostras foram tratadas em 1080 °C, temperatura onde frações iguais de ferrita e de austenita encontram-se em equilíbrio termodinâmico. Adicionalmente podemos verificar que, principalmente a austenita na amostra laminada até 43%, apresenta uma morfologia ainda “deformada”, enquanto que a ferrita nas duas condições apresenta sinais claros de recuperação e/ou recristalização.

Figura 92 – Mapeamentos de fase sobrepostos com mapeamentos de qualidade de imagem obtidos via EBSD de amostras laminadas a frio 43 % e 64 % seguido de recozimento em 1080 °C por 1 min.

	■	Ferrita (α)
	■	Austenita (γ)
	Fração	
Fase		
	LF 43%-1min	LF 64%-1min
α	0,572	0,573
γ	0,395	0,383

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2.1. Determinação da fração recristalizada

A determinação da fração recristalizada da ferrita e austenita em cada condição foi estimada utilizando mapeamentos de GOS. De acordo com a explicação realizada na Seção 5.1.3, o cálculo de GOS é baseado no desvio médio da orientação entre cada pixel analisado dentro de um determinado grão e a orientação média do mesmo. Portanto, os valores de GOS são obtidos através da seguinte equação (ALLAIN-BONASSO et al., 2012):

$$GOS(i) = \left[\frac{1}{J(i)} \right] \sum_j \omega_{ij} \quad (20)$$

onde, $J(i)$ é o número de pixels do grão i ; ω_{ij} é o ângulo de desorientação entre a orientação do pixel j e a orientação média do grão i .

Nestas análises, considerou-se que grãos com GOS menor que 1° encontram-se recristalizados enquanto que grãos com GOS maior que 1° encontram-se deformados/recuperados. O valor de 1° foi adotado conforme discussão realizada anteriormente na Seção 5.1.3.

Na Figura 93 são mostrados os mapas de GOS da ferrita e austenita de ambas as condições. Nestes mapas, grãos da cor azul são considerados como recristalizados e os grãos vermelhos deformados ou recuperados. Na amostra laminada até 43% somente a ferrita apresentou grãos recristalizados (42%) enquanto que na austenita observa-se claramente uma microestrutura ainda deformada caracterizada por uma grande quantidade de contornos de baixo ângulo (linhas brancas). Porém, é possível observar alguns grãos recristalizados de austenita (2%) em regiões próximas a supostas bandas de cisalhamento, conforme pode ser visualizado em maiores ampliações do mesmo mapa na Figura 94. Já na amostra laminada 64%, ambas as fases apresentam um microestrutura parcialmente recristalizada, sendo a ferrita com 44% e a austenita com 43% de fração recristalizada. Deve-se salientar que estas são frações em área e não da quantidade de grãos recristalizados.

Figura 93 – Mapas de GOS da austenita e ferrita obtidos via EBSD das amostras laminadas a frio até 43% e 64% seguido de recozimento em 1080 °C por 1 min. Nos mapeamentos são mostradas as frações de grãos com espalhamento de orientação abaixo de 1°(azul) e acima de 1°(vermelho).

	GOS(°)	LF 43%-1min (Austenita)	LF 43%-1min (Ferrita)	LF 64%-1min (Austenita)	LF 64%-1min (Ferrita)
<1	0,020	0,424	0,429	0,442
>1	0,980	0,575	0,570	0,558

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 94 – Regiões ampliadas do mapa de GOS da austenita da amostra laminada até 43 % e recozida em 1080° C por 1 min. Em azul são mostrados os grãos considerados recrystalizados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 95, são apresentadas as distribuições de GOS em relação à fração em área da ferrita e austenita. Através destas distribuições, torna-se mais fácil observar o efeito do recozimento nas amostras deformadas. Um aumento abrupto da fração de área com GOS $<1^\circ$ é observado na ferrita em ambas as deformações. Nota-se que apesar das duas condições apresentarem frações próximas de área recrystalizada, na amostra laminada 64% este aumento é mais acentuado para valores menores de GOS do que a amostra laminada 43%. Na austenita observa-se claramente na amostra menos deformada, que a maior parte dos valores de GOS encontra-se entre 4° e 8° . Já na amostra laminada até 64%, 57% dos valores de GOS estão distribuídos entre 2° e 8° enquanto que todo o restante concentra-se em valores abaixo de 1° .

Figura 95 – Distribuição de GOS da austenita e ferrita das amostras laminadas até 43 % e 64 % e recozidas em 1080 °C por 1 min.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pela análise dos resultados de GOS das amostras laminadas e recozidas, pôde-se verificar que com o aumento da deformação, não houve mudança significativa na fração recristalizada da ferrita. Na austenita por outro lado, observou-se o processo de recristalização somente na amostra laminada 64%. Neste caso, torna-se necessário a avaliação da energia associada às discordâncias, tendo em vista que esta é a força motriz para os processos de restauração da microestrutura.

