FLÁVIA ANDRESSA MOREIRA DOS SANTOS

Estudo da ocorrência de ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos, com ênfase em chapas do aço AISI 304, em diferentes etapas do processamento industrial

São Paulo 2022

FLÁVIA ANDRESSA MOREIRA DOS SANTOS

Estudo da ocorrência de ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos, com ênfase em chapas do aço AISI 304, em diferentes etapas do processamento industrial

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

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

Este exemplar foi revisad responsabilidade única d	do e corrigido em relação à versão original, so do autor e com a anuência de seu orientador.
São Paulo, <u>11</u> de _	abril de 2022
Assinatura do autor:	Seam
Assinatura do orientador	Annue Pornerlo Pucar

Catalogação-na-publicação

Santos, Flávia Andressa Moreira dos Estudo da ocorrência de ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos, com ênfase em chapas do aço AISI 304, em diferentes etapas do processamento industrial / F. A. M. Santos -- versão corr. -- São Paulo, 2022. 115 p.
Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
1.Aços inoxidáveis austeníticos 2.Ferrita delta 3.Solidificação 4.Microestrutura I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha por todo conhecimento compartilhado, disponibilidade, apoio, amizade e contribuições para o sucesso deste trabalho.

À Aperam Serviços, ao Flávio Rafael Andrade, Leônidas Bicalho, Angelo Zanini, Fernando Cláudio e Sandra Signorelli pelo incondicional apoio dado para a realização deste projeto e pela oportunidade de crescimento profissional.

À Aperam South America, ao Tarcísio Reis de Oliveira e a todo o departamento de Pesquisa e Desenvolvimento pelo apoio inestimável e imprescindível para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo Martorano pelas contribuições nas discussões dos resultados.

Aos amigos da Aperam South America Valdeci Alvarenga, Luciana Favarato, Anderson Jonne Sant Ana, Michella Barony, Kessia Gomes, Rodrigo Barony Bruzi, Dirceni Amorim, Marcio Nascimento Cunha, Adolfo Viana e William Labiapari por todo apoio.

Ao Cláudio Moreira de Alcântara pela amizade, apoio, disponibilidade e pela inestimável contribuição para a realização deste trabalho.

Aos funcionários da pós-graduação Suellen Nappi, Gilberto Martins, Vera Lúcia dos Santos e Dr. Daniel Rodrigues Júnior pela dedicação.

Aos amigos José Carlos Rillo Rodrigues, Vinicius Otan, Leonardo Bonnard, Lucas Barcelos Otani, Marcio Alexandre Vieira, Emanuelle Amaral, Eurico Miranda e Paulo Alessandro Lemes que contribuíram para o sucesso deste trabalho.

Aos meus pais, Sandro e Fátima, e minha irmã Fernanda por sempre me incentivarem e compreenderem minhas ausências.

Ao engenheiro de materiais, amigo e companheiro Leonardo Hideki Miura pelo apoio incondicional e incentivo ao meu crescimento profissional.

A todos meus colegas da pós-graduação, amigos e família que me apoiaram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os aços inoxidáveis, disponíveis no mercado desde a segunda década do século XX, são considerados atualmente materiais de engenharia insubstituíveis. Dentre as diversas classes, os inoxidáveis austeníticos representam cerca de 3/4 da produção mundial. Grande parte destes materiais na condição de uso, após o tratamento térmico de solubilização, não são completamente austeníticos e apresentam um percentual volumétrico residual de ferrita delta (δ) , entre 0,5 e 5% que podem influenciar as suas propriedades mecânicas, magnéticas e de corrosão. Com o objetivo de avaliar as técnicas mais utilizadas para quantificação de ferrita delta e verificar como esta fase se apresenta nas diferentes fases de processamento siderúrgico, o presente trabalho é composto de quatro partes principais. Na primeira parte foram avaliadas por meio de ferritoscopia 55 corridas industriais de diversos aços austeníticos de diferentes perfis e efetuada correlação dos resultados obtidos com suas propriedades. Na segunda parte do trabalho foi realizado para o aço 304, um estudo comparativo das três técnicas mais utilizadas para medição de ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos: ferritoscopia, difração de Raios X e metalografia quantitativa (MQ). Na terceira parte do trabalho, foi realizado um estudo sistemático da evolução da quantidade, morfologia e distribuição de ferrita delta em uma corrida industrial de 80 toneladas de aço 304, desde a solidificação até o produto disponibilizado para comercialização. Com objetivo de avaliar a estabilidade térmica da ferrita delta em função da temperatura para o aço 304, também foi caracterizado o material após solubilização na faixa de 1050°C a 1200 °C, na quarta parte do trabalho. A análise das corridas comerciais de aços inoxidáveis austeníticos planos demonstrou residual de ferrita delta predominantemente abaixo de 1,0%, não sendo possível estabelecer correlação com a espessura do material. Enquanto a placa de lingotamento contínuo de 304 apresentou ferrita delta variando de 2,44 a 6,89%; após o processamento industrial e solubilização final do produto, o material apresentou ferrita δ entre 0,31 e 0,51%, valor compatível com as corridas industriais avaliadas em campo. Verificou-se que a distribuição de ferrita ao longo da espessura da placa de lingotamento do tipo "M", reportada na literatura e identificada no presente trabalho, se mantém mesmo após a história térmica e de conformação mecânica do material. Observou-se similaridade nos perfis de variação do conteúdo de ferrita delta entre as medições efetuadas por MQ e ferritoscopia, entretanto conforme se evoluiu na sequência do processamento industrial do 304 evidenciou-se o aumento das divergências entre as técnicas devido ao alto desvio padrão das medições via MQ e devido a limitação dos fatores de correção disponíveis para medições efetuadas via ferritoscopia para baixos percentuais da fase magnética. Tratamentos térmicos realizados entre 1050 e 1200°C foram efetivos para solubilizar ferrita delta residual de produtos siderúrgicos comerciais sem promover crescimento excessivo dos grãos.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis austeníticos, ferrita delta, solidificação, microestrutura.

ABSTRACT

Study of the delta ferrite occurrence in austenitic stainless steels, with emphasis on AISI 304 plates, at different industrial processing steps.

Stainless steels, commercially available since the second decade of the 20th century, are considered irreplaceable engineering materials. Among the different classes, the austenitic stainless steels represent about ³/₄ of the world production. Most of these materials in their use condition, after the solubilization heat treatment, are not fully austenitic and have a residual volumetric percentage of delta ferrite (δ), between 0.5 and 5%, which can affect their mechanical and magnetic properties and the corrosion resistance. Aiming at the evaluation of the most used techniques to quantify delta ferrite and to verify how this phase presents itself in the different steps of steelmaking processing, the present work is composed of four main parts. In the first part, fifty-five industrial heats of different austenitic stainless steels and profiles had their delta ferrite content measured and correlated with their mechanical properties. In the second part of the work, a comparative study of the three most used techniques of delta ferrite quantification was carried out for a 304 steel: ferritoscopy, X-ray diffraction and quantitative metallography (QM). In the third part of the work, a systematic study on the evolution, quantity, morphology and distribution of delta ferrite in an 80-ton industrial heat of the 304 steel was carried out, from the continuous casting to the final product - ready for commercialization. In order to evaluate the thermal stability of delta ferrite as a function of temperature for the 304 steel, the material was also evaluated after solubilization heat treatments in the range of 1050°C to 1200°C, in the fourth part of the present study. The analysis of the commercial heats of flat austenitic stainless steels have shown residual delta ferrite predominantly below 1.0 and it was not possible to establish correlation with the material thickness. While the 304 continuous casted slab exhibited delta ferrite ranging from 2.44 to 6.89%, after industrial processing and final solubilization of the product, the material exhibited ferrite between 0.31 and 0.51%. It was verified that the ferrite distribution "M-type" along the thickness of the slab, reported by the literature and identified in the present work, is maintained even after the thermal and mechanical conformation history of the material. Similarity was observed in the delta ferrite content variation profiles between the measurements performed by QM and ferritoscopy, however, as the industrial processing of the 304 evolves, there was an increase in the divergences between the techniques due to the high deviation of QM measurements and due to the limitation of correction factors available for low percentages of δ in ferritoscopy. Heat

treatments performed between 1050 and 1200 °C were effective to solubilize residual delta ferrite from commercial steel products without promoting excessive grain growth.

Keywords: Austenitic stainless steels, delta ferrite, solidification, microstructure.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1. Sistema Fe-Cr-Ni e formação de ferrita delta.	24
3.2. MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	27
3.2.1. Morfologias de ferrita delta	27
3.2.2. Carbonetos	29
3.2.3. Fases intermetálicas	
3.2.4. Martensita induzida por deformação	31
3.2.5. Propriedades mecânicas	32
3.3. Métodos para a previsão e medição de ferrita delta	35
3.3.1. Diagramas	35
3.3.2. Ferritoscopia	
3.3.3. Método magnético- Magne gage	40
3.3.4. Magnetômetro (VSM)	41
3.3.5. Medição por microscopia óptica	41
3.3.6. Medição por difração de raios X	
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1. MATERIAIS	43
4.1.1. Caracterização do conteúdo de ferrita em corridas industriais	43
4.1.2. Avaliação dos métodos de medição de ferrita delta	45
4.1.3. Evolução da ferrita δ no processamento industrial	46
4.1.4. Solubilização da ferrita δ residual	47
4.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	47
4.2.1. Microscopia óptica (MO)	47
4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
4.2.3. Difração de raios X	48
4.2.4. Medidas magnéticas (Ferritoscopia)	49
4.3. Ensaios mecânicos	49
4.3.1. Dureza Brinell	49
4.3.2. Ensaios de tração	49

4.4. Análise química	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS CORRIDAS INDUSTRIAIS	51
5.1.1. Medições de ferrita delta	51
5.1.2. Validação dos dados disponíveis nos certificados de qualidade	53
5.1.3. Correlação do conteúdo de ferrita delta com as propriedades mecânicas	56
5.2. Avaliação dos métodos de medição de ferrita delta	60
5.3. CARACTERIZAÇÃO DE FERRITA AO LONGO DO PROCESSAMENTO INDUSTRIAL	64
5.3.1. Análise CALPHAD da corrida industrial	64
5.3.2. Placa de lingotamento contínuo	66
5.3.3. Esboço de laminação	85
5.3.4. Bobina sem tratamento térmico	90
5.3.5. Bobina após solubilização	94
5.4. TRATAMENTOS TÉRMICOS PARA DISSOLUÇÃO DE FERRITA RESIDUAL	100
6. CONCLUSÕES	104
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
APÊNDICE A	113

LISTA DE FIGURAS

Figura	1- Seções isotérmicas de	o diagrama ternário	Fe-Cr-Ni a (a)	1300°C, (b) 1200) °C (c)
	1100 °C e (d) 1000°C	2			24

Figura 4- Diagrama TTT para a precipitação de M23C6 no aço inoxidável austenítico 304. 30

Figura 5- Principais tratamentos térmicos e transformações que ocorrem em um aço inoxidável austenítico entre a temperatura ambiente e o estado líquido.**Erro! Indicador não definido.**

decapadas......44

Figura 10- Diagrama explicativo da caracterização das 55 corridas industriais.45

Figura	12- Descrição dos ensaios realizados para caracterização da ferrita δ ao longo das etapas industriais da corrida de 80 toneladas do aço 304
Figura	13- Dimensões do corpo de prova de tração50
Figura	14- Valores de ferrita delta medidos com ferritoscópio para as 37 corridas industriais de materiais planos em função do aço e da espessura
Figura	 15- Valores de ferrita delta medidos com ferritoscópio para as 18 corridas industriais de aços não planos em função do aço e diâmetro ou diâmetro equivalente do produto. 52
Figura	16- Resultados comparativos de Limite de resistência a tração e Limite de escoamento0,2% dos certificados de qualidade e ensaios realizados
Figura	17- Resultados comparativos de alongamento e dureza entre os valores obtidos via certificados de qualidade e ensaios realizados
Figura	18- Limite de resistência, Limite de escoamento 0,2% e Alongamento total em função do conteúdo de ferrita delta medido via ferritoscópio
Figura	19- Dureza em função do conteúdo de ferrita delta medido via ferritoscópio57
Figura	20- Teor de ferrita determinado experimentalmente via ferritoscopia versus ferrita calculada utilizando diagramas de Schaeffler e DeLong
Figura	21- Diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1100°C com corridas em análise plotadas a partir de Cr e Ni equivalentes de DeLong60
Figura	22- Resultados de ferrita delta obtidos por MQ e por ferritoscopia para as amostras A,B, C e D

- Figura 23- Ferrita delta presenta nas amostras. Microscopia óptica. (a) Amostra A, (b) Amostra B, (c) Amostra C e (d) Amostra D. Ataque: NaOH eletrolítico. Aumento: 50x.
 Erro! Indicador não definido.
- Figura 24- Ferrita delta nas amostras; Microscopia eletrônica de varredura. (a) Amostra A, (b)
 Amostra B, (c) Amostra C e (d) Amostra D. Ataque: NaOH eletrolítico. Aumento: 8000x.
- Figura 25- Difratograma referente à amostra D, usando radiação CuKa......64

- Figura 30- Percentual de ferrita para as 15 amostras avaliadas da placa de lingotamento. (a) Análise via MQ. (b) Análise via ferritoscopia......70

Figura 32- Estrutura de solidificação da liga 304 via lingotamento contínuo......72

Figura 34- Comparação dos resultados de ferrita obtidos em amostras retiradas de diferentes
larguras em comparação com a amostra retirada de largura não identificada
(Amostra A- resultados anteriormente apresentados na Figura 28)
Figura 35 Percentual de ferrita delta medido via ferritosconia em comparação com o
rigura 55- recentual de ferma della medido via fermoscopia em comparação com o
percentual de nitrogénio das amostras
Figura 36- Micrografias das quinze regiões analisadas via ferritoscópio e microscopia óptica
quantitativa. Aumento: 100x. Ataque: NaOH eletrolítico
Figura 37- Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras retiradas no centro
da placa de lingotamento e à 550 mm do centro. Aumento: 2000x. Ataque: NaOH
al price de ingoumento e a 550 mm do centro. Francisco. 2000x. Fraque. Fraque.
eletrolitico
Figura 38- Análise por EDS para a amostra retirada a 550 mm de distância do centro e na
superfície da placa de lingotamento80
Figura 39- Análise por EDS para a amostra retirada a 550 mm de distância do centro e ¹ / ₄ da
espessura da placa de lingotamento
Figure 40 Apólica por EDS para a amostra ratirada a 550 mm de distância de contro a 16 de
Figura 40- Analise por EDS para a amostra retirada a 550 min de distancia do centro e 72 da
espessura da placa de lingotamento
Figura 41- Perfil obtido para amostra retirada a 550 mm do centro da placa de lingotamento e
à ¼ da espessura
Figura 42- Locais de retirada das amostras do esboco de laminação
Finne 42 Developed a famile date abeida anna a deve da tamina e e famile e famile e famile e famile e famile e
Figura 43- Resultados de ferrita delta obtidos para o esboço de laminação via ferritoscopio ao
longo da espessura das sete amostras analisadas86
Figura 44- Resultados de ferrita delta obtidos para as sete amostras do esboço de laminação
via ferritoscópio e via MQ87
Figura 45- Difratograma da amostra do esboco F4 usando radiação CuKa 88
- Dera de Dinado Francis da anostra do escoyo Di, asando hadação Carca minimumo

Figura	46- Microestruturas obtidas por microscopia óptica das 7 amostras do esboço de
	laminação. Aumento: 100x. Ataque: NaOH eletrolítico. Região: 1/4 a 1/2 espessura.
Figura	47- Percentuais de ferrita delta obtidos para a bobina via microscopia óptica e medições
	com ferritoscópio90
Figura	48- Percentuais de ferrita delta obtidos para o esboço de laminação e para a bobina
	laminada a quente via medições com ferritoscópio92
Figura	49- Microestruturas das 7 amostras avaliadas para a bobina de 4,0 mm. Aumento 200x
	Ataque: NaOH eletrolítico. Região: 1/4 a 1/2 da espessura
Figura	50- Percentuais de ferrita delta obtidos para a bobina de 4,0 mm solubilizada via MQ e
	via ferritoscopia94
Figura	51- Microscopia óptica das 3 amostras avaliadas para a bobina solubilizada. Aumento
	200x. Ataque: NaOH eletrolítico. Região: 1/4 a 1/2 espessura
Figura	52- Mosaico obtido por microscopia óptica para (a) Esboço de laminação. (b) Bobina
	laminada a quente. (c) Bobina laminada a quente e solubilizada. Ataque: NaOH
	Eletrolítico97
Figura	53- Diferença percentual das medições de ferrita delta efetuada via MQ em relação às
	medições efetuadas via ferritoscopia98
Figura	54- Fatores de correção com relação à distância da borda da amostra e valor de ferrita
	delta medido99
Figura	55- Amostras da Bobina Solubilizada. (a) Na condição solubilizada original, (b) Tratada
	a 1050°C/1 hora em laboratório (c) Tratada a 1100°C/1 hora em laboratório. (d)
	Tratada a 1150°C/ 1 hora em laboratório e (e) tratada a 1200°C/ 1 hora em
	laboratório. A

Figura 5	56- Amostras da Bobina Solubilizada. (a) Na condição solubilizada original, (b) Trata	ada
	a 1050°C/1 hora em laboratório (c) Tratada a 1100°C/1 hora em laboratório.	(d)
	Tratada a 1150°C/ 1 hora em laboratório e (e) tratada a 1200°C/ 1 hora	em
	laboratório1	02
Figura 5	57- Tamanho de grão ASTM das amostras tratadas em laboratório em comparação c	om
	a amostra original1	03

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais fórmulas utilizadas para cálculo de Cromo e Níquel equivalentes
Tabela 2- Composição química da corrida industrial de 80 toneladas estudada neste trabalho
Tabela 3- Reagentes utilizados para análise de material em microscópio óptico
Tabela 4- Dimensões do corpo de prova de tração apresentado na Figura 1350
Tabela 5- Resultados das análises químicas realizadas para as amostras A, B e C em
comparação com os resultados fornecidos nos certificados de qualidade54
Tabela 6- Composição química da corrida industrial estudada neste trabalho e da corrida estudada por Kim <i>et al.</i> [12]
Tabela 7- Composição química das 15 amostras retiradas ao longo da largura e espessura da placa do lingotamento contínuo
Tabela 8- Coeficiente de partição entre a ferrita δ e austenita γ adjacente
Tabela 9- Comparação dos resultados de ferrita obtidos via MQ para medições realizadas a ¹ / ₄
a ¹ / ₂ espessura, na seção total do material (MQ) e via ferritoscópio91
Tabela 10- Medições de ferrita delta obtidas por ferritoscopia para as corridas de aços
inoxidáveis de perfil plano113
Tabela 11- Medições de ferrita delta obtidas por ferritoscopia para as corridas de barras
1700110as usiliauas
Tabela 12- Medições de ferrita delta obtidas por ferritoscopia para as corridas de barras
retangulares114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCC	Cúbica de corpo centrado
CFC	Cúbica de face centrada
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
MQ	Microscopia quantitativa
Cr _{eq}	Cromo equivalente
Nieq	Níquel equivalente
QM	Quantitative metallography
D	Coeficiente de difusão de soluto
t_L	Tempo de solidificação local

LISTA DE SÍMBOLOS

Ferrita alfa
Ferrita delta
Austenita
Gama linha
Martensita alfa linha
Martensita épsilon
Fase Sigma
Graus Celsius
Fase Qui
Parâmetro de rede da martensita
Parâmetro de rede da austenita
Parâmetros de rede da martensita épsilon

1. INTRODUÇÃO

A produção mundial de aços inoxidáveis alcançou 52,2 milhões de toneladas em 2019, volume expressivamente superior ao da última década, cuja produção máxima foi de 31,1 milhões de toneladas, alcançada em 2010 [1]. Neste cenário, os aços inoxidáveis austeníticos se destacam por corresponderem a aproximadamente 77% do volume total fabricado [1], devido às inúmeras aplicações que possuem nas indústrias químicas, petroquímicas, alimentícias e de equipamentos industriais, agrícolas e domésticos.

