

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

PROCESSAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS
S32520 POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Denilson J. M. de Aguiar

Ponta Grossa
2008

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

PROCESSAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS
S32520 POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Denilson J. M. de Aguiar

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia e Ciência de Materiais como
requisito parcial à obtenção do título de
MESTRE EM ENGENHARIA E CIÊNCIA
DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Agência Financiadora: CAPES

Ponta Grossa
2008

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

A282p

Aguiar, Denilson José Marcolino de

Processamento do aço inoxidável super dúplex UNS S32520 por moagem de alta energia. / Denílson José Marcolino de Aguiar. Ponta Grossa, 2008.

99f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais)- Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

1. Aço inoxidável superdúplex. 2. Ferrita. 3. Austenita .
4. Fase α . 5. Moagem de alta energia. I. Cintho, Osvaldo Mitsuyuki . II. T.

CDD: 669.1

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha família, em especial, aos meus pais, por todo o apoio dado durante essa caminhada.

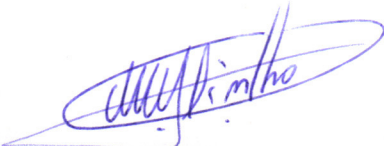
TERMO DE APROVAÇÃO

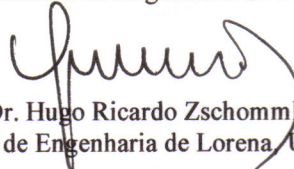
DENILSON JOSÉ MARCOLINO DE AGUIAR

PROCESSAMENTO DO AÇO INOXIDÁVEL SUPER DÚPLEX UNS S32520 POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora:

Orientador:


Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR


Prof. Dr. Hugo Ricardo Zschommler Sandim
Escola de Engenharia de Lorena, USP/SP


Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo
SOCIESC/PR


Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Departamento de Engenharia de Materiais, UEPG/PR

Ponta Grossa, 17 de outubro de 2008.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho, pela amizade, incentivo e aos conhecimentos transmitidos com muita humildade e dedicação, durante o curso e elaboração desse trabalho. Sua responsabilidade, caráter e perseverança, certamente servirão de espelho para minha vida profissional.

Agradeço também ao Prof. Dr. José Deodoro Trani Capocchi pelo uso do laboratório de Moagem de Alta Energia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, bem como, ao doutorando e amigo Evaldo Toniolo Kubaski, pelo auxílio na moagem do material usado nesse trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha pelo fornecimento da chapa do aço inoxidável superdúplex estudado neste trabalho além no auxílio na interpretação da microestrutura do material obtido após moagem.

Da mesma forma aos amigos Msc. Selauc Vurobi Jr, pelo auxílio, com seu conhecimento, Tamires Brekailo e Kahl Dick Zilnyk que também deram suas contribuições nesse trabalho.

Aos amigos Dr. Milton Domingos Michél e Douglas Migliorini, técnicos dos laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais e ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo uso dos laboratórios.

A CAPES, pela bolsa-auxílio oferecida para a realização desse trabalho.

RESUMO

A proposta do presente trabalho é o processamento de um aço inoxidável comercial superdúplex tipo UNS S32520 por meio de moagem de alta energia. Inicialmente, utilizando-se de análises de dureza pela microimpressão do penetrador e micrografias óptica e eletrônica de varredura, realizou-se o estudo da influência do envelhecimento entre temperaturas de 400°C a 1000°C, objetivando a precipitação das fases α' e σ . Para isso, tomaram-se amostras de uma chapa comercial do referido aço e foram comparadas as condições de envelhecimento com a amostra sem envelhecimento. Em seguida, extraíram-se pequenos cavacos do aço, os quais foram fragilizados isotermicamente nas temperaturas de 475°C, para precipitação da fase α' , e 800°C, para precipitação da fase σ . Posteriormente, realizou-se processamento em moinhos de alta energia dos tipos Spex e Attritor. Os pós obtidos foram conformados a frio em pastilhas e posteriormente sinterizados em 1200°C com tempos variados. As caracterizações por micrografias óptica e eletrônica de varredura do material obtido revelaram microestrutura dúplex com grãos refinados com morfologia menos orientada que o material como recebido, os quais se apresentaram dependentes do tipo de moinho usado e tempo de sinterização.

THE UNS S32520 SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL PROCESSING BY MECHANICAL ALLOYING

ABSTRACT

The proposal of the present work is the processing of UNS S32520 commercial duplex stainless steel by high energy milling. First, using hardness by microindentation, optical and scanning electron micrographs tests, was studied the influence of annealing between 400°C and 1000°C, with aim in α' -phase and σ -phase precipitation. For it, was taken some samples from commercial stainless steel sheet and comparing with and without annealing condition. Moreover, turning chips were machined from the sheet and then embrittled isothermically at 475 °C, for α' -phase precipitation and at 800 °C, for σ -phase precipitation. Later, these turning chips were processing in Spex and Attritor types of high energy milling. Some powders were achieved which were conformed in green compacts by cold pressure. The green compacts were sintered at 1200°C for several times. The characterizations by optical and scanning electron microscopy showed grains microstructure with morphologies less oriented than as-received material, where were influenced by type of milling machine and time of sintering.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Principais elementos de liga (aço→ferro). As concentrações são dadas em % em peso [13].	5
Tabela 2.2 - Coeficientes de difusão (em cm^2/s) de diversos elementos de liga em uma matriz ferrítica (CCC) e em uma matriz austenítica (CFC), para diversas temperaturas [34].	16
Tabela 4.1 - Composição química (% em peso) do aço inoxidável superdúplex UR 52N+, da Usinor Industeel	34
Tabela 5.1 – Valores médios de dureza (convertidos de GPa para HV) em ordem crescente para os ensaios de dureza instrumentada na amostra sem tratamento térmico.	56
Tabela 5.2 - Valores médios de dureza (convertidos de GPa para HV) em ordem crescente para os ensaios de dureza instrumentada na amostra tratada por 4 horas a 475°C.	59
Tabela 5.3 - Valores médios de dureza (convertidos de GPa para HV) em ordem crescente para os ensaios de dureza instrumentada na amostra tratada por 1 hora a 800°C.	62
Tabela 5.4 – Resultados dos cavacos envelhecidos e moídos no Attritor.	64
Tabela 5.5 – Resultados dos cavacos envelhecidos e moídos no Spex.	65

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação (2.1).....	4
Equação (2.2).....	4
Equação (2.3).....	5
Equação (4.1).....	39
Equação (5.1).....	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura lamelar do aço inoxidável dúplex tipo UNS 31803 na direção de laminação. Fase escura ferrita e fase clara austenita [27].	12
Figura 2.2 – Diagrama esquemático tempo-temperatura-transformação (TTT) tipo C, mostrando as possíveis transformações de fase em aços inoxidáveis dúplex [1].	13
Figura 2.3 – Diagrama binário ferro – cromo de equilíbrio de fases [1].	13
Figura 2.4 – Esquema de energia livre de Gibbs vs composição química para decomposição de sistemas [32].	15
Figura 2.5 – Amostra de aço inoxidável dúplex UNS 31803 tratado em 475°C por 500 h, atacado metalograficamente em solução ácida (10% HNO ₃ + 0,05% HF). Região ferrítica sofreu corrosão por pites após ataque metalográfico [29].	18
Figura 2.6 – Representação da estrutura cristalina tetragonal complexa da fase σ [44].	20
Figura 2.7 – Diagrama TTT após tratamento de solubilização (curva $\blacklozenge$) e após 20% de redução de espessura (todas as outras curvas). rs = início da recristalização; ts = início da transformação eutetóide ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) da ferrita em sigma mais austenita [46].	22
Figura 3.1 – Microscopia óptica da pastilha feita com pó moído por 15 horas e tratada termicamente a 1200°C / 1 hora. Aumento em função da barra de escala [8].	30
Figura 3.2 – MEV da pastilha feita com pó moído por 15 horas e tratada termicamente a 1200°C / 1 hora. Aumento em função da barra de escala [9].	31
Figura 5.1 – Ilustração esquemática da seqüência das etapas do trabalho.....	41
Figura 5.2 – Curva de dureza por micropenetração x temperatura de envelhecimento por 12 horas.	43
Figura 5.3 – Curva de dureza por micropenetração x tempo de tratamento isotérmico a 475°C.	44
Figura 5.4 - Curva de dureza por micropenetração x tempo de tratamento isotérmico a 800°C.	45

Figura 5.5 – Imagem de microscopia óptica do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 sem tratamento térmico na direção longitudinal. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH, região clara austenita, escura ferrita.	46
Figura 5.6 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura na direção longitudinal, por elétrons secundários do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 sem tratamento térmico. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.	46
Figura 5.7 – Imagem de microscopia óptica da evolução da microestrutura do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 na direção longitudinal: amostra sem tratamento térmico (a), envelhecida por 12 horas a 475°C (b) – Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.	48
Figura 5.8 - Microscopia óptica da evolução da microestrutura do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 na direção longitudinal: amostra envelhecida por 12 horas a 800°C (a) e envelhecida por 12 horas a 900°C (b) – Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.	49
Figura 5.9 – Imagem de microscopia a laser (contraste laser confocal) na direção longitudinal, ilustrando a precipitação de fase $\sigma + \gamma_2$ num aço inoxidável UNS S32520 envelhecido a 800°C por 4 horas. Veios de γ_2 entre fase σ precipitada (escura) e grãos de austenita não modificados pelo envelhecimento. Foto com aumento aproximado de 850 vezes.	50
Figura 5.10 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura na direção longitudinal, por elétrons secundários do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 envelhecido a 475°C por 32 horas. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.	51
Figura 5.11 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura na direção longitudinal, por elétrons secundários do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 envelhecido a 800°C por 1 hora. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.	52
Figura 5.12 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura na direção longitudinal por elétrons secundários. Aço inoxidável superdúplex UNS S32520 envelhecido a 800°C por 4 horas. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.	53

Figura 5.13 – Dureza x deslocamento do penetrador em nm para amostra sem tratamento térmico.	54
Figura 5.14 – Imagem de microscopia óptica das impressões do penetrador do ensaio de dureza instrumentada da amostra sem tratamento térmico – Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.....	55
Figura 5.15 – Dureza x deslocamento do penetrador em nm para amostra tratada por 4 horas a 475°C.....	57
Figura 5.16 – Imagem de microscopia óptica das impressões do penetrador do ensaio de dureza instrumentada da amostra tratada por 4 horas a 475°C – Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.....	58
Figura 5.17 – Dureza x deslocamento do penetrador em nm para amostra tratada por 1 hora a 800°C.....	60
Figura 5.18 – Imagem de microscopia óptica das impressões do penetrador do ensaio de dureza instrumentada da amostra tratada por 1 hora a 800°C, campo escuro. – Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.....	61
Figura 5.19 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura, de uma amostra com fase σ precipitada. Cavidades deixadas pela perda do precipitado, durante a preparação metalográfica.....	63
Figura 5.20 – Ilustração esquemática das etapas de obtenção do pó.	64
Figura 5.21 – Difratoograma de raio x do pó obtido por cavacos envelhecidos a 800°C por 6 horas e processados em moinho Spex por 10 horas. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 33 – 097 (γ), JCPDS 35 – 1375 (α), JCPDS 09 – 0050 (σ) e JCPDS 35 – 0783 (Cr_{23}C_6).	66
Figura 5.22 – Imagem de MEV mostrando a morfologia do pó do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, a partir de cavaco fragilizado a 800°C por 6 horas, processado em moinho Spex. A) – visualização do formato de diversas partículas; B) – visualização da superfície de uma partícula do pó.....	68
Figura 5.23 – Gráfico de compressão programada mostrando a variação da densidade a verde dos pós (com diferentes parâmetros de processo) com relação à variação de tensão.	69
Figura 5.24 – Imagem de microscopia óptica do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 a partir de cavacos fragilizados a 800°C por 6 horas e	

