UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

CRISTIANE FÁTIMA GUIMARÃES SILVEIRA MOTA

Avaliação da estabilidade microestrutural e sua relação com as propriedades magnéticas de um aço inoxidável dúplex UNS S32304

> Lorena-SP 2018

CRISTIANE FÁTIMA GUIMARÃES SILVEIRA MOTA

Avaliação da estabilidade microestrutural e sua relação com as propriedades magnéticas de um aço inoxidável dúplex UNS S32304

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pósgraduação em Engenharia de Materiais na área de materiais convencionais e avançados.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria José Ramos Sandim

Versão Corrigida

Lorena - SP 2018 NÃO AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, SERÁ DISPONIBILIZADO AUTOMATICAMENTE APÓS 2 ANOS DA PUBLICAÇÃO

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

Mota, Cristiane Fátima Guimarães Silveira Avaliação da estabilidade microestrutural e sua relação com as propriedades magnéticas de um aço inoxidável duplex UNS S32304 / Cristiane Fátima Guimarães Silveira Mota; orientadora Maria José Ramos Sandim - Versão Corrigida. - Lorena, 2018. 74 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2018

1. Aço inoxidável duplex. 2. Uns s32304. 3. Martensita induzida por deformação. 4. Magnetização. 5. Recristalização. I. Título. II. Sandim, Maria José Ramos, orient.

Aos meus filhos Arthur e Érico, para que nunca desistam de seus sonhos.

AGRADECIMENTOS

À Aperam (Timoteo – MG) por disponibilizar o material para esse estudo.

A minha orientadora Professora Maria José Ramos Sandim (EEL-USP) pela dedicação, atenção e disponibilidade em todos os momentos do trabalho.

A Isnaldi Rodrigues de Souza Filho (EEL-USP), pelo auxílio nas atividades experimentais e por valiosas discussões.

Ao Professor Hugo Ricardo Zschommler Sandim (EEL-USP) por valiosas discussões.

A Christian Gauss (EEL-USP), pelo auxílio no uso do forno a arco.

Ao Professor Luiz Nagamine (IF-USP), Sérgio Romero (IF-USP) e Renato Cohen (IF-USP), pela colaboração com relação às medidas de magnetização.

Ao Professor Dierk Raabe (Max Planck Institut für Eisenforshung-MPIE), Dusseldorf, Alemanha, pelo uso das facilidades experimentais do MPIE para os mapeamentos de EBSD e obtenção de imagens via ECCI.

Ao meu marido Darwin e meus filhos Arthur e Érico pelo apoio e compreensão nos momentos de ausência.

"Feliz é aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina"

Cora Coralina

RESUMO

MOTA, C. F. G. S. Avaliação da estabilidade microestrutural e sua relação com as propriedades magnéticas de um aço inoxidável dúplex UNS S32304. 2018. 74 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

Os aços inoxidáveis dúplex possuem uma estrutura bifásica (ferrita e austenita) geralmente em frações aproximadamente iguais. Devido aos altos teores de Cr e Ni, esses aços apresentam alta resistência à corrosão e, por isso, são usados principalmente nas indústrias química, petroquímica e nuclear. Dependendo da sua composição química, os aços dúplex podem sofrer transformação martensítica induzida por deformação, com a transformação de austenita (γ) em martensita (α '). Essa transformação pode ser revertida mediante tratamento térmico. A austenita é paramagnética, enquanto que a ferrita e a martensita são ambas ferromagnéticas. O objetivo desse trabalho foi estudar a relação entre a estabilidade microestrutural e as propriedades magnéticas de um aço dúplex UNS S32304, o qual apresenta transformação martensítica induzida por deformação. Amostras desse aço com redução em espessura de 80% foram recozidas isotermicamente em várias temperaturas até 800°C por 1 h e resfriadas em água. A partir de laços de histerese obtidos em temperatura ambiente foram obtidos os valores de magnetização de saturação (M_s) e campo coercivo (H_c) para essas amostras. Além das medidas magnéticas essas amostras foram caracterizadas via difração de raios X, testes de dureza, microscopias óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). Em relação ao MEV foram utilizadas as técnicas de EBSD (do inglês "electron backscatter diffraction") e ECCI (do inglês "electron channeling contrast imaging"). Medidas de magnetização (*in situ*) em função da temperatura (até 1000°C) também foram obtidas para o material deformado, a partir das quais foi determinada a temperatura de Curie (T_c) do mesmo. Uma simulação das fases presentes no material em função da temperatura foi obtida utilizando-se o software Thermo-Calc[®]. Para as amostras recozidas isotermicamente, a inspeção metalográfica mostrou que para 600-700°C o material apresenta um aspecto fragmentado na microestrutura. Esse aspecto fragmentado é uma evidência da reversão da martensita em austenita. Para a amostra recozida em 700°C precipitados foram encontrados principalmente na austenita, a qual parece estar recristalizada. Indícios de recristalização da ferrita também foram observados para essa amostra. De acordo com o Thermo-Calc[©] os precipitados observados são provavelmente do tipo $M_{23}C_6$ (M = Fe, Cr) e Cr₂N. A dureza do material apresenta uma queda evidente a partir de 500°C, relacionada aos fenômenos de recristalização do material e reversão da martensita. Tal como a dureza, M_s e H_c também decaem a partir de ~ 500°C. A reversão da martensita em austenita e a decomposição da ferrita (α) contribuem para a diminuição de M_s. As medidas magnéticas *in* situ também forneceram evidências da transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ + precipitados a partir do comportamento de T_c. Apesar do aspecto fragmentado da microestrutura e da precipitação, não foi observado um comportamento de "pico" em Hc em consequência da reversão da martensita em austenita. Isso indica que, no presente estudo, o fator que mais influenciou H_c foi a maior mobilidade das paredes de domínios magnéticos na fase ferrítica, em consequência dos efeitos de recuperação e recristalização.

Palavras-chave: Aço inoxidável dúplex. UNS S32304. Martensita induzida por deformação. Magnetização. Recristalização.

ABSTRACT

MOTA, C. F. G. S. Evaluation of microstructural stability and its relationship with magnetic properties of UNS S32304 duplex stainless steel. 2018. 74 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2018.

Duplex stainless steels have a two-phase structure (ferrite and austenite) in approximately equal fractions. Due to their high Cr and Ni contents, these steels present a high corrosion resistance and, in consequence, they are mainly used in chemical, petrochemical and nuclear industries. Depending on their chemical composition, duplex steels may undergo strain induced martensite, with the austenite (γ) transformation in martensite (α') . This transformation can be reversed by annealing. The austenite is paramagnetic, whereas ferrite and martensite are both ferromagnetic. The goal of this work was to study the relationship between microstructural stability and magnetic properties of a UNS S32304 duplex steel, which presents strain induced martensite. Samples of this steel with 80% thickness reduction were isotermally annealed at several temperatures up to 800°C for 1 h and water-cooled. From hysteresis loops taken at room temperature, both saturation magnetization (M_s) and coercive field (H_c) were obtained for these samples. In addition to magnetic measurements these samples were characterized using X-ray diffraction, hardness testing, optical (OM) and scanning electron (SEM) microscopies. Regarding SEM were used both EBSD (electron backscatter diffraction) and ECCI (electron channeling contrast imaging) techniques. In situ magnetization measurements in function of temperature (up to 1000°C) were also performed for the deformed material, from which was determined its Curie temperature (T_c). A simulation of the phases present in the material as a function of temperature was performed using the Thermo-Calc[©] software. For the isothermally annealed samples, metallographic analysis showed that for 600-700°C the material presents a fragmented microstructure. Such fragmentation is an evidence of the martensite-to-austenite reversion. For the sample annealed at 700°C precipitates were found mainly in the austenitic phase, which appears to be recrystallized. Evidences of recrystallization were also found for the ferritic phase in the same sample. According to Thermo-Calc[©] the observed precipitates are probably M₂₃C₆ (M = Fe,Cr) and Cr₂N. Material's hardness present an evident drop for temperatures higher than 500°C, due to both recrystallization and martensite-to-austenite reversion phenomena. Like hardness, both M_s and H_c also drop in temperatures higher than 500°C. The martensite-toaustenite reversion and the ferrite decomposition contribute to M_s decreasing. From the T_c behavior, the in situ magnetic measurements also provided evidences of the transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ + precipitates. In spite of microstructure fragmentation and precipitation, it was not observed a "pick" effect in H_c behavior as a consequence of the martensite-to-austenite reversion. This indicates that, in the present study, the factor that most influenced H_c was the higher mobility of magnetic domain walls in the ferritic phase, due to both recovery and recrystallization effects.

Keywords: Duplex stainless steel. UNS S32304. Strain induced martensite. Magnetization. Recrystallization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos domínios magnéticos. As setas vermelhas representam dipolos magnéticos
Figura 2 - Curva da densidade de fluxo magnético (B) em função do campo magnético aplicado (H), para um material ferromagnético. Em unidades do sistema internacional B = μ_0 (H +M), onde M é a magnetização e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Para materiais ferromagnéticos B $\cong \mu_0$ M
Figura 3 - Curva de magnetização (M x H) para o ferro puro monocristalino quando H é aplicado ao longo das três direções de alta simetria
Figura 4 - Representação esquemática da formação da martensita para (a) baixa, (b) intermediária e (c) alta deformação plástica para o aço inoxidável 304
Figura 5 - (a) H_c e M_s em função da deformação para o aço AISI 201; (b) correspondente variação da razão M_R/M_s . No inset de (b) é mostrada a variação de M_R com a deformação.
Figura 6 - Campo coercivo em função da temperatura de tratamento isotérmico (para diversos tempos) para amostras do aço AISI 201. O inset mostra os correspondentes valores de M _s para as mesmas amostras
Figura 7 - Mapeamento de fases via EBSD (difração de elétrons retroespalhados) de amostras do aço AISI 201 (60% de redução em espessura) submetido a um recozimento em (a) 500°C e (b) 600°C
Figura 8 - Microestrutura do aço UNS S32304 na condição como recebido: (a) image quality da região mapeada e (b) correspondente mapeamento de fases e fração de contornos de alto e baixo ângulo (EBSD)
Figura 9 - Microestrutura do aço UNS S32304 com 80% de redução em espessura: (a) image quality da região mapeada e (b) correspondente mapeamento de fases (EBSD)
Figura 10 - Microdureza do aço inoxidável dúplex UNS S32304 deformado a frio até 80% de redução em espessura
Figura 11 - (a) M_s e (b) H_c em função da redução em espessura para o aço UNS S32304, obtidos a partir de laços de histerese obtidos em temperatura ambiente
Figura 12 - Fases em equilíbrio em função da temperatura para o aço UNS S32304, de acordo com o software Thermo-Calc©
Figura 13 - Comportamento da dureza do aço dúplex UNS S32304 laminado a frio (80% de redução em espessura), recozido em diversas temperaturas por 1h. O valor da dureza para o material deformado (ESPURIO, 2015) foi incluído para comparação
Figura 14 - Microestrutura do aço dúplex UNS S32304 laminado a frio (80% de redução em espessura) recozido em: (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C e (f) 800°C (MO).
Figura 15 - Difratogramas do aço inoxidável dúplex UNS S32304 (com redução em espessura de 80%) recozido em diversas temperaturas até 800°C43
Figura 16 - Microestrutura do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 400°C por 1 h com aumentos de (a) 2 kX e (b) 5 kX (ECCI)

Figura 21 - Microestrutura do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 700°C por 1 h com aumentos de (a) 20 kX, (b) 50 kX e (c) 50 kX (ECCI). As regiões indicadas pelas setas vermelha e laranja em (a) são ampliadas em (b) e (c), respectivamente.