A diversidade de aplicações dos aços inoxidáveis austeníticos se deve à uma combinação de propriedades favoráveis, tais como: resistência à corrosão e à oxidação, resistência à altas temperaturas e a temperaturas criogênicas, soldabilidade, ductilidade, tenacidade, boa trabalhabilidade e resposta ao trabalho à frio.

Estes aços são nominalmente monofásicos paramagnéticos devido à sua estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), entretanto a literatura reporta a presença de ferrita delta (δ) em inoxidáveis austeníticos comerciais no estado solubilizado [2,3] em virtude de sua composição química ou história térmica, fase esta que possui estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e é ferromagnética.

Em pequenas quantidades na microestrutura do aço, entre 0,5 e 5% em volume, a ferrita delta diminui a susceptibilidade a trincas a quente, eleva a resistência à tração e pode ser benéfica na corrosão sob tensão. De modo contrário, em maiores quantidades, a presença de ferrita delta pode impactar na resistência à corrosão do material, promover trincas na interface austenita/ferrita e prover sítios favoráveis para nucleação de novos grãos recristalizados durante a deformação a quente, afetando a homogeneidade microestrutural do material. Adicionalmente esta fase aumenta a permeabilidade magnética do aço, reduz a ductilidade do material exposto em altas temperaturas por um longo tempo, devido à precipitação de fase sigma, e reduz a resistência ao impacto em aplicações criogênicas [4-6].

Devido à importância da ferrita nas propriedades mecânicas, soldabilidade, resistência à corrosão e performance dos aços inoxidáveis, o estabelecimento de um método preciso para determinação de seu conteúdo é uma condição relevante para previsão das propriedades do aço inoxidável. Entender a formação de ferrita delta e a sua evolução durante o processamento termomecânico também têm significativa importância.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos principais:

- Apresentar medições de ferrita delta obtidas por ferritoscópio para 55 corridas industriais de aços inoxidáveis austeníticos no estado solubilizado e verificar relações com propriedades mecânicas;
- ii) Comparar medições de ferrita delta efetuadas via ferritoscopia, microscopia
 óptica e difração de Raios X para amostra de aço 304;
- iii) Estudar a evolução da quantidade, morfologia e distribuição da ferrita δ em uma corrida industrial de 80 toneladas de aço 304 desde o lingotamento contínuo de uma placa até a chapa final na condição em que é comercializada;
- iv) Verificar como um produto comercial se comporta após tratamentos térmicos adicionais de solubilização da ferrita delta residual.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Sistema Fe-Cr-Ni e formação de ferrita delta.

O sistema Fe-Cr-Ni constitui a base dos aços inoxidáveis austeníticos, que configura uma classe ampla em termos de ligas e aplicações. Além do elemento ferro, o principal componente destes materiais é o cromo, adicionado para aumentar a resistência à corrosão das ligas, e o níquel, estabilizante da austenita. A Figura 1, apresenta seções isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni a 1300°C,1200°C,1100°C e 1000°C [7].



Figura 1- Seções isotérmicas do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a (a) 1300°C, (b) 1200 °C (c) 1100 °C e (d) 1000°C. Fonte: Referência [7].

Por apresentarem em sua composição química elementos que estabilizam a ferrita (CCC) e elementos que estabilizam a austenita (CFC), foram desenvolvidas expressões denominadas cromo e níquel equivalentes, que agrupam estes elementos de acordo com seu caráter ferritizante ou austenitizante, para avaliar o efeito na estrutura obtida após a solidificação. Várias expressões de níquel e cromo equivalente são propostas na literatura e a razão entre eles é utilizada para prever o modo de solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos.

Em estudo realizado por Suutala, Takalo e Moisio [8] ligas que apresentem relações $Cr_{eq'}Ni_{eq}$ menor que 1,5 teriam a austenita como fase primária na solidificação, e dentro deste intervalo nas ligas com relação $Cr_{eq'}Ni_{eq}$ mais altas poderia ocorrer a formação de ferrita ao final da solidificação. Para relações $Cr_{eq'}Ni_{eq}$ acima de 1,5 a solidificação teria início com a formação de ferrita, e para relações $Cr_{eq'}Ni_{eq}$ entre 1,5 e 2,0 haveria a transição para austenita ainda durante a solidificação. Para valores de $Cr_{eq'}Ni_{eq}$ superiores a 2,0 a solidificação se encerraria com a formação de ferrita, havendo a formação de austenita somente no estado sólido. Outros autores apresentaram valores divergentes dos apresentados, devido a divergências relacionadas às expressões utilizadas para cálculo dos valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} [9].

De modo geral, foram identificados basicamente quatro modos de solidificação para os aços inoxidáveis austeníticos, apresentados abaixo [9].

Mecanismo 1: Líquido \rightarrow Líquido $+ \delta \rightarrow \delta$ Mecanismo 2: Líquido \rightarrow Líquido $+ \delta \rightarrow$ Líquido $+ \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$ Mecanismo 3: Líquido \rightarrow Líquido $+ \gamma \rightarrow$ Líquido $+ \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$ Mecanismo 4: Líquido \rightarrow Líquido $+ \gamma \rightarrow \gamma$

Entre as sequências de solidificação apresentadas acima, as que têm sido de maior interesse de estudo são as que incluem a formação de ferrita, devido a estes materiais serem menos susceptíveis a presença de trincas a quente na solidificação e em processos de soldagem.

Esta menor tendência à formação de trincas se deve à menor segregação de fósforo, enxofre e outros elementos que promovem a formação de constituintes de baixo ponto de fusão para o líquido, visto que na ferrita existe uma maior tendência à homogeneização da composição química durante a solidificação em comparação à austenita [10,11]. Adicionalmente, a ferrita tem uma maior capacidade de acomodar tensões térmicas provenientes do resfriamento. Neste caso é especificado um teor mínimo de 4% em volume de ferrita para que tais benefícios sejam verificados. Até cerca de 6% em volume ela apresenta-se como partículas isoladas, e a partir de cerca de 10% em volume, forma-se uma rede contínua [9] O defeito de depressão é gerado em placas de lingotamento contínuo para teores de ferrita de aproximadamente 15%, sendo importante o seu controle [12].

A Figura 2 apresenta a susceptibilidade de aços inoxidáveis austeníticos a trincas de solidificação, ponderando os efeitos dos elementos fósforo e enxofre com as relações de Cr_{eq} e Ni_{eq} de Schaeffler.



Figura 2- Susceptibilidade de aços inoxidáveis austeníticos a trincas de solidificação como função da razão Creq/Nieq de Schaeffler e teores de fósforo e enxofre. Fonte: Adaptação da referência [13].

A vasta maioria dos aços inoxidáveis austeníticos apresentam ferrita δ em sua microestrutura após a solidificação ou após exposição a temperaturas acima de 1100°C, sendo muito comum em peças brutas de fundição ou em componentes soldados. A ferrita delta pode ser eliminada dos aços inoxidáveis austeníticos por um longo período de tratamento térmico de homogeneização em temperaturas entre 1050°C – 1250°C [2], entretanto isso promove excessiva oxidação do material, crescimento exagerado de grão, adesão de carepa, além de agregar custos de fabricação [16].

Em temperaturas de envelhecimento ou serviço abaixo de 900°C, a ferrita se decompõe em austenita e fases intermetálicas. No estado sólido, a ferrita remanescente do processo de solidificação pode sofrer as seguintes transformações [9]:

1) $\delta \rightarrow \gamma + \delta$

Austenita pode crescer para a ferrita remanescente do processo de solidificação, podendo ocorrer a estabilização da ferrita devido à segregação de elementos ferritizantes para esta fase durante a transformação no estado sólido.

2) $\delta \rightarrow \gamma + \text{carbonetos}$

No resfriamento, a partir de uma reação eutetóide, a ferrita pode se decompor em austenita e carbonetos. Com a formação inicial da austenita ocorre uma concentração de elementos ferritizantes como Cr, W e Mo nas vizinhanças da austenita. Estes elementos são fortes formadores de carbonetos e promovem a formação destas fases.

3) $\delta \rightarrow \gamma + \sigma$

Cabe lembrar que os elementos citados anteriormente (Cr, Mo e W) também são promotores de fase sigma, devendo-se acrescentar ainda que estas regiões estariam empobrecidas em carbono e níquel, o que favoreceria a formação de fase sigma e dificultaria a formação de carbonetos.

3.2. Microestrutura e propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos

3.2.1. Morfologias de ferrita delta

Quatro morfologias distintas de ferrita foram identificadas em soldas de múltiplos passes em aço austenítico [14]: vermicular, rede, acicular e globular. A Figura 3 apresenta visão tridimensional destas morfologias.

A morfologia vermicular ou stringers é a mais comum reportada para os aços inoxidáveis austeníticos em suas soldas e fundidos. Nesta morfologia a ferrita se localiza no interior dos braços primários e secundários de dendrita como resultado da transformação incompleta de ferrita δ para austenita.

Já a morfologia em rede é caracterizada por longas colunas de uma rede de ferrita entrelaçada, orientada em uma matriz austenítica e é a segunda mais observada. A ferrita de alta temperatura da ponta da dendrita é estável em baixas temperaturas devido ao seu menor teor de cromo e se transforma na estrutura de Widmanstätten durante o resfriamento dando origem a esta morfologia [14].



Figura 3- Composição tridimensional de micrografias dos diferentes tipos de morfologia da ferrita. (a) Morfologia vermicular, b) morfologia em rede, c) morfologia acicular e d) morfologia globular. Fonte: Referência [14].

A morfologia acicular é caracterizada por um arranjo randômico de agulhas de ferrita distribuídas em uma matriz austenítica e é típica de soldas em metais com Cr_{eq} / Ni_{eq} superiores a 2 [14].

A morfologia globular é caracterizada pela ferrita em forma de glóbulos aleatoriamente distribuídos em uma matriz de austenita. Assim como na estrutura acicular, não há direcionalidade e relação com a estrutura de solidificação. Como resultado de instabilidade de forma, as agulhas da morfologia acicular ou da estrutura em rede podem se fragmentar em glóbulos desconectados conforme novo aporte térmico é dado em soldagem [14].

3.2.2. Carbonetos

São reportados na literatura ocorrência de quatro tipos de carbonetos nos aços inoxidáveis austeníticos: MC, M_6C , $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , apresentados em ordem decrescente de estabilidade termodinâmica.

Os carbonetos MC (M= Ti, Zr, Hf, V, Nb e Ta) apresentam, de maneira geral, uma estabilidade menor que os nitretos e sulfetos correspondentes, de modo que suas solubilidades na matriz são maiores e podem ser dissolvidos parcialmente em tratamentos térmicos posteriores de solubilização. Estes carbonetos, se presentes como carbonetos primários, são grosseiros, incoerentes, e têm pequeno efeito nas propriedades mecânicas. Já os precipitados secundários são finos e geralmente se precipitam em discordâncias, em defeitos de empilhamento no interior dos grãos e têm efeitos significativos nas propriedades mecânicas e de corrosão. Embora as diferenças de parâmetros de rede entre a austenita (aproximadamente 3,6Å) e os carbonetos MC (aproximadamente 4Å) estejam acima de 10%, são encontradas frequentemente relações de orientação entre as duas fases [9,15].

Os carbonetos do tipo M_6C são observados em pequena quantidade ou são ausentes nos aços inoxidáveis austeníticos, recebendo pouca atenção na literatura. Estes carbonetos possuem estrutura cristalina do tipo CFC com 112 átomos por célula unitária (sendo 96 de metal e 16 de carbono) e são frequentemente encontrados em aços ligados com Mo e W, podendo ser parcialmente substituídos por Fe e Cr em aços inoxidáveis austeníticos, o que diminui seu parâmetro de rede [9].

A exposição dos aços inoxidáveis austeníticos a temperaturas elevadas (700°C-1050°C) leva a precipitação de carbonetos secundários finos dispersos na matriz delineando a estrutura dendrítica formada. Estes carbonetos geralmente são do tipo $M_{23}C_6$ (M= Cr, Fe) e precipitam sucessivamente em contornos de grãos, de macla, inclusões e posteriormente no interior dos grãos em discordâncias e defeitos de empilhamento. Os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ possuem estrutura cristalina CFC com 116 átomos, sendo 92 átomos metálicos (Cr, Fe, Mo ou Ni) e 24 de carbono, que também pode ser substituído parcialmente por B e N. A história térmica do aço afeta consideravelmente a composição química destes carbonetos. Tanto em aços estabilizados quanto em aços não estabilizados ocorre dissolução destes carbonetos para tempos longos de envelhecimento, dando lugar para fases intermetálicas mais estáveis como σ , χ e fase de Laves. Estes carbonetos são geralmente indesejáveis nos aços inoxidáveis austeníticos por favorecerem a ocorrência de corrosão intergranular. Entretanto trabalhos da literatura mostraram que o $M_{23}C_6$ tem efeito positivo na ductilidade em fluência, por dificultar o escorregamento de contornos de grão em altas temperaturas [9,16]. A Figura 4 apresenta o diagrama temperatura, tempo e transformação para a precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ no aço inoxidável austenítico 304.



Figura 4- Diagrama TTT para a precipitação de M23C6 no aço inoxidável austenítico 304. Fonte: Adaptação da referência [17].

Para os teores habituais de carbono dos aços austeníticos (abaixo de 0,1%), o carboneto M_7C_3 não é encontrado [18], entretanto trabalhos da literatura mostraram que para teores crescentes de carbono aparece um campo de três fases ($\gamma + M_{23}C_6 + M_7C_3$) no sistema Fe-18Cr-Ni. Este carboneto possui célula unitária hexagonal, pode dissolver Fe, Mn e Mo e seu modo de precipitação, características e influência nas propriedades são pouco frequentes na literatura [9].

3.2.3. Fases intermetálicas

Três tipos de fases intermetálicas ocorrem mais frequentemente em aços inoxidáveis austeníticos: Sigma (σ), Qui (χ) e fase de Laves. Estas fases competem entre si durante a precipitação e estão fortemente relacionadas à composição química dos aços.

A fase σ , assim como a fase χ , fragiliza o material e empobrece a matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V, sendo ambas indesejadas para estas ligas. A fase sigma apresenta estrutura tetragonal de corpo centrado com 30 átomos por célula unitária e sua morfologia/comportamento sob ataque metalográfico, além de sua composição, são bastante variáveis, o que dificulta sua identificação. Sua cinética de precipitação é bastante lenta, pois tem dificuldade de nucleação (nucleia-se sempre incoerentemente com a matriz em locais de alta energia, tais como junções triplas de grãos, contornos de grão e em contornos de macla) e de crescimento (depende da relativamente baixa difusividade dos elementos substitucionais). Como ela não dissolve elementos intersticiais (C, B e N), há a necessidade de empobrecimento prévio da matriz nestes elementos (através da precipitação de carbonetos e boretos), para sua posterior precipitação [9].

A fase Qui χ apresenta estrutura cúbica do tipo α Mn e composição química próxima da fase σ , sendo que ao contrário da fase σ , esta pode dissolver carbono. Também se apresenta com diversas morfologias, mas diferindo da σ , esta pode ser coerente com a matriz [9].

As fases de Laves que ocorrem frequentemente nos aços inoxidáveis austeníticos são hexagonais do tipo MgZn₂, sendo as mais frequentes Fe₂Mo, Fe₂Ti. Fe₂Nb ou uma mistura delas. Esta fase pode ser coerente com a matriz e causar considerável endurecimento por precipitação [9].