reprocessados em moinho Spex por 10 horas (poder de moagem 7:1). Sinterização a 1200°C por 1 hora. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.	73
Figura 5.25 – Imagens de microscopia óptica do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 figura (a) material como recebido com grãos alongados; região clara – austenita (γ), região escura ferrita (α) – figura (b) material obtido por moagem de alta energia com grãos refinados e equiaxiais; região clara austenita, região escura ferrita.	74
Figura 5.26 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 a partir de cavacos fragilizados a 800°C por 6 horas processados em moinho Spex por 10 horas (poder de moagem 7:1). Sinterização a 1200°C por 1 hora. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.	75
Figura 5.27 – Imagem de microscopia óptica do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 a partir de cavacos fragilizados a 800°C por 6 horas e reprocessados por MAE em moinho Attritor por 15 horas (poder de moagem 50:1). Sinterização a 1200°C por 0,5 hora. Ataque com reagente de Beraha por 30s. Aumento conforme barra de escalas.	76
Figura 5.28 - Difratoograma de raio x do pó obtido por cavacos envelhecidos a 800°C por 6 horas e processados em moinho Attritor por 15 horas. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 33 – 097 (γ), JCPDS 35 – 1375 (α), JCPDS 09 – 0050 (σ) e JCPDS 35 – 0783 (Cr_{23}C_6).	77
Figura 5.29 – Difratoograma de raios x da amostra obtida por cavacos envelhecidos a 800°C por 6 horas e processados em moinho Spex por 10 horas, sinterizada a 1200°C por 1 hora. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 33 – 097 (γ), JCPDS 35 – 1375 (α), JCPDS 09 – 0050 (σ) e JCPDS 35 – 0783 (Cr_{23}C_6).	78
Figura 5.30 – Exemplo de malha usada para determinação da fração volumétrica de fases por metalografia quantitativa da amostra sem tratamento térmico do material como recebido.	79
Figura 5.31 – Exemplo de malha usada para determinação da fração volumétrica de fases por metalografia quantitativa do aço inoxidável	

superdúplex UNS S32520 a partir de cavacos fragilizados a 800°C por 6 horas e reprocessados por MAE em moinho Spex por 10 horas (poder de moagem 7:1). Sinterização a 1200°C por 1 hora.	80
Figura 5.32 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 a partir de cavacos fragilizados a 800°C por 6 horas e reprocessados por MAE em moinho Spex por 10 horas (poder de moagem 7:1). Sinterização a 1200°C por 1 hora.	81
Figura 5.33 – Esquema de decomposição da ferrita a 800°C.	83
Figura 5.34 – Esquema de tratamento térmico de 800°C em aço inoxidável de estrutura duplex.	83
Figura 5.35 – Esquema da ação do moinho de alta energia nos grãos de γ e nos grãos de γ_2 + fase σ	84
Figura 5.36 – Comparativo entre as imagens de microscopia eletrônica de varredura das estruturas dúplex obtidas pelo processamento em moinho de alta energia. A) – a partir de pós elementares [8]; B) a partir de cavacos fragilizados por precipitação de fase σ	86

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

UNS – “*Unified Numbered System*” – Sistema Unificado de Numeração (a outra letra S antecedente ao número significa que o aço é inoxidável).

MAE – moagem de alta energia

ASTM – “*American Society of Testing and Materials*” – Sociedade Americana de Ensaios e Materiais

AOD – “*argon-oxygen decarburization*”

(C.C.C.) – estrutura cúbica de corpo centrado

(Fe- α) – fase alotrópica do ferro – ferrita

(Fe- γ) – fase alotrópica do ferro – austenita

C.F.C. – estrutura cúbica de corpo centrado

PRE – “*pitting resistance equivalent*”

AISI – “*American Iron and Steel Institute*”

VOD – “*vacuum-oxygen decarburization*”

TTT – tempo-temperatura-transformação

(α') – fase precipitada na ferrita na temperatura de 475°C rica em cromo

Fase G – fase precipitada na ferrita rica em níquel e silício, contribuindo para a fragilização a 475°C dos aços inoxidáveis

Fase σ – fase frágil precipitada nos aços inoxidáveis entre as temperaturas de 600 – 1000°C

γ_2 – austenita secundária

SUMÁRIO

TERMO DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT... ..	iv
ÍNDICE DE TABELAS	v
ÍNDICE DE EQUAÇÕES.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xii
SUMÁRIO.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Aços inoxidáveis austeníticos	6
2.2 Aços inoxidáveis ferríticos.....	7
2.3 Aços inoxidáveis de estrutura dúplex austenítico-ferrítico	9
2.4 Equilíbrio de fases.....	12
2.4.1 Fragilização a 475°C.....	14
2.4.2 Precipitação de fase (σ).....	19
2.4.3 Formação de austenita secundária.....	22
2.5 Moagem de alta energia	23
2.5.1 Moinho Spex.....	26
2.5.2 Moinho Attritor	26
2.5.3 Moinho Planetário	26
2.6 Compressibilidade dos pós	27
3 JUSTIFICATIVA.....	29
4 MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 Tratamentos térmicos	33
4.2 Estudo do comportamento microestrutural do aço inoxidável superdúplex UR 52N+.....	34
4.2.1 Ataque metalográfico	35

4.2.2	Ensaio de dureza instrumentada	36
4.3	Preparação das amostras para moagem	37
4.4	Moagem de alta energia	37
4.5	Compactação e curva de compressibilidade.....	38
4.6	Determinação da fração volumétrica e do tamanho de grão...	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Estudo do material como recebido.....	41
5.1.1	Ensaio de dureza por micropenetração:	42
5.1.2	Ensaio de dureza instrumentada:	53
5.2	Estudo do material processado por MAE	63
5.2.1	Obtenção do pó	63
5.2.2	Curva de compressibilidade.....	69
5.2.3	Compactação e sinterização.....	71
5.2.4	Determinação da fração volumétrica das fases pelo método das malhas.....	78
6	CONCLUSÕES.....	87
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

1 INTRODUÇÃO

Há relatos que desde 1821 já se realizavam experimentos de adição de cromo ao ferro para investigação de propriedades. Nestes estudos, observava-se que à medida que o teor de cromo era aumentado, o ataque metalográfico ficava mais difícil de ocorrer. No final do século XIX, um passo importante para o desenvolvimento dos aços inoxidáveis foi dado na Alemanha com o desenvolvimento do processo de aluminotermia, pelo qual se produzia cromo metálico com baixos teores de carbono [1].

Estudos na Alemanha e Inglaterra por volta de 1910 mostravam a resistência à corrosão em meios ácidos, atribuídas ao aumento do teor de cromo, em ligas à base de ferro, e ainda, o efeito nocivo que o elemento carbono acarretava nessa propriedade. O aumento da resistência à corrosão mostrava-se significativo a partir de 12% de cromo e foi associado à teoria da passivação. Sobre a natureza do filme passivador, uma das explicações sugere que a superfície do metal reage com um agente oxidante (normalmente o oxigênio), formando um fino filme superficial de óxido rico em cromo, aderente na superfície do aço e invisível a olho nu. Esse filme não é inerte nem estático e, uma vez formado, é de dissolução lenta e contínua em pontos discretos, porém com reparo imediato do filme. O filme funciona como uma barreira entre o metal e o meio, dificultando a corrosão do metal-base [1,2,3,4]. Outra explicação sobre o filme passivador, que confronta com a primeira, há quase dois séculos, sugere que a película ou camada é adsorvida quimicamente, normalmente de oxigênio ou íons passivadores, diminuindo a velocidade de reação de corrosão [4].

Em torno de 1915 foram desenvolvidos e comercializados aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos e pouco depois, por volta dos anos 20, comercializados os aços inoxidáveis ferríticos [Erro! Indicador não definido.]. Em 1927, estudos apontaram para uma estrutura contendo ferrita e austenita, o que pode ser considerada a primeira descrição daqueles que mais tarde passaria a chamarem-se aços inoxidáveis dúplex. Por volta dos anos 30, esses

aços inoxidáveis dúplex foram produzidos em maiores escalas e mais bem estudados. Eles apresentavam melhores propriedades de resistência à corrosão intergranular e por pites que os austeníticos e ferríticos, tendo propriedades mecânicas apreciáveis, como limites de escoamento até duas vezes maiores que os austeníticos e ferríticos mais comuns, além de boa plasticidade e tenacidade [1,5,6].

Como ainda não existiam métodos de produção eficientes quanto à redução dos teores de impurezas, tais como oxigênio, enxofre e carbono, produtos feitos com esses aços dúplex apresentavam trincas e eram frágeis, até meados dos anos 50 [1].

O interesse por esses aços voltou aproximadamente em 1970 e até hoje, devido às suas propriedades de resistência à corrosão em ambientes ácidos, clorados, aliadas às boas propriedades mecânicas, são usados em aplicações locais onde as condições de trabalho são bastante severas, tais como bombas para indústria de extração de petróleo, elementos estruturais de plataformas de petróleo, equipamentos da indústria química, dentre outras. [1,7].

Os métodos convencionais de produção dos aços inoxidáveis dúplex, caso da laminação a quente, mostram estrutura contendo ferrita e austenita em lamelas alternadas, com grãos alongados [6].

A proposta deste trabalho, baseado em outros estudos de moagem de alta energia (MAE) em aços inoxidáveis [8,9,10], é a produção do aço inoxidável superdúplex tipo UR 52N+ (ou pela norma da Sociedade Americana de Ensaio e Materiais – “*American Society of Testing and Materials*” – ASTM, tipo UNS S32520) por meio de moagem de alta energia com intuito de obter-se microestrutura mais refinada. Estruturas refinadas apresentam vantagens relacionadas à resistência mecânica, e ainda, a possibilidade de trabalhos relacionados à superplasticidade, dentre outras. A caracterização por microscopia óptica do material obtido mostra grãos refinados e irregulares, sem a orientação preferencial quando comparado com o material como recebido.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Aços inoxidáveis são ligas à base de ferro que contém pelo menos 12% de cromo, elemento que confere resistência à corrosão em diversos meios [11].

No início do século XX, desenvolveram-se em vários países como Inglaterra, Alemanha, França e Estados Unidos, três tipos básicos de aços inoxidáveis: austeníticos, ferríticos e martensíticos [1,5,6]. Estudos apontavam, desde essa época, o efeito negativo do carbono em aços inoxidáveis. O efeito de outros elementos de liga, como o níquel, no sistema ferro-cromo-níquel também foi estudado [1,3].

A alteração em quantidades de elementos de liga, como por exemplo de cromo, níquel e molibdênio, aliadas às técnicas adotadas mais modernas e eficientes de redução do teor de intersticiais em larga escala, como o processo AOD (*“argon-oxygen decarburization”*), em meados de 1970, tornaram possível a produção de aços inoxidáveis conhecidos hoje em dia [1,2].

Os aços inoxidáveis representam um papel importante no mundo moderno, mesmo que sua produção represente somente 2,2% do total de produção de aços [1]. Estes são divididos, de acordo com sua microestrutura, em 5 grupos [1,2]:

- martensíticos;
- ferríticos;
- austeníticos;
- dúplex (austenítico-ferrítico);
- endurecíveis por precipitação.

Quanto à estabilização da microestrutura dos aços inoxidáveis, os elementos de liga desempenham papel fundamental. Dois desses elementos compõem o sistema básico dos aços inoxidáveis, que são o cromo e o níquel [12]. O cromo, que tem a estrutura cúbica de corpo centrado – (C.C.C.) – a mesma da ferrita (Fe- α), tende a estabilizar esta fase. Já o níquel, tem estrutura cúbica de face centrada – (C.F.C.) – a mesma da austenita (Fe- γ), e tende, por sua vez, a estabilizar esta fase [13].

Desta forma, a efetividade relativa dos elementos estabilizadores de ferrita (Fe- α) é comparada ao cromo e expressa em termos de cromo equivalente (Cr_{eq}) enquanto elementos que estabilizam a austenita (Fe- γ) são similarmente expressos em termos de níquel equivalente (Ni_{eq}), como mostrado nas equações 2.1 e 2.2 [12]:

$$Cr_{eq} = (\%)Cr + [(1,5) \cdot (\%)Si] + [(1,4) \cdot (\%)Mo] + (\%)Nb - 4,99 \quad (2.1)$$

$$Ni_{eq} = (\%)Ni + [(30) \cdot (\%)C] + [(0,5) \cdot (\%)Mn] + \{26 \cdot [(\%)Ni - 0,02]\} + 2,77 \quad (2.2)$$

Como exemplo, o molibdênio tem aproximadamente a mesma equivalência do cromo como estabilizante da ferrita (Fe- α). Existe, contudo, outras interações entre os elementos de liga, como por exemplo, fortes formadores de carbeto como nióbio e titânio que podem consumir carbono, direcionando para uma estabilização da austenita (Fe- γ). Similarmente, a influência do nitrogênio depende da presença de fortes formadores de nitretos, como o alumínio [14].