Nas Figuras 96 e 97 são mostrados os mapas de KAM da austenita e da ferrita e as suas distribuições respectivamente. Nestas análises utilizou-se 6 vizinhos para o cálculo do KAM com uma desorientação máxima de 5°. Primeiramente, vê-se que na amostra laminada até 43%, a austenita possui valores elevados de KAM, ou seja, assim como nos resultados de GOS, praticamente toda a austenita encontra-se aparentemente deformada. Já na amostra laminada até 64%, é possível identificar regiões com baixo valor de KAM e que, portanto, encontram-se recristalizadas.

Outro ponto importante é que, ao se comparar a ferrita com a austenita, vemos que na ferrita as regiões que não possuem KAM entre $0-0,8^\circ$ (em tons de azul) não possuem valores muito elevados de KAM, enquanto que na austenita, vemos que essas regiões apresentam valores bem maiores de KAM. Com base nesta observação, pode-se pressupor que a ferrita sofreu um processo de recuperação nestas regiões enquanto que na austenita elas permaneceram em um estado praticamente deformado. Analisando as distribuições na Figura 97, vemos este efeito refletido na distribuição bimodal de KAM da austenita na amostra laminada 64% e recozida por 1 min. Nota-se também que, apesar de aparentemente a austenita preservar a microestrutura de deformação na amostra laminada 43%, vemos um pequeno deslocamento da distribuição para menores valores de KAM para a amostra recozida por 1 min em comparação com a amostra somente laminada. Isto sugere que a austenita pode ter sofrido um tênue processo de recuperação. De fato, analisando novamente a Figura 94, vemos em algumas regiões a formação de estruturas semelhantes a de subgrãos.

Ainda analisando as distribuições, pode-se verificar outro ponto importante. Ao se comparar as distribuições das amostras recozidas com as amostras somente deformadas, é possível notar que na ferrita, as distribuições das amostras laminadas até 43% e 64% são bem similares (média de $2,0^\circ$ e $2,1^\circ$ respectivamente). No caso da austenita, a distribuição de KAM tende a valores mais elevados na amostra mais deformada (média de $2,3^\circ$ e $2,9^\circ$ respectivamente). Isto explica porque não houve uma alteração significativa na fração recristalizada da ferrita enquanto que na austenita uma diferença considerável foi encontrada, já que maiores valores de KAM significam um maior potencial para o processo de recristalização. Fato digno de nota é que nas análises de DRX este efeito também é observado nos resultados de microdeformação, na qual ocorre um maior aumento da microdeformação da austenita da amostra laminada até 43% para a amostra laminada até 64%.

Figura 96 – Mapas de KAM da ferrita e austenita das amostras laminadas até 43 % e 64 % e recozidas em 1080°C por 1 min.

	Min	Max	LF-43% 1min (Austenita)	LF-43% 1min (Ferrita)	LF-64% 1min (Austenita)	LF-64% 1min (Ferrita)
0	0,8	0,014	0,569	0,384	0,621
0,8	1,6	0,273	0,287	0,199	0,252
1,6	2,4	0,415	0,106	0,227	0,088
2,4	3,2	0,223	0,029	0,133	0,025
3,2	4,0	0,057	0,004	0,037	0,004
4,0	5,0	0,018	0,000	0,020	0,010

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 97 – Distribuição de KAM da ferrita e austenita das amostras laminadas até 43 % e 64 % e as respectivas amostras recozidas em 1080 °C por 1 min.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3.2.2. Microtextura

Na Figura 98 são apresentadas as figuras de pólo inversa de ambas as fases da amostra laminada 43% e da amostra recozida por 1 min em 1080°C. Os contornos de baixo ângulo são representados por linhas brancas. Nestas imagens, nota-se uma maior mudança na orientação dos grãos da ferrita do que na austenita. Como não foi observada a recristalização na austenita era de se esperar que não ocorressem grandes alterações em sua textura. As respectivas ODFs são mostradas na Figura 99. Analisando-se as ODFs, nota-se realmente que na austenita não foram formadas novas componentes de textura. No caso da ferrita, foi possível notar principalmente a fragmentação das fibras em componentes individuais de textura. Porém, como é de se esperar em aços inoxidáveis ferríticos, não foi observado um fortalecimento da fibra γ .

Figura 98 – Figuras de pólo inversa da austenita e ferrita das amostras laminada até 43 % (LF-43 %) e laminada seguido de recozimento em 1080°C por 1 min (LF-43 %-1080°C-1min).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 99 – ODFs da amostra laminada até 43 % (LF-43%) e laminada seguido de recozimento em 1080 °C por 1 min (LF-43%-1080°C-1min). As fases ferrita e austenita são mostradas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 100 são mostradas as figuras de pólo e inversa de ambas as fases da amostra laminada até 64% e recozida por 1 min em 1080°C. Os contornos de baixo ângulo são representados por linhas brancas. Na Figura 101 as respectivas ODFs são apresentadas. Nesta amostra é observada uma mudança mais pronunciada na textura da austenita do que da amostra laminada até 43%. Neste caso nota-se uma ligeira diminuição da componente Goss $\{011\}\langle 110 \rangle$ e o surgimento da componente cubo $\{001\}\langle 100 \rangle$ bem fraca, típica de recristalização em metais CFC. Na ferrita não foram observadas grandes alterações, apenas um discreto enfraquecimento da fibra γ e, assim como na amostra laminada até 43%, uma dissociação das componentes da fibra.