3.2.4. Martensita induzida por deformação

Dois tipos de martensita podem ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos, a martensita α' ($\alpha \alpha' = 0,2872 \text{ nm}$), cúbica de corpo centrada e ferromagnética e a martensita ε , hexagonal compacta e paramagnética ($\alpha \varepsilon = 0,2532 \text{ nm}$ e c $\varepsilon = 0,4114 \text{ nm}$). Ambas podem se formar durante a deformação plástica de inoxidáveis austeníticos que possuem baixa energia de falha de empilhamento e alto coeficiente de encruamento.

Considerando o dado da literatura em que a $\gamma \in 0,3585$ nm, podemos concluir que a transformação de $\gamma \rightarrow \alpha'$ leva a um aumento de volume de aproximadamente 2,6 %, enquanto a transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon$, causa um decréscimo de volume de aproximadamente 0,8% [19]. Ambas martensitas apresentam relação de orientação com a austenita. Autores demonstram que para baixos níveis de deformação a martensita ε é predominante em relação à α' . Quando a quantidade de α' aumenta continuamente com o grau de deformação, a quantidade de martensita ε alcança seu limite máximo e decai, sugerindo uma sequência de transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ [19].

Padilha *et al.* [19] analisou uma série de estudos e verificou que a temperatura para reversão de 50% de α ' é de 550 ±20°C, abaixo da temperatura de recristalização, e que para completa reversão são necessárias temperaturas na faixa de 750°C. A Figura 5 apresenta as

temperaturas de tratamento térmico e transformações mais usuais para os aços inoxidáveis austeníticos.

Em recente trabalho Sadeghi *et al.* relata que a ferrita delta residual não totalmente decomposta após lingotamento contínuo relacionada a segregações de elementos de liga, pode formar martensita atérmica após tratamento térmico de recozimento em chapas laminadas a frio em regiões pobres em níquel [20].

3.2.5. Propriedades mecânicas

Embora os aços inoxidáveis austeníticos apresentem, à temperatura ambiente e no estado solubilizado, resistência mecânica moderada (LE 0,2% entre 200 e 350 MPa e LRT entre 450 e 750 MPa), também apresentam boa ductilidade e excelente tenacidade, que permitem numerosas operações de conformação mecânica a quente e a frio. Adicionalmente, para aplicações em altas temperaturas o uso dos aços inoxidáveis austeníticos é favorável devido à sua boa resistência à fluência, à oxidação e à maior estabilidade microestrutural.

Estes materiais podem ser endurecidos por solução sólida. Os elementos que ocupam posições intersticiais na austenita como nitrogênio e carbono, causam notável endurecimento por solução sólida. Em seguida, os elementos que apresentam maiores diferenças de raio atômico e/ ou valência, como é o caso do molibdênio nos aços 316 e 316L [18]. Outra alternativa para se aumentar a resistência mecânica de um aço inoxidável austenítico é a deformação à frio, devido à sua baixa energia de falha de empilhamento que possibilita altas taxas de encruamento [15].



Figura 5- Principais tratamentos térmicos e transformações que ocorrem em um aço inoxidável austenítico entre a temperatura ambiente e o estado líquido. Fonte: Adaptação da referência [19].

A formação de martensita induzida por deformação também desempenha um papel importante, especialmente no aço 301, por exemplo, que apresenta teor de níquel menor que o do aço 304 para diminuir a estabilidade da fase austenítica e a martensita induzida por deformação se formar com maior facilidade durante a deformação plástica. A resistência mecânica dos aços inoxidáveis austeníticos também pode ser aumentada com a precipitação de fases coerentes, como a de γ' – Ni₃(Ti, Al), que tem estrutura CFC e parâmetro de rede quase idêntico ao da austenita. Para que a precipitação ocorra, além da adição de titânio e alumínio, é necessário que o teor de níquel do material seja maior que aproximadamente 25% [9,18].

O endurecimento por dispersão de partículas incoerentes (Mecanismo de Orowan) não é muito utilizado nos aços inoxidáveis austeníticos, entretanto nos aços inoxidáveis estabilizados a precipitação de carbonetos secundários do tipo MC acaba tendo efeito acentuado na resistência à fluência destes materiais [9].

O endurecimento por refino de grão (mecanismo de Hall Petch) não é muito significativo para a faixa de tamanhos de grão obtidas convencionalmente (de 30 a 100 micra). Já para aços inoxidáveis austeníticos microcristalinos (tamanho de grão na faixa de 1 a 3 micra) o endurecimento por refino de grão é significativo [9].

O endurecimento causado pela presença de ferrita δ também é bastante acentuado, conforme Figura 6, no qual é possível observar que o limite de resistência a tração e o limite de escoamento aumentam com o percentual de ferrita, enquanto o alongamento e a estricção do material diminuem.



Figura 6- Variação do limite de escoamento, limite de resistência, alongamento e estricção com a porcentagem em volume de ferrita. Fonte: Adaptação da referência [21].

3.3. Métodos para a previsão e medição de ferrita delta.

3.3.1. Diagramas

O prognóstico do teor de ferrita delta em um material a partir de sua composição química tem se demonstrado uma forma fácil e rápida de previsão da microestrutura, e por conseguinte das propriedades, dos aços inoxidáveis austeníticos e duplex.

Em sistemas que se encontram próximos às condições de equilíbrio, os diagramas de fase disponíveis na literatura, determinados experimentalmente ou calculados, auxiliam na previsão da quantidade das fases presentes. Entretanto, o equilíbrio na maioria dos sistemas dificilmente é atingido, além de ser mais difícil considerar a formação de fases metaestáveis a partir destas ferramentas. Estes diagramas estão disponíveis para composições químicas e sistemas restritos frente às inúmeras possibilidades de elementos que compõe os aços inoxidáveis, não sendo possível encontrar facilmente a informação para qualquer composição química desejada.

A termodinâmica computacional oferece a possibilidade de cálculos complexos envolvendo multicomponentes em equilíbrio, transformações de fase e cálculos de propriedades térmicas. É também possível acoplar a cinética com a termodinâmica e então simular reações controladas por difusão em sistemas de ligas multicomponentes. Neste contexto um dos softwares mais conhecidos é o Thermo-Calc®, que fornece diagramas de fase de equilíbrio para uma dada composição química de interesse, e o DICTRA que realiza simulações de reações controladas pela difusão [22].

Outro modo de efetuar previsão acerca do teor de ferrita em uma microestrutura são os diagramas constitutivos.

Em 1920, Strauss e Maurer [23] introduziram um diagrama níquel-cromo, que permitia a predição de várias fases em uma microestrutura dentro de composições químicas específicas, sendo estas de 0 a 26% em massa de cromo e 0 a 25% de níquel. O diagrama foi desenvolvido baseado em materiais conformados e não brutos de solidificação.

Vários pesquisadores como Newell & Fleischman [24], Feild, Bloom e Linnert [25], Binder, Brown e Franks [26] desenvolveram posteriormente expressões para definir a estabilidade da ferrita e austenita como função da composição química da liga. Entretanto, o conceito de equivalência foi inserido por Campbell e Thomas [27] através de uma expressão para cromo equivalente para correlacionar microestrutura e propriedades mecânicas em uma solda de 25Cr-20Ni. Schaeffler [28-30], utilizando os conceitos estabelecidos previamente e experimentos dividiu estes elementos em Cromo equivalente- Cr_{eq} (ferritizantes) e Níquel equivalente- Ni_{eq} (austenitizantes) e desenvolveu uma fórmula e um diagrama (Figura 7) que forneceu um dos primeiros métodos para calcular o percentual de ferrita de uma maneira não destrutiva.

$$Cr_{eq} = Cr + Mo + 1,5 Si + 0,5 Nb$$

 $Ni_{eq} = Ni + 0,5 Mn + 30 C$



Figura 7- Diagrama de Schaeffler de 1949. Fonte: Referência [31].

De Long revisou o Diagrama de Schaeffler alterando a fórmula de níquel equivalente, adicionando o efeito do elemento nitrogênio não contabilizado por Schaeffler na formação de ferrita para teores de ferrita inferiores a 14% [32,33].

Em 1988, T.A. Siewert, C.N. McCowan e D.L. Olson [34] publicaram o diagrama WRC 1988 visando corrigir alguns desvios dos diagramas de Schaeffler e DeLong. Em 1992, D. J. Kotecki e T.A. Siewert [35] incluíram o efeito do cobre na formação de ferrita de aços duplex e obtiveram um novo diagrama conhecido como WRC 1992, que além de aumentar a acurácia de previsão de ferrita para aços com cobre, incluía a previsão para soldas dissimilares, não previstas em outros diagramas.
Diagramas semelhantes e outras fórmulas para cálculo de cromo e níquel equivalentes foram estabelecidos, como exemplificados na Tabela 1. O uso dos diagramas de Schaeffler, DeLong, ou WRC1992 para a determinação de ferrita podem estar sujeitos à erros significativos, uma vez que além do efeito da temperatura e precisão da fórmula para calcular os teores de níquel e cromo equivalentes, os mesmo também são afetados pela tecnologia utilizada para produzir uma liga específica, soldá-las tec., já que não são consideradas uma variedade de histórias térmicas [36].

Autor	Ref.	А	В	С	D	E	F	G	Н	Ι	J	Κ	L	М	Ν
Schaeffler	[30]	0,5	30					1,5	1		0,5				
DeLong	[33]	0,5	30	30				1,5	1		0,5				
Schneider	[37]	0,5	30			1		2	1,5					5	
Guiraldenq	[38]		30	20				1,5	2	3		4			
Hull	[4]	0,11	24,5	18,4	0,44	0,41	(a)	0,48	1,21	2,48	0,14	2,2	0,72	2,27	
Schoefer	[39]	0,5	30	26			2,25	1,5	1		1				-4,99
Hammar Svensson	[40]	0,31	22	14,2					1,3						
Espy	[41]		30 (b)	30	0,33		0,48 (b)	1,5	1	3	0,5			5	
Siewert	[34]		35	20					1		0,7				

Tabela 1- Principais fórmulas utilizadas para cálculo de cromo e níquel equivalentes.

(a) 0,0086 (%Mn)²
(b) Para 0≤ %N≤0,2

Expressão genérica:

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

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

3.3.2. Ferritoscopia

O ferritoscópio mede a fração de fase ferromagnética, ou seja, todas as estruturas magnetizáveis podem ser identificadas, como a ferrita delta e a martensita induzida por deformação, por exemplo. Este método é amplamente utilizado em campo por ser portátil, de interface amigável e não destrutivo.

O método de medição é baseado na indução magnética, no qual um campo magnético é gerado por uma bobina que interage com a fase magnética da amostra. A variação no campo magnético induz uma diferença de potencial, medida em Volts no Sistema Internacional de Unidades, proporcional ao conteúdo de fase ferromagnética em uma segunda bobina. A variação de tensão é então avaliada [42].

No ferritoscópio, a medição é realizada através de um núcleo de ferro envolto por uma bobina que é submetida à um fluxo de corrente alternada, como ilustrado na Figura 8. Isso cria um campo magnético alternado ao redor do núcleo ferroso. Quando um polo do núcleo ferroso se aproxima de uma peça metálica os grãos de ferrita fortalecem o campo magnético alternado. Uma bobina de medição registra este acréscimo na diferença de potencial. A magnitude da variação da tensão elétrica depende do componente magnetizável da estrutura do metal, por esta razão o método não é capaz de diferenciar ferrita delta e martensita induzida por deformação [43].

O campo magnético da bobina se espalha cerca de 2-3 mm ao redor do polo da sonda, tanto para os lados quanto em profundidade. Isso significa que uma seção aproximadamente em forma de cone da amostra é considerada.

O método não permite que conclusões precisas sejam tiradas sobre a distribuição ou acúmulo da ferrita delta no material. Adicionalmente, pode acontecer de os resultados do método magnético-indutivo se desviarem muito de uma determinação metalográfica, pois este método registra apenas a distribuição superficial da ferrita [43].

As medições efetuadas pelo método de indução magnética podem ser afetadas pela curvatura da amostra, espessura da amostra, distância da borda do local de medição e rugosidade. Estas influências podem ser corrigidas multiplicando-se a quantidade de ferrita medida por fatores de correção fornecidos pelo fabricante. Com relação à rugosidade a influência é relativamente pequena para valores de ferrita abaixo de 10% [44].

O Número de Ferrita (FN- Ferrite Number), definido pela ASTM A800 como o conteúdo de ferrita expresso por um número arbitrário baseado na resposta magnética [45] e a porcentagem de ferrita não são diretamente proporcionais. Adicionalmente, depende do método

de medição e de calibração. No caso do ferritoscópio Fischer essa relação se mantém proporcional somente até 20% de ferrita [36].



Figura 8- Operação básica do método de medição por indução magnética, utilizando exemplo de uma placa austenítica contendo ferrita delta. Fonte: Adaptação de FISCHER [43].

3.3.3. Método magnético- Magne gage

A medição do teor de ferrita delta utilizando o método magnético consiste em determinar a força atrativa entre uma amostra e um imã permanente. Este método explora o fato da força atrativa de uma estrutura com múltiplas fases variar dependendo do conteúdo das fases individuais. Medições de conteúdo de ferrita usando este método são realizadas com um dispositivo denominado Magne Gage.

Os princípios que governam o Magne Gage são facilmente definidos. Um ímã permanente, suspenso por um braço de alavanca, é abaixado até que o ímã entre em contato com o substrato. Usando um mostrador calibrado, um torque crescente é aplicado, através de uma mola helicoidal, até que o ímã de referência se separe do substrato. A leitura é gravada e comparada com uma curva de calibração que revela o teor de ferrita [46].

Uma vez que a força necessária para separar o imã da amostra é função da quantidade de fase magnética presente, pode-se obter o teor de ferrita. Deve-se atentar que a força de atração não é diretamente proporcional ao teor de ferrita, o que determina a utilização de instrumentos devidamente calibrados.

Devido à natureza das medições este método permite determinação somente em laboratório, utilizando amostras de tamanhos reduzidos. Esta técnica é caracterizada por uma faixa estreita de medição (2 a 28 FN). Esta limitação é devido à força da mola no qual o imã permanente é acoplado [35].

3.3.4. Magnetômetro (VSM)

A medição do teor de ferrita através de um magnetômetro de amostra vibrante é realizada a partir da medição do momento magnético de uma amostra que ocorre durante a vibração (oscilação) desta amostra em um campo magnético. Na determinação do teor de ferrita de uma amostra específica, a alteração no fluxo magnético de uma amostra rotativa é medida por uma bobina de medição.

A amostra de teste é colocada na ponta de uma haste de quartzo que é acoplada a um oscilador vibrante mecânico. Todo o mecanismo é colocado perpendicularmente ao campo magnético. Uma segunda amostra de referência é colocada na outra ponta da haste de quartzo.

A amostra de teste e a de referência geram força eletromotiva. A diferença entre os sinais gerados são proporcionais ao momento magnético da amostra. Baseado na relação entre a magnetização da amostra e a resposta ao campo magnético aplicado, a magnetização espontânea é determinada, a qual é igual a saturação magnética. Este parâmetro é uma propriedade específica do material e corresponde a magnetização necessária para saturar toda a quantidade de ferrita contida na amostra [36].

3.3.5. Medição por microscopia óptica

O método de medição de teor de ferrita por microscopia óptica consiste em calcular a fração em área da superfície com diferentes cores de saturação e contraste na imagem da estrutura do aço. A medição é realizada através de um programa de computador, entretanto muitos problemas podem surgir durante o ataque das amostras, e envolve a seleção do ataque correto para revelar a fase desejada. A imagem deve estar com foco suficiente, sem interferências, com contornos bem visíveis, sem cavidades de ataque e com contraste de cor adequado entre as fases medidas.

Esta técnica requer que uma amostra seja extraída do elemento de interesse e é limitada devido ao número de campos analisados e a localidade da amostra em análise. A análise é

realizada em um único plano, de modo que o resultado da análise pode ser significativamente afetado por heterogeneidades na estrutura do material.

A precisão estatística de medições metalográficas é altamente influenciada pelo tamanho da colônia de ferrita e a introdução de técnicas automáticas melhoraram pouco as variações entre medições. É também observado que alterações do teor de ferrita dentro de um mesmo substrato faz a quantificação representativa de uma amostra inteira difícil [46].

A vantagem deste método é que é possível avaliar o percentual de ferrita em pequenas áreas, como por exemplo em zonas termicamente afetadas, de forma que usando o correto aumento, é uma das técnicas mais precisas reportadas.

Os resultados de estudos comparativos na determinação do percentual de ferrita utilizando análise de imagens e ferritoscópio sugerem que a diferença entre o percentual medido pelas duas técnicas em geral não excede 5%, entretanto em raros casos esta diferença pode chegar a 10-12% [36].

3.3.6. Medição por difração de raios X

Outra técnica utilizada predominantemente em escala laboratorial é a que utiliza a difração de raios X (DRX). Nesta técnica, a fração volumétrica de uma fase é analisada a partir da intensidade dos picos nos padrões de difração.

Para uma amostra bifásica orientada aleatoriamente, as medições quantitativas do teor relativo de ferrita e austenita podem ser obtidas a partir de padrões de DRX levando em consideração a intensidade integrada total de todos os picos de difração para cada fase, que é proporcional à fração em volume dessa fase. Se a fase cristalina ou grãos de cada fase forem orientados aleatoriamente, a intensidade integrada de qualquer pico de difração único relacionado a um plano cristalino (hkl) também é proporcional à fração de volume dessa fase [42]. Esta técnica possui restrição para o uso devido ao seu pobre limite de detecção, situado por volta de 1% em volume [47].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

São descritas neste capítulo as principais atividades realizadas para cumprimento de cada objetivo proposto, bem como os materiais objetos do estudo, as principais técnicas de análise utilizadas e a metodologia empregada.

4.1. Materiais

4.1.1. Caracterização do conteúdo de ferrita em corridas industriais

Para a primeira etapa das análises, 55 corridas processadas industrialmente tiveram seu percentual de ferrita medidos em campo com auxílio de ferritoscópio.