Sendo assim, uma pequena lista de elementos estabilizadores de ferrita (Fe- α) inclui o molibdênio, titânio, nióbio, silício e ainda o alumínio. Da mesma forma, uma pequena lista de elementos estabilizadores de austenita (Fe- γ) inclui o níquel, o manganês, o carbono e o nitrogênio [5,14,15,16,17,18].

A resistência à corrosão “*pitting*”, que é uma forma de corrosão localizada, está intimamente ligada aos teores de alguns destes elementos de liga, como cromo, molibdênio e nitrogênio; quando o material está exposto em meio corrosivo, principalmente na presença do íon cloreto (Cl^-). Como o cromo e molibdênio são ferritizantes, concentram-se principalmente na ferrita e, analogamente, o nitrogênio é austenitizante, concentrando-se principalmente na austenita. Para medir-se a resistência à corrosão por “*pitting*”, no fim da década de 60, foi proposta a seguinte equação, que traduz empiricamente a resistência equivalente (do termo em inglês “*pitting resistance equivalent*” – PRE) em termos dos elementos de liga presentes na composição do aço, como mostrado na equação 2.3 [1,5,16,17,19]:

$$PRE = \% \text{ pesoCr} + 3,3 * (\% \text{ pesoMo}) + (16 \text{ ou } 30) . (\% \text{ pesoN}) \quad (2.3)$$

onde o coeficiente 30 é usado para os aços austeníticos, enquanto 16 é usado para os do tipo dúplex.

A ferrita (Fe- α) pode solubilizar, ainda que em pequenas proporções, alguns elementos austenitizantes, assim como a austenita (Fe- γ) pode solubilizar em pequenas proporções elementos ferritizantes. A Tabela 2.1 mostra alguns elementos de liga do ferro e as correspondentes solubilidades máximas na ferrita (Fe- α) e na austenita (Fe- γ) [13].

Tabela 2.1 – Principais elementos de liga (aço→ferro). As concentrações são dadas em % em peso [13].

Elemento	Raio atômico (Å)	Estrutura	Peso atômico (g)	Solubilidade máxima (%) em Fe α (CCC) em Fe γ (CFC)		Tipo de Solução Sólida
Fe	1,26	CCC/CFC	55,85	—	—	—
C	0,77	C. Diam.	12,01	0,02	2,06	Intersticial
N	0,75	Complexa	14,01	0,1	2,8	Intersticial
Mn	1,26	CFC	54,94	3,5	100	Substitucional
Si	1,11	C. Diam.	28,09	14,5	2,15	Substitucional
Cr	1,27	CCC	52,00	100	12,5	Substitucional
Ni	1,24	CFC	58,71	8,0	100	Substitucional
Mo	1,39	CCC	95,94	37,5	1,6	Substitucional
W	1,39	CCC	183,85	33	3,2	Substitucional
Nb	1,46	CCC	92,91	1,8	1,4	Substitucional
Ti	1,47	HC/CCC	47,90	7,0	0,65	Substitucional
Cu	1,28	CFC	63,54	2,1	8,5	Substitucional

Como o presente trabalho tem o foco no estudo de um aço inoxidável de estrutura dúplex (austenítico-ferrítico), na seqüência, serão abordadas características de aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e o dúplex, que é uma combinação composta pelas duas fases.

2.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Aços austeníticos, são aqueles que baseados no sistema Fe – Cr – Ni apresentam estrutura monofásica (C.F.C.) e não são endurecidos para formação de martensita pelo simples resfriamento em água durante a solidificação, ou seja, o campo de fase da austenita (γ) – (C.F.C.) – se estende até a temperatura ambiente [18].

Possuem boas propriedades de resistência à corrosão ao meio ambiente e a ambientes ácidos, bem como altas tenacidade e soldabilidade, porém, possuem baixo valor de limite de escoamento no estado recozido (entre 200 e 250 MPa). Esse limite de escoamento pode ser aumentado para valores acima de 400 MPa, adicionando-se na liga, maiores teores de nitrogênio sendo que a ductilidade permanece alta (comumente 0,2% em peso, porém, com possibilidades de até 0,9% em peso), quando são denominados de superausteníticos [1,4].

Os aços superausteníticos diferem-se dos austeníticos comuns, por possuírem altos teores de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, resultando num conteúdo de ferro próximo ou menor que 50% em peso [20]. Esses teores de elementos de liga lhe conferem alta resistência à corrosão, apresentando um índice PRE > 40 [21]. Um exemplo de aço superaustenítico é o tipo UNS S32654, também conhecido como 654 SMO (nomenclatura AISI – “*American Iron and Steel Institute*”), que possui de 2 a 4% em peso de manganês, 24 a 25% em peso de cromo, 21 a 23% em peso de níquel, 7 a 8% em peso de molibdênio, 0,4 a 0,5% em peso de nitrogênio, 0,3 a 0,6% em peso de cobre, entre outros elementos residuais (carbono $\leq$ 0,02% em peso, silício $\leq$ 0,5% em peso), além do ferro [1,20].

Para aumento da solubilidade do nitrogênio, pode-se adicionar o elemento manganês, que também é estabilizante de austenita (Fe- γ), substituindo parcialmente o elemento níquel. Nota-se, no exemplo dado de aço superaustenítico, que a estrutura pode solubilizar até 8% do elemento molibdênio (que é ferritizante) e ainda assim, possuir microestrutura austenítica, devido à forte presença de outros elementos austenitizantes, caso

do níquel, nitrogênio e manganês [1].

Aços inoxidáveis austeníticos, ao serem submetidos a tratamentos nas temperaturas entre 500 e 800°C, por períodos suficientemente longos, podem estar sujeitos à precipitação de carbonetos do tipo Cr_{23}C_6 nas regiões próximas aos contornos de grão, pela reação do cromo com o carbono, presentes no aço. Esse fenômeno é chamado de sensitização. A corrosão intergranular ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grão que sofreram sensitização para algumas ligas e em ambientes específicos [16,22].

Devido a esses riscos de degradação de propriedades ao serem aquecidos, esses aços não são usualmente endurecidos por têmpera. Porém, podem ser endurecidos por encruamento, como por exemplo, o processo de laminação a frio, com posterior tratamento térmico de recristalização que permite também ter o controle do tamanho de grãos [18].

Quando existe um meio corrosivo, principalmente quando nesse meio está presente o íon cloreto (Cl^-), os aços austeníticos são bastante sensíveis, e sob determinadas condições de tensão, podem fissurar. Estas tensões, não são necessariamente aplicadas diretamente na peça, podendo ser residuais de fabricação. Essa corrosão sob tensão pode ser satisfatoriamente amenizada quando a composição do aço é rica em níquel [22]. Segundo PADILHA e GUEDES, as ligas austeníticas com altos teores de níquel e baixos residuais de nitrogênio, são menos susceptíveis à corrosão sob tensão [4]. O efeito benéfico do níquel na resistência à corrosão pode ser explicado pela efetividade desse elemento na promoção de repassivação, especialmente em ambientes redutores [2].

2.2 Aços inoxidáveis ferríticos

Essa classe de aço inoxidável apresenta estrutura ferrítica ($\text{Fe-}\alpha$) (C.C.C). Entretanto, em altas temperaturas, parte dessa ferrita pode ser consumida, transformando-se em austenita, ou ainda, precipitando algumas fases, como por exemplo, α' e σ [1,18].

Alguns aços, a partir de aproximadamente 11% de cromo como elemento de liga, apresentam boa resistência à corrosão e podem ser usados como materiais estruturais, que é o caso do aço AISI 405. Este aço possui boa soldabilidade, ocorrendo a formação de austenita em altas temperaturas, prevenindo excessivo crescimento de grão em zonas afetadas pelo calor na solda. Economicamente, eles têm uma vantagem, por não necessitarem de níquel (estabilizador de austenita), que é um componente de alto custo. Estes aços, particularmente para elevados teores de cromo, têm alta resistência à corrosão em muitos meios agressivos e são muito resistentes à corrosão sob tensão, em particular [18,22].

Frequentemente, os aços inoxidáveis ferríticos contêm molibdênio. Esse elemento, em combinação com o cromo, é muito eficiente na estabilização do filme passivo em ambientes onde há presença do íon cloreto. Além disso, o molibdênio é especialmente efetivo no aumento da resistência para a iniciação da corrosão por “*pitting*” [2].

Aços inoxidáveis ferríticos, assim como austeníticos, não são usualmente endurecidos por têmpera. Da mesma forma que os austeníticos, podem ser endurecidos por deformação plástica, mas com menor coeficiente de encruamento [1,18].

Quanto à sua evolução, os aços ferríticos podem ser classificados em 3 gerações, conforme a melhoria do processo de produção. A primeira geração ocorreu no início do século XX quando os processos de fabricação não permitiam a obtenção de baixos teores de carbono e resultavam, conseqüentemente, em aços inoxidáveis com altos teores de carbono e cromo. A segunda geração é compreendida a partir do momento da introdução de elementos de liga como o caso do titânio e nióbio, consumidores de elementos intersticiais. Por esse motivo, menores teores de carbono e nitrogênio em soluções sólidas eram conseguidos, apresentando-se estabilizados como carbeto e nitreto. Além disso, o titânio em excesso em solução sólida é um estabilizador de ferrita (Fe- α), conseqüentemente, nessa geração eram alcançadas estruturas completamente ferríticas. A terceira geração surgiu por volta dos anos 70 devido às técnicas metalúrgicas desenvolvidas para redução

do teor de elementos intersticiais, como VOD – (“*vacuum-oxygen decarburization*”) – e AOD – (“*argon-oxygen decarburization*”) – onde os teores de carbono e nitrogênio não ultrapassam 0,02%, sendo esses, também consumidos com nióbio e titânio. Com menores teores de carbono, a partir dessa geração, foi possível aumentar os teores de cromo para níveis maiores que 25% além da adição de molibdênio, dando origem aos aços superferríticos [1].

2.3 Aços inoxidáveis de estrutura dúplex austenítico-ferrítico

Representam uma classe de aços conhecida desde meados da década de 30, porém, despertou maior interesse industrial a partir dos anos 70, devido à melhoria nos processos de extração do carbono, com o advento de técnicas anteriormente mencionadas, que são o VOD e AOD. Apresenta em sua estrutura uma mistura de ferrita (Fe- α) e austenita (Fe- γ), conseqüentemente, uma combinação de propriedades [1,5,6,14,18,22].

Para obter as estruturas dúplex há de se conseguir um balanço adequado entre os elementos estabilizadores de ferrita como o cromo, molibdênio, titânio, nióbio, silício, alumínio e os elementos estabilizadores de austenita como níquel, manganês, carbono e nitrogênio [5,14–18, 22], sendo que a efetividade relativa de cada elemento, é expressa em cromo equivalente ou níquel equivalente, como já citado anteriormente [12].

Existem ligas que são casos particulares dos aços de estrutura dúplex, denominadas superdúplex. Esses superdúplex compreendem os aços com quantidades de cromo, molibdênio e nitrogênio maiores que os aços inoxidáveis de estrutura dúplex mais comum, resultando em índices PRE > 40, tornando seu uso satisfatório em ambientes agressivos, como por exemplo, a água do mar [1,16,19].

O nitrogênio é um elemento que comumente está presente nos aços inoxidáveis dúplex. Ele é um forte estabilizante da austenita, cerca de 30 vezes mais eficiente que o níquel e conseqüentemente, concentra-se na fase

austenítica. Seu efeito pode ser o endurecimento dessa fase por solução sólida. Além disso, ele ajuda a melhorar a resistência à corrosão por “*pitting*” [17].

LOPEZ e colaboradores sugerem ainda que outro efeito que o nitrogênio pode causar em um aço inoxidável dúplex, é o retardamento da precipitação de carbeto de cromo em temperaturas de tratamento entre 675 e 900°C, devido à formação preferencial de nitretos, evitando um empobrecimento acentuado de cromo em regiões intergranulares, nessas condições [23].