Apesar de as fases estarem cerca de 50% recristalizadas, não foram observadas grandes alterações na textura. Não foi possível identificar alguma componente específica formada no processo de recristalização, salvo a componente C ubo $\{001\}<100>$ que foi encontrada na austenita na amostra laminada 64%. Assim como salientado no trabalho de Keichel, Gottstein e Foct (1999), durante a recristalização, não ocorre o desenvolvimento de componentes específicas de textura. A textura tende a se tornar mais aleatória e algumas componentes de deformação são mantidas e/ou fragmentadas.

Figura 100 – Figuras de pólo inversa da austenita e ferrita das amostras laminada até 64 % (LF-64 %) e laminada seguido de recozimento em 1080°C por 1 min (LF-64 %-1080°C-1min).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 101 – ODFs da amostra laminada até 64 % (LF-64%) e laminada seguido de recozimento a 1080 °C por 1 min (LF-64%-1080°C-1min). As fases ferrita e austenita são mostradas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As distribuições de desorientação da ferrita e austenita das amostras recozidas por 1 min são mostradas na Figura 102. Nelas, nota-se uma menor fração de contorno de baixo ângulo na amostra laminada 64% e recozida em ambas as fases. Além disso, é possível notar, principalmente na ferrita o aumento da fração de contornos com desorientação em torno de 30, 45 e 60°. Na austenita, além da diferença dos contornos de baixo ângulo, não são observadas outras alterações entre as duas condições.

Figura 102 – Distribuição do ângulo de desorientação da ferrita (superior) e da austenita (inferior) das amostras laminadas até 43 % e 64 % e recozidas em 1080°C por 1 min.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Primeiramente, é interessante observar a variação das quantidades de contornos de baixo ângulo. Nesta análise é possível verificar mudanças mais sutis na microestrutura. Na Figura 103 é mostrado um gráfico com a variação da densidade dos contornos de baixo ângulo de ambas as fases. Como esperado, nota-se uma maior queda dos contornos de baixo ângulo na ferrita em ambas as condições analisadas. Na austenita por outro lado, uma queda considerável só é observada na amostra laminada até 64%, já que foi a única que apresentou uma fração de grãos recristalizados. Um ponto interessante de se mencionar é que apesar de não ter sido evidenciado o processo de recristalização na austenita na amostra laminada 43%, nota-se uma ligeira queda na densidade de contornos de baixo ângulo nesta condição. Este resultado corrobora os comentários quanto à distribuição de KAM desta amostra, na qual é sugerido que a austenita sofreu recuperação.

Na Figura 102, o aumento da fração de algumas desorientações foi observado principalmente na ferrita. Estas desorientações que surgiram estão relacionadas à formação de contornos especiais, chamados CSL (*Coincidence Site Lattice*). Na Figura 104 são mostradas as frações de contornos CSL após a laminação e das amostras recozidas. Nota-se um aumento considerável destes contornos principalmente na ferrita. No caso da austenita somente o contorno $\Sigma 3$ é observado, que são os contornos coerentes de macla (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). Já na ferrita, os principais contornos especiais observados são: $\Sigma 3$, $\Sigma 13b$ e $\Sigma 29a$, conforme mostra a Figura 105. Na amostra laminada até 64% e recozida observa-se um aumento considerável do contorno tipo $\Sigma 13b$. Não foram encontrados na literatura trabalhos reportando estes contornos em aços inoxidáveis dúplex durante a recristalização. Apesar de os contornos CSL serem caracterizados por apresentarem baixa energia e o contorno coerente $\Sigma 3$, por exemplo, ser de baixa mobilidade, alguns tipos de contornos apresentam alta mobilidade e favorecem o crescimento no processo de recristalização (HUMPHREYS; HATHERLY, 2004). Esse é o caso do contorno $\Sigma 13b$, que é reportado como um contorno com elevada mobilidade no nióbio.

Figura 103 – Fração de contornos de baixo ângulo da ferrita e austenita das amostras laminadas e recozidas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 104 – Fração de contornos especiais CSL na austenita e ferrita das amostras laminadas e recozidas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 105 – Fração dos contornos especiais Σ3, Σ13b e Σ29a na ferrita das amostras laminadas e recozidas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados mostram que, apesar de a austenita possuir maior força motriz para a recristalização, de acordo com as análises de dureza, DRX e KAM, além de baixa EDE, a recristalização mais célere da ferrita, pode ser explicada pela alta difusividade dos átomos na estrutura CCC. Ela é cerca de 100 vezes maior do que na CFC, acelerando as mudanças microestruturais. Apesar de frações recristalizadas bem próximas na ferrita e austenita na amostra laminada 64%, observaram-se grãos mais desenvolvidos na ferrita. Além disso, o surgimento de contornos de alta mobilidade, como o contorno CSL Σ13b na ferrita, podem ter contribuído para uma maior taxa de crescimento de núcleos de recristalização.

