

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

JOÃO RICARDO ORTEGA ALVES

**ESTUDO DE UMA ROTA DE PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO
DE AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX**

São Bernardo do Campo

2012

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

JOÃO RICARDO ORTEGA ALVES

**ESTUDO DE UMA ROTA DE PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO
DE AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado
ao Centro Universitário da FEI, orientado pelo
Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco.

São Bernardo do Campo

2012

JOÃO RICARDO ORTEGA ALVES

ESTUDO DE UMA ROTA DE PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DE
AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX

Trabalho de conclusão de curso – Centro Universitário da FEI

Comissão julgadora

Rodrigo Magnabosco

Daniella Caluscio dos Santos

Rodrigo César Nascimento Liberto

São Bernardo do Campo

2012

A Deus, a minha família e meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Andréa e Fábio, minha irmã Andressa e minha namorada Ludmila pelo apoio incondicional.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco pelos valiosos conselhos, apoio, exemplo, amizade e por acreditar no meu trabalho.

À Prof. M.Sc Daniella Caluscio dos Santos pela amizade e pelos conselhos ao longo de todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. Rodrigo César Nascimento Liberto, da Villares Metals, pela execução da análise química no material produzido neste trabalho.

Ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMat-M), especialmente aos Srs. Geleci Ribeiro da Silva, Gustavo Estrela, Antônio M. Mirom, Fabrizio Piedade e Ricardo Alexandre pelo auxílio na parte experimental.

À todos os meus amigos pelo apoio emocional e compreensão.

E a todos que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

“Talento é 1% inspiração e 99% transpiração”.

Thomas Edison

RESUMO

A crescente expectativa em relação ao pré-sal e aos novos horizontes que o Brasil poderá alcançar com a produção de petróleo e gás natural incentivam a busca por uma constante otimização dos materiais utilizados, em tecnologias que contribuam para este desenvolvimento, como é o caso de equipamentos presentes em plataformas “offshore”. Com teores de ferrita e austenita semelhantes em sua microestrutura, os aços dúplex tornam-se excelentes materiais neste segmento devido sua alta resistência à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão, ótimas resistência mecânica e tenacidade, e boa soldabilidade, ou seja, as características que unificam as melhores qualidades dos aços ferríticos e austeníticos. No entanto, mesmo apresentando excelente comportamento em trabalho, a obtenção de peças obtidas por fundição pode ser bastante complicada, pois a metalurgia física desse sistema é muito complexa. O sucesso dependerá do controle eficaz da etapa de resfriamento na solidificação para evitar a formação de fase sigma, visto que esse intermetálico reduz acentuadamente a tenacidade destes aços. Logo, este trabalho teve como objetivo estudar uma rota de processamento para obtenção aços dúplex utilizando sucatas de aços dúplex. Foi projetado um sistema lingote-massalote com as devidas proporções para o vazamento do aço líquido a partir de um forno de indução de 25 kg de capacidade de aço líquido. A rota de processo imposta durante a etapa de fusão utilizou a injeção de argônio para minimizar a oxidação do metal líquido, procedimento considerado satisfatório já que a composição química real da liga obtida apresentou valores muito próximos daquele esperado a partir do balanço de massa das cargas utilizadas. Concluiu-se ser possível obter um aço inoxidável dúplex utilizando os recursos disponíveis no Centro Universitário da FEI pelo processo de fundição em molde de areia evitando a precipitação de fase sigma, obtendo-se a fração de ferrita e austenita esperadas, e previamente simuladas com auxílio do software ThermoCalc[®]. O material produzido foi caracterizado por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios X, além de quantificação de ferrita por ferritoscópio.

Palavras-chave: aço dúplex, fase sigma, metalurgia física.

ABSTRACT

The growing expectation for the pre-salt and the new horizons that Brazil could achieve with the production of oil and gas encourage the search for a constant optimization of the materials used in technologies, and a contribution to this development is the case of "offshore" platforms equipment. With similar fractions of ferrite and austenite in their microstructure, duplex stainless steels become excellent materials in this segment due to their high resistance to intergranular corrosion and stress corrosion cracking, good mechanical strength and toughness and good weldability, features that unite the best qualities of ferritic and austenitic stainless steels. However, even with excellent behavior at work, production of pieces by casting may be quite complicated, because the physical metallurgy of this system is very complex. Success depends on the effective control of the solidification cooling step to prevent the formation of sigma phase, since this intermetallic markedly reduces toughness of steels. Thus, this work aims to study a processing route for obtaining duplex steel using duplex steel scrap. It was designed an ingot with the proper proportions for casting from an induction furnace with 25 kg capacity of liquid steel. The process route imposed during the step of melting used the injection of argon to minimize oxidation of the molten metal, a satisfactory procedure because the actual chemical composition of the alloy obtained was very close to those expected from the mass balance of raw materials. It was possible to obtain a duplex stainless steel using the resources available at the FEI University through the process of casting sand mold avoiding the precipitation of sigma phase (σ), obtaining the fraction of ferrite and austenite expected, and previously simulated with Thermo-Calc software. The material produced was characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and X ray diffractometry, and quantification of ferrite by ferritoscope.

Keywords: duplex steel, sigma phase, physical metallurgy.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1220°C. Fonte: Autor, Adaptado de ASM Handbook, 1992.	20
Figura 2: Representação esquemática dos grupos de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler.....	21
Figura 3: Diagrama de Schneider	22
Figura 4: Diagrama conhecido como WRC-1992 que relaciona o número de ferrita (FN) com os valores de Creq e Nieq. Define-se FN = 100 equivalente a aproximadamente 65% em volume de ferrita (Shankar et al, 2003).	23
Figura 5: Divisão da produção dos aços inoxidáveis	24
Figura 7: Variação dos preços de commodities níquel.....	26
Figura 8: Evolução da produção brasileira de aço inoxidável.....	26
Figura 9: Evolução do consumo per capita brasileiro de aço inoxidável.	27
Figura 10: Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C.....	31
Figura 11: Amostras no estado bruto de fusão comparando o efeito do nitrogênio sobre as microestruturas. Ataque eletrolítico oxálico 10% volume.	33
Figura 12: Microestruturas dos aços dúplex CD4MCuN após o tratamento de solubilização. Ataque eletrolítico oxálico 10% volume. Fonte: Ritoni, Martins e Mei (2010).....	34
Figura 13: Estimativas do equilíbrio microestrutural fornecida pelo Thermo-Calc® para o aço UNS S32760 sem o processo de solubilização, a) escala linear b) escala logarítmica.	37
Figura 14: Estimativas do equilíbrio microestrutural fornecida pelo Thermo-Calc® para o aço UNS S32760 sem o processo de solubilização, a) escala linear b) escala logarítmica.	37
Figura 15: PREN da ferrita e austenita calculado pela simulação do Thermo-Calc® para as condições do aço convencional e após solubilização.	38
Figura 16: PREN total calculado pela simulação do Thermo-Calc® para as condições do aço convencional e após solubilização.....	38
Figura 17: a) Modo A: o metal solidifica completamente em austenita; b) Modo AF: a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo a formação de ferrita entre os braços das dendritas; c) Modo FA: a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de ferrita e a austenita é formada posteriormente na interface ferrita líquido; d) Idem c): diferencia-se apenas pela maior fração volumétrica de ferrita; e) Modo F: a ferrita é a única fase a se formar durante a solidificação, a austenita é formada através de transformação em estado sólido (COLPAERT, 2008).	40

Figura 18: Teor de ferrita em função do Cr_{eq} e Ni_{eq} . (BIRKS e ROBERTS, 1982).....	42
Figura 19: Gráfico para estimar o teor de ferrita através da fórmula de Schoefer segundo norma ASTM 800/800M (ASTM 800/A800M - 10).....	43
Figura 20: Comparação do fato R-quadrado entre as fórmulas para cálculo de Cr_{eq} e Ni_{eq} segundo Schoefer e Schneider.....	44
Figura 21: Diagrama de Schaeffler adaptado por Schneider (Li Ping, et.al, 2009).....	46
Figura 22: Relação entre teor de nitrogênio em função da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} e fração volumétrica de ferrita.....	46
Figura 23: Variação do modo de solidificação de acordo com a variação do teor de cobre. ...	47
Figura 24: Comparação do modo de solidificação entre aços dúplex com teores distintos de carbono.	49
Figura 25: Conjunto do sistema para fundição utilizado por Carlson e Beckermann.	50
Figura 26: Curva de resfriamento para o aço dúplex CD3MN.....	50
Figura 27: Comparação das curvas de temperaturas e taxas de resfriamento simuladas e medidas empiricamente utilizando primeiramente o banco de dados padrão (a) e posteriormente após modificações do banco de dados (b).	51
Figura 28: Efeito da taxa de crescimento associada à relação Cr_{eq}/Ni_{eq} no modo de solidificação de aços inoxidáveis austeníticos. A região hachurada corresponde a uma região em que ocorreu formação simultânea de ferrita e austenita. (Adaptado do autor SUUTALA, 1983).....	52
Figura 29: Estruturas brutas de fusão do aço inoxidável dúplex 25%Cr-7%Ni-1,5%Mo-3%W-xN com diferentes teores de nitrogênio; (a) 0,14%N, (b) 0,25%N, (c) 0,37%N. (PARK e LEE, 2001).....	53
Figura 30: a) curva TTT do aço dúplex; b) microestrutura do aço SAF 2205 com precipitação de fase sigma.	54
Figura 31: Proporções entre as fases presentes relacionando com a temperatura de tratamento térmico conduzido por 2 h.....	55
Figura 32: Proporções entre as fases presentes relacionando com a temperatura de tratamento térmico.....	56
Figura 33: ASTM A890 Gr 6A tratado a 900 °C. Aumento de 400 X (MARTINS, CASTELETTI e BONAVINA, 2003).....	57
Figura 34: ASTM A890 Gr 6A tratado a 980 °C. Aumento de 400 X (MARTINS, CASTELETTI e BONAVINA, 2003).....	57

Figura 35: ASTM A890 Gr 6A tratado a 1060 °C. Aumento de 400 X (MARTINS, CASTELETTI e BONAVIDA, 2003)	58
Figura 36: Diagrama TTP da fase sigma entre 700 °C e 900 °C (MAGNABOSCO, 2009)....	59
Figura 37: Diagrama TTP entre as fases sigma e chi (ESCRIBA et al, 2009).....	60
Figura 38: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 1°C.....	63
Figura 39: Possíveis fases e constituintes encontrados no intervalo de temperatura de 300°C a 1300°C.....	64
Figura 40: Temperatura de aproximadamente 1100°C em que se verificou a relação 50% δ / 50% γ	64
Figura 41: Comportamento do cromo (Cr) em função da temperatura nas fases ferrita e austenita.	65
Figura 42: Comportamento do molibdênio (Mo) em função da temperatura nas fases ferrita e austenita.	65
Figura 43: Comportamento do nitrogênio (N) em função da temperatura nas fases ferrita e austenita.	66
Figura 45: Forno de indução Grion com potência máxima de 35 kW e capacidade de 25 kg.	67
Figura 46: Dispositivos adaptados ao forno de indução.....	68
Figura 47: Etapa de fusão	69
Figura 48: Laminador para materiais metálicos – CDMatM.....	69
Figura 49: Forno Tubular	70
Figura 50: Forno JUNG tipo mufla	71
Figura 51: Politriz automática Struers Abramim.....	72
Figura 52: Ferritoscópio Helmut Fischer modelo MP-30	72
Figura 53: Microscópio óptico Leica modelo DMLM	73
Figura 54: Microscópio eletrônico de varredura modelo CAMSCAN CS3200 com sistema de análise por espectrometria de energia dispersiva (EDS).	73
Figura 57: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 5°C.....	76
Figura 58: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 15°C.....	76
Figura 59: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 20°C.....	77

Figura 60: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 25°C.....	77
Figura 61: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 50°C.....	78
Figura 62: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 100°C.....	78
Figura 63: (a) Lingote fundido e maciço até início do massalote. (b) Vazios devido a bolhas de gases provavelmente originados devido à ausência de uma desgaseificação do metal líquido.....	80
Figura 64: Amostra no estado bruto de fusão. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.....	83
Figura 65: Amostra no estado bruto de fusão laminada. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.	84
Figura 66: Amostra no estado bruto de fusão laminada e solubilizada a 1140 °C / 2h. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.	85
Figura 67: Amostra no estado solubilizado a 1140 °C / 2h. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.	86
Figura 68: Amostra no estado solubilizado a 1140 °C / 2h e laminada. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.....	87
Figura 69: Amostra no estado solubilizado a 1140 °C / 2h /laminada com posterior solubilização a 1140°C / 2h. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.....	88
Figura 70: Amostra no estado solubilizado a 1140 °C / 2h /laminada e posterior solubilização a 1140°C / 30 min. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.	89
Figura 71: Regiões em que foi realizado EDS para identificação e quantificação dos elementos químicos na amostra no estado bruto de fusão.....	90
Figura 72: Amostra solubilizada a 1140 °C / 2h no forno Jung. Regiões em que foi realizado EDS para identificação e quantificação dos elementos químicos.	91
Figura 73: Amostra solubilizada a 1140 °C / 2h no forno tubular. Regiões em que foi realizado EDS para identificação e quantificação dos elementos químicos.....	92
Figura 74: Amostra solubilizada a 1140 °C / 2h no forno Jung. Regiões em que foi realizado EDS para identificação e quantificação dos elementos químicos.	93
Figura 75: (a) Região indicativa do mapa de composição química realizado. (b) Resultados do mapa de composição química referentes ao Cr, Fe, Ni, Mo e O.	94

Figura 76: Amostra bruta de fusão. Corrosão do ataque sobre a região de nitretos de cromo uma vez que o ácido oxálico ataca regiões ricas em cromo. (a) imagem de elétrons secundários. (b) imagem de retroespalhados.....	95
Figura 77: Amostra bruta de fusão. Aproximadamente 15 mm ² de área de análise da composição química.	96
Figura 78: Amostra bruta de fusão. Vazio de contração. Regiões em que foi realizado EDS para identificação e quantificação dos elementos químicos.....	97
Figura 79: Difratoograma da amostra bruta de fusão. Notaram-se apenas as fases ferrita e austenita.....	98
Figura 80: Difratoograma da amostra bruta de fusão laminada. Notaram-se apenas as fases ferrita e austenita.	98
Figura 81: Difratoograma da amostra solubilizada a 1140 °C / 2h no forno Jung. Notaram-se apenas as fases ferrita e austenita.	99
Figura 82: Visão geral quanto à variação da fração de ferrita referente ao aumento do passo de temperatura durante simulação no Thermo-Calc [®]	101
Figura 83: Aumento do teor de ferrita com o aumento do passo de temperatura.....	102
Figura 84: Diminuição da temperatura de início de transformação peritética com o aumento do passo de temperatura. Redução de 11 °C	102
Figura 85: Comportamento do cromo no líquido. Pequeno aumento da fração mássica de cromo com o aumento do passo de temperatura até entre 28 % e 29%; faixa na qual ocorre a transformação peritética.	104
Figura 86: Comportamento do molibdênio no líquido. Após o surgimento da austenita o molibdênio começa a ser segregado para o líquido fazendo com que o teor aumente de aproximadamente 3% para 6%.	105
Figura 87: Comportamento do níquel no líquido. Independentemente do passo de temperatura o teor máximo de níquel ocorre aproximadamente na faixa de temperatura entre 1370 °C e 1360 °C.....	105
Figura 88: Comportamento do nitrogênio no líquido. Notou-se redução da sua fração mássica com o aumento do passo de temperatura somente após a ocorrência da transformação peritética, reduzindo-se de 1,3 % para 0,95 %.	106
Figura 89: Comparação entre as microestruturas obtidas.....	110
Figura 90: Gráfico comparativo entre as frações volumétricas de ferrita. Destaque para a redução da fração de ferrita nas amostras submetidas à deformação plástica (laminação). BF: Bruta de Fusão, BFL: Bruta de fusão laminada, BFLS: Bruta de fusão laminada e solubilizada	

novamente, SJ: Solubilizada em forno tipo mufla JUNG, ST: Solubilizada forno tubular, SJL: Solubilizada em forno tipo mufla JUNG e laminada, SJLS 2h: Solubilizada em forno tipo mufla JUNG/laminada e solubilizada novamente por 2h, SJLS 30 min: Solubilizada em forno tipo mufla JUNG/laminada e solubilizada novamente por 30 min. 111

Figura 91: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada a 1140 °C / 2h no forno Jung. Partículas pretas localizadas nos contornos de grão entre ferrita e austenita, provavelmente associadas a precipitação de nitretos de cromo. 114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades mecânicas dos aços dúplex mais comuns.	30
Tabela 2: Principais fases encontradas nos aços inoxidáveis dúplex	30
Tabela 3: Fração volumétrica de ferrita medida sob diferentes técnicas e condições	34
Tabela 4: Teores de ferrita estimado e real antes e após tratamento de solubilização a 1120°C.	35
Tabela 6: Critério para definição do modo de solidificação através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq}	40
Tabela 7: Critério para definição do modo de solidificação através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq}	41
Tabela 8: Fórmulas utilizadas para o cálculo de Cr_{eq} e de Ni_{eq}	44
Tabela 9: Fórmulas utilizadas para o cálculo de Cr_{eq} e de Ni_{eq}	45
Tabela 10: Fórmulas específicas de aços dúplex para determinação do modo de solidificação através do cálculo do Cr_{eq} e de Ni_{eq}	48
Tabela 11: Composição química dos aços dúplex analisados por Stradomski e Dyja (2007).	48
Tabela 12: Temperaturas correspondentes aos fenômenos da solidificação para o aço dúplex CD3MN.	51
Tabela 13: Comparação entre as energias de ativação de formação de fase sigma e os elementos químicos cromo e molibdênio.	59
Tabela 14: Composição química (% massa) das ligas em estudo (dados do fornecedor).	61
Tabela 17: Sequência de preparação das amostras (etapas de lixamento e polimento) para caracterização microestrutural	71
Tabela 18: Valores de dureza Brinell (HB).	79
Tabela 19: Composição química (% massa).	81
Tabela 20: Fração de ferrita medida por ferritoscópio.	82
Tabela 21: Fração dos elementos (% mássica).	90
Tabela 22: Fração dos elementos (% mássica).	91
Tabela 23: Fração dos elementos (% mássica).	92
Tabela 24: Fração dos elementos (% mássica).	93
Tabela 25: Fração dos elementos (% mássica).	96
Tabela 26: Fração dos elementos (% mássica).	97
Tabela 27: Variação da fração mássica de ferrita em função do passo de temperatura.	101
Tabela 28: Variação da fração mássica dos elementos de liga em função do passo de temperatura.	103

Tabela 29: Comparação da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} calculada de acordo com Hammar e Svensson com o modo de solidificação.	107
Tabela 30: Comparação da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} com a fração volumétrica de ferrita segundo vários métodos propostos na literatura.	107
Tabela 31: Comparações entre as microestruras sob diferentes condições.	108
Tabela 32: Composição química da areia de socagem utilizada na biqueira adaptada ao forno de indução.	113

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1	Aços inoxidáveis.....	20
2.2	Panorama do mercado dos aços inoxidáveis	23
2.3	Histórico dos aços inoxidáveis dúplex.....	27
2.4	Metalurgia física dos aços inoxidáveis dúplex	28
2.5	Solidificação de aços dúplex	39
3	METODOLOGIA	61
3.1	Materiais.....	61
3.2	Métodos	61
3.2.1.	Projeto do Molde	61
3.2.2.	Previsão da composição química da liga obtida.....	62
3.2.3.	Simulações Scheil.....	62
3.2.4.	Simulações no Thermo-Calc [®] para a previsão das temperaturas de solubilização visando a relação 50% ferrita e 50% austenita com PREN equivalentes.....	63
3.2.5.	Fusão e lingotamento.....	67
3.2.7.	Testes de processamento mecânico	69
3.2.9.	Caracterização microestrutural	71
3.2.9.	Difração de raios-X	74
3.2.10.	Ensaio de dureza.....	74
4	RESULTADOS.....	75
4.1	Relação entre a simulação de Scheil e os modos de solidificação.....	75
4.2	Análise do lingote fundido	79
4.3	Análise metalográfica	82
4.4	Difratogramas	98

5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	100
5.1	Relações entre as simulações de Scheil e modos de solidificação.	100
5.2	Relações Cr_{eq} / Ni_{eq}, teor de ferrita e modo de solidificação.....	106
5.3	Caracterização microestrutural	109
6	CONCLUSÃO	115
7	CONGRESSOS E SEMINÁRIOS	116
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
	ANEXO I – PROJETO DO MODELO DE FUNDIÇÃO	123
	ANEXO II – PROJETO DA BIQUEIRA DE ADAPTAÇÃO AO FORNO DE INDUÇÃO	125

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A crescente expectativa em relação ao pré-sal e aos novos horizontes que o Brasil poderá alcançar com a produção de petróleo e gás natural, incentivam a busca por uma constante otimização dos materiais utilizados em tecnologias que contribuam para este desenvolvimento como é o caso de equipamentos presentes em plataformas “*offshore*”.

Aços inoxidáveis tradicionais não apresentam as características adequadas entre a combinação de resistência mecânica e de resistência a corrosão, especialmente por pite, necessárias para sua aplicação em ambientes. Uma nova categoria de aços inoxidáveis denominados dúplex e superdúplex, originada na década de 70, porém com aplicação em território nacional apenas na década de 90, reúne satisfatoriamente essas características (MARTINS; CASTELETTI, 2007). Consistem em ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N com microestrutura bifásica, contendo aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita, sendo a matriz ferrítica com a fase austenítica dispersa. Constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis na condição solubilizada e resfriada em água, ou em temperaturas abaixo de 1000°C, e portanto qualquer insumo de energia fornecida em temperatura ambiente pode ser suficiente para ocasionar mudanças estruturais.

No entanto, mesmo apresentando excelente comportamento em trabalho, a obtenção de peças obtidas por fundição pode ser bastante complicada, pois a metalurgia física desse sistema é muito complexa (BARBOSA; SOKOLOWSKI; FARINA, 2011). O sucesso desse processo dependerá do controle sistemático e eficaz sobre a formação da fase “sigma” (σ) durante a etapa de resfriamento na solidificação, e nas etapas de conformação a quente, visto que esse intermetálico reduz acentuadamente a tenacidade destes aços (MARTINS; CASTELETTI, 2004). O estudo minucioso do processo de fundição dos aços dúplex configura o arcabouço conceitual necessário para a obtenção de peças fundidas com alto grau de qualidade, podendo estas então ser aplicadas em equipamentos que utilizam essa classe de aços como bombas centrífugas, válvulas reguladoras de fluxo e em aplicações estruturais em plataformas “*offshore*”.

Logo, este trabalho tem como objetivo estudar e desenhar uma rota de processamento para a obtenção de aços inoxidáveis dúplex, com recursos disponíveis no Departamento de Engenharia de Materiais da FEI, comparando os resultados obtidos com os estimados pelo software Thermo-Calc® .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos tópicos seguintes serão abordados conceitos, aspectos técnicos e econômicos que envolvem os aços inoxidáveis dúplex visando fornecer subsídios para compreender as vantagens e aplicações desta classe de material que vem sendo amplamente utilizada devido à boa sinergia entre suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

2.1 Aços inoxidáveis

Aços inoxidáveis são basicamente ligas de ferro (Fe) contendo no mínimo 11% de cromo (Cr) em solução sólida na matriz metálica e no máximo 30% de níquel (Ni). Na Figura 1, é apresentada a seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1200°C, temperatura na qual este sistema estaria no estado solubilizado, ou seja, apresentando somente as fases ferrita (α) e/ou austenita (γ).

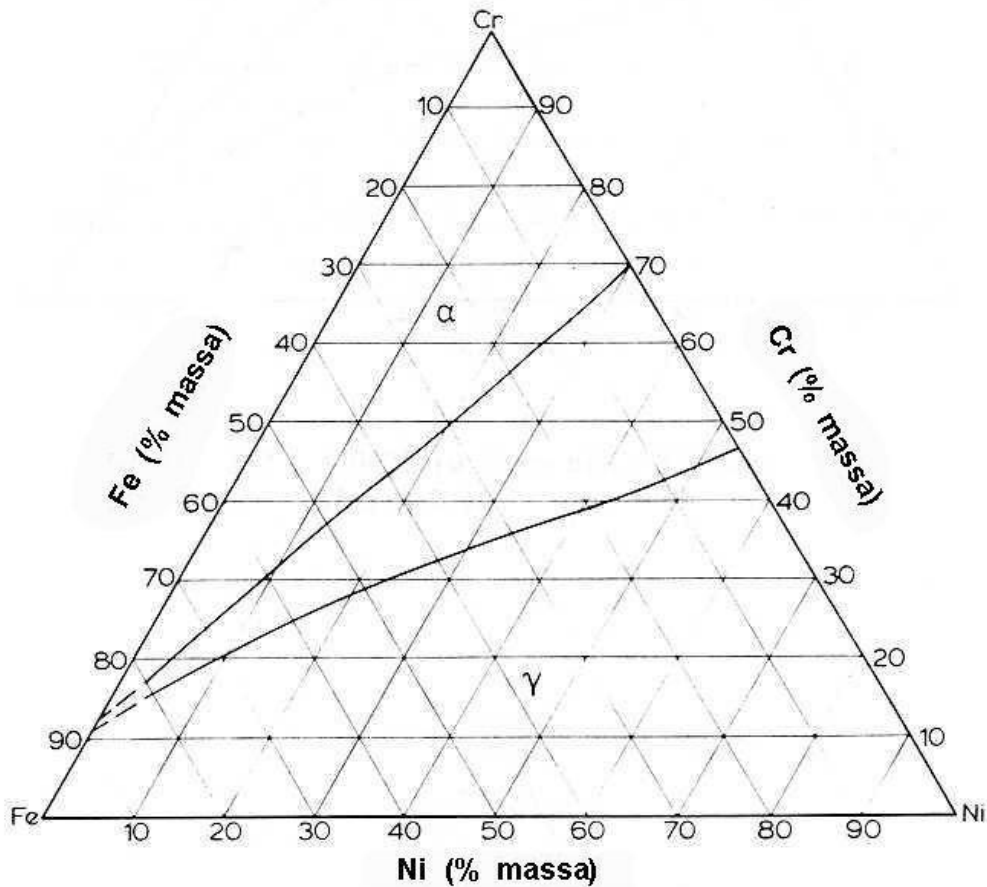


Figura 1: Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 1200°C. Fonte: Autor, Adaptado de ASM Handbook, 1992.

Ao entrar em contato com o oxigênio, o cromo homogeneamente distribuído por toda a estrutura forma uma película protetora de óxido de cromo (Cr_2O_3) denominada película passiva, quem tem por característica ser aderente, não porosa e auto-regenerativa; propriedades que conferem a resistência à corrosão destes aços.

Podem ser divididos quanto à sua microestrutura em cinco grupos: ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecíveis por precipitação e dúplex. No entanto, essa microestrutura é função dos elementos de liga presentes. Dentre estes, são divididos entre os elementos que estabilizam a ferrita (α), como Cr, Si, Mo, Ti, Nb, e os que estabilizam a austenita (γ), como o Ni, C, N e Mn. Logo, foram agrupados originando o cromo equivalente e o níquel equivalente, sendo possível a construção de um diagrama denominando diagrama de Schaeffler (DAVIS, 1994), apresentado na Figura 2. Nesta representação verifica-se o tipo de aço inoxidável em função desses elementos de liga.

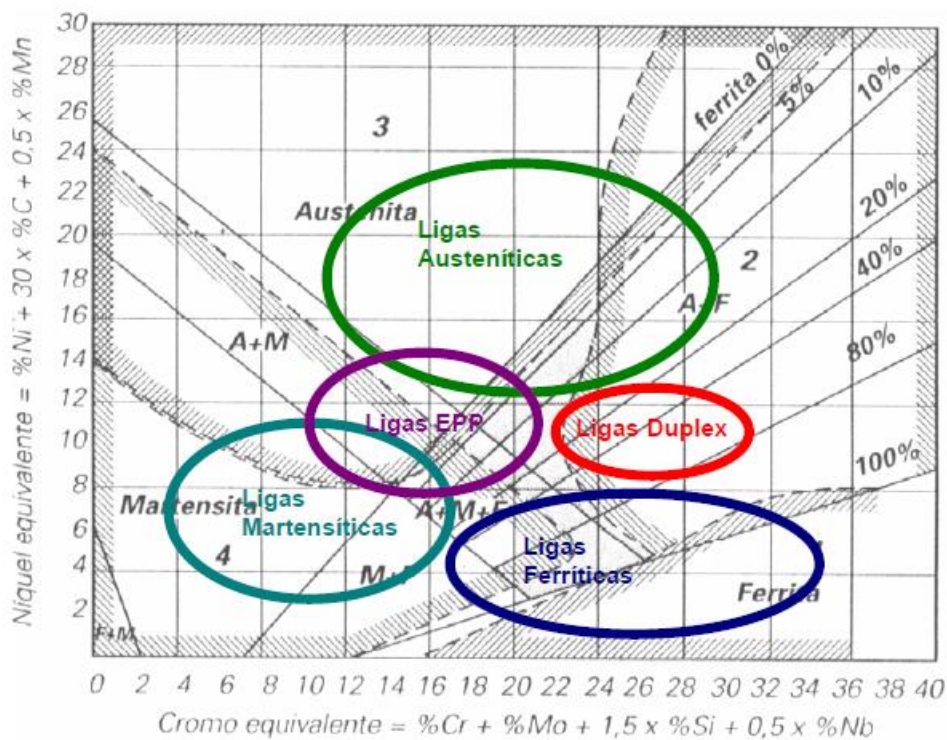


Figura 2: Representação esquemática dos grupos de aços inoxidáveis no diagrama de Schaeffler

Fonte:DAVIS,1994.

No entanto, aos longos dos anos foram sendo desenvolvidas inúmeras equações que possibilitaram a criação de diagramas referente ao tipo de microestrutura que seria obtido de acordo com a composição química e, principalmente, relacionado aos elementos ferritizantes

(Cr_{eq}) e austenitizantes (Ni_{eq}). Dentre esses estudos, DeLong (1974) propôs um diagrama, que já considerava o efeito do nitrogênio.

Posteriormente outros autores efetuaram alterações no diagrama de Schaeffler e dentre estes está Schneider, que propôs um diagrama, apresentado pela Figura 3, amplamente utilizado para estimar a microestrutura no cordão de solda em aços alta liga (LI PING et al, 2009).

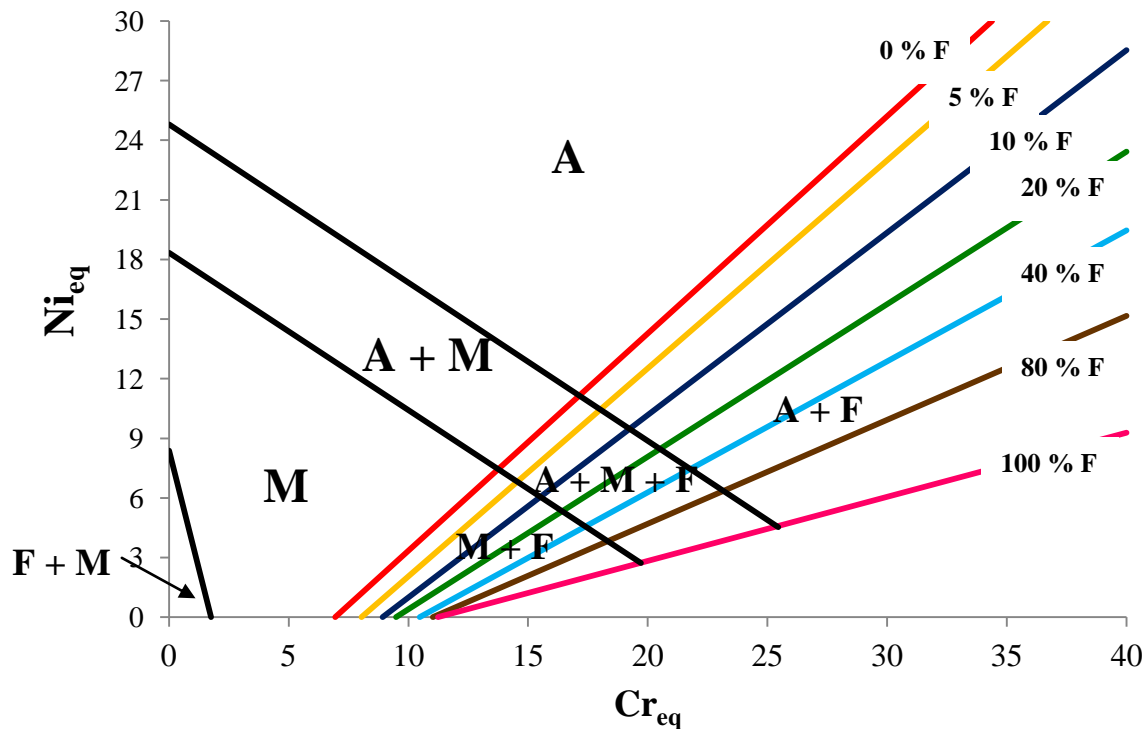


Figura 3: Diagrama de Schneider

Fonte: Autor, Adaptado de Li Ping et al., 2009.

Ressalta-se, portanto, que com o avanço e aumento do uso de aços inoxidáveis dúplex, principalmente o diagrama de DeLong (1974) não se tornava mais adequado. Por fim, Sierwert *et al.* (1988) utilizou um banco de dados com mais de 950 composições de liga e propôs um novo diagrama utilizando como parâmetro o número de ferrita (“ferrite number - FN”) que por sua vez está relacionado com o teor de ferrita presente em sua microestrutura (KOTECKI, 1982). Consequentemente foi possível contemplar toda a faixa presente entre os aços inoxidáveis austeníticos e dúplex. Este diagrama foi revisado resultando no que atualmente é chamado de diagrama WRC-1992, apresentado pela Figura 4, que é originado de Siewert (1988), sendo o mais preciso para estimar o teor de ferrita nesses aços (MARTORANO, TAVARES, PADILHA, 2012, LEFEBVRE, 1993).

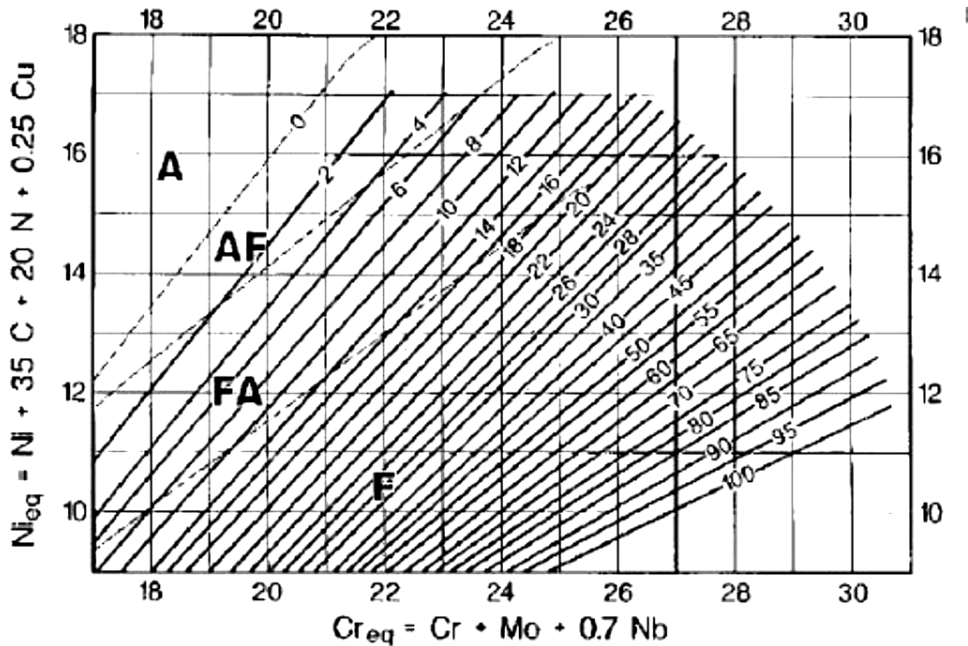


Figura 4: Diagrama conhecido como WRC-1992 que relaciona o número de ferrita (FN) com os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} . Define-se FN = 100 equivalente a aproximadamente 65% em volume de ferrita (Shankar et al, 2003).

2.2 Panorama do mercado dos aços inoxidáveis

O crescente desenvolvimento de tecnologias juntamente com a variação dos preços das matérias primas utilizadas para a fabricação dos aços inoxidáveis, como é o caso do níquel, ocasionaram diversas tendências ao longo das décadas. Sendo os aços inoxidáveis dúplex considerados relativamente novos, com seu desenvolvimento mais apurado a partir da década de 70 (MARTINS, CASTELETTI, 2004), a discussão em torno desses materiais era quanto aos aspectos metalúrgicos e tecnológicos referentes ao processamento para obtenção das propriedades desejadas, sendo sua aplicação concentrada na indústria de óleo e gás (CHARLES, 2007). Somente em 1991, em Beaune (França), foi realizada uma conferência em que se iniciou uma discussão mundial que contemplava a parte científica e tecnológica com a aplicação desses aços no mercado (CHARLES, 1991).

Com relação à produção mundial total de aços, os aços inoxidáveis apresentam cerca de 1% da produção mundial, sendo a maior parte dessa produção concentrada nos aços ao carbono. Dentre os diversos tipos de aços de inoxidáveis, a principal categoria gira em torno dos aços austeníticos (série 300), possuindo mais de 60 % da produção, seguidos dos aços ferríticos (série 400) com aproximadamente 25 % e os aços martensíticos (série 200)

contemplando 10 % da produção. Por fim, os aços dúplex correspondem a aproximadamente 1 % desse total, como mostra a Figura 5.

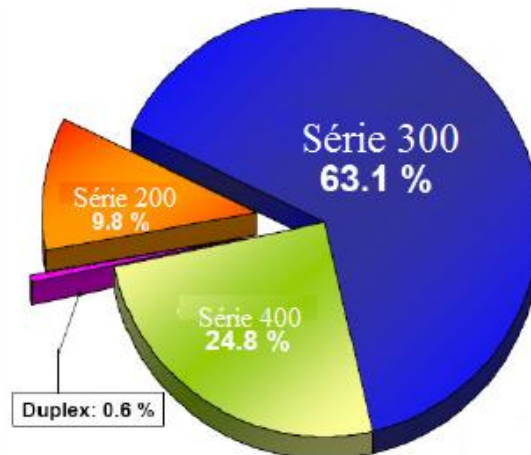


Figura 5: Divisão da produção dos aços inoxidáveis

Fonte: Autor, Adaptado de Charles, 2007.

O crescimento econômico e o desenvolvimento de novas tecnologias de países como China, Índia e Brasil estão provocando uma nova tendência de consumo dos aços inoxidáveis. Atualmente, a China apresenta o maior consumo de produtos laminados destes aços, Figura 6, ultrapassando o consumo europeu (CHARLES, 2007).

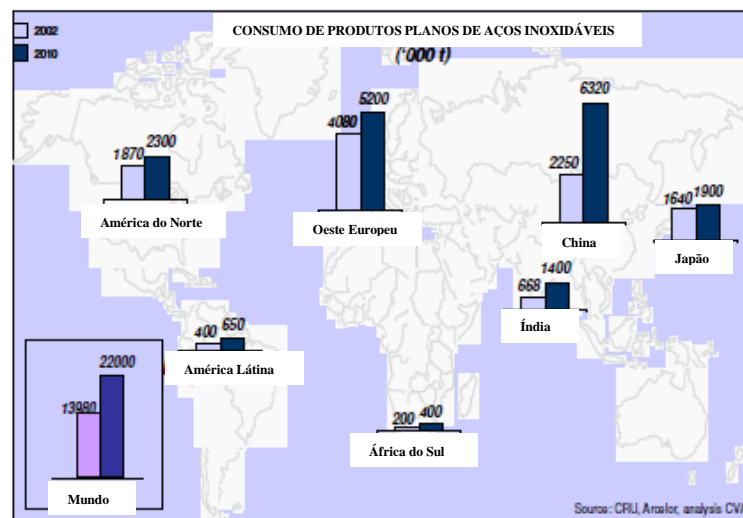


Figura 6: Consumo de produtos laminados em aço inoxidável .

Fonte: Autor, Adaptado de Charles, 2007.

A expressiva economia da China vem alterando a configuração mundial da produção de aços inoxidáveis (ISSF, 2010). Em 2001, o país contava com uma produção mínima correspondente a 730 mil toneladas; média bem abaixo da comunidade mundial. No entanto, a produção vem em uma crescente desde o início da década passada e mesmo com a crise econômica em 2009, foi o único país a continuar com a expansão de sua produção sendo responsável atualmente por mais de 11 milhões de toneladas da produção mundial, ultrapassando até mesmo a soma da produção de todos os demais países da Ásia (ISSF, 2010).

Dentre os fatores que contribuem para um efetivo desenvolvimento e aumento da produção dos aços inoxidáveis são os preços da matéria-prima, destacando-se o Níquel (Ni) e o Cromo (Cr), principais elementos de liga na sua elaboração. Os produtores de aço inoxidável utilizam aproximadamente dois terços da produção mundial de níquel (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AÇO INOX, 2011).

Em 2006, o aumento expressivo do preço do níquel, Figura 7, teve grande impacto no preço final dos aços, assim como em 2008 a elevação do preço do ferro-cromo, contribuiu para elevação dessas taxas influenciando drasticamente o preço dos aços inoxidáveis 304 e 316 (CHARLES, 2007). Porém, atualmente estima-se uma elevada produção de ferro-níquel (mistura menos pura do metal) pela China fazendo com que haja a tendência na diminuição do preço do níquel. Associado a este fato, está a fraca demanda de aços inoxidáveis juntamente com o aumento da produção nas minas de níquel em 2011, o que poderá acarretar excedentes na oferta de níquel contribuindo para a queda dos preços (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE AÇO INOX, 2011). Considerando-se este cenário, a aplicação dos aços inoxidáveis dúplex torna-se extremamente interessante do ponto de vista econômico visto que sua composição apresenta menores teores de níquel, ou seja, os preços dos aços dúplex são menos suscetíveis às oscilações do preço do níquel já que esta é a matéria-prima mais cara em sua elaboração, além das melhores propriedades mecânicas dos aços dúplex em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos.

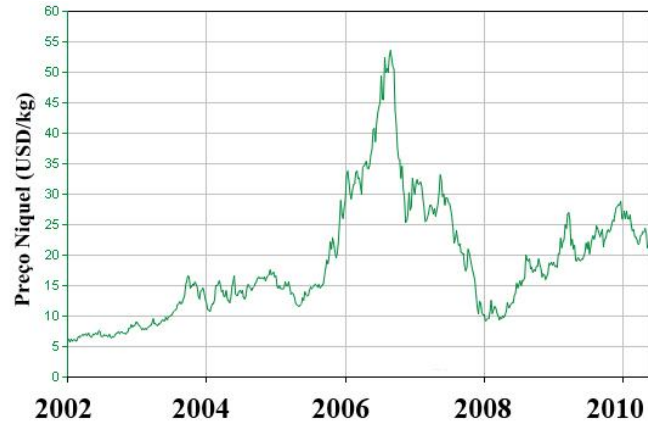


Figura 7: Variação dos preços de commodities níquel.

Fonte: Autor, Adaptado de Info Mine, 2011.

Com relação à produção nacional, apresentou uma elevada taxa de crescimento até o ano de 2004 conforme apresentado pela Figura 8. Nos anos seguintes de 2005 e 2006 apresentou uma queda devido à elevação do preço do níquel, Figura 6, visto que os preços do níquel e do cromo interferem diretamente no custo da produção conforme discutido anteriormente. No entanto, os números voltam a crescer de acordo com o que era observado no período de pré-crise econômica mundial em 2009.

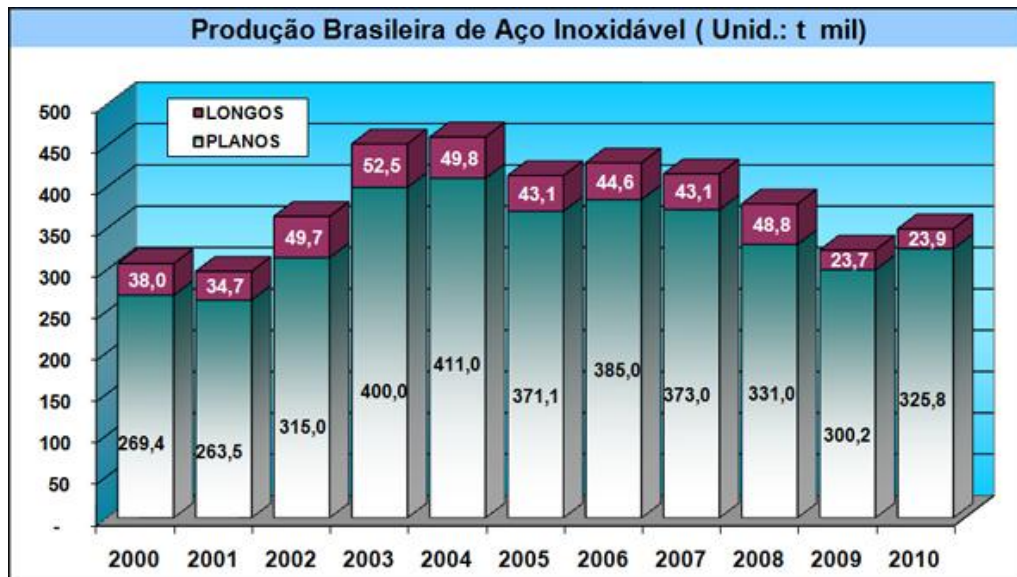


Figura 8: Evolução da produção brasileira de aço inoxidável

Fonte: Núcleo Inox.

Outra questão interessante refere-se ao consumo per capita (kg/hab/ano) no país conforme apresentado pelo gráfico da Figura 9. Do ano 2000 até 2005, esse consumo mantinha-se aproximadamente constante com média igual a 1,18 kg/hab/ano. No entanto, este número começou a crescer em 2006 atingindo um ápice em 2008 apresentando um valor correspondente a 1,94 kg/hab/ano. Em 2009, novamente houve um decréscimo relacionado à crise econômica mundial, porém, em 2010 o consumo per capita volta a crescer evidenciando a necessidade do uso dos aços inoxidáveis. No entanto, deve-se ressaltar que esses valores estão bem abaixo da média do consumo per capita mundial que varia entre 10 a 12 kg/hab/ano (PEGN, 2011).