Foram avaliados materiais de diversos perfis, como bobinas, chapas, barras redondas, barras retangulares e tubos com costura. A Figura 9 apresenta imagens representativa dos perfis destes materiais.

Das 55 corridas analisadas, 37 correspondem a produtos planos na forma de bobinas ou chapas dos aços inoxidáveis austeníticos 304 (UNS S30400), 304L (UNS S30403), 316L (UNS S31603), 310S (UNS S31008) ou um tipo, aqui denominado 304Cu, parcialmente compatível com um aço 304 com exceção da adição de cerca 1,5% de cobre. Também foram analisadas 4 corridas de barras redondas de 304 (UNS S30400) ou 304L (UNS S30403), 4 corridas de barra chata de 304 (UNS S30400) e 10 corridas de tubo com costura de 304 (UNS S30400) ou 316L (UNS S31603).

Para cada corrida foram efetuadas 15 medições em campo com auxílio de ferritoscópio Fischer e obtido o valor médio e desvio padrão associados às medições realizadas (Figura 10 – Etapa I).

Cada uma destas 55 corridas possuía o certificado de qualidade fornecido por seus fabricantes com os dados de composição química e resultados de ensaios de tração e de dureza.

Para verificar a compatibilidade e representatividade dos resultados obtidos a partir dos certificados de qualidade com os materiais avaliados em campo, foram retiradas amostras de três corridas industriais, escolhidas pela disponibilidade de amostras, para realização de análise química, ensaios de tração e dureza; e comparação com os resultados utilizados oriundos dos certificados de qualidade (Figura 10- Etapa II). As corridas de aços planos são foram submetidas à processos de usinagem, soldagem ou deformação como as barras e os tubos estudados no presente trabalho, dada esta situação, para correlação das propriedades do certificado de qualidade com amostras removidas em campo, selecionou-se somente as corridas de aços planos (chapas e bobinas) que possuem maior uniformidade de propriedades.



(e)

Figura 9- Imagens representativa dos perfis analisados na Etapa I do estudo. (a) Bobina, (b) chapas, (c) tubos com costura, (d) barras redondas usinadas, (e) barras retangulares decapadas. Fonte: Concessão Aperam Inox Serviços Brasil Ltda.

As corridas escolhidas para esta avaliação serão denominadas de Corrida A (0,50 mm de espessura), Corrida B (1,20 mm de espessura) e Corrida C (de 1,50 mm de espessura), todas referentes ao aço inoxidável 304.

Após a validação dos resultados disponíveis dos certificados de qualidade, foi efetuada correlações entre as informações de composição química e propriedades mecânicas com os teores de ferrita medidos em campo (Figura 10- Etapa III).



Figura 10- Diagrama explicativo da caracterização das 55 corridas industriais. Fonte: autoria própria.

4.1.2. Avaliação dos métodos de medição de ferrita delta

Para comparação entre os métodos mais usuais utilizados para medição de ferrita delta, as corridas A, B, C, descritas anteriormente no item 4.1.1, e uma quarta corrida denominada como D (de 3,0 mm de espessura- laminada a frio e solubilizada) do aço inoxidável 304 (UNS S30400) foram analisadas por MQ, ferritoscópio e difração de raios X para determinação de seu percentual de ferrita delta e comparação de resultados entre as diferentes técnicas. A Figura 11 apresenta o resumo desta etapa.



Corrida A- 0,50 mm de espessura Corrida B- 1,20 mm de espessura Corrida C- 1,50 mm de espessura Corrida D- 3,0 mm de espessura



Figura 11- Diagrama resumo da etapa de avaliação dos métodos de medição de ferrita delta do presente trabalho. Fonte: autoria própria.

4.1.3. Evolução da ferrita δ no processamento industrial

Para o estudo da evolução da ferrita δ em uma corrida industrial de 80 toneladas, desde o seu lingotamento até o produto comercializado, foi utilizada uma corrida do aço inoxidável 304, de composição química compatível com a liga UNS S30400 da norma ASTM A240/ A240M- Revisão 2018 [48]. A composição química deste material é apresentada na Tabela 2, bem como a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} de Schaeffler [30].

Tabela 2- Composição química (% em massa) da corrida industrial de 80 toneladas estudada neste trabalho

С	Mn	Si	Р	S	Cr	Nb	Ni	Mo	Cu	Со	Ν	Cr _{eq} /Ni _{eq}
0,037	1,16	0,46	0,03	0,001	17,61	0,0038	8,01	0,05	0,1058	0,099	0,0403	1,89

Desta corrida foram analisadas amostras retiradas em quatro estágios distintos da sequência industrial de produção, sendo estes: após lingotamento contínuo do material (placa 1290 x 200 mm), após primeiro processo de laminação a quente em placa/esboço (1272 x 28 mm), após segundo processo de laminação a quente em bobina (4,0 x 1270 mm), e após solubilização e decapagem da bobina laminada a quente (4 x 1270 mm).

A Figura 12 apresenta as etapas de retirada de amostras bem como os ensaios ou análises efetuadas para as amostras retiradas em cada etapa.



Figura 12- Descrição dos ensaios realizados para caracterização da ferrita δ ao longo das etapas industriais da corrida de 80 toneladas do aço 304. Fonte: autoria própria.

4.1.4. Solubilização da ferrita δ residual

Para verificar como um produto comercial se comporta após tratamentos térmicos adicionais de solubilização/dissolução da ferrita delta residual, amostras provenientes da bobina laminada a quente e solubilizada descrita no item 4.1.3 foram utilizadas.

Tratamentos térmicos foram realizados a 1050 °C, 1100°C, 1150°C e 1200°C em forno Combustol a 0,72 mm³/hora de pressão de nitrogênio por 1 hora, seguido de resfriamento em água

Para a caracterização do teor de ferrita delta, foram utilizadas as técnicas de MQ e ferritoscopia após nova solubilização em escala laboratorial.

4.2. Técnicas de caracterização microestrutural

4.2.1. Microscopia óptica (MO)

Para análise metalográfica, as amostras analisadas foram cortadas e embutidas (caso necessário) em resina fenólica (baquelite), preparadas em lixas de grana de #120, #220, #320,

#400, #600 e #1000 e polidas em pano com pasta de diamante de 3 e 1 micra e finalizadas com alumina.

O microscópio óptico Leica modelo DMRM foi utilizado para caracterização microestrutural. Para determinação da porcentagem de ferrita delta foi utilizado o Software BUEHLER OmnimetTM.

Os reagentes utilizados para o ataque químico estão descritos na Tabela 3, de forma que foram utilizados tempos variados de acordo com a amostra.

Tabela 3- Reagentes utilizados para análise de material em microscópio óptico.

Regente	Objetivo do Ataque	Composição
Ataque eletrolítico NaOH	Quantificação de ferrita delta	10 g de NaOH + 100 mL de H ₂ SO ₄
Ataque nítrico	Tamanho de grão	60% HNO ₃ + 40% água destilada

4.2.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As microestruturas das amostras foram observadas ao microscópio eletrônico de varredura Quanta Feg 250 – FE, instalado no Laboratório de Pesquisa da Aperam South America, com auxílio de imagens de elétrons secundários e de elétrons restroespalhados ou no microscópio da POLI PMT, um FEG modelo Inspect F50 fabricado pela FEI Company com EDS detector EDAX acoplado à câmara do MEV e o software TEAM, também da EDAX.

4.2.3. Difração de raios X

Para quantificação do teor de ferrita via DRX foi utilizado o equipamento Philips X'Pert, com passo angular de 0,01° e radiação de CuKα. O equipamento utilizado está instalado no Laboratório de Pesquisa da Aperam South America.

As amostras foram preparadas a partir da realização de usinagem, seguido de lixamento e polimento até a preparação de seção desejada. Cuidado foi tomado para que as medições não fossem alteradas por deformações inseridas durante a preparação das amostras.

4.2.4. Medidas magnéticas (Ferritoscopia).

Utilizou-se o ferritoscópio da marca Fischer, modelo MP3, para determinação de fase magnética dos materiais objetos do estudo. A faixa de detecção do equipamento é de 0,1 a 80% de fase magnética.

Nos 55 lotes descritos no item 4.1.1 no estado solubilizado, foram realizadas medições na superfície dos materiais.

Já para a corrida de 304 descrita no item 4.1.3, avaliada em vários estágios de processamento industrial, foram realizadas análises em amostras retiradas de posições variadas (superfície, ¹/₂ espessura e ¹/₄ espessura, ou a cada 10 mm da espessura do material) dependendo da etapa em análise.

4.3. Ensaios mecânicos

4.3.1. Dureza Brinell

Medições de dureza Brinell foram realizadas com o durômetro da marca Wolpert Probatem em amostras lixadas até a grana #600, sendo efetuadas 5 medições por amostra. Os ensaios foram realizados nas superfícies das amostras.

4.3.2. Ensaios de tração

Os ensaios de tração foram realizados no sentido longitudinal conforme norma ASTM E8 [49]. As dimensões da amostra são apresentadas na Tabela 4, de acordo com a nomenclatura apresentada pela Figura 13.



Figura 13- Dimensões do corpo de prova de tração. Fonte: Adaptação da referência [49].

Item	Dimensão (mm)
G	50,0
W	12,5 +/- 0,2
Т	Espessura do material
R	12,5
L	300
А	57
В	
С	20 +/- 0,75

Tabela 4- Dimensões do corpo de prova de tração apresentado na Figura 13

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente em uma máquina Instron 5583, de carga máxima de 15 toneladas. Utilizou-se velocidade de ensaio de 1 mm por minuto até o escoamento, e após essa etapa a velocidade foi aumentada para 11 mm por minuto. Os testes foram realizados no Laboratório de Pesquisa da Aperam South America.

4.4. Análise química

As análises químicas realizadas no presente trabalho foram obtidas ao longo do comprimento das chapas e determinadas via técnicas de espectrometria de Raios X, absorção de infravermelho (elementos C e S) e termocondutividade (elementos N e O) no Laboratório Químico da Aperam South America.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização das corridas industriais

O presente item trata de todos os resultados oriundos da etapa de caracterização das 55 corridas industriais detalhados no item 4.1.1 do capítulo de Materiais e Métodos.

5.1.1. Medições de ferrita delta

Para as 55 corridas industriais analisadas, são apresentadas nas Figuras 14 e 15 os valores de ferrita delta medidos através de ferritoscópio. A Figura 14 apresenta os resultados obtidos para os produtos planos (bobinas e chapas) em função da espessura e tipo do aço. O Apêndice A apresenta as medições efetuadas com ferritoscópio para cada corrida do estudo.



Figura 14- Valores de ferrita delta medidos com ferritoscópio para as 37 corridas industriais de materiais planos em função do aço e da espessura. Fonte: autoria própria.

Verificou-se que 94,6% das corridas de produtos planos comerciais analisadas apresentaram percentual de ferrita inferiores a 1,0% medido em ferritoscópio em campo, não sendo possível estabelecer relação direta entre o valor medido de ferrita e a espessura do material. Apenas duas corridas de 310S apresentaram valores de δ acima de 1,0% como pode ser observado na Figura 14, mas não foi possível estabelecer correlação com a espessura da

chapa. Os valores são coerentes com o residual de ferrita delta em produtos comerciais reportado pela literatura de até 2% [3].

Foi feita diferenciação para corridas de 304 que apresentaram teor de cobre entre 1,0 e 1,5% com a denominação "304Cu", conforme descrito na seção de Materiais e Métodos. Estas corridas não apresentaram divergência nos valores de ferrita delta em comparação ao 304 ou 304L apesar da adição do cobre, elemento austenitizante.

Observa-se também que conforme os valores se distanciam da origem do gráfico, maiores são os desvios padrões associados, dado à maior heterogeneidade entre as 15 medições efetuadas.

A Figura 15 apresenta os resultados de ferrita δ obtidos para os produtos não planos que envolvem: barras laminadas e com acabamento a frio (descascamento/ retífica), barra retangulares decapadas e tubos com costura.



Figura 15- Valores de ferrita delta medidos com ferritoscópio para as 18 corridas industriais de aços não planos em função do aço e diâmetro ou diâmetro equivalente do produto. Fonte: autoria própria.

Na Figura 15 é dado destaque para as situações 1 e 2. A situação 1 representa uma barra redonda de 63,50 mm de diâmetro descascada, cujas medições via ferritoscópio são

apresentadas nos dois pontos inseridos no retângulo em destaque. Verificou-se que a barra apresentava acabamento irregular e foram efetuadas medidas nas regiões de acabamento uniforme, e também onde se verificou maior penetração do ferramental e usinagem grosseira.

A média mais alta (de 1,30%) foi obtida através de medições em regiões onde a superfície da barra apresentava marcas de usinagem grosseiras, enquanto o ponto com média 0,43 % representa regiões da barra com usinagem uniforme. Observa-se que o efeito do encruamento e formação de martensita induzida por deformação (provavelmente α ', CCC, ferromagnética) devido à usinagem grosseira, neste caso, impactou a correta leitura em campo do conteúdo de ferrita da barra usinada.

A Situação 2 é referente à um tubo com costura de diâmetro 114,3 mm e espessura de parede de 2,11 mm. Para as regiões próximas ao cordão de solda do tubo a média alcançou 2,42 % enquanto em regiões diametralmente opostas do tubo a média obtida foi de 0,89%. Nestas regiões de teor de ferrita mais baixo, ainda se tem o efeito da conformação mecânica no tubo devido à calandragem da tira para formar o tubo durante seu processo de fabricação. Nesta situação podemos verificar a diferença entre o teor de ferrita de um material na condição bruta de solidificação (solda) e conformada e solubilizada, referente à parede do tubo.

Para as barras acabadas a frio e tubos calandrados e soldados, as medições via ferritoscópio em campo se mostraram influenciadas pela qualidade do acabamento, conformação e distância da região da solda. Observa-se na Figura 15 que para os valores mais altos medidos via ferritoscópio, maiores são os desvios padrões associados devido a heterogeneidade das medições. Dada esta situação, para correlação do teor de ferrita delta medido com as propriedades do certificado de qualidade, selecionou-se somente as corridas de aços planos (chapas e bobinas) e barras retangulares decapadas.

Observa-se que também nos produtos não planos, excetuando-se os tubos que continham solda, os valores de ferrita delta não ultrapassaram 2%, também em conformidade com dados da literatura [3].

5.1.2. Validação dos dados disponíveis nos certificados de qualidade.

Conforme detalhado no item 4.1.1- Etapa II, em seguida são apresentados os resultados obtidos para as corridas escolhidas A (0,50 mm espessura), B (1,20 mm espessura) e C (1,50 mm espessura) para validação das informações utilizadas oriundas dos certificados de qualidade dos fornecedores e sua representatividade dos lotes.

5.1.2.1. Composição química

Foram efetuadas análises químicas nas corridas A, B C para comparação com os resultados fornecidos nos certificados de qualidade dos fornecedores. A Tabela 5 apresenta os valores dos certificados de qualidade, os obtidos pela análise química realizada no presente trabalho e a incerteza de medição da análise realizada.

Elementos % massa	С	Р	s	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Мо	Ti	Ν	Co
Certificado A	0,043	0,029	0,001	0,400	1,240	17,68	8,030	0,0751	0,081	0,0031	0,0486	0,193
Amostra A	0,045	0,030	0,001	0,398	1,236	17,73	8,070	0,0704	0,070	0,0030	0,0456	0,209
Incerteza de medição (±)	0,008	0,006	0,001	0,040	0,050	0,16	0,080	0,0300	0,010	0,001	0,0020	0,015
Certificado B	0,043	0,035	0,001	0,410	1,150	17,79	8,060	0,0704	0,099	0,0024	0,0443	0,174
Amostra B	0,042	0,036	0,001	0,390	1,171	17,92	8,120	0,0735	0,098	0,0029	0,0436	0,195
Incerteza de medição (±)	0,008	0,006	0,001	0,040	0,050	0,16	0,080	0,0300	0,010	0,001	0,0020	0,015
Certificado C	0,038	0,027	0,001	0,420	1,160	17,84	8,000	0,0493	0,032	0,0026	0,0455	0,198
Amostra C	0,036	0,029	0,001	0,386	1,192	18,00	8,080	0,0515	0,028	0,0030	0,0470	0,205
Incerteza de medição (±)	0,007	0,006	0,001	0,040	0,050	0,16	0,080	0,0250	0,006	0,001	0,0020	0,015

Tabela 5- Resultados das análises químicas realizadas para as amostras A, B e C em comparação com os resultados fornecidos nos certificados de qualidade.

Observa-se que para todas as corridas os elementos C, P, S, Si, Mn, Cr, Ni, Cu, Mo e Ti apresentaram análise química compatível com o valor apresentado no certificado de qualidade, considerando-se a incertezas de medição.

Apenas os elementos nitrogênio da corrida A e cobalto da corrida B apresentaram-se abaixo e acima, respectivamente, que os valores do certificado de qualidade, mesmo considerando-se as incertezas das medições realizadas no presente trabalho. É desconhecido o erro das medições apresentadas nos certificados de qualidade, desta forma os teores de nitrogênio e cobalto podem ser compatíveis, dado que esta variação foi inferior a 4%, considerando os erros de medição conhecidos.

5.1.2.2. Ensaios mecânicos

As Figuras 16 e 17 apresentam os resultados médios de três ensaios de tração realizados para as corridas A, B e C em comparação com os resultados obtidos dos certificados de qualidade dos materiais, bem como comparação com relação à dureza do material.