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados e nas discussões apresentadas nesta Dissertação de Mestrado, as seguintes conclusões podem ser extraídas:

i) Material de partida

O material de partida possui uma fração de ferrita de cerca de 50%. Observou-se por meio de cálculos termodinâmicos e experimentais a existência de uma partição de soluto entre as duas fases. Apesar de o aço ter sido laminado a quente e sofrido um tratamento de solubilização após a laminação, uma microestrutura parcialmente recristalizada foi encontrada (7% para a ferrita e 55% para a austenita). Na ferrita, os grãos não recristalizados encontram-se recuperados. No caso da austenita a microestrutura é caracterizada por apresentar grãos recristalizados e deformados (alto valor de KAM). Uma forte textura foi encontrada em ambas as fases. Na ferrita observou-se com maior intensidade a fibra α $\langle 011 \rangle // \text{DL}$ e na austenita a componente Latão $\{011\} \langle 211 \rangle$.

ii) Estado deformado

Após a laminação a frio verificou-se o efeito da deformação em cada fase individualmente. Por meio de medidas de estereologia, observou-se que durante a deformação plástica ocorre uma deformação similar em ambas as fases até 43% de redução. Com 64% de deformação, nota-se uma espessura menor das lamelas de austenita. Bandas de cisalhamento foram identificadas nas análises de microscopia ótica, MEV e EBSD nas amostras laminadas até 64% e 79%. Com o auxílio de DRX, foi possível realizar uma análise do alargamento de picos e verificar que a microdeformação na austenita aumenta mais do que na ferrita com a deformação. Em todas as amostras analisadas via EBSD a austenita apresentou um maior valor de KAM, que está diretamente relacionado com a energia elástica associada à quantidade de discordâncias. Adicionalmente, um maior encruamento da austenita também foi observado nas medidas de microdureza Vickers realizadas em cada fase individualmente. Análises de micro e macrotextura mostraram que durante a laminação a frio não ocorrem mudanças bruscas na textura. Na ferrita ocorre somente um fortalecimento da fibra $\gamma \langle 111 \rangle // \text{DN}$ enquanto que na austenita um fortalecimento da fibra Goss-Latão e o desaparecimento da componente cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$ são observados. Apesar do baixo valor de EDE da austenita, ensaios de

magnetização e medidas de EBSD não permitiram concluir se houve a formação de martensita induzida por deformação (MID) neste material, apesar da literatura reportar este efeito num AID de composição similar. Observou-se, porém, um comportamento quase linear do campo coercivo (H_C) e da magnetização remanente (M_R) em relação à deformação real.

iii) Estado recozido

Após o recozimento isotérmico em 1080°C de amostras laminadas a frio até 43% e 64% por curtos períodos (de 1 a 7 min), observou-se a evolução gradual da microestrutura para uma estrutura do tipo “bambu”, permanecendo com uma morfologia lamelar até 7 min de recozimento. Após 3 min de recozimento, ambas as fases já se encontraram recristalizadas. Recozimentos em um tempo mais longos (180 min) mostraram uma mudança morfológica da microestrutura variando de lamelar para globular, atribuída à redução da energia interfacial total dos contornos de fase. Nas medidas de EBSD, verificou-se que com 1 min de tratamento na amostra menos deformada, a ferrita apresentou uma fração recristalizada de 42% enquanto que a austenita permaneceu recuperada. Na amostra laminada até 64% foi possível observar um grande aumento na fração de austenita recristalizada (43%), porém, a fração recristalizada permaneceu praticamente a mesma na ferrita (44%). Nas amostras laminadas a frio verificou-se através das análises de EBSD e de DRX que existe uma maior diferença de KAM médio e microdeformação entre as amostras laminadas 43% e 64% na austenita. Na ferrita esta diferença é muito pequena, o que explica o seu ligeiro aumento na fração recristalizada.

Análises de microtextura mostraram que não houve a formação de componentes específicos de recristalização. Em ambas as deformações analisadas, a ferrita apresentou a fragmentação das fibras em componentes individuais com maior intensificação de componentes da fibra α $\langle 011 \rangle // DL$. Na austenita não foram observadas mudanças na amostra laminada até 43%, porém, com 64% de redução foi possível notar o enfraquecimento da fibra Goss-Latão e o surgimento da componente cubo $\{001\} \langle 100 \rangle$. Não menos importante, um aumento na fração de contornos especiais (CSL) foi observado após 1 min de recozimento nas duas fases. Na austenita foi observado o contorno $\Sigma 3$ associado aos contornos coerentes de macla. Já na ferrita verificou-se um aumento considerável principalmente no contorno $\Sigma 13b$, reportado como sendo um contorno de alta mobilidade.

