
MARIA LUCIANA FACCI URBAN

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE CARBONO NA SEQUÊNCIA DE
SOLIDIFICAÇÃO E NA MICROESTRUTURA DE AÇOS INOXIDÁVEIS
DUPLEX CONTENDO 25%Cr-5%Ni**

Trabalho de Formatura para
Graduação na Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo

Orientador: Angelo Fernando Padilha
Co-orientador: Tibério Cescon

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004218

**São Paulo
1997**

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores, Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha e Dr. Tibério Cescon, pela orientação no desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Metalografia do IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, em especial ao Técnico Deusdedit E. Pereira, pelo auxílio na parte experimental.

Ao Prof. Dr.-Ing. Michael Pohl e ao Dr.-Ing. Frank Wischnowski, da Ruhr-Universität Bochum, Alemanha, pela orientação e colaboração na aquisição de parte dos resultados.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	ii
SUMÁRIO	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
RESUMO	vii
1 INTRODUÇÃO	1
2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRITICOS AUSTENÍTICOS COM MICROESTRUTURA DUPLEX	2
2.1 Breve Histórico	2
2.2 Composição Química e Características Microestruturais	3
2.3 Solidificação e Formação da Microestrutura	5
2.4 Partição dos Elementos	8
2.5 Formação de Austenita	10
2.6 Precipitação de Fases	11
2.7 Propriedades Mecânicas e de Corrosão	12
3 ADICÕES DE CARBONO EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX	16
3.1 O Elemento Carbono nos Aços Inoxidáveis	16
3.2 Precipitação de Carbonetos	16
3.3 Influência nos Modos de Solidificação	17
3.4 Influência nas Propriedades mecânicas e na Resistência à Corrosão	18
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
5 RESULTADOS	23
5.1 Estado Bruto de Fundição	23
5.2 Estado Solubilizado	23
5.3 Análise das Fases	30
5.4 Ensaio de Dureza	31
5.5 Difração de Raios X	31
5.6 Ensaio de Corrosão	32
6 DISCUSSÃO	39
7 CONCLUSÕES	43
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1: Intervalos de composição dos aços inoxidáveis de diferentes tipos.	3
Fig. 2.2 : Modos de solidificação representados esquematicamente no diagrama pseudo-binário Fe-Ni-19%Cr.	5
Fig. 2.3: Diagrama dos modos de solidificação.	6
Fig. 2.4: Diagrama pseudo-binário 70%Fe-Cr-Ni.	7
Fig. 2.5: Coeficientes de partição do cromo, níquel e molibdênio em função da temperatura.	8
Fig. 2.6: Teor de cromo nas fases δ e γ em função da temperatura.	9
Fig. 2.7: Teor de níquel nas fases δ e γ em função da temperatura.	9
Fig. 2.8: Teor de molibdênio nas fases δ e γ em função da temperatura.	9
Fig. 2.9: Diagrama tempo-temperatura-transformação esquemático para aços inoxidáveis duplex .	11
Fig. 2.10: Efeito do molibdênio na precipitação de fase σ .	12
Figura 2.11: Diagrama TTT mostrando o início de uma reação $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ num aço duplex DIN W. Nr. 1.4462 para o estado não deformado e para o estado após $\epsilon=20\%$ de deformação a frio [5].	14
Fig. 3.1: Efeito do carbono nos campos das fases do diagrama pseudo-binário 70%Fe-Cr-Ni	18
Fig. 5.1: Liga 1. Microestrutura no estado bruta de fundição.	24
Fig. 5.2: Liga 2. Microestrutura no estado bruta de fundição.	24
Fig. 5.3: Liga 3. Microestrutura no estado bruta de fundição.	25
Fig. 5.4: Liga 3. Microestrutura no estado bruta de fundição. Detalhe.	25
Fig. 5.5: Liga 1. Microestrutura após solubilização a 1050°C.	26
Fig. 5.6: Liga 2. Microestrutura após solubilização a 1050°C.	26
Fig. 5.7: Liga 2. Microestrutura após solubilização a 1050°C.	27
Fig. 5.8: Liga 3. Microestrutura após solubilização a 1050°C.	27
Fig. 5.9: Liga 1. Microestrutura após solubilização a 1250°C.	28
Fig. 5.10: Liga 2. Microestrutura após solubilização a 1250°C.	28
Fig. 5.11: Liga 3. Microestrutura após solubilização a 1250°C.	29
Fig. 5.12: Liga 3. Microestrutura após solubilização a 1250°C. Detalhe.	29
Fig. 5.13: Variação do parâmetro de rede da austenita com o teor de carbono da liga e diferentes temperaturas de solubilização.	31
Fig. 5.14: Variação do parâmetro de rede da ferrita com o teor de carbono da liga e diferentes temperaturas de solubilização.	32

LISTA DE FIGURAS (Continuação)

Fig. 5.15: Liga 1. Microestrutura no estado bruta de fundição após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.	33
Fig. 5.16: Liga 2. Microestrutura no estado bruta de fundição após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.	33
Fig. 5.17: Liga 3. Microestrutura no estado bruta de fundição após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.	34
Fig. 5.18: Liga 3. Microestrutura no estado bruta de fundição após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.	34
Fig. 5.19: Liga 1. Microestrutura no estado solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.	35
Fig. 5.20: Liga 2. Microestrutura no estado solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.	36
Fig. 5.21: Liga 3. Microestrutura no estado solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.	36
Fig. 5.22: Liga 1. Microestrutura no estado solubilizado a 1250°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.	37
Fig. 5.23: Liga 2. Microestrutura no estado solubilizado a 1250°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.	37
Fig. 5.24: Liga 3. Microestrutura no estado solubilizado a 1250°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.	38
Fig. 6.1: Esquema de solidificação proposto para as ligas estudadas	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Efeito das adições de elementos de liga nas propriedades de aços inoxidáveis.	4
Tabela 2.2: Composição química de algumas ligas de aços inoxidáveis duplex, segundo a norma DIN.	4
Tabela 2.3: Comparação entre a resistência mecânica e à corrosão de alguns aços inoxidáveis.	12
Tabela 4.1: Composição química das ligas estudadas.	20
Tabela 5.1: Fração de ferrita	30
Tabela 5.2: Porcentagem de cromo na ferrita	30
Tabela 5.3: Valores de HV 0,025	31
Tabela 6.1: Variação do parâmetro de rede a em função do teor de carbono	41

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex trabalhados usualmente contém teores de carbono menores que 0,03% e apresentam vantajosa combinação de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Com o aumento do teor de carbono no intervalo de 0,3 a 0,6%, obtêm-se ligas com elevada resistência ao desgaste e menor ductilidade, sendo empregadas no estado bruto de fundição.

Neste trabalho foram analisadas as microestruturas de três composições de aços duplex contendo aproximadamente 25%Cr-5%Ni e teores de carbono de 0,024, 0,12 e 0,37%. As composições foram estudadas no estado bruto de fundição e após tratamentos térmicos de solubilização a 1050 e a 1250°C. As principais técnicas de análise microestrutural utilizadas foram microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, metalografia quantitativa, análise química de micro-regiões por dispersão de energia e medidas magnéticas para determinação da quantidade de ferrita. As ligas foram ainda submetidas ao ensaio segundo a norma ASTM A 262 prática A, visando a caracterização de seu comportamento à corrosão.

Foram propostos modelos para as seqüências de solidificação de cada composição. A análise microestrutural das composições revelou que adições de carbono modificam a seqüência de solidificação das ligas e aumentam as frações volumétricas de austenita e de carbonetos do tipo $(Cr, Fe)_{23}C_6$, além de expandir os parâmetros de rede das soluções sólidas presentes.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex têm despertado grande interesse nos últimos 10 anos em razão da combinação entre suas boas propriedades mecânicas, como alto limite de escoamento e ótima tenacidade, e excelente resistência à corrosão tanto intergranular quanto por pites [1, 2].

O emprego desta classe de aços durante última década cresceu particularmente nas áreas marítima e química. Porém, propriedades como alta resistência tornam estes aços adequados para muitas outras aplicações [1,2].

Os aços inoxidáveis com microestrutura duplex podem ser classificados em dois subgrupos:

- ligas de baixo teor de carbono - $0,01 \leq \%C \leq 0,08$ - utilizadas principalmente após conformação mecânica;
- ligas de alto teor de carbono - $0,3 \leq \%C \leq 0,5$ - utilizadas principalmente no estado bruto de fundição;

Aços inoxidáveis duplex com altos teores de carbono foram desenvolvidos para aplicações onde são exigidas boas combinações entre resistência à corrosão e resistência ao desgaste.

Neste trabalho foram analisadas qualitativa e quantitativamente três composições de aços duplex com aproximadamente mesma composição base, porém com teores de carbono de 0,024%, 0,12% e 0,37%. As ligas foram estudadas no estado bruto de fundição e após tratamentos térmicos de solubilização a 1050 e a 1250°C.

2 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICO-AUSTENÍTICOS COM MICROESTRUTURA DUPLEX

2.1 Breve Histórico

A origem destes aços data do ano de 1933, quando na França um engano durante as adições de cromo e níquel para uma aço inoxidável 18Cr-9Ni-2,5Mo resultou em um aço contendo 20%Cr, 8%Ni e 2,5%Mo. Nesta época, o pesquisador J. Hochmann incluiu esta corrida em seus estudos sobre a corrosão intergranular e constatou que esta composição provou ser extremamente resistente à corrosão, além de ser ferromagnética devido à presença de ferrita [1].

Patenteados em 1935, esta e outras composições desenvolvidas passaram a ser produzidas comercialmente. As primeiras especificações para estas composições foram divulgadas em 1947 na França e, durante as décadas de 50 a 70, algumas empresas tentavam determinar condições adequadas de trabalho a quente e de soldabilidade. Também durante este período, limites de temperatura de utilização e temperaturas de transformações de fase foram investigadas em detalhes.

A partir da década de 70, as frações mais adequadas de ferrita e austenita, bem como os níveis aceitáveis de impurezas, foram determinados principalmente com a disseminação dos processos AOD e VOD. Na década de 90, os aços duplex se destacam por oferecer uma combinação ideal de boa performance mecânica e economia, com ótimas propriedades de resistência à corrosão [1, 2].

O emprego dos aços duplex ocorre principalmente em indústrias marítimas, petroquímicas e de bens de consumo, como indústrias de alimentos e do papel. Sua utilização também abrange áreas ambientais, onde são especificados para bombas de dessulfuração de gases residuais em grandes complexos industriais na Europa [1, 2, 3]. Uma de suas mais recentes aplicações se refere à indústria automobilística, onde são empregados na fabricação de módulos que exigem boa soldabilidade e alta tenacidade [4]

2.2 Composição Química e Características Microestruturais

Os aços inoxidáveis duplex têm como característica microestrutural a presença de duas fases predominantes: ferrita (δ) e austenita (γ). O termo “microestrutura duplex”, segundo Hornbogen, refere-se à microestrutura composta de quantidades comparáveis de contornos de grão $\delta\delta$ e $\gamma\gamma$, cuja soma se aproxima da quantidade de contornos $\gamma\delta$. Para que isso ocorra, as frações volumétricas das duas fases devem ser próximas a 50%.

Existe uma segunda definição para o termo duplex, a qual se refere a este tipo de microestrutura como composta de duas fases. Esta definição é dada pelo Metals Handbook, porém é considerada menos precisa [5].

A presença de microestrutura composta de duas fases nos aços inoxidáveis em geral é determinada principalmente pelos teores de ferro, cromo e níquel do material [2]. A figura 2.1 mostra os intervalos de composição característicos para cada tipo de aço inoxidável.

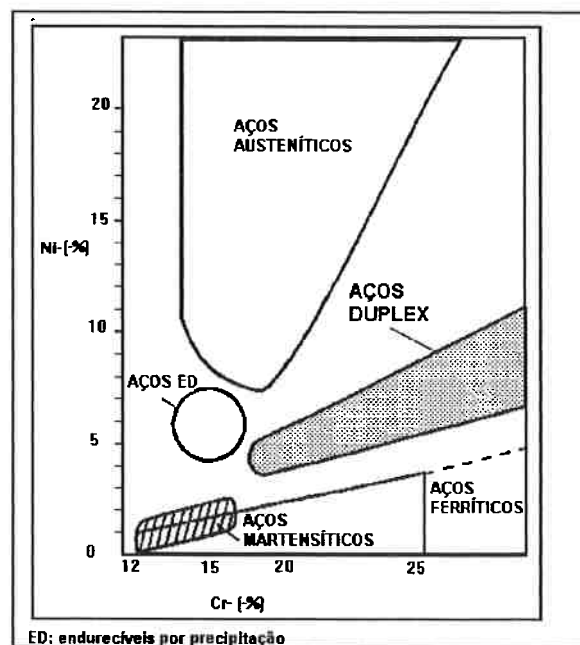


Figura 2.1: Intervalos de composição dos aços inoxidáveis de diferentes tipos [6]

Adições de diversos elementos de liga na composição base do material visam balancear a microestrutura e determinar propriedades específicas para cada

composição. O efeito das adições de alguns elementos de liga nas propriedades de aços inoxidáveis estão resumidos na tabela 2.1.

Os aços duplex podem conter teores relativamente altos de elementos de liga que, caso não estejam devidamente balanceados, podem conferir características indesejáveis a este tipo de aço. As composições de aços duplex comercialmente mais utilizadas se encontram na tabela 2.2.