Figura 23 - (a) Image quality map (face DL x DN) e (b) correspondente mapa de fases do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 500°C por 1 h (EBSD)...... 52

Figura 25 - (a) Image quality map (face DL x DN) e (b) correspondente mapa de fases do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 600°C por 1 h (EBSD)...... 54

Figura 27 - (a) *Image quality map* (face DL x DN) e (b) correspondente mapa de fases do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 700°C por 1 h (EBSD)...... 56

Figura 36 - (a) Curvas de M x T para o aço dúplex UNS S32304 (com 80% de redução em espessura) obtidas durante o aumento e descida da temperatura (Com uma variação de temperatura de 3°/mim). (b) correspondentes derivadas das curvas mostradas em (a)...... 66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química nominal do aço UNS S32304 (em %p para todosos elementos, exceto para N e O, cujos teores são expressos em ppm-p)	35
Tabela 2 - Valores de fração de partição para o ferro alfa (que engloba ferrita e martensita) e ferro gama (austenita) obtidos a partir dos dados de EBSD para o aço dúplex UNS S32304 nas condições: como recebido, deformado e deformado seguido de recozimento (500, 600 e 700°C). Os dados para as condições recebido e como deformado foram obtidos de um estudo prévio de Sandim (informação pessoal)	58
Tabela 3 - Fração de partição para o ferro alfa (que engloba ferrita e martensita) e austenita (ferro gama) obtidas a partir dos dados de EBSD (vide também Tabela 2) e valores de fração de fase ferromagnética obtidos a partir dos dados de magnetização para o aço dúplex UNS S32304 nas condições: como recebido, deformado e deformado seguido de recozimento (500, 600 e 700°C). Os dados de EBSD foram também mostrados na Tabela 2 (seção 4.5)	64

LISTA DE SIGLAS

AISI	American Iron and Steel Institute		
Н	Campo aplicado		
H _c	Campo coercivo		
H _d	Campo desmagnetizante		
H _{eff}	Campo efetivo		
CCC	Cúbico de corpo centrado		
CFC	Cúbico de face centrado		
DL	Direção de laminação		
DN	Direção normal		
DSSs	Duplex stainless steels		
EBSD	Electron backscatter diffraction		
ECCI	Electron channeling contrast imaging		
EDE	Energia de defeito de empilhamento		
НС	Hexagonal compacto		
Μ	Magnetização		
M_s	Magnetização de saturação		
M _R	Magnetização remanente		
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante		
MEV	Microscopia eletrônica de varredura		
МО	Microscopia óptica		
Т	Temperatura		
Tc	Temperatura de Curie		
TMID	Transformação martensítica induzida por deformação		
UNS	Unifield Numbering System		

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Austenita
γ2	Austenita secundária
ρ	Densidade de discordâncias
δ	Espessura da parede de domínio
σ	Fase sigma
α	Ferrita
α'	Martensita ccc
3	Martensita hc
R	Raio
d	Tamanho de grão (µm)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1 Aços inoxidáveis dúplex	21
2.2 Propriedades ferromagnéticas	24
2.3 Significado físico de M _s e H _c	26
2.4 Aço dúplex UNS S32304 como recebido e deformado: resultados prévios	31
3 MATERIAL E METODOLOGIA	35
3.1 Material	35
3.2 Simulação das fases presentes no material	35
3.3 Corte das amostras	35
3.4 Tratamentos térmicos e decapagem química	36
3.5 Preparação metalográfica e ataque eletrolítico	36
3.6 Medidas de difração de raios X	37
3.7 Medidas de dureza	37
3.8 Obtenção de imagens via microscopia óptica (MO)	38
3.9 Mapeamento via EBSD (do inglês "electron backscatter diffraction")	38
3.10 Obtenção de imagens via microscopia eletrônica de varredura com a técn	ica
ECCI (do inglês "electron channeling contrast imaging")	38
3.11 Medidas magnéticas	38
3.11.1 Laços de histerese em temperatura ambiente	38
3.11.2 Magnetização em função da temperatura (medidas in situ)	39
3.11.3 Obtenção de uma amostra padrão com ~100% de ferrita	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Previsões do <i>software</i> Thermo-Calc [©]	40
4.2 Dureza	40

4.3 Microscopia óptica (MO) e difração de raios X	. 42
4.4 Imagens obtidas via ECCI	. 43
4.4.1 Aço dúplex UNS S32304 recozido em 400ºC	. 43
4.4.2 Aço dúplex UNS S32304 recozido em 700ºC	. 48
4.5. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	. 52
4.6 Caracterização magnética	. 61
4.6.1 Fases presentes no aço UNS S32304 com 80% de deformação	. 61
4.6.2 Caracterização magnética do aço UNS S32304 (80% de deformação)	
recozido isotermicamente	. 62
4.6.3 Caracterização magnética <i>in situ</i> do aço UNS S32304 recozido até 1000°C	: 66
5 CONCLUSÕES	. 69
REFERÊNCIAS	. 71

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

Aços inoxidáveis dúplex (DSSs, do inglês *duplex stainless steels*) possuem uma microestrutura formada por duas fases (ferrita e austenita) praticamente em igual proporção (BALDO; MÉSZÁROS, 2010; BASSANI et al., 2013). DSSs possuem altos teores de cromo (18 a 29%) e níquel (3 a 8%) e, devido a sua alta resistência à corrosão, são amplamente utilizados em indústrias químicas, petroquímicas, óleo e gás e nuclear (MIRANDA et al., 2005; GAUSS, 2015).

Em consequência de deformação plástica, além de refinamento microestrutural os aços inoxidáveis dúplex podem, dependendo da sua composição, sofrer uma transformação martensítica induzida por deformação (TMID) (ESPURIO, 2015; GAUSS, 2015). Ou seja, a fase austenítica se transforma em martensita (α '). A fase austenítica é paramagnética, enquanto que a ferrita e a martensita são ambas ferromagnéticas (MIRANDA et al., 2005). Devido a isso, medidas magnéticas são muito úteis para o estudo dessa transformação, a qual pode ser revertida mediante tratamento térmico (POULON-QUINTIN et al., 2009). Os parâmetros magnéticos mais utilizados para o estudo da TMID são: a magnetização de saturação (M_s) e o campo coercivo H_c (MIRANDA et al., 2005; BALDO; MÉSZÁROS, 2010; MÉSZÁROS, 2012; BASSANI et al., 2013). Ms está diretamente relacionada ao teor de fase ferromagnética presente no material e H_c reflete o aprisionamento de paredes de domínios do material (MARTÍNEZ-DE-GUERENU et al., 2004; BALDO; MÉSZÁROS, 2010). O valor de M_s aumenta em consequência da formação de martensita induzida por deformação, sendo este aumento proporcional ao teor dessa fase presente no material. Já o comportamento de H_c é mais complexo. Quando se trata de aços dúplex, H_c depende da forma e distribuição da martensita e de fatores microestruturais como densidade de discordâncias e tamanho de grão na fase ferrítica (MUMTAZ et al., 2004a; BALDO; MÉSZÁROS, 2010; MARTÍNEZ-DE-GUERENU et al., 2004).

A transformação martensítica induzida por deformação pode ser revertida mediante tratamento térmico (POULON-QUINTIN et al., 2009). Entretanto, esse fenômeno não ocorre de forma isolada: em altas temperaturas os DSSs são muito susceptíveis à formação de novas fases. Em especial, a precipitação de fase sigma tem um efeito muito nocivo às propriedades mecânicas dos aços dúplex (TAVARES; SILVA; NETO, 2000). Os autores acrescentam que nesse caso, o campo coercivo também sofre a influência da forma e distribuição de precipitados no material.

Aços inoxidáveis dúplex com menores teores de Mo e Ni são chamados de DSSs tipo lean e são menos susceptíveis à precipitação da fase sigma em comparação a outros aços da família dúplex (TAVARES et al., 2014a; TAVARES et al., 2014b). Em um trabalho prévio foi investigado o efeito da martensita induzida por deformação no comportamento magnético do aço inoxidável dúplex tipo lean UNS S32304 (ESPURIO, 2015). No presente trabalho investigou-se a estabilidade microestrutural desse aço laminado a frio frente ao recozimento e sua influência sobre as propriedades magnéticas. No que se refere a essas propriedades, a magnetização de saturação é comumente utilizada para a quantificação de fase ferromagnética e ou de martensita induzida por deformação em aços inoxidáveis dúplex (TAVARES; SILVA; NETO, 2000; MIRANDA et al., 2005; TAVARES et al., 2006; TAVARES et al., 2014a). Nesses trabalhos muito pouco é reportado sobre a reversão da martensita em consequência de recozimento e, menos ainda, sobre o comportamento do campo coercivo durante essa reversão (TAVARES et al., 2014a). O presente trabalho de Mestrado visa dar uma contribuição para o melhor entendimento da estabilidade microestrutural de um aço dúplex UNS S32304 e sua influência nas propriedades magnéticas desse aço, não somente sobre M_s mas também sobre H_c.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços inoxidáveis dúplex

Aços inoxidáveis dúplex (DSSs, do inglês *duplex stainless steels*) possuem uma microestrutura formada por duas fases (ferrita e austenita) praticamente em igual proporção (BALDO; MÉSZÁROS, 2010; BASSANI et al., 2013). Estes aços se solidificam com uma estrutura ferrítica e a estrutura bifásica surge durante a laminação a quente, quando camadas alternadas de ferrita e austenita se formam devido à baixa energia interfacial associada a estas duas fases (GAUSS, 2015). DSSs possuem altos teores de cromo (18 a 29%) e níquel (3 a 8%) e, devido a sua alta resistência à corrosão, são amplamente utilizados em indústrias químicas, petroquímicas, óleo e gás e nuclear (MIRANDA et al., 2005; GAUSS, 2015). Devido a sua composição (ainda menor teor de Mo), o aço UNS S32304, objeto de estudo dessa Dissertação, pertence à classe dos chamados aços inoxidáveis dúplex tipo "*lean*".

Dependendo de sua composição, os DSSs podem apresentar martensita induzida por deformação. Essa transformação ocorre mediante deformação plástica em temperatura ambiente e pode ser revertida mediante tratamento térmico (TAVARES; SILVA; NETO, 2000; LO; SHEK; LAI, 2009; BASSANI et al., 2013; BREDA et al., 2015; GAUSS, 2015). Deve-se frisar que os aços inoxidáveis dúplex tipo *lean* (TAVARES et al., 2014a; TSUCHIDA; KAWAHATA; ISHIMARU, 2014) são mais susceptíveis à formação de martensita induzida por deformação.

A martensita induzida por deformação tem sido amplamente investigada em aços inoxidáveis austeníticos (CHOI; JIN, 1997; TAVARES et al., 2008; SOUZA FILHO et al., 2016; GAUSS et al., 2016) e, em menor extensão para aços ferríticos austeníticos (TAVARES et al., 2006; BALDO; MÉSZÁROS, 2010; TAVARES et al., 2014a, TAVARES et al., 2014b; BREDA et al., 2015). A literatura reporta que dois tipos de martensita podem se formar a partir da austenita metaestável em consequência de deformação: a martensita tipo ε (hc) e a martensita tipo α' (ccc). De acordo com vários autores a deformação de um aço inoxidável austenítico leva primeiramente à transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$, sendo que a martensita tipo ε precede a nucleação da martensita tipo α' . Apesar de que a fração volumétrica da martensita α' é geralmente muito maior que a do tipo ε , a nucleação da martensita induzida por deformação pode ser revertida mediante tratamento térmico e a faixa de temperatura definida para reversão é diferente para cada fase

martensítica. Para aços inoxidáveis austeníticos tem sido verificado que, em geral, a reversão da fase martensítica tipo ε ocorre no intervalo de temperatura entre 150 e 400°C e a do tipo α ' ocorre entre 400 e 800°C (SOUZA FILHO et al., 2016). Para aços inoxidáveis dúplex foi verificado que a reversão da martensita α ' ocorre no intervalo 500-520°C (TAVARES et al.,2006). A martensita tipo ε e a austenita são paramagnéticas, enquanto que a ferrita e a martensita tipo α ' são ferromagnéticas. É bem estabelecido que a magnetização de saturação depende da fração volumétrica de fase ferromagnética de um dado material (CHEN, 1986). Em virtude disso, medidas magnéticas são muito úteis para a investigação da martensita induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos (SOUZA FILHO et al., 2016) e também em aços dúplex (TAVARES et al., 2014a).

A austenita possui uma estrutura cfc com uma baixa EDE (energia de defeito de empilhamento) e a ferrita possui uma estrutura ccc com uma alta EDE. Em consequência desses fatores diferentes mecanismos de deformação ocorrem na ferrita e na austenita (HUMPHREYS, HATHERLY, 2004). De fato, um maior encruamento da austenita é verificado quando aços dúplex são deformados a frio (GAUSS, 2015). Quando os DSSs deformados são submetidos a recozimento, Humphreys e Hatherly (2004) reportaram que a recristalização das fases presentes nesses aços ocorre de forma independente. Em geral o que se observa é que a recuperação é favorecida na ferrita e que a austenita permanece praticamente inalterada até o início da recristalização (GAUSS, 2015). Recentemente Moura e colaboradores (2017) reportaram sobre a recristalização do aço dúplex UNS S32304, o mesmo material investigado no presente trabalho. Esses autores investigaram o comportamento desse material com redução em espessura de ~60% e recozido no intervalo de temperatura entre 900 e 1050°C por tempos da ordem de 20 s. Foi observado que a austenita se recristalizou antes do que a ferrita (MOURA et al., 2017).