Os aços inoxidáveis dúplex, que possuem baixos teores de carbono, solidificam-se com estrutura ferrítica e a austenita forma-se no estado sólido. Os que possuem maior teor de carbono, também solidificam primeiramente a ferrita e o carbono enriquece o líquido remanescente, o que condiciona a solidificação posterior da austenita e carbeto de cromo. A austenita pode ainda, formar-se durante o resfriamento nos grãos de ferrita [1,6].

Ligas comerciais de aços inoxidáveis dúplex são processadas por deformação à quente. Esse tipo de trabalho, que é realizado em temperaturas entre 900 e 1200°C, gera grãos de ferrita (Fe- α) e austenita (Fe- γ) alongados, na direção da laminação. No caso de aços inoxidáveis dúplex, o trabalho a quente promove ainda a formação de lamelas alternadas de (Fe- α) e (Fe- γ) tridimensionalmente. A energia de interface (Fe- α) / (Fe- γ) é menor que (Fe- α) / (Fe- α) e (Fe- γ) / (Fe- γ), fator que favorece e pode explicar a formação dessas lamelas alternadas [1,6,15,17,24].

Durante a deformação à quente, a deformação plástica ocorre principalmente por deslizamento de planos cristalinos com orientações preferenciais, resultando na chamada textura de deformação. A textura final de um material depende principalmente da mudança de forma imposta durante a deformação, da temperatura na qual ocorreu a conformação, e ainda, no caso particular de pequenas deformações, da orientação inicial dos grãos antes da deformação [25]. Um mesmo aço inoxidável dúplex, por exemplo, pode apresentar diferentes orientações, caso as condições de laminação e recozimento sejam diferentes [26]. A textura pode levar a uma forte anisotropia

das propriedades mecânicas do material [16].

Como visto, os aços dúplex apresentam em sua composição química elementos ferritizantes e austenitizantes. Estes, por sua vez, geralmente passam por condições de tratamento térmico entre 1000 e 1300°C onde as proporções de fases podem ser alteradas, devido à instabilidade da ferrita em altas temperaturas. As quantidades desejadas de ferrita e austenita são de 50% de cada fase. Geralmente, as composições são ajustadas para se obterem tais proporções de cada fase depois de solubilização entre 1050 e 1150°C e, nestas condições, a porcentagem de ferrita não varia muito com a velocidade de resfriamento posterior. Devido às essas razões de balanço de composição química e tratamentos térmicos pelos quais estão sujeitos os aços, a quantidade mínima de 20% de cromo normalmente é necessária na composição para que o aço alcance estrutura dúplex [1,5,6,14,22].

MONLEVADE [27], em sua dissertação de mestrado, caracterizou um aço inoxidável dúplex do tipo UNS 31803 por microscopia óptica. Esta caracterização permitiu a observação da estrutura lamelar como comentado anteriormente, e que é mostrada na Figura 2.1. O mesmo autor, nesse trabalho, caracterizou por EBSD (*“Electron Back-Scattered Diffraction”* – Difração de elétrons retroespalhados) a amostra desse aço como recebida, concluindo que apresentava textura, ainda que fraca.

Uma situação particular é a dos aços inoxidável superdúplex, que devido a forte presença de elementos ferritizantes, a estrutura ainda pode ser dúplex mesmo em temperaturas de trabalho de 1300°C. Temperaturas acima disso, podem causar oxidação severa, enquanto abaixo de 1000°C, pode resultar em formação de precipitados e fragilização [15].

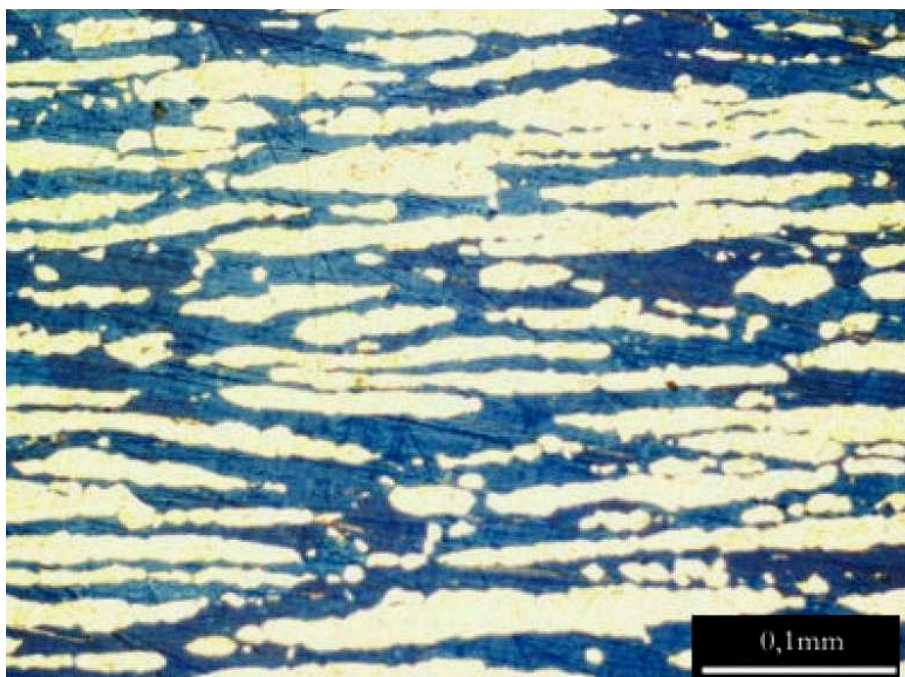


Figura 2.1 – Estrutura lamelar do aço inoxidável dúplex tipo UNS 31803 na direção de laminação. Fase escura ferrita e fase clara austenita [27].

2.4 Equilíbrio de fases

Os aços inoxidáveis dúplex são de interesse industrial devido às suas propriedades. Para que a estrutura dúplex seja estabilizada nas proporções desejadas, é necessário que os elementos de liga estejam balanceados. Todavia, quando esses aços são expostos a temperaturas elevadas, o equilíbrio termodinâmico é alterado e a tendência do sistema é de alcançar uma situação de menor energia, precipitando fases. Esses aços, devido à grande quantidade de elementos de liga, estão sujeitos à precipitação de inúmeras fases, como mostra a Figura 2.2 [1]. Essas fases podem causar danos à resistência mecânica e de corrosão do material.

Nos tópicos seguintes, serão abordadas algumas das principais transformações de fase que podem ocorrer durante o envelhecimento de aços inoxidáveis dúplex.

A Figura 2.3 mostra um diagrama binário ferro – cromo de equilíbrio de fases [1].

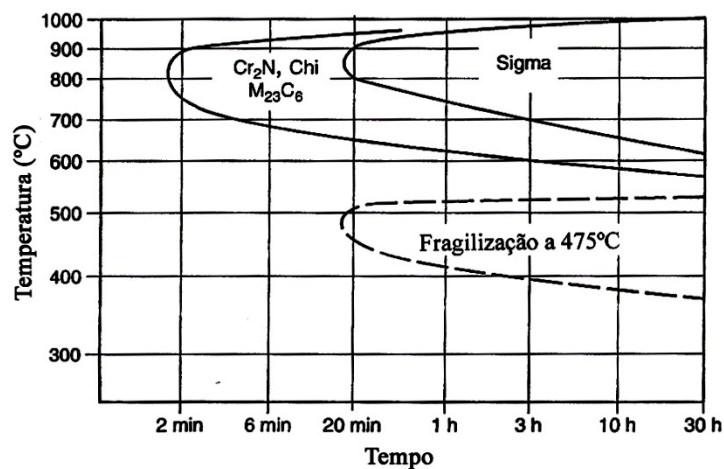


Figura 2.2 – Diagrama esquemático tempo-temperatura-transformação (TTT) tipo C, mostrando as possíveis transformações de fase em aços inoxidáveis dúplex [1].

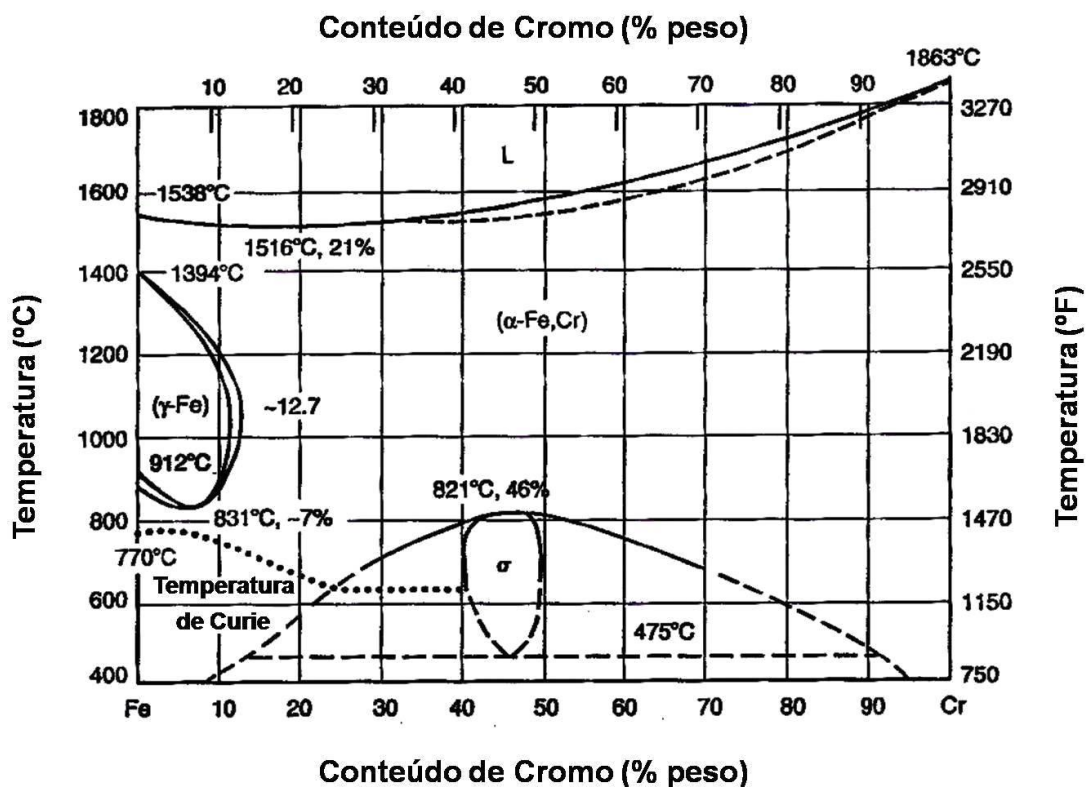


Figura 2.3 – Diagrama binário ferro – cromo de equilíbrio de fases [1].

2.4.1 Fragilização a 475°C

Aços inoxidáveis que contém ferrita, quando expostos em altas temperaturas, tendem à decomposição, por sua instabilidade nessas condições, precipitando outras fases. Uma delas ocorre próxima a 475°C e é conhecida como fragilização do aço a 475°C. Aços inoxidáveis dúplex estão sujeitos a esse tipo de fragilização já que possuem ferrita em sua estrutura [1,6,14,16,18,19,28,29,30,31].

Há relatos de aços inoxidáveis com estruturas dúplex que apresentam fragilização da ferrita mesmo quando expostos a temperaturas menores, 350 a 400°C por longos tempos (10000 horas, por exemplo) [28,30].

Primeiramente, para uma melhor compreensão sobre formas de decomposição, mostra-se um exemplo geral de gráfico de energia livre de Gibbs versus composição química, como indicado na Figura 2.4 [32].

Ao analisar-se um intervalo de composição que compreende dos pontos a até b, em determinadas condições de temperatura, o sistema apresenta certa instabilidade, pois se situam em posições onde a variação de energia livre de Gibbs é positiva. Nesse intervalo, não existe fase estável e termodinamicamente, é necessário que o sistema alcance um estado de menor energia. Para isso, separam-se duas fases de diferentes composições, mas de uma mesma estrutura cristalina (uma região rica de um elemento e outra pobre desse elemento, como ocorre com alguns aços, ambas com estrutura C.C.C.) [32,33].