Observa-se que o limite de resistência a tração e dureza medidos apresentaram-se acima dos valores correspondentes dos certificados de qualidade, com mesma tendência. Já os valores de limite de escoamento 0,2% e o alongamento apresentaram-se próximos entre o certificado de qualidade e os ensaios realizados. Para o alongamento observa-se maior desvio padrão nos resultados, e é possível visualizar que as medidas se sobrepõem aos valores do certificado, uma vez que sejam considerados os erros associados das medidas. As medições apresentaram divergência inferior a 10%, com exceção o limite de resistência a tração da corrida A (14,1% de divergência), o que nos permite utilizar os dados oriundos dos certificados de qualidade dos fabricantes com boa aproximação das propriedades do local de medição de ferrita em campo.



Figura 16- Resultados comparativos de Limite de resistência a tração e Limite de escoamento 0,2% dos certificados de qualidade e ensaios realizados. Fonte: autoria própria.



Figura 17- Resultados comparativos de alongamento e dureza entre os valores obtidos via certificados de qualidade e ensaios realizados. Fonte: autoria própria.

5.1.3. Correlação do conteúdo de ferrita delta com as propriedades mecânicas

Como pôde ser verificado a partir do item 5.1.2, as informações apresentadas pelos fabricantes nos certificados de qualidade apresentam boa compatibilidade com amostras retiradas das corridas selecionadas. Foram utilizadas as informações de propriedades mecânicas dos certificados de qualidade dos fabricantes de produtos planos e barras retangulares para correlação com o teor de ferrita delta medido via ferritoscópio em campo. As Figuras 18 e 19 apresentam os resultados obtidos para as 41 corridas (37 de planos e 4 de barras retangulares).



Figura 18- Limite de resistência, Limite de escoamento 0,2% e Alongamento total em função do conteúdo de ferrita delta medido via ferritoscópio. Fonte: autoria própria.



Figura 19- Dureza em função do conteúdo de ferrita delta medido via ferritoscópio. Fonte: autoria própria.

As propriedades mecânicas versus o percentual de ferrita delta medido via ferritoscópio apresentaram alta dispersão, dificultando o estabelecimento de relações entre as medições. Observa-se que a amplitude de ferrita delta medida (de 0,02 até 1,53 %) em campo para as corridas em análise, não permitiram estabelecer correlação direta com as propriedades mecânicas, conforme elaborado por Dahl para conteúdo de ferrita entre 2 e 12,5% [21]. Adicionalmente poucas corridas apresentaram conteúdo de ferrita acima de 0,50%, restringindo mais o intervalo.

Com o auxílio de linha de tendência linear observa- se que o limite de escoamento 0,2% e a dureza apresentaram coeficiente angular positivo com o aumento do teor de ferrita no material. Já o limite de resistência e o alongamento do material apresentaram coeficiente angular negativo. Entretanto são tendências elaboradas com poucos pontos acima de 0,50% de ferrita delta, de modo que se pode afirmar que para os conteúdos de ferrita delta usuais de aços inoxidáveis planos comerciais não foi possível identificar impacto direto da ferrita nas propriedades mecânicas a temperatura ambiente.

Para verificar a correlação dos valores de ferrita delta medidos experimentalmente com ferritoscópio, com valores oriundos dos diagramas constitutivos de Schaeffler e DeLong, foram utilizadas as fórmulas apresentadas por Martorano *et. al* [50] para cálculo do percentual de ferrita de cada corrida industrial. A composição química utilizada para cálculo do $Cr_{eq} e Ni_{eq}$ foram obtidas dos certificados dos fornecedores.

A Figura 20 apresenta os resultados obtidos. Foram utilizados os dados de todas as corridas industriais com exceção das barras redondas usinadas, cujos percentuais de ferrita foram afetados pelo encruamento da usinagem. Os dados dos tubos com costura também foram inseridos no gráfico, uma vez que o valores mais altos estão associados a material bruto de fusão e se referem a situações mais próximas das condições dos diagramas de Schaeffler e DeLong [30,33].



Figura 20- Teor de ferrita determinado experimentalmente via ferritoscopia versus ferrita calculada utilizando diagramas de Schaeffler e DeLong. Fonte: autoria própria.

Observa-se que experimentalmente foram obtidos valores muito inferiores aos previstos via diagramas de Schaeffler e DeLong [30,33], uma vez que estes diagramas foram formulados tendo como base materiais soldados, enquanto os materiais analisados são laminados e solubilizados. Verifica-se que os materiais que apresentam valores mais próximos aos calculados por Schaeffler/ DeLong são os tubos com costura que apresentam solda. Adicionalmente os resultados obtidos a partir do diagrama de DeLong apresentaram-se mais próximos aos resultados experimentais que os obtidos via diagrama de Schaeffler.

Uma vez que os materiais em análise foram obtidos por uma rota de processamento divergente dos materiais utilizados para criação dos diagramas de Schaeffler e DeLong, a Figura 21 apresenta o diagrama ternário Fe-Cr-Ni com corte a 1100°C [7] no qual foram plotadas algumas das corridas em análise considerando Cr e Ni equivalentes a partir da fórmula de DeLong. É circundado em vermelho a região onde as 55 corridas analisadas apresentam seus pontos.

Observa-se que todas as corridas analisadas se apresentam próximas à interface γ e $\gamma+\alpha$ no diagrama de equilíbrio, ficando evidente a importância da rota de processamento na previsão via diagramas das fases presentes na microestrutura final.



Figura 21- Diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1100°C com corridas em análise plotadas a partir de Cr e Ni equivalentes de DeLong. Fonte: Adaptação da referência [7].

5.2. Avaliação dos métodos de medição de ferrita delta

Quatro corridas foram selecionadas para medição do percentual de ferrita δ por diferentes técnicas, conforme descrito no item 4.1.2 da seção Materiais e Métodos. A Figura 22 apresenta os resultados de ferrita delta obtidos por MQ e por ferritoscopia.

As amostras A, B, C e D se referem à material de 0,50mm, 1,20 mm, 1,50 mm e 3,0 mm de espessura, respectivamente, e tiveram toda a espessura varrida em microscópio óptico para quantificação de ferrita delta.



Figura 22- Resultados de ferrita delta obtidos por MQ e por ferritoscopia para as amostras A, B, C e D. Fonte: autoria própria.

Observou-se que os desvios padrões das medições efetuadas via MQ foram altos, devido à heterogeneidade de distribuição de ferrita ao longo da espessura das amostras e concentração de ferrita a partir de regiões de ¹/₄ da espessura das mesmas. As medições via ferritoscópio apresentaram baixo desvio e valores muito próximos à média obtida via metalografia, com exceção da amostra D, na qual houve maior discrepância entre técnicas. Observa-se que para a amostra D há um alto desvio padrão associado à medição via MQ, uma vez que os valores de ferrita variaram de 0,16% a 2,16% dependendo do local de medição da amostra. Conforme a fabricante Fischer [43] o campo magnético da bobina do ferritoscópio se espalha cerca de 2-3 mm ao redor do polo da sonda, ou seja, abrangeu toda a espessura do material analisado, enquanto a medição da ferrita via metalografia é pontual campo a campo ao longo da espessura e representa as heterogeneidades da distribuição de ferrita no aço dado através do desvio padrão observado.

Cabe salientar que para as medidas efetuadas via ferritoscópio um fator de correção positivo relacionado à espessura deveria ser utilizado multiplicando os valores obtidos para espessuras abaixo de 2,0 mm. Entretanto o fator só é disponibilizado pelo fabricante Fischer para valores de ferrita delta acima de 1,72 FN.

A Figura 23 apresenta as microestruturas em baixo aumento das quatro amostras analisadas. Para todas as amostras avaliadas foi possível observar maior concentração de ferrita próximo de ¼ e conforme se aproxima da ½ espessura do material. Entretanto à ½ espessura há uma região isenta de ferrita mais clara ao ataque químico (Setas em vermelho- Figura 23).

Observou-se para a amostra de maior espessura (Amostra D- 3,0 mm), lamelas de ferrita mais grossas que as das outras amostras de menores espessuras, todas com ferrita alongadas no sentido de laminação do material vermicular (Figura 24).



Figura 23-Ferrita delta presenta nas amostras. Microscopia óptica. (a) Amostra A, (b) Amostra B, (c) Amostra C e (d) Amostra D. Ataque: NaOH eletrolítico. Aumento: 50x. Fonte: autoria própria.



Figura 24- Ferrita delta nas amostras; Microscopia eletrônica de varredura. (a) Amostra A,(b) Amostra B, (c) Amostra C e (d) Amostra D. Ataque: NaOH eletrolítico. Aumento: 8000x.Fonte: autoria própria.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos por MQ e ferritoscópio com os resultados obtidos por difração de Raios X, a amostra D foi selecionada para análise. Esta amostra foi selecionada por apresentar a maior concentração de ferrita observada em microscópio óptico entre ¹/₄ e ¹/₂ espessura e um plano neste intervalo foi preparado para o DRX.

O difratograma apresentado em seguida apresenta os máximos de difração (picos) da austenita (A). Na Figura 25 aparecem os cinco primeiros picos da estrutura CFC, não sendo identificados picos da ferrita, apesar da mesma estar presente na amostra. Este resultado ilustra

que a difração de Raios X apresenta limite de detecção pobre, tornando difícil a detecção e a quantificação de teores de ferrita delta inferiores a 1% em volume [47].



Figura 25- Difratograma referente à amostra D, usando radiação CuKa. Fonte: autoria própria.

5.3. Caracterização de ferrita ao longo do processamento industrial

O presente item trata de todos os resultados oriundos da etapa de caracterização da corrida industrial de 304 conforme detalhado no item 4.1.3 da seção de Materiais e Métodos.

5.3.1. Análise CALPHAD da corrida industrial.

Conforme estudo realizado por Suutala e Moisio [8], ligas que apresentem relações Cr_{eq}/Ni_{eq} acima de 1,5 teriam a solidificação iniciada com a formação de ferrita e para relações Cr_{eq}/Ni_{eq} entre 1,5 e 2,0 haveria a transição para austenita ainda durante a solidificação. A corrida industrial de 304 do presente estudo se enquadra neste grupo por apresentar relação Cr_{eq}/Ni_{eq} de 1,89, conforme apresentado na Tabela 2 em conjunto com sua composição química. Para auxiliar na compreensão da solidificação deste material, foi realizado um cálculo usando método CALPHAD através do software Thermo-Calc[®] obtido com a base TCFE7, que é apresentado na Figura 26.



Figura 26- Evolução da fração volumétrica das fases em função da temperatura referente à corrida industrial de 304 – Composição química descrita na Tabela 2. Fonte: autoria própria.

A partir do resultado obtido verifica-se que a solidificação da liga se inicia com a formação de ferrita δ (BCC_A2), conforme previsão através da razão Cr_{eq}/Ni_{eq}, à temperatura de aproximadamente 1460 °C. O percentual volumétrico de ferrita cresce rapidamente com a queda de temperatura e com isso também evolui a rejeição de elementos austenitizantes para o líquido. A 1440°C o percentual de ferrita atinge seu pico de aproximadamente 64,5%, quando também se inicia a formação da austenita (FCC_A1) via reação peritética L+ $\delta \rightarrow \gamma$. Há a formação de austenita ainda durante a solidificação conforme descrito na literatura para ligas com Cr_{eq}/Ni_{eq} entre 1,50 e 2,0. Kim *et al.* [12] em seu trabalho estuda esta sequência de solidificação para o 304.

Uma vez que a reação peritética se inicia, a austenita se forma rapidamente com queda do percentual de ferrita. A 1427,5 °C termina a solidificação do material e a ferrita δ retida é transformada em austenita via transformação no estado sólido até a temperatura de 1267,5°C quando o material atinge 100% de fase γ .

À 862,5°C há o início da formação de carbonetos $M_{23}C_6$ (M23C6) e a 762,5°C a formação de nitretos de cromo Cr₂N (HCP_A3), que usualmente são reportados em aços inoxidáveis austeníticos com altos teores de nitrogênio com literatura reduzida para materiais com teores de nitrogênio abaixo de 0,16%, apesar de já terem sido observados [21,52]. A 705°C observa-se o início da formação de fase σ .

5.3.2. Placa de lingotamento contínuo

5.3.2.1. Medições de ferrita delta e composição química

A Figura 27 apresenta nos pontos em vermelho, o local de retirada das 16 amostras utilizadas para caraterização da placa de lingotamento da corrida de 80 toneladas de aço inoxidável 304, objeto do presente estudo.



Figura 27- Locais de retirada das amostras para análise da placa de lingotamento. Fonte: autoria própria.

A amostra "A" foi selecionada em uma largura não identificada da placa de lingotamento e os conteúdos de ferrita δ foram medidos ao longo de toda espessura da placa (200,0 mm). As medições foram realizadas a cada 10,0 mm com auxílio de ferritoscópio. A Figura 28 apresenta os resultados obtidos. Kim *et al.* em seu trabalho caracterizou uma placa de lingotamento contínuo de 304 similar com espessura de 200,0 mm e largura de 1034 mm e os resultados são inseridos na Figura 28 para comparação [12].



Figura 28- Percentual de ferrita delta em função da distância da superfície da placa de lingotamento para corridas de 304. Medições efetuadas via ferritoscopia. Fonte: autoria própria.

Observa-se excelente concordância entre o perfil das curvas obtidas em ambos os trabalhos para placa de lingotamento contínuo similares do aço 304.

A Tabela 6 apresenta a composição química de ambas as corridas comparadas na Figura 28 e Cr_{eq} e Ni_{eq} de DeLong [33].

Tabela 6- Composição química (% em massa) da corrida industrial estudada neste trabalho e da corrida estudada por Kim *et al.* [12].

С	Mn	Si	Cr	Ni	Ν	Nb	Mo	Cr _{eq}	Ni _{eq}	Cr _{eq} /Ni _{eq}
0,037	1,16	0,46	17,61	8,01	0,0403	0,0038	0,05	18,35	11,00	1,67
0,04	1,1	0,6	18,2	8,7	0,035	-	-	19,1	11,45	1,67

A razão Cr_{eq}/Ni_{eq} apresentam-se iguais, entretanto quando plotamos as corridas no diagrama de DeLong (Figura 29) verificamos que a corrida de Kim *et al.* [12] apresenta ferrita de 7,5% enquanto a corrida do presente trabalho de 6,0%, o que é compatível com a diferença de cerca de 1,5% entre os pontos observados na Figura 28.



Figura 29- Pontos em vermelho demonstrando onde cada corrida se situa no diagrama de DeLong. (A) Corrida de Kim *et al.* [12] (B) Corrida do presente trabalho (vide Tabela 2). Fonte: Adaptação da referência 33.

Em análise do perfil da Figura 28 verificamos que o teor de ferrita delta aumenta a partir de ambas as superfícies da placa em direção ao centro, mas começa a diminuir a uma distância de aproximadamente 80 mm de cada superfície, atingindo um ponto mínimo no centro da placa (Padrão tipo "M"). O desvio padrão, calculado a partir de dez medições em cada ponto, aumenta em direção ao centro, provavelmente devido ao aumento da porosidade e heterogeneidades na distribuição de ferrita. O presente trabalho confirma o chamado padrão de distribuição de ferrita tipo "M" observado por Kim *et al.* [12] para placas de lingotamento contínuo de aços inoxidáveis e também reportado na literatura [53, 54].

Quando a composição química é constante, ou seja, quando não há macrosegregação, a quantidade de ferrita delta depende do espaçamento do braço de dendrita das dendritas iniciais de ferrita delta e da taxa de resfriamento durante e após a solidificação. Uma diminuição no espaçamento do braço dendrítico ou uma diminuição na taxa de resfriamento, que é inversamente proporcional à distância de difusão definida como $\sqrt{D t_L}$, facilita a difusão de elementos no sólido e acelera a transformação da ferrita delta em austenita durante a reação peritética e resfriamento à temperatura ambiente [55]. Kim *et al.* [12] verificou que o espaçamento dos braços dendríticos aumentaram acentuadamente da superfície da placa para o seu centro e que a distância de difusão aumentou, atingiu o máximo e diminuiu. Portanto, esses autores [12] concluíram que o aumento do teor de ferrita delta da superfície em direção ao centro da placa de lingotamento foi devido ao efeito predominante do aumento no espaçamento dos braços dendríticos, diminuindo o fluxo de difusão e conseqüentemente a extensão da transformação de ferrita para austenita.

A diminuição do teor de ferrita delta no centro da placa de lingotamento foi justificada por Kim *et al.* [12] pela ocorrência de macrosegregação de elementos para o centro da placa, alterando a composição média local e a razão Cr_{eq} / Ni_{eq} para um valor inferior a 1,5. Nesse caso, o modo de solidificação mudaria com a formação de dendritas de austenita que eventualmente se transformam em ferrita. Este é um modo de solidificação completamente diferente, o que poderia resultar em um teor de ferrita delta completamente diferente, alterando a tendência observada no restante da placa.

Para efetuar também um mapeamento da distribuição de ferrita ao longo da largura da placa de lingotamento, foram retiradas amostras em 5 posições: No centro da placa (posição 0), a 130 mm do centro, a 390 mm do centro, a 550 mm do centro e a 645 mm do centro, rente à parede da placa de lingotamento, conforme detalhado na Figura 27. Com relação à espessura da placa, avaliou-se para cada uma das larguras mencionadas anteriormente, amostras rentes à superfície, à ¹/₄ da espessura e à ¹/₂ espessura da placa de lingotamento.

Adicionalmente, além de avaliar o conteúdo de ferrita por ferritoscopia, foi avaliado também via MQ para comparação.

As Figuras 30 e 31 apresentam os resultados de ferrita delta obtidos via MQ e via ferritoscopia para as 15 amostras analisadas ao longo da largura da placa de lingotamento.



Figura 30- Percentual de ferrita para as 15 amostras avaliadas da placa de lingotamento. (a) Análise via MQ. (b) Análise via ferritoscopia. Fonte: autoria própria.



Figura 31- Comparação das medições de ferrita delta via ferritoscopia e via MQ para cada região da placa de lingotamento. (a) Superfície, (b) ¼ espessura e (c) ½ espessura. Fonte: autoria própria.