Com relação à fase ferrítica dos aços dúplex, várias transformações podem ocorrer em consequência de tratamento térmico, dependendo da composição química e grau de deformação do material. A maioria dessas transformações é consequência da rápida difusão dos elementos de liga nesta fase, em comparação com a fase austenítica. A taxa de precipitação de fases intermetálicas na fase ferrítica é cerca de duas ordens de magnitude maior do que na fase austenítica (SHEK; WONG; LAI, 1997). Segundo os autores, as principais transformações relativas à fase ferrítica são:

a) Precipitação de carbonetos

A precipitação do carboneto do tipo M_7C_3 (M = Fe, Cr) ocorre no intervalo de temperatura entre 950 e 1050°C e do tipo $M_{23}C_6$ ocorre abaixo de 950°C. A precipitação de carbonetos é muito rápida, requerendo menos de 1 min, ou somente alguns minutos para ocorrer. Essa precipitação precede a formação de uma segunda fase, sendo que em geral se observa a transformação $\alpha \rightarrow$ carbeto + γ_2 , onde $\alpha \equiv$ ferrita e $\gamma_2 \equiv$ austenita secundária. Os carbetos são principalmente encontrados nos contornos α - γ , mas também podem aparecer nos contornos α - α e γ - γ ou ainda (em menor extensão), dentro dos grãos α ou γ . A morfologia dos carbetos do tipo $M_{23}C_6$ depende do teor de carbono dos aços dúplex. Para baixos teores de carbono ($\leq 0,05\%$ p) esses carbetos tem a forma de partículas discretas nos contornos α - γ ;

b) Formação de austenita secundária (γ_2)

Caso o teor de ferrita presente no aço dúplex exceda o valor de equilíbrio, tratamentos térmicos em baixas temperaturas podem levar a uma redução no teor de ferrita via transformação $\alpha \rightarrow \gamma_2$. A austenita secundária apresenta diferentes morfologias dependendo de onde ela surge e como ela cresce, por exemplo:

i) γ_2 de "contorno de grão", quando ela surge em uma interface α - α e cresce ao longo dela; ii) γ_2 "abaulada", quando ela se origina na interface α - γ e cresce na direção de α ;

iii) γ_2 "celular", quando ela tem origem em uma interface do tipo α - γ ou α - α e cresce com a decomposição da ferrita segundo as transformações $\alpha \rightarrow$ carbeto + γ_2 ou e $\alpha \rightarrow$ sigma + γ_2 . iv) ainda que menos comum, γ_2 pode também surgir dentro de um grão da fase α .

c) Fase sigma (σ), nitretos e outras fases

A fase sigma (rica em Cr, Mo e Si) é uma das principais fases intermetálicas encontradas nos aços dúplex. Essa fase de estrutura cristalina tetragonal se forma em temperaturas abaixo de ~820°C e tem uma baixa cinética de precipitação. A fase σ é muito nociva às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão dos DSSs.

Além da fase sigma, existem várias outras fases que podem se precipitar nos aços dúplex, em geral também ricas em Mo. A precipitação de uma fase de estrutura ccc e rica em Cr na ferrita, a qual ocorre principalmente em 475°C é um fenômeno conhecido como "fragilização a 475°C". Além de causar a fragilização da ferrita essa fase é paramagnética. Nitretos também podem surgir nos contornos α - α ou α - γ , ou ainda dentro dos grãos ferríticos.

O nitreto Cr_2N é o tipo predominante nos aços dúplex e o nitreto CrN é raramente mencionado.

2.2 Propriedades ferromagnéticas

Um material ferromagnético é formado por regiões de pequeno volume, chamadas de domínios. Em cada domínio há um alinhamento dos momentos de dipolos magnéticos em uma mesma direção. Os domínios adjacentes são separados por paredes de domínios e entre eles há uma diferença na direção de magnetização, como mostrado na Figura 1 (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Os domínios têm dimensões microscópicas e mesmo dentro de um dado grão em um material policristalino podem existir vários domínios. A magnetização de um espécime ferromagnético é dada a partir da soma vetorial das magnetizações de todos os domínios, considerando-se a fração volumétrica de cada um deles. Se esse valor é diferente de zero, é dito que o espécime está magnetizado (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Partindo-se de uma amostra não magnetizada, com a aplicação de um campo externo os domínios que estão orientados favoravelmente ao campo crescem em detrimento dos demais. Com o aumento da intensidade do campo, os domínios ficam orientados de tal forma que a amostra toda tenha um só domínio. A partir desse ponto, uma rotação da orientação desse único domínio para a direção paralela ao campo aplicado faz com que o material atinja a condição de magnetização de saturação (M_s), como mostrado na Figura 2 (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Se a intensidade de campo magnético for diminuída a partir da saturação, a curva de M x H não retorna seguindo o seu trajeto original, característica que é conhecida como histerese. Com a diminuição do campo a magnetização diminui, porém domínios orientados na direção inicial ainda permanecem presentes mesmo quando o

Figura 1 - Representação esquemática dos domínios magnéticos. As setas vermelhas representam dipolos magnéticos.



Figura 2 - Curva da densidade de fluxo magnético (B) em função do campo magnético aplicado (H), para um material ferromagnético. Em unidades do sistema internacional $B = \mu_0(H + M)$, onde M é a magnetização e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Para materiais ferromagnéticos $B \cong \mu_0 M$.



Fonte: Adaptado de Callister; Rethwisch (2012)

campo aplicado atinge o zero, definindo a magnetização remanente (M_R) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Para que a magnetização seja nula novamente, deve-se aplicar um campo na direção oposta ao campo original, de magnitude H_c , o qual é conhecido como campo coercivo (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Prosseguindo com o aumento do campo na direção inversa, novamente ocorre o alinhamento dos domínios e o material é levado à magnetização de saturação no sentido oposto. Com a diminuição da intensidade do campo até zero, novamente temos um estado de magnetização remanente no material, de sinal oposto ao verificado anteriormente. Com um posterior aumento do campo na direção oposta, o ciclo de histerese se completa, conforme mostrado na Figura 2 (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Com relação a um material ferromagnético monocristalino, a magnetização de saturação é atingida mais facilmente, dependendo da direção em que o campo magnético é aplicado. Como exemplo, a Figura 3 mostra uma célula unitária para o ferro onde são indicadas as chamadas direções de alta simetria (os eixos <100>, <110> e <111>) para essa célula. Na mesma figura são mostradas as correspondentes curvas de M X H, para H aplicado ao longo dessas direções. A magnetização ao longo do eixo <100> é a maior e alcança o valor máximo em baixos campos, sendo esta a direção de fácil magnetização para o ferro (LACHEISSERIE; GIGNOUX; SCHLENKER, 2005; CHEN, 1986).

A temperatura tem forte influência sobre as propriedades magnéticas dos materiais. A magnetização de saturação diminui com a temperatura e cai a zero numa temperatura denominada de Temperatura de Curie (T_c). Acima de T_c o material ferromagnético torna-se paramagnético (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). **Figura 3 -** Curva de magnetização (M x H) para o ferro puro monocristalino quando H é aplicado ao longo das três direções de alta simetria.



Fonte: Lacheisserie, Gignoux, Schlenker (2005)

2.3 Significado físico de Ms e Hc

O campo coercivo (H_c) reflete a intensidade de aprisionamento das paredes dos domínios magnéticos (MARTINEZ-DE-GUERENU et al., 2004; OYARZÁBAL et al., 2007). Em consequência disso, H_c é um dos parâmetros magnéticos mais utilizados para a detecção de mudanças microestruturais em diferentes materiais (MARTINEZ-DE-GUERENU et al., 2004; OYARZÁBAL et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2013; SANDIM et al., 2015; SOUZA FILHO et al., 2016). Para aços ferríticos, considerações teóricas e experimentais indicam que H_c é fortemente afetado pelo tamanho de grão (d) e densidade de discordâncias (ρ) de acordo com as equações (1) e (2) (MARTINEZ-DE-GUERENU et al., 2007):

$$H_{\mathcal{C}} \alpha \sqrt{\rho} \tag{1}$$

$$H_C \alpha \frac{1}{d}$$
 (2)

Essas equações refletem o fato de que o aumento na densidade de discordâncias e o decréscimo de tamanho de grão acarretam um maior aprisionamento das paredes dos domínios e, portanto, aumentam a coercividade do material.

Partículas de segunda fase imersas em uma matriz ferromagnética também exercem influência sobre o campo coercivo. Essa influência depende da relação entre o tamanho da partícula (raio R) e a espessura da parede de domínio (δ). Segundo Arzt (1998), se R << δ , H_c \propto R e se R>> δ , H_c \propto 1/R. O máximo valor de H_c é esperado quando R $\approx \delta$.

No que se refere à transformação martensítica induzida por deformação nos aços inoxidáveis austeníticos, o comportamento de H_c depende da forma e distribuição da fase martensítica ou, em outras palavras, se os clusters de martensita são interconectados ou não (MUMTAZ et al., 2004a; MITRA et al., 2004; BALDO; MÉSZÁROS, 2010). Em consequência disso, nesses aços o comportamento de H_c na presença de baixa e alta fração volumétrica de martensita é diferente (MITRA et al., 2004). A Figura 4 mostra uma representação esquemática da distribuição da martensita em um aço inoxidável austenítico em função da deformação (MITRA et al., 2004). Para uma condição de baixa deformação as regiões martensíticas estão isoladas no material de tal forma que, nesse regime, H_c aumenta com a deformação. Com o aumento da deformação essas regiões crescem e se tornam interconectadas de tal forma que, nesse caso, H_c decresce com a deformação (MITRA et al., 2004). De fato, em alguns estudos envolvendo aços inoxidáveis austeníticos foi observado um aumento de H_c até atingir um valor de saturação com a deformação (MITRA et al., 2004), enquanto em outros estudos observou-se um decréscimo de H_c a partir de um determinado valor com a deformação (ZHANG et al., 2005; MUMTAZ et al., 2004a; SOUZA FILHO et al., 2016). Neste último caso é geralmente observado um pico no valor de H_c em baixas deformações.





Fonte: Mitra et al. (2004)

A Figura 5 mostra esse comportamento para o aço AISI 201 (SOUZA FILHO et al., 2016). De acordo com alguns autores, o comportamento de pico de H_c pode ser atribuído ao aprisionamento das paredes de domínios magnéticos pelas interfaces entre as fases $\gamma \in \alpha$ ' (MITRA et al., 2004; ZHANG et al., 2005). Com o aumento de deformação a coalescência entre as regiões martensíticas leva a uma diminuição dessas interfaces, facilitando a movimentação das paredes de domínios, com a consequente diminuição de H_c.

Figura 5 - (a) H_c e M_s em função da deformação para o aço AISI 201; (b) correspondente variação da razão M_R/M_s . No *inset* de (b) é mostrada a variação de M_R com a deformação.



Fonte: Souza Filho et al. (2016)

Ainda com relação à H_c , segundo outra linha de interpretação, o fenômeno que governa esse parâmetro magnético em aços inoxidáveis austeníticos é a anisotropia magnética de forma (MUMTAZ et al., 2004a; MUMTAZ et al., 2004b; SOUZA FILHO et al., 2016). Para um espécime ferromagnético é bem estabelecido que o campo efetivo (H_{eff}) sentido pelo espécime é tal que (CHEN, 1986):

$$H_{\rm eff} = H + H_{\rm d} \tag{3}$$

onde H é o campo aplicado e H_d é o campo desmagnetizante. H_d , por sua vez é dado por (unidades SI):

$$H_d = -N_d M \tag{4}$$

onde M é a magnetização e N_d é uma constante sem dimensão, chamada de fator de desmagnetização. O valor de N_d varia de zero a um, dependendo da forma do material e da direção do campo aplicado. Por exemplo, para um espécime cilíndrico com comprimento L e diâmetro d, para um campo aplicado no sentido de L, o fator N_d é tanto menor quanto maior for a razão de aspecto L/d (CHEN,1986). Quando a chamada anisotropia magnética de forma aumenta, ou seja, quando o campo desmagnetizante aumenta, ocorre um sensível aumento no valor de H_c de um dado espécime ferromagnético (OTT et al., 2009). Voltando-se aos aços inoxidáveis austeníticos, em consequência da deformação regiões ferromagnéticas (fase martensítica) alongadas começam a se formar no material. De acordo com Mumtaz e colaboradores (MUMTAZ et al., 2004a;MUMTAZ et al., 2004b), quando o volume da fase martensítica α ' é pequeno, ou seja, quando essas regiões estão desconectadas, existe uma forte anisotropia de forma e, consequentemente, o campo coercivo é grande. Quando a coalescência da fase martensítica ocorre, essa anisotropia decresce e, em consequência, diminui também o campo coercivo.