REFERÊNCIAS

ALLAIN-BONASSO, N. et al. A study of the heterogeneity of plastic deformation in IF steel by EBSD. **Materials Science and Engineering A**, v. 548, p. 56–63, 2012.

ALVI, M. H. et al. Recrystallization and texture development in hot rolled 1050 Aluminum. **Materials Science Forum**, v. 467-470, p. 357–362, 2004.

BADJI, R.; CHAUVEAU, T.; BACROIX, B. Texture, misorientation and mechanical anisotropy in a deformed dual phase stainless steel weld joint. **Materials Science and Engineering A**, v. 575, p. 94–103, 2013.

BALDO, S.; MÉSZÁROS, I. Effect of cold rolling on microstructure and magnetic properties in a metastable lean duplex stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 19, p. 5339–5346, 2010.

BASSANI, P. et al. Characterization of a cold-rolled 2101 Lean Duplex Stainless Steel. **Microscopy and Microanalysis**, p. 988–995, 2013.

BHADESHIA, H. K. D. H.; HONEYCOMBE, R. W. K. **Steels: microstructure and properties**. 3rd. ed. Oxford: Elsevier, 2006.

BŁACHOWSKI, A. et al. Mössbauer study of deformation induced martensitic phase transformation in duplex steel. **Nukleonika**, v. 48, p. 9–12, 2003.

BRACKE, L. et al. Microstructure and texture evolution during cold rolling and annealing of a high Mn TWIP steel. **Acta Materialia**, v. 57, n. 5, p. 1512–1524, 2009.

BREDA, M. et al. Effects of cold rolling and strain-induced martensite formation in a SAF 2205 duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 46, n. 2, p. 577–586, 2014.

BROFMAN, P. J.; ANSELL, G. S. On the effect of carbon on the stacking fault energy of austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 9, n. 6, p. 879–880, 1978.

CALCAGNOTTO, M. et al. Orientation gradients and geometrically necessary dislocations in ultrafine grained dual-phase steels studied by 2D and 3D EBSD. **Materials Science and Engineering A**, v. 527, n. 10-11, p. 2738–2746, 2010.

CHANDRA, T.; KUCHLMAYR, R. Effect of strain rate on sigma formation in ferrite-austenite stainless steel at high temperatures. **Journal of materials science**, v. 23, p. 723–728, 1988.

CHARLES, J. Duplex Stainless Steels, A review after DSS '07 held in Grado. **Revue de Métallurgie**, v. 105, n. 3, p. 155–171, 2008.

CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2nd. ed. New Jersey, United States of America: Prentice Hall, 2001.

DE, A. K. et al. Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction. **Scripta Materialia**, v. 50, n. 12, p. 1445–1449, 2004.

DOLLASE, W. A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the March model. **Journal of Applied Crystallography**, v. 19, p. 267–272, 1986.

DRAGOMIR, I. C.; BORBÉLY, A.; UNGÁR, T. Contrast factors and character of dislocations in cubic and hexagonal crystals. **Materials Science Forum**, v. 443–444, p. 95–98, 2004.

ECKSTEIN, H. J. **Korrosionsbeständige Stähle**. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, 1990.

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. **Materials Science and Engineering A**, v. 459, p. 151–155, 2007a.

ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. Direct observations of sigma phase formation in Duplex Stainless Steels using in-situ synchrotron X-Ray diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 38, n. 3, p. 464–475, 2007b.

ENGLER, O.; RANDLE, V. **Introduction to texture analysis: microtexture, microtexture and orientation mapping**. 2nd. ed. Boca Raton, United States of America: CRC Press, 2010.

ESCRIBA, D. M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 60, n. 11, p. 1214–1219, 2009.

ESCRIBA, D. M. et al. Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels during high temperature exposition. **Materials Science Forum**, v. 636-637, p. 478–484, 2010.

FARGAS, G. et al. Microstructural evolution during industrial rolling of a duplex stainless steel. **ISIJ International**, v. 48, n. 11, p. 1596–1602, 2008.

FARGAS, G. et al. Reduction of anisotropy in cold-rolled duplex stainless steel sheets by using sigma phase transformation. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 42, n. 11, p. 3472–3483, 2011.

FARNOUSH, H. et al. Hot deformation characteristics of 2205 duplex stainless steel based on the behavior of constituent phases. **Materials & Design**, v. 31, n. 1, p. 220–226, 2010.

FRÉCHARD, S. et al. AFM and EBSD combined studies of plastic deformation in a duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 418, n. 1-2, p. 312–319, 2006.

GROMA, I.; UNGÁR, T.; WILKENS, M. Asymmetric X-ray line broadening of plastically deformed crystals. I. Theory. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, n. 1, p. 47–54, 1988.

HALL, E.; ALGIE, S. The sigma phase. **Metallurgical reviews**, v. 11, p. 61–88, 1966.

HANSEN, N. Polycrystalline strengthening. **Metallurgical Transactions A**, v. 16A, p. 2167–2190, 1985.