Este fenômeno pode ocorrer de modos diferentes dependendo da composição e temperatura.

Um dos modos é a decomposição espinodal onde um soluto está dissolvido na fase (α) – região 2 do gráfico, entre os pontos c e d – e nessas condições especiais de composição, temperatura e energia livre de Gibbs, onde o sistema está completamente instável, e tende a uma condição de menor energia, que é a separação de fases. Então, finos precipitados separam-se dessa matriz aleatoriamente, como se fossem pulverizados, deixando uma zona pobre no soluto (α) e outra rica no soluto (α') [32,33].

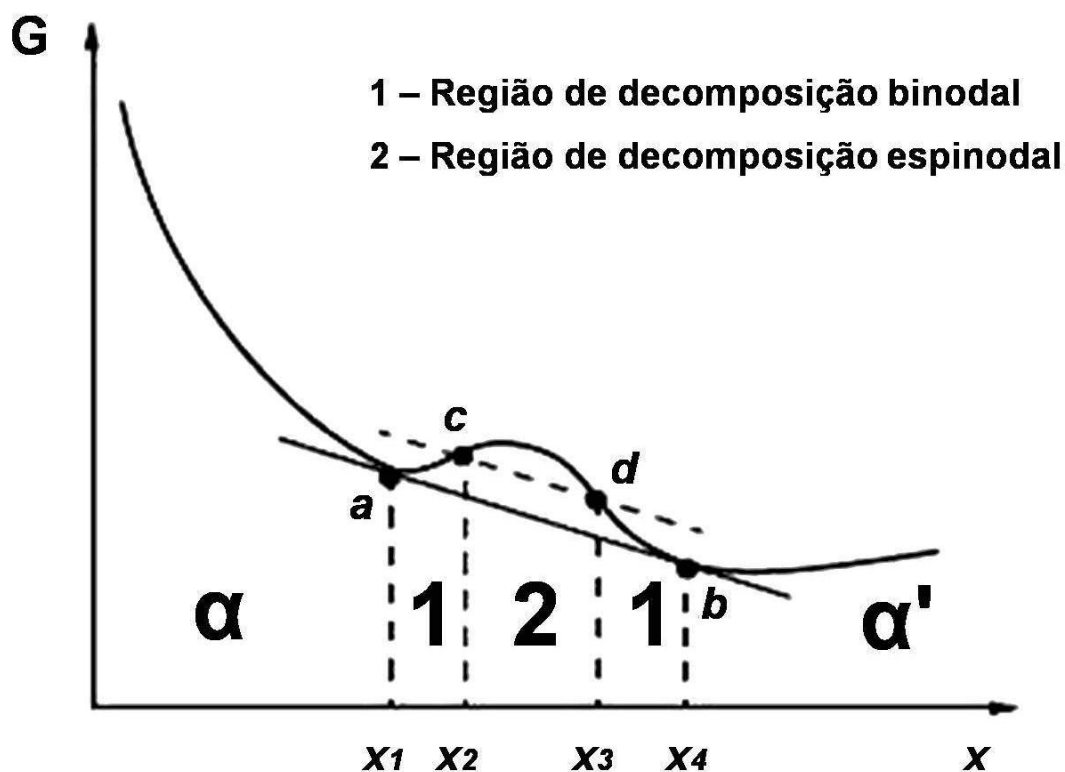


Figura 2.4 – Esquema de energia livre de Gibbs vs composição química para decomposição de sistemas [32].

Outro modo de decomposição é a binodal – região 1 do gráfico, entre os pontos a e c , bem como, entre os pontos d e b , onde o sistema está parcialmente instável, o soluto separa-se formando núcleos que começam a crescer [32,33].

Com esse raciocínio, termodinamicamente entende-se que a decomposição espinodal dá-se de maneira mais rápida que a binodal. Cineticamente as condições de decomposição podem não ser tão rápidas devido à difusividade dos elementos relacionados com a temperatura de ocorrência do fenômeno. A Tabela 2.2 relaciona os coeficientes de difusão de alguns elementos de liga em matrizes de estruturas ferrítica (CCC) e austenítica (CFC), em diversas faixas de temperatura, mostrando também que a difusão é mais rápida na estrutura ferrítica em quase todas as condições [34].

Tabela 2.2 - Coeficientes de difusão (em cm^2/s) de diversos elementos de liga em uma matriz ferrítica (CCC) e em uma matriz austenítica (CFC), para diversas temperaturas [34].

T (°C)	Estrutura ferrítica (CCC)					Estrutura austenítica (CFC)				
	20	400	800	1100	1400	20	400	800	1100	1400
Fe	10^{-46}	10^{-19}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-53}	10^{-22}	10^{-14}	10^{-11}	10^{-9}
C	10^{-17}	10^{-8}	10^{-5}	10^{-4}		10^{-27}	10^{-13}	10^{-8}	10^{-6}	
Cr	10^{-42}	10^{-18}	10^{-11}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-37}	10^{-18}	10^{-13}	10^{-11}	10^{-9}
H	10^{-5}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-3}		10^{-10}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	
Mn						10^{-53}	10^{-22}	10^{-14}	10^{-11}	10^{-9}
Mo	10^{-46}	10^{-18}	10^{-11}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-49}	10^{-21}	10^{-13}	10^{-11}	10^{-9}
N	10^{-17}	10^{-8}	10^{-6}	10^{-5}		10^{-31}	10^{-13}	10^{-8}	10^{-7}	
Nb								10^{-13}	10^{-11}	10^{-9}
Ni	10^{-45}	10^{-18}	10^{-11}	10^{-9}		10^{-54}	10^{-23}	10^{-15}	10^{-11}	10^{-9}
Si	10^{-50}	10^{-21}	10^{-13}	10^{-11}	10^{-7}	10^{-48}	10^{-20}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-9}
Ti	10^{-47}	10^{-19}	10^{-12}	10^{-9}	10^{-7}	10^{-49}	10^{-21}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-9}

É geralmente aceito como explicação para a fragilização a 475°C, quando uma fase originalmente simples rica em ferro (α), com elementos como o cromo solubilizados, estrutura C.C.C., separa-se em uma fase pobre em cromo, C.C.C., e outra fase rica em Cr (α'), da mesma forma de estrutura C.C.C [28]. Essa precipitação de fases nos aços inoxidáveis, para alguns autores se dá por nucleação e crescimento (decomposição binodal) enquanto para outros, via decomposição espinodal [1,5,19,28], mas isso vai depender do grau de instabilidade do sistema [32,33].

As partículas de (α') para esse sistema (Fe-Cr) nos aços, apresentam resistência ao coalescimento, mesmo para longa exposição na faixa de 300 a 500°C [1,5,28], sendo de difícil detecção, mesmo quando se utilizam técnicas de microscopia eletrônica de transmissão – MET [31]. A separação das fases (α) e (α'), mesmo com a pequena diferença de tamanho entre os átomos de ferro e o cromo, pode induzir um campo de tensão na rede cristalina. A tensão elástica resultante da formação desses domínios aumenta com o tempo de envelhecimento [28] e pode dificultar o movimento de discordâncias, provocando conseqüentemente, aumento do ponto de escoamento e da dureza, diminuição do alongamento e de resistência ao impacto [1,5,19,28,31,35,36].

Para ligas de estrutura dúplex com teores de cromo maior que 23%, o mais provável é que ocorra a decomposição espinodal e esse elemento está associado à formação da fase (α') [5]. Alguns elementos de liga podem deslocar ou até mesmo alargar a região de ocorrência como é descrito a seguir.

PADILHA e colaboradores [1] relatam que, para aços inoxidáveis ferríticos e dúplex, quando a proporção de cromo aumenta, o tempo de incubação para que ocorra a precipitação diminui. Isso quer dizer que, por exemplo, para curvas de tempo-temperatura-transformação TTT do tipo C, a ocorrência da precipitação fica deslocada para tempos mais curtos e maiores faixas de temperatura.

Em trabalho publicado em 1977, SOLOMON e LEVINSON relatam a influência do níquel como um dos elementos responsáveis pela promoção da precipitação da fase (α'). Eles compararam ligas sem níquel e outras com diferentes teores de níquel na composição, sendo elas ferríticas ou dúplex. Concluíram que o níquel acelera a precipitação de fase (α'), porém, não descreveram claramente os mecanismos [31].

Em sua revisão publicada em 1992, NILSSON [16] relata que o cromo, assim como o níquel, promove a fragilização a 475°C. Nesse trabalho, o autor descreve a influência indireta do níquel quanto à decomposição espinodal de (α) e (α'), desde que o níquel provoque a partição do cromo para a ferrita.

Em 1994, SHIAO e colaboradores [30], descreveram a fragilização pela formação de uma fase rica em níquel e silício em aços dúplex tratados por longos tempos a 400°C, conhecida como fase G, sendo o conteúdo de níquel um fator importante na sua precipitação.

Mais recentemente, já em 2004, DANOIX e colaboradores [28] publicaram um trabalho relatando caracterização feita por APFIM (*“atom probe field ion microscopy”*) da decomposição da ferrita de aços inoxidáveis dúplex a 350°C em diferentes tempos. Nesse trabalho, a técnica da caracterização permitiu observar que a flutuação composicional do cromo na ferrita aumenta, com aumento do tempo, mostrando a natureza gradual e lenta da precipitação da fase (α'), por decomposição espinodal. Eles descrevem ainda, que a fase G, nucleia e cresce nas interfaces (α) / (α') para tempos longos de exposição,

porém, sua importância quanto à fragilização é bem menor que a da fase (α') [28].

Alguns trabalhos relatam também, a diminuição da resistência à corrosão por “*pitting*” devido à precipitação da fase (α') quando o aço inoxidável dúplex envelhecido é exposto em meio agressivo [1,19,29]. TAVARES e demais colaboradores [29] sugerem que devido ao empobrecimento do cromo em determinadas regiões, há perda significativa de resistência à corrosão por pites, causada pela precipitação dessa fase ao expor um aço inoxidável dúplex UNS 31803 tratado em 475°C a partir de 500 h, em solução ácida (10% HNO_3 + 0,05% HF), como mostrado na Figura 2.5:

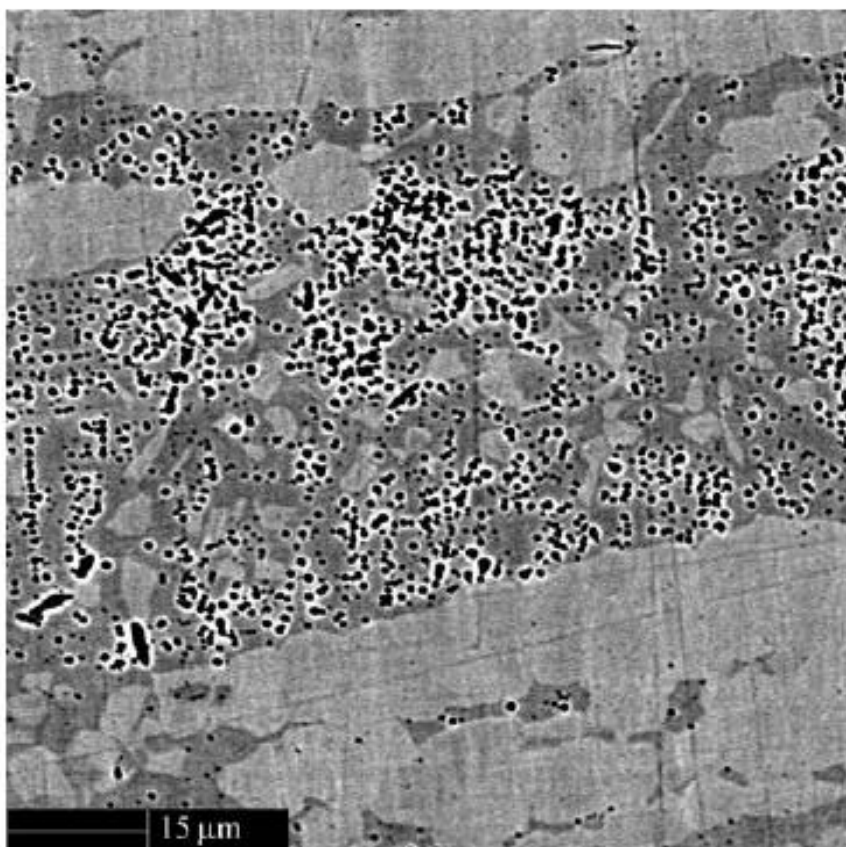


Figura 2.5 – Amostra de aço inoxidável dúplex UNS 31803 tratado em 475°C por 500 h, atacado metalograficamente em solução ácida (10% HNO_3 + 0,05% HF). Região ferrítica sofreu corrosão por pites após ataque metalográfico [29].