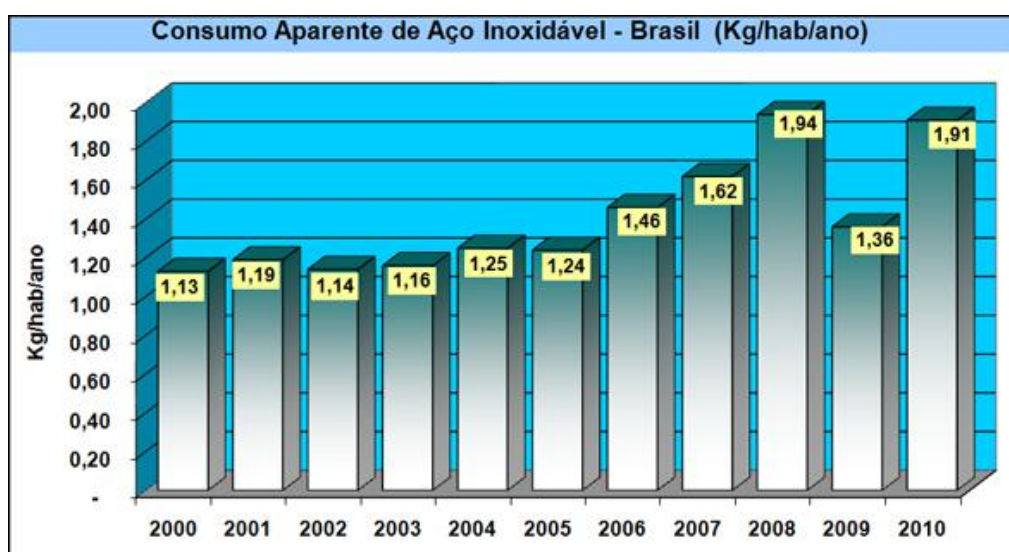


Figura 9: Evolução do consumo per capita brasileiro de aço inoxidável.

Fonte: Núcleo Inox.

2.3 Histórico dos aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex são ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N com microestrutura bifásica, contendo aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita, sendo a matriz ferrítica com a fase austenítica precipitada na forma arredondada e achatada. O primeiro aço inoxidável dúplex foi produzido na Suécia em 1930 para aplicação na indústria de papel sulfite (IMOA, 2009). Foram desenvolvidos para minimizar problemas de corrosão intergranular presente nos aços inoxidáveis austeníticos com alto teor de carbono. A fundição dos aços dúplex foi desenvolvida na Finlândia em 1930, porém sua patente foi concedida à França em 1936. Após a 2ª Guerra Mundial sua produção tornou-se bem definida possuindo ampla aplicação em tubos trocadores de calor (IMOA, 2009).

A primeira geração de aços dúplex foi desenvolvida para aumentar a resistência à corrosão contra trincas ocasionadas pela tensão originada na presença de cloretos. Posteriormente, foram usados em aplicações para vasos de pressão, trocadores de calor e bombas. No entanto, esses aços possuíam limitações quando solicitados durante o processo de soldagem, pois a zona afetada pelo calor apresentava uma elevada quantidade da fase ferrita apresentando, portanto, uma menor resistência à corrosão que o material de base.

No entanto, esses aços eram produzidos em fornos de indução de alta frequência (1200 Hz) simplesmente fundindo esses materiais, sem o controle de refinamento adequado. Logo, não era possível estabelecer faixas composicionais adequadas de oxigênio, enxofre e carbono e, portanto, os aços inoxidáveis dúplex eram facilmente identificados pela elevada presença de trincas. Com o surgimento do processo AOD (“Argon Oxygen Decarburization”) em 1968, foi possível desenvolver novos aços por meio da introdução de nitrogênio como elemento de liga. O nitrogênio aumenta a tenacidade na região afetada pelo calor e também contribui para a estabilização da austenita reduzindo, portanto, o surgimento de compostos intermetálicos indesejáveis (CHARLES e CHEMELLE, 2010).

Mesmo com o desenvolvimento de novas tecnologias a elaboração dos aços dúplex é complicada visto que o processo de aciaria destes aços é bastante complexo. O balanceamento microestrutural ferrita/austenita, o cálculo da solubilidade de nitrogênio no metal líquido e o ajuste da resistência equivalente à corrosão por pite (“Pitting Resistance Equivalent”, PRE) são algumas das variáveis a ser rigidamente controladas e aferidas (MARTINS, CASTELETTI, 2007).

Atualmente, os aços inoxidáveis dúplex são divididos em duas gerações. A primeira consiste nas ligas isentas de nitrogênio ou com adições mínimas, da ordem de 0,15% em peso e a segunda geração, envolve as ligas com teores maiores de cromo (até 28% em peso) e com adições relevantes de nitrogênio (até 0,30 % em peso) (MARTINS, CASTELETTI, 2007).

2.4 Metalurgia física dos aços inoxidáveis dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis na condição solubilizada e resfriada em água, mas, em temperaturas acima de 1100 °C apresentam-se na forma estável e, portanto, qualquer insumo de energia fornecida em temperatura ambiente pode ser suficiente para ocasionar mudanças microestruturais.

Estes aços são classificados através da expectativa quanto à resistência à corrosão por pite em ambientes contendo íons cloreto, atribuindo um parâmetro denominado equivalente de resistência a pite (PRE_N – Pitting Resistance Equivalent Number) dado pela equação (1).

$$PRE_N = \%Cr + 3,3 \%Mo + 16 \%N \quad (1)$$

No entanto, algumas ligas dúplex contêm adição de tungstênio, que ocasiona o aumento da resistência à corrosão por pite e, portanto, essa resistência é calculada pelo PRE_W (PARAYIL e BERGSTROM, 2011) apresentado pela equação (2). A Tabela 1 apresenta os aços inoxidáveis dúplex mais comuns com suas respectivas propriedades mecânicas e o PRE_N correspondente.

$$PRE_W = \%Cr + 3,3 \%Mo + 1,65 \%W + 16 \%N \quad (2)$$

Ressalta-se, portanto, que o PRE_N trata-se de um número absoluto que não considera a presença de heterogeneidades na microestrutura que pode alterar consideravelmente as propriedades de resistência à corrosão. Porém, este PRE_N é parâmetro para classificação e divisão entre os aços dúplex e super dúplex. Assim, os aços inoxidáveis bifásicos (ferrítico/austenítico) cujos valores do PRE_N forem da ordem de 35 a 40, constituem a família dos aços inoxidáveis duplex e aqueles cujos PRE_N forem superiores a 40, constituem a família dos inoxidáveis super dúplex (MARTINS, CASTELETTI, 2009).

No entanto, quando resfriados até a temperatura ambiente podem surgir precipitados com o intuito de alcançar a estabilidade e, portanto, há a tendência de precipitação de compostos intermetálicos e/ou carbonetos/nitretos ricos principalmente em cromo e molibdênio. Dentre estes compostos, destacam-se as fases sigma (σ), chi (χ) e pi (π) e alguns carbonetos e nitretos conforme apresentado pela Tabela 2.

Tabela 1: Propriedades mecânicas dos aços dúplex mais comuns.

TIPO	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	PRE _N	LIMITE DE ESCOAMENTO (MPa)	LIMITE DE RESISTÊNCIA (MPa)	ALONGAMENTO (%)
UNS S32750 ^[1]	25%Cr-7%Ni-4%Mo-0,3%N-1,2%Mn-0,8%Si-0,03%C	43	550	800	25
UNS S31200 ^[2]	25%Cr-6%Ni-1,6%Mo-0,17%N-1%Si-2%Mn-0,03%S-0,045P-0,03%C	33	450	690	25
UNS S31803 ^[1]	22%Cr-5,5%Ni-3,2%Mo-0,18%N-2%Mn-1%Si-0,03%C	35	450	680	25
UNS S32550 ^[2]	25,5%Cr-4,5%Ni-2,4%Mo-2%Cu-0,17%N-1%Si-1,5%Mn-0,03%S-0,04%P-0,04%C	36	550	760	15
UNS S32900 ^[2]	25,5%Cr-3,7%Ni-1,5%Mo-0,75%Si-1%Mn-0,03%S-0,04%P-0,08%C	30	485	620	20
UNS S31500 ^[2]	18,5%Cr-4,8%Ni-2,75%Mo-0,07%N-1%Si-2%Mn-0,02%S-0,03%P-0,03%C	29	440	630	30
UNS S32205 ^[3]	22,5%Cr-5,8%Ni-3,2%Mo-0,17%N	36	450	655	25

Fonte: [1] SENATORE, FINZETTO e PEREA, 2007; [2] ASTM A 789 / A 789M 01a, 2001; [3] PARAYIL e BERGSTROM, 2011.

Tabela 2: Principais fases encontradas nos aços inoxidáveis dúplex

Precipitado	Fórmula Química	Intervalo de temperatura (°C)
σ	Fe-Cr-Mo	600 a 1000
χ	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	700 a 900
π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	550 a 600
R	Fe-Cr-Mo	550 a 800
M ₇ C ₃	(Cr,Fe) ₇ C ₃	950 a 1050
M ₂₃ C ₆	(Cr,Fe, Mo) ₂₃ C ₆	700 a 900
Nitreto de Cromo	Cr ₂ N	700 a 900
Nitreto de Ferro	Fe ₂ N	700 a 900

Fonte: Alvarez e Degallaix, 2009.

A Figura 10 apresenta uma seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C onde é possível verificar o aparecimento do principal destes precipitados, a fase sigma. Nesta

isoterma a 800°C do sistema Fe-Cr-Ni coexistem as fases ferrita (α), austenita (γ), α' (rica em cromo) e sigma (σ).

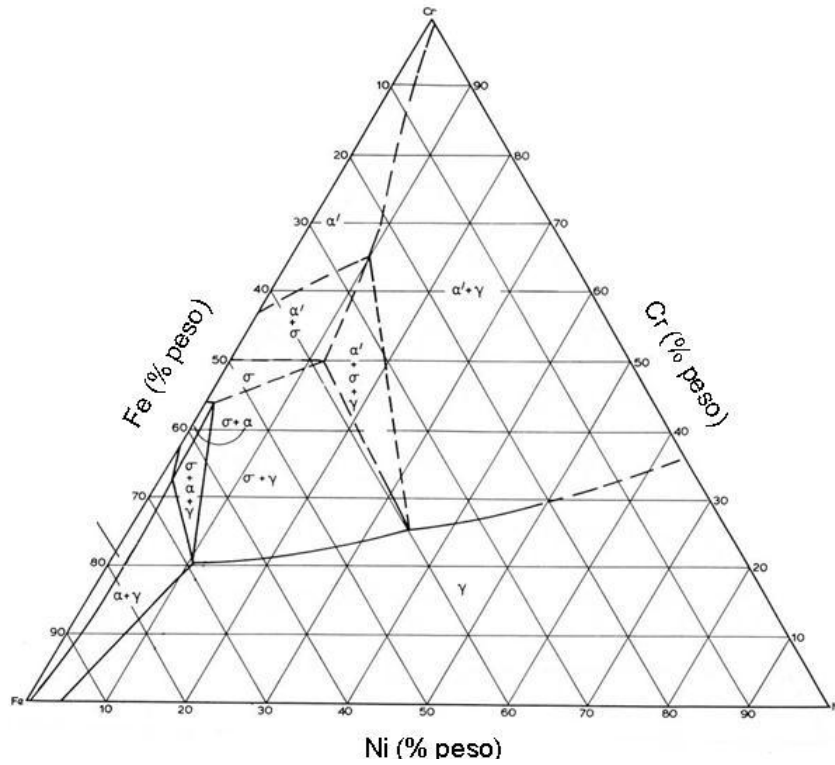


Figura 10: Seção isotérmica do diagrama ternário Fe-Cr-Ni a 800°C.

Fonte: Autor, Adaptado de ASM Handbook, 1992.

Portanto, torna-se necessário o bom conhecimento dos aspectos metalúrgicos deste material, pois se tratando de um sistema metaestável, poderá ocorrer o aparecimento destas fases indesejáveis quando submetidos a qualquer incremento de calor no sistema.

A produção de componentes fundidos em aços dúplex e super dúplex com espessura maior que 125 mm (5 polegadas) apresenta um elevado grau de complexidade devido a baixa taxa de resfriamento durante o processo de solidificação (MARTINS, CASTELETTI, 2009). Durante o resfriamento na solidificação, uma das fases a precipitar é fase sigma (σ), que contém cerca de 30% (peso) de cromo e 8% (peso) de molibdênio. Teores acima de 3% em volume da fase sigma (σ) na microestrutura reduzem a tenacidade ao impacto destes aços de 220 J para 20 J à temperatura ambiente (MARTINS, CASTELETTI, 2009).

Notou-se que é impossível evitar a precipitação da fase sigma (σ) em fundidos com espessura maior que 75 mm em regiões localizadas próximas aos massalotes, que contribuem para alimentação contínua compensando as contrações no estado líquido e de solidificação do metal líquido e em peças resfriadas dentro de moldes à base de sílica onde a condutividade

térmica é muito baixa (MARTINS, CASTELETTI, 2009). Logo, o controle da precipitação desta fase é baseado na composição química do aço e na taxa de resfriamento no estado sólido.

Para realizar a dissolução de precipitados indesejáveis, realiza-se o tratamento térmico de solubilização seguido de resfriamento em água mantendo, portanto, os elementos de liga em solução sólida. Logo, é necessário um bom conhecimento dos aspectos metalúrgicos destes aços visto que qualquer insumo de energia fornecido poderá induzir novamente a precipitação de fases intermetálicas em determinadas faixas de temperatura que prejudicarão as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão características dos aços inoxidáveis dúplex.

Existem algumas premissas que são levadas em consideração durante a elaboração dos aços dúplex. Desde o advento do processo AOD (“Argon Oxygen Decarburization”) em 1968, que possibilitou a introdução do nitrogênio como elemento de liga, estudos vem sendo realizados já que a priori, uma preocupação básica no processo de aciaria dos aços dúplex refere-se à solubilidade do nitrogênio atômico. Ressalta-se, portanto, que além deste processo existe VOD (“Vacuum Oxygen Decarburization”) promovendo o mesmo efeito.

Ritoni, Martins e Mei (2010) estudaram o efeito da adição de nitrogênio sobre a fração volumétrica de ferrita de um aço inoxidável duplex CD4MCu. Utilizaram amostras de 25 mm de diâmetro e 300 mm de comprimento no estado bruto de fusão e solubilizadas a 1050° C durante 2 horas resfriadas em água. Primeiramente observou-se uma estrutura bruta de fusão com a matriz ferrítica com precipitados e austenita na forma de agulhas e bastões conforme apresentado pela Figura 11. Notou-se também uma menor quantidade de austenita nas amostras que não possuíam adição de nitrogênio. Logo, verificou-se o efeito gamagênico deste elemento sendo sua utilização justificada, pois ele aumenta a tenacidade na região afetada pelo calor e também contribui para a estabilização da austenita reduzindo, portanto, o surgimento de compostos intermetálicos indesejáveis.

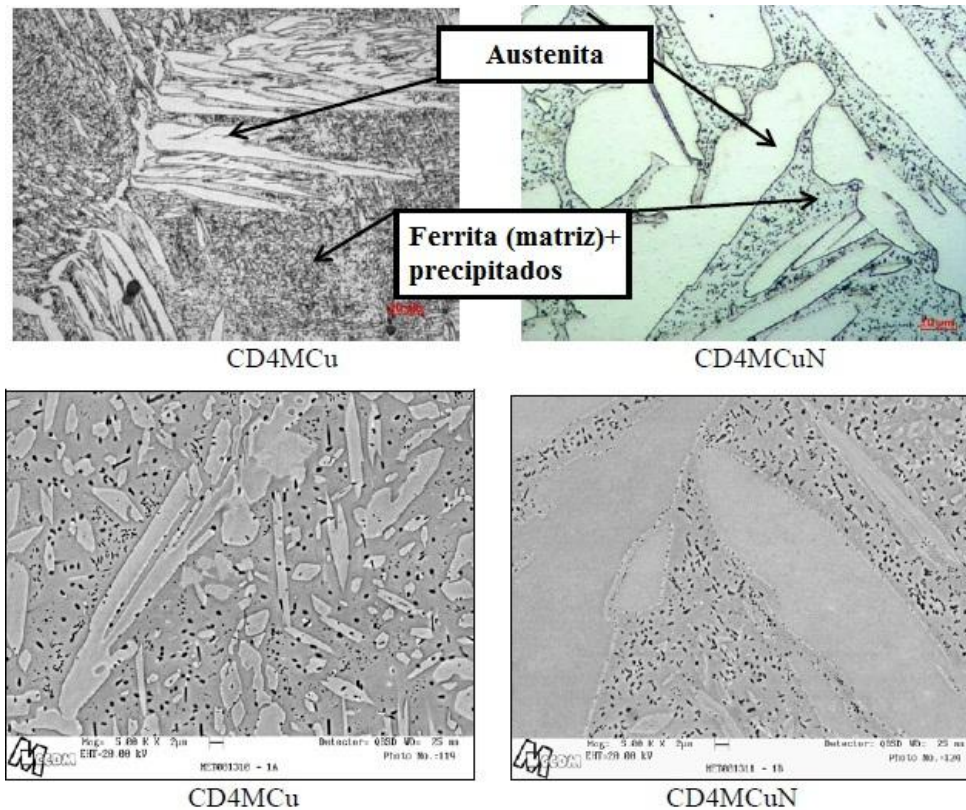


Figura 11: Amostras no estado bruto de fusão comparando o efeito do nitrogênio sobre as microestruturas. Ataque eletrolítico oxálico 10% volume.

Fonte: Adaptado de Ritoni, Martins e Mei (2010)

Posteriormente estas microestruturas foram comparadas com amostras solubilizadas do mesmo aço verificando, portanto, o efeito da dissolução dos precipitados, comprovando a eficiência deste tratamento. A Figura 12 apresenta este efeito notando-se visualmente o aumento do teor de austenita no aço contendo nitrogênio. Outra consequência interessante da adição de nitrogênio se refere ao balanceamento microestrutural entre a ferrita e a austenita caracterizando a estrutura dúplex. Estes mesmos autores realizaram a medição das fases por metalografia quantitativa e por ferritoscópico chegando à conclusão que não há diferença entre esses dois métodos. No entanto, deve ressaltar que diferenças entre os resultados obtidos por estas técnicas de quantificação de fases já foram relatadas em outros trabalhos (MAGNABOSCO et al., 2011a; MAGNABOSCO et al., 2011b). Foi calculada a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} para estimar o valor de ferrita pelo diagrama de Schoeffer sendo os resultados encontrados apresentados pela Tabela 3.

Tabela 3: Fração volumétrica de ferrita medida sob diferentes técnicas e condições

TIPO DO AÇO	DIAGRAMA DE SCHOEFER	ESTRUTURA BRUTA DE FUSÃO		SOLUBILIZADO A 1050 °C	
		<i>Microscopia Óptica Quantitativa (%Vol)</i>	<i>Ferritoscópio (%Vol)</i>	<i>Microscopia Óptica Quantitativa (%Vol)</i>	<i>Ferritoscópio (%Vol)</i>
CD4MCu	>70	-	62 ± 1	79 ± 1	73 ± 3
CD4MCu N	56	44 ± 2	45 ± 1	51 ± 2	52 ± 3

Fonte: Adaptado de Ritoni, Martins e Mei (2010)

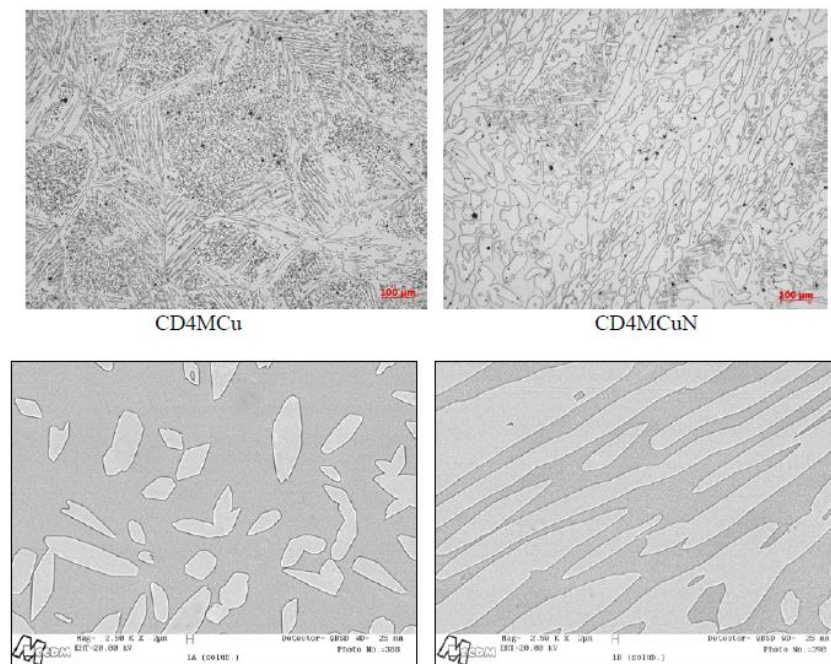


Figura 12: Microestruturas dos aços dúplex CD4MCuN após o tratamento de solubilização. Ataque eletrolítico oxálico 10% volume. Fonte: Ritoni, Martins e Mei (2010)

Posteriormente pode ser estimado o balanceamento microestrutural entre as fases ferrita (α) e austenita (γ) conforme a norma ASTM A800/A800M (1999). Foi encontrado uma relação Cr_{eq}/Ni_{eq} igual 2,49 para o CD4MCu e 1,79 para o CD4MCuN. Logo, para o aço CD4MCu não foi possível utilizar o diagrama de Schoefer para estimar o teor de ferrita visto que este valor foi superior a 2. Mesmo assim, para o aço CD4MCuN foi estimado uma valor de 56% de ferrita correspondente à faixa permitida definida entre 42% e 67%. Posteriormente

foram efetuadas medidas de teor de ferrita utilizando ferritoscópio e metalografia quantitativa comparando os valores obtidos conforme foi apresentado pela Tabela 3.

BARBOSA, SOKOLOWSKI e FARINA (2011) estudaram a produção de barras de grande espessura e, portanto, difícil processamento devido aos problemas de precipitação de compostos intermetálicos, do aço inoxidável superdúplex UNS S32760. Foram fundidos 50 kg de lingotes de aproximadamente 140 mm de seção transversal em forno de indução a vácuo e posteriormente forjados a uma taxa de redução de 4:1 obtendo uma seção quadrada de 70 mm. Foi utilizado o software Thermo-Calc[®] acoplado com o banco de dados TCFE6 para a realização de estimativas como fração das fases e precipitação de fases intermetálicas.

A Tabela 4 apresenta os valores do teor de ferrita estimados pelo Thermo-Calc[®] e os valores reais medidos antes e após o tratamento térmico. O teor de ferrita era de 57% e foi reduzido para 41% após tratamento de solubilização a 1120 °C.

Tabela 4: Teores de ferrita estimado e real antes e após tratamento de solubilização a 1120°C.

UNS S32760	Ferrita (% Volumétrica)	
	Estimado	Real
Antes da solubilização	52,1	57,5
Após solubilização (Rebalanceado)	49,2	41,3

Fonte: BARBOSA, SOKOLOWSKI e FARINA (2011)

As Figuras 13 e 14 apresentam as simulações realizadas pelo Thermo-Calc[®]. Foi verificado o aumento do teor de austenita bem como a precipitação de nitretos de cromo em temperaturas menores nas amostras que foram solubilizadas. Ocorreu uma menor fração mássica de $M_{23}C_6$ e um decréscimo da temperatura de precipitação deste composto de 900 °C para 840 °C indicando, segundo os autores, uma redução da temperatura de sensitização. No entanto, a fase sigma e fase chi não sofreram nenhum tipo de alteração referente à temperatura de precipitação.

No entanto, o teor máximo de carbono permitido nos aços dúplex corresponde a 0,03% (% peso) e, portanto, a presença de carbonetos torna-se menos provável e sua precipitação dificultada. Analisando os gráficos das Figuras 13 b) e 14 b) apresentados em escala logarítmica, fica evidente que a quantidade de carbonetos é inferior as de nitretos de cromo (Cr_2N) e de fase sigma (σ). Além disso, a redução da fração mássica de $M_{23}C_6$ é mínima em relação ao aço que não sofreu o processo de solubilização. Ressalta-se ainda que a

sensitização é causada pela formação de zonas empobrecidas em cromo ao redor de fases ricas neste elemento, e, portanto pode ser induzida pela presença de nitretos de cromo e fase sigma e não somente pelo surgimento de carbonetos de cromo como propuseram os autores do referido trabalho. Deve-se considerar que admitir a ocorrência de sensitização apenas relacionada à formação de carbonetos de cromo é um erro comum devido a sensitização no caso dos aços inoxidáveis austeníticos ser diretamente relacionada aos carbonetos de cromo formados em contornos de grão; contudo, nestes aços a sensitização é um fenômeno mais complexo, já que o empobrecimento em cromo pode advir da formação de fases sigma, chi e nitretos de cromo, e não só da formação de carbonetos.

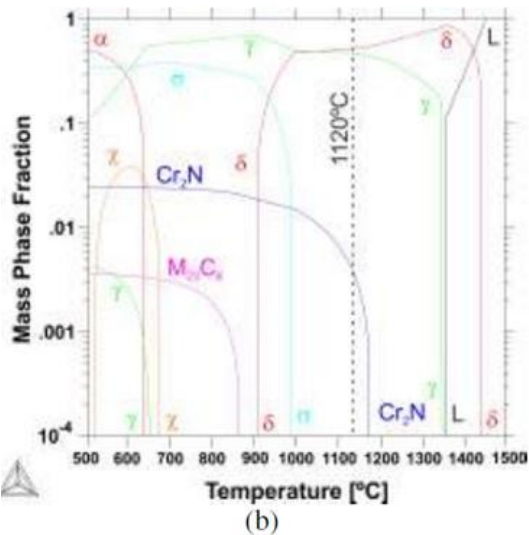
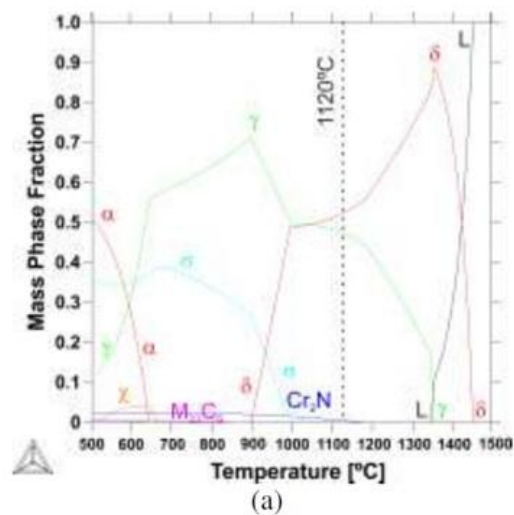


Figura 13: Estimativas do equilíbrio microestrutural fornecida pelo Thermo-Calc® para o aço UNS S32760 sem o processo de solubilização, a) escala linear b) escala logarítmica.

Fonte: Barbosa, Sokolowski e Farina, 2011.

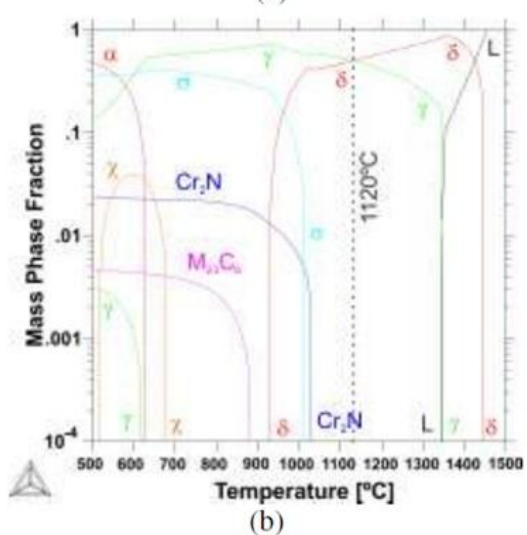
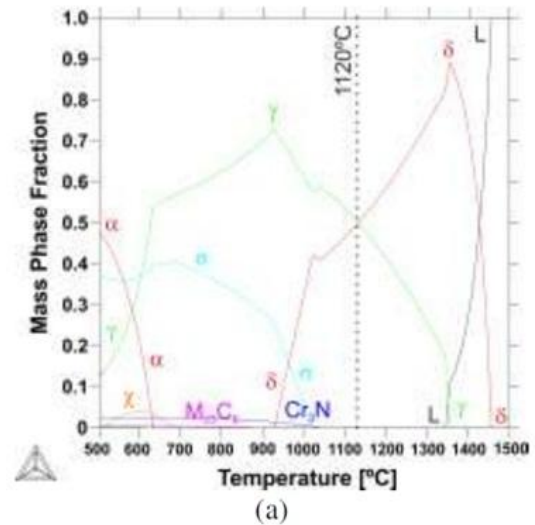


Figura 14: Estimativas do equilíbrio microestrutural fornecida pelo Thermo-Calc® para o aço UNS S32760 sem o processo de solubilização, a) escala linear b) escala logarítmica.

Fonte: Barbosa, Sokolowski e Farina, 2011.

Outra característica importante refere-se ao PREN. No caso dos aços dúplex o PREN deve ter o mesmo valor na austenita e na ferrita, numa estrutura onde a fração de ferrita é equivalente a $(50 \pm 5\%)$. Logo, obter a condição de igualdade microestrutural diretamente oriunda da fundição, ausente do tratamento de solubilização impõe uma das dificuldades de processamento desses materiais. No mesmo estudo apresentado anteriormente, BARBOSA, SOKOLOWSKI e FARINA (2011) também se referem a este parâmetro traçando um gráfico do valor de PREN em função da temperatura de solubilização, conforme apresentado na Figura 15. Notou-se um PREN maior na ferrita tanto na condição convencional quanto solubilizada, porém, o PREN da austenita tende a alcançar o valor da ferrita em torno de

1210 °C. Verifica-se, portanto, a dificuldade de processar o material mantendo a relação 50% δ / 50% γ com o máximo valor de PREN como apresentado na Figura 16. Neste caso, a condição de balanço volumétrico entre ferrita e austenita não corresponde ao máximo valor de PREN.

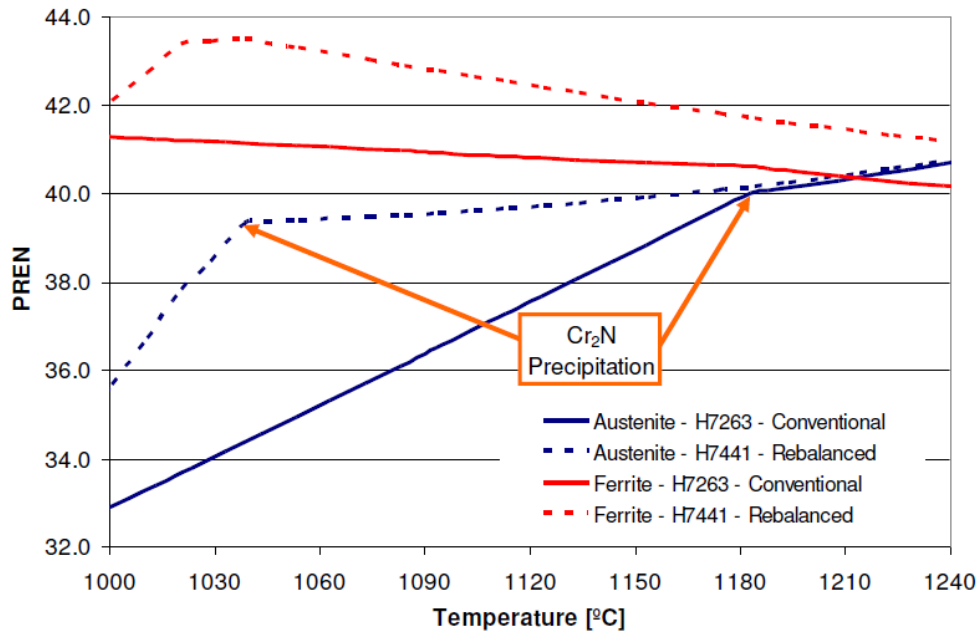


Figura 15: PREN da ferrita e austenita calculado pela simulação do Thermo-Calc® para as condições do aço convencional e após solubilização.

Fonte: Barbosa, Sokolowski e Farina, 2011.

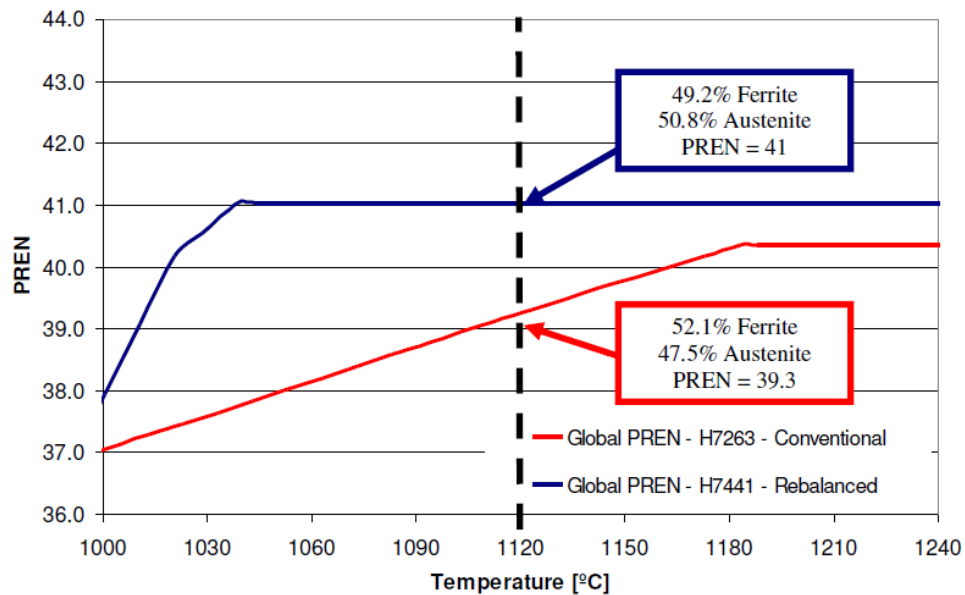


Figura 16: PREN total calculado pela simulação do Thermo-Calc® para as condições do aço convencional e após solubilização.

Fonte: Barbosa, Sokolowski e Farina, 2011.

2.5 Solidificação de aços dúplex

Diversos estudos apresentam as diferentes condições e parâmetros que afetam o modo de solidificação dos aços inoxidáveis (HAMMAR e SVENSSON, 1979) (FREDRIKSSON, 1972) (SUUTALA, TAKALO e MOISIO, 1980) (ELMER, ALLEN e EAGAR, 1989). Verificou-se que a composição química e a velocidade de solidificação são as principais variáveis de processo que afetam o modo de solidificação.

A solidificação pode iniciar com formação de ferrita ou austenita sendo o balanceamento dos elementos formadores destas fases o que indicará a tendência de surgimento da fase correspondente. São identificados, portanto, 4 modos de solidificação indicados pela Tabela 5.

Tabela 5: Mecanismos e modos de solidificação presentes nos aços inoxidáveis.

Solidificação	Modo de Solidificação	Mecanismo
Austenítica	A	Líquido (L) \rightarrow L + γ \rightarrow γ
Austenítica-Ferrítica	AF	Líquido (L) \rightarrow L + γ \rightarrow L + γ + δ \rightarrow γ + δ
Ferrítica-Austenítica	FA	Líquido (L) \rightarrow L + δ \rightarrow L + δ + γ \rightarrow δ + γ
Ferrítica	F	Líquido (L) \rightarrow L + δ \rightarrow δ

Fonte: HAMMAR e SVENSSON, 1979; FREDRIKSSON, 1972; SUUTALA, TAKALO e MOISIO, 1980; ELMER, ALLEN e EAGAR, 1989.

O modo “A” inicia-se com a formação de dendritas de austenita, completando com a formação apenas desta fase. Porém, o modo “AF” a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita e a formação de ferrita ocorre entre os braços dendríticos. No modo “FA” a ferrita é a primeira fase a se solidificar com morfologia dendrítica sendo a posterior formação de austenita na interface ferrita/líquido, por intermédio de uma reação peritética. Após a nucleação, a austenita cresce com consequente segregação de elementos que podem promover a formação de ferrita no interior das dendritas e no líquido. Logo, a estabilização da ferrita pode ser ocasionada no eixo das dendritas ou ainda causar sua formação nos espaços interdendríticos. Por fim, o modo “F” é caracterizado pela formação única e exclusiva da ferrita na solidificação, e a nucleação da austenita se dá somente no estado sólido. Esse modo de solidificação é tipicamente encontrado nos aços inoxidáveis dúplex (POHL, STORZ E GLOGOWSKI, 2007). A Figura 17 apresenta uma representação esquemática do desenvolvimento microestrutural de acordo com o modo de solidificação.

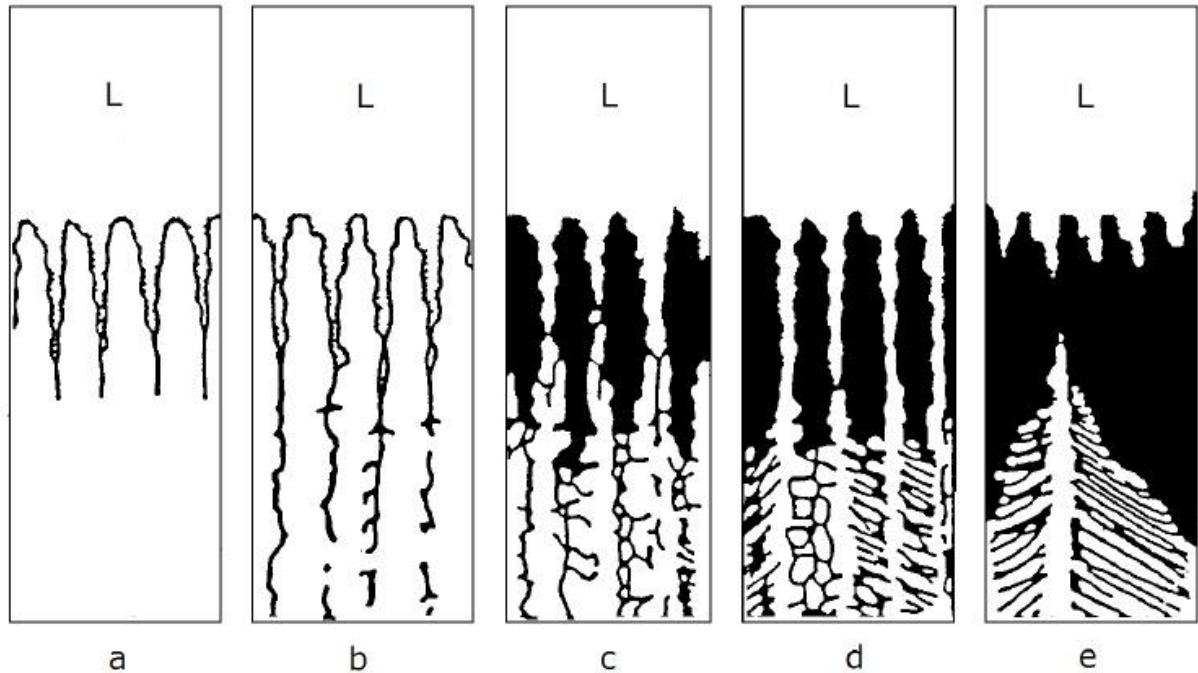


Figura 17: a) Modo A: o metal solidifica completamente em austenita; b) Modo AF: a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo a formação de ferrita entre os braços das dendritas; c) Modo FA: a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de ferrita e a austenita é formada posteriormente na interface ferrita líquido; d) Idem c): diferencia-se apenas pela maior fração volumétrica de ferrita; e) Modo F: a ferrita é a única fase a se formar durante a solidificação, a austenita é formada através de transformação em estado sólido (COLPAERT. 2008).

A sequência de solidificação e suas transformações de estado determinarão o nível de segregação e a distribuição final de ferrita.

Suutala, Takalo e Moisio (1979a, 1979b, 1980) propuseram a previsão do modo de solidificação resumindo-se a 3 modos conforme apresentado pela Tabela 6 de acordo com a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , utilizando as fórmulas do diagrama de Schaeffler. No entanto, utilizaram uma correção para contemplar a influência do nitrogênio.

Tabela 6: Critério para definição do modo de solidificação através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} .

Relação Cr_{eq}/Ni_{eq}	Modo de Solidificação
< 1,48	A
1,48 – 1,95	FA
> 1,95	F

Notou-se ainda que se a relação estiver entre 1,95 e 2,3 ocorre surgimento da ferrita acicular enquanto que se essa relação estiver acima de 2,3 a ferrita se decompõe em austenita de Widmanstätten durante o resfriamento no estado sólido.

Nayal e Beech (1986) relacionaram as relações Cr_{eq}/Ni_{eq} definidas pelas equações (3) e (4) propostas por Hammar e Svensson (1979) e assim estabeleceram um critério que prevê o modo de solidificação apresentado pela Tabela 7. Esta relação é a que melhor relaciona a composição química e o modo de solidificação segundo vários autores (SUUTALA, 1983; HAMMAR e SVENSSON, 1979; NAYAL e BEECH 1986).

$$Ni_{eq} = \% Ni + 22\% C + 14,2\% N + 0,31\% Mn + \% Cu \quad (3)$$

$$Cr_{eq} = \% Cr + 1,37\% Mo + 1,5\% Si + 2\% Nb + 3\% Ti \quad (4)$$

Tabela 7: Critério para definição do modo de solidificação através da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} .

Relação Cr_{eq}/Ni_{eq}	Modo de Solidificação
< 1,38	A
1,38 – 1,50	AF
1,50 – 2,0	FA
> 2,0	F

Fonte: Adaptado de NAYAL e BEECH (1986)

Assim como o modo de solidificação existem inúmeros estudos na literatura para estimar o teor e ferrita presente na microestrutura (ASTM 800/800M-91; BIRKS e ROBERTS, 1992; SIEWERT, 1988; SCHAEFFLER, 1949; HULL, 1973; LI PING *et al.*)

Birks e Roberts (1982) desenvolveram uma metodologia para obter o máximo PREN para um determinado teor de ferrita objetivado definindo algumas regiões conforme apresentado pela Figura 18. Através desse diagrama verificou-se uma região hachurada que atende todos os requisitos de PREN inclusive teores de ferrita estabelecidos entre 45% e 55%.

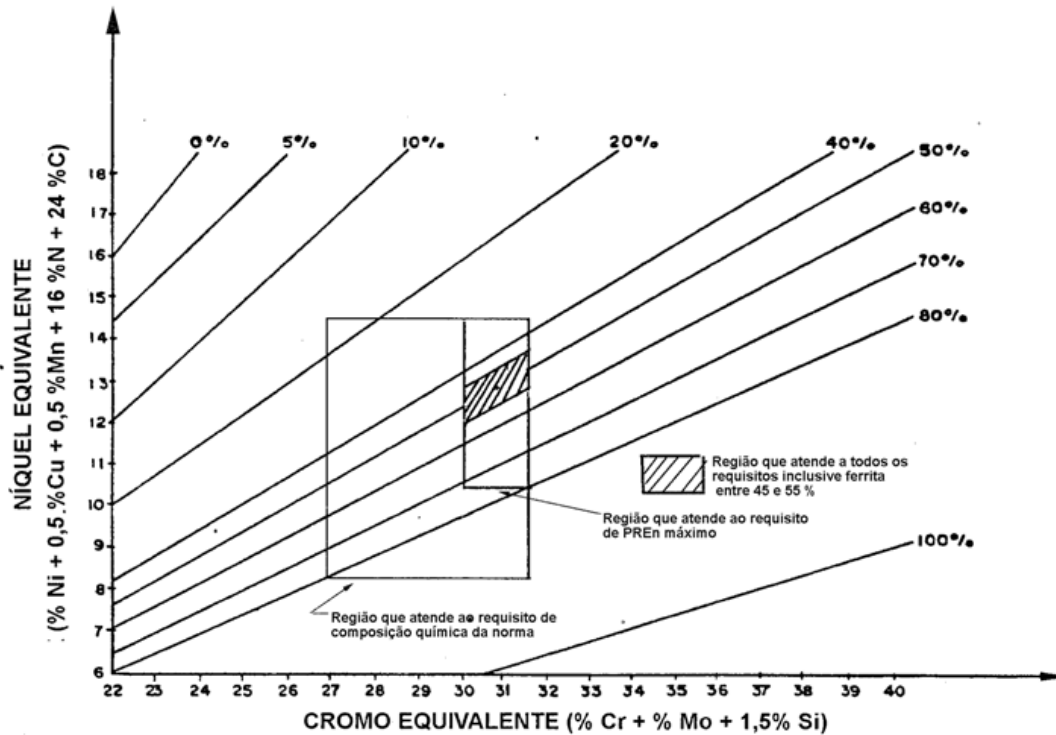


Figura 18: Teor de ferrita em função do Cr_{eq} e Ni_{eq} . (BIRKS e ROBERTS, 1982).