HANSEN, N. Cold deformation microstructures. **Materials Science and Technology**, v. 6, p. 1039–1047, 1990.

HAROLD, P. K.; LEROY, E. A. **X-ray diffraction procedure**. 2nd. ed. New York, United States of America: Wiley Interscience, 1974.

HERRERA, C.; PONGE, D.; RAABE, D. Characterization of the microstructure, crystallographic texture and segregation of an as-cast duplex stainless steel slab. **Steel Research International**, v. 79, p. 10–12, 2008.

HERRERA, C.; PONGE, D.; RAABE, D. Design of a novel Mn-based 1GPa duplex stainless TRIP steel with 60% ductility by a reduction of austenite stability. **Acta Materialia**, v. 59, n. 11, p. 4653–4664, 2011.

HUGHES, D. A.; HANSEN, N. High angle boundaries formed by grain subdivision mechanisms. **Acta Materialia**, v. 45, n. 9, p. 3871–3886, 1997.

HUMPHREYS, F.; HATHERLY, M. **Recrystallization and related annealing phenomena**. 8th. ed. Oxford, United Kingdom: Elsevier Ltd, 2004.

HUTCHINSON, W.; USHIODA, K.; RUNNSJÖ, G. Anisotropy of tensile behaviour in a duplex stainless steel sheet. **Materials Science and Technology**, v. 1, p. 728–736, 1985.

JIA, N. et al. Direct experimental mapping of microscale deformation heterogeneity in duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 491, n. 1-2, p. 425–433, 2008.

JIA, N. et al. Self-consistent modeling of rolling textures in an austenitic–ferritic duplex steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 10-11, p. 3615–3624, 2011.

JORGE, A. M.; REIS, G. S.; BALANCIN, O. Influence of the microstructure on the plastic behaviour of duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, n. 6, p. 2259–2264, 2011.

JURA, J. et al. Microstructure and texture analysis in a cold-rolled Austenitic-Ferritic Steel with Duplex Structure. **Materials Science Forum**, v. 408-412, p. 1359–1364, 2002.

KEICHEL, J.; FOCT, J.; GOTTSTEIN, G. Deformation and annealing behavior of nitrogen alloyed duplex stainless steels. Part I: Rolling. **ISIJ International**, v. 43, n. 11, p. 1781–1787, 2003a.

KEICHEL, J.; FOCT, J.; GOTTSTEIN, G. Deformation and annealing behavior of nitrogen alloyed duplex stainless steels. Part II: Annealing. **ISIJ International**, v. 43, n. 11, p. 1788–1794, 2003b.

KEICHEL, J.; GOTTSTEIN, G.; FOCT, J. Recrystallisation in high nitrogen alloyed super duplex stainless steel. **Materials Science Forum**, v. 318-320, p. 785–792, 1999.

KEIJSER, T. H. DE; MITTEMEIJER, E. J.; ROZENDAAL, H. C. F. The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 16, n. 3, p. 309–316, 1983.

KISKO, A. et al. The Influence of grain size on the strain-induced martensite formation in tensile straining of an austenitic 15Cr-9Mn-Ni-Cu stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 578, p. 408–416, 2013.

LACHEISSERIE, É. DU T.; GIGNOUX, D.; SCHLENKER, M. **Magnetism - fundamentals**. New York, United States of America: Springer Science and Business Media, 2005.

LANGFORD, J. I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. **Journal of Applied Crystallography**, v. 11, n. 1, p. 10–14, 1978.

LEE, K.-M.; HUH, M.-Y.; ENGLER, O. Quantitative analysis of micro-textures during recrystallization in an interstitial-free steel. **Steel Research International**, v. 83, n. 9, p. 919–926, 2012.

LIMA, N. B. DE et al. Deformation and recrystallization textures in duplex stainless steel. **Materials Science Forum**, v. 408-412, p. 1353–1358, 2002.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 65, n. 4-6, p. 39–104, 2009.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 321–327, 2009.

MICHALSKA, J.; SOZAŃSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 56, n. 4-5, p. 355–362, 2006.

MITRA, A. et al. Ferromagnetic properties of deformation-induced martensite transformation in AISI 304 stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35A, p. 599–605, 2004.

MITSCHE, S.; POELT, P.; SOMMITSCH, C. Recrystallization behaviour of the nickel-based alloy 80 a during hot forming. **Journal of Microscopy**, v. 227, n. 3, p. 267–274, 2007.

MONLEVADE, E. F.; FALLEIROS, I. G. S. Orientation relationships associated with austenite formation from ferrite in a coarse-grained duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 37, n. 3, p. 939–949, 2006.

MONNARTZ, P. Beitrag zum Studium der Eisenchromlegierungen unter besonderer Berücksichtigung der Säurebeständigkeit. **Metallurgie**, v. 8, p. 161–176, 1911.

MUMTAZ, K. et al. Magnetic measurements of martensitic transformation in austenitic stainless steel after room temperature rolling. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 1, p. 85–97, 2004.