Tabela 2.1: Efeito das adições de elementos de liga nas propriedades de aços inoxidáveis [adaptada de 6]

Elemento	Intervalo (%)	Efeito nas Propriedades
Carbono	até 0,5	para resistência mecânica e resistência ao desgaste
Nitrogênio	até 0,35	para resistência mecânica e resistência à corrosão
Silício	até 2,5	para resistência ao calor e ao desgaste
Manganês	até 6,0	para estabilização da austenita e resistência ao desgaste abrasivo
Molibdênio	até 6,0	para resistência à corrosão por pites, generalizada e por frestas
Nióbio	até 1,5	para resistência à corrosão e ao desgaste
Cobre	até 3,5	para resistência à corrosão e resistência mecânica no endurecimento por precipitação
Tungstênio	até 1,2	para resistência à corrosão (como Mo)

Tabela 2.2: Composição química de alguns aços inoxidáveis duplex, segundo a norma DIN

Nome Comercial	Especificação DIN	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	Outros (%)
W. - Nr. 1.4417 *	X2 CrNiMoSi 19 5	18,5	5	2,7	0,07	1,5 Si
W. - Nr. 1.4362 *	X2 CrNiN 23 4	23	4	0,2	0,1	-
W. - Nr. 1.4462 *	X2 CrNiMoN 22 5	22	5,3	3	0,17	-
W. - Nr. 1.4468 **	G-X3 CrNiMoN 26 6 3	25,5	6	3	0,2	-
W. - Nr. 1.4517 **	G-X3 CrNiMoCuN 26 6 3 3	25,5	6	3	0,25	3 Cu
W. - Nr. 1.4469 **	G-X2 CrNiMoN 25 7 4	25	7	4,5	0,25	-
W. - Nr. 1.4340 **	G-X40 CrNi 27 4	27	4,5	-	-	0,5 C
W. - Nr. 1.4464 **	G-X40 CrNiMo 27 5	27	5	2,3	-	0,5 C

* liga trabalhada ** liga fundida

2.3 Solidificação e Formação da Microestrutura

O comportamento dos aços inoxidáveis durante a solidificação e durante transformações no estado sólido depende principalmente de sua composição química, mais propriamente, do balanceamento dos elementos de liga presentes, e da velocidade de resfriamento [7].

Habitualmente, a solidificação dos aços inoxidáveis é tratada na literatura segundo quatro modos possíveis [7,8] :

- A. Solidificação ferrítica - A fase primária é a ferrita (δ). A austenita (γ) pode se formar segundo uma reação no estado sólido, nos contornos $\delta\delta$, dependendo dos teores de cromo e níquel;
- B. Solidificação ferrítico-austenítica - A fase primária é a ferrita e a austenita se forma a partir do líquido interdendrítico através de uma reação peritética $L+\delta\rightarrow\gamma$ ou eutética $L\rightarrow\delta+\gamma$;
- C. Solidificação austenítico-ferrítica - A fase primária é a austenita e a ferrita se forma a partir do líquido interdendrítico;
- D. Solidificação austenítica - A fase primária é a austenita, não ocorrendo nenhuma outra transformação de alta temperatura.

Estes modos são mostrados esquematicamente na figura 2.2 numa secção vertical do diagrama pseudo-binário Fe-Cr-Ni.

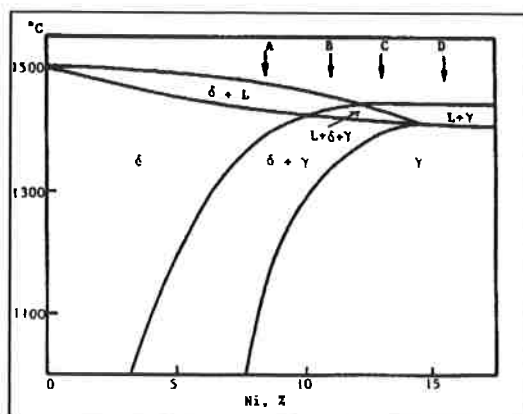


Figura 2.2 : Modos de solidificação representados esquematicamente no diagrama pseudo-binário Fe-Ni-19%Cr. [7]

O efeito dos elementos de liga pode ser descrito utilizando-se os valores de cromo e níquel equivalente recomendados por Jernkontoret [7,8] . Assim, é possível determinar os modos de solidificação utilizando o diagrama mostrado na figura 2.3. Os valores de cromo e níquel equivalentes são dados por [7, 8]:

$$C_{req} = \%Cr + 1,37x(\%Mo) + 1,5x(\%Si) + 2x(\%Nb) + 3x(\%Ti) + \dots$$

$$N_{ieq} = \%Ni + 22x(\%C) + 14,2x(\%N) + 0,31x(\%Mn) + \%Cu + \dots$$

A solidificação de aços inoxidáveis duplex também pode ser prevista com o auxílio do diagrama pseudo-binário 70%Fe-Cr-Ni. Este grupo de aços apresenta solidificação ferrítica, formando assim fase δ primária, permanecendo com esta microestrutura até cerca de 1400°C [8, 9]. A ferrita em parte se transforma em austenita por uma reação no estado sólido. Para temperaturas entre 800 e 1200°C, as frações volumétricas de ferrita e austenita se alteram pouco, como é possível perceber na figura 2.4.

Por outro lado, se ocorrer a precipitação de fase sigma, as quantidades de ferrita e austenita são alteradas, conforme será discutido no item 2.6.

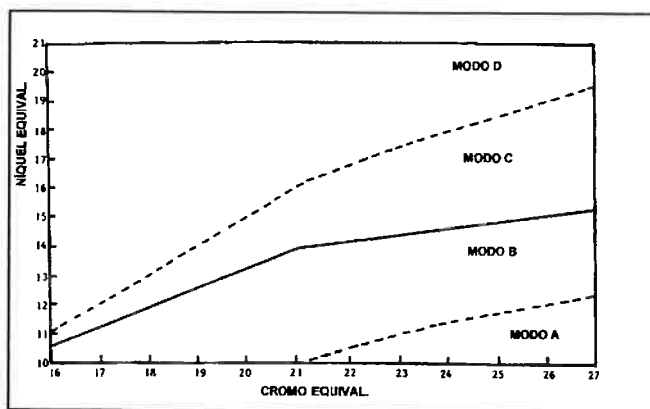


Fig. 2.3: Diagrama dos modos de solidificação. [3]

Adições de elementos de liga alteram o modo de solidificação dos aços duplex pois deslocam os campos das fases no diagrama de equilíbrio [6, 8, 10]. Elementos austenitizantes deslocam o campo trifásico $L + \delta + \gamma$ para a esquerda, fazendo com que a solidificação passe do modo A para B ou C. Já elementos ferritizantes deslocam os campos das fases para a direita.

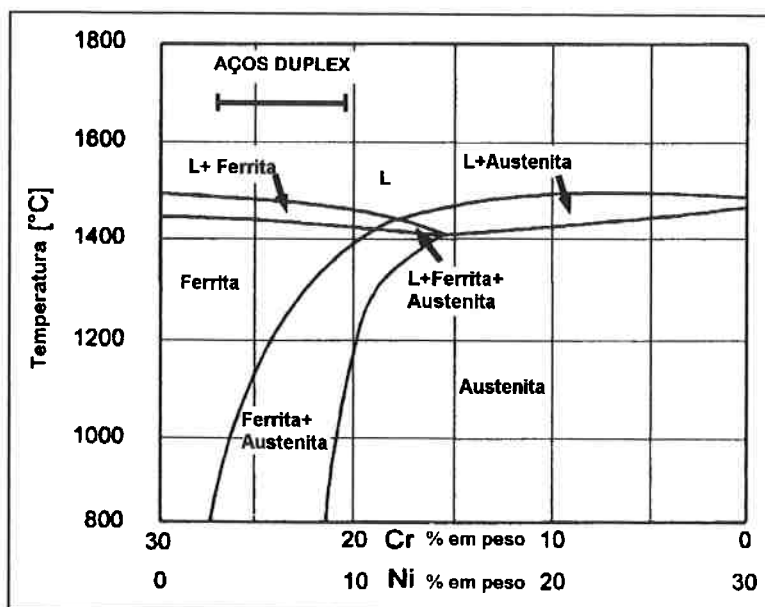


Figura 2.4: Diagrama pseudo-binário 70%Fe-Cr-Ni [3]

Quanto à velocidade de resfriamento, os processos de solidificação são normalmente classificados como [11]:

- processo de solidificação convencional, cuja velocidade de resfriamento se encontra entre 10^{-6} e 10^3 K/s e
- processo de solidificação rápida, com velocidades de resfriamento entre 10^3 a 10^9 K/s

Para os aços inoxidáveis, existe certa velocidade crítica de resfriamento, a partir da qual o modo de solidificação se altera em razão da diminuição do teor de ferrita [11]. Assim, composições de aços inoxidáveis com modo de solidificação austenítico-ferrítico passam a demonstrar solidificação austenítica. Uma explicação para este fato envolve a solidificação sem a segregação de soluto devido à presença de superresfriamento suficiente para estas condições.

2.4 Partição dos Elementos

A partição dos elementos entre a ferrita e a austenita tem influência acentuada no comportamento mecânico e de resistência à corrosão, principalmente porque influencia o balanço das fases [8, 12]. Os fenômenos de partição dependem principalmente da temperatura e do teor dos elementos destas ligas.

A relação entre a concentração de um elemento M na ferrita e na austenita é chamada coeficiente de partição (C) e pode ser dado por [8]:

$$C^M = x^\delta / x^\gamma$$

onde x é o teor do elemento M na fase indicada.

Os valores dos coeficientes de partição variam dependendo do elemento e temperatura em questão, como pode ser visto na figura 2.5.

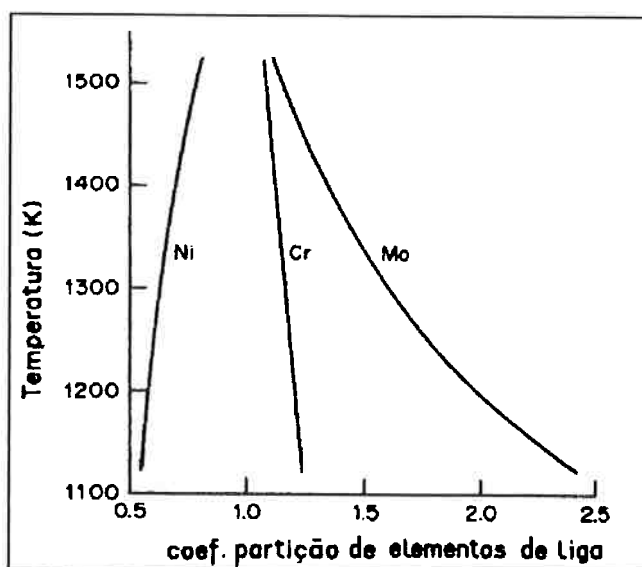


Fig. 2.5: Coeficientes de partição do cromo, níquel e molibdênio em função da temperatura [12].

Segundo Atamert e King [12], a partição do cromo preferencialmente para a ferrita não é significativamente influenciada pela temperatura. Já a partição do molibdênio para a ferrita é intensificada à medida que a temperatura diminui. As figuras 2.6 a 2.8 mostram a variação do teor dos elementos cromo, níquel e

molibdênio nas fases δ e γ em função da temperatura. É importante saber que, à medida que a temperatura é aumentada (acima de 1050°C), as frações volumétricas de ferrita aumenta em detrimento à quantidade de austenita.

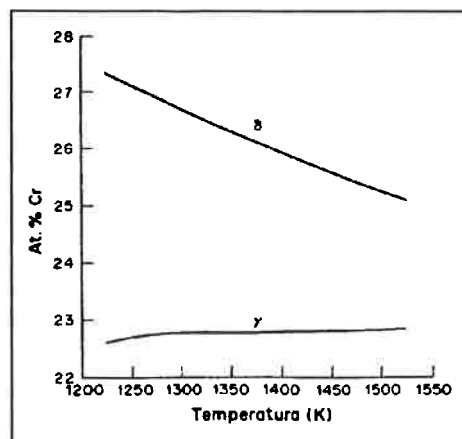


Fig. 2.6: Teor de cromo nas fases δ e γ em função da temperatura [12].

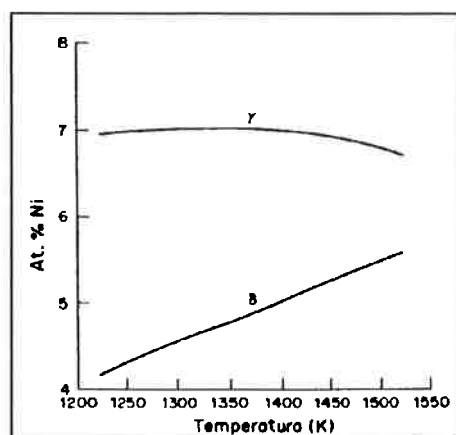


Fig. 2.7: Teor de níquel nas fases δ e γ em função da temperatura [12].

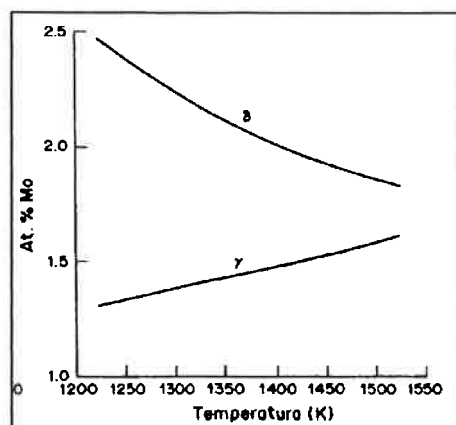


Fig. 2.8: Teor de molibdênio nas fases δ e γ em função da temperatura [12].