As curvas obtidas por MQ e por ferritoscopia apresentaram perfis similares, sendo que no geral as medições efetuadas pelo ferritoscópio apresentaram médias mais altas em comparação às obtidas pela medição via MQ. Para as medições efetuadas via ferritoscopia observou-se maiores valores de ferrita à ¹/₄ da espessura da placa de lingotamento, dentre as três regiões analisadas, compatível com os dados anteriormente apresentados (Figura 28).

Nas medições efetuadas via MQ a média mais alta de ferrita se localizou a 550 mm do centro e à ½ espessura. Já nas medições efetuadas via ferritoscopia a média mais alta de ferrita foi obtida à ¼ de espessura na posição de 390 mm de distância do centro da placa de lingotamento. Observa-se na Figura 31-c, que ambas as técnicas revelaram elevação no conteúdo de ferrita a 550 mm do centro e ½ espessura, entretanto, para a técnica de MQ esta média se apresentou mais alta, acompanhada de um alto desvio padrão devido à heterogeneidade das medições nesta região (variando de 3,43 a 8,99%). Acredita-se que a elevação no conteúdo de ferrita desta amostra a ½ espessura esteja relacionada ao encontro de frentes de solidificação que ocorre próximo a esta região, conforme representado na Figura 32. Chen e Cheng efetuaram análise similar para uma placa de lingotamento de um aço Fe-Cr-Mn (Figura 33) e identificaram pico de ferrita nesta zona triangular associado à segregação de carbono e enxofre [53].



Figura 32- Estrutura de solidificação da liga 304 via lingotamento contínuo. Fonte: Adaptação da referência [55].


Figura 33- Distribuição de ferrita na direção da largura ao longo da 1/2 espessura da placa de lingotamento de um aço Fe-Cr-Mn. Fonte: Referência [53].

A Figura 34 apresenta as medições de ferrita para a placa de lingotamento ao longo da largura em comparação com o resultado apresentado anteriormente de uma amostra retirada em largura não identificada da placa (Amostra A- Figura 27).



Figura 34- Comparação dos resultados de ferrita obtidos em amostras retiradas de diferentes larguras em comparação com a amostra retirada de largura não identificada (Amostra A-resultados anteriormente apresentados na Figura 28). Fonte: autoria própria.

Observa-se que os conteúdos de ferrita delta obtidos para as diferentes larguras ao longo da placa de lingotamento apresentam-se dispersos em relação à uma amostra retirada de uma largura não identificada da placa de lingotamento. Dado que na espessura da placa de lingotamento a transferência de calor é muito maior que na direção da largura, muitas vezes a quantificação ao longo da largura da placa de lingotamento é ignorada, mas observa-se a dispersão dos resultados dependendo da largura da placa analisada.

Com relação à queda de ferrita à ¹/₂ espessura de sua placa, Kim *et al.* [12] em seu trabalho, utiliza como justificativa para tal ocorrência a mudança do modo de solidificação, com a formação inicial de austenita ao invés de ferrita, devido à segregação de níquel para o centro da placa de lingotamento. Tal observação também poderia justificar a região isenta de ferrita e mais clara ao ataque químico a ¹/₂ espessura para as amostras avaliadas no item 5.2 – Figura 23.

Para avaliar o efeito de segregação na placa de lingotamento, as quinze amostras analisadas nas cinco larguras da placa de lingotamento tiveram sua composição química avaliadas conforme técnicas descritas no item 4.4. Os resultados são apresentados na Tabela 7.

Dist. do centro (mm)	Espessura	Ferrita delta (FN)	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Nb	Ni	Мо	Cu	Со	N
645	Sup.	4,40	0,0338	1,1544	0,4324	0,032	0,0009	17,6287	0,0095	7,9963	0,0605	0,0827	0,0994	0,0413
645	1/4 Esp.	4,09	0,0346	1,145	0,4361	0,0344	0,001	17,5841	0,0095	8,0042	0,0606	0,0831	0,0989	0,0418
645	1/2 Esp.	2,85	0,0343	1,1385	0,4312	0,0316	0,0009	17,5304	0,0089	8,0053	0,0595	0,0803	0,0982	0,0415
550	Sup.	2,44	0,035	1,1408	0,4352	0,0306	0,001	17,5955	0,0091	8,0228	0,0605	0,0797	0,0987	0,0407
550	1/4 Esp.	5,09	0,0341	1,1439	0,4353	0,0322	0,001	17,5643	0,0093	8,0122	0,0600	0,0806	0,0987	0,0415
550	1/2 Esp.	4,72	0,0305	1,1471	0,4371	0,0295	0,0009	17,5431	0,009	7,9932	0,0611	0,0814	0,0985	0,0369
390	Sup.	3,05	0,0347	1,1382	0,433	0,0315	0,0009	17,5739	0,0093	8,0338	0,0598	0,0809	0,0987	0,0404
390	1/4 Esp.	5,21	0,0345	1,1496	0,435	0,0326	0,001	17,6402	0,0095	8,0338	0,0608	0,0822	0,099	0,0406
390	1/2 Esp.	3,22	0,0344	1,1418	0,4388	0,0325	0,001	17,5771	0,0095	8,0134	0,0603	0,0822	0,099	0,0417
130	Sup.	3,37	0,0335	1,1488	0,4271	0,0313	0,0012	17,5603	0,0092	8,0127	0,0585	0,0818	0,0987	0,0412
130	1/4 Esp.	4,46	0,0344	1,144	0,4381	0,0322	0,001	17,5748	0,0094	8,0189	0,0601	0,0816	0,0989	0,0407
130	1/2 Esp.	3,31	0,0365	1,143	0,4354	0,0315	0,0011	17,6038	0,0096	8,0195	0,0607	0,0821	0,0988	0,0399
0	Sup.	2,57	0,0336	1,1443	0,4417	0,0309	0,001	17,5719	0,0092	8,0283	0,0600	0,0799	0,0993	0,0413
0	1/4 Esp.	4,76	0,0342	1,1413	0,4372	0,0332	0,0009	17,5962	0,0094	8,0146	0,0605	0,0809	0,0985	0,0388
0	1/2 Esp.	4,62	0,032	1,1391	0,4349	0,0298	0,0009	17,5584	0,0094	7,9998	0,0602	0,0832	0,0991	0,0388
		Máximo	0,0367	1,164	0,4644	0,0344	0,0012	17,6402	0,0096	8,0338	0,0611	0,0831	0,0994	0,0418
		Mínimo	0,0305	1,1382	0,4271	0,0287	0,0009	17,5304	0,0089	7,9932	0,0585	0,0797	0,0982	0,0369
		Delta (Máx. – Mín.)	0,0062	0,0258	0,0373	0,0057	0,0003	0,1098	0,0007	0,0406	0,0026	0,0034	0,0012	0,0049
		Incerteza	0,0065	0,0500	0,0400	0,0060	0,0010	0,1600	0,0010	0,0800	0,0060	0,0100	0,0100	0,0020

Tabela 7- Composição química das 15 amostras retiradas ao longo da largura e espessura da placa do lingotamento contínuo.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 7, verifica-se que não houve segregação dos elementos austenitizantes para as amostras retiradas a ¹/₂ espessura da placa de lingotamento, conforme reportado por Kim *et al.* em seu trabalho. Verifica-se que todos os elementos, com exceção do nitrogênio, apresentaram variação inferior à incerteza de medição.

Chen e Cheng em seu trabalho com aços inoxidáveis austeníticos de alto manganês propõem que a região da ¹/₂ espessura da placa de lingotamento se refere à uma região de estrutura equiaxial com menores espaçamentos de braço secundário de dendrita e com baixa taxa de resfriamento, o que favorece a difusão e explicaria os menores conteúdos de ferrita delta na região da ¹/₂ espessura da placa [53].

Apesar de não ter sido evidenciada macrossegregação, o elemento nitrogênio apresentou variação 145% acima de sua incerteza de medição nas amostras analisadas. A amostra com maior teor de nitrogênio (418 ppm) se refere àquela rente à parede da placa de lingotamento (645 mm de largura) e ¼ mm de espessura. Já a amostra com menor teor de nitrogênio (369 ppm) se refere àquela retirada à 550 mm de largura e 1/2 da espessura da placa de lingotamento. Esta amostra coincide com o pico de ferrita delta, identificado tanto via MQ quanto via ferritoscopia, para todas as amostras analisadas na posição de ½ espessura da placa. A Figura 35 apresenta o percentual de ferrita delta medido via ferritoscopia em relação ao teor de nitrogênio das amostras analisadas.



Figura 35- Percentual de ferrita delta medido via ferritoscopia em comparação com o percentual de nitrogênio (% em massa) das amostras. Fonte: autoria própria.

Observa-se que para todas as amostras retiradas na superfície da placa de lingotamento, os percentuais de nitrogênio se encontram acima de 0,0400%. Nestas amostras, conforme discutido anteriormente, temos outros fatores contribuindo para o percentual de ferrita delta observado além do teor de nitrogênio, como o do espaçamento interdendrítico e a taxa de resfriamento e não é possível estabelecermos relação direta entre o teor de nitrogênio e o percentual de ferrita delta.

A ¹/₄ da espessura observamos que os percentuais ferrita delta estão todos acima de 4%, independentemente dos teores de nitrogênio observados, apresentando variação entre 4,09 e 5,21%. Já para as amostras retiradas a ¹/₂ espessura verificamos a maior variação dos teores de nitrogênio e percentual de ferrita delta variando de 2,85 – 4,72%. Observa-se que para menores teores de nitrogênio, elemento austenitizante, maiores são os percentuais de ferrita delta, observando efeito deste elemento no comportamento do percentual de ferrita à 1/2 espessura.

No trabalho de Chen e Cheng foi identificada a segregação dos elementos Carbono e Enxofre associados ao pico de ferrita delta na região da ¹/₂ espessura para um aço Fe-Cr-Mn [53], já no presente trabalho identificou-se o decréscimo de nitrogênio associado ao pico de ferrita na mesma região.

5.3.2.2. Caracterização microestrutural

A Figura 36 apresenta a microscopia óptica das quinze amostras da placa de lingotamento analisadas após ataque eletrolítico com NaOH.

As amostras avaliadas da superfície da placa de lingotamento apresentaram um maior refinamento da ferrita delta observada, e conforme se evolui até à ½ espessura do material observa-se maior tendência a formação de redes de ferrita. Na região da ½ espessura observouse regiões mais claras ao ataque metalográfico não observadas em outras amostras, além de maior porosidade, o que contribuiu para os maiores desvios nas medições de ferrita delta. Todas as amostras apresentaram ferrita de morfologia vermicular, conforme descrito no item 3.2.1, e típicas para materiais oriundos de lingotamento contínuo [14].



Figura 36- Micrografias das quinze regiões analisadas via ferritoscópio e microscopia óptica quantitativa. Aumento: 100x. Ataque: NaOH eletrolítico. Fonte: autoria própria.

Para melhor caracterização do material as amostras retiradas no centro da placa de lingotamento e à 550 mm do centro foram analisadas em MEV e microssonda. A Figura 37 apresenta os resultados obtidos.



Figura 37- Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras retiradas no centro da placa de lingotamento e à 550 mm do centro. Aumento: 2000x. Ataque: NaOH eletrolítico. Fonte: autoria própria.

Para avaliação da composição das fases foi efetuado EDS pontual para as amostras retiradas no centro e à 550 mm de distância do centro da placa de lingotamento. Os resultados das amostras à 550 mm do centro são apresentados nas Figuras 38, 39 e 40.



Elemento	Ponto A	Ponto B	Ponto C
0	0,84	4,07	3,96
Si	0,59	0,56	0,53
Cr	18,41	24,34	24,27
Mn Ni	1,40 7,84	0,98 7,23	0,75 6,76
Ca	-	0,30	-





Ponto B







Figura 38- Análise por EDS para a amostra retirada a 550 mm de distância do centro e na superfície da placa de lingotamento. Fonte: autoria própria.



Elemento	Ponto A	Ponto B	Ponto C
0	-	4,67	4,44
Si	0,40	0,48	0,61
Cr	19,23	23,46	24,44
Mn Ni	1,19 7,22	0,77 9,21	1,17 3,92
Ca	-	0,29	0,34





Ponto B







Figura 39- Análise por EDS para a amostra retirada a 550 mm de distância do centro e ¼ da espessura da placa de lingotamento. Fonte: autoria própria.

	Elemento	Ponto A	Ponto B	Ponto C	Ponto D
	0	0,84	2,81	3,28	27,88
A / · · ·	Si	0,28	0,58	0,62	13,71
	Cr	19,43	25,53	24,91	8,21
A · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	Mn	1,20	1,04	1,02	6,44
B B C C	Ni	6,29	3,18	3,09	1,08
	Ca	-	0,41	0,41	8,16
· · · ·	Mg	-	-	-	6,24
	Al	-	-	-	5,84
det HV spot mag □ WD50 μm	Ti	-	-	-	2,04





Ponto B



Ponto C







Figura 40- Análise por EDS para a amostra retirada a 550 mm de distância do centro e ½ da espessura da placa de lingotamento. Fonte: autoria própria.

Observa-se que em todas as amostras analisadas foi possível identificar pico de cálcio junto à ferrita delta e também maior conteúdo de oxigênio associado. O elemento cálcio é adicionado como dessulfurante e para tratamento de inclusões no material. Observou-se também a presença de inclusão (Figura 40- Ponto D) rica neste elemento, indicando que a nucleação de ferrita pode estar sendo preferencial sobre os óxidos.

Conforme esperado, na ferrita verificou-se maior teor de cromo associado e menores conteúdos de níquel. Devido à ferrita ser fina, podem estar inclusas na análise desta fase também elementos da matriz austenítica. A Tabela 8 apresenta o coeficiente de partição entre ferrita δ e austenita γ adjacente para as amostras analisadas. Foram realizados 5 pontos de EDS na ferrita e 5 pontos na austenita para cada amostra para cálculo do coeficiente de partição.

Posição	Local	$(Cr)_{\delta}/Cr_{\gamma}$	$(Ni)_{\delta}/Ni_{\gamma}$	$(Si)_{\delta}/Si_{\gamma}$	$(Mn)_{\delta}/Mn_{\gamma}$
Centro	Superfície	1,43	0,49	1,14	0,96
(0 mm)	¼ espessura	1,38	0,55	1,26	1,00
(0 mm)	¹ / ₂ espessura	1,40	0,48	1,25	0,93
	Superfície	1,14	0,49	1,24	1,35
550 mm	1⁄4 espessura	1,40	0,49	1,30	0,92
	¹ / ₂ espessura	1,40	0,53	1,26	0,97

Tabela 8- Coeficiente de partição entre a ferrita δ e austenita γ adjacente.

Observa-se que para a ferrita há maior concentração de cromo e silício, elementos ferritizantes, enquanto na matriz austenítica observa-se concentração do elemento níquel, e preferencialmente do manganês, apesar de terem sido evidenciadas amostras com coeficiente

de partição próximo ao acima de 1, conforme Tabela 8. Entretanto, cabe salientar que a fase ferrítica apresenta-se em pequenos volumes dispersos, e que durante as medições fase austenítica poder também ter sido avaliada nos pontos de ferrita selecionados, impactando a leitura. O perfil EDS apresentado na Figura 41 ilustra a variação dos elementos entre as fases. A seta amarela representa o caminho da análise realizada.



Figura 41- Perfil obtido para amostra retirada a 550 mm do centro da placa de lingotamento e à ¹/₄ da espessura. Fonte: autoria própria.

A partir da Figura 41 a evidencia-se a variação dos elementos Fe, Cr e Ni entre a austenita e ferrita. Já a variação dos elementos Si e Mn não são observadas com qualidade via linescan, como também reportado na literatura [12].

5.3.3. Esboço de laminação

5.3.3.1. Medições de ferrita delta

Após o lingotamento contínuo, a placa caracterizada no item 5.3.2., foi encaminhada para o processo de laminação a quente (Temperaturas acima de 1100°C). Desta etapa de laminação a quente foram retiradas amostras do esboço de laminação, intermediário de processo com espessura de 28,0 mm, e da bobina final obtida (espessura de 4,0 mm), caracterizada no item 5.3.4.

A Figura 42 apresenta as regiões de retirada de amostras para avaliação do esboço de laminação.



Figura 42- Locais de retirada das amostras do esboço de laminação. Fonte: autoria própria.

As amostras foram retiradas ao longo de toda a largura do esboço para comparação em relação ao centro do material.

A Figura 43 apresenta os resultados de ferrita delta medidos através de ferritoscopia para as 7 amostras ao longo da espessura de cada uma.



Figura 43- Resultados de ferrita delta obtidos para o esboço de laminação via ferritoscópio ao longo da espessura das sete amostras analisadas. Fonte: autoria própria.

Observa-se que o perfil de ferrita do tipo "M" se mantém ao longo da espessura do esboço de laminação mesmo após primeiro processo de laminação, conforme também observado na placa de lingotamento. Já para as amostras das bordas do esboço de laminação (E1 e E7) verificou-se queda do conteúdo de ferrita mais acentuada nas porções do material próximas à superfície e um perfil do tipo "A", também já reportado na literatura para aços inoxidáveis austeníticos [12, 53, 54]. Cabe salientar que as bordas da placa ficaram mais próximas aos queimadores do forno de aquecimento prévio à laminação, favorecendo patamar em temperatura e homogeneização de ferrita em regiões mais próximas a superfície. Há a tendência destes produtos siderúrgicos apresentarem trincas nas bordas durante o processo de laminação, havendo possível relação com o menor conteúdo de ferrita delta destas regiões. À ½ espessura a média de conteúdo de ferrita destas amostras das bordas foram similares às amostras retiradas em outras localidades.