A presença de um pico no valor de H_c também é geralmente observada quando se investiga a reversão da transformação martensítica (MUMTAZ et al., 2004b; SOUZA FILHO et al., 2016). A Figura 6 mostra o comportamento de H_c para o aço AISI 201 o qual, após deformação (60% de redução em espessura) foi recozido isotermicamente em diversas temperaturas (até 800°C) por diversos tempos (SOUZA FILHO et al., 2016). Esses valores de H_c foram extraídos de laços de histerese obtidos em temperatura ambiente. No *inset* dessa figura é mostrada a variação de M_s para as mesmas amostras. Note que, para o intervalo de temperatura no qual ocorre uma forte diminuição de M_s, ocorre também um notável aumento de H_c. De fato, quando a transição $\alpha' \rightarrow \gamma$ começa a ocorrer, grãos finos de austenita começam a aparecer na estrutura martensítica, levando a um aumento do número de interfaces α'/γ como observado na Figura 7 para o aço AISI 201 (SOUZA FILHO et al., 2016). Nessa figura, note a fragmentação da estrutura martensítica quando o material é recozido em 600°C, vide Figura 7 (b). Em outras palavras, novamente temos a ocorrência de estruturas magnéticas desconectadas na microestrutura, o que acarreta em um aumento na anisotropia magnética de forma. Essa fragmentação da estrutura martensítica em decorrência da reversão $\alpha \rightarrow \gamma$ leva ao pico de H_c, observado na Figura 6.

Para os aços inoxidáveis dúplex, o comportamento de H_c em consequência de deformação é mais complexo, não sendo encontrados muitos estudos na literatura referentes a esse parâmetro magnético (BALDO; MÉSZÁROS, 2010). Alguns estudos reportam sobre a relação das propriedades magnéticas com a precipitação de partículas de segunda fase nesses materiais recozidos em temperaturas acima de 300°C.

Figura 6 - Campo coercivo em função da temperatura de tratamento isotérmico (para diversos tempos) para amostras do aço AISI 201. O *inset* mostra os correspondentes valores de M_s para as mesmas amostras.



Fonte: Souza Filho et al. (2016)

Figura 7 - Mapeamento de fases via EBSD (difração de elétrons retroespalhados) de amostras do aço AISI 201 (60% de redução em espessura) submetido a um recozimento em (a) 500°C e (b) 600°C.



Fonte: Souza Filho et al. (2016)

A presença de precipitados na ferrita inibe a movimentação e rotação das paredes de domínios alterando as propriedades magnéticas desses aços (EVANSON; OTAKA; HASEGAWA, 1992; TSUCHIYA; ISHIKAWA; OHTAKA, 1995; MAEDA et al., 1997; TAVARES; SILVA; NETO, 2000). Por exemplo, Tsuchiya e colaboradores (TSUCHIYA; ISHIKAWA; OHTAKA, 1995) reportaram sobre um aumento em H_c de um aço inoxidável dúplex recozido em 475°C, temperatura para a qual se constatou a ocorrência de precipitação no aço investigado.

No que se refere às medidas magnéticas, a magnetização de saturação é comumente utilizada para a quantificação de fase ferromagnética e ou de martensita induzida por deformação em aços inoxidáveis dúplex (TAVARES; SILVA; NETO, 2000; MIRANDA et al., 2005; TAVARES et al.,2006; TAVARES et al, 2014a). Nesses trabalhos muito pouco é reportado sobre a reversão da martensita em consequência de recozimento e, menos ainda, sobre o comportamento do campo coercivo durante essa reversão (TAVARES et al, 2014a). Como exposto acima, para aços dúplex submetidos a tratamentos térmicos acima de 300°C, os poucos trabalhos que reportam sobre H_c tratam da relação desse parâmetro magnético com a precipitação na fase ferrítica (TSUCHIYA; ISHIKAWA; OHTAKA, 1995).

Deve-se frisar que um aço de composição semelhante ao investigado nesse trabalho foi estudado por Tavares e colaboradores (TAVARES et al., 2014a, TAVARES, 2014b). No que se refere às medidas magnéticas, esses autores utilizaram os valores de M_s para a quantificação de martensita induzida por deformação nesse aço, mas o processo de reversão não foi enfocado (TAVARES et al, 2014a). Outro aspecto reportado por Tavares e colaboradores foi a precipitação da fase sigma no aço UNS S32304, quando tratado em 800°C (TAVARES et al, 2014b).

2.4 Aço dúplex UNS S32304 como recebido e deformado: resultados prévios

Nesta seção são mostrados resultados de trabalhos prévios referentes ao aço UNS S32304 objeto de estudo do presente trabalho. Tais resultados são relativos ao material nas condições como recebido e deformado a frio até 80% de redução em espessura, conforme dados fornecidos por Sandim (informação pessoal)¹ e Espurio (ESPURIO, 2015). O foco do presente trabalho recai sobre as mudanças microestruturais do aço UNS S32304 (80% de redução) em função do recozimento e sua influência nas propriedades magnéticas desse aço.

¹ SANDIM, M. J. R. Dados sobre UNS S32304. Mensagem recebida por msandim@demar.eel.usp.br em 13 de novembro de 2016.

Entretanto, deve-se frisar que informações complementares sobre o estado deformado do aço investigado também foram geradas durante o presente estudo e serão mostradas posteriormente (item 4, relativo aos resultados obtidos no presente trabalho).

A Figura 8, Sandim (informação pessoal)² mostra o mapeamento obtido via EBSD (difração de elétrons retroespalhados) da seção longitudinal do aço UNS S32304 no estado como recebido. Na Figura 8(a) é mostrada a *image quality* da região mapeada e na Figura 8 (b) o correspondente mapeamento de fases. Nesse caso, por se tratar de material não deformado, todas as regiões da amostra foram bem indexadas. Sendo assim, em relação à área total mapeada, a soma das frações de fase é igual a um. Consequentemente, a fração dita "de partição" relativa a cada uma das fases resulta igual à obtida em relação à área total mapeada. A fração de partição para cada uma das fases é calculada considerando-se como 100% a soma das frações de fase indexadas. A partir da Figura 8(b), Sandim (informação pessoal)³ indica que, no estado como recebido, o material apresenta cerca de 52 e 48% respectivamente de fases ferrítica e austenítica, respectivamente.

Figura 8 - Microestrutura do aço UNS S32304 na condição como recebido: (a) *image quality* da região mapeada e (b) correspondente mapeamento de fases e fração de contornos de alto e baixo ângulo (EBSD).



Fonte: Sandim (informação pessoal)⁴

^{2 3 4} SANDIM, M. J. R. Dados sobre UNS S32304. Mensagem recebida por msandim@demar.eel.usp.br em 13 de novembro de 2016.

A Figura 9 mostra o mapeamento de EBSD do material após 80% de redução em espessura. Em virtude da deformação existem pontos não indexados na área mapeada (pontos pretos). Consequentemente, a soma das frações de fases alfa (ccc) e gama (cfc) relativa à área mapeada não resulta igual à um. É importante notar que para o material deformado a fração de fase com estrutura ccc engloba ferrita e martensita (identificada como ferro alfa no mapa de fases). Em termos de fração de partição, para o material com 80% de deformação a fração de estrutura ccc subiu para 0,91 e, consequentemente, a fração de austenita diminuiu para 0,09. Os resultados mostrados nas Figuras 8 e 9 mostram uma evidente formação de martensita induzida por deformação na amostra com redução em espessura de 80%.





	Total	Partition
Phase	Fraction	Fraction
Iron (Alpha)	0.818	0.912
Iron (Gamma)	0.079	0.088

Fonte: Sandim (informação pessoal)⁵

⁵ SANDIM, M. J. R. Dados sobre UNS S32304. Mensagem recebida por msandim@demar.eel.usp.br em 13 de novembro de 2016.

A Figura 10 mostra o comportamento da dureza do aço UNS S32304 em função da redução em espessura (ESPURIO, 2015). A partir dessa figura existe um aumento pronunciado da dureza até a redução de 20%. A partir desse grau de deformação a dureza continua a subir até a máxima deformação atingida, porém com uma menor razão de aumento (ESPURIO, 2015).

Figura 10 - Microdureza do aço inoxidável dúplex UNS S32304 deformado a frio até 80% de redução em espessura.



Fonte: Espurio (2015)

A Figura 11 mostra o comportamento de M_s e H_c em função da redução em espessura do material. Existe um significativo aumento de M_s com a deformação, como mostrado na Figura 11 (a), o que é uma evidência da formação de martensita induzida por deformação. A partir da Figura 11 (b), o campo coercivo aumenta quase que linearmente com a redução em espessura até 60% e entre 60 e 80% de deformação a sua razão de aumento tende a decrescer (ESPURIO, 2015).

Figura 11 - (a) $M_s e$ (b) $H_c em função da redução em espessura para o aço UNS S32304, obtidos a partir de laços de histerese obtidos em temperatura ambiente.$



Fonte: Espurio (2015)
3 MATERIAL E METODOLOGIA

3.1 Material

O material (aço inoxidável dúplex *lean* UNS S32304) foi gentilmente cedido pela Aperam South America (ex-Acesita, Timóteo – MG) após tratamento térmico em 1070°C.

Para esse estudo foram utilizadas placas do aço UNS S32304 laminado a frio em mútiplos passes até 80% de redução em espessura, utilizando-se um laminador duo-reversível FENN. Inicialmente as placas tinham 6 mm de espessura e após a laminação ficaram com 1,20 mm de espessura. A tabela 1 mostra a composição química nominal do aço UNS S32304.

Tabela 1 - Composição química nominal do aço UNS S32304 (em %p para todos os elementos, exceto para N e O, cujos teores são expressos em ppm-p).

Elemento	С	Mn	Si	Р	S	Cr
% (m)	0,0155	1,32	0,34	0,0258	0,0001.	22,12
Elemento	Ni	Мо	Al	Cu	Ν	0
% (m)	3,61	0,35	0,0025.	0,4502	1156.	38.

Fonte: Adaptado de Aperam South America.

3.2 Simulação das fases presentes no material

Uma simulação das fases presentes no material em função da temperatura foi obtida utilizando-se o *software* Thermo-Calc© acoplado com a base de dados TCFE-7. Para essa simulação foi utilizada a composição química do material mostrada na Tabela 1.

3.3 Corte das amostras

A partir da chapa do material com 80% de redução em espessura foram obtidas amostras para serem submetidas a tratamentos térmicos e posterior caracterização magnética e microestrutural.

Para medidas de magnetização foram obtidas amostras com as seguintes dimensões: 5mm (// DL) x 1mm x 1,20 mm. Essas mesmas amostras foram utilizadas para análise microestrutural utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (via EBSD e ECCI, vide itens 3.8 e 3.9). Para medidas de magnetização *in situ* foram cortadas amostras com dimensões de 5 mm (// DL) x 1 mm x 1,2 mm. Para a obtenção de imagens via microscopia óptica e testes de dureza foram cortadas amostras de 5mm (// DL) x 10 mm x 1,20 mm. Para medidas de difração de raios X foram obtidas amostras com 10 mm (// DL) x 20 mm x 1,2 mm. Os cortes foram feitos na cortadeira de baixa velocidade ISOMET 1000 (Buehler) com disco diamantado.

3.4 Tratamentos térmicos e decapagem química

Os tratamentos térmicos foram realizados ao ar em um forno resistivo Lindberg Blue nas temperaturas de 300, 400, 500, 600, 700 e 800°C com a duração de uma hora. As amostras foram resfriadas em água à temperatura ambiente.

Após recozimento, as amostras para medidas de magnetização sofreram um processo de decapagem química em solução de água régia. Essa solução consiste em uma mistura de 30 ml H₂O, 20 ml de HCl e 15 ml de HNO₃. As amostras ficaram mergulhadas nessa solução por um minuto e em seguida foram lavadas em água corrente e limpas com álcool. Após a decapagem química, as amostras foram pesadas em balança analítica digital.