2.5 Formação de Austenita

De acordo com Southwick e Honeycombe e outros [6, 8, 13, 14], a transformação de ferrita em austenita pode ocorrer segundo as seguintes reações:

- pela transformação contínua $\delta \rightarrow \gamma$ no estado sólido,
- pela transformação eutetóide $\delta \rightarrow \phi + \gamma$, sendo ϕ uma fase genérica, rica em elementos ferritizantes, e
- pela transformação peritética $L + \delta \rightarrow \gamma$.

A transformação de ferrita em austenita no estado sólido ocorre por nucleação e crescimento, em intervalo que compreende temperaturas entre 650 e 1200°C, conforme o diagrama de equilíbrio (figura 2.4). O resfriamento rápido a partir de altas temperaturas leva à formação de austenita nos contornos $\delta\delta$, com morfologia de Widmannstätten [3, 13].

A formação de austenita através de uma reação eutetóide ocorre em geral em temperaturas abaixo de 1000°C, como consequência da desestabilização da ferrita pela precipitação de fases ricas em cromo e molibdênio, como carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ou fase σ [13].

A formação de austenita através da reação peritética descrita acima ocorre pela nucleação de austenita nas interfaces entre ferrita primária e líquido, seguida do envolvimento total da ferrita pela austenita. Assim, a austenita passa a crescer em direção à ferrita e em direção ao líquido [14].

Para temperaturas entre 500 e 950°C, pode ocorrer a formação de austenita sob a forma de ilhas dentro da ferrita, comumente chamada austenita secundária γ_2 [13]. A austenita secundária pode se formar segundo a reação eutetóide descrita acima, ou pela transformação no estado sólido $\delta \rightarrow \gamma$. Para temperaturas abaixo de 650°C, segundo Southwick e Honeycombe [13], a formação da austenita secundária ocorre segundo uma reação martensítica, atômica. A fase γ_2 é normalmente mais pobre em cromo e molibdênio, em relação à austenita primária.

2.6 Precipitação de Fases

A grande quantidade de elementos de liga e suas características de partição entre ferrita e austenita fazem com que os aços inoxidáveis duplex demonstrem comportamentos complexos quanto aos fenômenos de transformação e precipitação de fases [3, 15 -17].

Diferentes fases podem se formar em determinadas condições de equilíbrio. As principais fases formadas em um aço duplex são [8]:

- Carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ($M \Rightarrow Cr, Fe, Mo$)
- Fase σ
- Fase α'
- Fase χ
- Nitretos do tipo M_2N e MN ($M \Rightarrow Cr, Fe$)

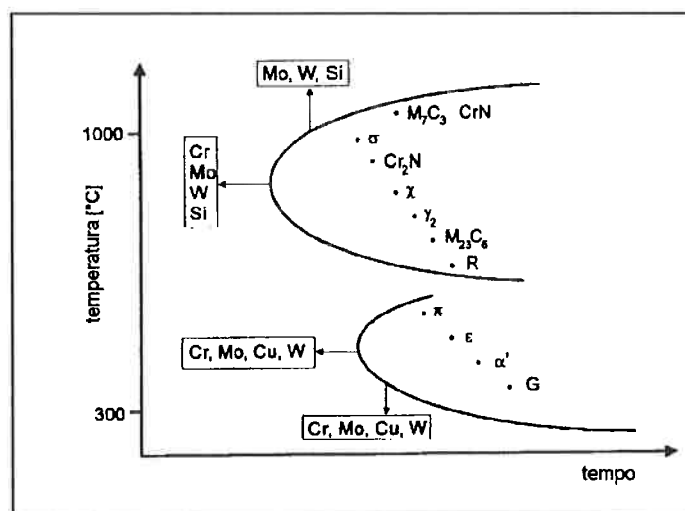


Figura 2.9: Diagrama tempo-temperatura-transformação esquemático para aços inoxidáveis duplex [3]

Naturalmente, a precipitação destas fases depende principalmente da composição da liga, da temperatura de envelhecimento e das condições de resfriamento. Por exemplo, a precipitação de fase σ é acelerada para teores mais altos de cromo, silício e de molibdênio, como mostra a figura 2.10.

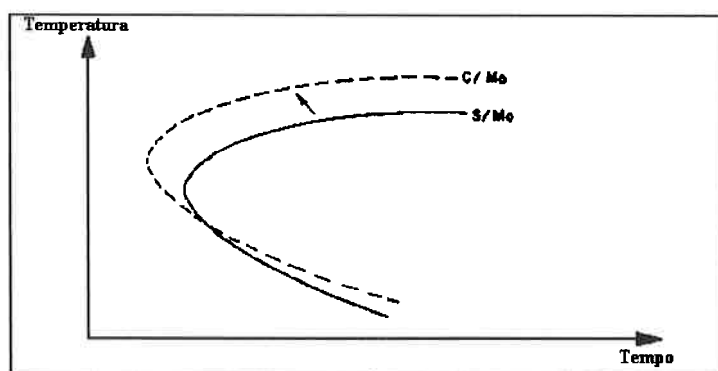


Figura 2.10: Efeito do molibdênio na precipitação de fase σ [5]

A precipitação de fases, combinadas ou não, e as conseqüentes modificações de composição localizada da matriz alteram o comportamento mecânico e de resistência à corrosão do material para determinadas aplicações [8, 18, 19].

2.7 Propriedades Mecânicas e de Corrosão

Os aços inoxidáveis duplex apresentam combinação favorável entre resistência mecânica e à corrosão, em comparação às outras classes de aços [1, 6]. A tabela 2.3 mostra, comparativamente, valores de resistência mecânica à corrosão por pites de diversos tipos de aços inoxidáveis:

Tabela 2.3: Comparação entre a resistência mecânica e à corrosão de alguns aços inoxidáveis

Nome Comercial	Tipo	LE (MPa)	LR (MPa)	At (%)	PRE
W. - Nr. 1.4301	austenítico	195	600	40	18
W. - Nr. 1.4401	austenítico	205	610	40	26
W. - Nr. 1.4000	ferrítico	250	500	20	13
W. - Nr. 1.4016	ferrítico	270	550	20	17
W. - Nr. 1.4462	duplex	450	750	25	32
W. - Nr. 1.4460	duplex	450	700	20	34

LE: Limite de Escoamento LR: Limite de Resistência At: Alongamento total PRE: Pitting Corrosion Resistance

Propriedades Mecânicas

Uma das principais características dos aços duplex são os altos valores de limite de escoamento, duas vezes maiores do que os valores encontrados para aços austeníticos [1,2]. Os aços duplex apresentam ainda altos valores de limite de resistência, enquanto que seus valores de alongamento total são superiores a 20%.

As boas propriedades mecânicas dos aços duplex resultam de diversos mecanismos relacionados à: (a) composição química, como endurecimento por solução sólida intersticial (C, N) e substitucional (Cr, Ni, Mo); (b) microestrutura, como razão δ/γ , tamanho de grão e fases secundárias e (c) trabalho a frio [1].

Os aços duplex apresentam bons valores de tenacidade após solubilização seguida de resfriamento rápido. Porém, a precipitação de fases devido aos altos teores de elementos de liga podem prejudicar o comportamento destes materiais durante a utilização onde a tenacidade é necessária.

O trabalho a frio, como para outros materiais, eleva as propriedades mecânicas dos aços duplex. Porém, o trabalho a frio pode ser responsável pela diminuição da tenacidade pelo aumento da temperatura de transição dúctil/frágil [1]. Além disso, o trabalho a frio introduz defeitos cristalinos que podem atuar como locais de nucleação de fases secundárias [5]. A figura 2.11 ilustra que, para ligas previamente deformadas, a precipitação de fase sigma, uma fase frágil, ocorre em menor tempo, podendo mais rapidamente influenciar o comportamento mecânico do material.

Os componentes de aço duplex, em especial os utilizados no estado bruto de fundição, devem apresentar alta resistência ao desgaste. Isto é normalmente conseguido por meio da adição de 0,5%C, levando à precipitação de carbonetos. A adição de elementos formadores de carbonetos, como Ti, Nb e V vêm sendo pesquisada nos últimos anos visando o aperfeiçoamento das ligas.

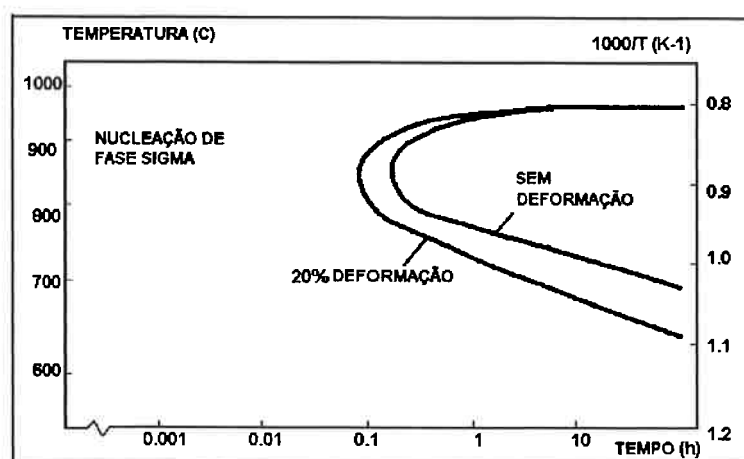


Figura 2.11: Diagrama TTT mostrando o início de uma reação $\delta \rightarrow \sigma + \gamma$ num aço duplex DIN W.- Nr. 1.4462 para o estado não deformado e para o estado após $\epsilon=20\%$ de deformação a frio [5].

Resistência à Corrosão

Os aços duplex apresentam melhor resistência à corrosão do que os aços ferríticos e austeníticos convencionais. Isto ocorre devido à composição química destes materiais, contendo Cr, Ni, Mo e N, e devido à microestrutura balanceada entre ferrita e austenita. A boa performance em meios corrosivos tornaram os aços duplex uma boa opção para indústrias químicas e petroquímicas [1,2].

A corrosão intergranular é normalmente causada por fases, tais como $M_{23}C_6$ e fase σ , que precipitam nos contornos de grão e empobrecem a região adjacente ao contorno em elementos como o cromo, níquel e molibdênio, responsáveis pela resistência à corrosão do aço.

Porém, em relação aos aços austeníticos, a alta difusividade dos elementos na ferrita dos aços duplex possibilita a diminuição de diferenças de concentração responsáveis por este tipo de corrosão, tornando os aços duplex menos susceptíveis à corrosão intergranular que os aços austeníticos.

A resistência à corrosão por pites dos aços duplex pode ser definida através da seguinte relação [3,6]:

$$\text{PRE (pitting corrosion resistance)} = \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 30 \times \% \text{N}$$

Aços duplex com valores de PRE acima de 40 são denominados super-duplex.

A resistência à corrosão por pites dos aços duplex relaciona-se diretamente com a composição das fases presentes, e por isso é afetada pela precipitação ou transformação de novas fases na microestrutura, levando ao empobrecimento da matriz em cromo, molibdênio e nitrogênio. Segundo Devine [24], a resistência à corrosão por pites dos aços duplex diminui conforme o aumento da temperatura de solubilização, uma vez que o teor de cromo da ferrita diminui nestas condições.

3 ADIÇÕES DE CARBONO EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

3.1 O Elemento Carbono nos Aços Inoxidáveis

O carbono é um elemento intersticial, fortemente austenitizante, mais solúvel na austenita do que na ferrita [3, 9, 20].

A teor de carbono solúvel na austenita em aços austeníticos do tipo AISI 316L, a 1100°C é de aproximadamente 0,18%C. Já em aços ferríticos contendo 25%Cr, sua solubilidade é de aproximadamente 0,05% na mesma temperatura [20]. A austenita possui, apesar de em menor quantidade, maiores interstícios possibilitando a maior solubilidade do carbono.

Em geral, o carbono é adicionado para aplicações dos aços inoxidáveis duplex em meios onde, além de boa resistência à corrosão, são necessárias boas propriedades de resistência ao desgaste e de dureza [9, 25]. As ligas com alto teor de carbono são utilizadas no estado bruto de fundição.

3.2 Precipitação de Carbonetos

O carboneto do tipo $M_{23}C_6$, em geral $[Fe, Cr]_{23}C_6$, comumente observado em aços duplex com mais de 0,1%C, possui estrutura cúbica de faces centradas, com parâmetro de rede por volta de $a=10,65\text{\AA}$. Carbonetos dos tipos MC e M_6C também podem ser observados em aços duplex [3,9], dependendo da presença de Ti, Nb e V na composição química da liga.

O carboneto do tipo $M_{23}C_6$ em geral precipita nos contornos $\delta\gamma$, conforme as relações [3, 21]:

$$\begin{aligned} \{111\}_\gamma // \{333\}_{M_{23}C_6} // \{110\}_\delta \\ \langle 110 \rangle_\gamma // \langle 330 \rangle_{M_{23}C_6} // \langle 111 \rangle_\delta \end{aligned}$$

A precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ pode ocorrer de forma contínua ou descontínua, nos contornos $\delta\gamma$ [21 - 23]. A precipitação de $M_{23}C_6$ ocorre, para ligas

com teores de carbono menores que 0,05%, em geral segundo a reação $\delta \rightarrow \gamma + M_{23}C_6$. Este processo depende principalmente do tempo e da temperatura, pois a formação de carbonetos é controlada por difusão e pela tendência dos elementos de liga em formar carbonetos [22, 23]

No caso da reação eutetóide, a velocidade de difusão do cromo é determinante para a velocidade de formação de $M_{23}C_6$. Segundo Devine [23, 24], os primeiros precipitados se formam a partir, não somente do cromo, como também do carbono presente na ferrita. Porém, o crescimento dos carbonetos segue, por sua vez, consumindo-se o carbono da austenita.