Enquanto a placa de lingotamento apresentou ferrita delta variando de 2,44 - 6,89 % (medições via ferritoscopia) o material após primeira etapa de laminação a quente apresentou ferrita delta variando entre 0 e 1,61 %, dependendo do local de medição. A redução do conteúdo de ferrita delta durante este primeiro passe de laminação a quente indica que a transformação do estado sólido $\delta \rightarrow \gamma$ ocorreu a favor do equilíbrio, conforme predição das simulações do

Thermo-Calc® de que a temperatura ambiente o material deveria se apresentar totalmente austenítico.

As altas temperaturas de laminação acima de 1100°C aumentam o coeficiente de difusão dos elementos e a deformação do processo alteram as distâncias de difusão e geram discordâncias, o que acelera a transformação de ferrita para austenita [56].

Para comparar as medições de ferrita delta efetuadas via ferritoscopia com medições efetuadas via MQ, as seções transversais das amostras do esboço entre ¼ a ½ espessura tiveram seu conteúdo de ferrita medido com as duas técnicas. Adicionalmente foi avaliado o perfil de ferrita ao longo de toda a largura do esboço de laminação. A Figura 44 apresenta os resultados obtidos.



Figura 44- Resultados de ferrita delta obtidos para as sete amostras do esboço de laminação via ferritoscópio e via MQ. Fonte: autoria própria.

Os perfis das curvas obtidos via MQ e ferritoscopia são similares, com queda das médias de ferrita nas bordas do produto laminado e na região central. As medidas entre as técnicas se sobrepõem uma vez que sejam considerados os desvios padrões associados.

Para verificar se fases com conteúdo próximo do limite de detecção da técnica de difração de Raios X são detectadas, a amostra E4 foi selecionada para análise DRX. A Figura 45 apresenta o resultado obtido para esta amostra.



Figura 45- Difratograma da amostra do esboço E4, usando radiação CuKα. Fonte: autoria própria.

Foi possível evidenciar o pico de austenita e de ferrita para a amostra. Como os picos são muito discretos, há dificuldade e alto erro associado na tentativa de quantificação da ferrita utilizando estes resultados, não sendo uma técnica adequada para quantificação de ferrita do material em estudo.

5.3.3.2. Caracterização microestrutural

A Figura 46 apresenta a distribuição de ferrita para as 7 amostras do esboço de laminação obtidas por microscopia óptica.

Observa-se que os materiais apresentaram ferritas vermiculares alongadas no sentido de laminação do material e mais concentradas na região de ¹/₄ da espessura a ¹/₂ espessura. Observa-se também a presença de linha mais clara ao ataque à ¹/₂ espessura com baixa ocorrência de ferrita, conforme evidenciado também nos itens 5.2. e 5.3.2.2.



Figura 46- Microestruturas obtidas por microscopia óptica das 7 amostras do esboço de laminação. Aumento: 100x. Ataque: NaOH eletrolítico. Região: ¼ a ½ espessura. Fonte: autoria própria.

5.3.4. Bobina sem tratamento térmico

A Figura 47 apresenta os valores de ferrita delta medidos via MQ e ferritoscópio para a corrida de 304 em análise, após laminação a quente para uma bobina de 4,0 mm de espessura. Este processo foi feito na mesma etapa de laminação do esboço (Item 5.3.3), ou seja, não houve novo enfornamento para aquecimento do material e obtenção da bobina de 4,0 mm.



Figura 47- Percentuais de ferrita delta obtidos para a bobina via microscopia óptica e medições com ferritoscópio. Fonte: autoria própria.

Para medição da ferrita via MQ a espessura total do material foi abrangida com 10 campos aleatórios analisados. Inicialmente havia sido realizada análise via MQ somente para a regiões entre ¹/₄ a ¹/₂ espessura do material, mesmo critério utilizado para as amostras do esboço para comparação entre técnicas, entretanto verificou-se grande divergência da medição via ferritoscópio (Tabela 9).

Uma vez que o fabricante do ferritoscópio Fischer informa que o núcleo do equipamento realiza leitura de 2,0 a 3,0 mm ao seu redor, toda a seção transversal da amostra foi avaliada via MQ para melhor comparação dos resultados. Verificou-se, entretanto, que os desvios padrões das análises via MQ apresentaram-se muito acima aos obtidos pelas análises via ferritoscópio, devido à alta heterogeneidade de distribuição de ferrita nas amostras (Figura 47), entretanto os perfis possuem similaridade.

Comparação dos resultados de ferrita obtidos via MQ para medições realizadas a ¹/₄ a ¹/₂ espessura, na seção total do material (MQ) e via ferritoscópio.

LOCAL DA AMOSTRA	MQ ¼ a ½ ESPESSURA		MQ SE	ÇÃO TOTAL	FERRITOSCOPIA		
Distância Centro (mm)	Forrita (%)	Desvio	Ferrita	Desvio	Ferrita	Desvio	
	1 ci i i di (76)	padrão (%)	(%)	padrão (%)	(%)	padrão (%)	
-636	2,61	0,68	1,58	0,84	0,65	0,21	
-424	2,50	0,71	1,38	0,72	1,12	0,18	

Tabela 9- Comparação dos resultados de ferrita obtidos via MQ para medições realizadas a ¹/₄ a ¹/₂ espessura, na seção total do material (MQ) e via ferritoscópio.

Enquanto o esboço apresentou média de ferrita delta variando entre 0 e 1,61% dependendo da localidade de medição (medição via ferritoscopia) a bobina obtida apresentou ferrita delta variando entre 0,41 e 1,13%. Entretanto, o desvio padrão das medições foram elevados devido às heterogeneidades entre os campos de ferrita avaliados, conforme discutido anteriormente. É apresentada na Figura 48 a comparação entre as medições de ferrita efetuadas para o esboço e a bobina, via ferritoscopia.

Observam-se valores próximos de ferrita entre esboço (detalhado no item 5.3.3.) e bobina laminada a quente apesar do trabalho de deformação adicional para reduzir o material de 28 mm para 4,0 mm de espessura. Como não houve novo encharque em temperatura para a laminação da bobina de 4,0 mm, observa-se pouca dissolução da ferrita delta nesta etapa adicional de laminação a quente.



Figura 48- Percentuais de ferrita delta obtidos para o esboço de laminação e para a bobina laminada a quente via medições com ferritoscópio. Fonte: autoria própria.

A Figura 49 apresenta as microestruturas entre ¹/₄ a ¹/₂ espessura para as amostras analisadas da bobina de 4,0 mm. Verifica-se a presença de ferritas finas alongadas vermiculares concentradas no material a partir de ¹/₄ da espessura. Observou-se uma linha central a ¹/₂ espessura mais clara que o restante da matriz com menor concentração de ferrita, similar ao observado nas amostras das etapas anteriores de processamento.



Figura 49- Microestruturas das 7 amostras avaliadas para a bobina de 4,0 mm. Aumento 200x. Ataque: NaOH eletrolítico. Região: ¼ a ½ da espessura. Fonte: autoria própria.

5.3.5. Bobina após solubilização.

Os resultados de ferrita delta obtidos via MQ e via ferritoscopia são apresentados na Figura 50 para a bobina de 4,0 mm após solubilização conforme ASTM A480/A480M [57] (temperatura mínima de 1040°C).

Os valores de ferrita delta variaram de 0,31 - 0,51% para as amostras avaliadas (via ferritoscopia), enquanto em etapa anterior a mesma bobina sem solubilização apresentou ferrita variando de 0,41 - 1,13%, evidenciando a importância da etapa de tratamento térmico final do material.

Observou-se novamente alto desvio padrão dos resultados obtidos via MQ uma vez que toda a seção da bobina de 4,0 mm foi abrangida para comparação com os resultados obtidos via ferritoscópio, e as lamelas de ferrita apresentaram-se concentradas entre ¹/₄ da espessura e ¹/₂ da espessura do material. Dado os altos erros observados via MQ os perfis obtidos entre as duas técnicas se sobrepuseram.



Figura 50- Percentuais de ferrita delta obtidos para a bobina de 4,0 mm solubilizada via MQ e via ferritoscopia. Fonte: autoria própria.

A Figura 51 apresenta as microestruturas entre ¹/₄ e ¹/₂ da espessura para as amostras analisadas da bobina de 4,0 mm após a solubilização. Verifica-se ferritas vermiculares finas alongadas concentradas no material a partir de ¹/₄ da espessura até o centro.

A Figura 52 apresenta um mosaico montado a partir de várias imagens obtidas por microscopia óptica para as amostras do esboço (etapa 5.3.3), após laminação da bobina (etapa 5.3.4) e após solubilização da bobina (presente etapa).

Pode-se verificar que em todas as amostras há a ½ da espessura uma região mais clara ao ataque químico com menor quantidade de lamelas de ferrita, coerente com a distribuição de ferrita na espessura observada desde a estrutura bruta de solidificação do tipo "M" (item 5.3.2.). Mesmo após a história térmica e de conformação do material o perfil de distribuição de ferrita foi mantido.



Figura 51- Microscopia óptica das 3 amostras avaliadas para a bobina solubilizada. Aumento 200x. Ataque: NaOH eletrolítico. Região: ¼ a ½ espessura. Fonte: autoria própria.





Figura 52- Mosaico obtido por microscopia óptica para (a) Esboço de laminação. (b) Bobina laminada a quente. (c) Bobina laminada a quente e solubilizada. Ataque: NaOH Eletrolítico. Fonte: autoria própria.



A Figura 53 apresenta um resumo referente à diferença percentual das medições efetuadas via MQ e via ferritoscopia nas diferentes etapas de processamento do material.

Figura 53- Diferença percentual das medições de ferrita delta efetuada via MQ em relação às medições efetuadas via ferritoscopia. Fonte: autoria própria.

A partir da Figura 53 pode-se observar o efeito do processamento termomecânico no conteúdo de ferrita ao longo do processo e a comparação entre as técnicas de medição.

Observa-se que na placa de lingotamento, os perfis de variação entre as duas técnicas foram similares, apesar dos valores absolutos variarem de -34 % a +8%, sendo que a maioria dos resultados de ferrita obtidos via MQ apresentaram valores inferiores aos medidos via ferritoscopia.

Conforme se evolui na sequência do processamento industrial evidencia-se o aumento das divergências entre as técnicas. Na bobina sem tratamento térmico e solubilizada observamse as maiores divergências entre as técnicas. Há dois efeitos que contribuíram para as divergências. O primeiro relacionado ao alto desvio padrão das medições efetuadas via microscopia óptica devido à heterogeneidade na distribuição de ferrita ao longo da espessura das amostras. O segundo relacionado às medições efetuadas via ferritoscopia. Conforme manual da Fischer, fabricante do ferritoscópio, as medições variam de acordo com a distância da borda da amostra, e um fator positivo deve multiplicar o valor medido quanto mais próximo se estiver da borda da amostra de medição [44]. No caso das bobinas as medições foram efetuadas na seção transversal da espessura de 4,0 mm, sendo que o núcleo de medição ficou à aproximadamente de 1,0 a 0,50 mm da borda. Para os valores medidos (FN < 1,8), não há fator de correção na tabela fornecido pelo fabricante (Figura 54), mas verificamos que um fator positivo mutiplicando os valores de medição via ferritoscopia também diminuiria o erro entre as técnicas.



Figura 54- Fatores de correção com relação à distância da borda da amostra e valor de ferrita delta medido. Fonte: Referência [44].

5.4. Tratamentos térmicos para dissolução de ferrita residual.

Com o objetivo de verificar como a ferrita delta residual do material caracterizado na etapa 5.3.5 se comporta após tratamentos térmicos adicionais em laboratório, tratamentos térmicos a 1050 °C, 1100°C, 1150°C e 1200° por 1 hora foram realizados. Após o tratamento as amostras foram resfriadas em água.

A Figura 55 apresenta a distribuição de ferrita para cada amostra após o tratamento térmico e também a amostra somente solubilizada em escala industrial para comparação.

As Figuras 55- (b), (c), (d) e (e) foram obtidas próximos à região de ¼ da espessura do material. Nas demais regiões das amostras não foram evidenciadas lamelas de ferrita. Observase extensa dissolução da ferrita residual após os tratamentos térmicos adicionais em laboratório, e conforme esperado, com o aumento da temperatura maior a dissolução da ferrita observada em microscópio.

Não foi possível efetuar medição de ferrita delta via ferritoscopia nas amostras tratadas em escala laboratorial devido à ocorrência de erro no equipamento, uma vez que o conteúdo de ferrita está abaixo do limite de detecção da técnica (min. 0,1%). A quantificação de ferrita delta via MQ também se faz dificultada e com alto erro associado, uma vez que há vários campos isentos de ferrita ao longo das amostras.

A Figura 56 apresenta a microestrutura e a Figura 57 o tamanho de grão médio do material após a realização dos tratamentos térmicos em laboratório.

Observa-se que não foi possível estabelecer a correlação direta de quanto maior a temperatura de tratamento térmico maior o tamanho de grão observado no material analisado, provavelmente devido às heterogeneidades no material original tratado. Verificou-se que o material de tamanho de grão inicial de 4,87 ASTM apresentou após tratamento térmico tamanho de grão médio variando de 3,65 a 4,58 ASTM.



Figura 55- Amostras da Bobina Solubilizada. (a) Na condição solubilizada original, (b) Tratada a 1050°C/ 1 hora em laboratório (c) Tratada a 1100°C/1 hora em laboratório. (d) Tratada a 1150°C/ 1 hora em laboratório e (e) tratada a 1200°C/ 1 hora em laboratório. Fonte: autoria própria.



Figura 56- Amostras da Bobina Solubilizada. (a) Na condição solubilizada original, (b) Tratada a 1050°C/ 1 hora em laboratório (c) Tratada a 1100°C/1 hora em laboratório. (d) Tratada a 1150°C/ 1 hora em laboratório e (e) tratada a 1200°C/ 1 hora em laboratório. Fonte: autoria própria.



Figura 57- Tamanho de grão ASTM das amostras tratadas em laboratório em comparação com a amostra original. Fonte: autoria própria.

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e das análises realizadas foi possível obter as seguintes conclusões:

- A análise de 37 corridas comerciais de aços inoxidáveis austeníticos planos demonstrou residual de ferrita delta predominantemente abaixo de 1,0%, não sendo possível estabelecer correlação com a espessura do material. Com relação aos produtos longos foi detectada influência do local de medição nos resultados obtidos em campo via ferritoscópio, principalmente em barras usinadas a frio e tubos calandrados e soldados, que podem conter martensita induzida por deformação e ferrita no cordão de solda.

 Para os percentuais de ferrita delta usuais em aços inoxidáveis comerciais (abaixo de 1%) não foi possível identificar impacto da quantidade de ferrita delta nas propriedades mecânicas a temperatura ambiente.

- Foi verificada baixa correlação entre os percentuais de ferrita delta medidos para produtos solubilizados e os previstos nos diagramas de Schaeffler e DeLong. Há maior proximidade dos resultados das medições com as previsões do diagrama ternário Fe-Cr-Ni utilizando fórmulas de Cr e Ni equivalentes de DeLong.

- Foi evidenciada a impossibilidade de determinação do residual de ferrita delta em produtos solubilizados comerciais por difração de raios X devido ao limite de detecção pobre da técnica. Foi possível utilizar a técnica de difração de Raios X para identificação de ferrita somente para materiais com cerca de 1% desta fase, não sendo possível utilizar os resultados obtidos para quantificação devido à baixa intensidade dos picos para as fases com estrutura CCC.

- Dentre as três técnicas de medição de ferrita delta verificou-se que cada uma apresenta vantagens e limitações. A medição de ferrita via MQ revelou altos desvios padrões associados e alto impacto da amostragem nos resultados obtidos, uma vez que apenas uma fração pequena do material é avalia em metalografia e pode mudar completamente a média de ferrita de se a amostragem não for adequada. Entretanto para materiais de menores espessuras e com menores percentuais de ferrita, nos quais o ferritoscópio apresenta alto erro ou não tem detecção, a técnica é a mais adequada. As medições via ferritoscopia apresentaram menores desvios padrões associados, facilidade na aquisição de dados, tanto em campo quanto em laboratório; entretanto as medições carecem de fatores de correção para baixos valores percentuais de ferrita, típicos de aços austeníticos comerciais. A difração de Raios X se mostrou suficiente

para identificar a presença de ferrita delta somente para percentuais acima de 1%, entretanto para quantificação da fase a técnica não se mostrou adequada.

- Enquanto a placa de lingotamento de 304 de uma corrida de 80 toneladas apresentou ferrita delta variando de 2,44 - 6,89 % (medições via ferritoscopia) o material após primeira etapa de laminação a quente (esboço) apresentou ferrita delta variando entre 0 e 1,61 %. Após segunda etapa de laminação a quente o material apresentou ferrita entre 0,41 e 1,13%, com menor queda uma vez que somente foi efetuada a laminação, sem novo encharque em alta temperatura. Após solubilização final do produto, o material apresentou ferrita entre 0,31 e 0,51%, valor compatível com os obtidos nas 37 corridas industriais avaliadas em campo.

Observou-se que a distribuição de ferrita ao longo da espessura da placa de lingotamento do tipo "M", reportada na literatura e identificada no presente trabalho, mesmo após a história térmica e de conformação mecânica do material se mantém até o produto final comercializado.
Verificou-se pico de ferrita delta a ½ espessura da placa de lingotamento e à 550 mm do centro associado a queda do elemento nitrogênio. Acredita-se que esta elevação no conteúdo de ferrita nesta região também esteja relacionada com o encontro de frentes de solidificação que ocorre próximo a este local, conforme Chen e Cheng [53] reportaram em seu trabalho para uma liga Fe-Cr-Mn.

-Observou-se que na placa de lingotamento, os perfis de variação de ferrita obtidos via MQ e ferritoscopia foram similares. Conforme se evoluiu na sequência do processamento industrial do 304 evidenciou-se o aumento das divergências entre as técnicas devido ao alto desvio padrão das medições via MQ e à limitação dos fatores de correção disponíveis para medições efetuadas via ferritoscopia para baixos percentuais da fase.