Em acordo com essa afirmativa, URA e demais colaboradores [19] descrevem a mesma perda de resistência à corrosão por pites em aços

inoxidáveis dúplex do tipo UR 35N, UR 45N, UR 50, A V2205 e 3RE60, quando expostos a tratamentos de 475°C, pela precipitação da fase (α'), porém, usando ensaios específicos de determinação de taxas de corrosão.

2.4.2 Precipitação de fase (σ)

A fase (σ) é um composto intermetálico, indesejável, do sistema Fe – Cr – Mo, com estrutura tetragonal complexa com 30 átomos por célula unitária, responsável pela diminuição de tenacidade e de alongamento, além de excessivo aumento da dureza, quando um aço é submetido a tratamentos térmicos entre 600 a 1000°C [1,7,37,38]. Algumas revisões sobre aços inoxidáveis dúplex dizem que processo de laminação à quente, que comumente ocorre na faixa de 800°C a 900°C, pode acelerar a precipitação desta fase, devido à deformação [16,39]. O trabalho de CHANDRA e KUSHLMAYR [40] aponta evidências de que deformação à quente provoca a introdução de defeitos na rede cristalina, em aços inoxidáveis dúplex. Estes defeitos tornam-se pontos de nucleação para precipitação de fase σ , além da temperatura, propícia para que ocorra essa precipitação. Este fato pode explicar a causa da precipitação da fase σ , durante o envelhecimento a 900°C, ser mais veloz num aço deformado à quente que no mesmo aço sem deformação [40].

A literatura sugere que a precipitação da fase σ em aços de estrutura dúplex pode ocorrer devido à instabilidade da ferrita em altas temperaturas, onde regiões da ferrita próximas da interface (α) / (γ) são enriquecidas com cromo e molibdênio, tornando-se sítios preferenciais para nucleação e o crescimento, que se dá em direção à ferrita, não alterando significativamente a austenita. Esse processo de consumo pode ser rápido e iniciar-se nos primeiros minutos de envelhecimento [1,23,37,41].

Para longos tempos de exposição a 800 ou 850°C (por exemplo, 100h), encontra-se a precipitação dessa fase, até mesmo nos contornos de austenita (γ) / (γ) para alguns aços inoxidáveis dúplex [38,42,43].

A Figura 2.6 [44] mostra um desenho esquemático que representa a

complexidade de uma célula unitária da fase σ , com as possíveis ocupações dos átomos.

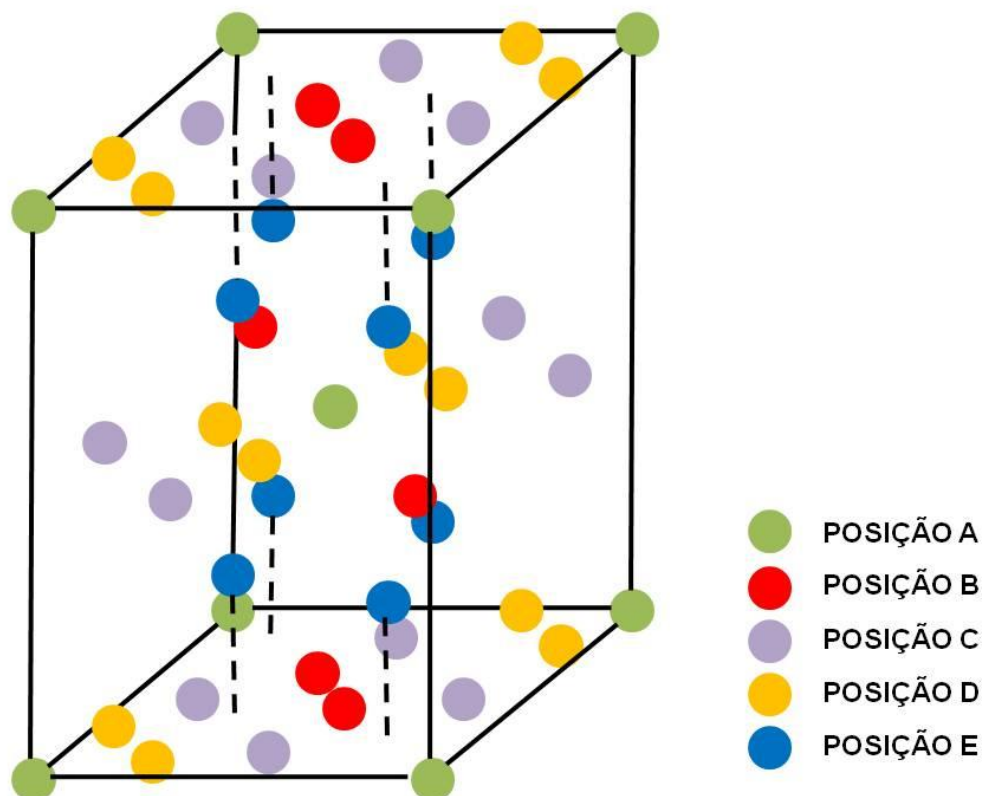


Figura 2.6 – Representação da estrutura cristalina tetragonal complexa da fase σ [44].

A fase σ leva ao empobrecimento de cromo em regiões próximas aos contornos $(\sigma) / (\alpha)$, $(\sigma) / (\gamma)$ e $(\sigma) / (\sigma)$, diminuindo a resistência à corrosão em ambientes agressivos, além dos já citados redução da tenacidade, do alongamento e elevação da dureza [23,42,43].

Como sugerido pela literatura, a fase σ pode ser formada nos aços inoxidáveis dúplex durante o envelhecimento, principalmente pelo rearranjo dos elementos ferro, cromo e molibdênio numa estrutura tetragonal [1,16]. Uma situação acentuada é a dos aços superdúplex, que pela maior proporção de cromo e molibdênio em relação aos dúplex convencionais são mais sensíveis a esse tipo de precipitação. Como resultado, pode haver ocorrência da fase σ em menores tempos. O molibdênio também tende a aumentar a faixa de temperatura de ocorrência dessa fase nos aços inoxidáveis dúplex [16].

Ambos os elementos, cromo e molibdênio, aumentam também a velocidade de precipitação e fração de volume da fase σ . Os aços inoxidáveis superdúplex, portanto, requerem cuidados especiais assim como resfriamentos mais rápidos durante a solidificação. O níquel também acelera a cinética de precipitação da fase σ , pois esse elemento diminui a estabilidade da ferrita nessa região de temperatura [39], provocando a partição dos elementos cromo e molibdênio (formadores de fase σ) para a ferrita [16].

Para aços inoxidáveis dúplex contendo altos teores de nitrogênio em solução sólida, nos estágios iniciais de envelhecimento a 860°C, podem precipitar nitretos (Fe_2N , Cr_2N) a partir da austenita. Para essas condições de temperatura, a ferrita do aço dúplex pode até ser completamente consumida, dependendo do tempo de exposição, para dar origem à fase σ [38].

Durante a solidificação, a partir do estado fundido, enquanto a fase σ é evitada pelo resfriamento rápido a partir de soluções sólidas em altas temperaturas, como visto, essas condições de resfriamento começam ser favoráveis para precipitação de nitretos como o Cr_2N , fator que complica tratamentos térmicos para ligas dúplex com nitrogênio [16,38,39].

A fase σ , como visto, é indesejada e as condições de sua precipitação durante o uso do material (produto final) devem ser evitadas. Entretanto, estudos apontam a precipitação intencional dessa fase em aços inoxidáveis superferríticos, na intenção de facilitar a fragmentação, produzindo-se com sucesso matéria-prima usada na metalurgia do pó. Com técnicas apropriadas de conformação, sinterização e tratamento de solubilização, o pó tem condições de dar origem a um produto final desejado com estrutura revertida para ferrita [45].

A Figura 2.7 mostra um diagrama TTT para um aço inoxidável dúplex de especificação DIN W.-Nr. 1.4462 de composição química 22,51% Cr; 5,6% Ni; 3,03% Mo; 0,134% N e 0,03% C, que ilustra as transformações que ocorrem na estrutura em função do tempo e temperatura de tratamento térmico [46].

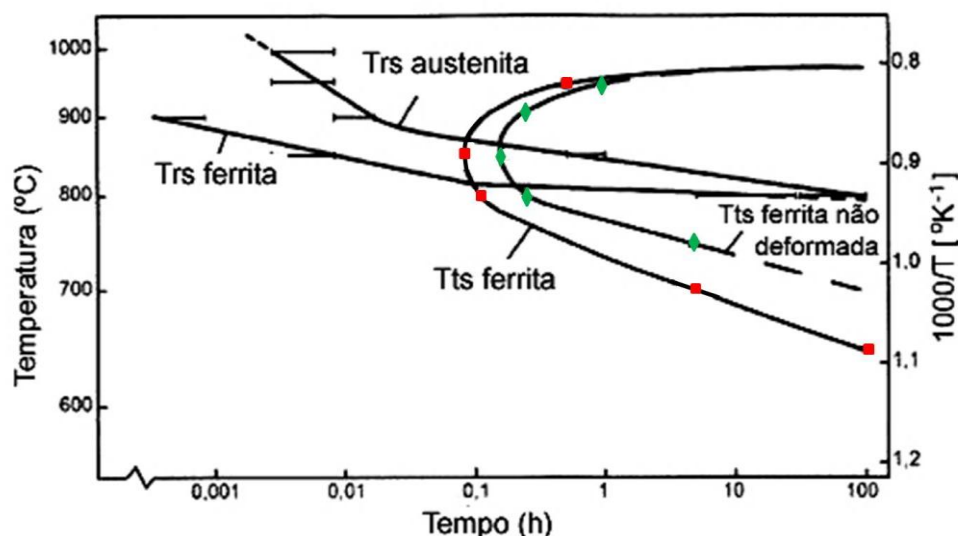


Figura 2.7 – Diagrama TTT após tratamento de solubilização (curva ♦) e após 20% de redução de espessura (todas as outras curvas). rs = início da recrystalização; ts = início da transformação eutetóide ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$) da ferrita em sigma mais austenita [46].

Para a faixa de temperatura entre 850°C até 1000°C, observa-se na Figura 2.7 que o início da recrystalização da ferrita ocorre em tempos menores que da austenita. O que ainda pode ser observado é que a recrystalização da ferrita inicia-se em temperaturas mais baixas que da austenita [46].

Apesar de a austenita possuir menor energia de falha de empilhamento que a ferrita, o que representaria uma maior tendência para que ocorresse a recrystalização, a mobilidade dos átomos em estruturas cúbicas de corpo centrado, como o caso da ferrita, é maior que no caso de estruturas cúbicas de face centrada, como é o caso da austenita. Esse fato que pode explicar menores tempos e temperaturas para a recrystalização da ferrita [46].

2.4.3 Formação de austenita secundária

Uma forma de entender a precipitação da austenita secundária (designada por γ_2) relacionando com a fase σ , pode ser explicada como sendo uma reação eutetóide, onde $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ [7,16,43].

Como visto na seção anterior, a fase σ pode precipitar geralmente entre 600 a 1000°C. Alguns autores [7,14,16] explicam que essa reação consome cromo e molibdênio para a precipitação da fase σ diminuindo muito a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , e por isso, a ferrita é desestabilizada, criando condições para a precipitação de austenita secundária nas regiões próximas às zonas empobrecidas desses elementos.

A ferrita nos aços inoxidáveis dúplex, como discutido até agora, não é estável na faixa de 400°C a 1000°C. SHIAO e colaboradores [15] descrevem a possibilidade de parte da ferrita ser transformada em austenita a 500°C, ao longo do tempo de tratamento térmico. Segundo esses autores, os contornos de grãos e discordâncias podem ser sorvedouros de elementos austenitizantes, apresentando-se como sítios preferenciais para nucleação da austenita [15].