O empobrecimento em cromo da ferrita leva à formação de austenita secundária nas regiões adjacentes à precipitação de carbonetos, promovendo a migração do contorno δ/γ para dentro da ferrita [22, 23]. Como será necessário mais cromo para o crescimento dos carbonetos e a austenita secundária possui teor de cromo mais baixo, os contornos continuam migrando para dentro da ferrita. Porém, a retirada do carbono de solução pela precipitação de carbonetos faz com que a rede de carbonetos fique, finalmente, envolta com austenita [22, 24].

Para ligas comerciais com teores de carbono até 0,5%, a formação de carbonetos ocorre segundo a reação $L \rightarrow \gamma + M_{23}C_6$. O líquido adjacente às dendritas primárias de ferrita possui, além de níquel, alto teor de carbono, que se combina com o cromo das interfaces L/δ , formando redes de carbonetos em matriz austenítica. A formação de carbonetos promove o enriquecimento do líquido em níquel, levando à formação de austenita em torno das redes de carbonetos [6, 9].

3.3 Influência nos Modos de Solidificação

Como adições de carbono elevam os valores de níquel equivalente, os campos das fases no diagrama pseudo-binário são deslocados (vide figura 3.1). Como consequência, o líquido solidifica perto do campo trifásico, abaixo do patamar eutético. Neste caso, a solidificação de ferrita primária enriquece o líquido residual em elementos austenitizantes até que austenita se forme junto à ferrita sólida. Com a formação da austenita o líquido residual enriquece em elementos ferritizantes, levando novamente à formação de ferrita [7 - 9].

Para ligas com médios teores de carbono, ocorre a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ segundo a reação eutetóide descrita no item 3.2, que ocorre entre temperaturas de 700 e 1000°C. Abaixo de 700°C, a precipitação de $M_{23}C_6$ é mais lenta e requer tempos mais longos de exposição [23].

Para ligas com altos teores de carbono, a formação de carbonetos se dá durante a solidificação, segundo $L \rightarrow \gamma + M_{23}C_6$, como mencionado no item 3.2.

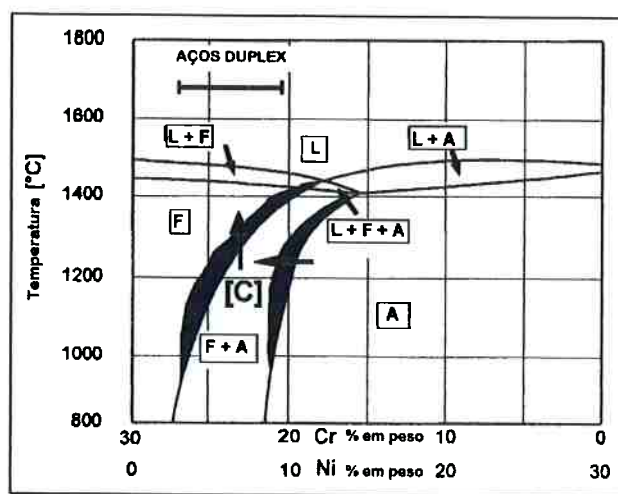


Figura 3.1: Efeito do carbono nos campos das fases do diagrama pseudo-binário 70%Fe-Cr-Ni [3]

3.4 Influência nas Propriedades Mecânicas e na Resistência à Corrosão

Como anteriormente mencionado, o carbono é adicionado às composições de aços duplex para aplicações onde, além da resistência à corrosão, é necessária a resistência ao desgaste. A presença de carbonetos na microestrutura confere aos aços duplex relevante aumento de resistência ao desgaste, tornando possível sua utilização em meios onde haja solicitação abrasiva.

Porém, a presença de carbonetos pode levar à diminuição da ductilidade e da tenacidade do material [6, 9].

Segundo Reick [25], o tamanho dos carbonetos é de extrema importância na resistência ao desgaste dos aços duplex, sendo necessário que estes precipitados sejam pelo menos da mesma ordem de grandeza dos sulcos causado pelo abrasivo. Caso isto não ocorra, a resistência ao desgaste pode ser inclusive piorada pela presença de carbonetos.

Segundo Wischnowski, a presença de carbonetos nos contornos $\gamma\delta$ leva à redução da resistência à corrosão dos aços duplex [3]. A razão disto reside no fato de que as regiões adjacentes às redes de carbonetos ficam empobrecidas em cromo, sendo preferencialmente atacadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As ligas utilizadas foram produzidas em fornos de indução a vácuo no IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas, e foram denominadas 1, 2, 3 conforme a ordem crescente de teor de carbono. A tabela 4.1 mostra as composições químicas da cada liga, determinadas por análise química por fluorescência de raios X na Firma Dörrenberg Edelstahl, em Runderoth, Alemanha:

Tabela 4.1: Composição química das ligas estudadas

Elemento	Liga 1	Liga 2	Liga 3
%C	0.02	0.12	0.37
%Si	0.64	0.64	0.71
%Mn	0.82	0.46	0.98
%P	0.013	0.013	0.014
%S	0.022	0.022	0.024
%Cr	25.62	23.47	25.75
%W	0.03	0.03	0.03
%Mo	0.01	0.01	0.01
%V	0.01	0.01	0.01
%Ni	5.67	4.83	5.13
%Co	0.02	0.02	0.02
%Nb	0.06	0.07	0.07
%Ti	0.01	0.01	0.007
%Cu	0.02	0.03	0.02
%N	0.038	0.013	0.033

Os tratamentos térmicos de solubilização a 1050°C e a 1250°C foram realizados em fornos tipo mufla, marca Lindenberg, com atmosfera normal e resfriamento em água.

Foram empregados os seguintes ensaios e técnicas de análise microestrutural:

Microscopia Óptica

Os microscópios utilizados para observação das microestruturas são da marca Leitz , modelo Aristomet. Para isso as amostras foram preparadas de modo convencional. Os ataques utilizados são:

⇒ 30% HNO_3 em água, eletrolítico, 0.75 V por 6 minutos.

⇒ Beraha II (1g de dissulfato de sódio em 100 ml de solvente, cuja fórmula consiste em 48g de bifluoreto de amônio, 800ml de água destilada e 400ml HCl) para ataques coloridos

Microscopia Eletrônica de Varredura

Após preparação metalográfica as amostras foram atacadas com o ataque profundo V2A- Beize a quente (100 ml HCl, 10ml HNO_3 , 100ml H_2O e 0,3ml de reagente de Vogel, a 40°C) para observação no microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol modelo JMS 840.

Análise Química por Dispersão de Energia (EDX)

O aparelho utilizado para análise foi o de marca Noran Instruments, modelo Voyager. O sistema está acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Metalografia Quantitativa

Para a determinação das frações das fases por análise de imagem foi utilizado aparelho Cambridge Instruments, modelo Quantimet 520 acoplado ao microscópio óptico marca Reichert Jung, modelo Metaplan.

Medição da fração de Ferrita por Ferritoscópio

O ferritoscópio utilizado foi o da marca Fischer, modelo M11-Fe/NGA B 1.3 FE.

Dureza Vickers

Para macrodureza foi utilizado o durômetro Wolpert e para microdureza o durômetro Paar modelo MHT 4.

Difração de Raios X

O difratômetro utilizado foi o de marca Siemens modelo D 500/501 segundo os parâmetros: 40kV como aceleração do feixe, 34 mA como corrente do filamento e radiação $\text{MoK}\alpha=0,07093 \text{ \AA}$.

Ensaio de Corrosão

As ligas foram submetidas ao ensaio de corrosão descrito pela norma ASTM A 262 [27], prática A. A prática consiste em imersão de corpos de prova de 1cm^2 de área em solução aquosa de ácido oxálico a 10%, simultaneamente com a passagem de 1A de corrente.

5 RESULTADOS

5.1 Estado bruto de fundição

As figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram as microestruturas das ligas no estado bruto de fundição.

A liga 1 apresentou ao microscópio matriz ferrítica e austenita de Widmannstätten nos contornos $\delta\delta$, formada já no estado sólido. A liga 2 apresenta maior fração de austenita, mantendo ainda matriz ferrítica. Nesta liga já é possível constatar a presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ secundários, isto é, formados nos interfaces $\delta\gamma$ após a transformação $\delta \rightarrow \gamma$.

A liga 3 apresentou matriz ferrítica e vasta rede de carbonetos primários junto às numerosas ilhas de austenita, formados durante a solidificação. A figura 5.4 mostra em detalhe a morfologia dos carbonetos da liga 3, sugerindo sua formação segundo um eutético $\gamma + M_{23}C_6$.

5.2 Estado Solubilizado

Após tratamento térmico de solubilização a 1050°C e 1250°C, as ligas apresentaram modificações microestruturais, como é possível perceber nas micrografias das figuras 5.5 a 5.12.

A liga 1 solubilizada a 1050°C apresentou ao microscópio menor fração de ferrita em relação ao estado bruto de fundição. Quando solubilizada a 1250°C, a liga 1 apresentou-se totalmente ferrítica.

A liga 2 solubilizada a 1050°C apresentou considerável redução na fração de carbonetos em comparação com o estado bruto de fundição. Quase que a totalidade dos carbonetos desta liga foram dissolvidos durante a solubilização, restando apenas um filme não contínuo nas interfaces $\delta\gamma$, como é possível observar na figura 5.7. A liga 2 solubilizada a 1250°C apresentou redução na fração de austenita e os carbonetos foram totalmente dissolvidos, conforme mostrado na figura 5.10.

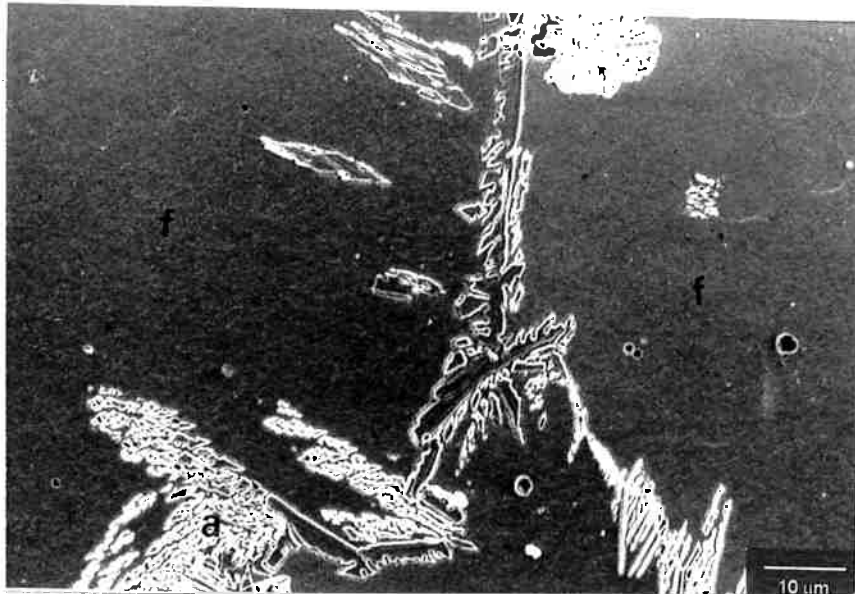


Fig. 5.1: Liga 1. Microestrutura no estado bruta de fundição.
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

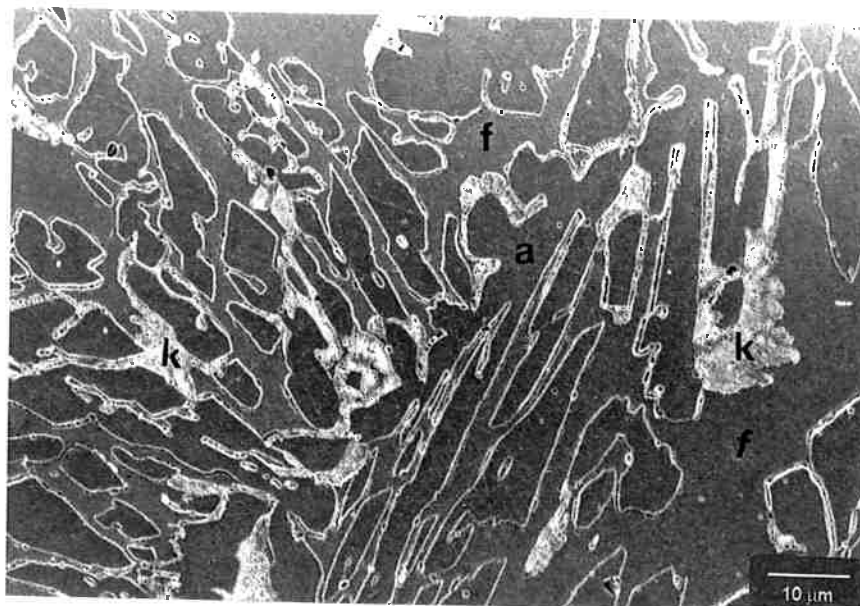


Fig. 5.2: Liga 2. Microestrutura no estado bruta de fundição.
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