NAGY, E. et al. Deformation induced martensitic transformation in stainless steels. **Materials Science and Engineering A**, v. 378, p. 308–313, 2004.

OLSSON, J.; SNIS, M. Duplex: a new generation of stainless steels for desalination plants. **Desalination**, v. 205, p. 104–113, 2007.

PADILHA, A. F.; AGUIAR, D. J. M.; PLAUT, R. L. Duplex stainless steels: A dozen of significant phase transformations. **Defect and Diffusion Forum**, v. 322, p. 163–174, 2012.

PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Stainless steels heat treatment. In: TOTTEN, G. E. **Steel heat treatment handbook**. 2nd. ed. Florida: CRC Press, 2006. p. 707–752.

PADILHA, A.; JUNIOR, F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura**. 3. ed. São Paulo, Brasil: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

PADILHA, A.; PLAUT, R. L. Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels during high temperature exposition. **Materials Science Forum**, v. 636–637, p. 478–484, 2010.

POLKOWSKI, W.; JÓZWIK, P.; BOJAR, Z. EBSD and X-ray diffraction study on the recrystallization of cold rolled Ni3Al based intermetallic alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 614, p. 226–233, 2014.

POPA, N. C. Texture in Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 25, n. pt 5, p. 611–616, 1992.

POPA, N. C. The (hkl) Dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all laue groups in rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 31, n. 2, p. 176–180, 1998.

PRAMANIK, S.; BERA, S.; GHOSH, S. K. Influence of cold rolling on microstructural evolution in 2205 duplex stainless steel. **Steel Research International**, v. 85, n. 5, p. 776–783, 2014.

RAABE, D. Textures of ferritic stainless steels. **Materials Science and Technology**, v. 9, p. 302–312, 1993.

RAMIREZ, A.; LIPPOLD, J.; BRANDI, S. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 34A, p. 1575–1597, 2003.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. Determination of stacking fault energy of austenite in a duplex stainless steel. **Steel research**, v. 67, n. 6, p. 253 – 256, 1996.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. Recrystallization-transformation combined reactions during annealing of a cold rolled ferritic-austenitic duplex stainless steel. **ISIJ international**, v. 38, p. 567–571, 1998.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Three types of embrittlement in ferritic-austenitic duplex stainless steels. **Metalurgia International**, v. 3, p. 46–50, 1990.

RENZETTI, R. A. **Estudo comparativo da recristalização de dois aços de atividade reduzida endurecidos por dispersão de óxidos (9% Cr e 13% Cr)**. 2011. 129f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP.

RENZETTI, R. A.; SANDIM, H. R. Z. X-ray evaluation of dislocation density in ODS-Eurofer steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 534, p. 142–146, 2012.

RHODES, C. G.; THOMPSON, A. W. The composition dependence of stacking fault energy in austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 8, n. 12, p. 1902–1906, 1977.

RIBEIRO MIRANDA, M. A. et al. The use of X-ray diffraction, microscopy, and magnetic measurements for analysing microstructural features of a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 54, n. 4-5, p. 387–393, 2005.

RIOS, P. R. et al. Nucleation and growth during recrystallization. **Materials Research**, v. 8, n. 3, p. 225–238, 2005.

RYŚ, J.; RATUSZEK, W. Rolling texture formation in Super-Duplex Stainless Steel. **Solid State Phenomena**, v. 163, p. 145–150, 2010.

RYŚ, J.; RATUSZEK, W.; WITKOWSKA, M. Rolling texture development in duplex type steel with strong initial texture. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 50, n. 4, p. 857–870, 2005.

RYŚ, J.; RATUSZEK, W.; WITKOWSKA, M. Comparison of the rolling texture formation in duplex steels with various initial textures. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 51, n. 3, p. 495–502, 2006.

RYŚ, J.; RATUSZEK, W.; WITKOWSKA, M. Rolling texture differences in duplex steels with strong and random initial orientations. **Solid State Phenomena**, v. 130, p. 57–62, 2007.

RYŚ, J.; WITKOWSKA, M. Rolling texture development in nitrogen alloyed ferritic-austenitic steel of duplex type. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 53, n. 1, p. 221–228, 2008.

SANDIM, H. Heterogeneidades de deformação: uma visão microscópica. In: TSCHIPTSCHIN, A. P., et. al. **Textura e relações de orientação**. 2. ed. São Paulo: IPEN, 2003.

SCHAEFFLER, A. L. Selection of austenitic electrodes for welding dissimilar metals. **Welding Journal**, v. 26, p. 603–620, 1947.

SCHAEFFLER, A. L. Welding dissimilar metals with stainless electrodes. **Iron Age**, v. 162, 1948.

SCHAEFFLER, A. L. Constitution diagram for stainless steel. **Metal Progress**, v. 56, p. 680, 1949.

SCHRAMM, R.; REED, R. Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. **Metallurgical Transactions A**, v. 6, p. 1345–1351, 1975.