Sánchez *et al.* (2002) encontraram as fórmulas para o cálculo do Cr_{eq} e Ni_{eq} descritas pelas equações (5) e (6). Além disso, propuseram uma fórmula empírica para estimar o teor de ferrita em amostras solubilizadas apresentada pela equação (7) em que T corresponde à temperatura de solubilização situada entre 1050 °C e 1150°C.

$$Cr_{eq} = \% Cr + 1,73 \% Si + 0,88 \% Mo \quad (5)$$

$$Ni_{eq} = \% Ni + 24,55 \% C + 21,75 \% N + 0,4 \% Cu \quad (6)$$

$$\% Ferrita = 20,73 + 4,01 Cr_{eq} - 5,6 Ni_{eq} + 0,016 T \quad (7)$$

Por fim, a norma ASTM 800 recomenda para o cálculo da quantidade de ferrita a utilização das fórmulas estabelecidas por Schoefer definidas pelas equações (8) e (9) e o gráfico apresentado pela Figura 19.

$$Cr_{eq} = \% Cr + 1 \% Mo + 1,5 \% Si + 1 \% Nb - 4,99 \quad (8)$$

$$Ni_{eq} = \% Ni + 30 \% C + 26 \% N + 0,5 \% Mn + 2,25 \quad (9)$$

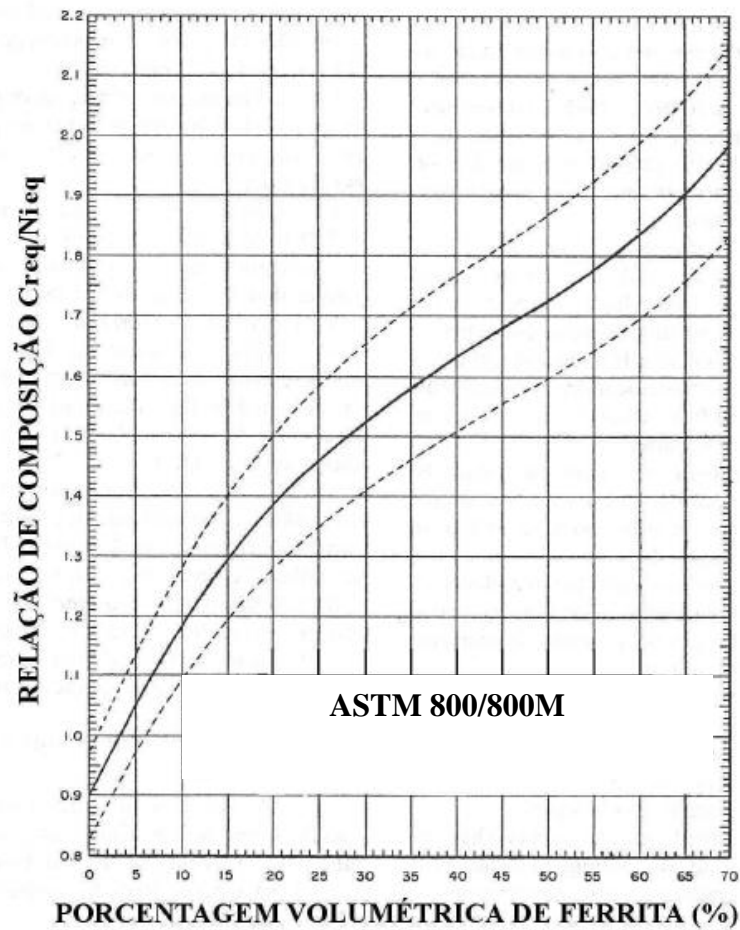


Figura 19: Gráfico para estimar o teor de ferrita através da fórmula de Schoefer segundo norma ASTM 800/800M (ASTM 800/A800M - 10).

Baseado nas diferentes fórmulas utilizadas para o cálculo do Cr_{eq} e Ni_{eq}, Tavares (2008) estudou influência da composição química e da espessura da peça fundida na quantidade e distribuição de ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos e utilizou diferentes métodos para o cálculo da relação Cr_{eq}/Ni_{eq}. Este mesmo autor plotou gráficos da porcentagem de ferrita em função da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} utilizando os dados empíricos obtidos e, através de fórmulas encontradas na literatura verificou qual destas apresentava a melhor tendência expressa pelo fator de correlação R² sendo os resultados apresentados os gráficos da Figura 20 e pela Tabela 8.

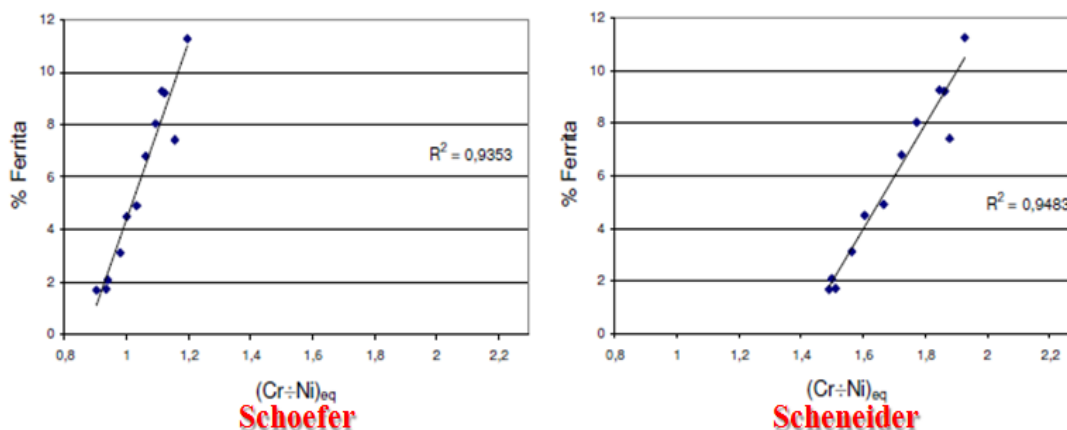


Figura 20: Comparação do fato R-quadrado entre as fórmulas para cálculo de Cr_{eq} e Ni_{eq} segundo Schoefer e Schneider

Tabela 8: Fórmulas utilizadas para o cálculo de Cr_{eq} e de Ni_{eq}

Fórmulas	R-Quadrado (R^2)
Schaeffler	0,7598
DeLong	0,8219
Schoefer	0,9353
Schneider	0,9483
Jernkontoret	0,9274
Hammar Svensson	0,8920
Hull	0,8751

Fonte: TAVARES (2008)

Notou-se que os fatores R^2 de Schoefer e Schneider são muito próximos conforme apresentado pelo gráfico da Figura 20. No entanto, mesmo a fórmula apresentada por Schneider que possui um fator relativamente superior, os valores empíricos encontrados por Tavares (2008) através da fórmula estabelecida por Schoefer mostraram-se dentro da faixa de valores calculados estabelecendo, portanto, a confiabilidade do uso da norma ASTM A800 para estabelecer a quantidade de ferrita delta.

Outro aspecto interessante refere-se à fórmula estabelecida por Nayal e Beech que, segundo vários autores (SUUTALA, 1983; HAMMAR e SVENSSON, 1979; NAYAL e BEECH, 1986) melhor relaciona a composição química e o modo de solidificação conforme citado anteriormente. Tavares (2008) apresenta o fator R^2 referente à fórmula de Nayal e Beech igual a 0,8920 e, portanto, difere-se de Schoefer e Schneider. Nota-se então, a validade das fórmulas de Schneider e Schoefer, sendo este último o recomendado pela norma ASTM A800, para o cálculo do teor de ferrita.

No entanto, Martorano, Tavares e Padilha (2012) verificaram os menores erros relativos no cálculo do teor de ferrita através das equações (10) e (11) referentes à Siewert (1988). Ressalta-se, portanto, que coeficiente 0,25% Cu foi introduzido na revisão do diagrama de Siewert originando o diagrama WRC-92 apresentando anteriormente pela Figura 5.

$$Cr_{eq} = \% Cr + 1\% Mo + 0,7Nb \quad (10)$$

$$Ni_{eq} = \% Ni + 35\% C + 20\% N + 0,25\% Cu \quad (11)$$

Li Ping et.al (2009) estudaram o efeito do nitrogênio na microestrutura de aços inoxidáveis dúplex contendo 25 % Cr, 5-6 % Ni e 1-2 % Mo. Foram utilizados 15 kg de material fundidos em forno a vácuo adicionando uma liga Fe-59,4Cr-5,5N para obtenção de teores diferentes de nitrogênio. As amostras foram solubilizadas a 1050 °C por 1,5 h e resfriadas em água com posterior envelhecimento a 550 °C por 1,5 h resfriadas ao ar. Notou-se que o aumento do teor de nitrogênio provocava um forte aumento sobre o Ni_{eq} enquanto que o teor de cromo permaneceu praticamente constante, conforme apresentado pela Tabela 9.

Tabela 9: Fórmulas utilizadas para o cálculo de Cr_{eq} e de Ni_{eq}

Liga obtida (N)	Teor de N (fração mássica %)	Cr_{eq} (%)	Ni (%)	Cr_{eq} / Ni_{eq}
N 1	0	29,63	7,16	4,14
N 2	0,143	28,795	12,085	2,38
N 3	0,289	29,029	15,84	1,83
N 4	0,485	28,505	23,085	1,23

FONTE: Li Ping et. al (2009)

Posteriormente foi utilizado o diagrama de Schaeffler adaptado por Schneider estabelecendo-se o teor de ferrita em função dos valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} de acordo com a Figura 21.

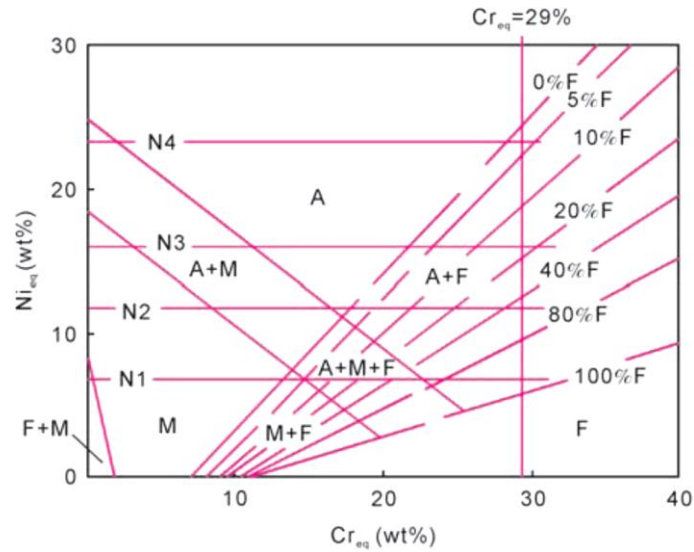


Figura 21: Diagrama de Schaeffler adaptado por Schneider (Li Ping, et.al, 2009)

Baseado neste diagrama apresentado foi plotado um gráfico que relacionou o teor de nitrogênio em função da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} e fração volumétrica de ferrita conforme apresentado pela Figura 22.

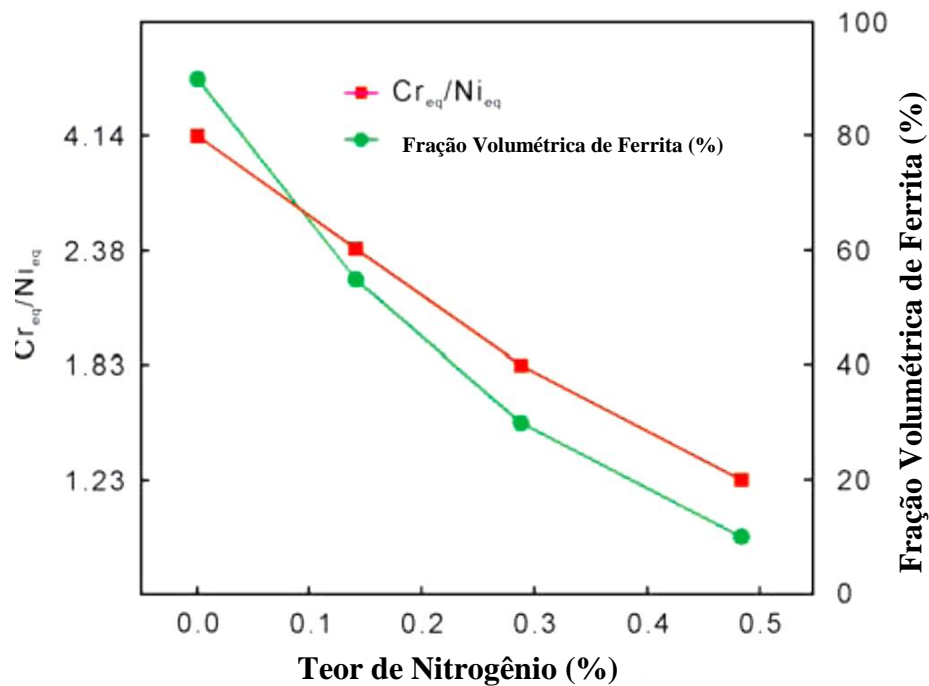


Figura 22: Relação entre teor de nitrogênio em função da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} e fração volumétrica de ferrita

Fonte: Autor, Adaptado de Li Ping, et.al, 2009.

Logo, foi verificada a redução da fração volumétrica de ferrita bem como a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} em função do aumento do teor de nitrogênio.

Stradomska, Stradomski, Soinski (2009), analisaram o processo de solidificação de aços dúplex utilizando os aços GX2CrNiMoN25-6-3 e GX2CrNiMoN25-6-3-3. Para isto, aplicaram-se outras fórmulas específicas de aços dúplex para determinar o modo de solidificação através do cálculo da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , sendo estas apresentadas na Tabela 10. A justificativa para este estudo foi verificar a influência do cobre sobre a ocorrência de trincas a quente; um dos defeitos mais comuns durante o processo de solidificação de aços dúplex. A adição de cobre diminui a temperatura do fim da solidificação conforme apresentado na Figura 23 a) e b) referente à simulação realizada no Thermo-Calc[®], auxiliando no aumento da qualidade superficial do fundido, porém, pode promover mutuamente com outros elementos de liga, a transformação peritética durante o último estágio da solidificação; razão pela qual aumenta a sensibilidade a defeitos no aço durante o processo de fundição contínua. Segundo a Tabela 10 o modo de solidificação destes aços em estudo deveria ser puramente ferrítico (modo F), porém, através dos coeficientes de partição determinados empiricamente por ensaio de EDX foi verificado a mudança do modo F para modo FA somente utilizando as fórmulas n° 2 conforme a Tabela 10.

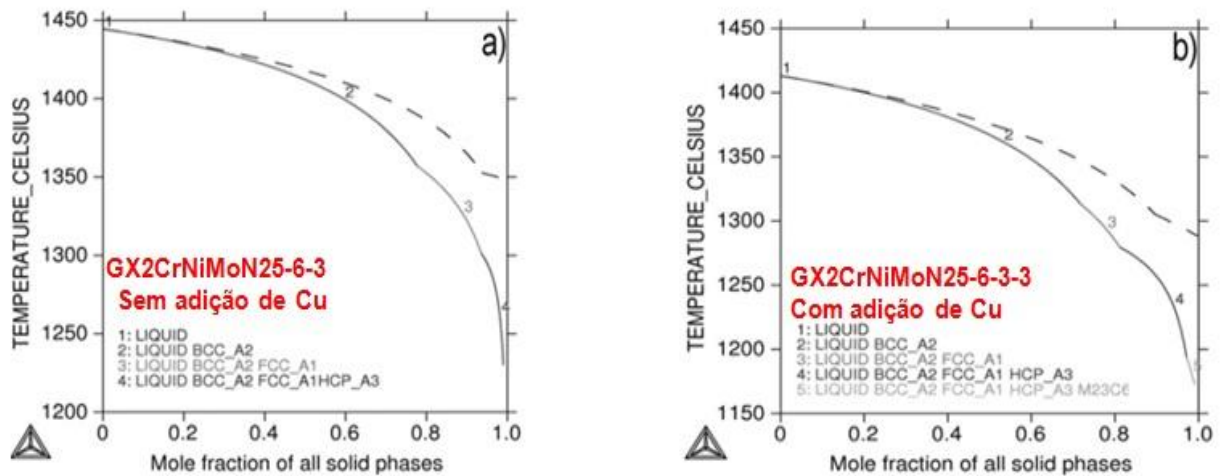


Figura 23: Variação do modo de solidificação de acordo com a variação do teor de cobre.

Fonte: Adaptado de Stradomska, Stradomski, Soinski (2009).

Tabela 10: Fórmulas específicas de aços dúplex para determinação do modo de solidificação através do cálculo do Cr_{eq} e de Ni_{eq} .

Nº	Fórmula para cálculo de Cr_{eq} e Ni_{eq}	Relação Cr_{eq}/Ni_{eq}	Modo de Solidificação
1	$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5\%Si + 0,5\%Nb$	$Cr_{eq}/Ni_{eq} \leq 1,48$	A
	$Ni_{eq} = \%Ni + 30\%C + 0,5\%Mn$	$1,48 \leq Cr_{eq}/Ni_{eq} \leq 1,95$	FA
		$Cr_{eq}/Ni_{eq} \geq 1,95$	F
2 (HAMMAR e SVENSSON, 1979)	$Cr_{eq} = \%Cr + 1,37 \%Mo + 1,5\%Si + 2\%Nb + 3\%Ti$	$Cr_{eq}/Ni_{eq} \leq 1,55$	AF
	$Ni_{eq} = \%Ni + 22\%C + 0,31\%Mn + 14,2\%N + Cu$	$Cr_{eq}/Ni_{eq} \geq 1,55$	FA
3	$Cr_{eq} = \%Cr + 1,37 \%Mo + 1,5\%Si + 2\%Nb + 3\%Ti$	$\varphi < 0$	F
	$Ni_{eq} = \%Ni + 22\%C + 0,31\%Mn + 14,2\%N + Cu$	$\varphi = 0$	FA
	$\varphi = Ni_{eq} - 0,75Cr_{eq} + 0,257$	$\varphi > 0$	A

Fonte: SANTOS, PRIESMEYER (2002) *apud* STRADOMSKA, STRADOMSKI, SOINSKI (2009).

Stradomski e Dyja (2007) investigaram a influência do teor de carbono no fenômeno de segregação de aços dúplex durante o processo de solidificação. Para isto, foram utilizados os aços dúplex apresentados pela Tabela 11.

Posteriormente, não foi observada a precipitação de carbonetos de cromo ($M_{23}C_6$) nas análises metalográficas diferentemente da simulação apresentada pela Figura 24 que estimava um teor de aproximadamente 2% de carbonetos de cromo. Porém, foi verificada a precipitação de nitretos de cromo (HCP_A3) acompanhada da transformação peritética.

Para o aço com 0,028 %C não houve uma clara segregação dos elementos de liga para os contornos de grão. O leve enriquecimento da ferrita com molibdênio e cromo no contorno de grão conduz a uma maior estabilidade e previnem a decomposição eutetóide ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$) na faixa de temperaturas entre 600 °C e 900 °C. Em decorrência deste fato verificou-se predominantemente modo de solidificação ferrítico com transformação peritética apenas após 98% de fração mássica de ferrita conforme apresentado na Figura 24 (a).

Tabela 11: Composição química dos aços dúplex analisados por Stradomski e Dyja (2007).

Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	P	S	Cu	Fe
24,20	8,82	2,30	0,028	0,46	0,85	0,011	0,010	0,02	Balanço
24,40	6,71	2,40	0,055	0,14	0,81	0,020	0,020	3,08	Balanço

Fonte: STRADOMSKI e DYJA (2007).

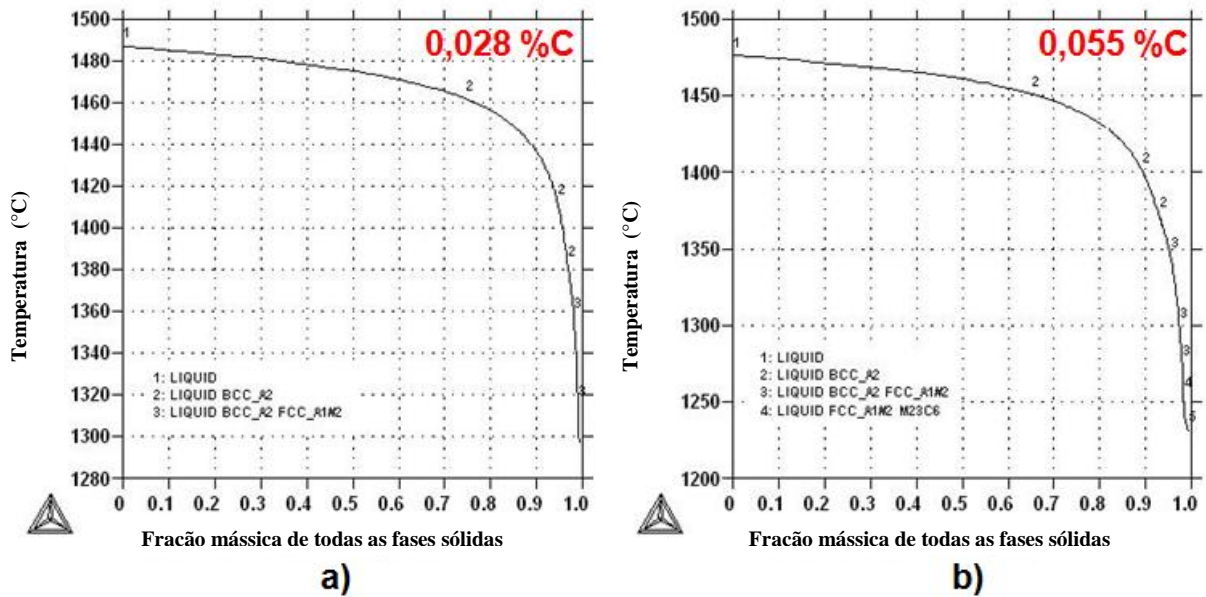


Figura 24: Comparação do modo de solidificação entre aços dúplex com teores distintos de carbono. Fonte: Adaptado de Stradomski e Dyja (2007).

Estes mesmos autores afirmaram que com o enriquecimento de carbono, cromo e molibdênio nas áreas de contornos de grão podem antecipar a ocorrência da transformação peritética após 95% de fração mássica de ferrita. Porém, pela Figura 24 (b) este valor de 95% de fração de ferrita não fica claro e pode-se afirmar apenas que o aumento do teor de carbono favorece a precipitação de carbonetos. Ressalta-se, portanto, que os autores não citaram o passo de temperatura utilizado durante as simulações no Thermo-Calc[®].

Carlson e Beckermann (2012) determinaram a fração de sólido em função da temperatura e calor latente utilizando experimentos de fundição para possíveis ajustes em banco de dados utilizados para simulações pelo programa IDS (IDS DOS v2.0.0) desenvolvido por Miettinen, Miettinen e Louhenkilpi. Além de ligas de níquel foram utilizados aços austeníticos (CN3MN) e dúplex (CD3MN). Para isto foi utilizado um modelo de fundição conforme apresentado pela Figura 25. Após os experimentos foram levantadas curvas de resfriamentos apresentadas pela Figura 26 e por fim comparadas as curvas de temperaturas e taxas de resfriamento simuladas e medidas empiricamente utilizando primeiramente o banco de dados padrão e posteriormente após modificações no mesmo conforme Figuras 27 (a) e (b), partindo-se de uma temperatura de vazamento correspondente a 1504 °C.

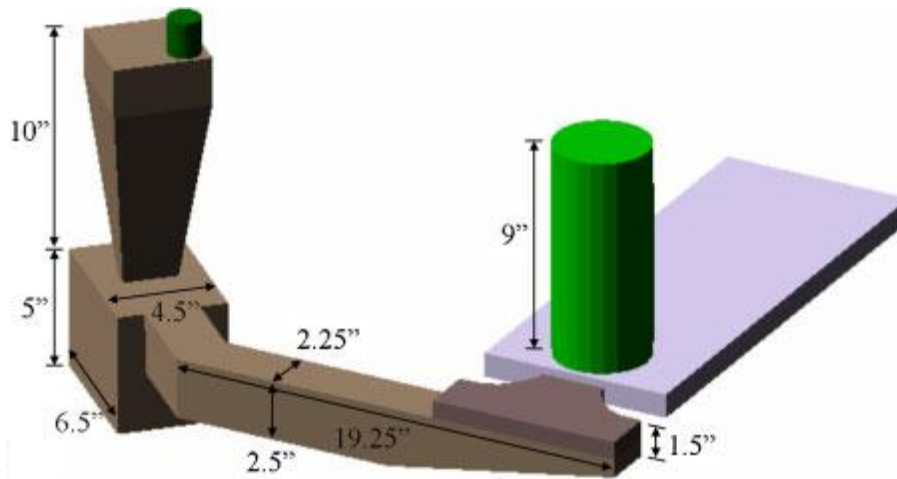


Figura 25: Conjunto do sistema para fundição utilizado por Carlson e Beckermann.
Fonte: Autor, Adaptado de Carlson e Beckermann (2012).

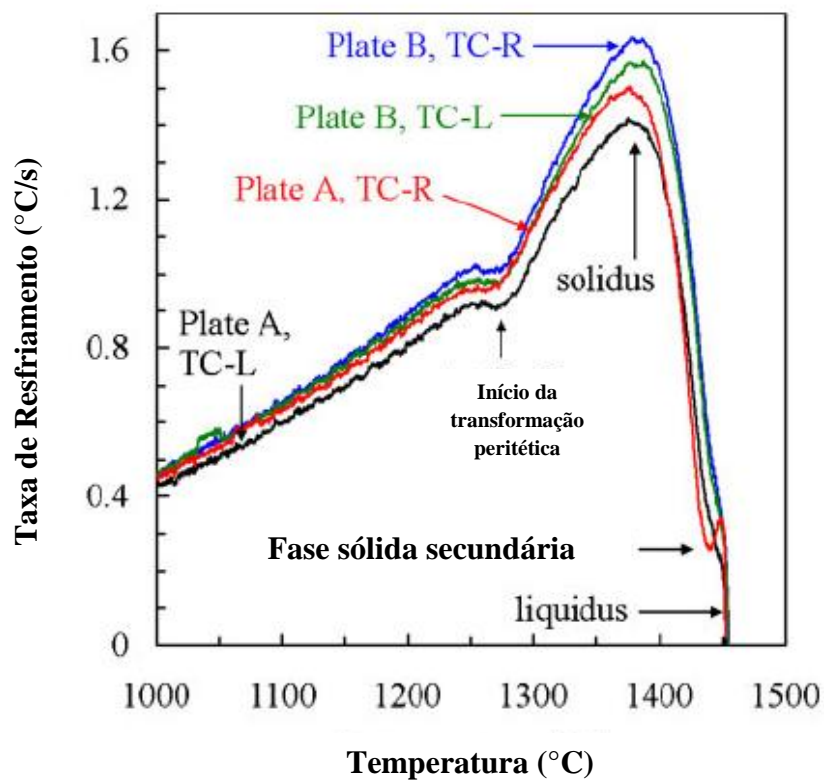


Figura 26: Curva de resfriamento para o aço dúplex CD3MN.
Fonte: Autor, Adaptado de Carlson e Beckermann (2012).

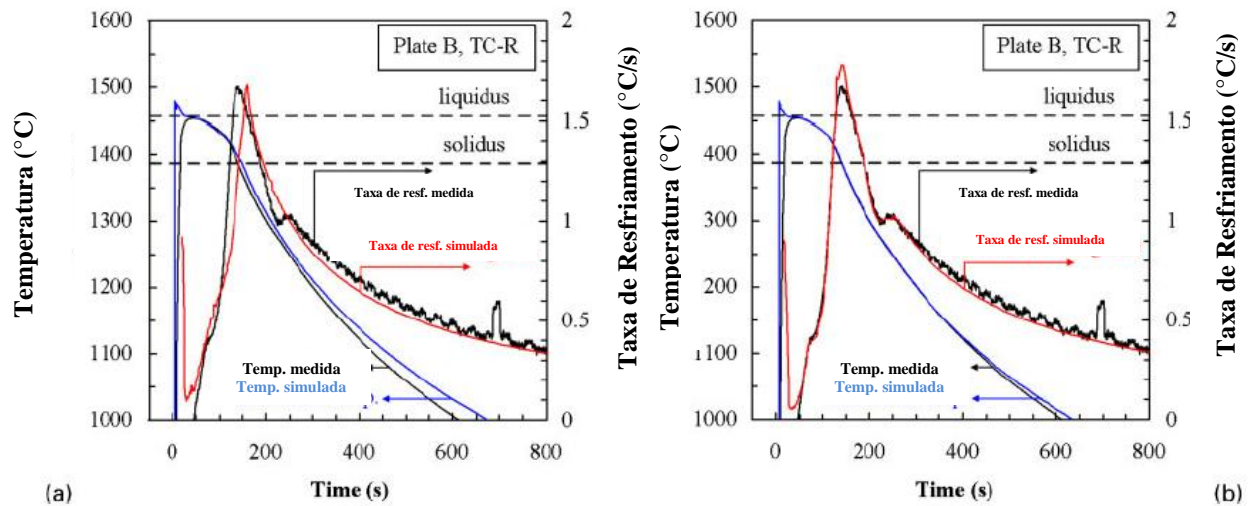


Figura 27: Comparação das curvas de temperaturas e taxas de resfriamento simuladas e medidas empiricamente utilizando primeiramente o banco de dados padrão (a) e posteriormente após modificações do banco de dados (b).

Fonte: Autor, Adaptado de Carlson e Beckermann (2012).

Com isso, Carlson e Beckermann (2012) obtiveram os seguintes resultados apresentados pela Tabela 12:

Tabela 12: Temperaturas correspondentes aos fenômenos da solidificação para o aço dúplex CD3MN.

Material	Evento	Temperatura (°C)
CD3MN	T_{liquidus}	1455 ± 2
	$T_{\text{fase secundária}}$	1447 ± 3
	T_{solidus}	1385 ± 3
	$T_{\text{transformação ferrita em austenita}}$	1276 ± 3

Fonte: Carlson e Beckermann (2012).

Além da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , ou seja, o efeito da composição química, a velocidade de solidificação também deve ser considerada no modo de solidificação. SUUTALA (1983) estudou os efeitos das condições de solidificação que influenciam o modo de solidificação em aços inoxidáveis austeníticos. Relacionou-se, portanto, a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} proposta por HAMMAR e SVENSSON correspondente ao modo de solidificação sob diversas condições

de resfriamento demonstrando as regiões de transição na solidificação primária de austenita para ferrita conforme apresentado pelo gráfico da Figura 28.

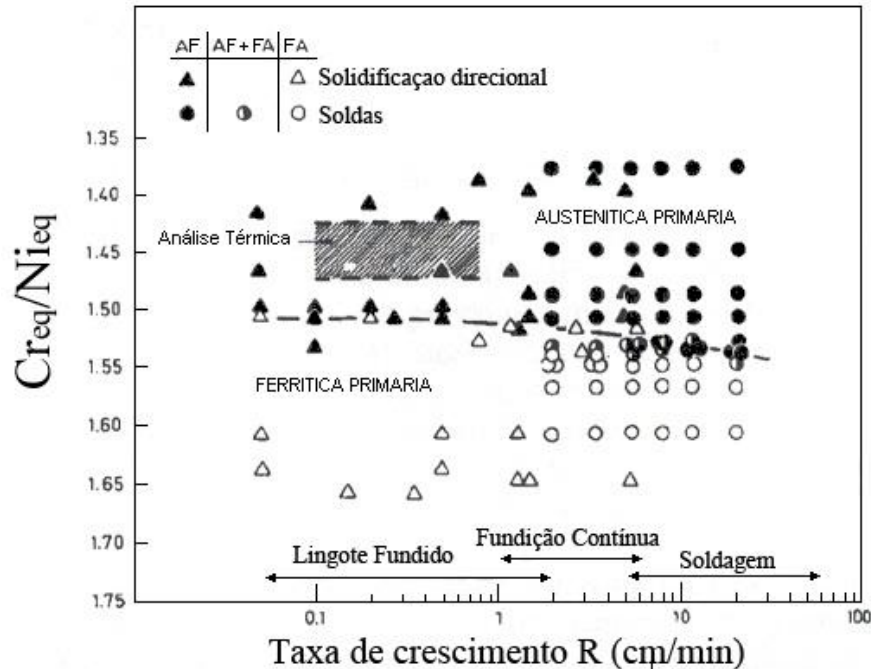


Figura 28: Efeito da taxa de crescimento associada à relação Cr_{eq}/Ni_{eq} no modo de solidificação de aços inoxidáveis austeníticos. A região hachurada corresponde a uma região em que ocorreu formação simultânea de ferrita e austenita. (Adaptado do autor SUUTALA, 1983)

Verificou-se que em peças fundidas em que o gradiente térmico (G) é baixo em comparação ao processo de soldagem essa transição se dá a uma relação Cr_{eq}/Ni_{eq} entre 1,43 e 1,50. Na fundição contínua essa relação fica em torno de 1,50. Por fim, na soldagem com processos a arco, ou seja, gradiente térmico e velocidade de solidificação elevados a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} situou-se entre 1,50 e 1,55. Conclusão: para maiores velocidades de solidificação existe a tendência de ocorrer a formação de austenita como fase primária e, portanto, modo de solidificação tipo “A”.

No entanto, FREDRIKSSON (1972) concluiu que o aumento da velocidade de solidificação favorece primeiramente a formação de ferrita. A justificativa para tal discrepância de resultados apresentada por SUUTALA (1983) consiste no fato de que FREDRIKSSON (1972) utilizou taxas de crescimento (R) muito baixas, da ordem de 0,05 cm/min, com um alto gradiente térmico correspondente a 100°C/min, resultando numa relação G/R igual a 2000°C/min que significa ausência de crescimento dendrítico como forma de crescimento. Ressalta-se que a relação G/R influencia na morfologia de crescimento

enquanto que o produto G.R (velocidade de resfriamento) determina o espaçamento dos braços dendríticos secundários.

Dentre as variações referentes ao modo de solidificação, o nitrogênio é outro elemento que pode alterar significativamente a microestrutura. PARK e LEE (2001) estudaram os efeitos ocasionados pela adição de nitrogênio sobre a estrutura bruta de fusão de aços dúplex. Com relação à morfologia microestrutural verificaram que o aumento do teor de nitrogênio diminui a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} induzindo uma diminuição da fração volumétrica da ferrita. Conseqüentemente, a variação do teor de nitrogênio influi diretamente no modo de solidificação originando diversas estruturas brutas de fusão. A Figura 29 (a) apresenta a microestrutura do aço inoxidável dúplex em estudo com 0,14% N (% peso) com solidificação totalmente ferrítica seguida da transformação austenítica. No entanto, a Figura 29 (b), com teor de nitrogênio igual a 0,25% (% peso) indica austenita grosseira ao longo dos contornos de grão ferríticos. Por fim, o aço dúplex contendo 0,37%N (%peso), Figura 29 (c), apresentou uma morfologia dendrítica da austenita oriunda do modo de solidificação ferrita/austenita. Neste caso a solidificação inicia-se com a formação dendrítica da ferrita (δ) com segregação de Ni e N para o líquido residual que finalmente solidifica em fase austenita (γ).

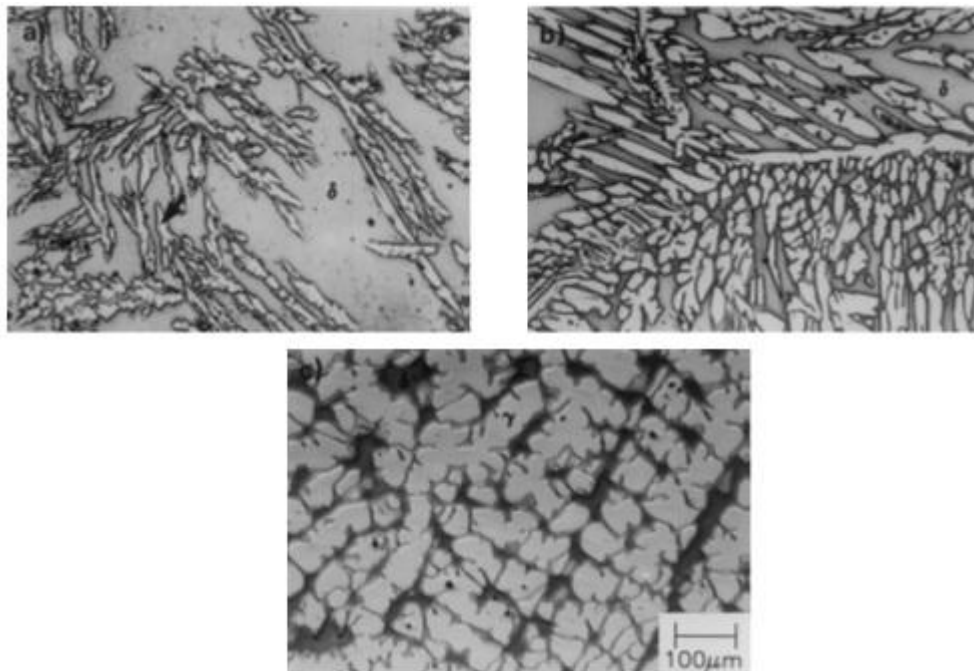


Figura 29: Estruturas brutas de fusão do aço inoxidável dúplex 25%Cr-7%Ni-1,5%Mo-3%W-xN com diferentes teores de nitrogênio; (a) 0,14%N, (b) 0,25%N, (c) 0,37%N. (PARK e LEE, 2001)

Além disso, foi observado que em baixos teores de nitrogênio (0,14% peso) a precipitação da fase sigma (σ) concentrou-se nos contornos de grão enquanto que o aumento do teor de nitrogênio para 0,37 % (% peso) a precipitação foi ocasionada na maioria da região ferrítica circundada por grandes quantidades de fase austenítica.

Dentre os compostos intermetálicos destaca-se a fase sigma (σ), pois esta é a principal fase responsável pela degradação e efeito prejudiciais as propriedades mecânicas dos aços dúplex. Consiste em uma fase de estrutura tetragonal rica em cromo (Cr) e molibdênio (Mo), dura, frágil e não-magnética em temperatura ambiente. Por apresentar elementos estabilizadores da ferrita em sua composição como Cr e Mo sua origem se dá preferencialmente a partir da ferrita presente na microestrutura (ELMER, PALMER e SPECHT, 2007). Outro fator que contribui para este fenômeno é o fato do cromo possuir maior velocidade de difusão na ferrita do que na austenita (WANG et al, 2003). A Figura 30 apresenta a relação entre temperatura e tempo através da curva TTT que conduz a fragilização devido a formação de compostos intermetálicos como a fase sigma.

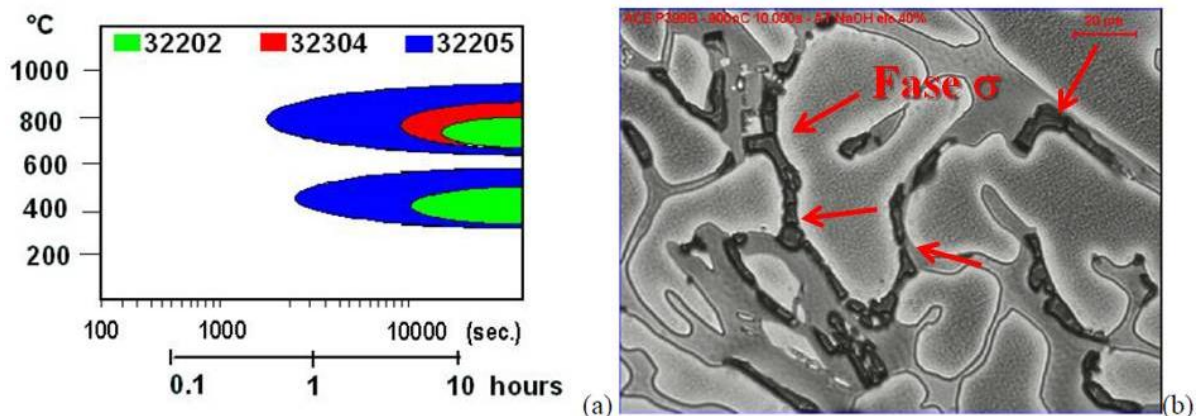


Figura 30: a) curva TTT do aço dúplex; b) microestrutura do aço SAF 2205 com precipitação de fase sigma. Fonte: FARIA, et. al, 2010.

Existem basicamente 3 modos de formação da fase sigma. Em torno de 900 °C ocorre a precipitação da fase sigma na estrutura de ferrita com morfologia de partículas isoladas. Estudos mostram que a 700 °C e 800°C pode ocorrer a decomposição eutetóide ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) da ferrita resultando em uma morfologia lamelar da fase sigma e austenita secundária (a denominação secundária refere-se ao fato desta austenita ser empobrecida de Cr e Mo quando comparada à austenita originalmente da estrutura). Porém, a 850 °C a formação da fase sigma pode ser originada por 3 mecanismos: 1) nucleação e crescimento a partir da ferrita originalmente presente na microestrutura; 2) decomposição eutetóide de ferrita em fase sigma

e austenita secundária (γ_2); 3) formação de fase sigma a partir da austenita (MAGNABOSCO, 2009).

A decomposição eutetóide pode originar duas morfologias distintas: lamelar ou eutetóide divorciado. Na decomposição lamelar ocorre o crescimento cooperativo (POHL, STORZ E GLOGOWSKI, 2007), ou seja, o surgimento de lamelas de fase sigma e austenita secundária empobrecida em Cr e Mo dentro da estrutura ferrítica. Na decomposição divorciada têm-se a fase sigma em partículas isoladas circundadas pela austenita. Por fim, na formação de fase sigma a partir da austenita têm-se continuamente a precipitação de sigma na estrutura austenítica após o consumo total de ferrita, ou seja, a partir deste momento a fase sigma está crescendo a partir da austenita.

MARTINS e CASTELETTI (2005) caracterizaram microestruturalmente o aço inoxidável superdúplex ASTM A890 GRAU 6A verificando os efeitos ocasionados pela precipitação da fase sigma. O aço superdúplex correspondente foi primeiramente solubilizado a 1130 °C, seguido por resfriamento em água. Posteriormente foi mantido em temperaturas diferentes por 2h avaliando-se finalmente os efeitos. Verificou-se o aumento abrupto da precipitação da fase sigma a partir de 720 °C até 880 °C, possuindo um valor máximo de concentração volumétrica correspondente a 50% em 880 °C conforme apresentado pela Figura 31.

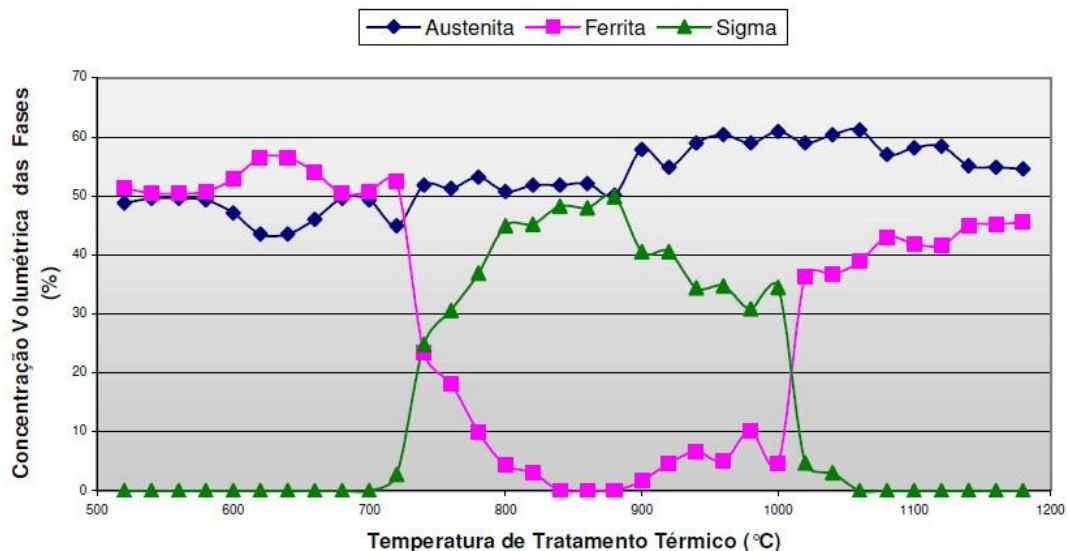


Figura 31: Proporções entre as fases presentes relacionando com a temperatura de tratamento térmico conduzido por 2 h.

Fonte: MARTINS, CASTELETTI, 2005.

No entanto, acima de 1060 °C a fase sigma começa a desaparecer totalmente devido à solubilização do material. O gráfico da Figura 32 também apresenta a relação existente entre a

concentração de ferrita e de fase sigma. Quando a concentração de fase sigma começa a aumentar a concentração de ferrita diminui, devido a formação de sigma, ocorrendo o empobrecimento de Cr e Mo na ferrita, e favorecendo o mecanismo de precipitação por reação eutetóide e originando austenita secundária.

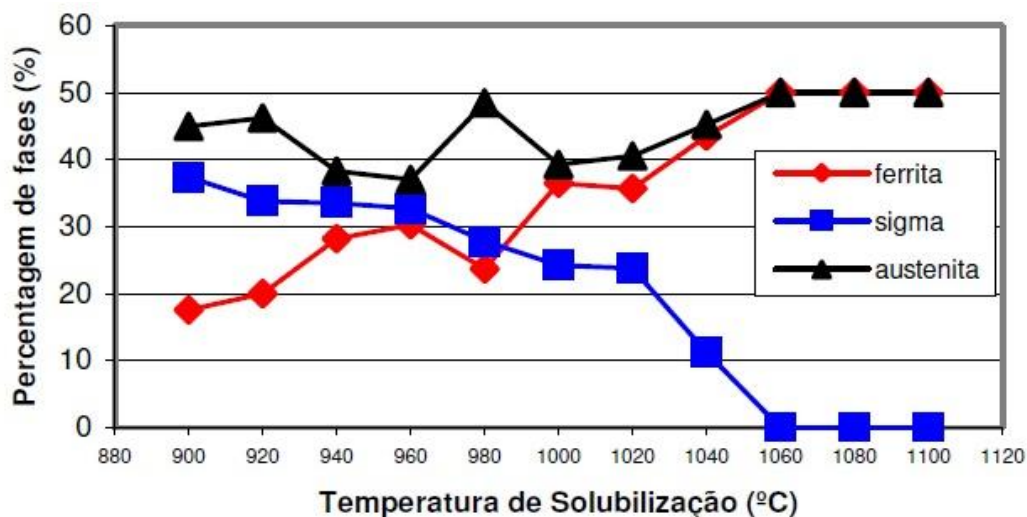


Figura 32: Proporções entre as fases presentes relacionando com a temperatura de tratamento térmico

Fonte: MARTINS, CASTELETTI e BONAVINA, 2003.

Em outro estudo; MARTINS, CASTELETTI e BONAVINA (2003), verificaram o efeito da temperatura no mesmo aço superdúplex ASTM A890 GRAU 6A, submetendo o material a diversos patamares de envelhecimento e solubilização à temperaturas entre 900 °C a 1100°C com variações de 20 °C em 20 °C. Assim como no estudo anterior, a solubilização total da fase sigma se deu a 1060 °C conforme apresentado pelo gráfico da Figura 30.