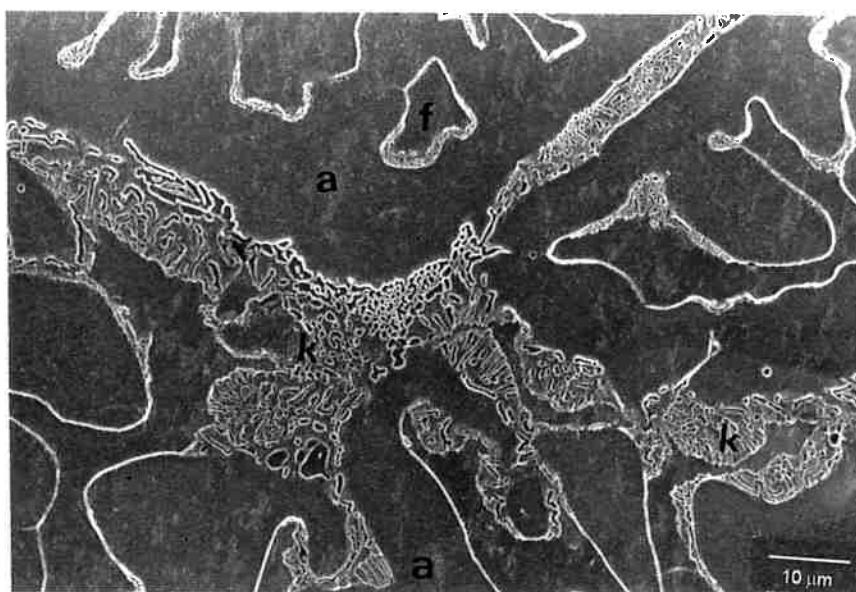


Fig. 5.3: Liga 3. Microestrutura no estado bruta de fundição.
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

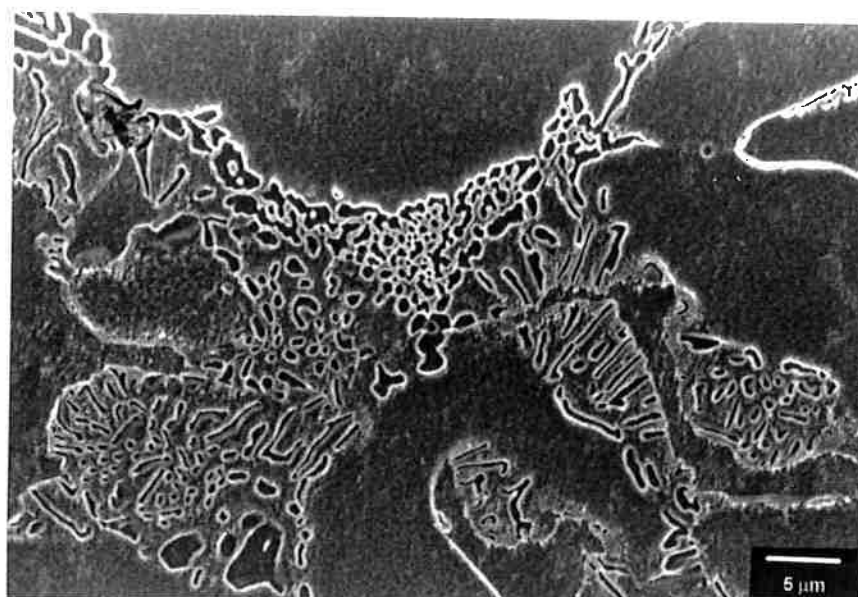


Fig. 5.4: Liga 3. Microestrutura no estado bruta de fundição. Detalhe
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

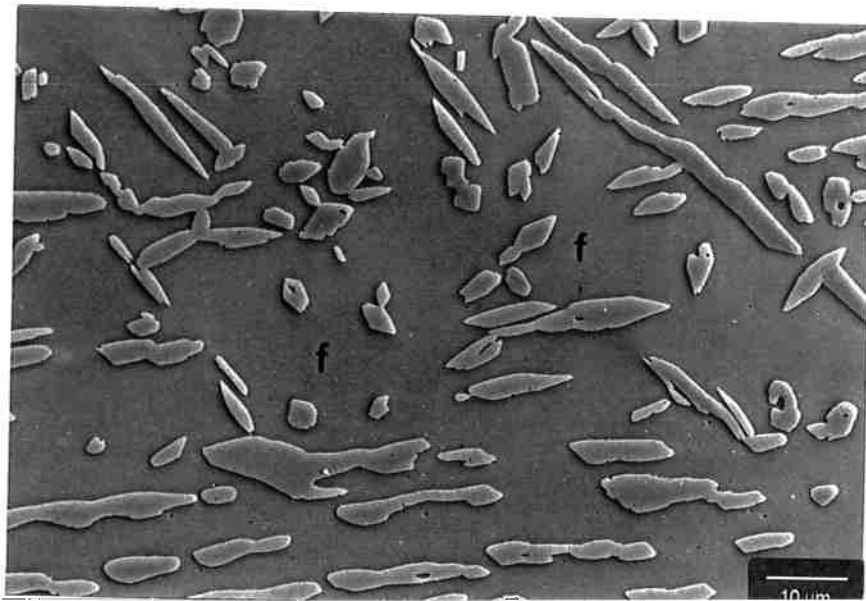


Fig. 5.5: Liga 1. Microestrutura após solubilização a 1050°C.
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

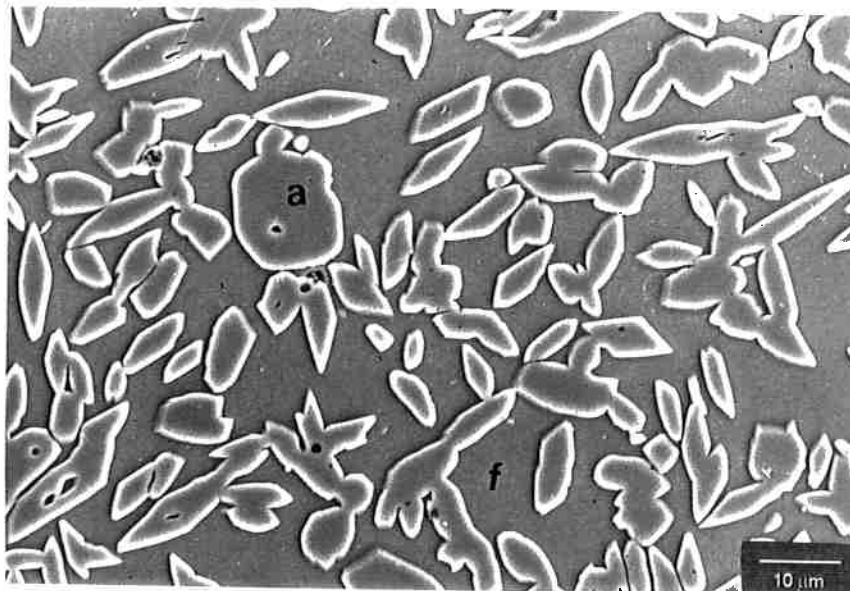


Fig. 5.6: Liga 2. Microestrutura após solubilização a 1050°C.
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

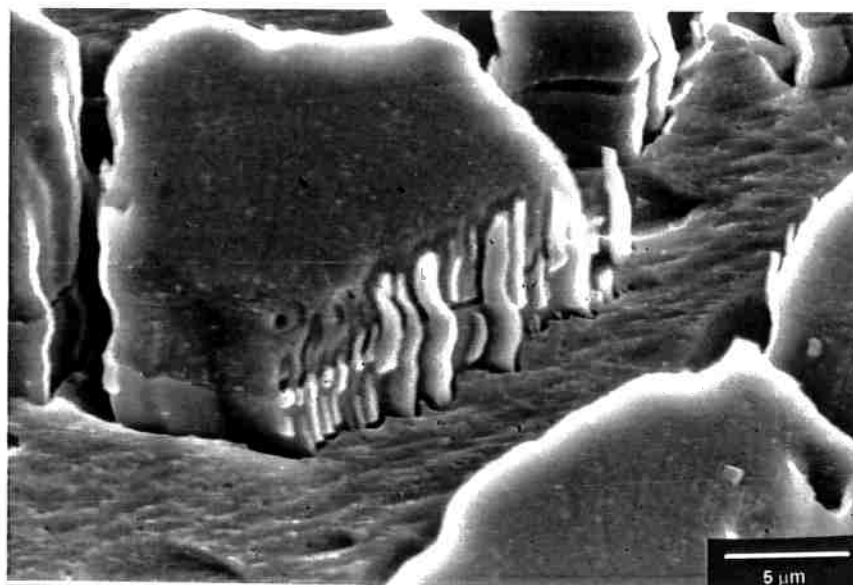


Fig. 5.7: Liga 2. Microestrutura após solubilização a 1050°C.
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

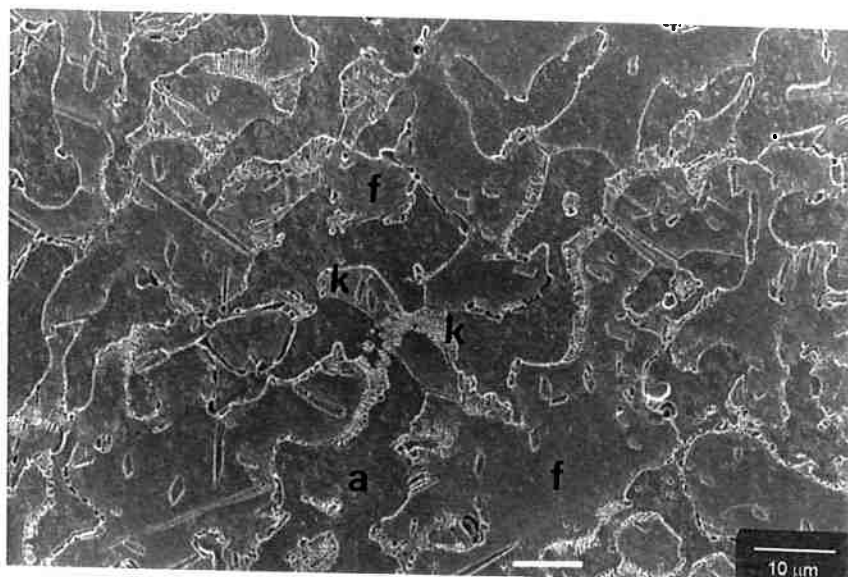


Fig. 5.8: Liga 3. Microestrutura após solubilização a 1050°C.
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

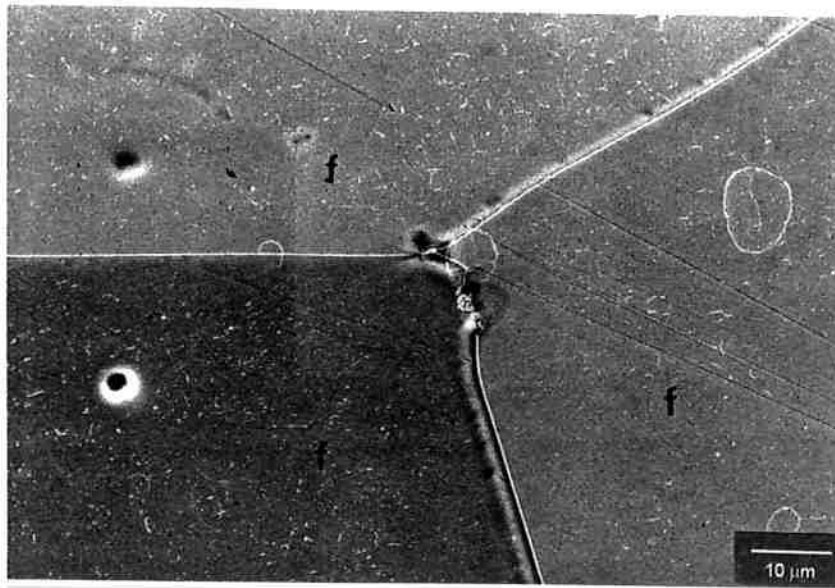


Fig. 5.9: Liga 1. Microestrutura após solubilização a 1250°C.
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

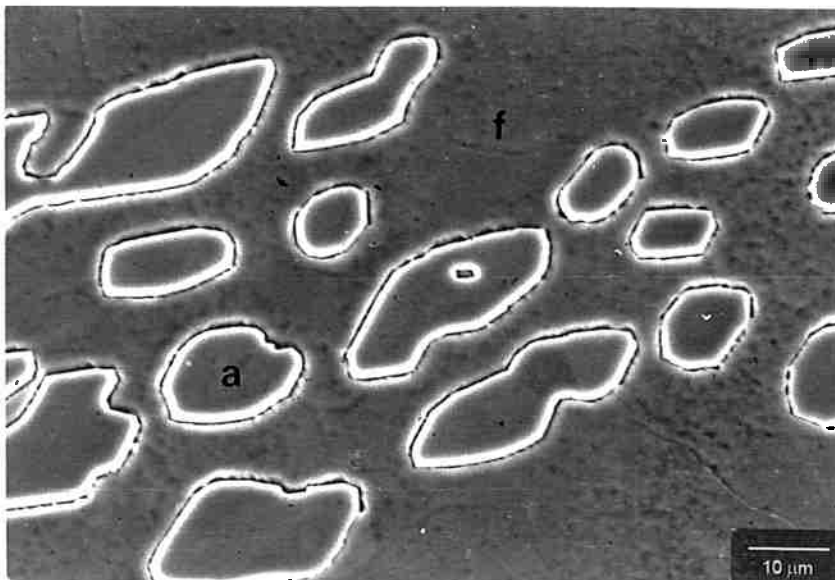


Fig. 5.10: Liga 2. Microestrutura após solubilização a 1250°C.
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