3.5 Preparação metalográfica e ataque eletrolítico

A) Para obtenção de imagens via microscopia óptica (MO) e medidas de dureza

As amostras recozidas em diferentes temperaturas foram embutidas em resina de cura a frio. Após o embutimento as amostras foram lixadas utilizando-se a seguinte ordem granulométrica de lixas (Struers): P# 800, P# 1000, P# 1200, P# 2400 e P# 4000. A cada troca de lixa as amostras foram giradas de 90° para que não ocorresse o abaulamento das amostras. Terminado o lixamento as amostras foram polidas utilizando-se solução de OP-U e pano de polimento MD- Chem da marca Struers.

Após a preparação metalográfica descrita acima foi realizado um ataque eletrolítico nas amostras utilizando-se uma solução de ácido oxálico (10% m/v). Para o ataque foi utilizada uma fonte de tensão Instruterm – Modelo FA-1030. A solução foi colocada em um cadinho de aço inox, o qual foi ligado ao pólo negativo da fonte. Na amostra imersa nessa solução foi ligado o pólo positivo da mesma. A tensão aplicada foi de 3V por um tempo de 10s a 15s. Terminado o ataque as amostras foram lavadas em água corrente e secas em ar frio.

B) Para obtenção de difratogramas (raios X)

Como dito anteriormente, para essas medidas foram cortadas amostras de 10 mm (// DL) x 20 mm x 1,2 mm. O embutimento foi feito a quente (resina Multifast), de modo que a face de maior dimensão (10 mm x 20 mm) da amostra ficasse exposta para preparação metalográfica. As espessuras das amostras foram reduzidas em 0,3 mm via lixamento utilizando-se uma politriz DP-10 Panambra, marca Struers, com lixas P#500 e P#800. Um lixamento adicional foi feito com as lixas P#1000, P#1200, P#2400 e P#4000. Após isso, foi feito um polimento utilizando-se uma politriz semi-automática Leco Spectrum System 1000, aplicando-se uma força de 125 a 150 N com uma rotação de 300 rev/min em intervalos de 15 à 20 min e solução de OP-U até que a superfície não apresentasse riscos. Em seguida as amostras foram desembutidas e sofreram polimento eletrolítico em solução de 80% de etanol e 20% de H₂SO₄ utilizando-se uma tensão de 12 V por 30 s.

C) Para obtenção de imagens via ECCI e mapeamento via EBSD

As amostras recozidas em 400, 500, 600 e 700°C foram embutidas à quente em resina condutora Polyfast de modo que a face com dimensões de 5 mm x 1,2 mm (face DL x DN) ficasse exposta. As amostras foram lixadas utilizando-se uma politriz DP-10 Panambra, marca Struers com lixas P#800, P#1000, P#1200, P#2400 e P#4000. Em seguida as amostras foram polidas utilizando-se uma politriz semi-automática Leco Spectrum System 1000, aplicando-se uma força de 225 a 250 N com uma rotação de 300 rev/min em intervalos de 15 à 20 min e solução de OP-U, até que a superfície não apresentasse riscos.

3.6 Medidas de difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram feitas utilizando-se um difratômetro de raios X Empyrean da marca Panalytical com radiação de Mo-K α , intervalo angular de 17° à 70°, passo angular de 0,06° e tempo de contagem de 50 segundos. Para a indexação dos picos utilizou-se o programa PowderCell v2.4.

3.7 Medidas de dureza

Os testes de microdureza Vickers foram realizados em um microdurômetro Micronet 2004. Os testes foram feitos no centro da face DL x DN, em linha reta e paralelos à direção de laminação. Foram feitas 15 identações e entre uma identação e outra foi respeitado um espaço aproximado de três identações. A carga utilizada foi de 200 gf e o tempo de cada identação foi de 30 s.

3.8 Obtenção de imagens via microscopia óptica (MO)

A caracterização microestrutural das amostras (face DL x DN) via microscopia óptica foi feita utilizando-se um microscópio óptico Zeiss modelo Axiovert 40 MAT com uma câmera analógica Zeiss modelo AxioCam ERc 5s. Para a captura das imagens foi utilizado o programa AxioVision e para a melhoria de brilho e contraste das mesmas foi utilizado o programa IMAGE-J.

3.9 Mapeamento via EBSD (do inglês "electron backscatter diffraction")

As amostras com redução em espessura de 80% e recozidas em 500, 600 e 700°C por 1 h foram mapeadas via EBSD. Estes mapeamentos foram obtidos utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6500F, acoplado a um sistema da TSL, instalado no Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPIE), Dusseldorf, Alemanha. Os mapeamentos na face DL X DN das amostras foram realizados com *step size* de 50 e 30 nm.

3.10 Obtenção de imagens via microscopia eletrônica de varredura com a técnica ECCI (do inglês *"electron channeling contrast imaging"*)

Para as amostras com redução em espessura de 80% e recozidas em 400 e 700°C por 1 h foram obtidas imagens da face DL x DN por meio da técnica ECCI utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura Zeiss Merlin, também instalado no MPIE.

3.11 Medidas magnéticas

3.11.1 Laços de histerese em temperatura ambiente

Para as medidas de magnetização foi utilizado um magnetômetro de amostra vibrante (VSM) da EG & G Princeton Applied Research, instalado no IF-USP. Foram obtidos os laços de histerese das amostras em temperatura ambiente, com campo aplicado (H) paralelo à DL, sendo o campo máximo aplicado de 16 kOe. A partir dos laços de histerese foram obtidos os valores de magnetização de saturação (M_s) e do campo coercivo (H_c) para cada amostra. A incerteza associada aos valores obtidos de H_c e M_s são 5 Oe e 2% do próprio valor de M_s , respectivamente.

3.11.2 Magnetização em função da temperatura (medidas in situ)

Para o material com redução de 80% em espessura foram obtidas curvas de magnetização em função da temperatura (M x T). Essas medidas foram feitas utilizando-se um VSM Lakeshore – Model 7404 (instalado no IF-USP). Para essa medida uma única amostra foi aquecida desde a temperatura ambiente até 1000°C e, na sequência, a temperatura foi diminuída até a temperatura ambiente, a uma taxa de 3°C por min. Durante a subida e a descida da temperatura foi aplicado um campo magnético fixo, de modo a se obter a curva de M X T. Esse campo foi de 10% do valor de campo necessário para atingir a M_s da amostra na condição com 80% de redução. Antes do início e também ao final do ciclo térmico (em temperatura ambiente) foram obtidos os laços de histerese da amostra.

3.11.3 Obtenção de uma amostra padrão com ~100% de ferrita

Para o aço investigado a ferrita é a primeira fase a se formar abaixo da linha liquidus (GAUSS, 2015). Baseado nisso uma amostra "padrão" com ~100% de ferrita foi produzida a partir da fusão do material num forno a arco sob atmosfera de argônio. A amostra foi fundida em um cadinho de cobre resfriado a água, de modo a se obter uma amostra com ~100% de ferrita. A partir da medida do laço de histerese dessa amostra foi obtido o valor de M_s para essa condição, fundamental para a quantificação de fase ferromagnética no material investigado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Previsões do software Thermo-Calc©

A Figura 12 mostra quais são as fases que deveriam existir na condição de equilíbrio em função da temperatura para o material investigado. A partir dessa figura é nítido que a primeira fase que se forma na solidificação do aço UNS S32304 é a ferrita. Entre 400 e 800°C, além de ferrita e autenita é previsto a presença das fases sigma, Cr_2N , $M_{23}C_6$ e CuNiMoMn (intermetálico rico em Cu). Note que abaixo de ~430°C é prevista a existência de uma fase ferrítica rica em Cr (proveniente da decomposição espinoidal da ferrita).





Fonte: Elaborado pela autora

4.2 Dureza

A Figura 13 mostra a curva de amolecimento do aço dúplex UNS S32304 (80% de redução em espessura) recozido isotermicamente até 800°C por 1 h. Na mesma figura foi incluído o valor da dureza do material deformado, para comparação. Em relação ao estado deformado, o recozimento em 300°C acarreta um ligeiro aumento de dureza, a qual se mantém no mesmo

Figura 13 - Comportamento da dureza do aço dúplex UNS S32304 laminado a frio (80% de redução em espessura), recozido em diversas temperaturas por 1h. O valor da dureza para o material deformado (ESPURIO, 2015) foi incluído para comparação.



Fonte: Elaborado pela autora

patamar até 400°C. Para recozimentos acima dessa temperatura ocorre o amolecimento do material. O ligeiro aumento na dureza até 300°C pode ser atribuído ao fato de que a recuperação pode causar um ligeiro aumento na fase martensítica (PADILHA, RIOS, 2003). De acordo com Padilha e colaboradores (PADILHA, RIOS, 2003), a recuperação alivia as tensões ao redor da fase martensítica, permitindo que ela cresça, antes que se inicie o processo de reversão. Para temperaturas acima de 400°C, dois fatores contribuem para o amolecimento do material: a reversão da martensita e a recristalização. Para aços inoxidáveis austeníticos em geral, a reversão da martensita induzida por deformação ocorre por volta de 600°C e se completa por volta de 750°C (PADILHA, RIOS, 2003; SOUZA FILHO et al., 2016). No caso em questão o material investigado é um aço dúplex, mas é interessante notar que as maiores reduções na dureza ocorrem justamente nos intervalos entre 500 e 600°C e entre 700 e 800°C.

Ainda a partir da Figura 13, para o material (80% de redução) recozido em 800°C o valor da dureza é 270 ± 11 HV. Este valor é bem próximo do valor encontrado para o material na condição como recebido (sem deformação), que é de 243 ± 6 HV (ESPURIO, 2015). Nessa condição (como recebido), o material apresenta uma microestrutura recristalizada e ou recuperada. Segundo Sandim (informação pessoal)⁶, a austenita apresenta-se recristalizada e a ferrita está recuperada no material na condição como recebido (sem

⁶ SANDIM, M. J. R. Dados sobre UNS S32304. Mensagem recebida por msandim@demar.eel.usp.br em 13 de novembro de 2016.

4.3 Microscopia óptica (MO) e difração de raios X

A Figura 14 mostra imagens do aço dúplex UNS S32304 (80% de redução em espessura) recozido em diversas temperaturas até 800°C. A partir dessa figura é possível observar um aspecto fragmentado da microestrutura para as amostras recozidas em 600 e 700°C, a qual não é mais visível em 800°C.

Figura 14 - Microestrutura do aço dúplex UNS S32304 laminado a frio (80% de redução em espessura) recozido em: (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C e (f) 800°C (MO).



Fonte: Elaborado pela autora

Esse aspecto fragmentado da microestrutura certamente é uma combinação de recristalização, reversão da martensita em austenita e efeitos de precipitação de fases secundárias. Esta questão será elucidada nos próximos itens. Como descrito no item 3, para a obtenção das imagens via MO as amostras sofreram um ataque com ácido oxálico. Esse ataque é apropriado para revelação dos contornos de fases e maclas de recozimento/deformação e não ataca seletivamente a ferrita ou austenita (GAUSS, 2015).

A Figura 15 mostra os difratogramas de raios X obtidos para as amostras correspondentes. Todos os picos foram indexados como pertencentes às fases ferrita (ccc) e autenita (cfc).



Figura 15 - Difratogramas do aço inoxidável dúplex UNS S32304 (com redução em espessura de 80%) recozido em diversas temperaturas até 800°C.

Fonte: Elaborado pela autora

4.4 Imagens obtidas via ECCI

4.4.1 Aço dúplex UNS S32304 recozido em 400°C

As Figuras 16(a) e 16(b) mostram imagens da microestrutura do aço dúplex UNS S32304 com aumentos de 2 kX e 5 kX, respectivamente. A partir da Figura 16(b) é possível identificar a existência de três regiões distintas na estrutura lamelar da amostra, aqui referenciadas como regiões clara, escura e mista.

Figura 16 - Microestrutura do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 400°C por 1 h com aumentos de (a) 2 kX e (b) 5 kX (ECCI).



Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 17(a) mostra uma imagem com maior ampliação (10 kX), onde na parte central é focalizada uma dada região escura. A região indicada por um retângulo nessa imagem é mostrada com maior ampliação nas Figuras 17(b) e 17(c), respectivamente.

Figura 17 - Microestrutura do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 400°C por 1 h com aumentos de (a) 10 kX e (b) 20 kX e (c) 50 kX (ECCI). A região delimitada pelo retângulo em (a) é ampliada em (b). A região delimitada pelo retângulo em (b) é ampliada em (c).