A sequência das Figuras 33 a 35 apresentam as diferentes microestruturas resultantes da variação das temperaturas impostas no processo de envelhecimento/solubilização. De acordo com o gráfico apresentado pela Figura 32, verificou-se que a 900 °C a quantidade de fase sigma era significativa correspondendo a uma fração volumétrica de 40% e seu aspecto é apresentado pela Figura 33. No entanto, na temperatura de 980 °C as frações volumétricas de fase sigma e ferrita são aproximadamente iguais, entre 20% e 30%, e sua microestrutura é verificada na Figura 34. Por fim, a Figura 35, apresenta a microestrutura obtida a 1060 °C em que se torna inexistente a presença de fase sigma devido sua total solubilização.

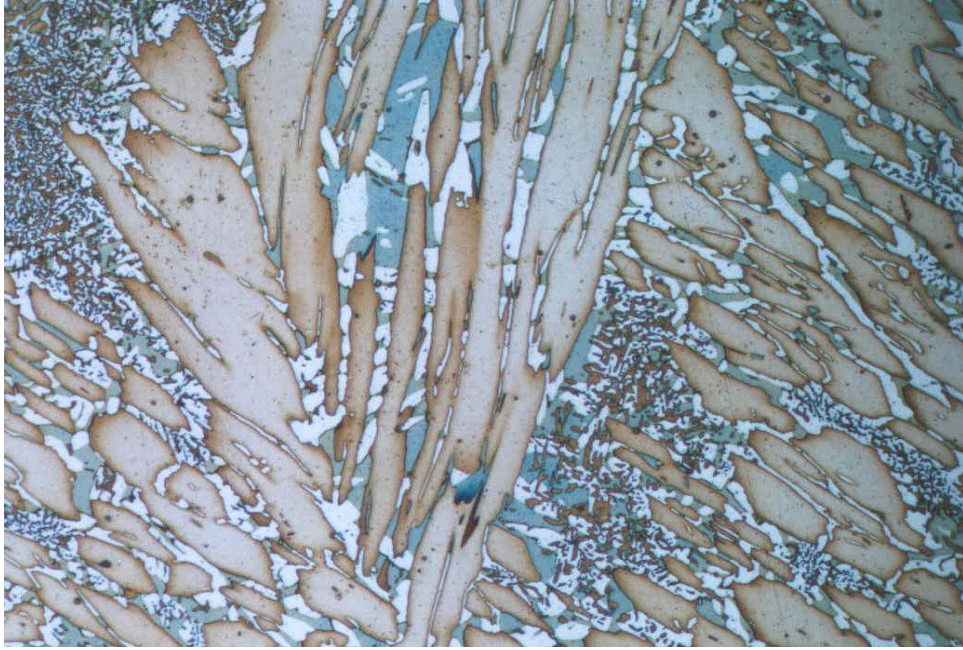


Figura 33: ASTM A890 Gr 6A tratado a 900 °C. Aumento de 400 X (MARTINS, CASTELETTI e BONAVINA, 2003)

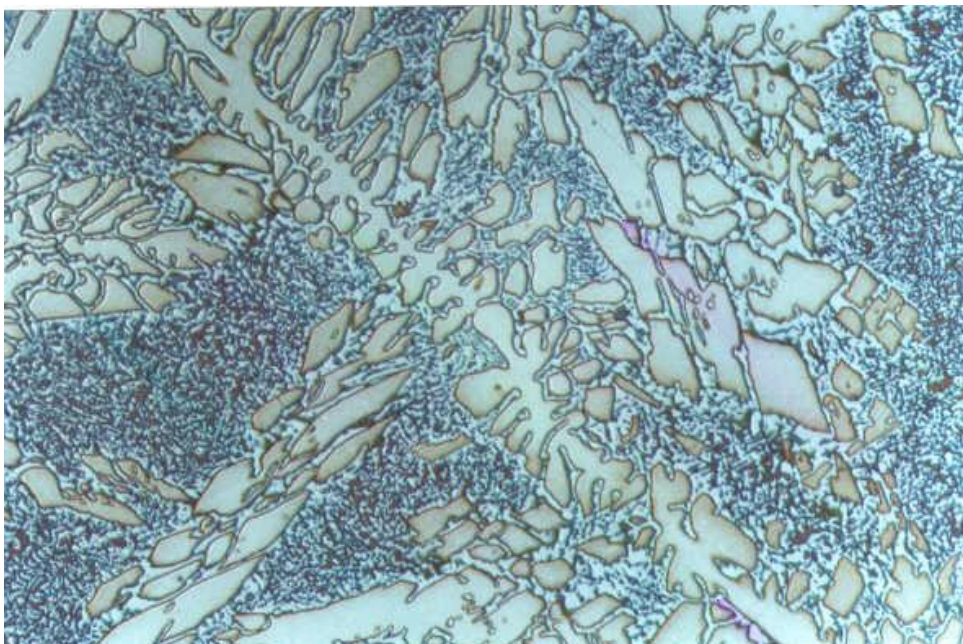


Figura 34: ASTM A890 Gr 6A tratado a 980 °C. Aumento de 400 X (MARTINS, CASTELETTI e BONAVINA, 2003)

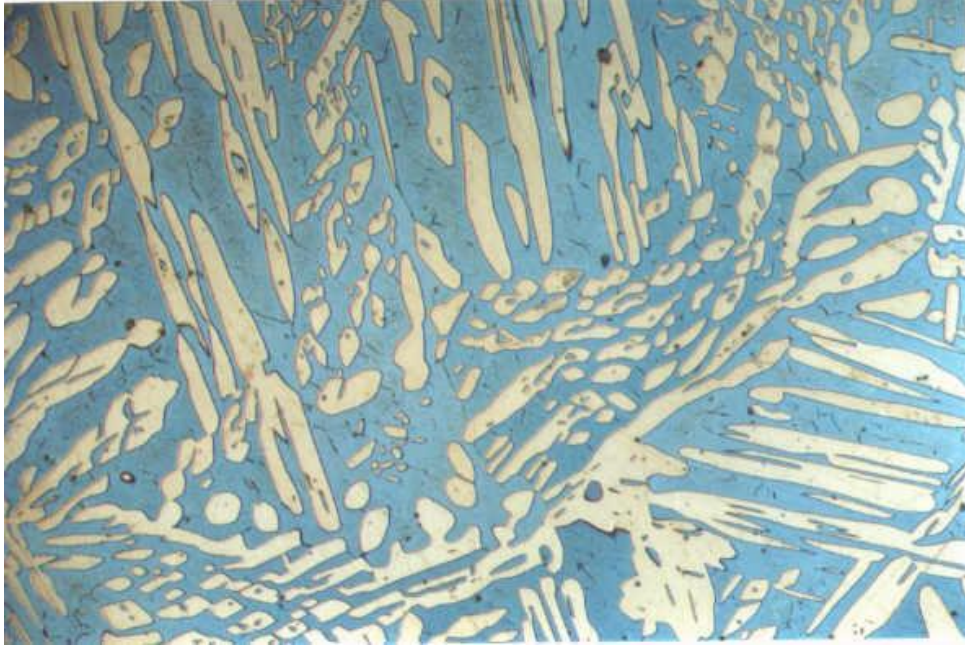


Figura 35: ASTM A890 Gr 6A tratado a 1060 °C. Aumento de 400 X (MARTINS, CASTELETTI e BONAVIDA, 2003)

Logo, torna-se necessário investigar os fenômenos que envolvem a cinética de precipitação da fase sigma e assim relacionar as temperaturas e tempos adequados de tratamento térmico. Magnabosco (2009) estudou a cinética de formação da fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803. Primeiramente este aço, na forma de chapa com 3 mm de espessura, foi solubilizado por 30 minutos a 1120 °C. Posteriormente, amostras com 20 mm de comprimento e 15 mm de largura foram envelhecidas isotermicamente à temperaturas de 700 , 750, 800, 850 e 950 °C por tempos entre 10 minutos e 1032 horas. Dentre os resultados obtidos foi levantada a curva TTP da fase sigma e foi observado que a maior cinética de formação desta fase ocorreu a 850°C, caracterizado pelo “nariz” da curva-C conforme apresentado pela Figura 36. ELMER, PALMER e SPECHT (2007) também verificaram a maior quantidade de fase sigma na temperatura de 850 °C.

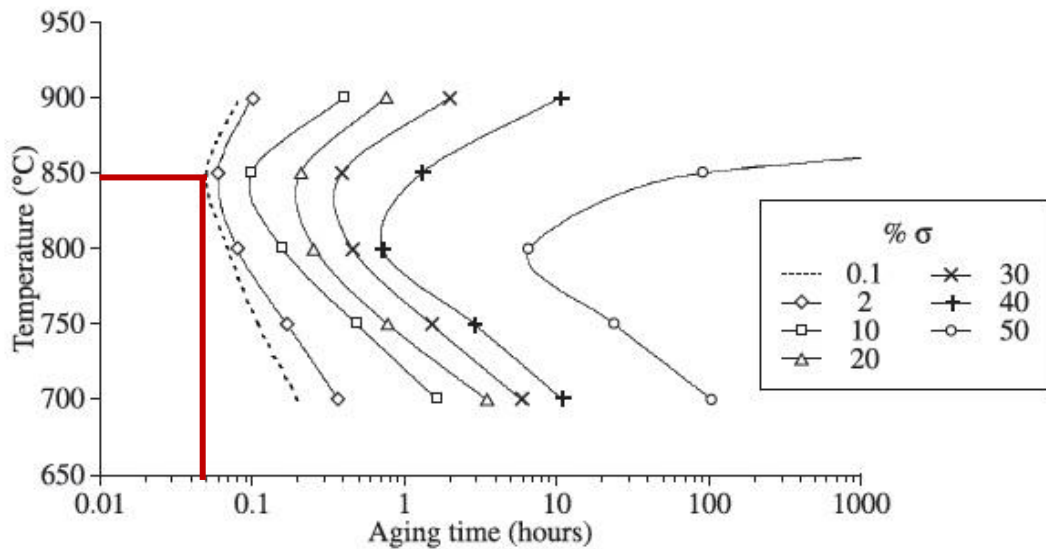


Figura 36: Diagrama TTP da fase sigma entre 700 °C e 900 °C (MAGNABOSCO, 2009)

MAGNABOSCO (2009) calculou os valores de energia de ativação da formação da fase sigma na nucleação e crescimento no aço UNS S31803, comparando estes valores com as energias de ativação da difusão do cromo e do molibdênio como mostra a Tabela 13.

Tabela 13: Comparação entre as energias de ativação de formação de fase sigma e os elementos químicos cromo e molibdênio.

Mecanismo	Energia de ativação (kJ/mol)
Formação de fase sigma (σ) a partir da ferrita	185
Difusão do Cr na matriz de ferrita	235
Difusão do Cr no contorno de grão de ferrita	218
Difusão de Cr na austenita	278
Difusão do Mo na ferrita	289

Fontes: MAGNABOSCO (2009); WANG et al. (2003); NITTA, MIURA e IJIMA (2006).

Sabe-se que o cromo e molibdênio são os principais elementos formadores de fase sigma. No entanto, observando os valores de energia de ativação verifica-se que o cromo possui uma menor energia de ativação e, portanto, sua difusão caracteriza-se provavelmente como principal mecanismo termodinâmico para a formação de fase sigma.

Embora a fase sigma seja a mais estudada face à sua importância, existem outras fases intermetálicas que também afetam negativamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis dúplex. Dentre elas está a fase chi (χ), que pode ocorrer em aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e dúplex e, assim como a fase sigma, sua precipitação possui efeitos negativos quanto às propriedades mecânicas e resistência à corrosão. No

entanto, enquanto a fase sigma está diretamente relacionada ao sistema binário Fe-Cr, a fase chi ocorre em sistemas ternários Fe-Cr-Mo e sistemas quaternários Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti podendo ser condicionada a um teor mínimo de molibdênio (Mo) correspondente a 2% (em peso) (DUPLEX STAINLESS STEELS, 2009). Além disso, trata-se de uma fase rica em molibdênio (Mo) e pobre em cromo (Cr) quando comparada à fase sigma e sua precipitação ocorre em temperaturas mais baixas, e em menor quantidade que a fase sigma.

ESCRIBA *et al.* (2009) estudaram o mecanismo de precipitação da fase chi em aços inoxidáveis duplex e verificaram que ela se inicia nos contornos de grãos ferrita/ferrita e sua ocorrência precede a precipitação da fase sigma. Posteriormente as partículas da fase chi começam a ser substituídas em detrimento à formação da fase sigma. A Figura 37 confirma a maior cinética de formação da fase sigma em comparação à fase chi e, portanto, justificada a maior quantidade de estudos relacionados a esta fase face às outras fases intermetálicas.

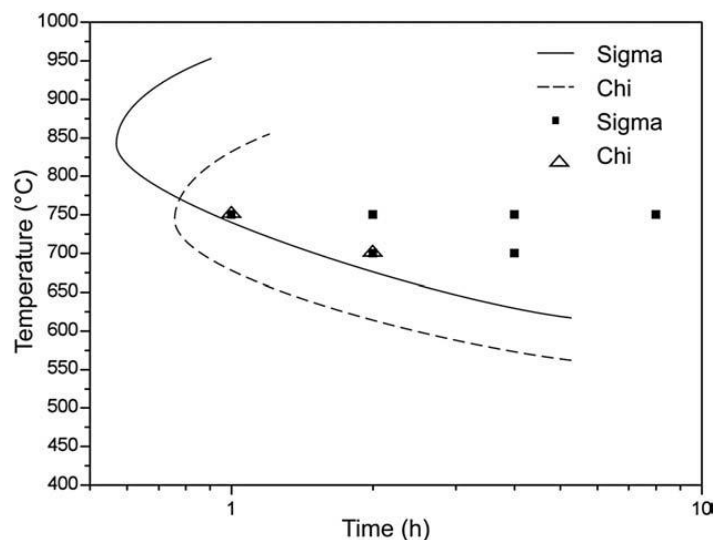


Figura 37: Diagrama TTP entre as fases sigma e chi (ESCRIBA et al, 2009).

No capítulo subsequente será apresentada a metodologia estabelecida neste trabalho assim como os materiais e equipamentos utilizados do Centro Universitário da FEI especificamente do CDMatM-FEI.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

A composição química do material será obtida por meio da combinação dos aços inoxidáveis dúplex SAF 2205 e SAF 2507, disponíveis na forma de sucata no Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM) da FEI, cuja composição química encontra-se na Tabela 14, além de liga Fe-Cr alto N, também mostrada na Tabela 14.

Tabela 14: Composição química (% massa) das ligas em estudo (dados do fornecedor).

Material	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	S	Cu	Fe	Quantidade (kg)
SAF2205	22,21	5,40	3,15	0,178	0,015	0,76	0,45	0,020	0,005	-	Balanço	12,4
SAF2205	22,48	5,74	3,2	0,162	0,018	1,42	0,35	-	-	0,015	Balanço	2
SAF2507	24,95	6,91	3,79	0,263	0,015	0,43	0,26	0,017	0,001	-	Balanço	9,2
Liga Fe-Cr alto N	63,3	-	-	5,92	0,096	-	0,59	0,028	0,003	-	30,06	0,200

3.2 Métodos

A etapa de preparação dos materiais e estudo do desenvolvimento do processo foi subdividida nas seguintes etapas:

3.2.1. Projeto do Molde

Foi estabelecida uma carga para a fundição correspondente a aproximadamente 24 kg avaliando a composição química das sucatas dos materiais disponíveis, projetando um sistema lingote–massalote com capacidade de 20 kg por meio do Autocad 2010. A moldagem foi realizada em cura a frio utilizando areia base de sílica com módulo de finura 45/50, obtendo-se o molde conforme modelo descrito no Anexo A.

3.2.2. Previsão da composição química da liga obtida

Baseado nas composições químicas dos materiais apresentadas pela Tabela 14 foi calculada a composição química esperada do aço obtido em função da mistura das sucatas de aço disponíveis, e esta composição esperada é apresentada pela Tabela 15. Baseado nesta composição, os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} foram calculados de acordo com as expressões estabelecidas pelas equações (7) e (8) de acordo com a norma ASTM 800/ A800M, correspondendo a 22,27 e 14,53, respectivamente. Posteriormente, a composição química real obtida foi analisada por meio de combustão direta, espectrometria por fluorescência de raio-X e espectrometria por emissão de plasma acoplado (ICP).

Tabela 15: Composição química (% massa) estimada da liga.

Material	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	S	Cu	Fe	Quantidade (kg)
Liga Estimada	23,64	5,97	3,38	0,26	0,016	0,68	0,37	0,017	0,03	0,15	Balanço	23,8

3.2.3. Simulações Scheil

Com a composição química da liga esperada apresentada pela Tabela 15 foram realizadas simulações termodinâmicas utilizando o software Thermo-Calc[®] acoplado ao banco de dados TCFE6 para prever as condições de solidificação e assim estabelecer os parâmetros para a etapa de fusão do material e conseqüente fundição. Logo, foi possível identificar a temperatura liquidus (T_{liq}) desta liga correspondente a 1467°C bem como o intervalo de solidificação definido entre 1467°C e 1280°C conforme apresentado pela Figura 38.

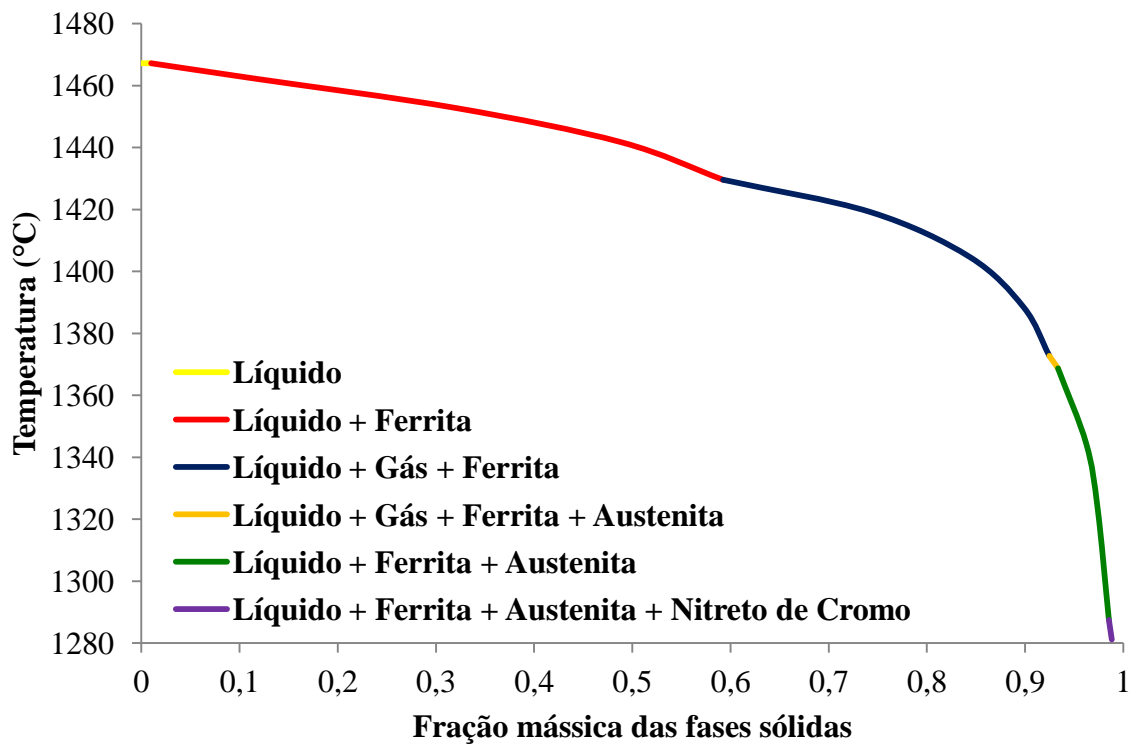


Figura 38: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 1°C

3.2.4. Simulações no Thermo-Calc[®] para a previsão das temperaturas de solubilização visando a relação 50% ferrita e 50% austenita com PREN equivalentes

Com a composição estimada definida, foram realizadas simulações termodinâmicas utilizando o software Thermo-Calc[®] acoplado ao banco de dados TCFE6 para a realização de estimativas da fração das fases e precipitação de fases intermetálicas, e estabelecer o PREN teórico das fases ferrita e austenita. A Figura 39 apresenta as possíveis fases e constituintes no intervalo de temperatura de 300° C a 1300°C. Através da simulação foi possível verificar a faixa de temperatura correspondente à presença somente de ferrita e austenita, sendo este intervalo definido entre 1000°C e 1300°C.

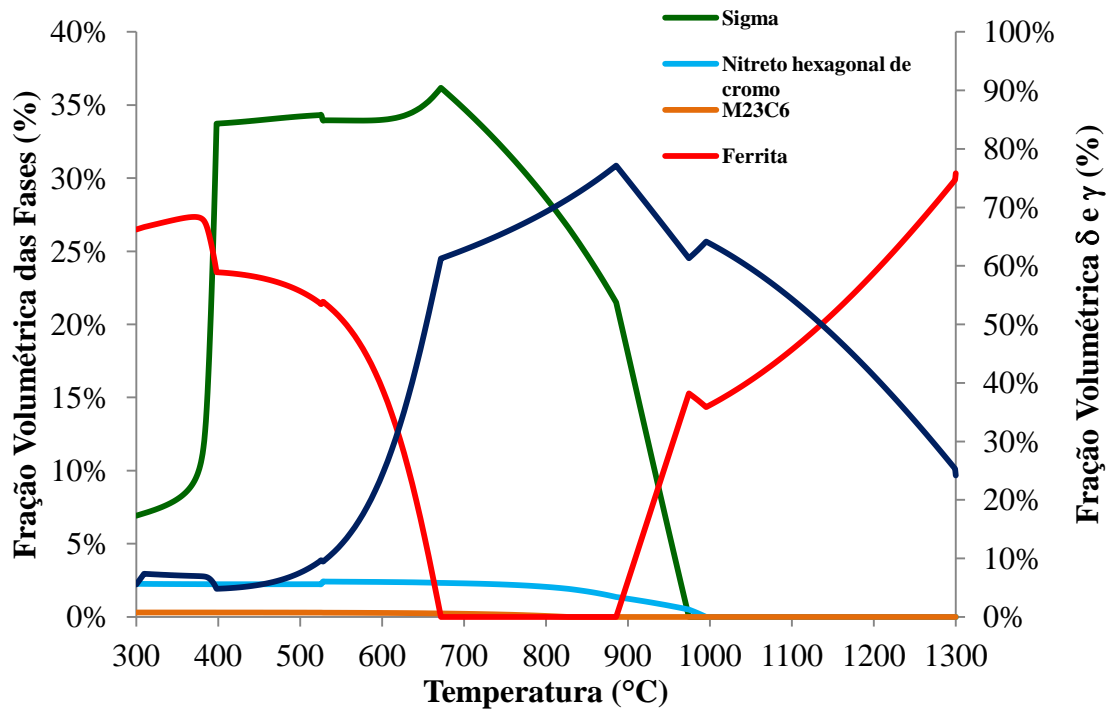


Figura 39: Possíveis fases e constituintes encontrados no intervalo de temperatura de 300°C a 1300°C.

Logo, foi possível estabelecer a temperatura na qual existe a relação 50% ferrita / 50% austenita conforme apresentado pela Figura 40 e conseqüentemente definir a temperatura de solubilização correspondente a 1137 °C, ponto A, que garanta estas frações das fases.

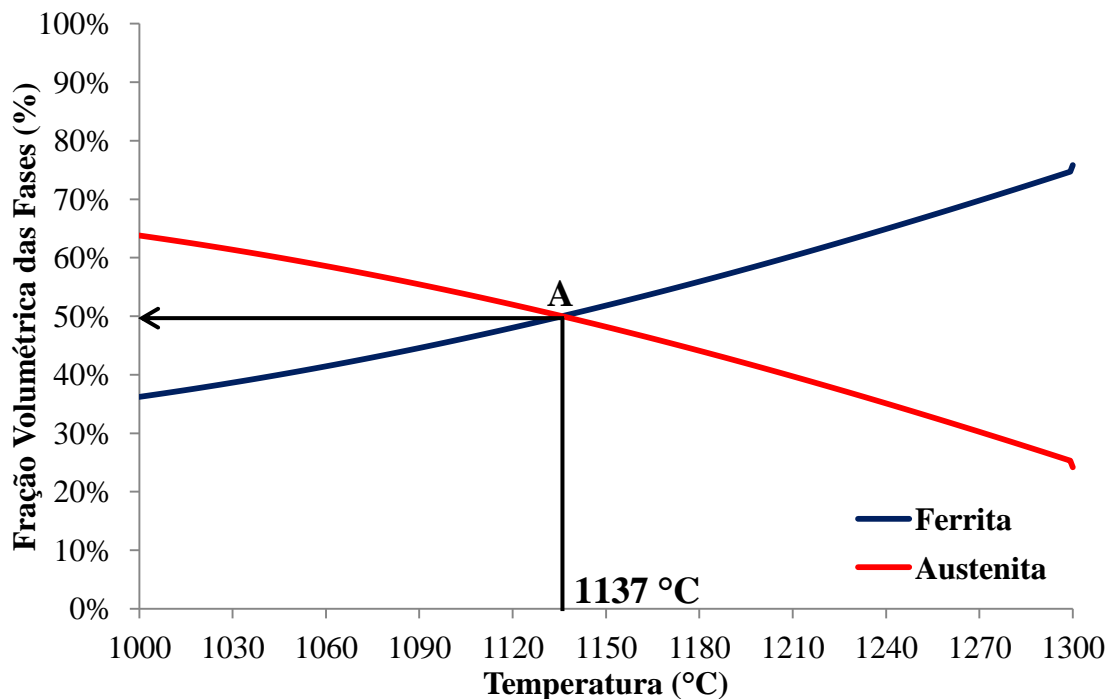


Figura 40: Temperatura de aproximadamente 1100°C em que se verificou a relação 50% δ / 50% γ .

Posteriormente foram encontradas as composições químicas da ferrita e da austenita referentes aos elementos químicos necessários para o cálculo do PREN segundo a norma ASTM 890/890M. Os gráficos das Figuras 41 a 43 apresentam a variação dos teores de cromo (Cr), molibdênio (Mo) e nitrogênio (N) em função da temperatura nas fases ferrita e austenita.

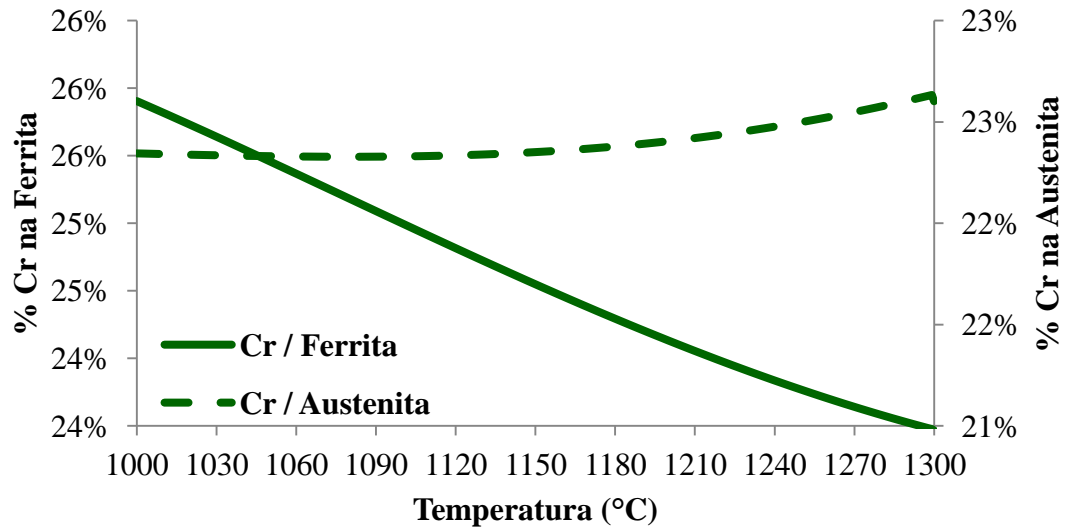


Figura 41: Comportamento do cromo (Cr) em função da temperatura nas fases ferrita e austenita.

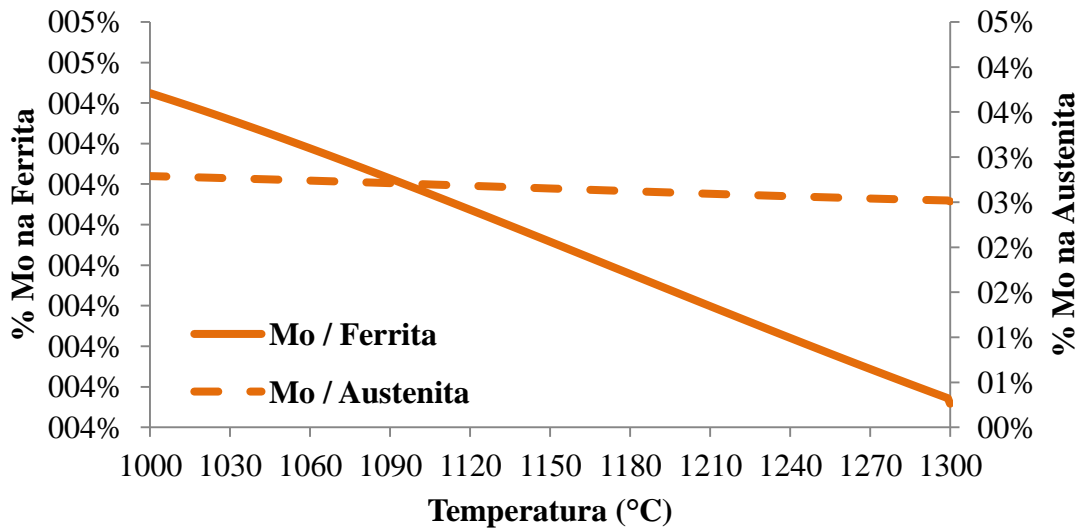


Figura 42: Comportamento do molibdênio (Mo) em função da temperatura nas fases ferrita e austenita.

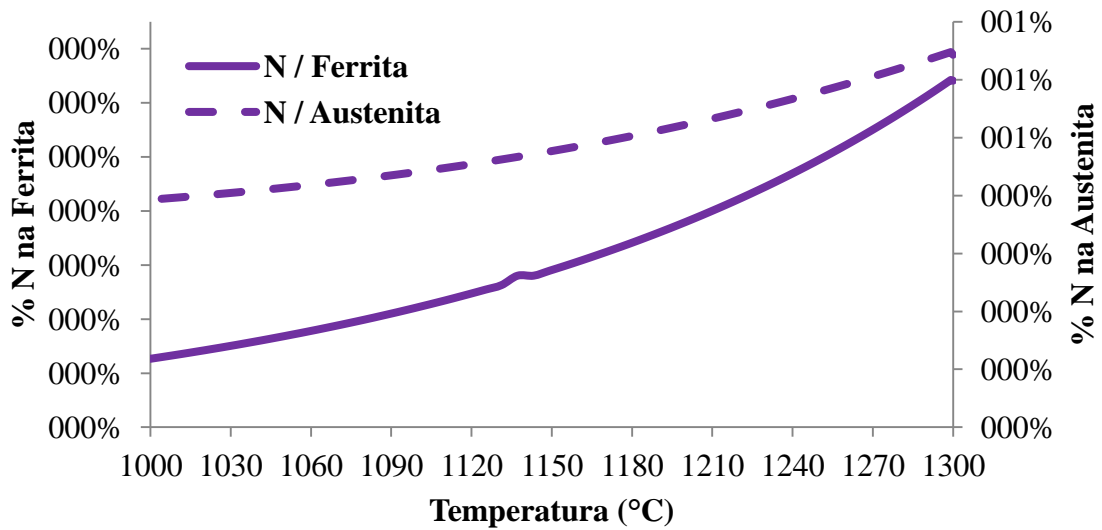


Figura 43: Comportamento do nitrogênio (N) em função da temperatura nas fases ferrita e austenita.

Neste caso, a temperatura de solubilização utilizada para atingir a igualdade das frações das fases correspondeu a 1137 °C e verificou-se os valores de PREN, calculados segundo a norma ASTM 890/890M, sendo o PREN da ferrita correspondente a aproximadamente 39,3 e o PREN da austenita 38,6, conforme apresentado pelo gráfico da Figura 44. Observou-se, portanto, que o teor de cromo presente na ferrita aumenta com a diminuição da temperatura, diferentemente do teor de cromo contido na austenita que diminui com a diminuição da temperatura. O mesmo comportamento foi verificado para o molibdênio da ferrita. No entanto, seu teor permanece praticamente constante com a variação da temperatura na fase austenítica. Logo, verificou-se a dificuldade de estabelecer uma composição química que satisfaça a relação de equivalência do PREN entre as fases. Embora com teores distintos, o nitrogênio apresenta comportamento semelhante referentes a variação de temperatura.

Logo, o ajuste da proporção 50:50 de ferrita e austenita é realizado no tratamento de solubilização face a dificuldade de se obter essa igualdade microestrutural diretamente da condição oriunda de fundição, ou seja, na estrutura bruta de fusão. Além disso, outra dificuldade implica na em obter um PREN igual em ambas as fases mantendo sua proporção, visto que este PREN depende da composição química do material e da temperatura de solubilização que por sua vez também depende de tal composição.

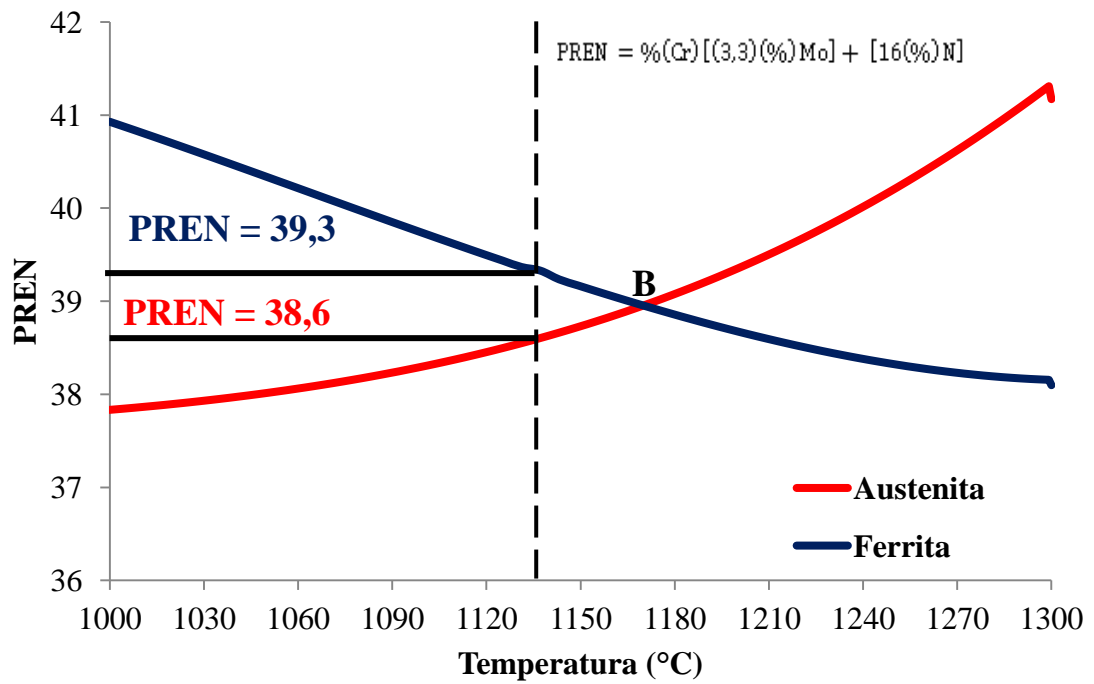


Figura 44: Valores de PREN da austenita e da ferrita na temperatura de solubilização.

3.2.5. Fusão e lingotamento

A fundição foi realizada em um forno de indução Grion localizado no CDMatM-FEI, vide Figura 45, com frequência de 60 Hz e uma potência máxima de 35 kW, num equipamento com capacidade máxima de 25 kg de aço.



Figura 45: Forno de indução Grion com potência máxima de 35 kW e capacidade de 25 kg.

No entanto, foram projetados alguns dispositivos de adequação do forno de indução. Primeiramente foi utilizado um tubo de quartzo, apresentado pela Figura 46, conectado a um flexível metálico acoplado a um cilindro com gás argônio com o objetivo de minimizar efeitos de oxidação do banho líquido, visto que não se trata de um forno de indução a vácuo. Como o argônio possui uma densidade maior que a da atmosfera, o fluxo imposto para dentro do metal líquido minimiza a entrada de oxigênio prejudicando esta etapa do processo.

Posteriormente, foi projetada uma extensão da “biqueira” do forno, apresentada pela Figura 46 e projeto visualizado no Anexo B, para garantir que o metal líquido escoasse diretamente para o centro do molde de maneira na qual não houvesse contato com as paredes laterais durante o vazamento evitando erosão da areia podendo acarretar em inclusões exógenas no lingote. Além disso, essa extensão permitiu que a variação do ângulo de basculamento do forno não afetasse o fluxo de metal durante o vazamento para dentro do molde. Isso promoveu uma alimentação contínua e constante durante o vazamento facilitando o controle desta etapa conforme apresentado pela Figura 47.



Figura 46: Dispositivos adaptados ao forno de indução



Figura 47: Etapa de fusão

3.2.7. Testes de processamento mecânico

Foram laminadas amostras de aproximadamente 11 mm e 13 mm de espessura nas condições bruta de fusão e solubilizada respectivamente, promovendo uma diminuição até 7 mm e 10 mm, caracterizando uma diminuição de 35 % e 25 % da espessura, respectivamente, utilizando o laminador do CDMatM – Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos do Departamento de Engenharia de Materiais da FEI conforme apresentado pela Figura 48.



Figura 48: Laminador para materiais metálicos – CDMatM.

3.2.8. Testes de solubilização

Baseado nas simulações realizadas no Thermo-Calc[®] descritas no item 3.2.4 foi definido o tratamento térmico de solubilização utilizando um forno tubular, apresentado pela Figura 49, com variação de temperatura de 1°C, no qual se realizou vácuo e, na sequência, injetou-se gás nitrogênio (99,9% N₂) para evitar oxidação e perda de nitrogênio das amostras; procedimento este padronizado pelo Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI) com o objetivo de promover a dissolução dos precipitados na matriz austenítico-ferrítica. Também foi utilizado um forno tipo mufla (JUNG) apresentado pela Figura 50 para comparar as diferenças entre as solubilizações. Para isto foi definido a sequência apresentada pela Tabela 16.

Tabela 16: Parâmetros e amostras estabelecidas para o tratamento de solubilização.

Amostras
Bruta de fusão laminada e solubilizada a 1140 °C/2h
Solubilizada 1140 °C/2h laminada.
Solubilizada 1140 °C/2h laminada e solubilizada novamente a 1140 °C/2h.
Solubilizada 1140 °C/2h laminada e solubilizada novamente 1140 °C/30 min.

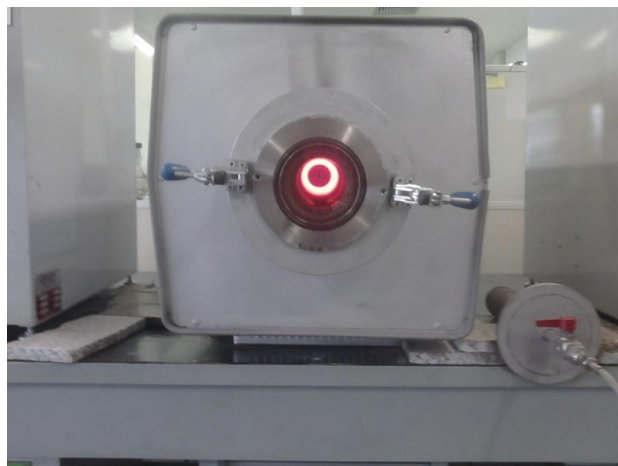


Figura 49: Forno Tubular



Figura 50: Forno JUNG tipo mufla

3.2.9. Caracterização microestrutural

Todas as amostras foram embutidas em baquelite e preparadas metalograficamente seguindo as etapas descritas na Tabela 17 em poltriz Struers Abramin do CDMatM-FEI apresentada na Figura 51. Utilizou-se ataque eletrolítico com ácido oxálico 10 % com 6 Vcc durante 30 s para as amostras brutas de fusão e 15 s para as amostras solubilizadas.

Tabela 17: Sequência de preparação das amostras (etapas de lixamento e polimento) para caracterização microestrutural

ETAPA	ABRASIVO	FORÇA <i>* 6 amostras</i>	RPM	LUBRIFICANTE	VAZÃO	TEMPO
1	Lixa #220	150 N	150 rpm	Água	Abundante	3'00''
2	Lixa #320	150 N	150 rpm	Água	Abundante	3'00''
3	Lixa #400	150 N	150 rpm	Água	Abundante	3'00''
4	Lixa #600	150 N	150 rpm	Água	Abundante	3'00''
5	Diamante 6 μ m	150 N	150 rpm	Álcool	~5gotas/s	3'00''
6	Diamante 3 μ m	150 N	150 rpm	Álcool	~5gotas/s	3'00''
7	Diamante 1 μ m	150 N	150 rpm	Álcool	~5gotas/s	3'00''



Figura 51: Politriz automática Struers Abramim

Através de um ferritoscópio Helmut Fischer modelo MP-30 calibrado com auxílio de padrões, apresentado na Figura 52, foram medidas a fração volumétrica de ferrita (%) com limite mínimo de 0,1%. Foram executadas 10 medidas em cada amostra, todas com base no sentido longitudinal de laminação ou do lingote original, obtendo-se a média e o desvio padrão. Estas medidas foram efetuadas sobre a estrutura bruta de fusão e assim, possibilitou a comparação com os valores estimados através de métodos propostos na literatura (ASTM 800/800M-91; BIRKS e ROBERTS, 1992; SIEWERT, 1988; SCHAEFFLER, 1949; HULL, 1973; LI PING *et al.*) e com os valores obtidos na simulação no Thermo-Calc[®] utilizando a equação de Scheil. Também foram realizadas medições nas amostras solubilizadas a 1140 °C por 2 h para o mesmo procedimento de comparação de resultados com as simulações realizadas e, por fim, efetuada medições nas amostras após a etapa de processamento mecânico.



Figura 52: Ferritoscópio Helmut Fischer modelo MP-30

Posteriormente também foram realizadas a aquisição de imagens utilizando microscópio óptico Leica modelo DMLM, apresentado pela Figura 53, acoplado ao analisador de imagens.



Figura 53: Microscópio óptico Leica modelo DMLM

Para uma maior detalhamento das micrografias e análise química das fases e constituintes foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo CAMSCAN CS3200 com sistema de análise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) apresentado pela Figura 54.



Figura 54: Microscópio eletrônico de varredura modelo CAMSCAN CS3200 com sistema de análise por espectrometria de energia dispersiva (EDS).

3.2.9. Difração de raios-X

Difração de raios-X foi realizada utilizando o difratômetro de raios-X do CDMatM-FEI, apresentado pela Figura 55, coletando os dados através de um sistema computacional acoplado para aquisição e análise dos resultados.



Figura 55: (a) Difratômetro de raios-X acoplado ao sistema computacional; (b) suporte para acoplamento da amostra em estudo.

Inicialmente foi feita a difração de raios-X das amostras, na seção longitudinal, com radiação de Cu-K α e monocromador de Ni, varrendo-se ângulos de difração $30^\circ < 2\theta < 120^\circ$ com velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e aquisição de dados a cada $0,04^\circ$, sendo a fonte de raios-X excitada com 30 kV e 30 mA. Esta análise foi realizada para constar quais as fases presentes nas amostras sob diferentes condições (bruta de fusão, bruta de fusão laminada e solubilizada e laminada).

3.2.10. Ensaio de dureza

Foram realizadas 5 medições de dureza Brinell nas amostras bruta de fusão, solubilizada em forno tipo mufla (JUNG) e forno tubular. Foi utilizada uma esfera de 2,5 mm com 187,5 kgf e 15 segundos de aplicação da carga.

4 RESULTADOS

4.1 Relação entre a simulação de Scheil e os modos de solidificação

Os resultados das simulações, considerando a composição química da liga estimada através do balanço de massas conforme a Tabela 15, são apresentados pelas Figuras 56 a 62, e indicaram predominantemente modo de solidificação ferrítico (modo F) com uma temperatura liquidus de 1470°C e que ao final da solidificação, considerando-se diferentes passos de temperatura, pode variar entre 1300 °C e 1280 °C. Este passo de temperatura será parâmetro de estudo para comparação com a curva térmica do aço obtido que será obtida em estudos futuros.