SHEN, Y. F. et al. Twinning and martensite in a 304 austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 552, p. 514–522, 2012.

SHINTANI, T.; MURATA, Y. Evaluation of the dislocation density and dislocation character in cold rolled Type 304 steel determined by profile analysis of X-ray diffraction. **Acta Materialia**, v. 59, n. 11, p. 4314–4322, 2011.

SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering: A**, v. 444, p. 271–276, 2007.

SIQUEIRA, R. **Efeitos de orientação na recristalização do aço inoxidável ferrítico AISI 430 com grãos grosseiros e estabilizado ao nióbio**. 2010. 168f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP.

SMITH, R. T. et al. In situ X-ray diffraction analysis of strain-induced transformations in Fe- and Co-base hardfacing alloys. **Scripta Materialia**, v. 98, p. 60–63, 2015.

STOKES, A. R.; WILSON, A. J. C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates. **Proceedings of the Physical Society.**, v. 56, p. 174–181, 1944.

TAISNE, A.; DÉCAMPS, B.; PRIESTER, L. Role of interfaces in duplex stainless steel deformation micromechanisms. **Composite Interfaces**, v. 13, n. 1, p. 89–102, 2006.

TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 17, p. L29–L33, 2010.

TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. Martensitic transformation induced by cold deformation of lean duplex stainless steel UNS S32304. **Materials Research**, 2013.

TAVARES, S. S. M.; SILVA, M. . DA; NETO, J. . Magnetic property changes during embrittlement of a duplex stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 313, n. 1-2, p. 168–173, 2000.

TAVARES, S. S. M. et al. Ferromagnetic properties of cold rolled AISI 304L steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 242-245, n. PART II, p. 1391–1394, 2002.

TAVARES, S. S. M. et al. Microstructural changes produced by plastic deformation in the UNS S31803 duplex stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 180, p. 318–322, 2006.

UNGÁR, T. et al. X-ray line-broadening study of the dislocation cell structure in deformed [001]-orientated copper single crystals. **Acta Metallurgica**, v. 32, n. 3, p. 333–342, 1984.

UNGÁR, T. Strain broadening caused by dislocations. **Materials Science Forum**, v. 278-281, p. 151–157, 1998.

UNGÁR, T. Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. **Scripta Materialia**, v. 51, n. 8, p. 777–781, 2004.

UNGÁR, T.; GROMA, I.; WILKENS, M. Asymmetric X-ray line broadening of plastically deformed crystals. II. Evaluation procedure and application to [001]-Cu crystals. **Journal of Applied Crystallography**, v. 22, n. 1, p. 26–34, 1989.

VANDER, G. F.; LUCAS, G. M.; MANILOVA, E. P. Metallography and Microstructures of Stainless Steels and Maraging Steels. In: ASM handbook. Materials Park: ASM International, 2004. v. 9p. 670–700.

VENABLES, J. The martensite transformation in stainless steel. **Philosophical Magazine**, v. 7, p. 35–44, 1962.

VERBEKEN, K.; BARBÉ, L.; RAABE, D. Evaluation of the crystallographic orientation relationships between FCC and BCC phases in TRIP Steels. **ISIJ International**, v. 49, n. 10, p. 1601–1609, 2009.

WARREN, B. E.; AVERBACH, B. L. The effect of cold-work distortion on X-Ray patterns. **Journal of Applied Physics**, v. 21, n. 6, p. 595, 1950.

WEILAND, H.; BUNGE, H. Textures and microstructures in duplex stainless steel. **Materials science and technology**, v. 10, 1994.

WEISBRODT-REISCH, A. et al. Influence of temperature, cold deformation and a constant mechanical load on the microstructural stability of a nitrogen alloyed duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**, v. 416, n. 1-2, p. 1–10, 2006.

WESSMAN, S. et al. An experimental and theoretical evaluation of microstructure coarsening in duplex stainless steels. **Steel Research International**, v. 84, n. 11, p. 1126–1137, 2013.

WILLIAMSON, G.; HALL, W. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22–31, 1953.

WITKOWSKA, M. et al. The effect of annealing and deformation on sigma phase precipitation in duplex steels. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 53, n. 1, p. 289–294, 2008.

WITKOWSKA, M. et al. Sigma phase precipitations in duplex Steel SAF 2205. **Solid State Phenomena**, v. 203-204, p. 355–360, 2013.

WITKOWSKA, M.; RYŚ, J. Annealing textures and precipitation behaviour in ferritic-austenitic duplex type steels. **Archives of Metallurgy and Materials**, v. 50, n. 2, p. 471–478, 2005.

WRÓŃSKI, S. et al. Investigation of plastic deformation heterogeneities in duplex steel by EBSD. **Materials Characterization**, v. 73, p. 52–60, 2012.

ZAID, M.; BHATTACHARJEE, P. P. Electron backscatter diffraction study of deformation and recrystallization textures of individual phases in a cross-rolled duplex steel. **Materials Characterization**, v. 96, p. 263–272, 2014.