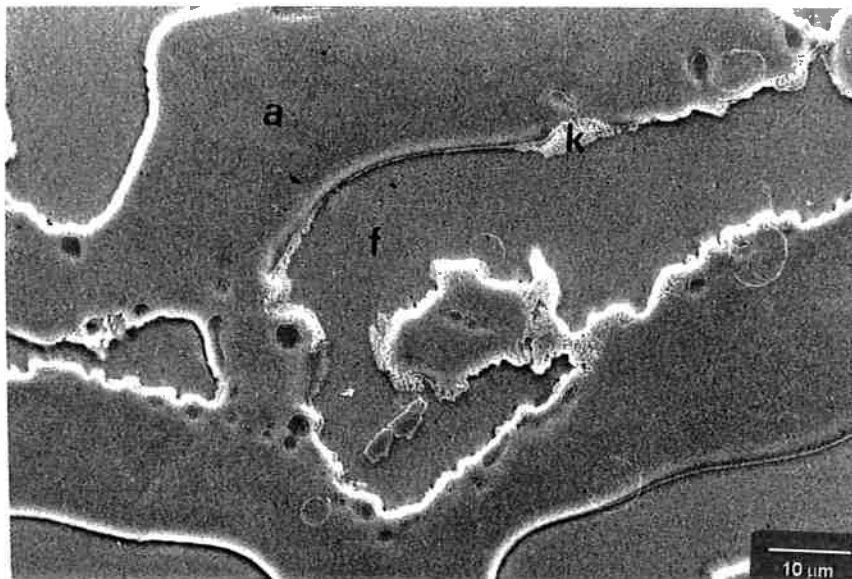


Fig. 5.11: Liga 3. Microestrutura após solubilização a 1250°C.
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

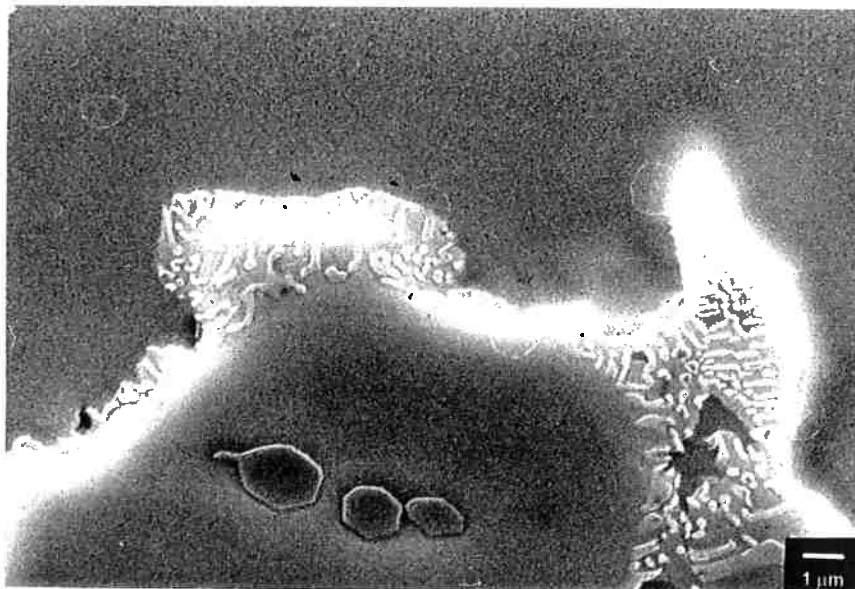


Fig. 5.12: Liga 3. Microestrutura após solubilização a 1250°C. Detalhe.
f - ferrita; a - austenita; k - carbonetos. MEV. Ataque: V2A - Beize a quente.

A liga 3 solubilizada a 1050°C apresentou certa redução na fração de austenita conforme a figura 5.8. Após solubilização a 1250°C houve acentuada redução na fração de carbonetos e aumento da fração de austenita conforme mostra a figura 5.11. Foi possível constatar a morfologia eutética da rede de carbonetos e a presença de austenita secundária, formada no estado sólido pela transformação $\delta \rightarrow \gamma$, sobre ilhas de ferrita, como mostra o detalhe da figura 5.12.

5.3 Análise das Fases

A tabela 5.1 mostra a fração de ferrita para cada liga, obtidas com o auxílio do ferritoscópio. A tabela 5.2 mostra as porcentagem de cromo na ferrita, para cada liga, obtidas por análise química por dispersão de energia.

Tabela 5.1: Fração de ferrita

LIGA	bruta de fundição	1050°C	1250°C
1	90,9	78,7	96,8
2	70,2	72,0	74,8
3	27,3	41,8	27,4

Tabela 5.2: Porcentagem de cromo na ferrita

LIGA	bruta de fundição	1050°C	1250°C
1	25,65	29,22	27,61
2	26,65	26,31	26,02
3	28,44	27,32	28,20

5.4 Ensaio de Dureza

A tabela 5.3 mostra os valores de microdureza Vickers HV 0,025.

Tabela 5.3: Valores de HV 0,025

	BF		1050°C		1250°C	
	δ	γ	δ	γ	δ	γ
1	259	275	210	220	258	-
2	245	249	207	226	258	280
3	241	275	212	219	226	259

5.5 Difração de Raios X

As figuras 5.13 e 5.14 mostram a variação dos parâmetros de rede da austenita e da ferrita com o teor de carbono para as ligas solubilizadas.

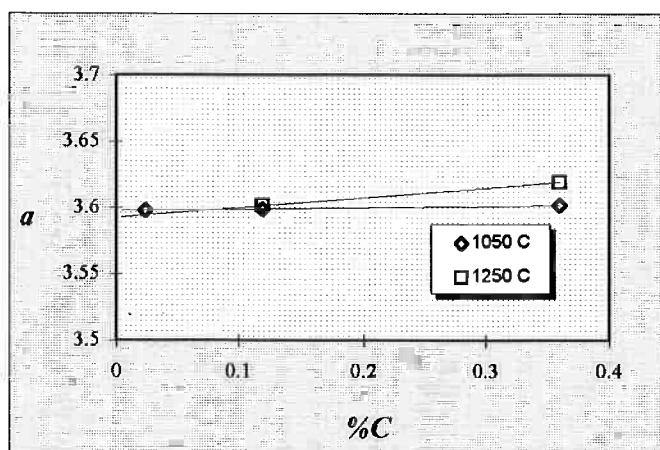


Fig. 5.13: Variação do parâmetro de rede da austenita com o teor de carbono da liga e diferentes temperaturas de solubilização.

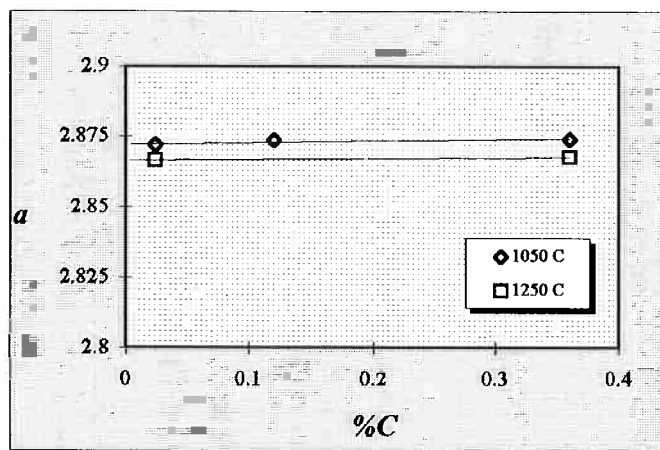


Fig. 5.14: Variação do parâmetro de rede da ferrita com o teor de carbono da liga e diferentes temperaturas de solubilização.

5.6 Ensaio de Corrosão

Os resultados dos ensaios de corrosão realizados segundo a norma ASTM A 262 prática A são mostrados nas figuras 5.15 a 5.24.

As figura 5.15 a 5.18 mostram as microestruturas das amostras no estado bruto de fundição, após o ensaio. A liga 1, na figura 5.15, revelou que as interfaces entre a matriz ferrítica e a austenita de Widmannstätten são fortemente atacadas durante o ensaio. Em algumas regiões, é possível perceber quase a total dissolução da austenita. Nota-se a presença de numerosos pites no interior dos grãos ferríticos.

A liga 2 também apresentou o ataque das interfaces, sendo porém muito mais acentuado nas regiões adjacentes aos carbonetos, como é possível perceber na figura 5.16. Já a liga 3 apresentou forte corrosão em todas as regiões junto aos carbonetos, inclusive mais excessivamente do que na liga 2, e das interfaces entre as fases, como mostrado na figura 5.17. Na figura 5.18 é possível observar, com maior aumento, que apenas a austenita adjacente às lamelas de carbonetos é atacada. Os carbonetos permanecem intactos.

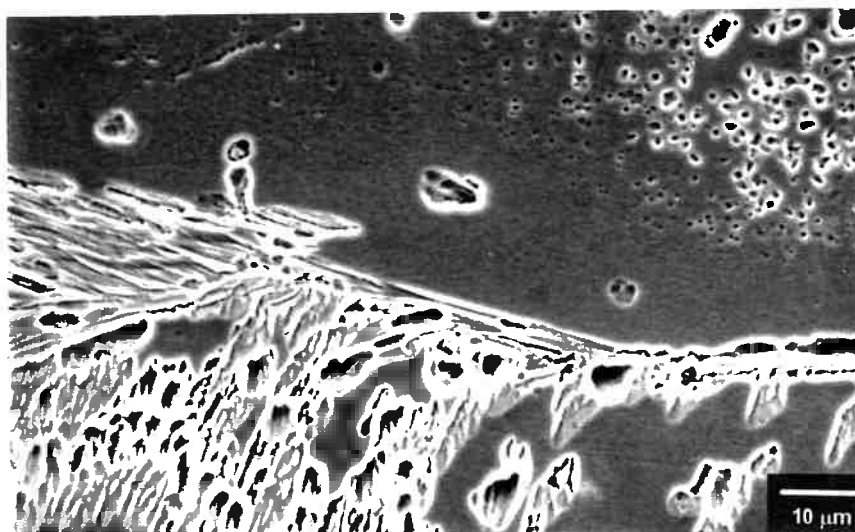


Fig. 5.15: Liga 1. Microestrutura no estado bruta de fundição após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.

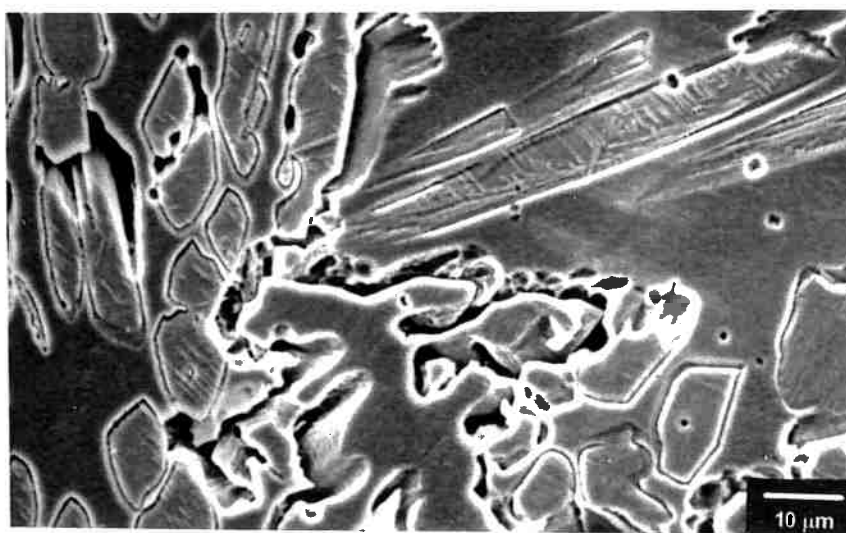


Fig. 5.16: Liga 2. Microestrutura no estado bruta de fundição após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.

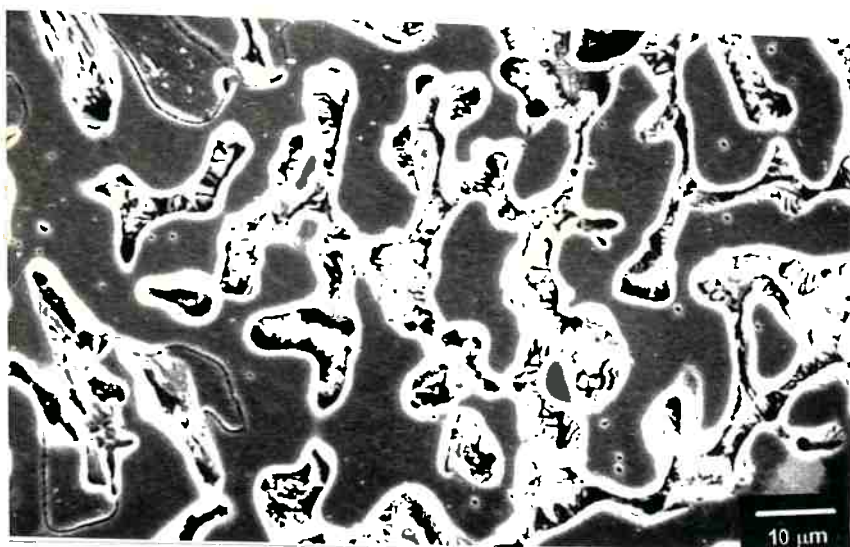


Fig. 5.17: Liga 3. Microestrutura no estado bruta de fundição após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.