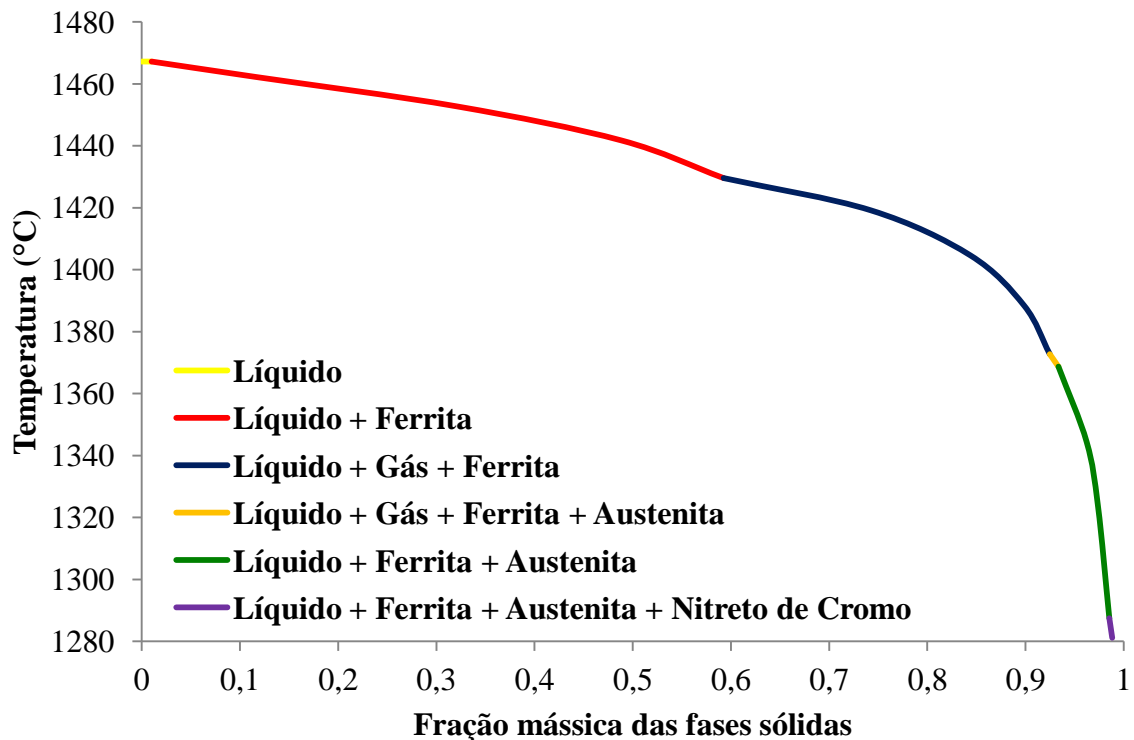


Figura 56: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 1°C

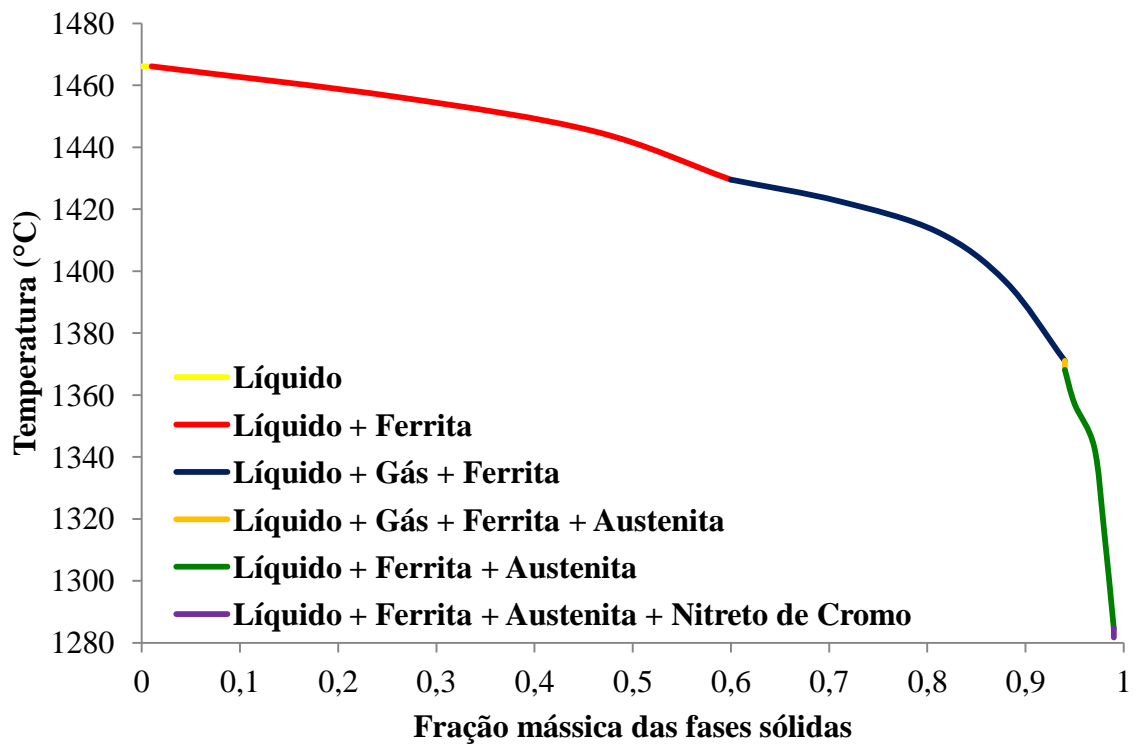


Figura 57: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 5°C

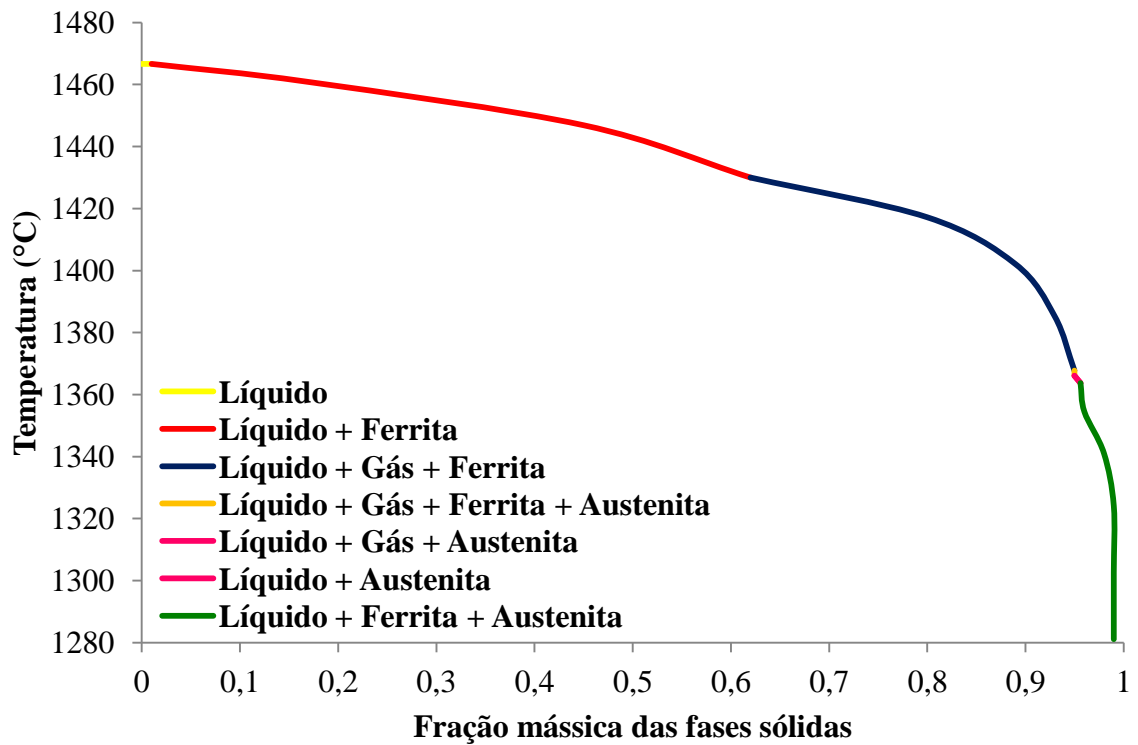


Figura 58: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 15°C

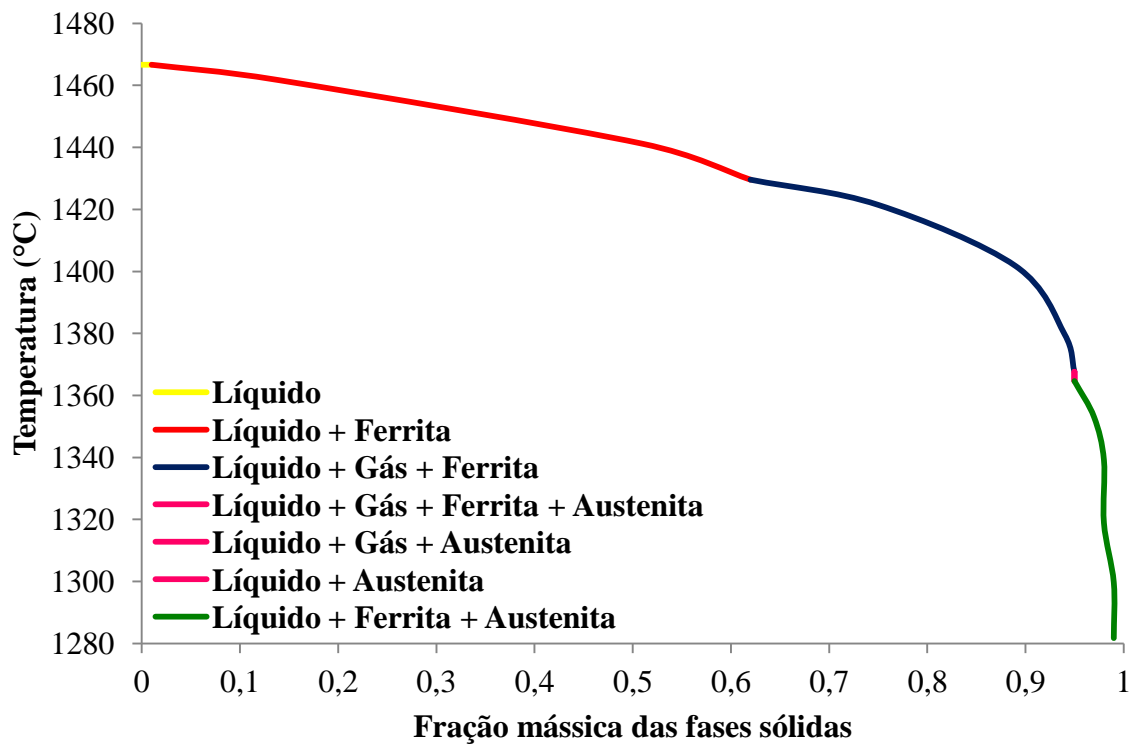


Figura 59: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 20°C

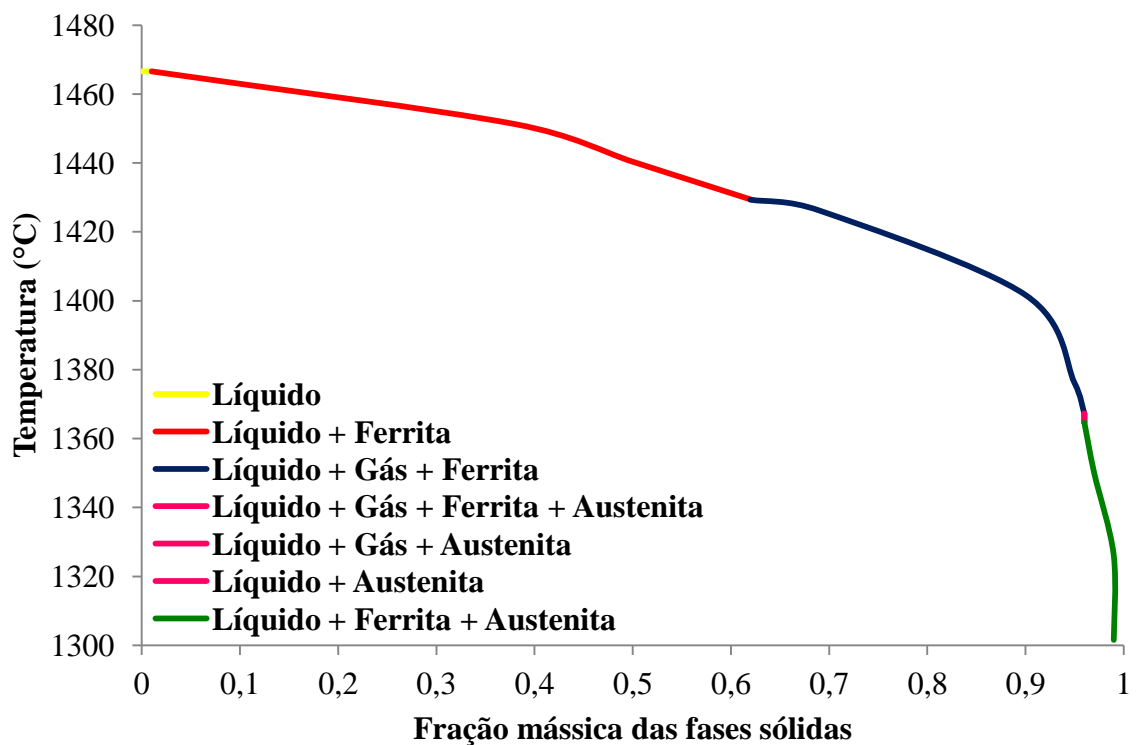


Figura 60: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 25°C

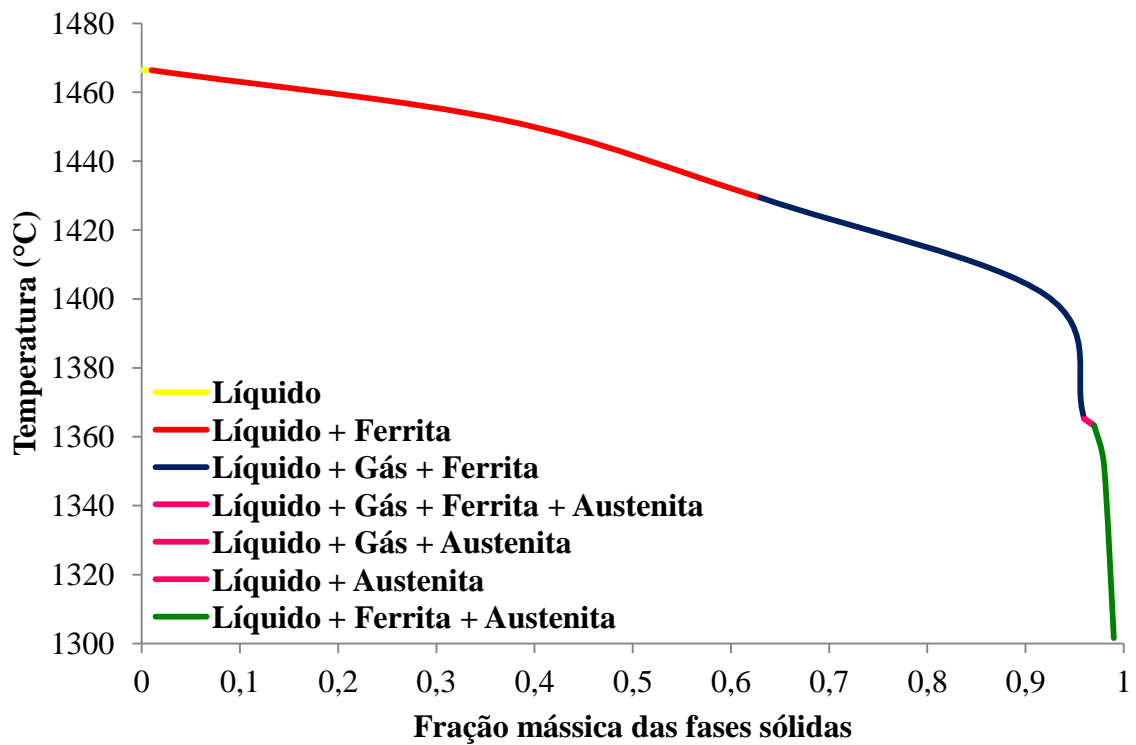


Figura 61: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 50°C

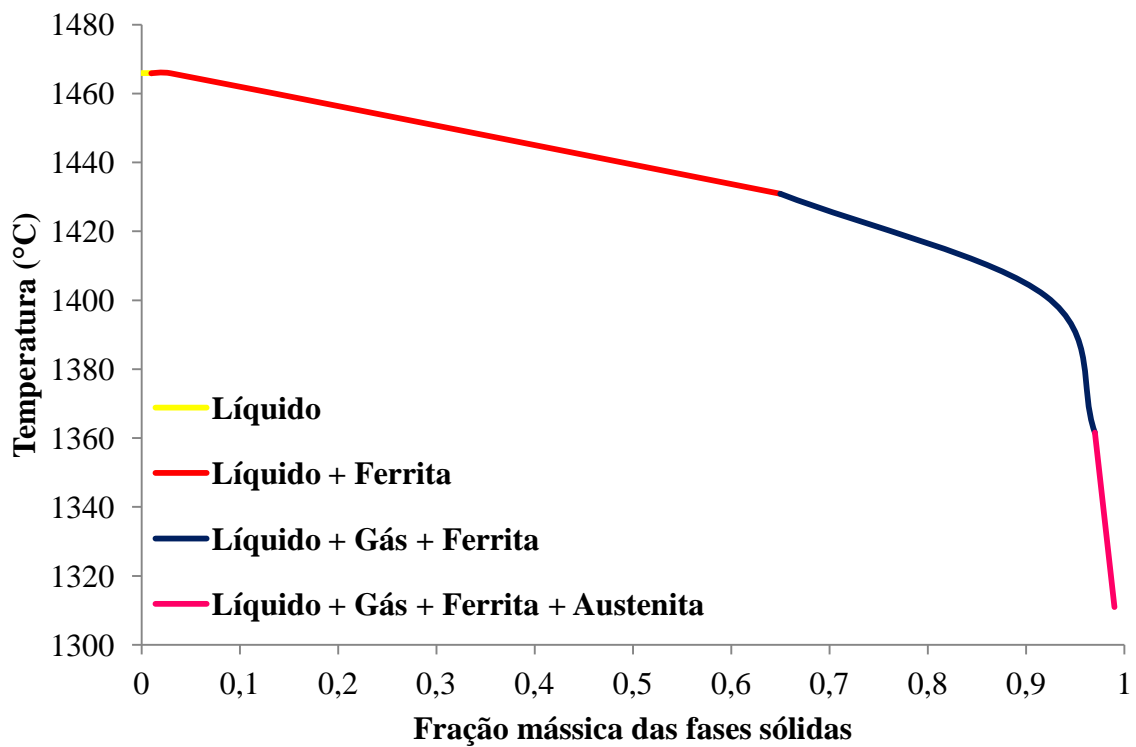


Figura 62: Simulação de condições de solidificação segundo teoria de Scheil. Passo de temperatura: 100°C.

4.2 Análise do lingote fundido

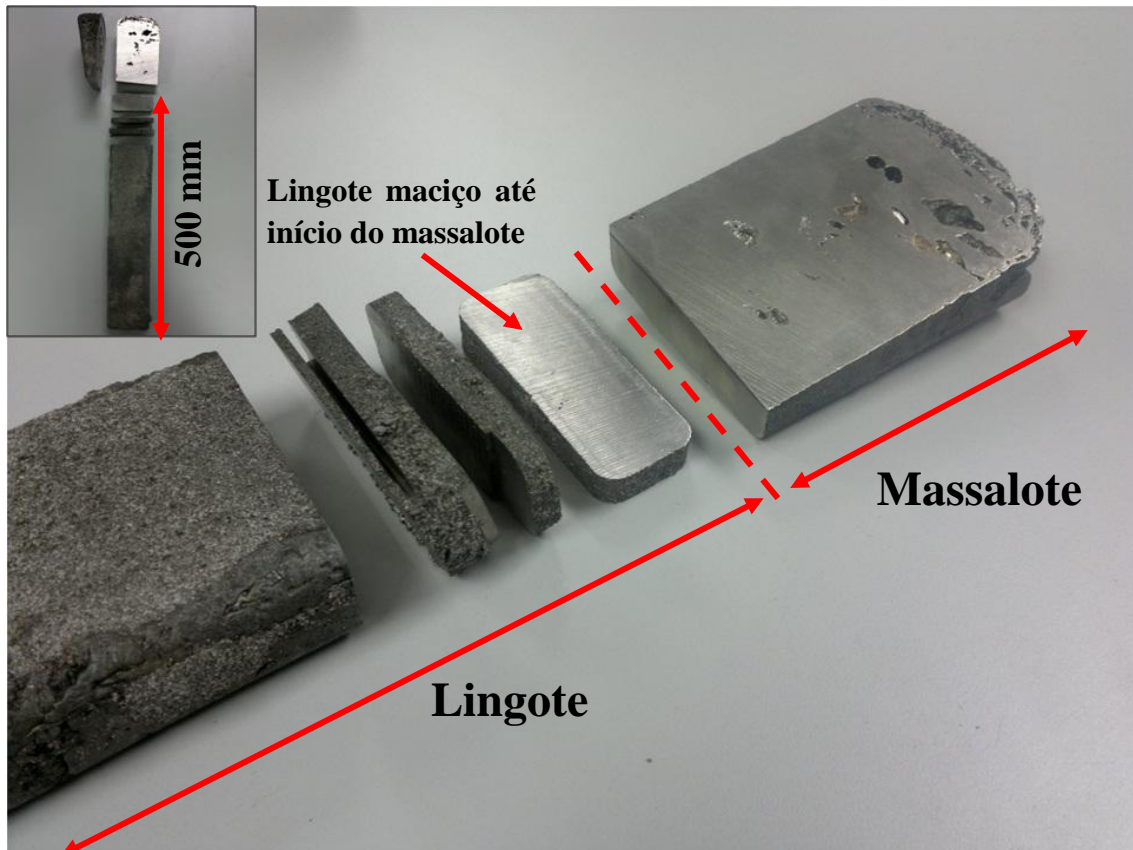
A Figura 63 (a) apresenta o lingote fundido detalhando as características satisfatoriamente obtidas após a fundição. Notou-se um lingote maciço até o início do massalote caracterizando sua eficiência em reduzir vazios de contração promovendo a completa alimentação da peça. No entanto, mesmo o lingote se apresentado maciço foi observado alguns vazios provavelmente ocasionados pela presença de bolhas de gases de acordo com os cortes realizados na seção transversal do lingote conforme apresentado pela Figura 63 (b).

Posteriormente foi efetuada a medição de dureza Brinell de 3 amostras sob condições distintas conforme Tabela 18 para uma análise preliminar das características oferecidas pelo lingote fundido.

Tabela 18: Valores de dureza Brinell (HB).

Amostras	Dureza Brinell (HB)
	2,5 mm / 187,5 kgf / 15 s
Bruta de fusão	224,2 ± 3,08
Solubilizada 1140 °C/2h em forno tipo mufla (JUNG)	249,4 ± 4,40
Solubilizada 1140 °C/2h em forno tubular	254,3 ± 2,45

Com relação à composição química, notou-se um resultado muito satisfatório comparando a composição estimada com a composição real da liga conforme apresentado pela Tabela 19. As perdas dos elementos químicos foram mínimas e a injeção de argônio simulando um dispositivo à vácuo se mostrou eficiente para minimizar as perdas oriundas de oxidação.



(a)



(b)

Figura 63: (a) Lingote fundido e maciço até início do massalote. (b) Vazios devido a bolhas de gases provavelmente originados devido à ausência de uma desgaseificação do metal líquido.

Tabela 19: Composição química (% massa).

MATERIAL	LIGA ESTIMADA	LIGA REAL
Cr	23,64	22,72
Ni	5,97	6,05
Mo	3,38	3,30
N	0,26	0,27
C	0,016	0,018
Mn	0,68	0,44
Si	0,37	0,27
P	0,017	0,023
S	0,03	0,008
Cu	0,15	0,29
Co	-	0,06
V	-	0,05
W	-	0,03
Ti	-	< 0,05
Nb	-	< 0,01
Al	-	<0,005
Sn	-	0,0070
B	-	0,0021
Ca	-	0,0008
Fe	Balançaço	

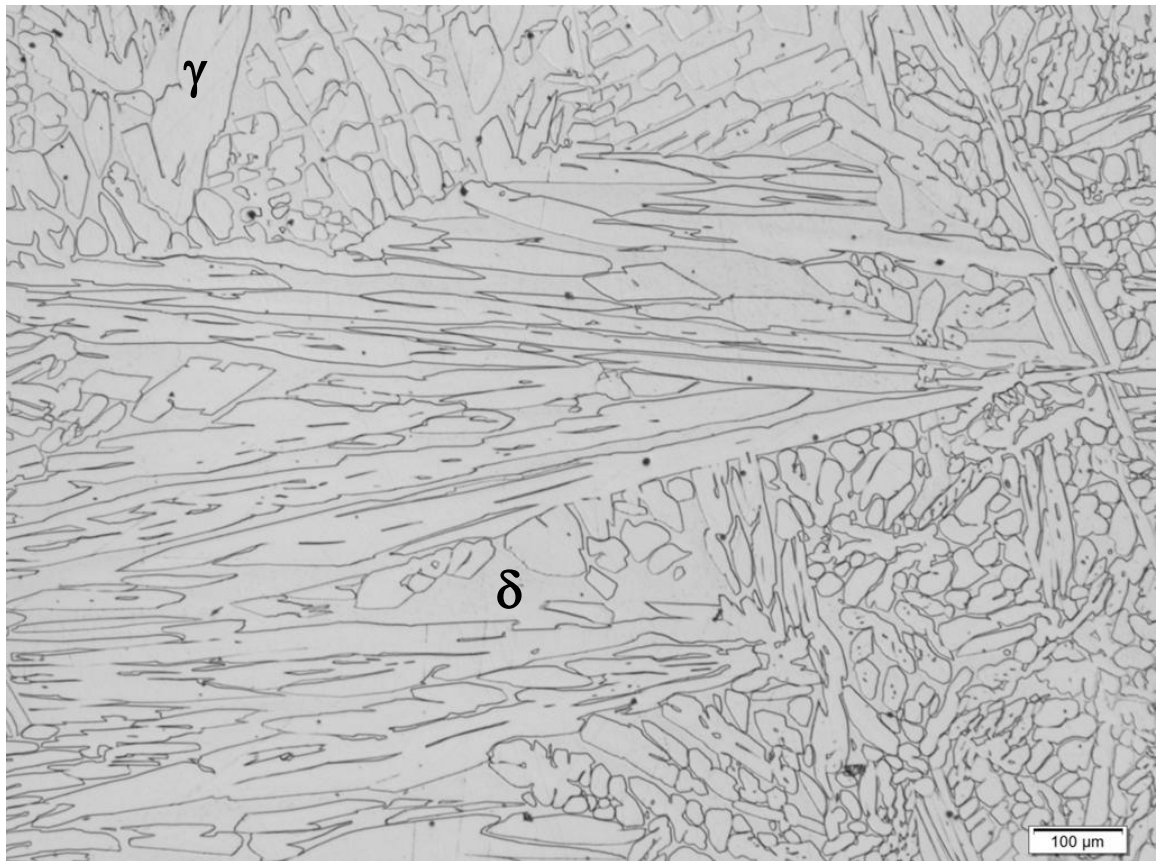
4.3 Análise metalográfica

Após o ataque eletrolítico conforme descrito no item 3.2.9 do presente trabalho apresenta-se a seguir as micrografias das amostras bruta de fusão, Figuras 64 a 66, amostras solubilizadas, Figuras 67 a 70, e das amostras laminadas em ambos as condições onde se percebe uma estrutura bifásica entre ferrita (δ) e austenita (γ) com alguns óxidos (partículas pretas). A Tabela 20 apresenta os resultados da medição da fração volumétrica de ferrita (%) nas condições supracitadas de acordo com o item 3.2.9.

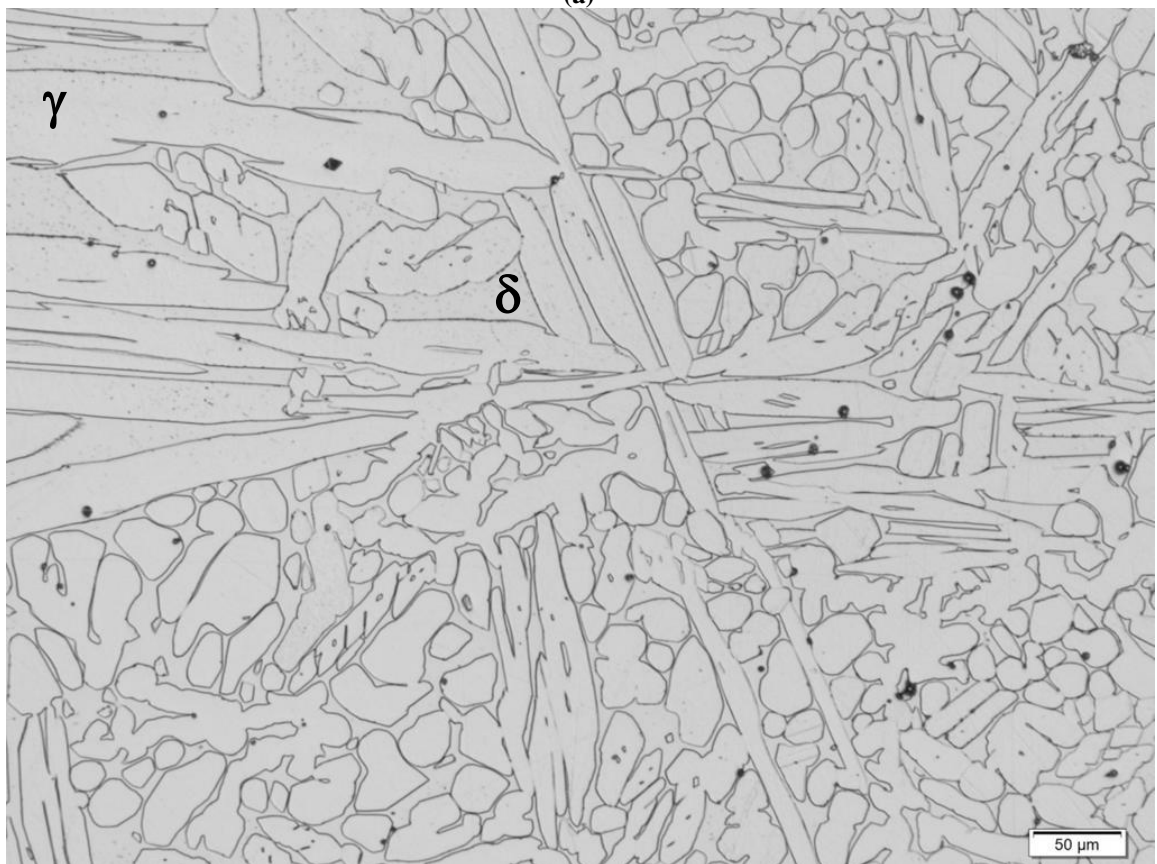
Posteriormente são apresentados pelas Figuras 71 a 78 e Tabelas 21 a 26 os resultados da microscopia eletrônica de varredura juntamente com os resultados de EDS que serão discutidos na seção 5 do presente trabalho. Notou-se pela Tabela 20 a redução da fração de ferrita nas amostras que sofreram deformação plástica através do processo de laminação imposto. Na amostra bruta de fusão (BF) a fração de ferrita reduziu-se de 38,57 % para 35,37 % na amostras bruta de fusão laminada (BFL) enquanto que na amostra solubilizada (SJ) esse valor reduziu de 44,5 % para 37,16 % na amostra solubilizada e laminada (SJL).

Tabela 20: Fração de ferrita medida por ferritoscópio.

Amostras	Fração volumétrica de ferrita (%) (Ferritoscópio)
Bruta de fusão (BF)	$38,57 \pm 2,26$
Bruta de fusão laminada (BFL)	$35,37 \pm 2,45$
Bruta de fusão laminada e solubilizada a 1140 °C/2h (BFLS)	$37,97 \pm 0,91$
Solubilizada 1140 °C/2h em forno tipo mufla (JUNG) (SJ)	$44,5 \pm 2,75$
Solubilizada 1140 °C/2h em forno tubular (ST)	$42,7 \pm 1,83$
Solubilizada 1140 °C/2h e laminada (SJL)	$37,16 \pm 2,81$
Solubilizada 1140 °C/2h laminada e solubilizada novamente a 1140 °C/2h (SJLS 2h)	$40,35 \pm 2,17$
Solubilizada 1140 °C/2h laminada e solubilizada novamente 1140 °C/30 min (SJLS 30 min)	$40,57 \pm 1,54$

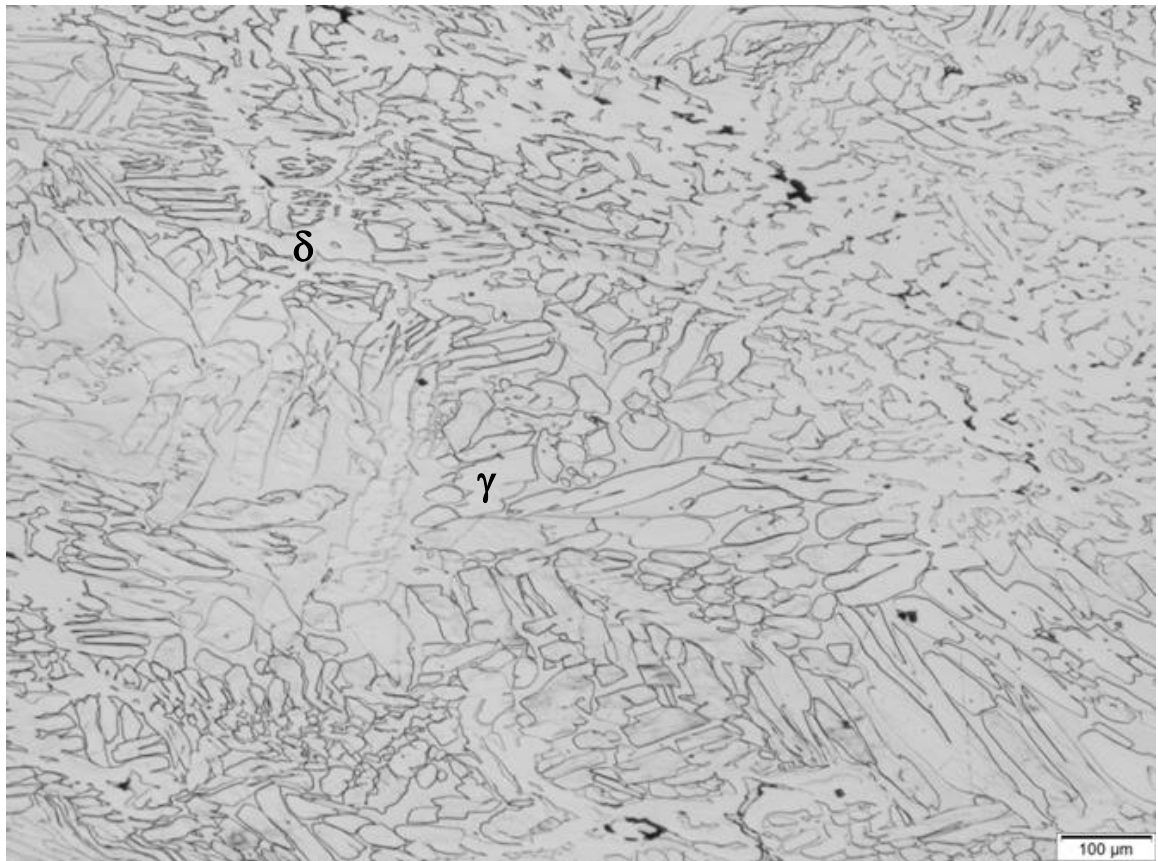


(a)

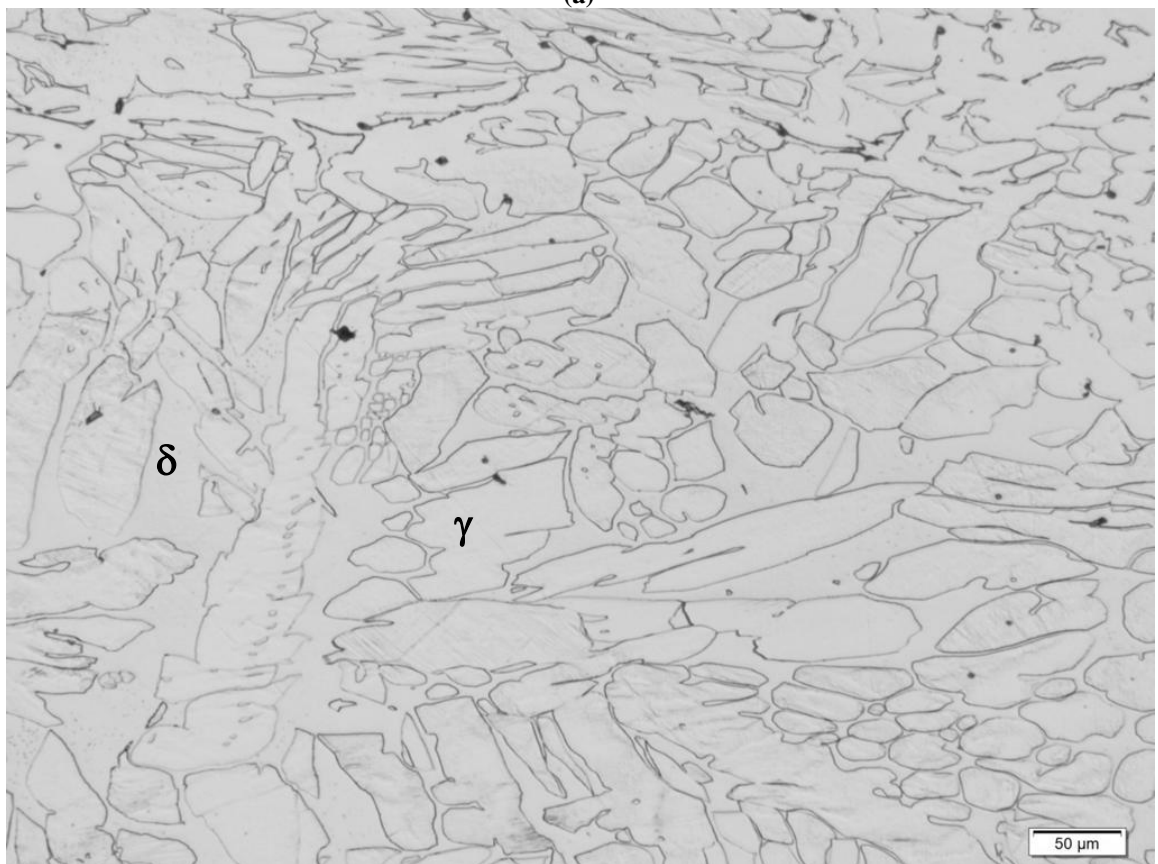


(b)

Figura 64: Amostra no estado bruto de fusão. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.

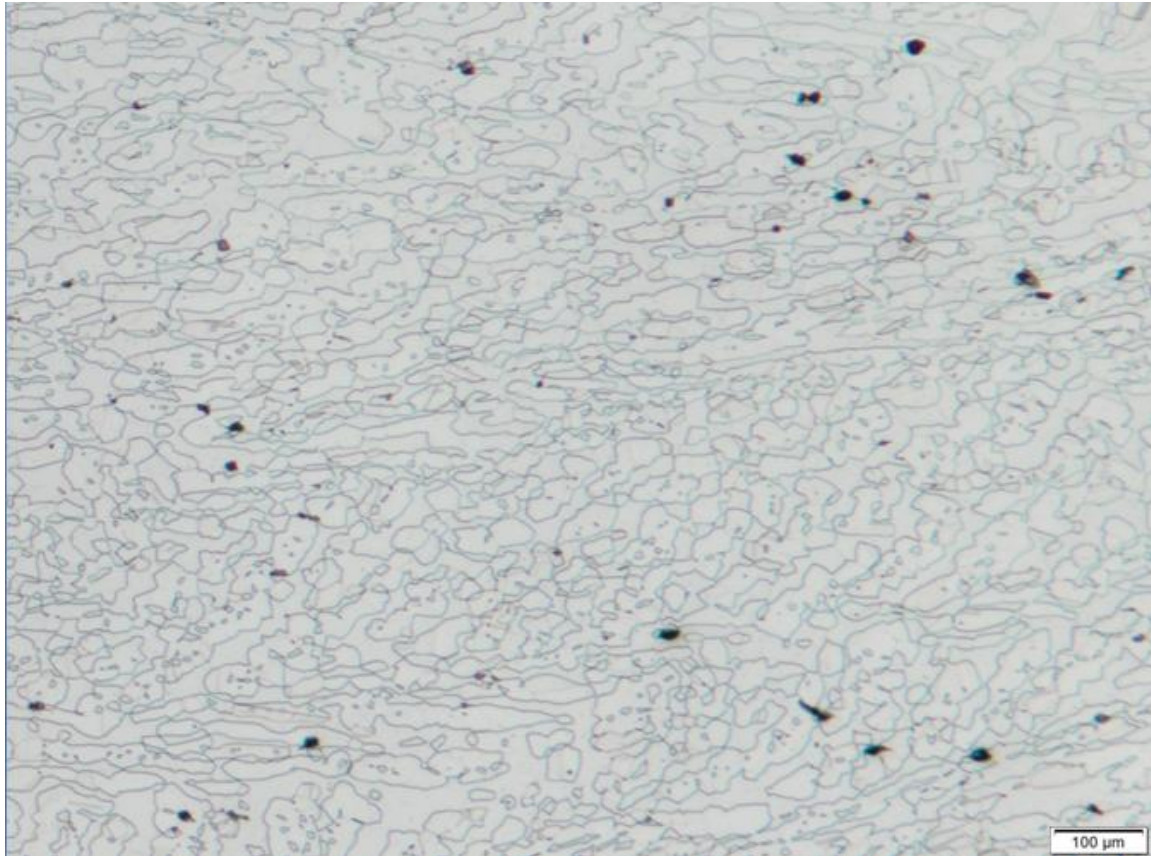


(a)

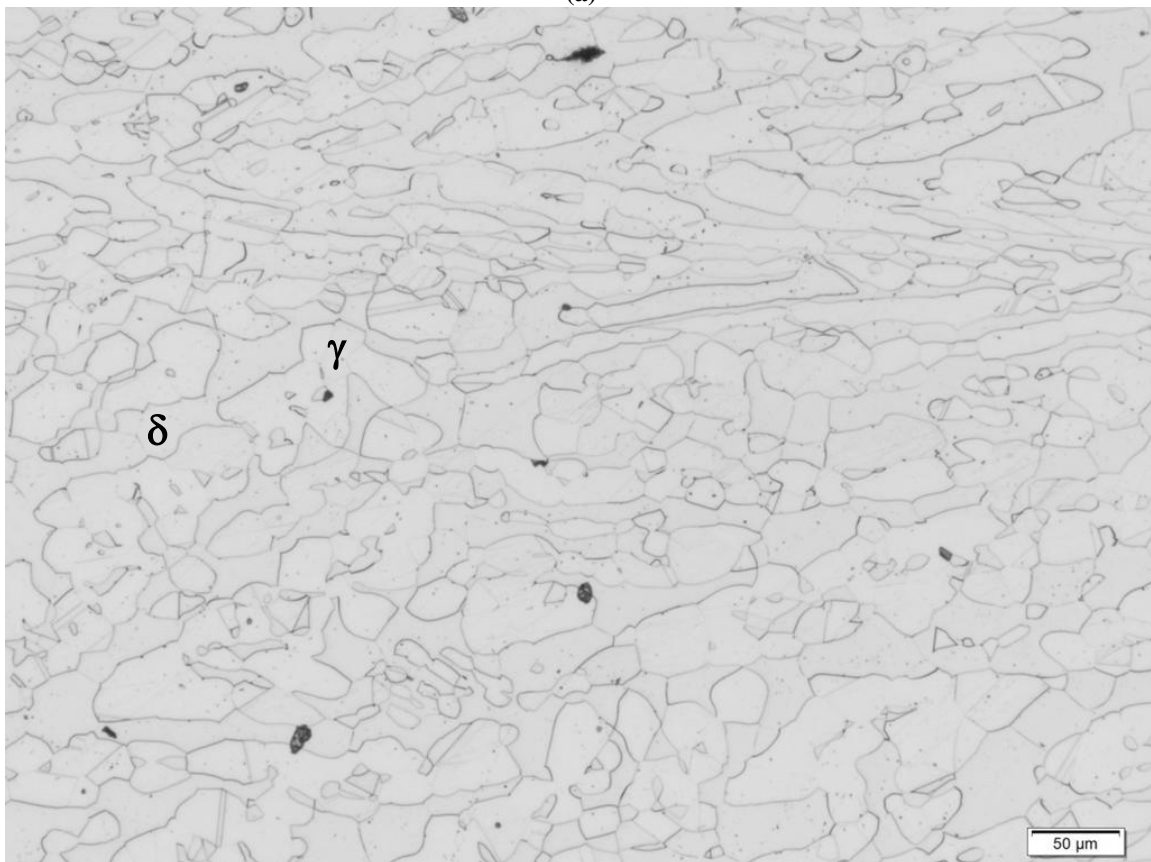


(b)

Figura 65: Amostra no estado bruto de fusão laminada. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.