A formação da γ_2 , pode estar associada com outras fases ricas em cromo (e/ou molibdênio), por exemplo, $Cr_{23}C_6$, Cr_2N , fase de Laves [14,16].

MAGNABOSCO [43] descreve que a austenita secundária por ter origem aos arredores de fases precipitadas, diferencia-se da austenita inicial, por ter menor teor de cromo e molibdênio. Este fato pode esclarecer a menor resistência a corrosão por “*pitting*” dessas regiões [16,43].

2.5 Moagem de alta energia

A Moagem de Alta Energia (MAE) – derivada do inglês de termos como “*mechanical alloying*” (MA), “*mechanical milling*” e “*high energy milling ball*” – é uma técnica na qual é possível a obtenção de produtos que podem ser fases em equilíbrio ou não equilíbrio, a partir de pós. É uma alternativa muito promissora, já que se usa matéria-prima no estado sólido na forma de pós, representando um caminho para soluções tecnológicas, onde limitações impostas por diagramas de equilíbrio podem ser vencidas e materiais convencionalmente imiscíveis, podem ser misturados [47,48,49,50,51,52,53].

A MAE é caracterizada por ações repetidas de soldagem a frio, fratura e ressoldagem do pó, pelo processamento em um equipamento chamado de

moinho de alta energia, o qual se difere de um moinho convencional pela velocidade, frequência e a energia envolvida durante o processo [48 – 53].

Trabalhos mostraram que é possível a obtenção de ligas misturando-se pós de elementos puros, até mesmo a produção de soluções sólidas ou ainda a obtenção de material amorfo, pela saturação de encruamento, seguida da homogeneização dos pós, dependendo da matéria-prima usada, do tipo do moinho e alguns parâmetros de processo [44,54,55].

Na MAE, o material a moer é colocado dentro de um jarro junto aos corpos de moagem, que nos modelos mais usados são esféricos. Pela movimentação do equipamento, ocorre o impacto entre pó, bolas e paredes do jarro. Com toda a energia envolvida no processo, é gerado um grau de desordem, criando-se uma alta densidade de discordâncias, lacunas, novos contornos de grão, microsegregação do soluto e transferência de material em níveis atômicos (no caso de pós elementares). Por esses motivos, o processo pode estar acompanhado por transformação de fases, podendo passar por estágios intermediários, por exemplo, fases metaestáveis, com produto final refinado, atingindo até mesmo tamanhos nanométricos, propriedades que muitas vezes podem ser conseguidas somente por meio da MAE, dentre as demais técnicas conhecidas [44,47,51,52,54,56]

Inicialmente, em meados dos anos 60, deu-se o início do uso desse processamento, como um caminho para a produção de ligas à base de alumínio endurecidas por dispersão de óxidos. A matriz macia era sucessivamente soldada e fraturada, enquanto os óxidos, frágeis, eram fragmentados e distribuídos nela, homogeneizando o produto [48,52].

Os mecanismos do processo podem ser divididos por estágios, de acordo com o tempo de moagem. No estágio inicial, o refinamento é dificultado, porque parte dos pós adere às esferas de moagem sendo severamente deformados durante as colisões, enquanto outra parte ainda não foi afetada [51].

Com o passar do tempo, mecanismos de soldagem a frio começam a predominar, pois novas superfícies são geradas e estas são aptas a soldarem-se entre si. Com o aumento do tamanho das partículas devido à soldagem, a

tendência é de que elas sejam fraturadas e diminuam de tamanho, criando-se outras novas superfícies e soldando-se novamente. Assim ocorre sucessivamente – fratura, soldagem, fratura e ressoldagem das partículas [48,50 – 52].

Quanto maior o tempo de moagem, maior a deformação sofrida pelo pó até ocorrer saturação do encruamento, dificultando a soldagem a frio. Nesse ponto, começa o estágio de refinamento das partículas, ou seja, o impacto das esferas de moagem contra o pó, fazem com que mecanismos de fratura comecem a predominar, com redução de tamanho [48,51,52].

No estágio final, com longos tempos de moagem, ocorre um equilíbrio entre a taxa de fratura e de soldagem. Nesse estágio da moagem, a taxa de refinamento da estrutura é contínua, porém o tamanho das partículas se estabiliza. Isso porque durante a deformação, as partículas são soldadas em camadas. O refinamento da estrutura, devido ao impacto contínuo, faz com que aumente o número de camadas e diminua o espaçamento entre elas, não alterando a média de tamanho das partículas [48, 51,52].

Segundo BADMOS e BHADSHIA [57], sob o ponto de vista termodinâmico, a criação de interfaces diminui a entalpia de formação de soluções sólidas. Reduzir o tamanho provoca criação de novas interfaces e as partículas ficam num contato mais íntimo, diminuindo o caminho médio entre átomos dando condições para que haja interação entre eles. Durante o refinamento contínuo das partículas pela MAE, ocorre um aumento da quantidade de interfaces por unidade de volume, o que possibilita vencer essa barreira para a formação de uma solução sólida [57].

TRUSLOV e demais pesquisadores [56] trabalharam em suas pesquisas com um aço que de acordo com diagramas de equilíbrio, teria estrutura austenítica. Contudo, após a MAE, apresentaram estrutura dúplex, levando a considerar que essa técnica pode alterar a proporção de fases [56].

Para o processamento da MAE, existem alguns moinhos dentre os quais os mais usados são: o de tipo Spex, Attritor e Planetário. Uma breve descrição de cada um é apresentada a seguir.

2.5.1 Moinho Spex

São moinhos vibratórios, de alta energia, porém de baixa carga de produção, cerca de 10 a 20 g. São amplamente usados em laboratórios e os mais usuais, são compostos de um jarro de moagem, o qual recebe as esferas e a matéria-prima. O jarro fica preso no equipamento por um parafuso e, em funcionamento, possui movimentos tridimensionais. Devido à velocidade e à amplitude dos movimentos a força de impacto é muito alta, como consequência, uma altíssima energia de moagem é produzida [47,48,52].

2.5.2 Moinho Attritor

Esse tipo de moinho de alta energia pode apresentar-se numa gama maior de capacidade de carga que os do modelo Spex, que vai desde aproximadamente 500 g (laboratoriais) até 40 kg (os de escala de produção industrial). Eles são compostos de um jarro fixo, onde são colocadas as esferas de moagem juntamente com a matéria-prima. Ao centro, uma haste giratória com braços, provocam forças cisalhantes e de impacto entre bolas, paredes e pó, causando a moagem [47,48,52].

Os moinhos Spex são mais energéticos que os Attritor, pois no Spex, as velocidades de impacto entre pós e esferas são muito maiores. Velocidades maiores resultarão em maiores tensões geradas na colisão, e por isso, nos Spex é possível alcançar a formação de uma liga em tempos menores de processamento quando comparados aos moinhos Attritor [47, 52].

2.5.3 Moinho Planetário

É outro tipo de moinho de alta energia, onde se pode conduzir experimentos de moagem de até 250 g de pó. Tem esse nome devido aos seus movimentos serem parecidos com o dos planetas no sistema solar. O jarro de moagem é acoplado num disco giratório, produzindo movimentos em torno do

próprio eixo. A energia é transferida pela combinação dos movimentos de rotação e translação do jarro que contém a carga, causando o aparecimento de forças centrífugas. Internamente ao jarro, ocorrerá a fricção do pó entre si, juntamente com as esferas de moagem e paredes do moinho. Embora a velocidade linear desse tipo de moinho seja maior que a do Spex, a frequência de impacto é menor. Pode-se dizer que a energia envolvida é menor no moinho planetário comparando-o com Spex [48,52].

2.6 Compressibilidade dos pós

Um pó, ao ser comprimido por uma força, dentro de uma matriz, adquire certa densidade. A relação entre a tensão gerada por essa força e a densidade assumida é chamada compressibilidade. A densidade adquirida antes de o material ser sinterizado é chamada densidade a verde e é geralmente comparada com a densidade teórica do material [58].

A compressibilidade do pó é uma propriedade inerente a cada material, sendo um método bem usado no controle de qualidade e no controle de produção do pó metálico, por meio de construção de curvas de compressibilidade, segundo a norma ASTM B 331 – 95 [59].

Na metalurgia do pó, a densidade a verde pode determinar se as especificações do produto serão atendidas, pois há uma relação entre ela e a resistência final. Contudo, há dificuldades de estabelecerem-se relações entre compactação e densidade devido aos métodos práticos de obtenção das curvas de compressibilidade ser pouco precisos. Por isso, a maioria dos esforços tem se concentrado em conseguir modelos matemáticos que se aproximem dos mecanismos que ocorrem nesse processo [60].

No início da compactação a frio dos pós metálicos, deformações elásticas ocorrem nos pontos de contato (partícula-partícula e partícula-molde). Com o aumento da pressão, as partículas escorregam umas sobre as outras e ocorre o rearranjo das mesmas. Ocorre também um maior achatamento na superfície das partículas por deformações plásticas. Para tensões maiores, o

rearranjo já não é um mecanismo presente. Nesse estágio a deformação plástica ainda é vista e o encruamento dos pós é observado. As deformações plásticas são substituídas por fratura no caso de materiais frágeis. Para pressões muito elevadas, o material como um todo pode armazenar deformações elásticas, aparecendo como “efeito memória” no prensado, quando ele é ejetado da matriz. As forças geradas por esse efeito podem, às vezes, quebrar o compactado devido à propagação de trincas [60].

Uma metodologia baseada em dados precisos de força aplicada e deslocamento da matriz pelo auxílio de uma máquina universal de ensaios computadorizada, está em processo de desenvolvimento na Universidade Estadual de Ponta Grossa. De acordo com esses estudos, curvas de compressibilidade podem ser construídas com maior precisão, facilitando a predição da densidade a verde, sem o uso de modelamentos matemáticos [61,62].

3 JUSTIFICATIVA

NAM e LEE [55] em seus estudos mostraram um caminho de produção de pós de tamanhos nanométricos de aço inoxidável austenítico por síntese mecano-química, reduzindo óxidos de cromo, níquel e ferro pelo processamento em moinho de alta energia e subseqüentes tratamentos térmicos.

TRUSLOV e colaboradores [56], por sua vez, mostraram que pela moagem de alta energia com posterior compactação e sinterização, é possível a obtenção de liga ferrítico-austenítica em forma de pó com composição que segundo diagramas de equilíbrio seria monofásica (austenítica).

Ainda em se tratando de ligas fora do equilíbrio, ENAYATI e BANFADEH [54], apresentaram evidências da obtenção de pós de uma liga com mistura de estruturas martensítica e austenítica após tratamento térmico, porém, pelo diagrama de equilíbrio, seria totalmente austenítica. Os autores atribuem essa discrepância causada pela energia armazenada durante a moagem.

EL – ESKANDARANI [49] e outros mostram que também é possível a moagem de alta energia de pós elementares resultando na formação de liga em temperatura ambiente.

A literatura propõe ainda, que pela moagem de alta energia é possível à introdução de alto teor de nitrogênio em ligas à base de ferro. O gás nitrogênio presente na atmosfera de controle do moinho é introduzido no material pela adsorção e dissociação através da superfície das partículas, com posterior homogeneização pela soldagem a frio, sem que ocorra a precipitação de nitretos. Neste caso, os mecanismos de moagem levam as partículas atingirem tamanhos micrométricos. Essas partículas podem ser compostas por grãos com tamanhos nanométricos. A estabilidade estrutural com subseqüentes tratamentos térmicos pode estar associada ao nitrogênio. Alguns relatos sugerem, por exemplo, que o nitrogênio pode retardar o crescimento de grão de produtos sinterizados a partir de pós, oriundos da moagem de alta energia [63,64].