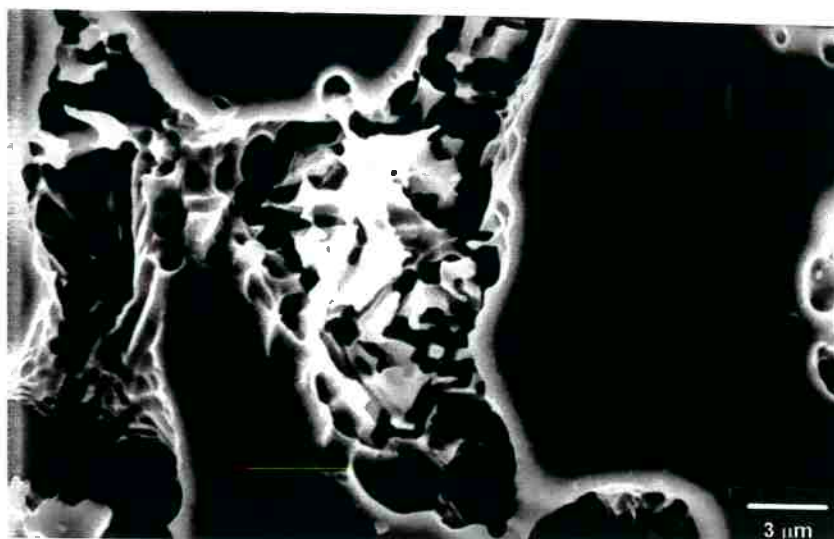


Fig. 5.18: Liga 3. Microestrutura no estado bruta de fundição após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.

As figuras 5.19 a 5.24 mostram as microestruturas das ligas 1, 2 e 3 solubilizadas a 1050°C e 1250°C.

A liga 1 solubilizada a 1050°C revelou dissolução parcial da austenita, como é possível perceber na figura 5.19. Porém esta liga, quando solubilizada a 1250°C, totalmente ferrítica, apresentou ataque nos contornos de grão e uma grande quantidade de pites de corrosão no interior dos grãos, como mostrado na figura 5.22.

A liga 2 solubilizada a 1050°C, mostrada na figura 5.20, apresentou corrosão apenas das regiões adjacentes aos carbonetos, não sendo observado ataque significativo das interfaces $\delta\gamma$. Esta liga, solubilizada a 1250°C, revelou ataque das interfaces e pequena quantidade de pites na matriz ferrítica, conforme ilustra a figura 5.23.

A liga 3 solubilizada a 1050°C, na figura 5.21, apresentou ataque somente das regiões junto aos carbonetos. As interfaces não foram significativamente atacadas. Esta liga, solubilizada a 1250°C, apresentou ataque das interfaces e das regiões próximas aos carbonetos.

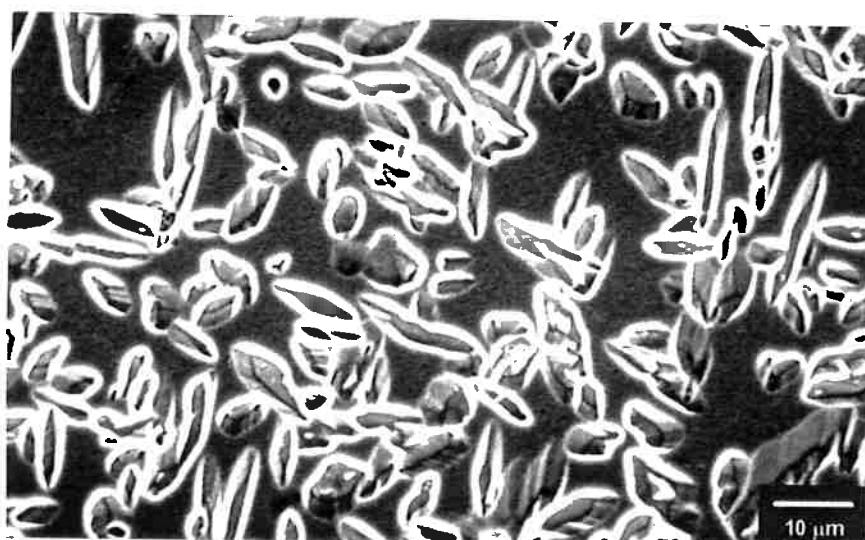


Fig. 5.19: Liga 1. Microestrutura no estado solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.

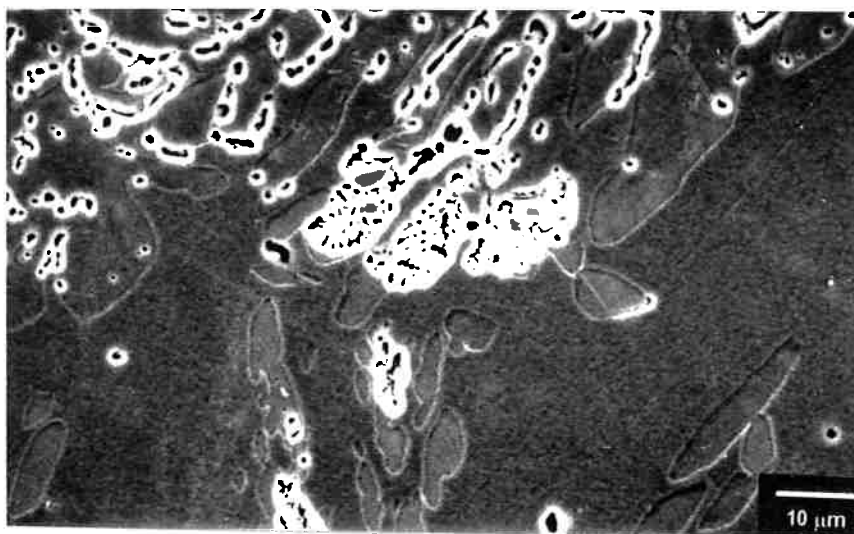


Fig. 5.20: Liga 2. Microestrutura no estado solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.

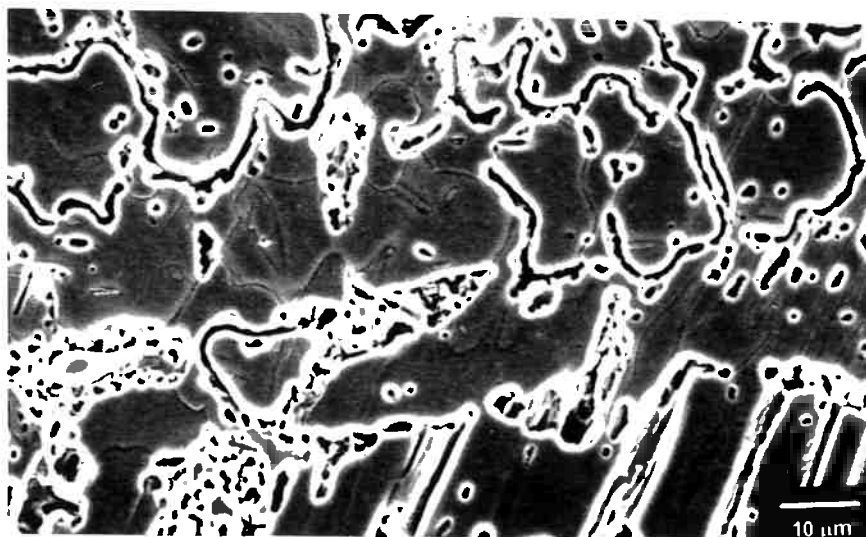


Fig. 5.21: Liga 3. Microestrutura no estado solubilizado a 1050°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.

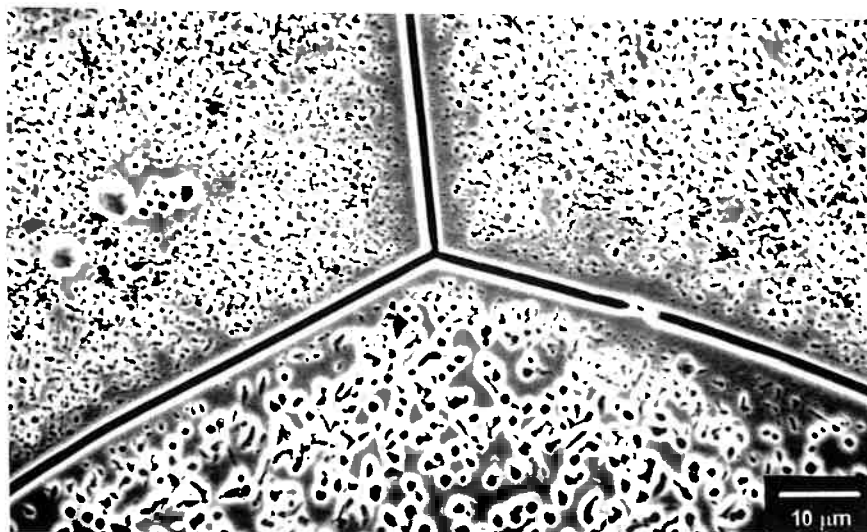


Fig. 5.22: Liga 1. Microestrutura no estado solubilizado a 1250°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.

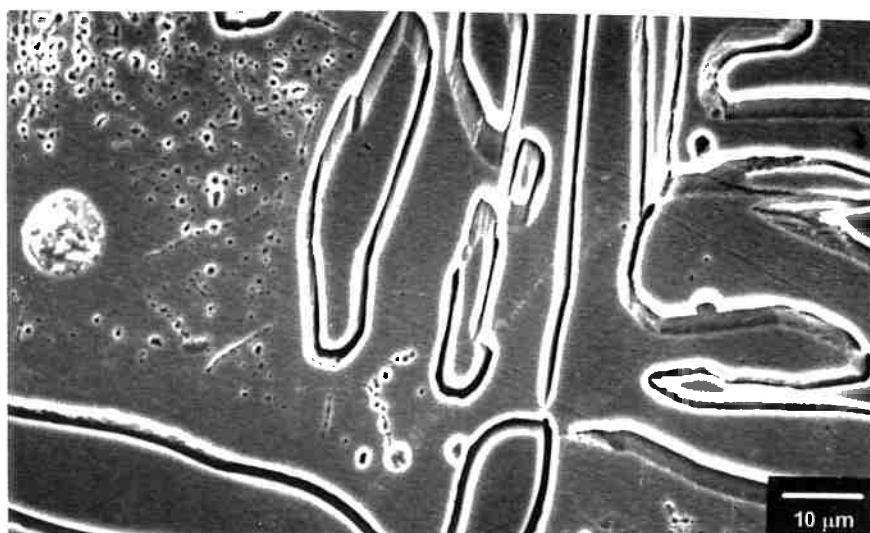


Fig. 5.23: Liga 2. Microestrutura no estado solubilizado a 1250°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.

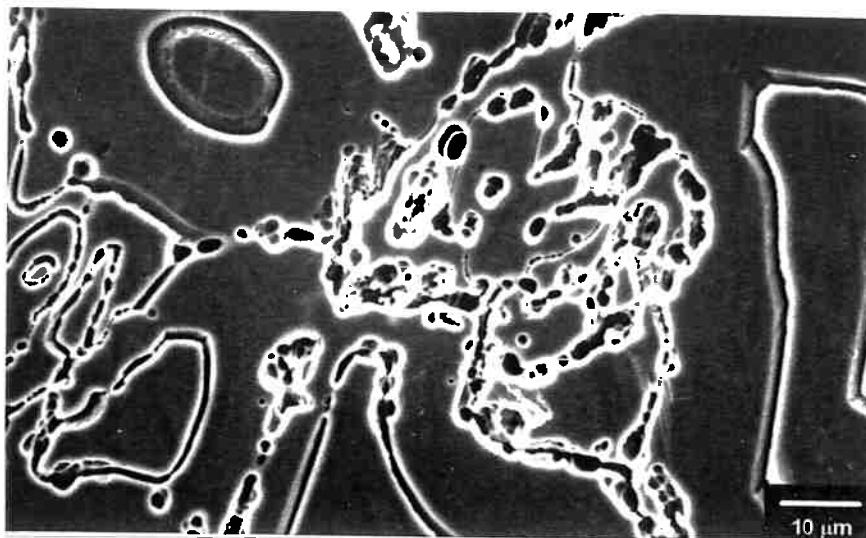


Fig. 5.24: Liga 3. Microestrutura no estado solubilizado a 1250°C após ensaio de corrosão ASTM A 262 prática A. MEV.

6 DISCUSSÃO

Utilizando os valores de equivalente em Cr e Ni é possível fazer a seguinte previsão, através do diagrama da figura 2.3: a solidificação das ligas 1 e 2 ocorre de modo A, ferrítico, e a liga 3 solidifica segundo o modo B, ferrítico-austenítico, porém com formação de carbonetos. A partir dos resultados desta previsão e da análise das microestruturas brutas de fundição, sugerem-se os esquemas de solidificação mostrados na figura 6.1. O modo de solidificação da liga 3 foi denominado modo B'.