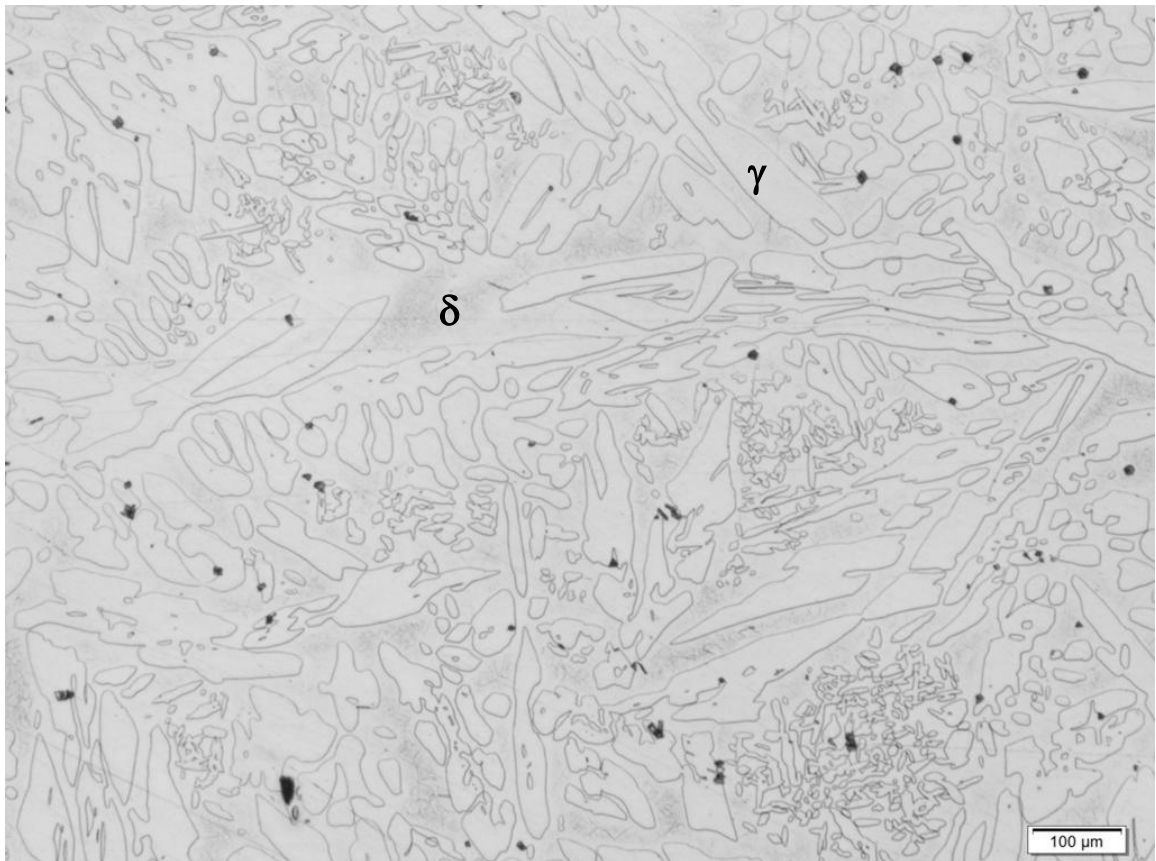


(a)

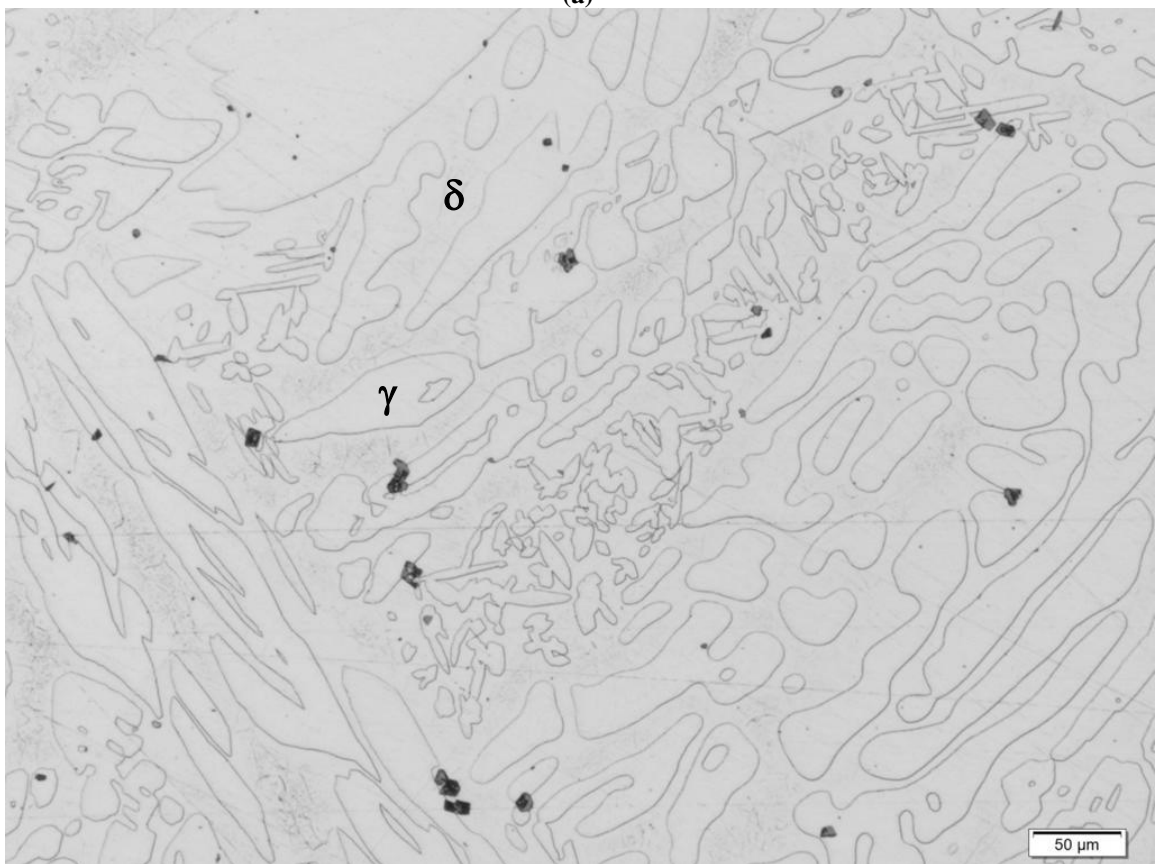


(b)

Figura 66: Amostra no estado bruto de fusão laminada e solubilizada a 1140 °C / 2h. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.

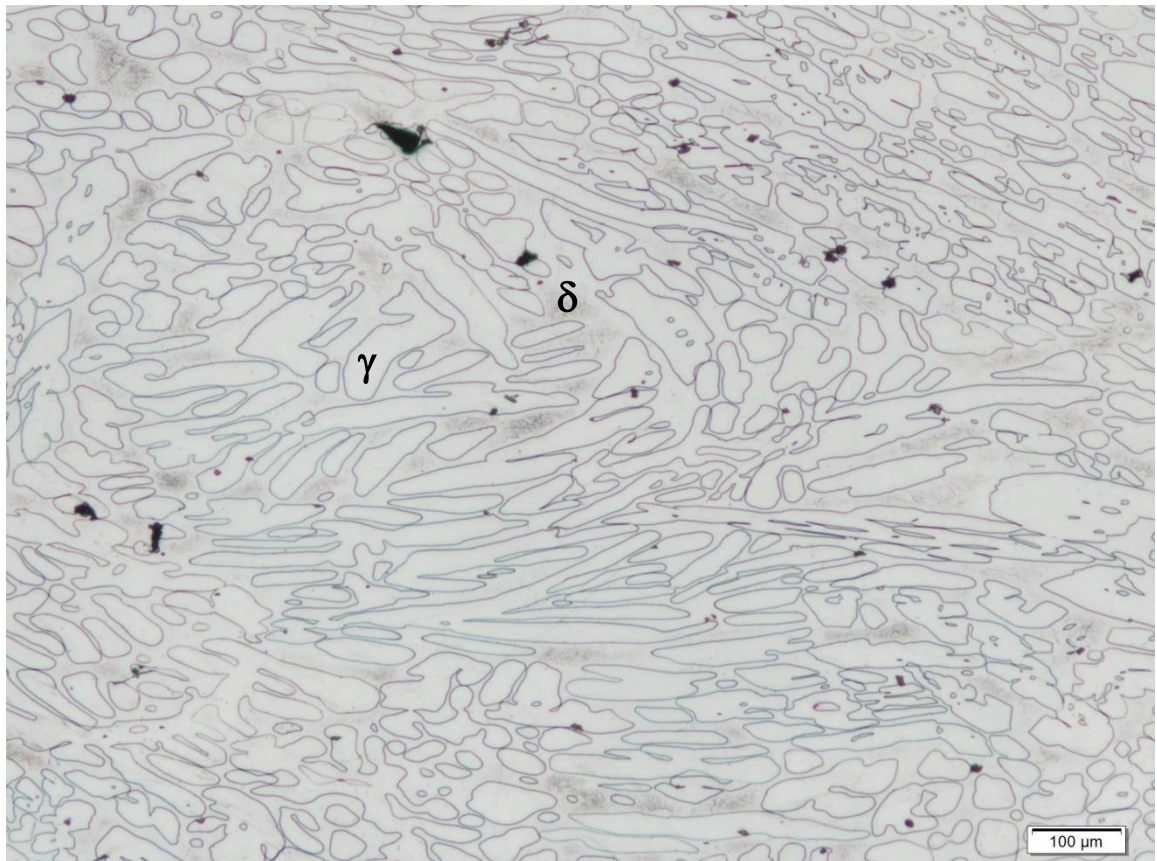


(a)

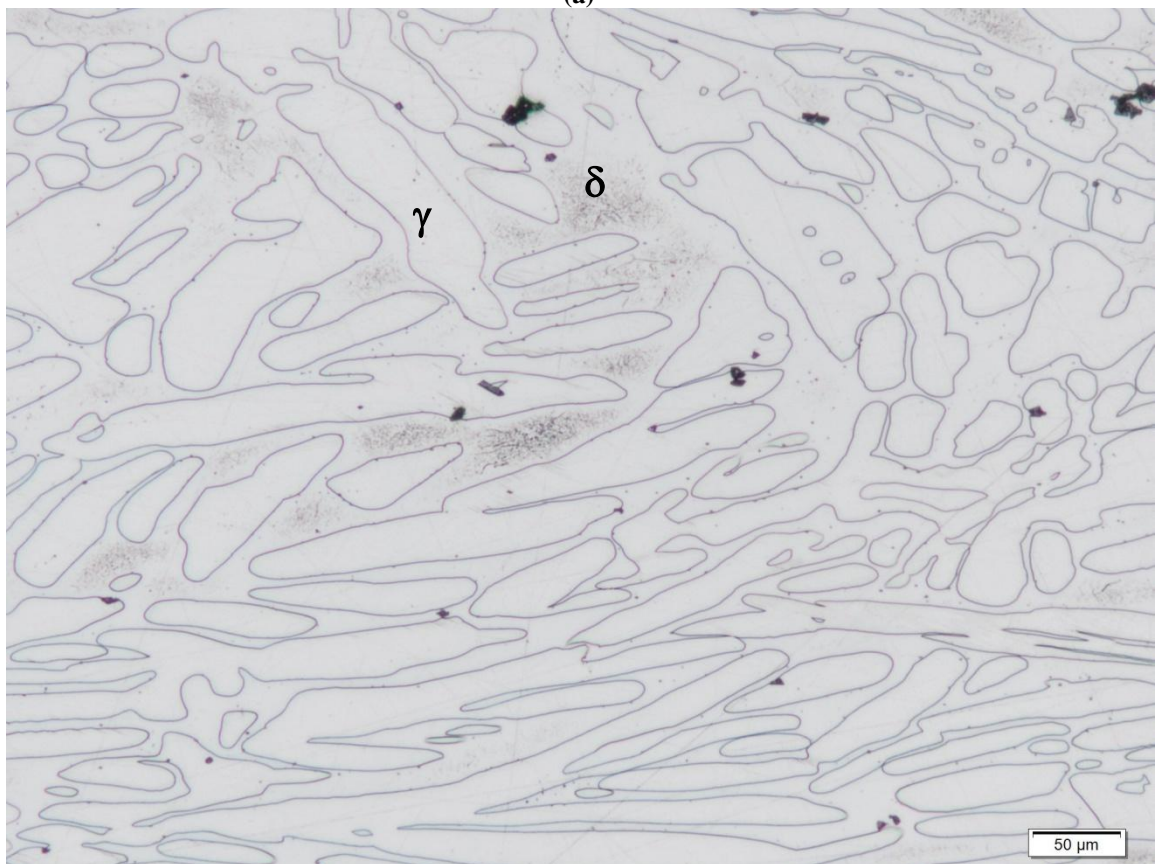


(b)

Figura 67: Amostra no estado solubilizado a 1140 $^{\circ}\text{C}$ / 2h. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.

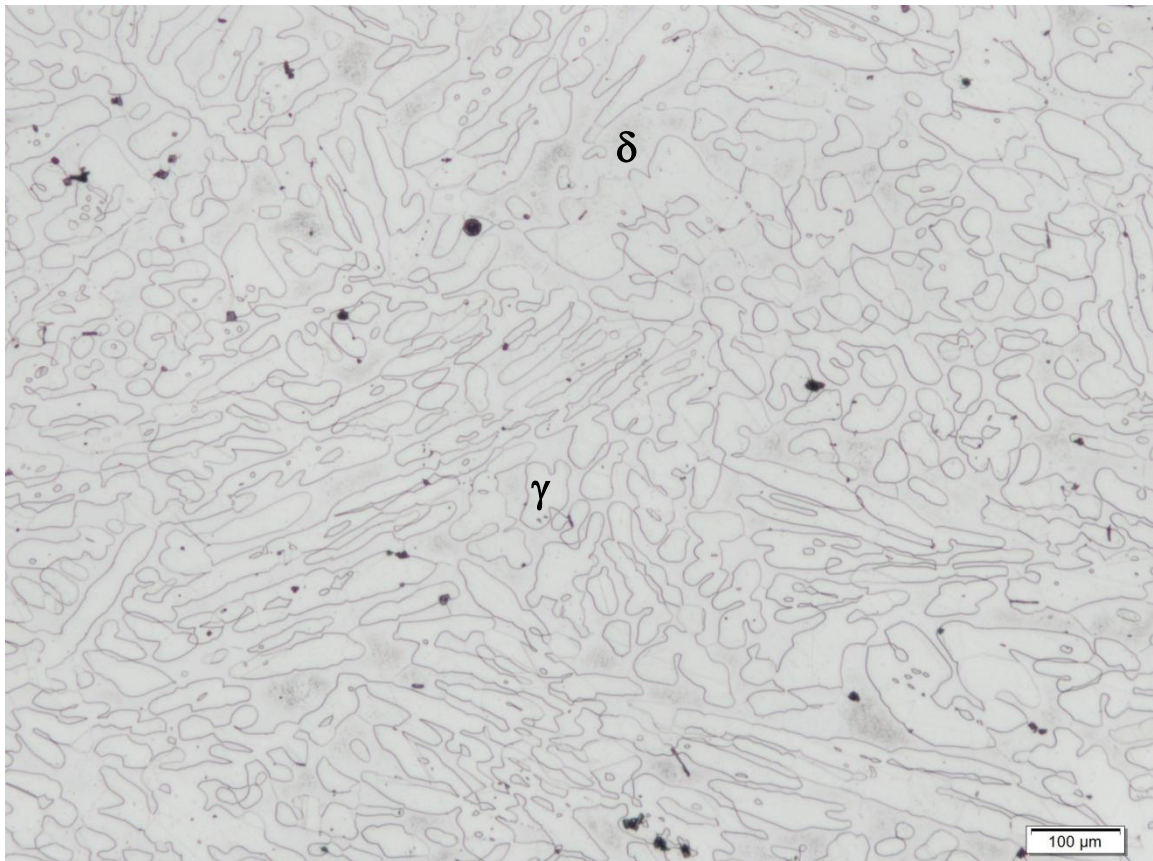


(a)

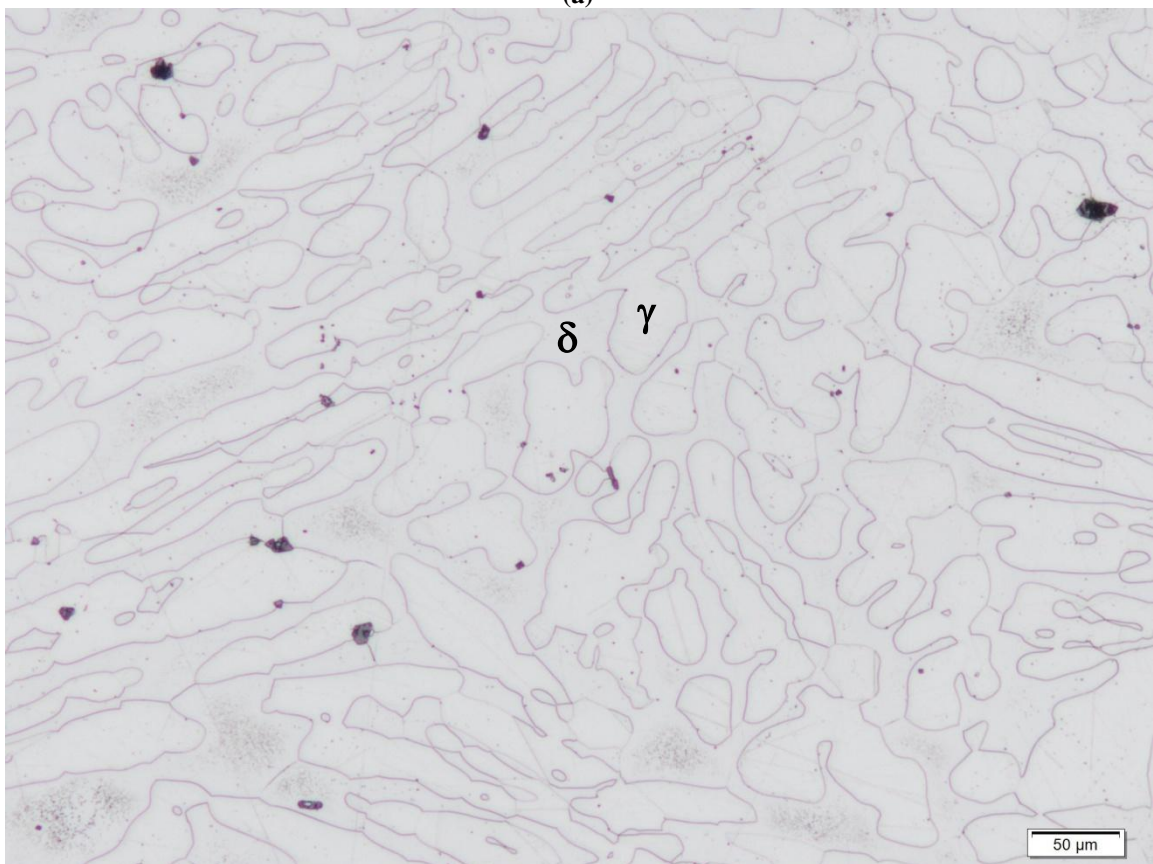


(b)

Figura 68: Amostra no estado solubilizado a 1140 $^{\circ}\text{C}$ / 2h e laminada. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.

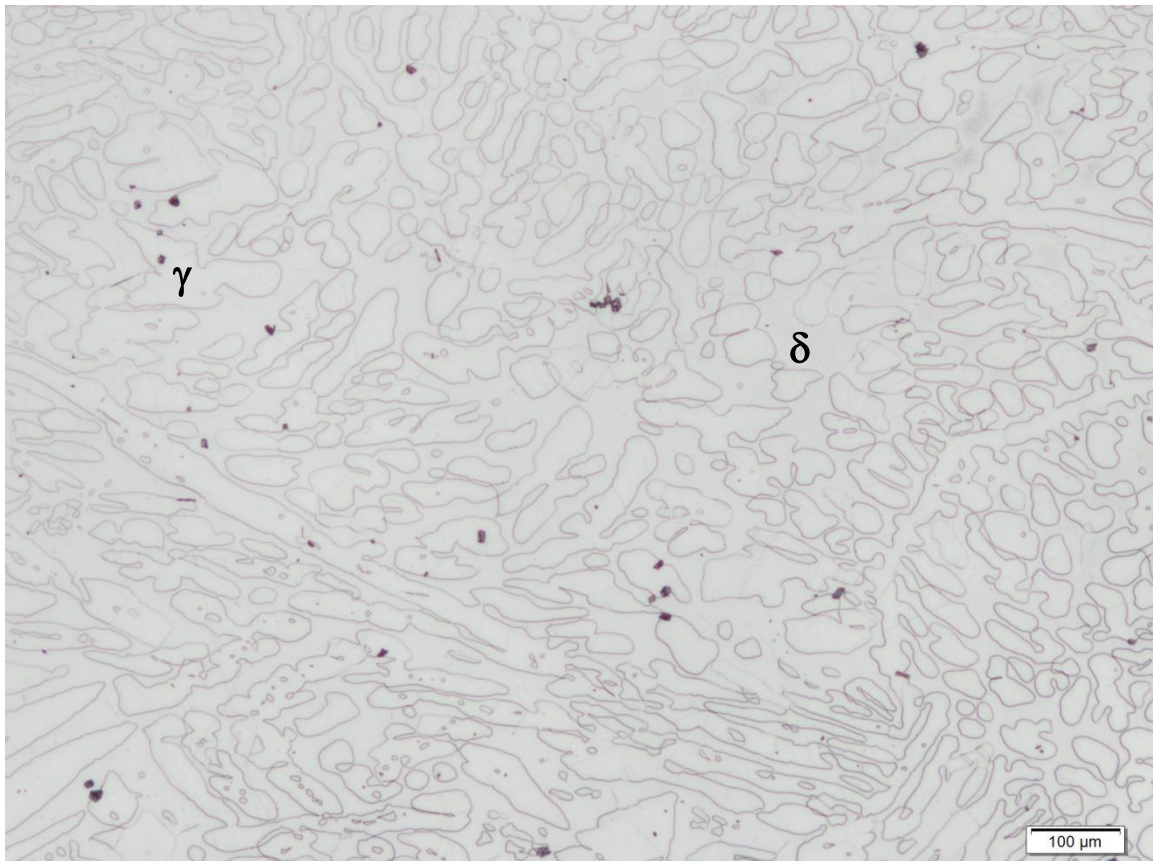


(a)

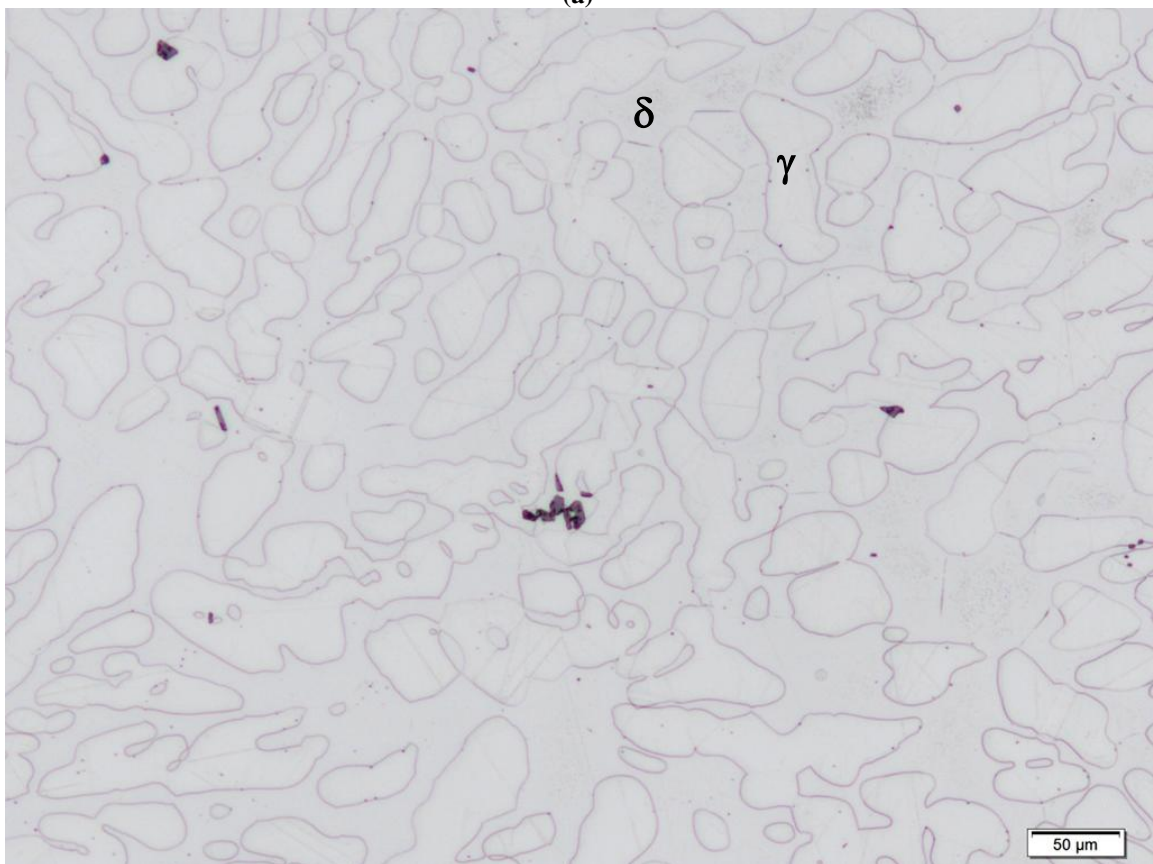


(b)

Figura 69: Amostra no estado solubilizado a 1140 °C / 2h / laminada com posterior solubilização a 1140°C / 2h. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.



(a)



(b)

Figura 70: Amostra no estado solubilizado a 1140 °C / 2h / laminada e posterior solubilização a 1140°C / 30 min. (a) Aumento de 50 X; (b) Aumento de 100 X.

Pela imagem de elétrons secundários da estrutura bruta de fusão (BF) apresentada pela Figura 71 é possível identificar as regiões em que foram realizadas as análises de EDS a fim de identificar as fases presentes e possíveis compostos intermetálicos. Logo, através da composição química apresentada pela Tabela 21 identificaram-se as fases ferrita (espectro 2) e austenita (espectro 1) além de óxidos de cromo (espectros 3 e 4).

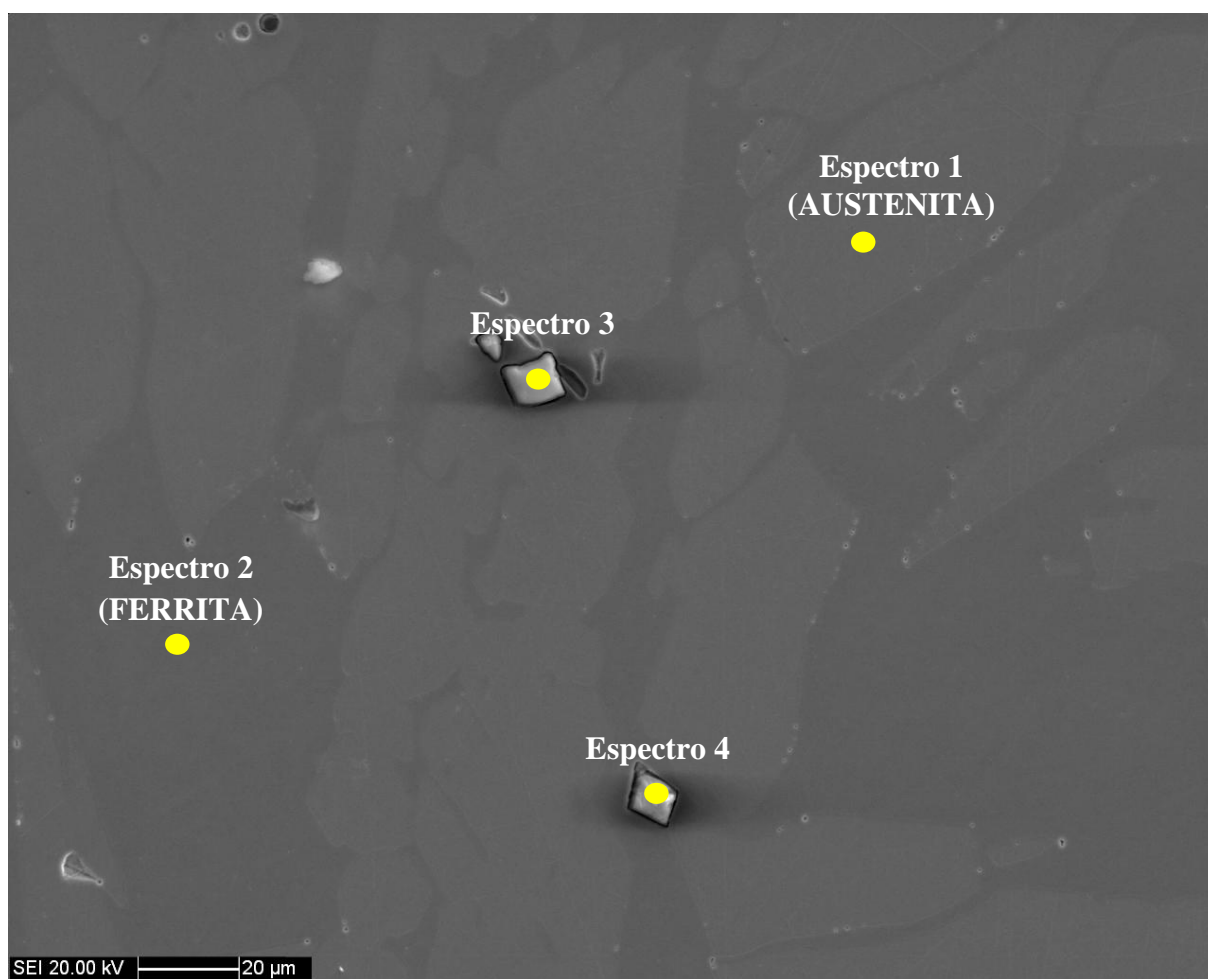


Figura 71: Regiões em que foi realizado EDS para identificação e quantificação dos elementos químicos na amostra no estado bruto de fusão.

Tabela 21: Fração dos elementos (% mássica).

Amostra Bruta de Fusão	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	V	O
Espectro 1	66,96	23,28	6,42	2,99	0,35	-	-	-
Espectro 2	67,26	23,78	4,93	3,67	0,37	-	-	-
Espectro 3	1,98	46,05	-	-	-	16,81	0,51	34,65
Espectro 4	48,67	30,04	5,20	2,36	0,29	2,91	-	10,53

O mesmo procedimento foi realizado para a amostra solubilizada (SJ) apresentada pelas Figuras 72 e 74. Por meio da composição química apresentada pelas Tabelas 22 a 24 identificaram-se as fases ferrita e austenita além de óxidos de cromo. Ressalta-se a presença de óxidos facetados, Figura 74, caracterizando-se como uma inclusão exógena oriunda do arraste de partículas de areia durante o vazamento do metal líquido.

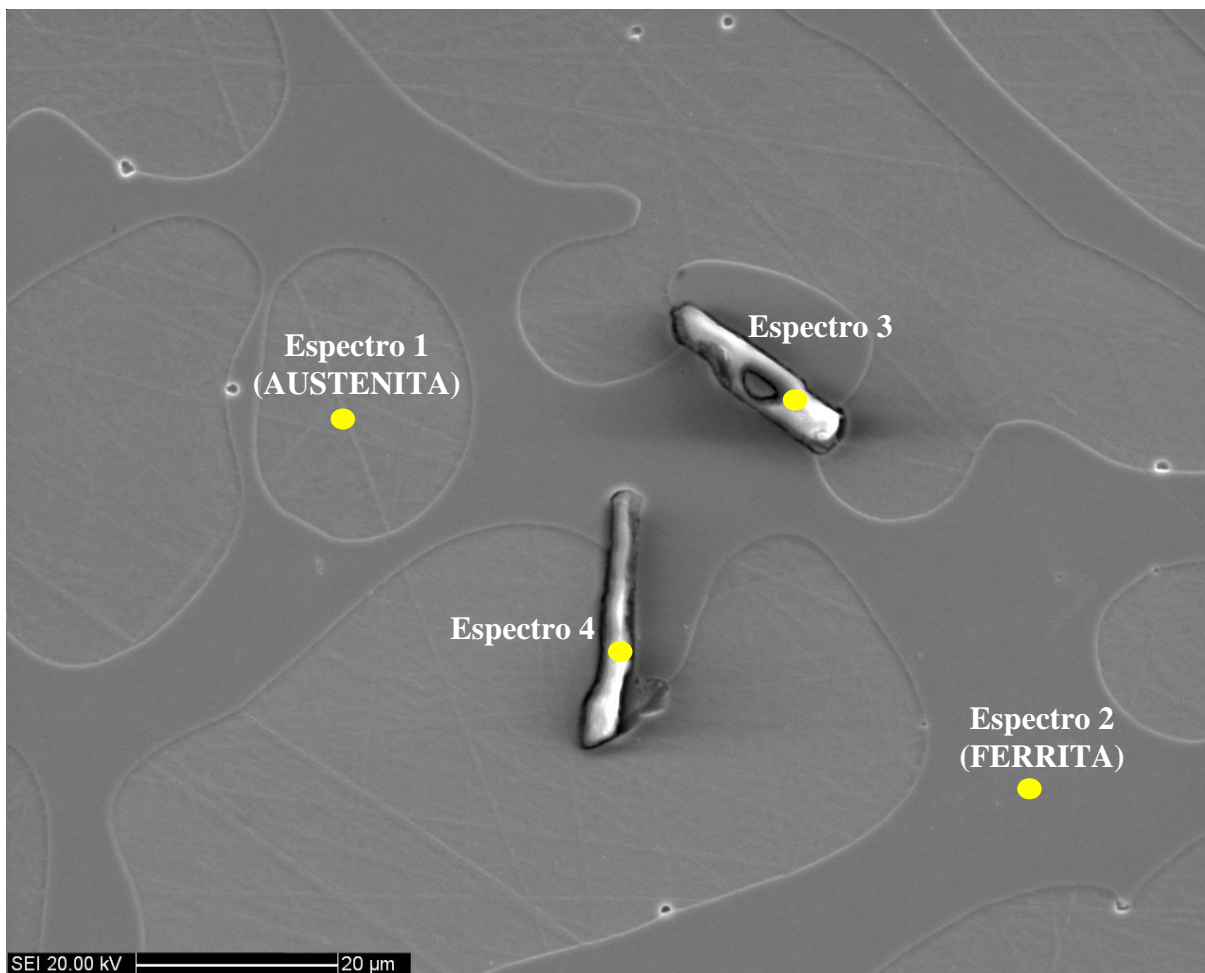


Figura 72: Amostra solubilizada a 1140 °C / 2h no forno Jung. Regiões em que foi realizado EDS para identificação e quantificação dos elementos químicos.

Tabela 22: Fração dos elementos (% mássica).

Amostra 1140 °C / 2h (Forno Jung)	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	V	O
Espectro 1	65,81	22,99	7,28	3,50	0,43	-	-	-
Espectro 2	64,27	25,45	5,03	4,85	0,40	-	-	-
Espectro 3	1,68	44,27	-	-	-	20,06	0,51	33,48
Espectro 4	10,86	43,75	0,79	-	-	18,93	0,41	25,25

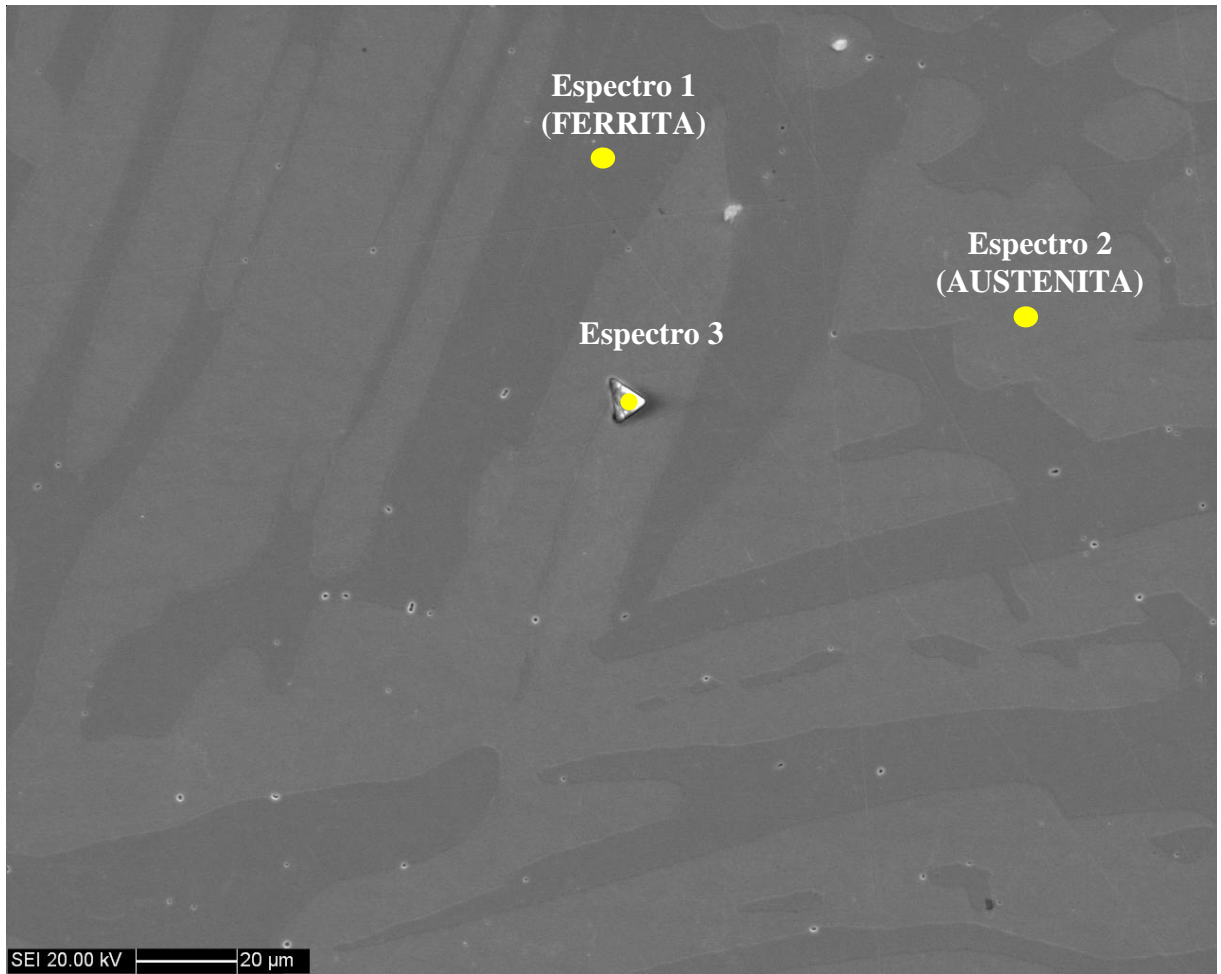


Figura 73: Amostra solubilizada a 1140 °C / 2h no forno tubular. Regiões em que foi realizado EDS para identificação e quantificação dos elementos químicos.

Tabela 23: Fração dos elementos (% mássica).

Amostra Solubilizada								
1140 °C / 2h (Forno Tubular)	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	V	O
Espectro 1	65,26	25,07	4,76	4,53	0,39	-	-	-
Espectro 2	67,38	22,91	6,68	3,03	-	-	-	-
Espectro 3	1,89	48,18	-	-	-	21,25	0,47	28,21

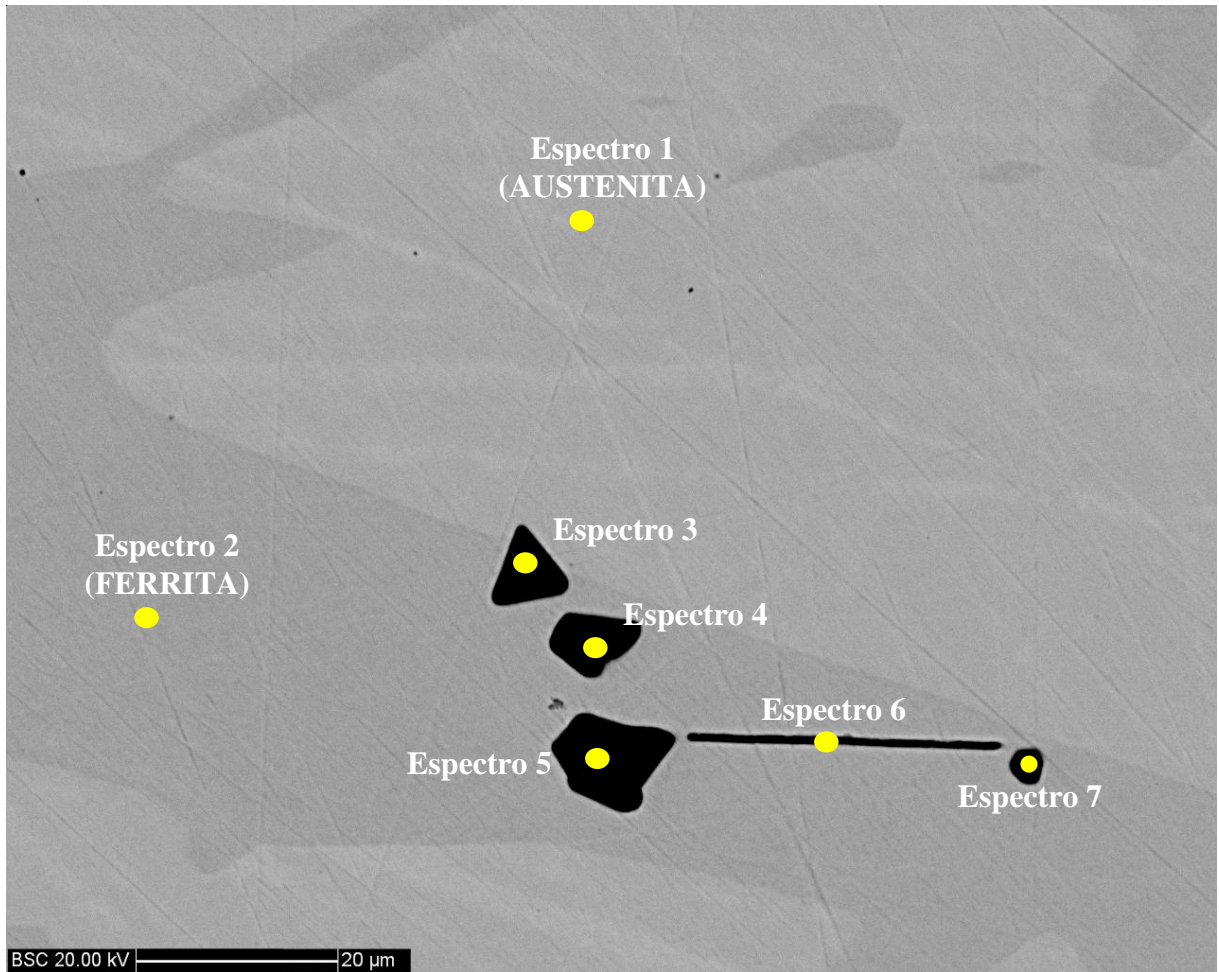
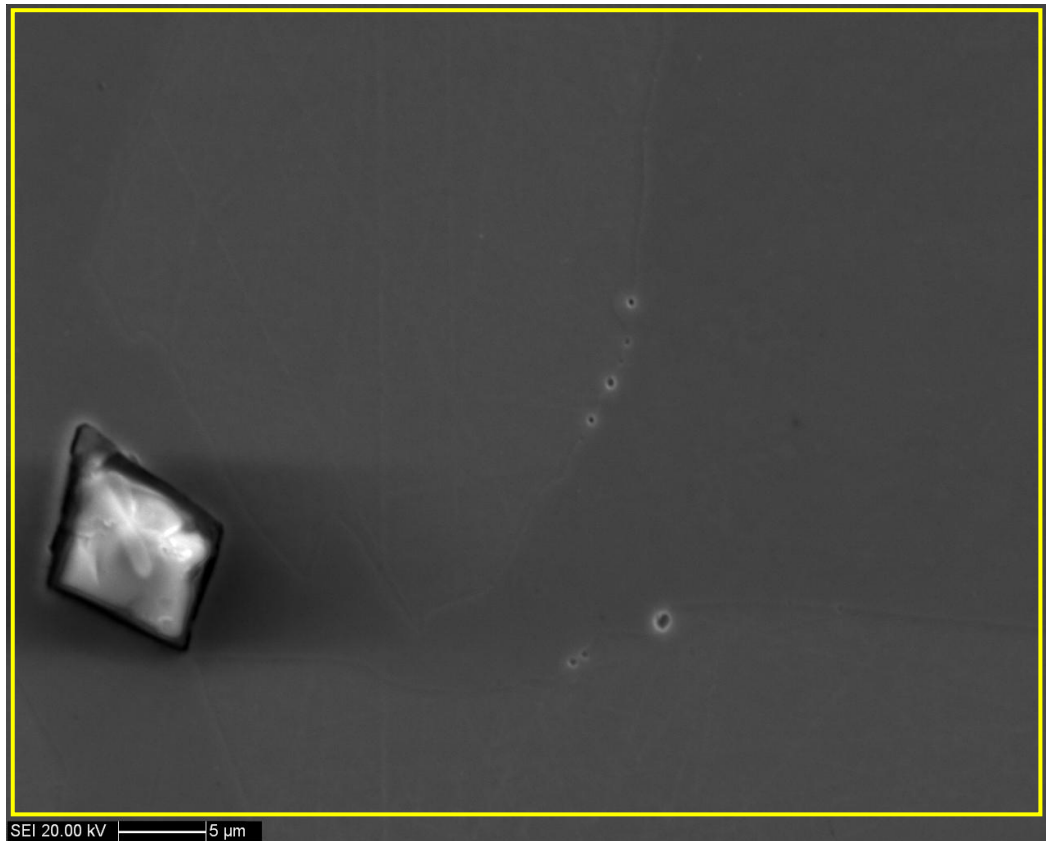


Figura 74: Amostra solubilizada a 1140 °C / 2h no forno Jung. Regiões em que foi realizado EDS para identificação e quantificação dos elementos químicos.

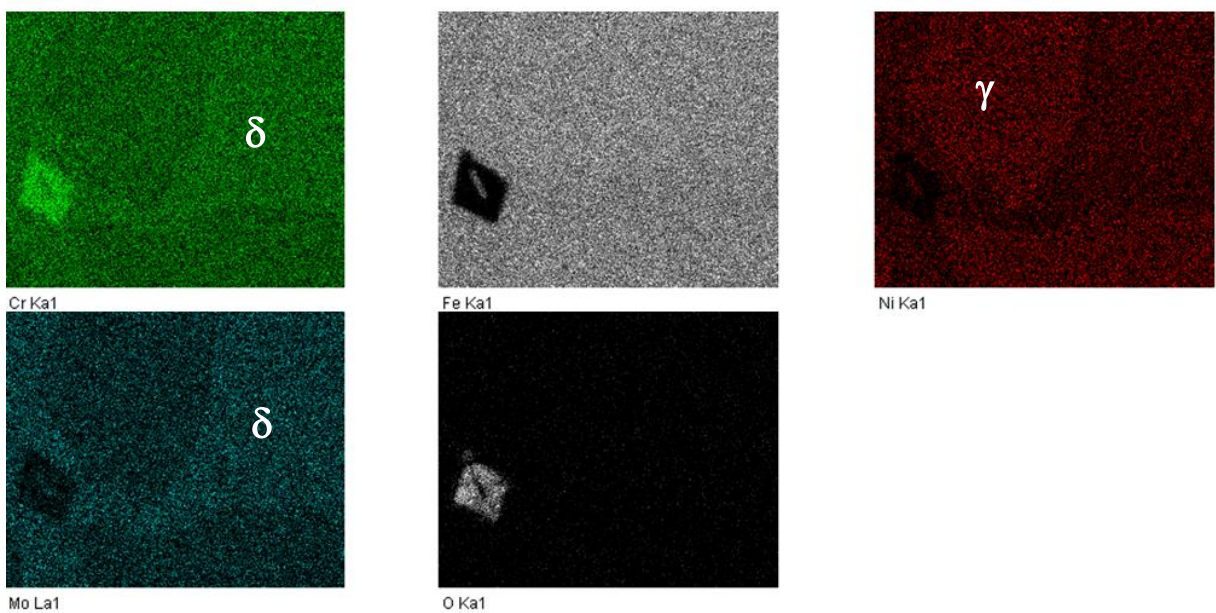
Tabela 24: Fração dos elementos (% mássica).