 Evidenciou-se a presença do elemento cálcio em diversos pontos de ferrita analisados na placa de lingotamento, provavelmente devido à nucleação preferencial de ferrita nas inclusões contendo este elemento no material.

 Tratamentos térmicos realizados entre 1050 e 1200°C mostraram-se efetivos para solubilizar ferrita delta residual de produtos siderúrgicos comerciais. Para averiguar o nível de dissolução, microscopia óptica deve ser utilizada devido ao limite de detecção do ferritoscópio (mínimo 0,1% ferrita).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São apresentadas sugestões de trabalhos futuros para enriquecimento das discussões propostas:

- Efetuar simulação do lingotamento e solidificação para correlacionar com os resultados práticos e experimentais;

- Efetuar medição de ferrita delta por método magnético (Magne Gage) e magnetômetro para comparar com as outras técnicas já estudadas;

- Efetuar medições do espaçamento de braço interdendrítico para correlação com os resultados microestruturais obtidos e comparação com a literatura;

- Estabelecer fatores de correção para ferritoscopia com relação à espessura e à distância da borda, para conteúdos de ferrita mais baixos que 1,7 %, não disponíveis atualmente no manual do fabricante, apesar de serem usuais em ferrita delta residuais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM (ISSF). ISSF - International Stainless Steel Forum. ISSF - International Stainless Steel Forum, 2020. Disponível em:<https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-

files/PDF/ISSF_Stainless_Steel_in_Figures_2020_English_public_version.pdf>. Acesso em: 06/09/2020 Setembro 2020.

[2] PLAUT, R. L.; HERRERA, C.; ESCRIBA, D. M.; RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures: Processing, Microstructure, Properties and Performance. Materials Research, São Carlos, v. 10, n. 04, p. 453 - 460, 16 October 2007. ISSN Print version ISSN 1516-1439.On-line version ISSN 1980-5373.

[3] GRAHAM, C. D.; LORENZ, B. E. Delta ferrite is ubiquitous in type 304 stainless steel:
 Consequences for magnetic characterization. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.
 458, p. 15-18, 15, Julho 2018.

[4] HULL, F. C. Delta Ferrite and martensite formation in stainless steel. Welding Journal -Welding Research Supplement, v. 52, p. 193s-203s, Maio 1973.

[5] DELONG, W. T. Ferrite in Austenitic Stainless Steel Weld Metal. Supplement to the welding journal-1974 Adams' Lecture, p. 273 - 286, Julho1974.

[6] MOHAMMAD, R.; HAMED, M.; MASIH, N.; MOHAMMAD, H. P. Unraveling the Effect of Thermomechanical Treatment on the Dissolution of Delta Ferrite in Austenitic Stainless Steels. Metallurgical and Materials Transactions, v. 47A, p. 641 - 648, Fevereiro 2016. ISSN DOI: 10.1007/s11661-015-3242-4.

[7] RIVLIN, V. G.; RAYNOR, G. V. Critical Evaluation of Constitution of chromium-ironnickel system. International Metals Reviews, v. 25, n. 1, p. 21 - 40, 1980.

[8] SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. Ferritic-Austenitic Solidification Mode in Austenitic Stainless Steel Welds. Metallurgical Transactions A, v. 11, n. 5, p. 717-725, 1980.

[9] PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. Aços inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades. 3^a. ed. [S.1.]: Hemus, 1998.

[10] VITEK, J. M.; DASGUPTA, A.; DAVID, S. A. Microstructural Modification of Austenitic Stainless Steels by Rapid Solidification. Metallurgical Transactions A, v. 14, p. 1833 - 1841, Setembro 1983.

[11] LANCASTER, J. F. Metallurgy of Welding. 6^a. ed. [S.l.]: Woodhead Publishing, 1999.

[12] KIM, S. K.; SHIN, Y. K.; KIM, N. J. Distribution of delta ferrite content in continuously cast type 304 stainless steel slabs. Ironmaking and Steelmaking, v. 22, n. 4, 1995.

[13] KUJANPÄÄ, V. P.; SUUTALA, N. J.; TAKALO, T.K.; MOISIO, T. J. Solidification cracking - Estimation of the Susceptibility of austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds. Metal Construction, v. 12, p. 282 - 285, Junho 1980.

[14] DAVID, S. A. Ferrite Morphology and Variations in Ferrite Content in Austenitic Stainless Steel Welds. Supplement to the welding Journal, p. 63s-71s, Abril 1981.

[15] BORGES, J. F. A.; PADILHA, A. F.; IMAKUMA, K. Determinação da Energia de Defeito de Empilhamento em Metais e ligas com estrutura cúbica de face centrada por difração de Raios - x. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, v. 1, p. 335-351, 1986.

[16] PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels.ISIJ International, v. Vol. 42, n. No. 4, p. pp. 325–337, 2002.

[17] SOURMAIL, T.; TOO, C. H.; BHADESHIA, H. K. D. H. Sensitization and Evolution of Chromium-depleted Zones in Fe–Cr–Ni–C Systems. ISIJ International, v. 43, n. 11, p. 1814-1820, 2003.

[18] MARSHALL, P. Austenitic stainless steels: microstructure and mechanical properties. England: Elsevier, 1984.
[19] PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Annealing of cold- worked austenitic stainless steels. ISIJ International, v. 43, p. 135 - 143, 2003.

[20] SADEGHI, F.; ZANGAR, T.; KIM, J. W., HEO, Y.-U..; LEE, J. S.; YIM, C. H. Role of the annealing twin boundary on the athermal α' -martensite formation in a 304 austenitic stainless steel. Materialia, v. 20, 2021. ISSN 101218.

[21] DAHL, W. Materialsammlung zum Praktikum Werkstoffkunde.,. Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen, RFA. [S.l.], 1984.

[22] BERMEJO, M. A. V.; WESSMAN, S. Computational thermodynamics in ferrite content prediction of austenitic stainless steel weldments. Weld World, p. 627-635, 2019.

[23] STRAUSS, B.; MAURER, E. Die Hochlegierten Chromnickelstähle als nichtrostende Stähle. Kruppsche Monatshefte, v. 1, n. 8, p. 129 - 146, 1920.

[24] NEWELL, H. D.; FLEISCHMANN, M. Hot rolled metal article and method of making same. U.S. patent n° 2-118-63, 1938.

[25] FEILD, A. L.; BLOOM, K. F.; LINNERT, G. E. Development of armor welding electrodes: relation of the composition of austenitic (20Cr-10Ni) electrodes to the physical and ballistic properties of armor weldments. [S.I.]. OSRD Report n°1636. 1943.

[26] BINDER, W. O.; BROWN, C. M.; FRANKS, R. Resistance to sensitization of austenitic chromium-nickel steels of 0,03% max. carbon content. Trans. ASM, v. 41, p. 1301-1346, 1949.

[27] CAMPBELL, H. C.; THOMAS JR, R. D. The effect of alloying elements on the tensile properties of 25-20 weld metal. Welding Journal, v. 25, n. 11, p. 760- 768, 1946.

[28] SCHAEFFLER, A. L. Selection of austenitic electrodes for welding dissimilar metals. Welding Journal, v. 26, n. n° 10, p. 1 - 20, 1947.

[29] SCHAEFFLER, A. L. Welding dissimilar metals with stainless electrodes. Iron Age, v.162, p. 72, 1948.

[30] SCHAEFFLER, A. L. Constitution diagram for stainless steel weld metal. Metal Progress, v. 56, n. n°11, p. 680-680B, 1949.

[31] OLSON, L. D. Prediction of Austenitic Weld Metal Microstructure and Properties. Welding Research Supplement, n. 1984 Adams Lecture, p. 281-s, 1984.

[32] DELONG, W.; OSTROM, G.; SZUMACHOWSKI, E. Measurement and Calculation of ferrite in stainless steel weld metal. Welding Journal, v. 35, n. 11, p. 521-s a 528-s, 1956.

[33] DELONG, W. T. A modified phase diagram for stainless steel weld metals. Metal Progress, v. 77, n. 2, p. 99-100B, 1960.

[34] SIEWERT, T. A.; MCCOWAN, C. N.; OLSON, D. L. Ferrite Number Prediction to 100 FN in Stainless Steel Weld Metal. Welding Journal, v. 67, n. 12, p. 289-s a 298-s, 1988.

[35] KOTECKI, D. J.; SIEWERT, T. A. WRC - 1992 Constitution Diagram for stainless steel weld metals: a modification of the WRC- 1988 diagram. Welding Journal, v. 5, p. 171-s a 178-s, 1992.

[36] NIAGAJ, J.; MAZUR, L. Review of methods for measurement of ferrite content in high alloyed steels and their welded joints. Welding International, v. 28, n. 5, p. 345-353, 2014. ISSN DOI: 10.1080/09507116.2012.708490.

[37] SCHNEIDER, H. Investment casting of high-hot-strength 12 Cr- percent Chrome Steel. Foundry Trade Journal, v. 108, p. 562, 1960.

[38] GUIRALDENQ, P. Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie. Revue de Metallurgie, v. 64, p. 907, 1967.

[39] SCHOEFER, E. A. Constitution diagram for stainless steel castings. Metal Progress, v. 2, p. 55, Fevereiro 1977.

[40] HAMMAR, O.; SVENSSON, U. Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steel. Solidification and casting of metals, London, p. 401-410, 1973.

[41] ESPY, R. H. Weldability of nitrogen-strengthened stainless steels. Welding Journal Res. Suppl., v. 61, p. 149s - 156s, 1982).

[42] FORGAS JR., O. J.; MAGNABOSCO, R. Ferrite Quantification Methodologies for Duplex Stainless Steel. J. Aerosp. Technol. Manag, v. 8, n. 3, p. 357 - 362, 2016.

[43] FISCHER, H. HELMUT FISCHER. HELMUT FISCHER. Disponível em: https://www.helmut-fischer.com/techniques/ferrite-content>. Acesso em: 18/10/2020 Outubro 2020.

[44] Fischer Operators Manual- Ferritscope FMP30. Helmut Fischer GmbH. Institut für Elektronik und Messtechnik, Sindelfingen, Germany, 2008.

[45] ASTM A800/ A800M-20. Standard Practice for Estimating Ferrite Content of Stainless Steel Castings Containing Both Ferrite and Austenite. American Society for testing and materials, 2020.

[46] LUNDIN, C. D.; RUPRECHT, W.; ZHOU, G. Literature Review: Ferrite Measurement in Austenitic and Duplex Stainless Steel Castings. The University of Tennessee Materials Joining Research Group. Department of Materials Science and Engineering. [S.I.], p. 87. 1999.

[47] CULLITY, B. D. Elements of X-ray diffraction. Second edition. ed. [S.l.]: Addison-Wesley, 1978.

[48] ASTM A240/A240M-18. Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. American Society for testing and materials, 2018.

[49] ASTM E8/ E8M-16. Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. American Society for testing and materials, 2016. [50] MARTORANO, M. A.; TAVARES, C. F.; PADILHA, A. F. Predicting Delta Ferrite Content in Stainless Steel Castings. ISIJ International, Vol. 52, n. 6, p. 1054–1065, 2012.

[51] LEE, T.; KIM, S.; TAKAKI, S. On the crystal structure of Cr2N precipitates in highnitrogen austenitic stainless steel. II. Order–disorder transition of Cr2N during electron irradiation. Acta Crystallographica, v. B62, p. 190-196, 2006.

[52] SHANKAR, P.; SUNDARARAMAN, D.; RANGANATHAN, S. Cr2N precipitation stages in 316LN austenitic stainless steel. Scripta Metallurgica et Materialia, v. 31, n. 5, p. 589-593, 1994.

[53] CHEN, C.; CHENG, G. Delta-Ferrite Distribution in a Continuous Casting Slab of Fe-Cr-Mn Austenitic Stainless Steel. Metallurgical and materials transactions B., v. 48B, p. 2324-2333, 2017.

[54] ZANGAR, T.; SADEGHI, F.; KIM, J. W.; LEE, J. S.; HEO, Y-U.; YIM, C. H. Kinetic Model to Investigate the effect of cooling rate on δ - ferrite behavior and its application in continuous casting of AISI 304 stainless steel. Metals and Materials International, December 2021.

[55] RAABE, D. et al. Advances in the Optimization of Thin Strip Cast Austenitic 304 Stainless Steel. Steel research international, v. 79, n. 6, p. 440 - 444, 2008.

[56] MARTIN, J. W., DOHERTY, R. D. Stability of microstructure in metallic systems. pp. 28-34, Cambridge University Press, Cambridge (UK), 1976.

[57] ASTM A480/ A480M - 20a. Standard Specification for General Requirements for Flat-Rolled Stainless and Heat-Resisting Steel Plate, Sheet, and Strip. American Society for testing and materials, 2020.

APÊNDICE A

Resultados das medições de ferrita delta obtidos por ferritoscopia em campo para as 55 corridas industriais do presente trabalho.

Tabela 10- Medições de ferrita delta obtidas por ferritoscopia para as corridas de aços inoxidáveis de perfil plano

				Ferrita	
			Espessura	Média	Desvio
Corrida	Material	Perfil	(mm)	(*)	padrão
1	304Cu	bobina	0,80	0,39	0,16
2	304Cu	bobina	0,50	0,34	0,03
3	304Cu	bobina	0,70	0,12	0,05
4	304L	bobina	4,00	0,42	0,15
5	304L	bobina	4,00	0,33	0,12
6	304L	bobina	2,00	0,21	0,07
7	304L	chapa	5,00	0,38	0,09
8	304L	chapa	5,00	0,08	0,05
9	304L	bobina	3,00	0,66	0,22
10	304L	chapa	6,00	0,86	0,10
11	304L	chapa	6,00	0,26	0,06
12	316L	chapa	3,00	0,16	0,03
13	316L	bobina	4,00	0,09	0,07
14	316L	chapa	6,00	0,36	0,04
15	316L	chapa	25,40	0,04	0,02
16	316L	chapa	1,50	0,10	0,05
17	304	chapa	15,72	0,13	0,04
18	304	chapa	15,72	0,17	0,22
19	304	chapa	0,50	0,20	0,01
20	304	chapa	1,20	0,23	0,02
21	304	chapa	1,50	0,11	0,01
22	304	bobina	1,20	0,17	0,02
23	304	bobina	1,20	0,15	0,04
24	304	bobina	3,00	0,13	0,03
25	304	bobina	6,00	0,12	0,08
26	304	bobina	6,00	0,24	0,14
27	304	bobina	2,50	0,07	0,10
28	304	bobina	0,80	0,06	0,05
29	304	bobina	6,00	0,23	0,04
30	304	bobina	6,00	0,29	0,21
31	304	chapa	6,00	0,09	0,03
32	304	chapa	0,60	0,17	0,05
33	310S	bobina	6,00	0,13	0,04

	34	310S	chapa	6,00	0,11	0,03
	35	310S	chapa	6,00	0,02	0,01
	36	310S	chapa	4,00	1,53	0,16
	37	310S	chapa	3,00	1,36	0,05
4) TT 1	1 .	× < 1 ¹	4.1 1 1 5	1. ~		

(*) Valor correspondente à média aritmética de 15 medições.

Tabela 11- Medições de ferrita delta obtidas por ferritoscopia para as corridas de barras redondas usinadas

Corrida	Material	Perfil	Diâmetro (mm)	Ferrita Média (*) (**)	Desvio padrão
38	304	barra redonda	17,46	0,50	0,16
39 (1)	304L	barra redonda	63,5	1,30 ⁽¹⁾	0,14
39 ⁽²⁾	304L	barra redonda	63,5	0,43 ⁽²⁾	0,24
40	304	barra redonda	31,75	0,65	0,26
41	304	barra redonda	19,05	0,18	0,26

⁽¹⁾ Valores referentes à medição em região de usinagem grosseira

(2) Valores referentes à medição em região de usinagem padrão

(*) Valor correspondente à média aritmética de 15 medições.

(**) Não considerado fatores de correção devido à curvatura.

Tabela 12- Medições de ferrita delta obtidas por ferritoscopia para as corridas de barras retangulares.

					Ferrita		
0		D. (*1	Espessura	Largura	Diâmetro	Média	Desvio
Corrida	Material	Perfil	(mm)	(mm)	Equivalente	(*)	padrao
42	304	barra retangular	3,17	15,87	8,00	0,05	0,02
43	304	barra retangular	3,17	25,4	10,13	0,12	0,03
44	304	barra retangular	3,17	38,1	12,40	0,34	0,05
45	304	barra retangular	3,17	38,1	12,40	0,60	0,25

(*) Valor correspondente à média aritmética de 15 medições.

			Espessura		Ferrita	
Corrida	Material	Perfil	da parede (mm)	Diâmetro (mm)	Média (*) (**)	Desvio padrão
46	316L	tubo redondo	1,20	63,50	0,25	0,03
47	316L	tubo redondo	2,11	101,6	0,53	0,15
48	304	tubo redondo	2,11	21,34	5,14	1,74
49	304	tubo redondo	2,11	26,67	1,57	0,38
50	304	tubo redondo	2,11	101,6	0,63	0,25
51	304	tubo redondo	1,20	9,53	1,42	0,95
52	304	tubo redondo	1,65	33,4	0,75	0,17
53 ⁽¹⁾	304	tubo redondo	2,11	114,3	0,89 ⁽¹⁾	0,14
53 ⁽²⁾	304	tubo redondo	2,11	114,3	$2,42^{(2)}$	0,74
54	304	tubo redondo	3,38	33,4	6,29	1,82
55	304	tubo redondo	1,65	60,33	0,91	0,21

Tabela 13- Medições de ferrita delta obtidas por ferritoscopia para as corridas de tubos redondos

⁽¹⁾ Valores referentes à medição em região diametralmente oposta ao cordão de solda do tubo.

⁽²⁾ Valores referentes à medição na região de soldagem.

(*) Valor correspondente à média aritmética de 15 medições.

(**) Não considerado fatores de correção devido à curvatura.