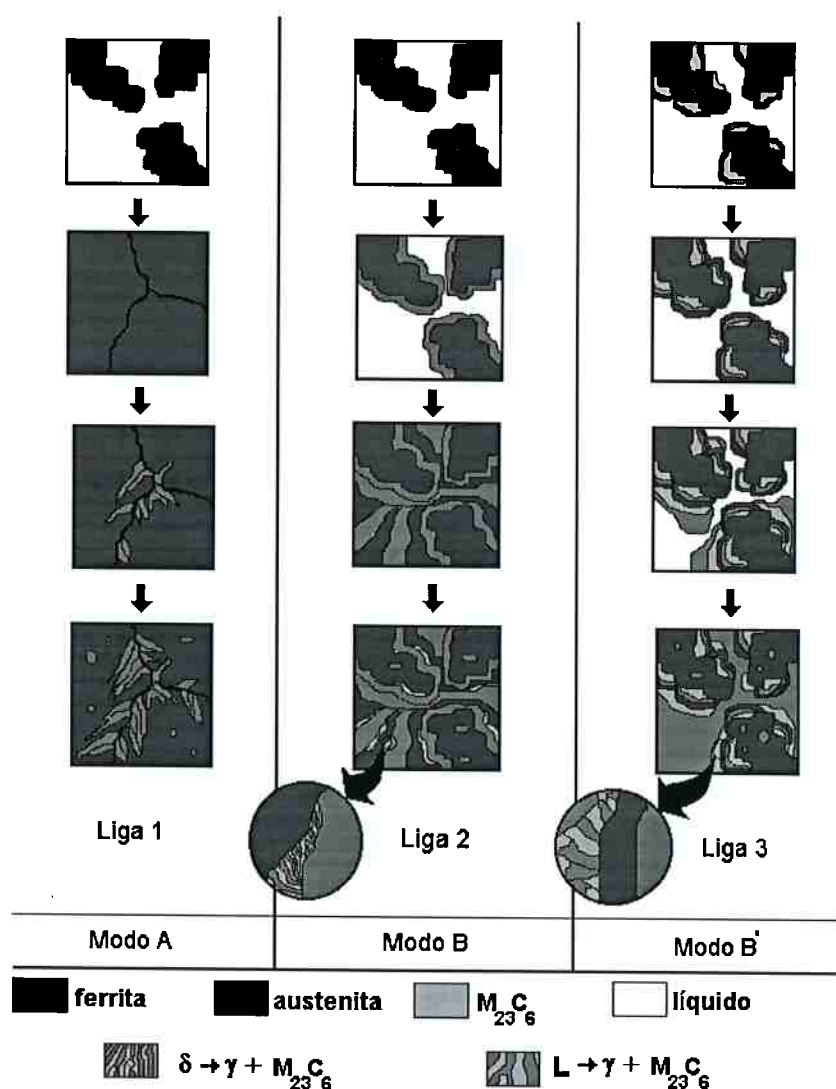


Fig. 6.1: Esquema de solidificação proposto para as ligas estudadas

Através de uma comparação de valores da tabela 5.1 é possível constatar que o aumento do teor de carbono da liga, além de promover a formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, leva à diminuição da fração de ferrita e conseqüente aumento da fração de austenita, tanto nas amostras brutas de fundição quanto nas solubilizadas.

Além disso, a fração de ferrita aumenta com a temperatura de solubilização como é possível constatar pela análise dos resultados das medidas magnéticas das amostras. Este resultado pode ser confirmado através do diagrama de equilíbrio, figura 2.4.

Por meio de análise química por EDX é possível constatar que o teor de cromo aumenta na ferrita conforme a fração desta fase diminui. Porém, para a liga com alto teor de carbono, ocorre dissolução dos carbonetos em altas temperaturas de solubilização, enriquecendo a matriz em carbono dissolvido, diminuindo-se assim a fração de ferrita com a estabilização da austenita.

A explicação para o fato de que a austenita apresentou maiores valores de dureza é a maior solubilidade do carbono na austenita do que na ferrita. O carbono causa distorções no reticulado da austenita, endurecendo-a.

Outra conseqüência das distorções introduzidas pelo carbono é a alteração do parâmetro de rede das fases devido à expansão do reticulado.

A análise das amostras por difração de raios X revelou a variação do parâmetro de rede das fases ferrita e austenita com o teor de carbono da liga de modo linear e diretamente proporcional. Este efeito é bem maior na austenita, como é possível observar nas figuras 5.13 e 5.14.

As expressões $a = f(\%C)$, dadas na tabela 6.1, mostram que a variação de a para cada temperatura de solubilização se dá na segunda casa após a vírgula, para a austenita. As variações de parâmetro de rede da ferrita com o teor de carbono são previsivelmente muito menores. O valor de a é dado em Ângstron (Å).

Tabela 6.1: Variação do parâmetro de rede a em função do teor de carbono

Temperatura	Fase	$a = f(\%C)$
1050°C	Austenita	$a = 3,5978 + 0,0108x(\%C)$
	Ferrita	$a = 2,8723 + 0,0057x(\%C)$
1250°C	Austenita	$a = 3,5932 + 0,0729x(\%C)$
	Ferrita	$a = 2,8665 + 0,0033x(\%C)$

Os resultados do ensaio de corrosão mostram que o comportamento das ligas estudadas quanto à corrosão está diretamente ligado ao teor dos elementos nas fases presentes.

O fato da liga 1, no estado bruto de fundição, apresentar pites de corrosão no interior dos grãos ferríticos pode ser explicado devido ao menor teor de cromo nesta fase. A liga 3 bruta de fundição apresenta pites na matriz ferrítica em quantidades insignificantes, e demonstrou maior teor de cromo na fase em questão. As ligas 1e 2 solubilizadas a 1250°C também possuem menor teor de cromo, e também apresentam pites de corrosão.

Assim, como mencionado anteriormente, a quantidade de pites na ferrita está relacionada ao baixo teor de cromo nesta fase. O aumento da temperatura de solubilização induz ao aumento da fração de ferrita e à conseqüente diminuição do cromo nesta fase, favorecendo o aparecimento de pites. As ligas com maior teor de carbono, cuja fração de ferrita é diminuída pela estabilização de austenita, não apresentaram quantidades significantes de pites de corrosão.

Na liga 3, os carbonetos $M_{23}C_6$ formadores das fases eutética e eutetoide não são atacados neste ensaio, devido ao alto teor de cromo que apresentam. Porém, a austenita adjacente aos carbonetos apresenta ataque extremo após o ensaio. Este fato pode ser explicado pelo empobrecimento em cromo, consumido na precipitação dos carbonetos, durante o crescimento cooperativo.

A corrosão intergranular observada nas interfaces entre as fases, principalmente nas ligas 1 e 2, tanto no estado bruto de fundição quanto no estado solubilizado, pode ser explicada a partir da diferença de composição entre δ e γ , e também através dos defeitos de reticulado destas interfaces. O consumo parcial da austenita para as ligas 1 e 2 pode ser explicado pela formação de um par galvânico entre as fases, gerando uma diferença de potencial.

De modo geral, as ligas com maior fração de carbonetos podem apresentar resistência à corrosão reduzida, não sendo recomendadas para aplicação em meios agressivos. Nestes casos, seria recomendada a liga 2, porém com certa redução na resistência ao desgaste. Além disso, para melhor resistência à corrosão por pites, as ligas solubilizadas a 1050°C se mostraram mais satisfatórias.

7 CONCLUSÕES

Adições de carbono alteram o modo de solidificação, a microestrutura e os parâmetros de rede das ligas estudadas.

Adições de carbono modificam o modo de solidificação das ligas estudadas, passando do modo ferrítico para o modo ferrítico-austenítico. Para a liga com alto teor de carbono foi sugerido um modo de solidificação ferrítico-austenítico alternativo, denominado modo B', onde ocorre a nucleação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ juntamente com a ferrita primária.

A microestrutura das ligas é alterada conforme a adição de carbono. Para as ligas com médio carbono ocorre a formação de carbonetos secundários do tipo $M_{23}C_6$ nas interfaces, segundo um eutetóide. Já para as ligas com alto carbono ocorre a formação de carbonetos primários durante a solidificação, sob a forma de um eutético. Para estas últimas, ocorre a diminuição da fração de ferrita conforme o aumento da temperatura de solubilização em razão da estabilização da austenita causada por este elemento.

O parâmetro de rede da austenita para as ligas estudadas varia linearmente com o teor de carbono, em razão das distorções de reticulado introduzidas pelo carbono. Não foi observada influência da temperatura de solubilização nos parâmetros de rede das ligas.

Ligas com maior teor de carbono têm sua resistência à corrosão diminuída, em razão do empobrecimento em cromo da austenita adjacente aos carbonetos, durante o crescimento cooperativo. Além disso, o aumento da temperatura de solubilização induz ao aumento da fração de ferrita e à conseqüente diminuição do cromo nesta fase, favorecendo o aparecimento de pites. As ligas com maior teor de carbono não apresentaram quantidades significantes de pites de corrosão.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DUPOIRON, F. AUDOUARD, J.P. Duplex stainless steel: a high mechanical properties stainless steels family. **Scandinavian Journal of Metallurgy**, v. 25, n.3, p. 95-102, 1996.
2. REICK, W. , POHL, M. & PADILHA, A.F. O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. **Metalurgia & Materiais** v. 48, n.409, p. 551-63, set.1992.
3. WISCHNOWSKI, F. **Einfluß mikrostruktureller Gefügeveränderungen auf die Korrosionsresistenz von nichtrostenden ferritisch-austenitischen Duplex-Stähle**. Bochum, Ruhr-Universität Bochum, 1995. Tese (doutoramento). Ruhr-Universität Bochum, 1995.
4. DEMMLER, A. Stainless Steel. **Automotive Engineering**, v.10, n.12, p. 91, 1996.
5. BRANDI, S. D. **Estudo da soldabilidade de um aço inoxidável duplex DIN W. nr. 1.4462 (UNS S31803)**. São Paulo: Escola Politécnica, 1992. Tese (doutoramento). Escola Politécnica da USP, 1992.
6. POHL, M. Einsatzprofil und Versagensmechanischen nichtrostender ferritisch-austenitischer Duplex-Stähle. **VDI-Berichte**, n. 1150, p. 27 - 50, 1994.
7. ALLAN, G . Solidification of austenitic stainless steel. **Ironmaking and Steelmaking**, v. 6, n. 22, p.465-77, 1995.
8. ECKSTEIN, H-J. **Korrosionsbeständige Stähle**. Leipzig, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, p. 52 - 68, 1990.
9. POHL, M. , IBACH, A. & WISCHNOWSKI, F. Gefüge nichtrostender ferritisch-austenitischer Gußstähle mit unterschiedlichen Carbidgehalten. **Sonderbände der praktischen Metallographie**, v. 25, p. 475-88, 1994.
10. MAEHARA, Y. , OHMORI, Y., MURAYAMA, J., FUJINO, N. & KUNITAKE, T. Effects of alloying elements in δ - γ duplex phase stainless steel. **Metals Science**, v.17, p.541-47, 1983.
11. GAZIRE, R. C. **Efeito da velocidade de resfriamento na microestrutura de solidificação de aço inoxidável austenítico tipo AISI 316L com adições de boro**. São Paulo. Escola Politécnica, 1993. Tese (mestrado), Escola Politécnica da USP, 1993.

-
12. ATAMERT, S.; KING, J. E. Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal. **Acta metallurgica et materialia**, v. 39, n. 3, p. 273-85, 1991
 13. SOUTHWICK, P.; HONEYCOMBE, R. Decomposition of ferrite to austenite in 26%Cr-5%Ni stainless steel. **Metal Science**, v. 14, n. 7, p. 253-61, 1980
 14. PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: Microestrutura e propriedades**: São Paulo, Hemus, 1994, p. 27-77
 15. SCHWAAB, P. Das Ausscheidungsverhalten des ferritische-austenitischen Stahles X CrNiMoN 22 5 (AF 22). **Sonderbände der praktischen Metallographie**, v.14, p. 435-44, 1983.
 16. BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase σ em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. IN: Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, II, São Paulo, 1990. **INOX 90**, São Paulo, ABM, 1989, p. 135-43
 17. NILSSON, J.-O.; LIU, P. Aging at 400-600°C of submerged arc welds of 22Cr-3Mo-8Ni duplex stainless steel and its effect on toughness and microstructure. **Materials Science and Technology**, v. 7, n. 9, p. 853-62, 1991.
 18. THORVALDSSON, T.; ERIKSSON, H.; KUTKA, J.; SALWÉN, A. Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel. IN: **Stainless Steel 94**, Suécia, 1984. Suécia, 1984, p. 101-105
 19. REICK, W., POHL, M. & PADILHA, A. F. Three types of embrittlement in ferritic-austenitic duplex stainless steel. **Metallurgia Internacional**, v. 3, n. 8, p. 46-50, 1990.
 20. BUNGARDT, K.; KUNZE, E.; HORN, E. Einfluß verschiedener Legierungselemente auf die Größe des γ -Raumes im System Fe-Cr-C. **Archiv für das Eisenhüttenwesen**, v. 39, n. 11, p. 863-67, 1968.
 21. SOUTHWICK, P.; HONEYCOMBE, R. Precipitation of $M_{23}C_6$ at austenite/ferrite interfaces in duplex stainless steel. **Metals Science**, v.16, p. 475-81, 1982
 22. TEDMON, C. S.; VERMILYEA, D. Some observations on carbide precipitation and grain boundary migration in a duplex stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v. 1, p. 2043-46, Jul., 1970.
-

-
23. HOFFMEISTER, H.; MUNDT, R. Untersuchungen zum Einfluß des Kohlenstoffs und des Stickstoffs auf die δ - γ Umwandlung ferritisch-austenitischer Chrom-Nickel-Stähle. **Archiv für das Eisenhüttenwesen**, v. 52, n. 4, p. 159-64, 1981.
 24. DEVINE, T. Influence of carbon content and ferrite morphologie on sensitization of duplex stainless steels. **Metallurgical Transactions**, v. 11, n. 5, p. 791-800, 1980.
 25. REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. influência do abrasivo nos resultados de desgaste obtidos pelo ensaio de pino em aços inoxidáveis com microestrutura duplex. IN: Seminário sobre Materiais Resistentes ao Desgaste, I, São Paulo, 1989. São Paulo, ABM, 1989, p. 145-63
 26. DYSON, D.; HOLMES, B. Effect of alloying additions on the lattice parameter of austenite. **JISI**, p. 469-74, Oct., 1970
 27. NORMA ASTM N. A 262 - 86 Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels. **Annual Book of ASTM Standards**. v. 03.02, p. 42-59, 1986.
-