Fonte: Elaborado pela autora

Note que com aumentos da ordem de 50 kX, por essa técnica (ECCI) já é possível observar estruturas de discordâncias no material (MAX-PLANCK-INSTITUT FUR EINSENFOURSCHUNG GMBH, 2018).

A Figura 18 mostra duas imagens para uma dada região brilhante com 20 kX e 50 kX de aumento.

Figura 18 - Microestrutura do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 400°C por 1 h com aumentos de (a) 20 kX e (b) 50kX (ECCI). A região indicada pela seta em (a) é ampliada em (b).





Fonte: Elaborado pela autora

A mesma sequência de magnificações é utilizada na Figura 19 para uma dada região mista. A região indicada no retângulo na Figura 19(a) é mostrada com maior magnificação na Figura 19(b).

Figura 19- Microestrutura do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 400°C por 1 h com aumentos de (a) 20 kX e (b) 50kX (ECCI). A região delimitada pelo retângulo em (a) é ampliada em (b).





Fonte: Elaborado pela autora

Como dito anteriormente (vide seção 2.1), a austenita apresenta baixa EDE. Com 80% de deformação é esperado que a austenita remanescente no material estivesse intensamente fragmentada. No caso em questão, após deformação o material sofreu um recozimento em 400°C. A reversão da martensita nesse material ocorre para temperaturas superiores a 500°C. Evidências disso foram mostradas nos itens anteriores e os resultados a serem mostrados nas próximas seções reforçam isso. A partir das Figuras 17, 18 e 19, a região clara apresenta-se mais fragmentada que as demais. Isso sugere que a fase clara é a austenita e a região escura é ferrita e ou martensita induzida por deformação. Com base nessas imagens é difícil concluir de forma inequívoca a que fase corresponde à região mista, já que essa aparência pode ser decorrente de efeitos de orientação.

4.4.2 Aço dúplex UNS S32304 recozido em 700°C

A Figura 20 mostra a microestrutura do aço dúplex UNS S32304 recozido em 700°C por 1 h, com aumentos de até 10 kX. A partir das Figuras 20(b) e 20(c), é nítida a presença de precipitados em uma região de aparência clara na microestrutura. Isso também é mostrado com maior aumento (20 kX) na Figura 21(a). No alto dessa imagem é mostrada uma região clara, contendo precipitados. Na parte central dessa mesma imagem temos uma região escura e na base uma região clara, porém sem precipitados. Essa região clara na base da imagem apresenta estruturas (indicadas por setas azuis) que se assemelham a estruturas típicas de metais bastante deformados. Rys e Zeilinska-Lipiec (2012) observaram estruturas semelhantes na fase ferrítica num aço dúplex laminado a frio.

Na Figura 21(b) temos uma ampliação (50 kX) da região indicada por uma seta vermelha na Figura 21(a). Note que essa região onde aparecem os precipitados aparenta estar recristalizada. Essa é uma evidência de que essa fase pode se tratar da austenita, pois é esperado que a austenita recristalize primeiro que a ferrita (vide seção 2.1). Essa região também apresenta grãos com estruturas cuja morfologia se assemelha a de falhas de empilhamento (veja as setas azuis na Figura 21(b)) (WEINDER et al., 2011). De acordo com o exposto no item 2.1, a presença de precipitados na fase clara recristalizada indica que houve a transformação $\alpha \rightarrow \gamma_2$ + precipitados. A previsão do Thermo-Calc© (vide Figura 12) indica que esses precipitados podem ser do tipo M₂₃C₆ e/ou Cr₂N.

Figura 20 - Microestrutura do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 700°C por 1 h com aumentos de (a) 2 kX, (b) 5 kX e (c) 10 kX (ECCI). A região indicada pela seta em (a) é ampliada em (b). A região indicada pelo retângulo em (b) é ampliada em (c). A região delimitada pelo retângulo em (c) é ampliada na Figura 21(a).



Figura 21 - Microestrutura do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 700°C por 1 h com aumentos de (a) 20 kX, (b) 50 kX e (c) 50 kX (ECCI). As regiões indicadas pelas setas vermelha e laranja em (a) são ampliadas em (b) e (c), respectivamente.



Fonte: Elaborado pela autora

Além da austenita proveniente dessa transformação, existe ainda no material recozido a austenita que não se transformou em martensita e a austenita proveniente da reversão da martensita. Isso significa que a fase clara recristalizada pode estar relacionada à austenita proveniente dessas três origens.

A região indicada por uma seta laranja na Figura 21(a), a qual corresponde a uma região de coloração mais escura na microestrutura, é mostrada com maior ampliação (50 kX) na Figura 21(c). Essa região deve corresponder à ferrita e ou à martensita induzida por deformação. Devido à coloração mais escura, estruturas de discordâncias são mais visíveis nessa região. Uma análise mais minuciosa dessa região mostra que alguma precipitação ocorre também nessas estruturas, como mostrado na Figura 22. Nessa figura as setas indicam a presença de precipitados alinhados às estruturas de discordâncias. No topo da imagem aparece a região da microestrutura (fase clara) onde a presença de precipitados é evidente.

Voltando-se à Figura 21(a), a presença de estruturas típicas de metais deformados na região clara na base da figura sugere que essa fase pode ser ferrita recuperada. A coloração clara pode ser também devido a efeitos de orientação.

Figura 22 - Microestrutura do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 700°C por 1 h com aumento de 50 kX. A região delimitada encontra-se em uma região de coloração mais escura no material.



Fonte: Elaborado pela autora

4.5. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

A Figura 23 mostra a região mapeada e o correspondente mapa de fases para o aço dúplex UNS S32304 recozido em 500°C por 1 h. As fases e suas respectivas frações de baixo e alto ângulo são mostradas na Figura 24. Resultados correspondentes para o material recozido em 600 e 700°C são mostrados nas Figuras 25-26 e 27-28, respectivamente.

Figura 23 - (a) *Image quality map* (face DL x DN) e (b) correspondente mapa de fases do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 500°C por 1 h (EBSD).



	Total	Partition
Phase	Fraction	Fraction
Iron (Alpha)	0.614	0.943
Iron (Gamma)	0.037	0.057

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 24 - Mapeamentos (face DL x DN) das fases (a) alfa e (b) gama mostrando contornos de alto e baixo ângulos para o aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 500°C por 1 h (EBSD).



	Min	Max	Fraction	Number	Length	Min	Max	Fraction	Number	Length
	2°	15°	0.832	188208	5.43 mm	 2°	15°	0.997	10004	288.79 microns
<u> </u>	15°	63°	0.168	38012	1.10 mm	 15°	63°	0.003	28	808.29 nm

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 25 - (a) *Image quality map* (face DL x DN) e (b) correspondente mapa de fases do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 600°C por 1 h (EBSD).



	Total	Partition
Phase	Fraction	Fraction
Iron (Alpha)	0.737	0.888
Iron (Gamma)	0.093	0.112

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 26 - Mapeamentos (face DL x DN) das fases (a) alfa e (b) gama mostrando contornos de alto e baixo ângulos para o aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 600°C por 1 h (EBSD).



Min	Max	Fraction	Number	Length		Min	Max	Fraction	Number	Length
 2°	15°	0.699	316633	9.14 mm		2°	15°	0.946	49211	1.42 mm
 15°	63°	0.301	136569	3.94 mm	_	15°	63°	0.054	2814	81.23 microns

Fonte: Elaborado pela autora

Figura 27 - (a) *Image quality map* (face DL x DN) e (b) correspondente mapa de fases do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 700°C por 1 h (EBSD).





Fonte: Elaborado pela autora

Figura 28 - Mapeamentos (face DL X DN) das fases (a) alfa e (b) gama mostrando contornos de alto e baixo ângulos para o aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 700°C por 1 h (EBSD).



Fonte: Elaborado pela autora

A Tabela 2 mostra os resultados de fração de partição para as fases alfa e gama para o material recozido em 500, 600 e 700°C, obtidos a partir das Figuras 23, 25 e 27, respectivamente.

Tabela 2 - Valores de fração de partição para o ferro alfa (que engloba ferrita e martensita) e ferro gama (austenita) obtidos a partir dos dados de EBSD para o aço dúplex UNS S32304 nas condições: como recebido, deformado e deformado seguido de recozimento (500, 600 e 700°C). Os dados para as condições recebido e como deformado foram obtidos de um estudo prévio de Sandim (informação pessoal)⁷.

Aço UNS S32304	Fração de partição (EBSD)				
	ferro alfa	ferro gama			
Como recebido	0,523	0,477			
Laminado 80% a frio	0,912	0,088			
500°C	0,943	0,057			
600°C	0,888	0,112			
700°C	0,722	0,278			

Fonte: Elaborado pela autora

Para comparação nessa mesma tabela foram também incluídos os resultados obtidos para o material como recebido e deformado fornecidos por Sandim (informção pessoal)⁸. Como discutido anteriormente (seção 2.4), em relação ao estado "como recebido"existe um aumento da fração da fase alfa para o material deformado, resultante da formação de martensita induzida por deformação. Para o material recozido em 500°C a fração de fase alfa é ligeiramente superior à obtida para o material deformado. Em 600 e 700°C existe uma queda na fração da fase alfa, o que indica a reversão da martensita em austenita nessa faixa de temperatura. Isso é comprovado pelo aspecto fragmentado da microestrutura nas amostras recozidas em 600 e 700°C (vide Figuras 25-28). Esse aspecto fragmentado é evidente quando são comparadas as amostras recozidas em 500 e 600°C, por exemplo.

Com relação à amostra recozida em 700°C, a partir do mapa de fases (Figura 27(b)) é interessante observar uma grande quantidade de pontos não indexados (pontos pretos) junto à fase gama. Isso é também evidenciado nas Figuras 29-30. Essas figuras mostram o mapeamento da amostra recozida em 700°C por 1 h, com um menor *step size* (30 nm), sendo que os demais mapeamentos foram feitos com um *step size* de 50 nm (Figuras 23-28). Essa característica (grande incidência de pontos não indexados junto à fase gama) corrobora a hipótese de que a fase clara onde foram visualizados prepitados utilizando-se a técnica ECCI (seção 4.4.2) é a austenita, já que esta fase acumula mais defeitos cristalinos que distorcem o reticulado prejudicando a indexação automática via EBSD.

Quando os valores da fração de contornos são comparados, existe um nítido aumento na fração de contornos de alto ângulo para a austenita, quando a temperatura de recozimento varia de 600 para 700°C. Isso está relacionado à recristalização dessa fase.

⁷ SANDIM, M. J. R. Dados sobre UNS S32304. Mensagem recebida por msandim@demar.eel.usp.br em 13 de novembro de 2016.

⁸ SANDIM, M. J. R. Dados sobre UNS S32304. Mensagem recebida por msandim@demar.eel.usp.br em 13 de novembro de 2016.

Quanto à ferrita, indícios da recristalização podem ser visualizados nas Figuras 29 e 30 na amostra recozida em 700°C. Por exemplo, veja o grão recristalizado de ferrita na Figura 30(a), indicado por uma seta. Para essa mesma amostra, imagens obtidas via técnica ECCI sugerem a presença de ferrita recuperada (vide item 4.4.2). Esses diferentes estágios de recristalização da ferrita nessa amostra podem também ser atribuídos a efeitos de orientação, já que a cinética de recristalização varia com a orientação cristalográfica sendo mais rápida nos grãos da fibra γ e mais lenta na fibra α (HUTCHINSON, 1999).

Os grãos da fibra α são aqueles com orientação <110>//DL, onde DL é a direção de laminação, enquanto que os grãos da fibra γ são aqueles que satisfazem a relação <111>//DN, onde DN é a direção normal ao plano de laminação (HUMPHREYS, 2004).

Figura 29 - (a) *Image quality map* (face DL x DN) e (b) correspondente mapa de fases do aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 700°C por 1 h. Mapeamento realizado com *step size* de 30 nm (EBSD).



Fonte: Elaborado pela autora

Figura 30 - Mapeamentos (face DL x DN) das fases (a) alfa e (b) gama mostrando contornos de alto e baixo ângulos para o aço dúplex UNS S32304 (80% de deformação) recozido em 700°C por 1 h. Mapeamento realizado com *step size* de 30 nm (EBSD).