Amostra 1140 °C / 2h (Forno Jung)	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	V	O
Espectro 1	66,98	22,83	6,82	3,07	0,31	-	-	-
Espectro 2	65,69	24,74	4,57	4,66	0,34	-	-	-
Espectro 3	1,35	43,85				20,14	0,49	34,17
Espectro 4	1,40	44,73	-	-	-	20,14	0,39	33,35
Espectro 5	1,45	44,47	-	-	-	18,86	0,41	34,80
Espectro 6	35,65	32,47	2,37	2,14		9,80		17,57
Espectro 7	4,34	44,38	-	-	-	20,48	0,46	30,33

A Figura 75 apresenta um mapa de composição química para confirmar as regiões de concentração de elementos químicos nas fases ferrita e austenita. Notou-se o maior teor de cromo e molibdênio na ferrita enquanto que o teor de níquel é amplamente concentrado na austenita. Já a Figura 76 apresenta uma possível corrosão do ataque sobre a região de nitretos de cromo uma vez que o ácido oxálico ataca regiões ricas em cromo.



(a)



(b)

Figura 75: (a) Região indicativa do mapa de composição química realizado. (b) Resultados do mapa de composição química referentes ao Cr, Fe, Ni, Mo e O.

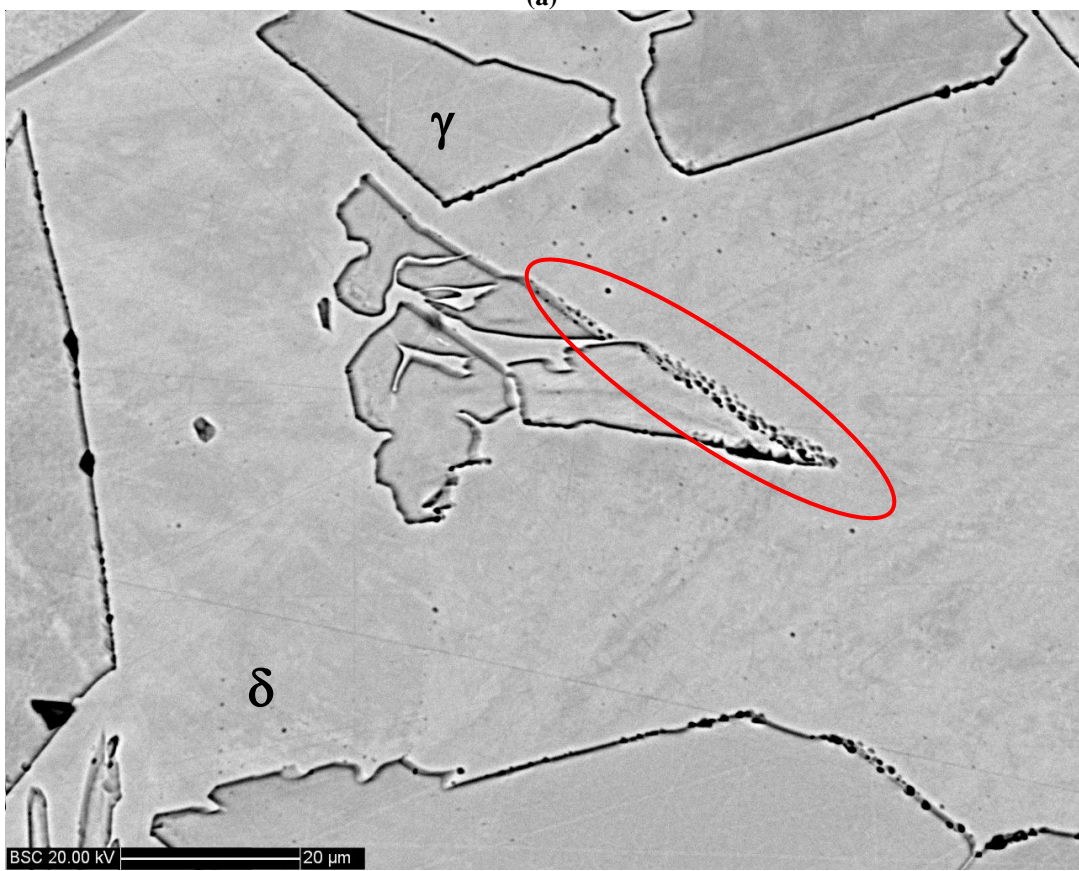
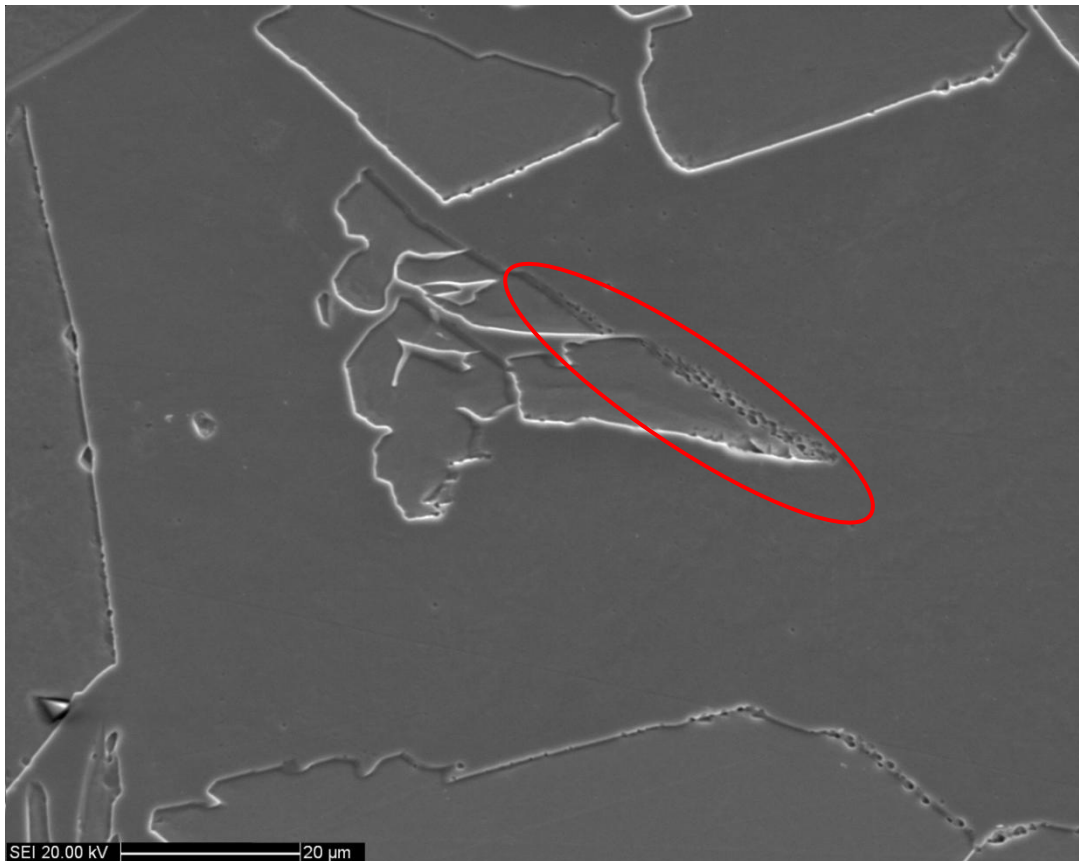


Figura 76: Amostra bruta de fusão. Corrosão do ataque sobre a região de nitretos de cromo uma vez que o ácido oxálico ataca regiões ricas em cromo. (a) imagem de elétrons secundários. (b) imagem de retroespalhados

A Figura 77 apresenta a região em que foi realizada a quantificação semi-quantitativa da composição química da liga. Comparando os valores da Tabela 25 notaram-se valores muito próximos com a composição real do aço inoxidável dúplex obtido conforme apresentado pela Tabela 19.

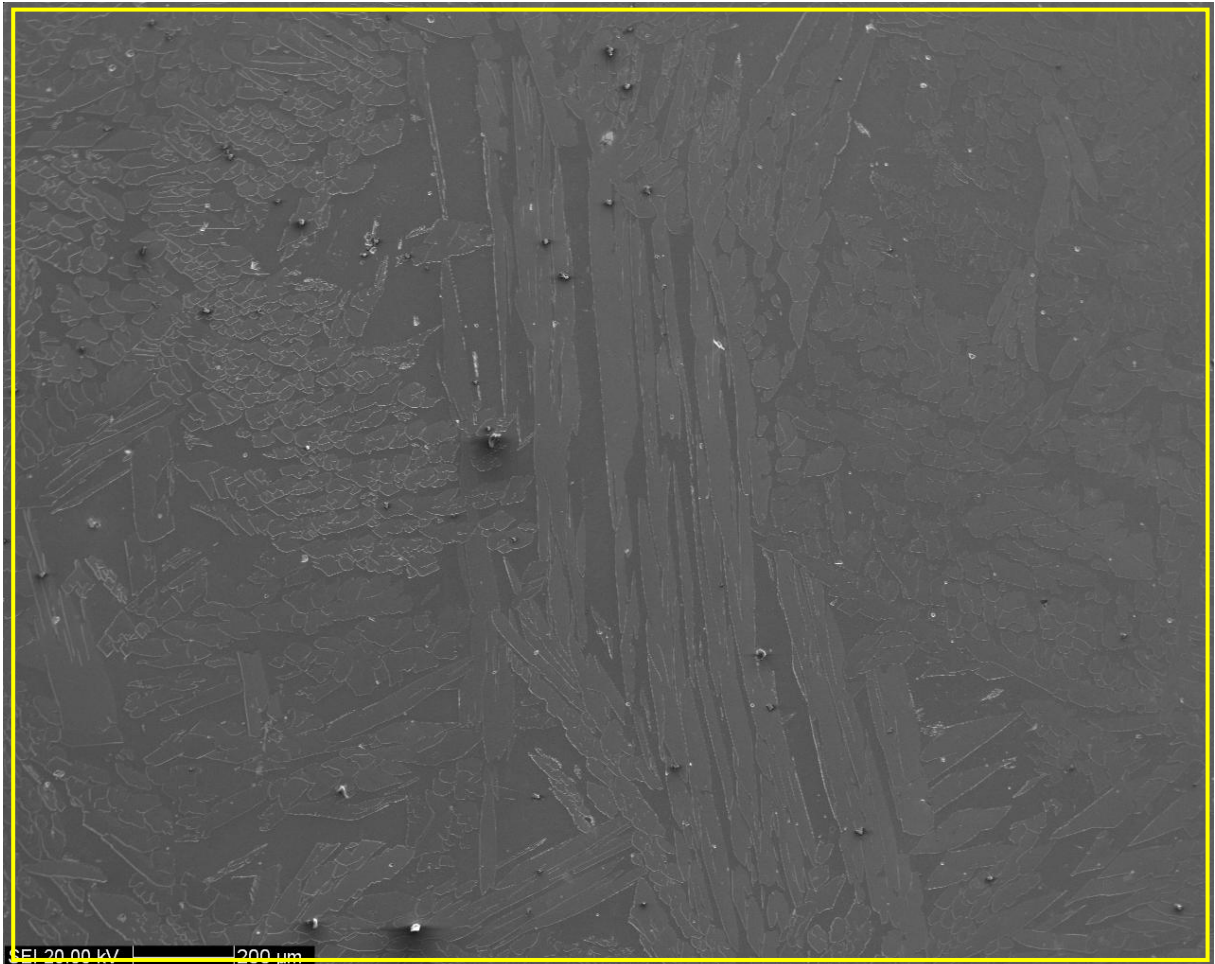


Figura 77: Amostra bruta de fusão. Aproximadamente 15 mm² de área de análise da composição química.

Tabela 25: Fração dos elementos (% mássica).

Amostra Bruta	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn
de Fusão	66,17	23,84	5,81	3,52	0,31	0,35

A Figura 78 apresenta uma região com concentração em óxidos de cromo oriundos do fim da solidificação.

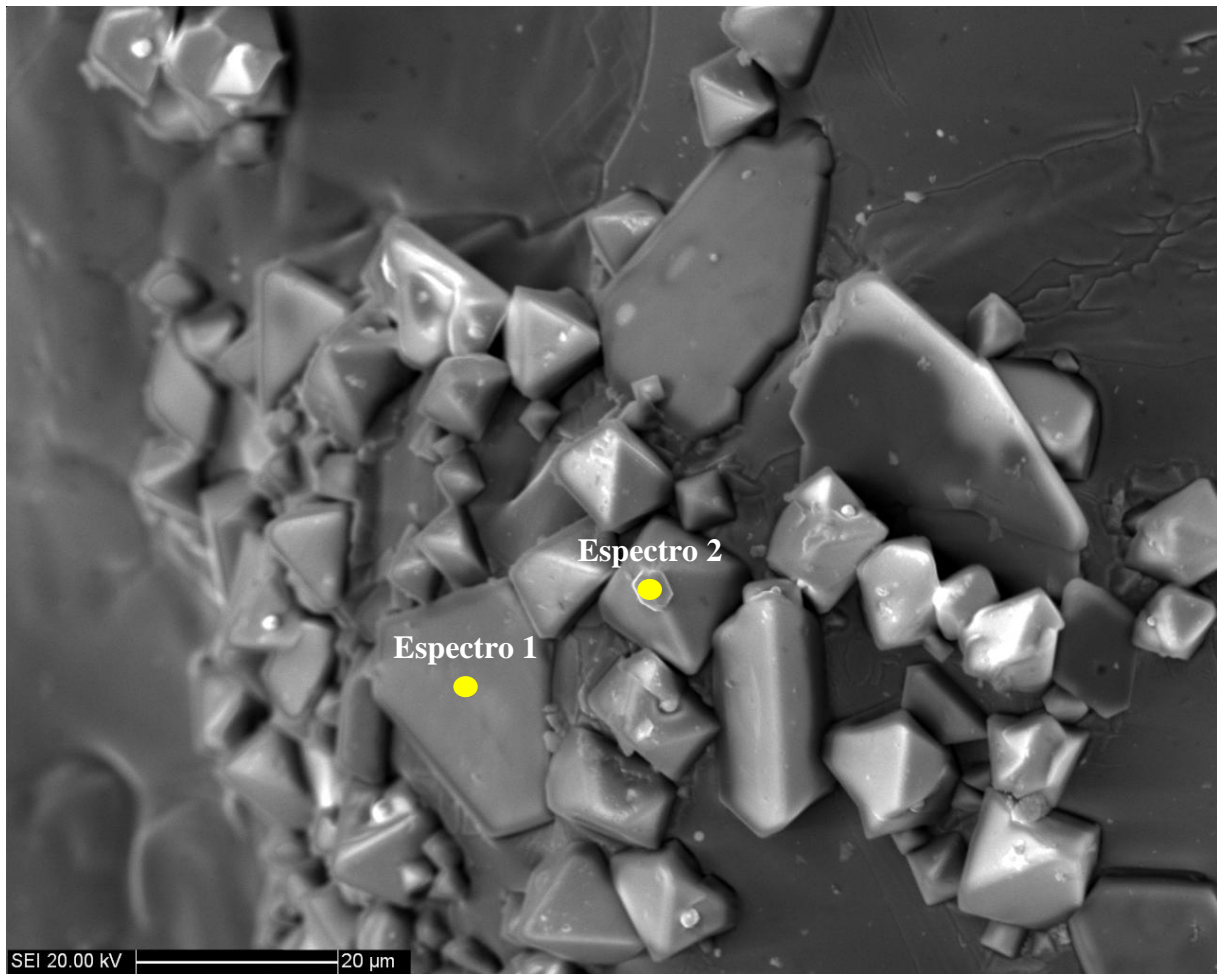


Figura 78: Amostra bruta de fusão. Vazio de contração. Regiões em que foi realizado EDS para identificação e quantificação dos elementos químicos.

Tabela 26: Fração dos elementos (% mássica).

Amostra Bruta de Fusão	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Al	O
Espectro 1	43,91	26,88	4,19	5,71	1,22	3,19	1,88	13,03
Espectro 2	46,39	25,54	-	7,28	0,65	-	1,90	18,25

4.4 Difratomogramas

Com o objetivo de constatar quais as fases presentes na estrutura, as Figuras 79 a 81 apresentam os resultados dos difratogramas das amostras bruta de fusão, bruta de fusão/laminada e solubilizada/laminada.

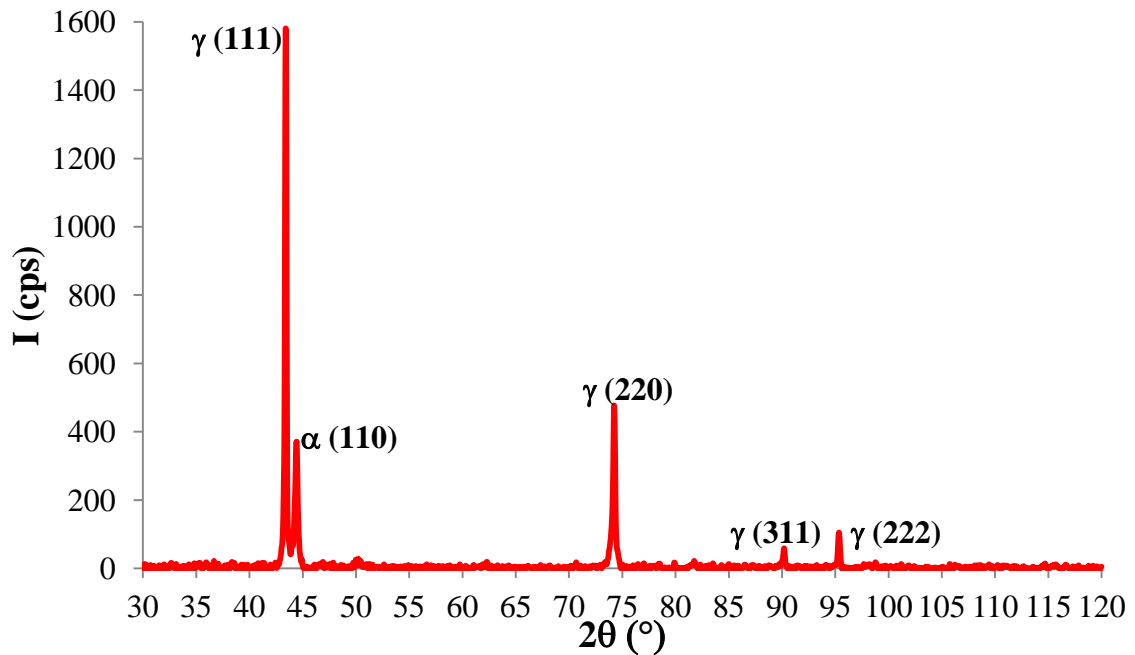


Figura 79: Difrátograma da amostra bruta de fusão. Notaram-se apenas as fases ferrita e austenita.

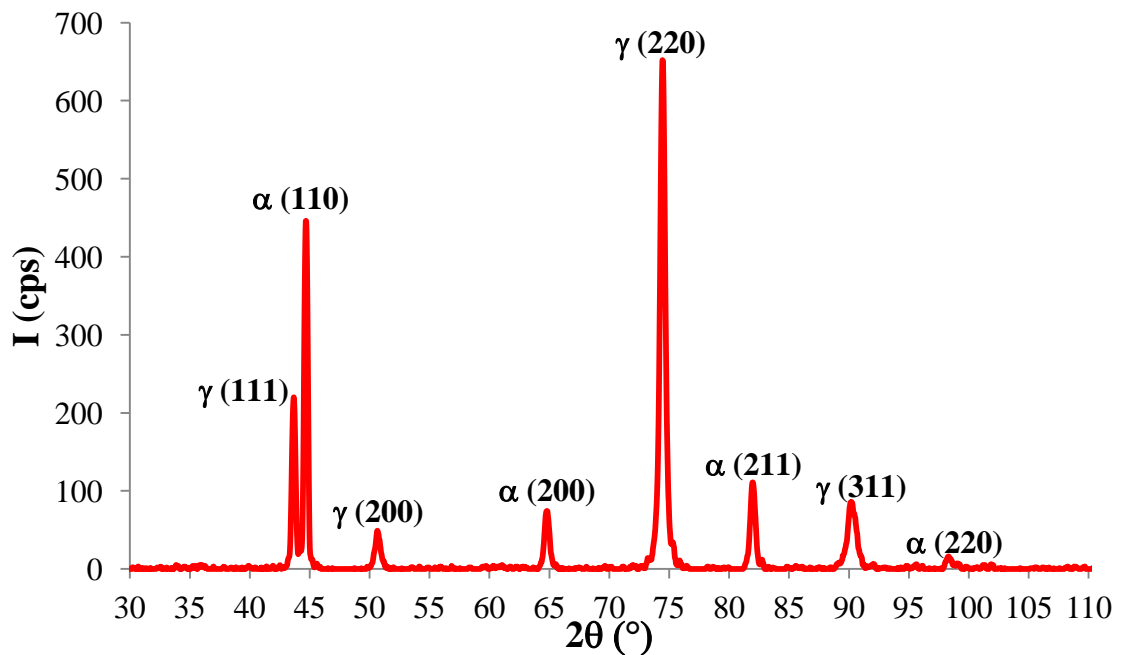


Figura 80: Difrátograma da amostra bruta de fusão laminada. Notaram-se apenas as fases ferrita e austenita.

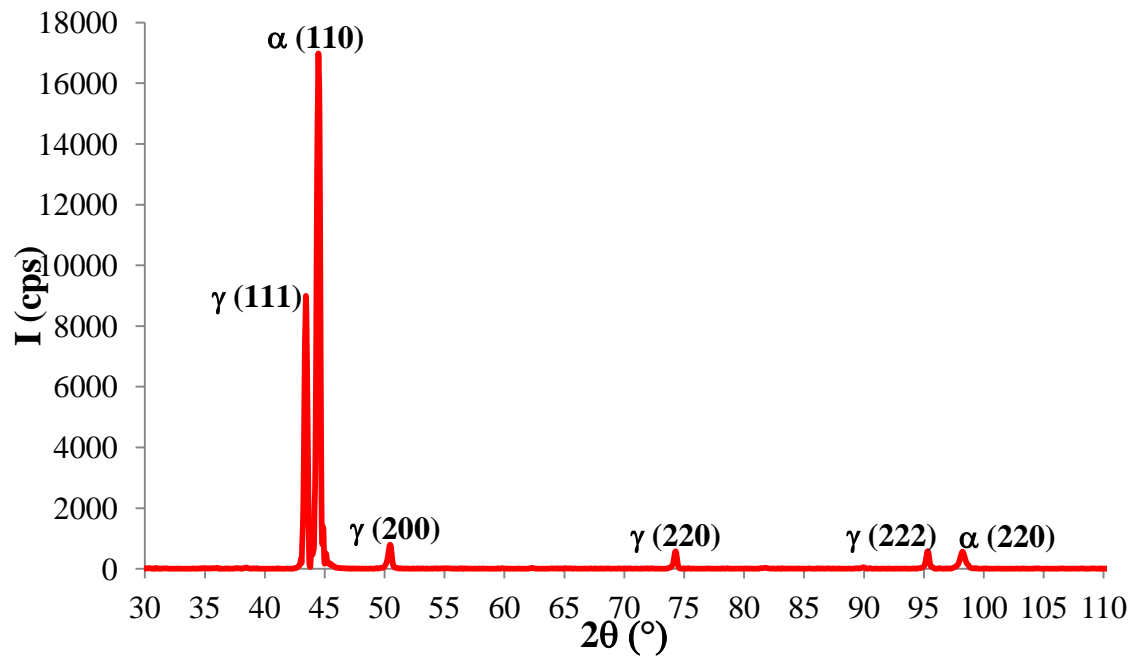


Figura 81: Difratoograma da amostra solubilizada a 1140 °C / 2h no forno Jung. Notaram-se apenas as fases ferrita e austenita.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Relações entre as simulações de Scheil e modos de solidificação.

As simulações de Scheil realizadas no Thermo-Calc[®] indicaram predominantemente modo de solidificação ferrítico para o aço dúplex em estudo, ou seja, modo F conforme classificação apresentada pela Tabela 5. Na Figura 82, notou-se que apenas com uma fração mássica de fases sólidas de no mínimo 93% ocorre o aparecimento de austenita. Ressalta-se que o aparecimento da austenita é oriundo de uma transformação de fase no estado sólido após o fim da solidificação. Notou-se amplamente a predominância do modo F de solidificação e o efeito do aumento da fração mássica de ferrita com o aumento do passo de temperatura fazendo com que esse teor aumentasse de aproximadamente 93% na temperatura de 1373 °C para 97% na temperatura de 1362 °C.

Logo, verificou-se a formação de ferrita em temperaturas mais baixas e, portanto, percebeu-se que a transformação peritética, ou seja, o surgimento de austenita e consequentemente modo FA de solidificação foram retardados em função do aumento do passo de temperatura. Notou-se, portanto, que a diminuição da temperatura de transformação peritética com o aumento do passo de temperatura possui efeito análogo ao da adição de cobre apresentado por Stradomska, Stradomski, Soinski (2009), para verificar sua influência sobre a ocorrência de trincas a quente; um dos defeitos mais comuns durante o processo de solidificação de aços dúplex. A adição de cobre diminui a temperatura do fim da solidificação auxiliando no aumento da qualidade superficial do fundido, porém, pode promover mutuamente com outros elementos de liga, a transformação peritética durante o último estágio da solidificação; razão pela qual aumenta a sensibilidade a defeitos no aço durante o processo de fundição contínua.

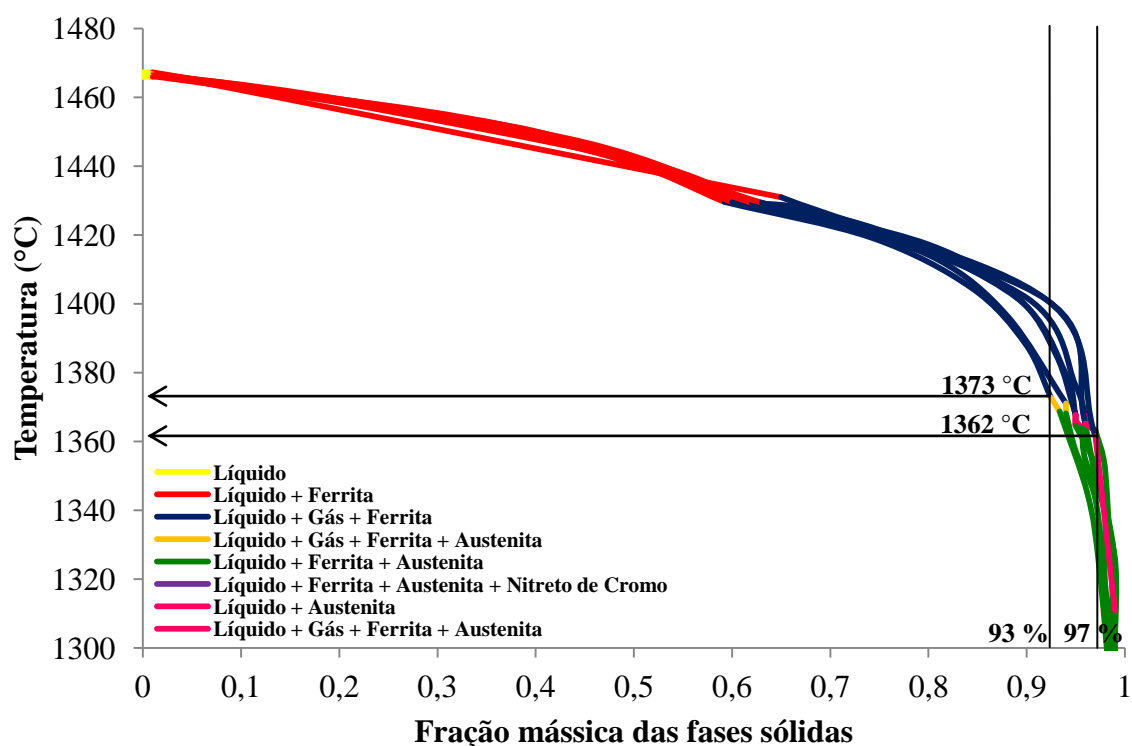


Figura 82: Visão geral quanto à variação da fração de ferrita referente ao aumento do passo de temperatura durante simulação no Thermo-Calc®.

Estratificando os dados das curvas da Figura 82 verificou-se a seguinte variação da fração mássica de ferrita para cada passo de temperatura de acordo com a Tabela 27, permitindo, portanto, levantar um gráfico para a confirmação do comportamento do aumento do teor de ferrita com o aumento do passo de temperatura de acordo com a Figura 83.

Tabela 27: Variação da fração mássica de ferrita em função do passo de temperatura.

Passo de temperatura	Temperatura (°C)	Fração mássica sólida de ferrita (%)
1	1372,8	93,43
5	1371,0	93,73
15	1367,8	95,22
20	1367,6	95,52
25	1367,3	95,82
50	1365,2	96,42
100	1361,6	97,01

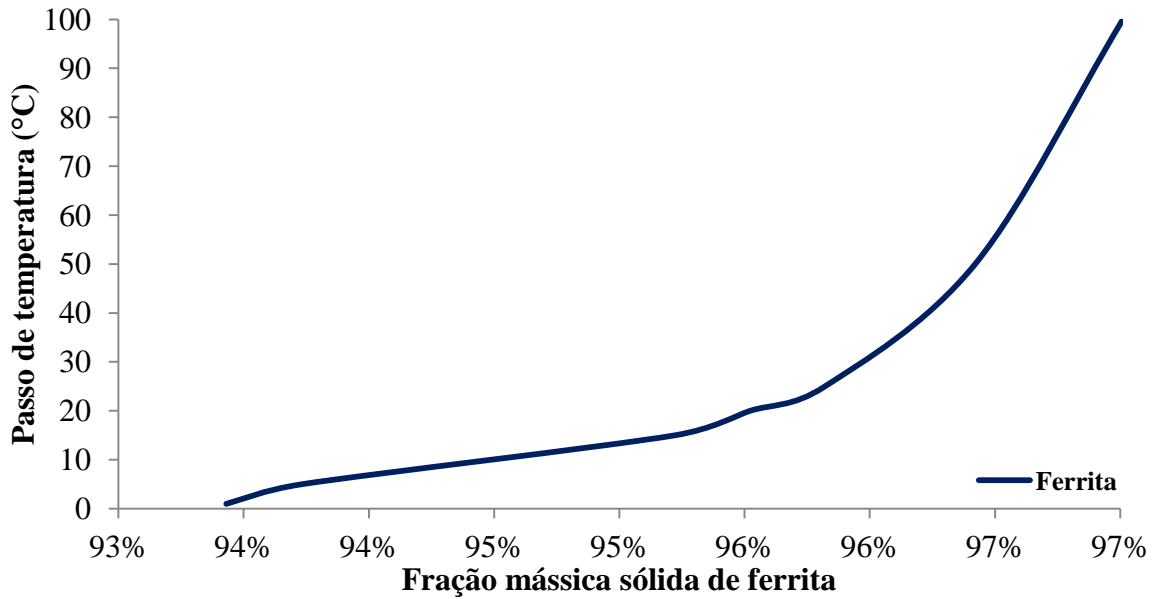


Figura 83: Aumento do teor de ferrita com o aumento do passo de temperatura.

Também foi possível verificar a diminuição da temperatura de início de transformação peritética ($L + \delta \rightarrow \gamma$) com o aumento do passo de temperatura, ou seja, a temperatura máxima em que ocorre apenas a presença de líquido e ferrita. Logo, o aparecimento da austenita se deu em temperaturas mais baixas reduzindo-se de aproximadamente 1373 °C para 1362 °C correspondendo a uma redução de 11 °C conforme apresentado pelo gráfico da Figura 84.

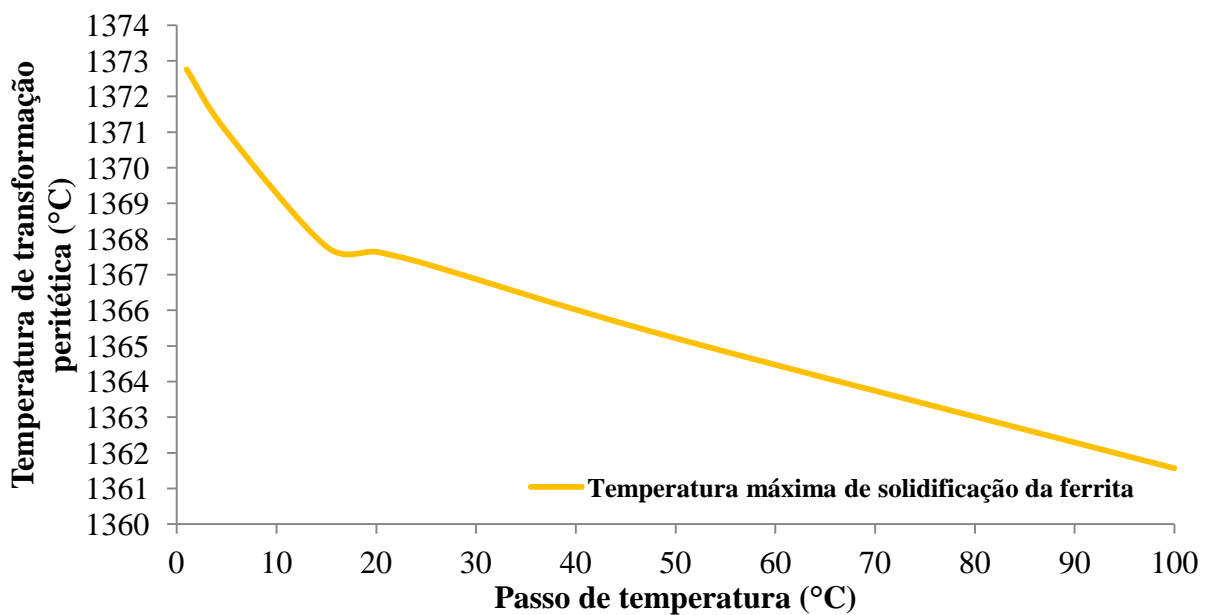


Figura 84: Diminuição da temperatura de início de transformação peritética com o aumento do passo de temperatura. Redução de 11 °C

No entanto, o modo FA e a reação peritética são comuns dos sistemas Fe-C e Fe-Ni. No caso dos aços dúplex o teor de carbono é mínimo e o teor de níquel baixo comparado aos aços austeníticos e o modo FA torna-se pouco comum podendo ocorrer apenas no final da solidificação devido o enriquecimento do líquido em elementos de liga, e como a fase primária é a ferrita, o líquido deve ser pobre em Cr e Mo, e rico em Ni e, portanto, no final da solidificação pode ocorrer o aparecimento do modo FA. A Tabela 28 apresenta a relação entre as frações mássicas de Cr, Mo, N e Ni em função do passo de temperatura na temperatura de início de transformação peritética.

Tabela 28: Variação da fração mássica dos elementos de liga em função do passo de temperatura.

Passo de temperatura (°C)	Temperatura de início de transformação peritética (°C)	Cr no líquido (%)	Mo no líquido (%)	N no líquido (%)	Ni no líquido (%)
1	1372,8	27,7	3,06	0,73	10,2
5	1371,0	27,8	3,19	0,74	10,1
15	1367,8	28,1	3,17	0,70	9,8
20	1367,6	28,1	3,19	0,75	9,7
25	1367,3	28,2	3,21	0,76	9,6
50	1365,2	29,0	3,28	0,75	9,3
100	1361,6	29,5	3,34	0,77	9,1

Notou-se que com o aumento do passo de temperatura a fração mássica de cromo é levemente aumentada de 27,7 % para 29,5 % durante o início de transformação peritética. Através do gráfico da Figura 85 foi verificado que o aumento do passo de temperatura promove o aumento da fração mássica de cromo no líquido na faixa entre 23 % e 28 %. Neste intervalo a curva apresenta um comportamento não linear até uma região de inflexão existente entre 27 % e 29 % que indica o início de transformação peritética. Após este o ponto as curvas apresentam comportamento linear não indicando nenhuma variação do teor de cromo com a variação do passo de temperatura.

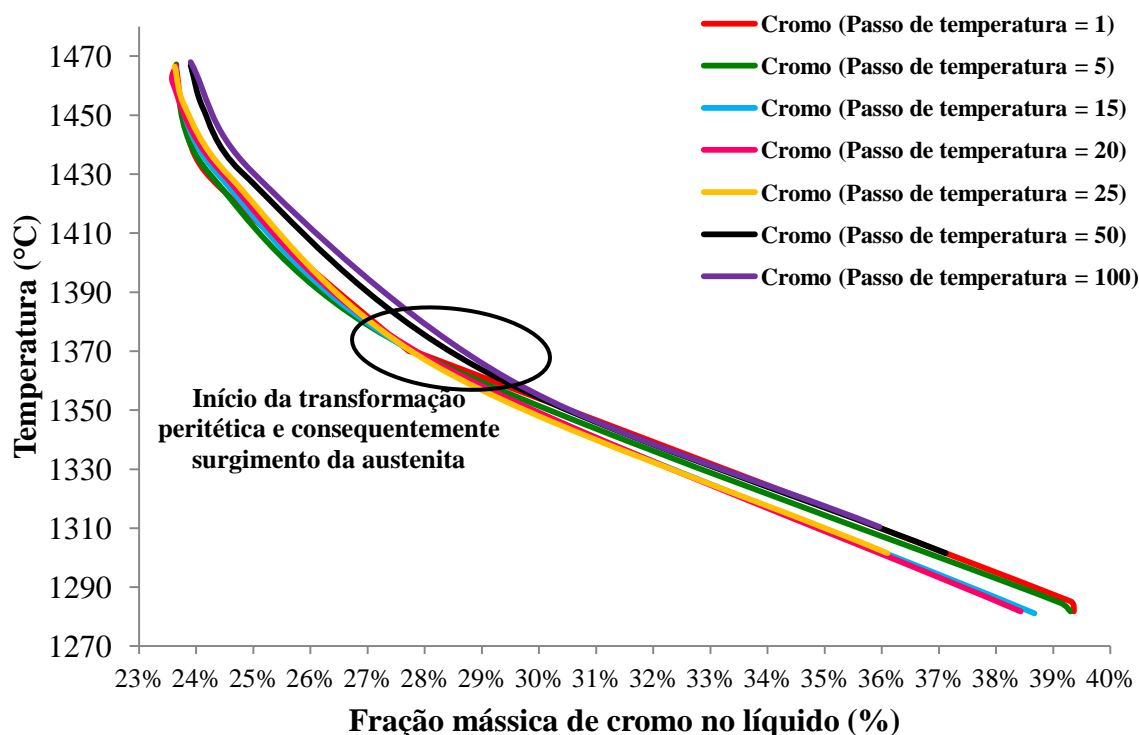


Figura 85: Comportamento do cromo no líquido. Pequeno aumento da fração mássica de cromo com o aumento do passo de temperatura até entre 28 % e 29%; faixa na qual ocorre a transformação peritética.

No caso do molibdênio foi observada a diminuição de sua fração mássica até a temperatura de transformação peritética para todos os passos de temperatura conforme apresentado pela Figura 86. No entanto, na temperatura de transformação peritética a fração mássica permanece constante em torno de aproximadamente 3,2%.

Tratando-se de um elemento estabilizador da ferrita, este comportamento ocorre devido ao seu consumo para formação da ferrita. Após o surgimento da austenita o molibdênio começa a ser segregado para o líquido fazendo com que o teor aumente de aproximadamente 3 % para 6 %.

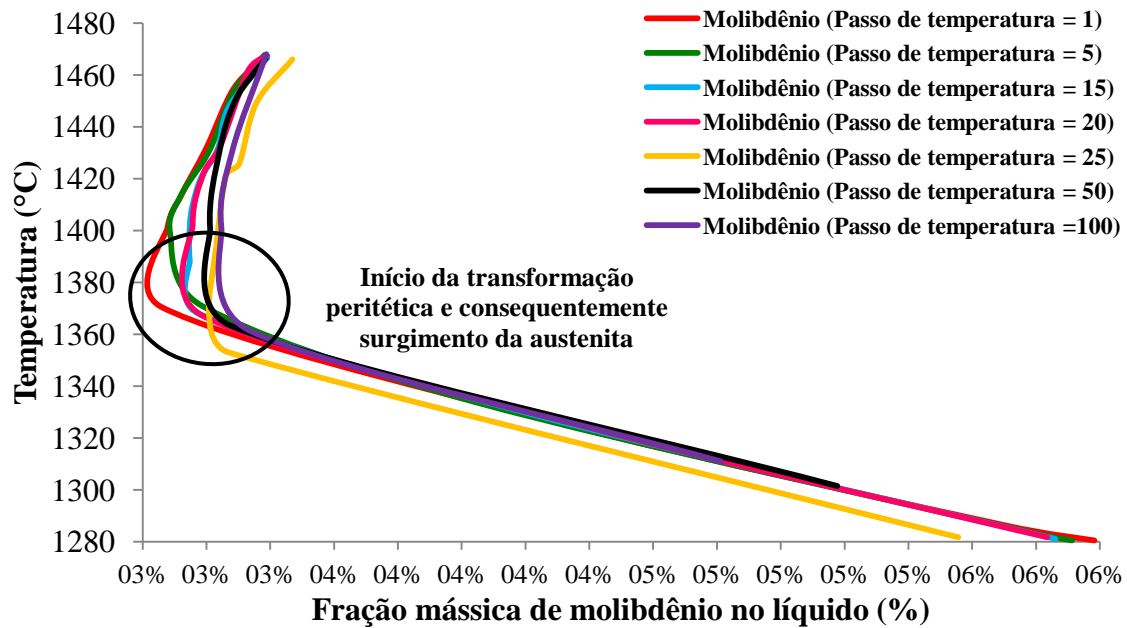


Figura 86: Comportamento do molibdênio no líquido. Após o surgimento da austenita o molibdênio começa a ser segregado para o líquido fazendo com que o teor aumente de aproximadamente 3% para 6%.

Com relação ao níquel foi possível através do gráfico da Figura 87 verificar sua diminuição no líquido com o aumento do passo de temperatura, reduzindo-se de 10,1 % para 9,1 % sua fração mássica. Observou-se, portanto, através das simulações realizadas que a austenita surge a partir do líquido numa faixa de temperatura localizada aproximadamente entre 1370 °C e 1360 °C independentemente do passo de temperatura.

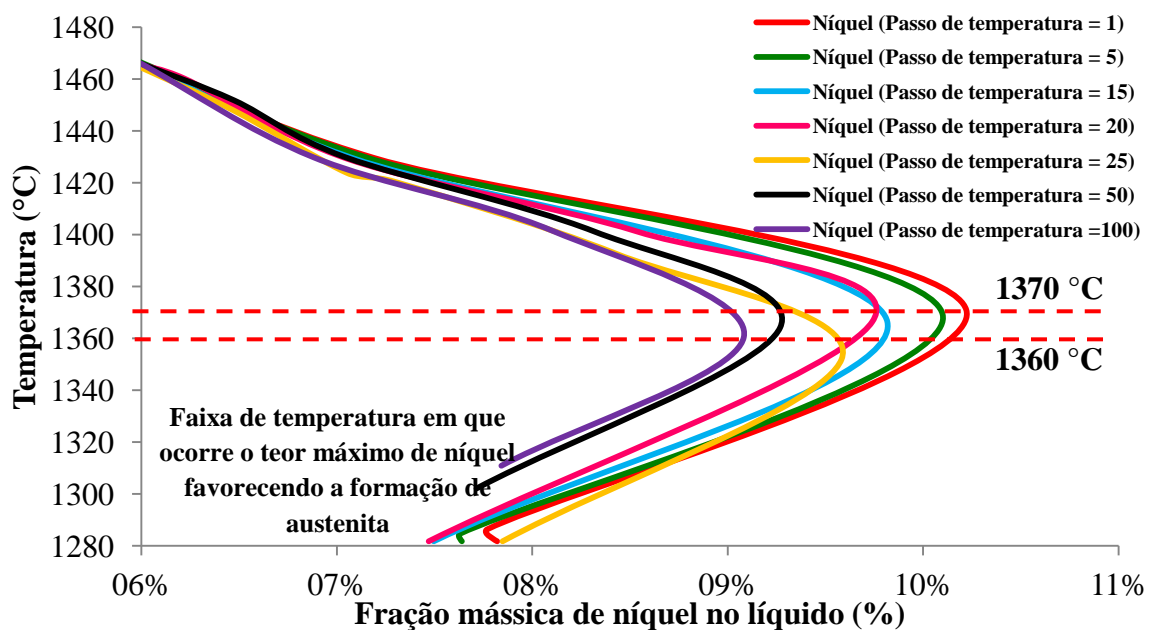


Figura 87: Comportamento do níquel no líquido. Independentemente do passo de temperatura o teor máximo de níquel ocorre aproximadamente na faixa de temperatura entre 1370 °C e 1360 °C.

Já o nitrogênio, diferentemente do cromo, apresentou redução da sua fração mássica com o aumento do passo de temperatura somente após a ocorrência da transformação peritética, reduzindo-se de 1,3 % para 0,95 % conforme apresentado pelo gráfico da Figura 88. No entanto, comparando sua fração mássica na temperatura de início de transformação peritética, notaram-se valores aproximadamente constantes independentemente do passo de temperatura conforme valores apresentados na Tabela 26.

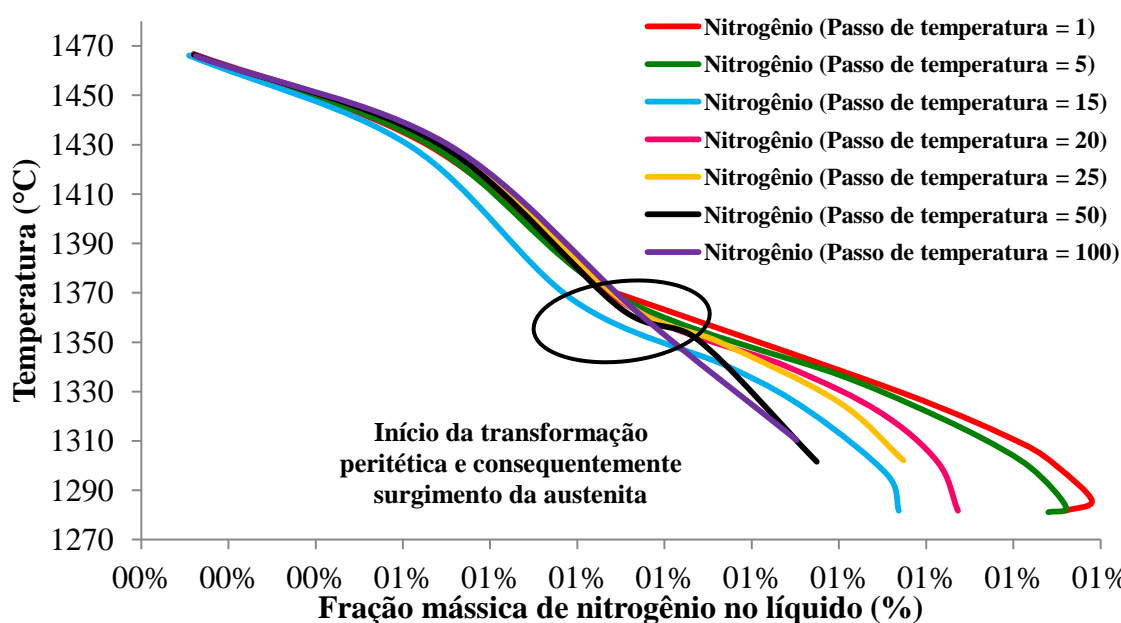


Figura 88: Comportamento do nitrogênio no líquido. Notou-se redução da sua fração mássica com o aumento do passo de temperatura somente após a ocorrência da transformação peritética, reduzindo-se de 1,3 % para 0,95 %.