Min	Max	Fraction	Number	Length
 2°	15°	0.714	80055	1.39 mm
 15°	63°	0.286	32036	554.88 microns



Min	Max	Fraction	Number	Length
 2°	15°	0.520	25310	438.38 microns
 15°	63°	0.480	23375	404.87 microns

Fonte: Elaborado pela autora

4.6 Caracterização magnética

4.6.1 Fases presentes no aço UNS S32304 com 80% de deformação

A Figura 31 mostra o laço de histerese obtido para uma amostra do aço UNS S32304 fundido a arco. Como dito no item 3.11.3 podemos considerar essa amostra como padrão, com ~100% de ferrita. A partir da Figura 31 o valor de M_s para essa amostra é de 126,7 emu/g. Para a determinação desse valor foi obtida a média aritmética dos módulos dos valores de M_s obtidos para a parte superior e inferior do laço de histerese.

A partir da referência (ESPURIO, 2015), o valor de M_s para o aço investigado nas condições como recebido e com 80% de deformação é de 75,2 e 115,8 emu/g, respectivamente. A partir desses valores e do valor obtido de M_s para a amostra padrão, o teor de fase ferromagnética no material como recebido e com 80% de deformação é de 59,4 e 91,4%, respectivamente. Note que esses valores concordam muito bem com os obtidos por Sandim (informação pessoal)⁹ a partir dos dados de EBSD, mostrados no item 2.4. De acordo com esses dados (EBSD), a fração (de partição) de fase ferromagnética no material como recebido (ferrita) é de 0,52 e essa fração aumenta para 0,91 (ferrita + martensita) para o material com 80% de deformação temos uma fração de ~0,59 de ferrita, ~0,32 de martensita induzida por deformação e ~0,09 de austenita.



Figura 31 - Laço de histerese para a amostra do aço dúplex UNS S32304 fundida em forno (100% ferritica).

Fonte: Elaborado pela autora

⁹ SANDIM, M. J. R. Dados sobre UNS S32304. Mensagem recebida por msandim@demar.eel.usp.br em 13 de novembro de 2016.

4.6.2 Caracterização magnética do aço UNS S32304 (80% de deformação) recozido isotermicamente

A Figura 32 mostra os laços de histerese para o aço UNS S32304 recozido isotermicamente até 800°C. Para comparação, na mesma figura é mostrado o laço para o material sem recozimento.

Figura 32 - Laços de histerese obtidos para o aço UNS S32304 recozido isotermicamente até 800°C por 1h. O laço de histerese do material sem recozimento (80% em redução) obtido de (ESPURIO, 2015) foi incluído para comparação.



Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 33 mostra a região central do laço de histerese de forma ampliada para uma amostra típica, para melhor visualização do campo coercivo.

Figura 33 - Ampliação da parte central do laço de histerese para a amostra recozida em 400°C, onde é possível ver a curva de magnetização inicial e os valores de H_c para valores positivos e negativos de H.



Fonte: Elaborado pela autora

A partir desses laços foram obtidos os valores de M_s , os quais são mostrados na Figuras 34. O valor de M_s foi obtido como descrito no item anterior. A partir da Figura 34 observou-se um ligeiro aumento de M_s com a temperatura de recozimento até 400°C. O valor de M_s é aproximadamente o mesmo para 400 e 500°C e, a partir dessa temperatura, apresenta uma forte queda.

Figura 34 - Valores de M_s em função da temperatura de recozimento para o aço UNS S32304. O *inset* mostra o comportamento de M_s até 500°C. Os valores de Ms para o material sem recozimento (Deformação de 80%) obtidos de (ESPURIO, 2015) também foram incluídos para comparação.



Fonte: Elaborado pela autora

A Tabela 3 mostra os valores de fração de partição encontrados para o ferro alfa (ferrita e martensita) e ferro gama (austenita) nas amostras do aço dúplex mapeadas via EBSD (vide item 4.5) e os valores de fração de fase ferromagnética para as mesmas amostras obtidos via magnetização. Na Tabela 3 também foram incluídos os dados do material como recebido e com deformação em espessura de 80% (vide item 2.4) obtidos por Sandim (informação pessoal)¹⁰. A partir dessa tabela note que os valores de fração ferromagnética apresentam a mesma tendência de comportamento da fração de partição da fase ferro alfa. Ou seja, existe uma boa concordância entre os dados obtidos via EBSD e magnetização. De volta à Figura 34, partindo-se do estado deformado o aumento de M_s até cerca de 400°C pode ser atribuído à recuperação do material. Como dito anteriormente, a recuperação

¹⁰ SANDIM, M. J. R. Dados sobre UNS S32304. Mensagem recebida por msandim@demar.eel.usp.br em 13 de novembro de 2016.

permite um certo crescimento da fase martensítica, antes que se inicie o processo de reversão da mesma (PADILHA; RIOS, 2003). Dois fatores podem contribuir para a diminuição de M_s a partir de 500°C. Um deles é a reversão da martensita. O segundo fator é a decomposição de uma fração de ferrita com a formação de precipitados (fase paramagnética) nessa faixa de temperatura, como evidenciado no item 4.4.2. A partir de um trabalho prévio, o valor de M_s para o material como recebido (sem deformação), é de 75,2 emu/g, o que corresponde à fase ferrítica presente no material (ESPURIO, 2015). A partir da Figura 34, para 800°C o valor de M_s é de 62,8 emu/g, o que está abaixo desse valor. Isso é outra indicação de que, em 800°C, além de toda martensita ter sido revertida, uma fração da ferrita contida no material também se decompôs, dando origem a alguma fase paramagnética no material.

Tabela 3 - Fração de partição para o ferro alfa (que engloba ferrita e martensita) e austenita (ferro gama) obtidas a partir dos dados de EBSD (vide também Tabela 2) e valores de fração de fase ferromagnética obtidos a partir dos dados de magnetização para o aço dúplex UNS S32304 nas condições: como recebido, deformado e deformado seguido de recozimento (500, 600 e 700°C). Os dados de EBSD foram também mostrados na Tabela 2 (seção 4.5).

Aço UNS S32304	Fração d (E)	Fração de fase ferromagnética	
	ferro alfa	(magnetização)	
como recebido	0,523	0,477	0,59
deformado	0,912	0,088	0,91
500°C	0,943	0,057	0,97
600°C	0,888	0,112	0,88
700°C	0,722	0,278	0,69

Fonte: Elaborado pela autora

A partir dos laços de histerese foram também obtidos os valores de campo coercivo, os quais estão mostrados na Figura 35. Foi considerado como valor de H_c a média aritmética dos módulos desse parâmetro para ambos os ramos do laço. A partir dessa figura, não existe uma variação significativa de H_c até 500°C. Após essa temperatura, tal como observado para M_s ocorre uma queda de H_c . O comportamento do campo coercivo reflete três contribuições, as quais tem efeitos competitivos entre si:

a) maior mobilidade dos domínios magnéticos na ferrita com o aumento da temperatura de recozimento, consequência de efeitos de recuperação e recristalização dessa fase. Esse fator contribui para uma diminuição de H_c com o aumento da temperatura de recozimento do material;

b) a reversão da martensita que provavelmente se inicia por volta de 500°C. Isso é corroborado pela diminuição de M_s a partir de 500°C (vide Figura 34) e também pelo fato

de que para as temperaturas de 600 e 700°C é possível se observar um aspecto fragmentado da microestrutura (vide itens 4.3 e 4.5). Como discutido anteriormente (item 2.3), tal aspecto fragmentado da microestrutura vinculado aos efeitos de anisotropia magnética de forma pode dar origem a um "efeito de pico" no comportamento de H_c (SOUZA FILHO et al., 2016); c) decomposição de uma fração de ferrita em austenita e precipitados do tipo Cr_2N e $M_{23}C_6$. Como mencionado no item 2.3 a presença de precipitados na ferrita pode inibir a movimentação das paredes de domínios nessa fase, o que contribui para um aumento de H_c (TSUCHIYA; ISHIKAWA; OHTAKA, 1995).

Do exposto no parágrafo anterior, a diminuição de H_c a partir de 500°C certamente está vinculada à reversão da martensita. Entretanto, essa reversão não causou um efeito pico no comportamento de H_c , tal como observado para o aço AISI 201 (SOUZA FILHO et al., 2016). No presente caso, ainda que a queda de H_c a partir de 500°C não seja monotônica, o que predomina é a contribuição para H_c descrita no item (a) acima.

Figura 35 - Correspondentes valores de Hc em função da temperatura de recozimento para o aço UNS S32304. O valor de Hc para o material sem recozimento (deformação de 80%) obtido de (ESPURIO, 2015) também foi incluído para comparação.



Fonte: Elaborado pela autora

4.6.3 Caracterização magnética in situ do aço UNS S32304 recozido até 1000°C

A Figura 36(a) mostra as curvas de M x T para o aço dúplex UNS S32304 (80% de redução). Durante o aumento da temperatura é nítido que a magnetização vai a zero no intervalo entre 550°C e 600°C, aproximadamente. Nesse intervalo de temperatura, além de ocorrer a reversão da martensita, a fase ferromagnética restante no material atinge a sua temperatura de Curie (T_c) e a magnetização vai a zero. Com a diminuição da temperatura, a magnetização começa a aumentar em uma temperatura inferior a 600°C e tende a se estabilizar em um patamar bem inferior ao observado para o mesmo intervalo de temperatura, durante o aumento da mesma. A Figura 36(b) mostra as derivadas das curvas de M X T reportadas na Figura 36(a).

Figura 36 - (a) Curvas de M x T para o aço dúplex UNS S32304 (com 80% de redução em espessura) obtidas durante o aumento e descida da temperatura (Com uma variação de temperatura de 3°/mim). (b) correspondentes derivadas das curvas mostradas em (a)



Fonte: Elaborado pela autora

Note que no sentido do aumento da temperatura, a derivada apresenta um pico bem evidente em 556°C e em 593°C há uma sobreposição de picos. O pico em 556°C deve estar relacionado à reversão da martensita e o pico em 593°C à aproximação da temperatura de Curie (T_c) da fase ferromagnética restante no material. Na volta (descida da temperatura), existe um pico bem definido em 538°C. Podemos considerar a temperatura correspondente ao pico de dM/dT como a T_c do material (TAVARES et al., 2001). Da Figura 36(b) é evidente que a T_c da fase ferrítica muda em consequência do ciclo térmico. Isso é uma indicação de que houve uma mudança na composição da fase ferrítica (relativo a uma decomposição da mesma), em consequência do ciclo térmico (TAVARES; SILVA; NETO, 2000; TAVARES et al., 2001).

Na Figura 37 são mostrados os laços de histerese obtidos em temperatura ambiente para o aço dúplex UNS S32304 (80% de redução), antes e depois de experimentar o ciclo térmico mostrado na Fig. 36(a) (aumento da temperatura até 1000°C e sua posterior diminuição até atingir a temperatura ambiente).

Figura 37 - Laços de histerese obtidos em temperatura ambiente para o aço UNS S32304 (80% de redução em espessura), obtidos antes e depois do ciclo térmico (subida até 1000°C, seguida de diminuição da temperatura até a temperatura ambiente).



Fonte: Elaborado pela autora

A partir dessa figura note que, com 80% de redução, a M_s do aço dúplex é 116,5 emu/g. Esse valor está em boa concordância com o valor obtido em um trabalho prévio para o material na mesma condição (vide item 2.4) (ESPURIO, 2015). Também a partir da Figura 37 temos que, após o ciclo térmico, a M_s do material resultou em 54,4 emu/g. Esse valor de M_s é menor do que o observado para o material na condição como recebido, ou sem deformação, que é de 75,2 emu/g (vide item 2.4). Isso significa que, em consequência do ciclo térmico sofrido pelo material com 80% de redução, além da reversão total da martensita houve também uma decomposição da fase ferrítica. Isso está em acordo com os diferentes valores de temperatura de Curie observados a partir das curvas de M x T, para a subida e descida da temperatura, discutida anteriormente.