5.2 Relações Cr_{eq} / Ni_{eq} , teor de ferrita e modo de solidificação.

Compilando os dados para o aço dúplex em estudo através da Tabela 29, foi obtido um valor Cr_{eq}/Ni_{eq} correspondente a 2,82 que segundo a fórmula de Hammar e Svensson apresentaria o modo de solidificação F (ferrítico). O mesmo resultado foi obtido utilizando o diagrama WRC-1992 apresentado pela Figura 4, através de um valor Cr_{eq}/Ni_{eq} correspondente a 2,30 que forneceu um teor de ferrita de 72 % e consequentemente modo de solidificação F.

Todos esses resultados supracitados confirmam as simulações de Scheil apresentadas no presente estudo, em que se notou que para todos os passos de temperatura, o modo F de solidificação foi predominante ocorrendo o surgimento de austenita e consequente mudança para o modo FA, apenas em frações mássicas de ferrita de no mínimo 93 %.

Tabela 29: Comparação da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} calculada de acordo com Hammar e Svensson com o modo de solidificação.

	Cr_{eq}	Ni_{eq}	Cr_{eq}/Ni_{eq}	Modo de Solidificação
Hammar e Svensson	28,51	9,70	2,82	F
Siewert	27,02	11,73	2,30	F
Scheil		-		F

Para o cálculo da fração volumétrica de ferrita através de Schoefer foi utilizado a norma ASTM 800/800M-01. Porém, o diagrama de Schneider indicado no gráfico da Figura 21 apresentado por Li Ping (2009), foi adaptado para refinar os resultados e assim aplicá-los neste trabalho. Além disso, mesmo o diagrama WRC-1992 sendo construído baseado em soldas, seu uso para estimar o teor de ferrita para amostras fundidas mostrou-se mais aferido do que o método proposto por Schoefer segundo norma ASTM 800/800M-01 (MARTORANO, TAVARES e PADILHA, 2012). No entanto, mesmo as fórmulas propostas por Birks e Roberts em que teoricamente forneceriam exatamente 50 % de ferrita destoaram do valor realmente obtido. Por fim, as fórmulas (9), (10) e (11) propostas por Sánchez *et al.* também foram contempladas na comparação dos métodos encontrados na literatura. Aplicando todos esses métodos para a liga em estudo, foram calculados os valores da fração volumétrica de ferrita apresentados pela Tabela 30.

Tabela 30: Comparação da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} com a fração volumétrica de ferrita segundo vários métodos propostos na literatura.

	Cr_{eq}	Ni_{eq}	Cr_{eq}/Ni_{eq}	Fração Volumétrica de ferrita (%)
Schoefer	22,55	15,80	1,43	Mín.16 / Média 23 / Máx. 36
Siewert	27,02	11,73	2,30	45,5
Schneider	29,45	13,29	2,22	35
Sánchez	27,25	12,02	2,27	39,2
Birks e Roberts	27,57	10,86	2,54	50

Adotando o valor médio de 23% ferrita apresentado pelo gráfico da norma ASTM 800 (Schoefer), e os demais valores da Tabela 31 analisou-se as diferenças entre estes valores e o valor experimental da amostra bruta de fusão na Tabela 31.

Tabela 31: Comparações entre as microestruturas sob diferentes condições.

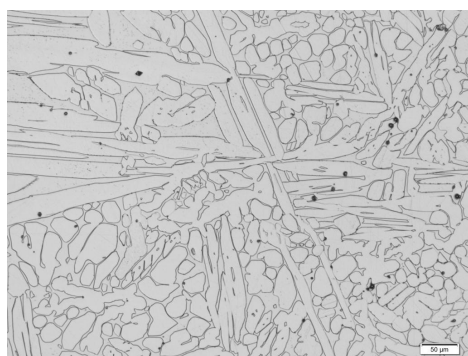
Amostras	Fração de ferrita (%) (Ferritoscópio)	Variação da fração de ferrita medida com a estimada segundo métodos propostos na literatura				
		Siewert	ASTM 800/800M (Schoefer)	Schneider	Sanchez	Birks e Roberts
Bruta de fusão	$38,57 \pm 2,26$	15,2 % menor	67,7 % maior	10,2 % maior	1,6 % menor	22,9 % maior

Logo, mesmo a norma ASTM 800/800M sendo recomendada para estimar o teor de ferrita ficou evidente que esta possui um grande desvio com os valores de ferrita mensurados por ferritoscópio. Baseado nos diversos métodos propostos pela literatura, as melhores fórmulas para estimar o teor de ferrita para o aço inoxidável dúplex deste estudo foram as de Scheneider com 35 % e Sánchez com 39,2 % de ferrita. Sendo a referência o teor de ferrita medido via ferritoscópio no estado bruto de fusão correspondente a 38,57 % notou-se a menor diferença, 1,9 % menor, quando a fração de ferrita é estimada através do método proposto por Sanchez (2002). Porém, ressalta-se que a norma ASTM 800/800M estima o teor de ferrita em aços austeníticos das composições CF-3, CF-3A, CF-8, CF-8A, CF-3M, CF-3MA, CF-8M, CF-8C, CG-8M, e CH-10. Comparando a composição química estimada do aço inoxidável dúplex em estudo notou-se que apenas o teor de nitrogênio (0,26 %) supera o teor máximo de 0,20 % N permitido pela norma. Com as considerações supracitadas ficam evidentes as dificuldades de se estabelecer um método para o cálculo de Cr_{eq} e Ni_{eq} e conseqüentemente estimar o teor de ferrita que atenda a qualquer faixa de composição química face à metalurgia complexa que envolve a produção desta classe de aços inoxidáveis. No entanto, as fórmulas propostas por Sanchez *et al* foram as que melhor retrataram o valor de ferrita obtido na amostra bruta de fusão neste estudo. Nota-se ainda que a simulação de Scheil não é válida, pois esta não prevê a transformação de ferrita em austenita que ocorrem no estado sólido.

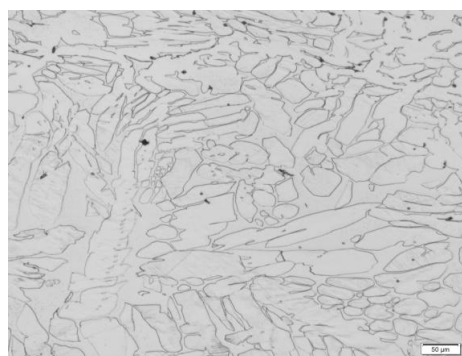
5.3 Caracterização microestrutural

A Figura 89 representa a comparação entre as microestruturas para a melhor visualização dos efeitos ocasionados oriundos das condições impostas sobre a estrutura do aço inoxidável dúplex em estudo. Notou-se uma microestrutura na qual a matriz é ferrítica com formação da austenita na forma de “ilhas”. Sobretudo, observou-se o refino microestrutural mais acentuado nas amostras laminadas. Destaque para a estrutura bruta de fusão laminada e solubilizada apresentada pela Figura 89 (c) que apresentou o maior refinamento dos grãos comparando com sua estrutura original representada pela Figura 89 (a). Já a amostra solubilizada 1140 °C/2h / laminada e solubilizada novamente por 30 min, Figura 89 (g), apresentou um refino de grão mais perceptível do que a microestrutura solubilizada 1140 °C/2h / laminada e solubilizada novamente por 2 h, Figura 89 (f).

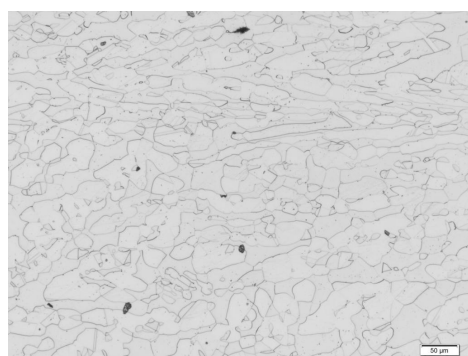
Além disso, notou-se a presença de inclusões distribuídas em todas as microestruturas ressaltando-se que a maioria dessas inclusões se deve especialmente ao arraste de partículas de areia oriundas da massa refratária da biqueira adaptada ao forno de indução e do próprio molde.



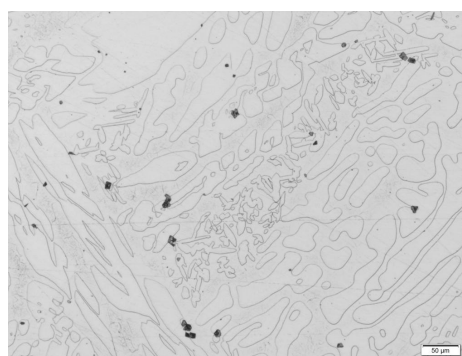
(a)
Bruta de fusão



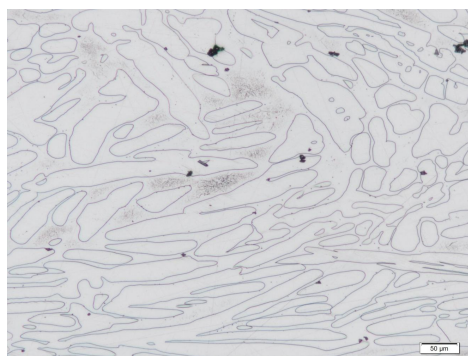
(b)
Bruta de fusão laminada



(c)
Bruta de fusão laminada e solubilizada 1140 °C/2h

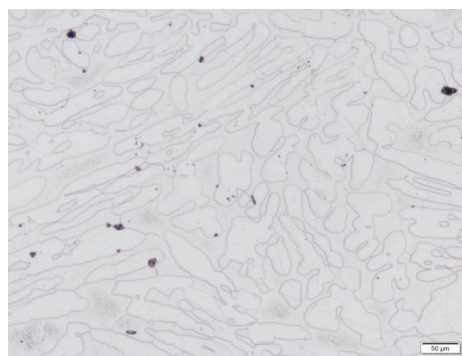


(d)
Solubilizada 1140 °C/2h



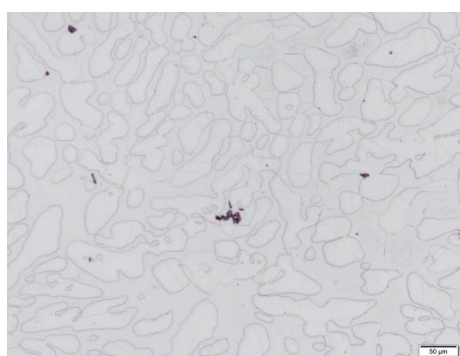
(e)

Solubilizada 1140 °C/2h e laminada



(f)

Solubilizada 1140 °C/2h / laminada e solubilizada novamente por 2h



(g)

Solubilizada 1140 °C/2h / laminada e solubilizada novamente por 30 min

Figura 89: Comparação entre as microestruturas obtidas

Interessante notar que foi possível obter um aço inoxidável dúplex pelo processo de fundição em molde de areia evitando a precipitação de fase sigma (σ), que segundo Martins e Casteletti (2007) se torna praticamente impossível devido à baixa velocidade de resfriamento. Para comprovar a ausência de fase sigma (σ) foram realizados ensaios de difração de raios-X além das técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Logo, através dos difratogramas apresentados pelas Figuras 79 a 81 foi possível verificar a presença apenas das fases ferrita (δ) e austenita (γ) nas amostras brutas de fusão e solubilizadas. Outro fator que contribuiu para verificar a ausência de fase sigma (σ) foram os valores obtidos de dureza Brinell. Na amostra bruta de fusão foi obtido um valor de 220 HB enquanto que na amostra solubilizada no forno tipo mufla esse valor aumentou para 249 HB. Caso houvesse a precipitação de fase sigma (σ) na microestrutura, o valor de dureza poderia alcançar faixas de 600 HB. Logo, esse aumento da dureza foi provocado devido o aumento da fração de ferrita nas amostras solubilizadas (44,5 %) face à amostra bruta de fusão (38,57 %). Porém,

ressalta-se que essa dificuldade oriunda dos moldes de areia pode surgir em escala industrial e não em quantidades de material fundido em escala laboratorial.

Outro fato relevante foi a diminuição do teor de ferrita nas amostras laminadas. Comparando a microestrutura bruta de fusão e bruta de fusão laminada, Figuras 89 (a) e 89 (b) respectivamente, a fração volumétrica de ferrita diminuiu de 38,57 % para 35,37 %. Já nas amostras solubilizadas, Figuras 89 (d) e 89 (e), houve redução de 44,50 % para 37,16 % na amostra solubilizada a 1140 °C / 2h e laminada. Este fenômeno, já vem sendo investigado por membros do mesmo grupo de pesquisa do autor do presente trabalho que estudam a transformação de ferrita em austenita induzida por deformação plástica (MAGNABOSCO et al., 2011b). A Figura 90 apresenta um gráfico comparativo da variação da fração volumétrica de ferrita nas amostras sob todas as condições analisadas neste estudo.

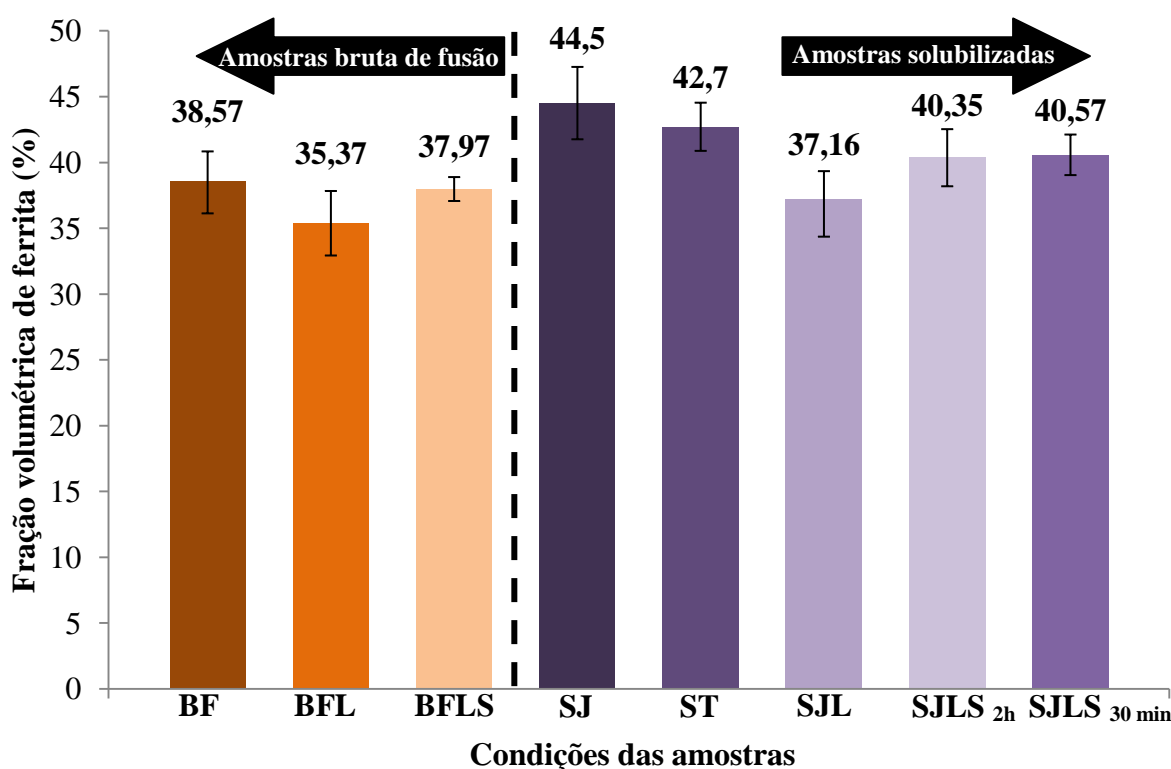


Figura 90: Gráfico comparativo entre as frações volumétricas de ferrita. Destaque para a redução da fração de ferrita nas amostras submetidas à deformação plástica (laminação). BF: Bruta de Fusão, BFL: Bruta de fusão laminada, BFLS: Bruta de fusão laminada e solubilizada novamente, SJ: Solubilizada em forno tipo mufla JUNG, ST: Solubilizada forno tubular, SJL: Solubilizada em forno tipo mufla JUNG e laminada, SJLS 2h: Solubilizada em forno tipo mufla JUNG/laminada e solubilizada novamente por 2h, SJLS 30 min: Solubilizada em forno tipo mufla JUNG/laminada e solubilizada novamente por 30 min.

No entanto, notaram-se inclusões distribuídas nas microestruturas em todas as condições. Para confirmar o tipo de inclusão presente, foi realizado EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X) conforme apresentado pelas Figuras 71 a 74 a fim de identificar a composição química e, portanto, analisá-las. Através da composição química dos espectros 3, 4, 5, 6 e 7 da Figura 74 foi possível verificar altos teores de Cr (~ 45%), O (~35%) e Mn (~20%) conforme apresentado pela Tabela 24 confirmando serem inclusões de óxido de cromo e manganês. Nas Figuras 71, 72 e 73 e Tabelas 21, 22 e 23 foram apresentados diferentes regiões das amostras que também apresentam as inclusões com suas respectivas composições químicas seguindo o comentário supracitado.

Porém, através da composição química nominal da massa refratária utilizada na biqueira de adaptação do forno apresentada pela Tabela 32, verificou-se a presença de óxido de cromo (Cr_2O_3) oriundo da cromita comumente presente em massas refratárias. Ressalta-se que a cromita é um óxido de ferro e cromo que pode possuir composição variável contemplando a presença de MnO ou ZnO. Logo, seria necessário realizar uma análise química da massa refratária para verificar a presença de manganês que justificasse o alto teor de manganês correspondente a 20% presente nas inclusões. Pelo formato apresentado por estas partículas, ou seja, inclusões facetadas sem aspecto esférico concluiu-se que se tratam de inclusões exógenas oriundas da erosão da areia durante o vazamento do metal líquido. Além disso, a Figura 75 apresenta um mapa de composição química sobre uma inclusão facetada em que nota-se uma alta concentração de O, Cr e Fe.

A minimização das inclusões exógenas poderia ser efetuada no desenvolvimento e estudo de uma nova biqueira que minimize o contato com o metal líquido durante o vazamento no molde, além de utilizar uma massa refratária plástica de modelar e não uma areia de socagem conforme utilizada neste estudo. Isso minimizaria o desprendimento de partículas de areia e conseqüentemente seu arraste juntamente com o metal líquido. Paralelo a isso se ressalta a necessidade de acalmar o banho durante a etapa de fusão para minimizar a presença de bolhas de oxigênio e conseqüentemente originar poros. Uma das maneiras de efetuar este procedimento seria a adição de alumínio durante a fusão da liga contribuindo também para a desoxidação do metal líquido.

Tabela 32: Composição química da areia de socagem utilizada na biqueira adaptada ao forno de indução.

Quartzibar 333			
Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Cr_2O_3
0,5	95	0,4	3

Fonte: IBAR

Embora a rota de processo imposta durante a etapa de fusão utilizou de artifícios como a injeção de argônio para minimizar a oxidação do metal líquido, a composição química semi-quantitativa realizada através do EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X) e a composição química real da liga obtida apresentaram valores extremamente satisfatórios conforme apresentado anteriormente pela Tabela 19. Destaque para o teor de nitrogênio em que se estimou um teor de 0,26 % e se obteve um teor de 0,27 %. Isso comprova que as perdas dos elementos químicos foram mínimas e a injeção de argônio se mostrou eficiente. Notaram-se pequenas partículas pretas localizadas nos contornos de grão entre a ferrita e austenita. Estas regiões são fontes potencialmente preferenciais para a precipitação de nitreto hexagonal de cromo (Cr_2N). Observando as curvas de comportamento do Cr e N no líquido apresentadas pelas Figuras 85 e 88 respectivamente, notou-se um comportamento semelhante entre elas. Logo, como o modo de solidificação é predominantemente ferrítico devido surgimento da ferrita através do consumo de cromo e molibdênio, surge a segregação de cromo para o líquido após a formação da ferrita que juntamente com o nitrogênio poderá ocasionar formação de nitretos de cromo nesta interface.

Visto que o contorno de grão é uma fonte de precipitação de nitretos, a Figura 73 apresentou uma micrografia com imagem de elétrons retroespalhados na amostra bruta de fusão em que foi ampliada para facilitar a verificação do contorno de grão, uma vez que foram levados em consideração os comentários supracitados. Neste caso, encontrou-se uma região corroída pelo ataque eletrolítico e não a constatação de nitretos de cromo. Mediante a isso, existem os resultados dos difratogramas que também não identificaram picos correspondentes a nitretos de cromo. Porém, não foi eliminada a possibilidade da presença de nitretos de face à dificuldade de detectá-los dada a diminuta dimensão e baixa fração volumétrica, devido as evidências apresentadas pela Figura 91. Logo, caberá a trabalhos futuros um estudo minucioso para comprovar a presença de nitreto hexagonal de cromo.

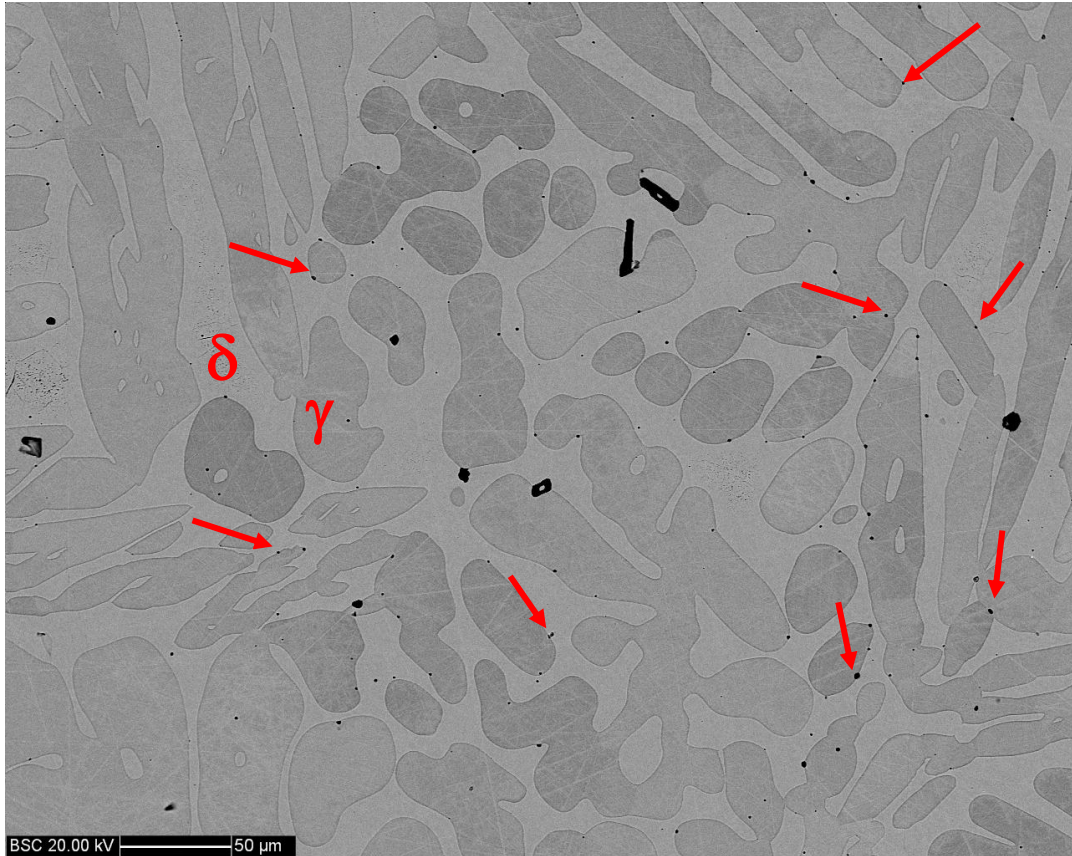


Figura 91: Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada a 1140 °C / 2h no forno Jung. Partículas pretas localizadas nos contornos de grão entre ferrita e austenita, provavelmente associadas a precipitação de nitretos de cromo.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos deste trabalho perceberam-se as dificuldades de produção de um aço inoxidável dúplex face à sua metalurgia física complexa. A seguir são apresentadas as principais conclusões encontradas neste trabalho:

1. De acordo com as simulações realizadas no software Thermo-Calc[®], o aço inoxidável dúplex em estudo apresentou modo de solidificação ferrítico (modo F); o mesmo foi também previsto pelos modelos de Hammar e Svensson e de Siewert constatado pela formação de matriz ferrítica na estrutura bruta de fusão.

2. As fórmulas propostas por Sanchez para o cálculo do Cr_{eq} e Ni_{eq} e consequentemente estimar a fração de ferrita, foram as que forneceram os valores mais próximos face à mensuração do teor ferrita por ferritoscópio no aço inoxidável dúplex deste estudo.

3. O tratamento de solubilização a 1140 °C por 2h promoveu o aumento do teor de ferrita de 38,57 % para 44,50 % conduzindo ao aumento da dureza de 224 HB para 249 HB.

4. As amostras que sofreram deformação plástica através da laminação a frio apresentaram diminuição do teor de ferrita. Este fenômeno corresponde a investigações de membros do mesmo grupo de pesquisa do autor do presente trabalho que estudam a transformação de ferrita em austenita induzida por deformação plástica (MAGNABOSCO et al., 2011b).

5. Pelo formato apresentado por grande parte das inclusões, ou seja, inclusões facetadas sem aspecto esférico concluiu-se que se tratam de inclusões exógenas oriundas da erosão da areia durante o vazamento do metal líquido uma vez que a composição química destas inclusões corresponde à composição química nominal da massa refratária.

6. Foi possível obter um aço inoxidável dúplex utilizando os recursos disponíveis no Centro Universitário da FEI pelo processo de fundição em molde de areia evitando a precipitação de fase sigma, obtendo-se apenas a estrutura ferrítico-austenítica.

7. A rota de processo imposta durante a etapa de fusão, utilizando-se de artifícios como a injeção de argônio, fez com que a composição química real da liga obtida apresentasse valores extremamente satisfatórios, comprovando que as perdas dos elementos químicos foram mínimas.

7 CONGRESSOS E SEMINÁRIOS

Parte dos resultados desta dissertação será apresentada no 68º Congresso Anual da ABM - Internacional (Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração) sob o código 22846 e tema “Produtos Metálicos Ferrosos”, realizado entre 30 de Julho e 02 de Agosto de 2013, em Belo Horizonte - MG.

ALVES, J.R.O.; MAGNABOSCO, R. Estudo de uma rota de processamento para obtenção de aços inoxidáveis dúplex. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM, 68., 2013, Belo Horizonte. **Anais...**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVAREZ, I.; DEGALLAIX, S. **DUPLEX stainless steels**. London: ISTE-Wiley, 2009. 437 p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1999). ASTM A800/A800M – 01. **Standards Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof**. Annual book of ASTM standards. Easton. V.01.02. Ferrous Castings; Ferroalloys. p. 458-463.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1999). ASTM A890/A890M – 91. **Standard Practice for Castings, Iron-Chromium-Nickel- Molybdenum Corrosion Resistant, Dúplex (Austenitic/ferritic) for General Application**. Annual book of ASTM standards. Easton. V.01. Ferrous Castings; Ferroalloys. p. 556-569.

ANSON, D. R.; POMFRET, R. J.; HENDRY, A. **Prediction of the Solubility of Nitrogen in Molten Dúplex Stainless Steel**, ISIJ International, Vol. 36, No. 7, p. 750 – 758, 1996.

ASM Handbook: Alloy Phase Diagrams. ASM International, USA, vol. 3, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO AÇO INOXIDÁVEL. Site institucional, disponível em: <<http://www.nucleinox.org.br>>. Acesso em: 07 Setembro 2011.

ASTM 800/A 800M-01; **Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof**. American Society for Testing and Materials.

BARBOSA, C. A.; SOKOLOWSKI, A.; FARINA, A. B. **Superdúplex stainless steel UNS 32760 production in large diameter rolled bars**. 7th European Stainless Steel Conference, 2011, Italy.

BARBOSA, E.; SANTOS, D.C.; MAGNABOSCO, R. **Estudo Comparativo dos métodos de quantificação de porcentagem volumétrica de ferrita em aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205)**. IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, v.1, p. 96-100, São Paulo, Divulgação Impressa, 2008.

BIRKS, S.; ROBERTS, S. **Producing duplex stainless steel casting**. Stainless Steel Europe, p.47-49, 1992.

CARLSON, K. D.; BECKERMANN, C. Determination of solid fraction–temperature relation and latent heat using full scale casting experiments: application to corrosion resistant steels and nickel based alloys. **International Journals of Cast Metals Research**, vol. 25, p. 75-92, 2012.

CHARLES, J. **Dúplex Stainless Steels**, A Review After DSS '07 held in Grado, p. 1-22, 2007.

CHARLES, J; CHEMELLE, P. **The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends**. 8th Dúplex Stainless Steels Conference, France, 2010.

CHARLES, J.; BERNHARDSON, S. **The dúplex stainless steels: materials to meet your needs**. p. 3-48,1991.

COLPAERT, Hubertus. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2008. 652 p.

DAVIS, J.R. Preface. **ASM Specially Handbook-Stainless Steels**, Estados Unidos, piii, 1994.

DeLONG W. T. **A modified phase diagram for stainless steel weld metals**. Metal Progress, vol. 77, p. 98-100, 1960.

DOS SANTOS, R.; PRIESMEYER, H. G. **Control of the solidification morphology in austenitic-ferritic superduplex steels**. Giessereiforschung, vol. 54, n^o2, p. 45-55, 2002.

ELMER. J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction. **Materials and Science Engineering A459**, 2007.

ESCRIBA, D.M.; PADILHA, A.F.; MORRIS-MATERNA, E.; PLAUT, R.L. Chi-phase precipitation in a dúplex stainless steel. **Materials characterization 60**, p. 1214-1219, 2009.

FARIA, R A.; FOURMENTIN, R.;PIRES, O. C.; CASTRO, G. M. **Produção de aços inoxidáveis duplex na arcelormittal inox brasil**. Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, Rio de Janeiro-RJ, 2010.

FREDRIKSSON H. The solidification sequence in an 18-8 stainless steel, investigated by directional solidification, **Metallurgical Transactions**, vol. 3, p. 2989- 2997, Nov.1972.

HAMMAR O.; SVENSSON U. **Influence of steel composition on segregation and microstructure during solidification of austenitic stainless steel**. In: Solidification and casting of metals. London: The Metals Society, 1979. p. 401-410.

HULL, F.C. *Welding Journal*, v.52, p.1045, 1973.

IMOA. **Practical guidelines for fabrication of duplex stainless steel**. Editado por International Molybdenum Association, London, 2009, 64 p.

INFO MINE. Site institucional, disponível em: <www.infomine.com>. Acesso em: 07 Setembro 2011.

INTERNATIONAL STAINLESS STEEL FORUM – *ISSF*. **Anuário Estatístico do Fórum Internacional de Aços Inoxidáveis**. Site institucional, disponível em <www.worldstainless.org>. Acesso em 07 Setembro 2011.

KOTECKI, D.J. . Extension of the WRC ferrite number system. **Welding Journal**, v.11, n.61, p.352s-361s, 1982.

LEFEBVRE, J. **Guidance on specifications of ferrite in stainless steel weld metal**. *Welding in the World*, n°31. v.6, p.390–407, 1993.

LIPPOLD, J. C., KOTECKI, D. J. **Welding metallurgy and weldability of stainless steels**. New Jersey, USA, 2005.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma phase formation in a duplex stainless steel. **Materials Research**, n. 3, 2009.

MAGNABOSCO, R.; SANTOS, D. C. **Estudo da corrosão seletiva em UNS 31803 (SAF2205) em solução 1 mol.l⁻¹ HCL**. IX Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, v.1, p. 114-119, São Paulo, Divulgação Impressa, 2008.

MAGNABOSCO, R., SPOMBERG, S. **Comparative study of ferrite quantification methods applied to duplex stainless steels**. In: 7th European Stainless Steel Conference - Science and Market, 2011, Como. 7th European Stainless Steel Conference - Science and Market: Proceedings. Milão: AIM, 2011a.

MAGNABOSCO, R., TAVARES, D., FORGAS, A., MOURA, C. **Ferrite-to-austenite transformation during cold working of a duplex stainless steel**. In: 7th European Stainless Steel Conference Science and Market – 21 to 23 september 2011b – Italy.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Aços inoxidáveis dúplex e super dúplex – obtenção e caracterização. **Revista Fundição e Serviços**, n. 169, Janeiro 2007.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Caracterização do aço inoxidável super dúplex ASTM A890 GRAU 6A. 12° CONAF – Congresso de Fundição, São Paulo – SP, Brasil, 27 a 30 de Setembro de 2005.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel. **Materials characterization** 60, p. 792-795, 2009.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; BONAVINA, L. F. Efeito da temperatura do ASTM A890 GR 6A. 57° Congresso Internacional Anual da ABM, 2003, Rio de Janeiro.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; TAKAHAMA, P. L. Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox super dúplex ASTM A890 GR 6A. 2004.

MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; TAKAHAMA, P. L. Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super dúplex stainless casting. **Materials characterization** 60, p. 150-155, 2004a.

MARTORANO, M; TAVARES, C. F.; PADILHA, A. F. **Predicting Delta Ferrite Content in Stainless Steel Castings**. ISIJ International, Vol. 52, No. 6, p. 1054–1065, 2012.

NAYAL G. El.; BEECH J. Relationship between composition, impurity content, cooling rate and solidification in austenitic stainless steels. **Materials Science and Technology**, vol. 2, p. 603-610, June 1986.

NITTA, H.; MIURA, K.; IJIMA, Y. **Self-diffusion in iron-based Fe-Mo alloys**. Acta Materialia, v.54, 2006.

NÚCLEO INOX, Núcleo de Desenvolvimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável, São Paulo - SP, v. 35, p. 10-14, Outubro-Dezembro 2010.

NÚCLEO INOX, Núcleo de Desenvolvimento Técnico Mercadológico do Aço Inoxidável. Site institucional, disponível em: <<http://www.nucleoinox.org.br>>. Acesso em: 02 Novembro 2011.

PARAYIL, T.R.; BERGSTROM, D.S. **Characterization of duplex stainless steels.** 7th European Stainless Steel Conference, 2011, Italy.

PARK, Y.H.; LEE, Z.H. The effect of nitrogen and heat treatment on the microstructure and tensile properties of 25Cr – 7Ni – 1,5Mo – 3W – xN duplex stainless steel castings; *Materials Science & Engineering A297*, p. 78 – 84, 2001.

PEQUENAS EMPRESAS GRANDES NEGÓCIOS. Site institucional, disponível em: <<http://revistapegn.globo.com>> Acesso em 02 Novembro 2011.

PEREIRA, O.J.; BEECH, J. **Factors influencing the delta ferrite content of cast austenitic stainless steels.** In: *Solidification and casting of metals*, London, The Metals Society, 1979. p.315-321.

PING, L; et. al. **Effect of nitrogen addition on microstructure and erosion-corrosion behavior of stainless steel in acidic slurry.** *China Foundry*, v.3, p. 197-201, 2009.

RITONI, E.; MARTINS, M.; MEI, P. R. **Efeito da adição de nitrogênio na fração volumétrica de ferrita de um aço inoxidável duplex.** Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, Rio de Janeiro-RJ, 2010.

SÁNCHEZ, R.; MORENO, I.; ALMAGRO, J.; BOTELLA, J.; LLOVET, X. **Effects of Composition and Thermal History on the Phase Balance and Elements Distribution of Standard and Modified Duplex Stainless**, Fourth Stainless Steel Science and Market Congress, Paris, 2002.

SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. **Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L.** REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 2007, pg 175-181. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rem/v60n1/v60n1a27.pdf>> Acesso em 28/10/2011.

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.289s-298s, 1988.

STRADOMSKA, J.; STRADOMSKI, Z.; SOINSKI, M. S.; **The analysis of solidification process of ferritic-austenitic cast steel.** *Archives of Foundry Engineering*, vol. 9, p. 83-86, Jan. 2009.

STRADOMSKA, J.; DYJA, D. **Influence of carbon content on the segregation in duplex cast steel.** Archives of Foundry Engineering, vol. 7, p. 139-142, Jan. 2007.

SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. **The relationship between solidification and microstructure in austenitic and austenitic-ferritic stainless steel welds.** Metallurgical Transactions, v.10A, n.4, p. 512-514, 1979(a).

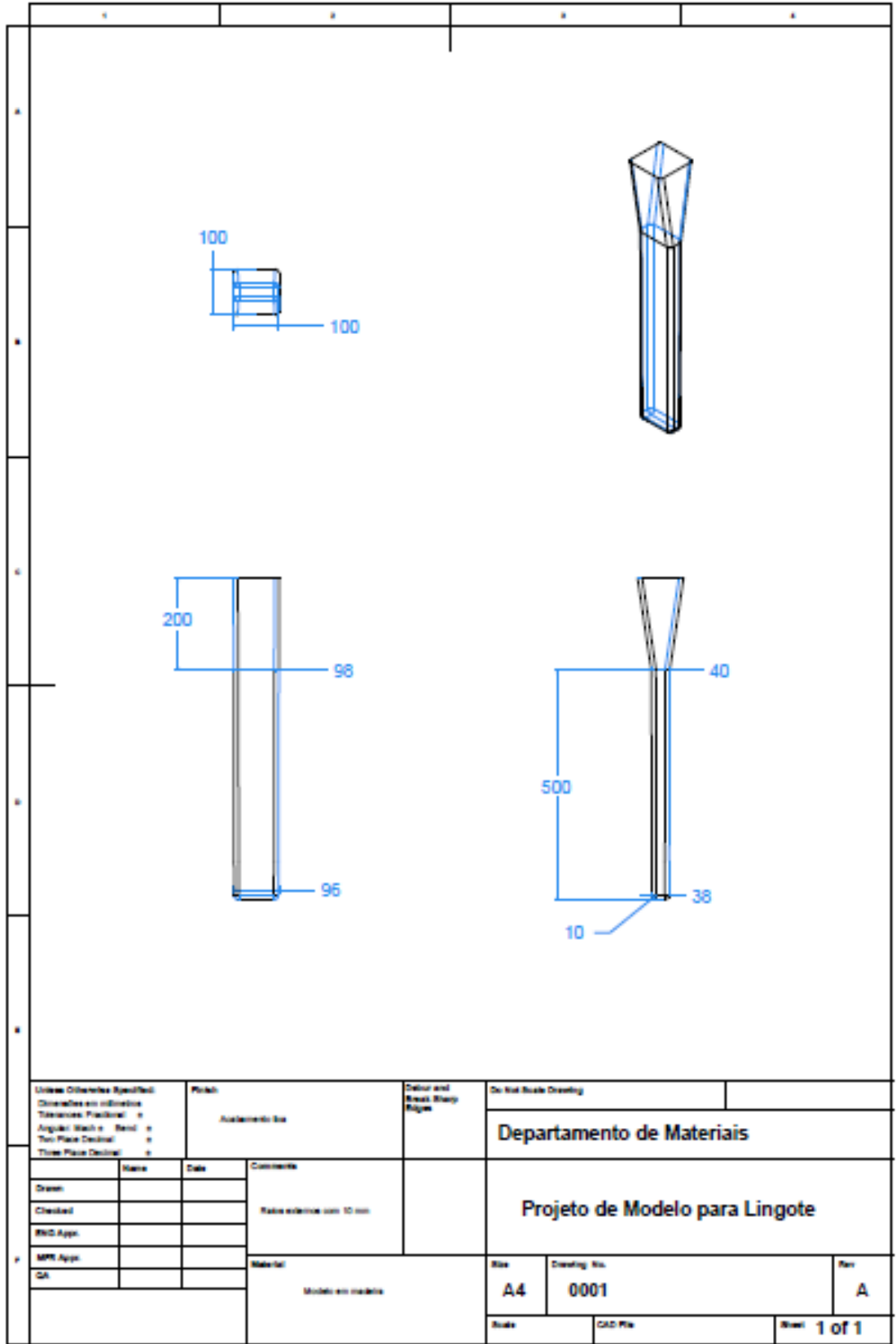
SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. **Single-phase ferritic solidification mode in austenitic-ferritic stainless steel welds.** Metallurgical Transactions, v.10A, n.8, p. 1183-1190, 1979(b).

SUUTALA, N. **Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steel.** Metallurgical Transactions A, vol. 14, p.191-197, Feb.1983.

SUUTALA, N.; TAKALO T.; MOISIO T. **Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds,** Metallurgical Transactions A, vol. 11, p.717 - 725, May 1980.

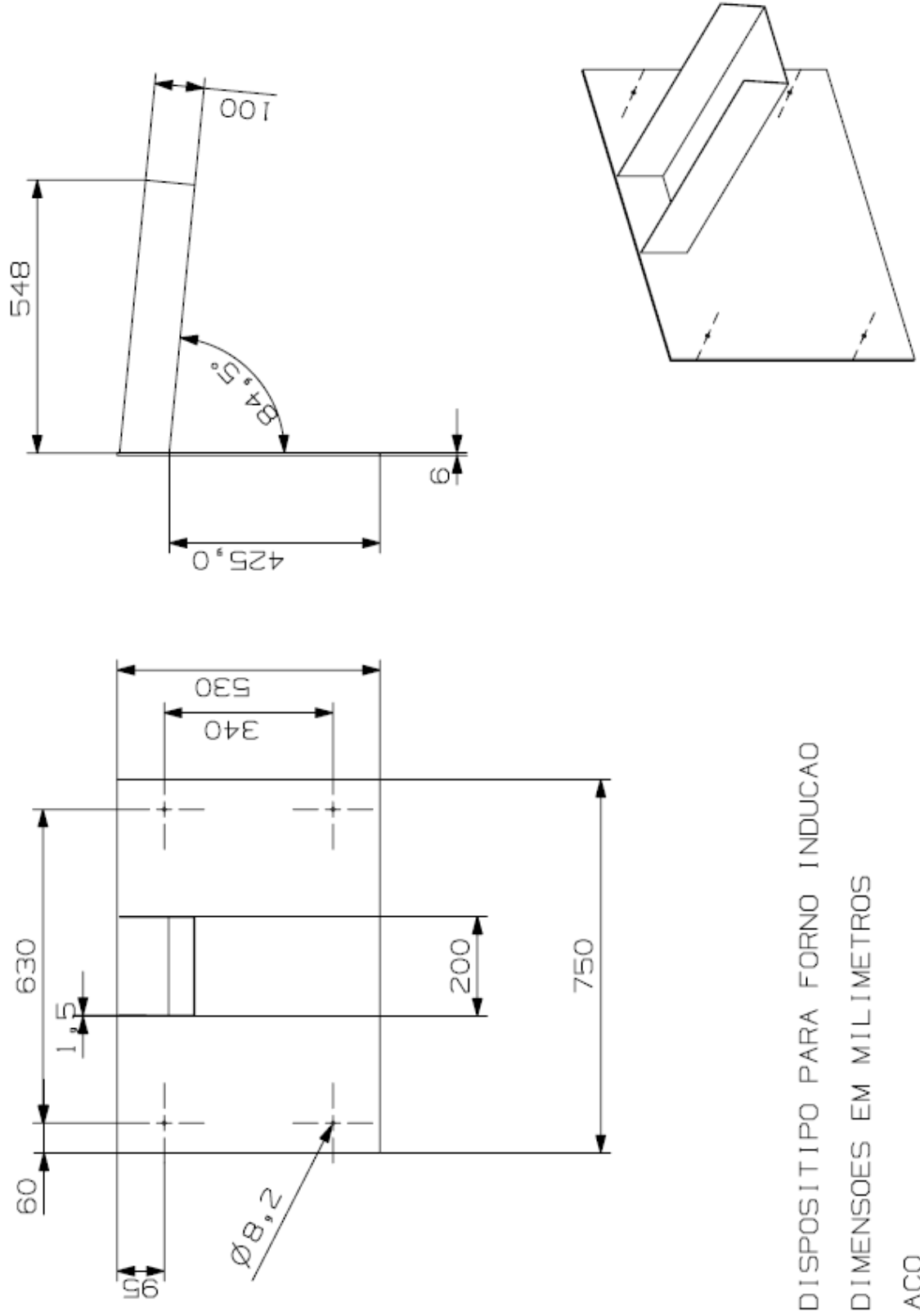
WANG, Z. B.; TAO, N. R.; TONG, W. P.; LU, J.; LU, K. **Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment.** Acta Materialia 51, 2003.

ANEXO I – PROJETO DO MODELO DE FUNDIÇÃO



Unless Otherwise Specified: Dimensões em milímetros Tolerâncias Fracionais: \pm Angular: Não \pm Reto: \pm Two Place Decimal: \pm Three Place Decimal: \pm		Finish: Acabamento: Br	Detail and Best Sharp Edges	Do Not Scale Drawing
Departamento de Materiais				
Projeto de Modelo para Lingote				
Drawn Checked ENG. Appl. MPR. Appl. QA	Name 	Date 	Comments Rota exterior com 10 mm Material: Modelo em madeira	
Size A4	Drawing No. 0001	Rev A	Scale CAD File Sheet 1 of 1	

**ANEXO II – PROJETO DA BIQUEIRA DE ADAPTAÇÃO AO FORNO DE
INDUÇÃO**



DISPOSITIVO PARA FORNO INDUCAO
DIMENSOES EM MILIMETROS
ACO