5 CONCLUSÕES

A partir da investigação do aço dúplex UNS S32304 (80% de redução em espessura) recozido em temperaturas de até 1000°C, por meio de medidas de dureza, difração de raios X, inspeção metalográfica (MO, MEV/EBSD e MEV/ECCI), cálculos termodinâmicos (*software* Thermo-Calc©) e medidas magnéticas, seguem as conclusões desse trabalho:

I) Sobre recozimentos isotérmicos até 800°C

a) o recozimento na faixa de 300-400°C causa um ligeiro aumento na dureza. Isso pode ser atribuído ao crescimento da fase martensítica, no processo de recuperação do material. Acima de 400°C ocorre uma forte queda da dureza, causada pela reversão da martensita e recristalização do material;

b) para as amostras recozidas em 600 e 700°C é possível a visualização de um aspecto fragmentado na microestrutura, uma evidência da reversão da martensita induzida por deformação. Precipitados são evidentes na amostra recozida em 700°C, principalmente na fase austenítica. De acordo com as previsões do Thermo-Calc© esses precipitados devem ser do tipo $M_{23}C_6$ e ou Cr_2N .

c) na faixa de 300-400°C ocorre um certo aumento de M_s, outra evidência do crescimento da fase martensítica nesse intervalo de temperatura. Após 500°C M_s apresenta uma forte queda, em consequência da reversão da martensita induzida por deformação. Em 800°C o valor de M_s é menor do que o observado para o material na condição como recebido (sem deformação). Isso é outra evidência de que, além da reversão da martensita, o recozimento também leva à transformação $\alpha \rightarrow \gamma$ + precipitados;

d) H_c diminui com o recozimento, de forma mais evidente a partir de 500°C. Apesar do aspecto fragmentado da microestrutura observada para o recozimento na faixa de 600-700°C e evidências de precipitação, não foi observado um efeito "pico" no comportamento de H_c em consequência da reversão da martensita. Isso indica que a principal contribuição para o comportamento de H_c nesse caso foi a maior mobilidade das paredes de domínios magnéticos na fase ferrítica em consequência dos efeitos de recuperação e recristalização dessa fase.

e) Com relação à fração de fase ferromagnética presente no material em função do recozimento, houve uma ótima concordância entre os valores obtidos via EBSD e magnetização.

II) Sobre medidas magnéticas in situ durante ciclo térmico

a) durante o aquecimento, a temperatura de Curie (T_c) do material é ~ 593°C e, durante a descida da temperatura, esse valor muda para ~ 538°C;

b) ao final do ciclo térmico (em temperatura ambiente) a magnetização de saturação do material é menor do que a obtida para o material na condição como recebido (sem deformação);

c) A variação na T_c relatada no item (a) e a comparação dos valores de M_s da amostra antes e depois do ciclo térmico (item b) também são evidências de que, além da reversão da martensita, ocorre decomposição da ferrita em consequência do recozimento para o aço dúplex UNS S32304.
REFERÊNCIAS

ARZT, E. Size effects in materials due to microstructural and dimensions constraints: a comparative review. Acta Materialia. v. 46, n. 16, p. 5611-5626, 1998.

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.; BREDA, M.; BRUNELLI, K.; MÉSZÁROS, I.; PASSARETTI, F.; ZANELLATO, M.; CALLIARI, I. Characterization of a Cold-Rolled 2101 Lean Duplex Stainless Steel. **Microscopy and Microanalysis**. v. 19, n. 4, p. 988-995, 2013.

BREDA, M.; BRUNELLI, K.; GRAZZI, F.; SCHERILLO, A.; CALLIARI, I. Effects of cold rolling and strain-induced martensite formation in a SAF 2205 duplex stainless steel. **Metallurgical and Materials Transistions A: Physical Metallury and material Science,** v. 46, n. 2, p. 577-586, 2015.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. LTC, Rio de Janeiro, 2012.

CHEN, C. W. Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials. Dover Publications, INC, New York, 1986.

CHOI, J. Y.; JIN, W. Strain induced martensite formation and its effect on strain hardening behavior in the cold drawn 304 austenitic stainless steels. **Scripta Materialia**, v.36, n.1, p. 99-104, 1997.

ESPURIO, M. V. Efeito da martensita induzida por deformação no comportamento magnético do aço inoxidável dúplex UNS S32304. Lorena: Escola de Engenharia de Lorena-USP, 2015. Relatório de Iniciação Científica.

EVANSON, S.; OTAKA, M.; HASEGAWA, K. Squid NDE apparatus and magnetic calibration to detect degradation in duplex stainless steel. **Journal of Engineering Materials and Technology,** v.114, p. 41-45, 1992.

GAUSS, C. **Evolução microestrutural do aço inoxidável duplex UNS S32205 durante laminação a frio e posterior recozimento**. 167 p. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de Lorena-USP, Lorena, 2015.

GAUSS, C.; SOUZA FILHO, I. R.; SANDIM, M. J. R.; SUZUKI, P. A.; RAMIREZ, A. J.; SANDIM, H. R. Z. In situ synchrotron X-ray evaluation of strain-induced martensite in AISI 201 austenitic stainless steel during tensile testing. Materials Science and Engineering A, v. 651, p. 507-516, 2016.

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

HUTCHINSON, B. Deformation microstructures and textures in steels. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A,** v. 357, n. 1756, p. 1471-1485, 1999.

KISKO, A.; MISRA, R. D. K.; TALONEN, J.; KARJALAINEN, L. P. M. The influence of grain size on the strain-induced martensitic 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, T.; GIGNOUX, D.; SCHLENKER; M. Magnetism – fundamentals. New York: Springer Science and Business Media, 2005.

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

MAEDA, N.; GOTO, T.; NAKAMURA, T.; NAITO, T.; KUMANO, S.; NAKAO, Y. Changes in electromagnetic properties during termal aging of duplex stainless steel. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 71, p. 7-12, 1997.

MARTÍNEZ-DE-GUERENU, A.; ARIZTI, F.; DIAS-FUENTES, M.; GUTIÉRREZ, I. Recovery during annealing in a cold rolled low carbon steel. Part I: Kinetics and microstructural characterization. **Acta Materialia**. v. 52, n. 12, p. 3657-3664, 2004.

MAX-PLANCK-INSTITUT FUR EINSENFOURSCHUNG GMBH. **Electron channeling contrast imaging – ECCI.** Disponível em http://www.mpie.de/3079126/ECCI. Acesso em: 12 jan. 2018.

MÉSZÁROS, I. Magnetic measurements and model based characterisation of phase transformation in lean duplex stainless steel. **Materials Science Forum,** v. 721, p. 96-101, 2012.

MIRANDA, M. A. R.; SASAKI, J. M.; TAVARES, S. S. M.; ABREU, H. F. G.; NETO, J. M. The use of X-ray diffraction, microscopy, and magnetic measurements for anal sing microstructural features of a duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 54, p. 387-393, 2005.

MITRA, A.; SRIVASTAVA, P. K.; DE, P. K.; BHATTACHARYA, D. K.; JILES, D. C. Ferromagnetic properties of deformation-induced martensite transformation in AISI 304 stainless steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 35, n.2, p. 599-605, 2004.

MOURA, A. N.; FAVARATO, L. N. O.; ITMAN FILHO, A.; ALCÂNTARA, C. M.; CUNHA, M. A.; OLIVEIRA, T. R.; MACHADO, M. L. P. Study of the recrystallization and crystallographic texture evolution during final annealing of UNS S32304 lean duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 130, p. 39-49, 2017.

MUMTAZ, K.; TAKAHASHI, S.; ECHIGOYA, J.; KAMADA, Y.; ZHANG, L. F.; KIKUCHI, H.; ARA, K.; SATO, M. Magnetic measurements of martensitic transformation in austenitic stainless steel after room temperature rolling. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 1, p. 85-97, 2004a.

MUMTAZ, K.; TAKAHASHI, S.; ECHIGOYA, J.; KAMADA, Y.; ZHANG, L. F.; KIKUCHI, H.; ARA, K.; SATO, M. Magnetic measurements of the reverse martensite to austenite transformation in a rolled austenitic stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 6, p. 1997-2010, 2004b.

OLIVEIRA, V. B.; SANDIM, M. J. R.; STAMOPOULOS, D.; RENZETTI, R. A.; SANTOS, A. D.; SANDIM, H. R. Z. Annealing effects on the microstructure and coercive field of two ferritic-martensitic Eurofer steels: a comparative study. **Journal of Nuclear Materials**, v. 435, p. 189-195, 2013.

OTT, F.; MAURER, T.; CHABOUSSANT, G.; SOUMARE, Y.; PIQUEMAL, J. Y.; VIAU, G. Effects of the shape of elongated magnetic p, articles on the coercive field. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 013915, 2009.

OYARZÁBAL, M.; GURRUCHAGA, K.; MARTINEZ-DE-GUERENU, A.; GUTIÉRREZ, I. Sensitivity of conventional and non-destructive characterization techniques to recovery and recrystallization. **ISIJ International**, v. 47, n. 10, p. 1458-1464, 2007.

PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Annealing of cold-worked austenitic stainless steels. **ISLJ International**, v. 43, n. 2, p. 135-143, 2003.

POULON-QUINTIN, A.; BROCHET, S.; VOGT, J. B; GLEZ, J. C.; MITHIEUX, J. D. Fine grained austenitic stainless steels: the role of strain induced α ' martensite and the reversion mechanism limitations. **ISIJ International**, v. 49, n. 2, p. 293-301, 2009.

RYS, J.; ZIELINSKA-LIPIEC, A. Deformation of ferrite-austenite banded structure in cold-rolled duplex steel. **Archives of Metallurgy and Materials,** v. 57, p. 1041-1053, 2012.

SANDIM, M. J. R.; FARRÃO, F. U.; OLIVEIRA, V. B.; BREDDA, E. H.; SANTOS, A. D.; C. A. M. DOS SANTOS, C. A. M.; SANDIM, H. R. Z. Effect of tempering on the microstructure, electrical, and magnetic properties of Eurofer 97 steel. Journal of Nuclear Materials, v. 461, p. 265-270, 2015.

SHEK, C. H.; WONG, K. W.; LAI, J. K. L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. **Materials Science and Engineering R**, v. 19, n. 5-6, p. 153-200, 1997.

SOUZA FILHO, I. R.; SANDIM, M. J. R.; COHEN, R.; NAGAMINE, L. C. C. M.; HOFFMANN, J.; BOLMARO, R. E.; SANDIM, H. R. Z. Effects of strain-induced martensite and its reversion on the magnetic properties of AISI 201 austenitic stainless steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.419, p. 156-165, 2016.

TAVARES, S. S. M.; SILVA, M. R.; NETO, J. M. 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.; NORONHA, R. F.; SILVA, M. R.; NETO, J. M.; PAIRIS, S. 475°C embrittlement in a duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Research**, v. 4, n.4, p. 237-240, 2001.

TAVARES, S. S. M.; SILVA, M. R.; PARDAL, J. M.; ABREU, H. F. G.; GOMES, A. M. Microstructural changes produced by plastic deformation in the UNS S31803 duplex stainless steel. . Journal of Engeenier Materials and Technology, v. 180, n. 1-3, p. 318-322, 2006.

TAVARES, S. S M.; NETO, J. M.; SILVA, M. R.; VASCONCELOS, I. F.; ABREU, H. F. G. Magnetic properties and α ' martensite quantification in an AISI301LN stainless steel deformed by cold rolling. **Materials Characterization**, v. 59, n. 7, p. 901-904, 2008.

TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; SILVA, M. R.; OLIVEIRA, C. A. S. Martensitic transformation induced by cold deformation of lean duplex stainless steel UNS S32304. **Materials Research**, v. 17, n. 2, p. 381-385, 2014a.

TAVARES, S. S. M.; PARDAL, J. M.; CORTE, R. R. A.; AREIZA, M. C. L.; REBELLO, J. M. A. Evaluation by ferritoscope and eddy currents of duplex UNS S32205 and lean duplex UNS S32304 stainless steels aged at 800 °C. **Studies in Applied Electromagnetics and Mechanics**, v.38, p. 278-289, 2014b.

TSUCHIDA, N.; KAWAHATA, T.; ISHIMARU, E.; TAKAHASHI, A. Effects of temperature and strain rate on tensile properties of a lean duplex stainless steel. **ISIJ International**, v. 54, n. 8, p. 1971-1977, 2014.

TSUCHIYA, S.; ISHIKAWA, Y.; OHTAKA, M.; YOSHIMURA, T. Atom probe study of the aging embrittlement of cast duplex stainless steel. **JSME International Journal A**, v. 38, n. 3, p. 384-392, 1995.

WEIDNER, A.; MARTIN, S.; KLEMM, V.; MARTIN, U.; BIERMANN, H. Stacking faults in high-alloyed metastable austenitic cast steel observed by electron channelling contrast imaging. **Scripta Materialia**, v. 64, n. 6, p. 513-516, 2011.

ZHANG, L.; TAKAHASHI, S.; KAMADA, Y.; KIKUCHI, H.; ARA, K.; SATO, M.; TSUKADA, T. Magnetic properties of SUS 304 austenitic stainless steel after tensile deformation at elevated temperatures. **Journal of Materials Science,** v. 40, p. 2709-2711, 2005.