De acordo com MOINHOS e demais pesquisadores [8,9,10], observou-se uma estrutura dúplex em um aço inoxidável experimental (Fe- α , Fe- γ), moendo-se pós na proporção Fe – 19,5 Cr – 5 Ni, no processo de MAE, com posterior compactação e obtenção de pastilhas e subsequente tratamento térmico e análise metalográfica dessas pastilhas. A MAE deu-se em moinho tipo Attritor, por 15 horas, sendo que, para a conformação das pastilhas a partir desses pós, usou-se prensagem com carga de uma tonelada, gerando uma pressão de compactação de 195 MPa. O tratamento térmico de 1200°C por 1 hora teve a finalidade de aumentar a interconectividade entre as partículas e a formação de (γ) para entrar em equilíbrio de proporção com (α) (50% - 50%) [8,9].

As figuras 3.1 e 3.2, mostram a amostra atacada com reagente de Beraha, apresentando grãos de (α) e (γ), finos (comparando-se com a barra de escalas presente) e equiaxiais [8,9].

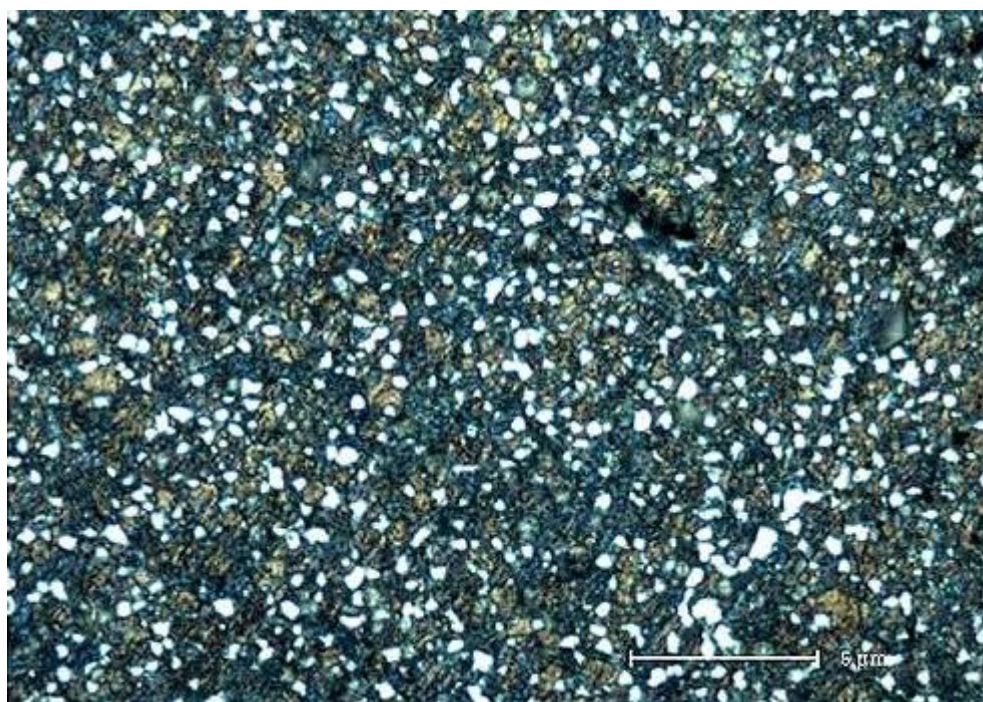


Figura 3.1 – Microscopia óptica da pastilha feita com pó moído por 15 horas e tratada termicamente a 1200°C / 1 hora. Aumento em função da barra de escala [8].

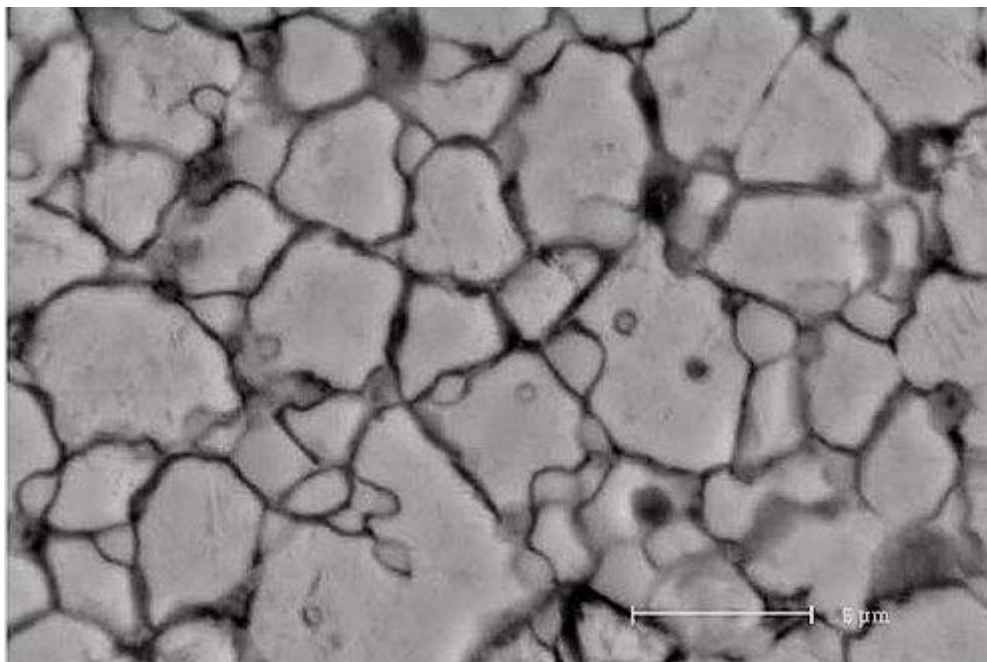


Figura 3.2 – MEV da pastilha feita com pó moído por 15 horas e tratada termicamente a 1200°C / 1 hora. Aumento em função da barra de escala [9].

Com base nesses dados, propõe-se a moagem de alta energia de uma liga comercial superdúplex do tipo UNS S32520 com subseqüentes processos de conformação e sinterização. Posteriormente, será feita a caracterização, tendo em mente obter-se estrutura com grãos refinados, diferentes dos obtidos pelo processo convencional de produção deste material.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Tomou-se uma chapa comercial de aço inoxidável superdúplex, conhecido pelas especificações UNS S32520 pela nomenclatura UNS, ASTM A240M segundo a norma ASTM ou ainda UR 52N+ (abreviatura de URANUS[®]52N+), nomenclatura designada pelo seu fabricante, a Usinor Industeel [65], com finalidade de estudar uma possível mudança do comportamento microestrutural, quando tal material fosse submetido a tratamentos térmicos em diferentes tempos e temperaturas [1–7, 14–19, 23, 24, 28–31, 36–44], comparando com o material como recebido.

Devido ao método de fabricação, a chapa pode apresentar microestrutura com lamelas alternadas de (Fe- α) e (Fe- γ), com grãos alongados na direção de laminação, devido à energia de superfície ser favorável à essa disposição das fases [1,6,15,17,24].

O objetivo principal do estudo do envelhecimento, foi verificar a estrutura do material como recebido, bem como as precipitações que causam a fragilização a 475°C e 800°C [1–7, 14–19, 23, 24, 28–31, 36–44]. Para isso, após os tratamentos térmicos, as amostras foram submetidas à preparação metalográfica, ataque metalográfico para verificação das fases presentes via microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, além de ensaio de dureza por microidentação e ensaio de dureza instrumentada.

Moinhos e demais autores [8–10] sugerem, experimentalmente, a possibilidade de ser obtida estrutura dúplex com grãos refinados e equiaxiais usando o processo de MAE, diferente dos grãos alongados obtidos pelo processo convencional.

A partir dessas informações, amostras do aço foram usinadas em pequenos cavacos, que foram tratados isotermicamente com o propósito de obterem-se materiais fragilizados. Foram adotadas temperaturas de 475°C pelo tempo de 100 horas e 800°C por 6 horas, com base no levantamento da curva de dureza previamente estabelecido. O tratamento deu-se em vácuo juntamente com cavacos de titânio, com o intento de dificultar a oxidação do aço. Conduziu-se posteriormente a moagem de alta energia desses cavacos

em moinhos dos tipos Spex e Attritor.

A fragilização intencionalmente realizada teve por objetivo a facilitação da fratura do material na etapa de moagem, reduzindo assim, uma parcela gasta com deformação plástica pelos mecanismos sucessivos de soldagem e fratura que ocorrem nesse tipo de processamento [48–53].

Construiu-se então, a curva de compressibilidade para cada pó obtido. Para isso, cada produto da moagem, foi colocado dentro de um molde metálico de 8 mm de diâmetro e forças compressivas crescentes foram aplicadas e aliviadas sucessivamente, usando-se uma máquina universal de ensaios computadorizada. Essas forças e o deslocamento causado no molde eram registrados no computador do equipamento. Esses dados foram importantes para a construção das curvas de compressibilidade, baseando-se na norma ASTM B 331 – 95 que será descrita com maiores detalhes num dos tópicos seguintes [59].

Então, pequenas pastilhas do pó foram conformadas e em seguida sinterizadas, metalograficamente preparadas e analisadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura, bem como por ensaio de dureza por microidentação. Com os resultados obtidos, pode-se então, comparar os efeitos do processo de moagem de alta energia na microestrutura do aço processado por moagem em relação ao aço comercial (produzido por laminação à quente).

4.1 Tratamentos térmicos

Os tratamentos térmicos citados foram realizados em um forno tubular de 2 KVA de potência, constituído por um tubo de mulita envolvido por resistência solenoidal de Khantal A1, isolado do meio externo por uma manta refratária sílico-aluminosa e com paredes externas de aço inoxidável AISI 304, instalado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) na Universidade Estadual de Ponta Grossa UEPG.

Cada amostra foi inserida em um tubo de quartzo, de 10 mm de diâmetro,

juntamente com cavacos de titânio. Este tubo era equipado com sistema de conexões e os tratamentos processados em vácuo. Tal procedimento fora realizado com o intuito de proteger o aço dos efeitos de oxidação que podem ocorrer em altas temperaturas. O levantamento da curva de dureza baseou-se nos procedimentos sugeridos por POHL e PADILHA [6].

4.2 Estudo do comportamento microestrutural do aço inoxidável superdúplex UR 52N+

A partir da chapa do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, cuja composição química é citada, conforme laudo da empresa (Tabela 4.1) extraiu-se pequenas amostras de aproximadamente 5 x 5 x 5 mm³.

Tabela 4.1 - Composição química (% em peso) do aço inoxidável superdúplex UR 52N+, da Usinor Industeel

Elementos	C	Mn	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu
Quantidades	0,021	0,9	<0,001	6,4	25,5	3,6	0,246	1,6

Fizeram-se então tratamentos isotérmicos de 12 horas em temperaturas que variaram de 400°C a 1200°C. Em seguida, as amostras foram embutidas no sentido da laminação em resina poliéster, metalograficamente preparadas (processo manual) com lixas d'água nas seqüências de 220, 320, 400, 600 e 1200 mesh. Posteriormente, submeteram-se às seqüências de polimento em pastas diamantadas com granulometria de 6, 1 e 0,3 µm, processadas em politriz metalográfica. As amostras foram atacadas metalograficamente, com ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH 10% e 3 V, sendo as microestruturas analisadas por microscopia óptica em um microscópio da marca Olympus, modelo BX51, e microscopia eletrônica de varredura em um microscópio da marca Shimadzu, modelo SSX - 550.

Em seguida foi realizado o levantamento da evolução da dureza decorrente dos diferentes tratamentos. Para realização do ensaio de dureza

por microidentação, foi utilizado microdurômetro da marca Shimadzu, modelo HMV Microhardness Tester.

A carga utilizada foi 2 kg (HV2) com tempo de aplicação de 30 s e o teste feito 5 vezes para determinação da média e dos desvios.

Após a identificação das temperaturas onde houve alteração de valores de dureza, processaram-se novos tratamentos isotérmicos variando-se o tempo, em 1, 2, 4, 8, 16 e 32 horas, com o objetivo de observar a velocidade de precipitação das fases. Para o tratamento de 475°C (temperatura de precipitação da fase α'), onde a cinética de precipitação é lenta, fez-se um tratamento adicional de 100 horas.

Essas amostras foram igualmente preparadas metalograficamente, analisadas por microscopia óptica e eletrônica de varredura e feito o ensaio de dureza por micropenetração e novas curvas de dureza foram construídas.

4.2.1 Ataque metalográfico

Durante a observação no microscópio, muitas vezes não é possível ao olho humano distinguir os contornos ou fases. A refração da luz na austenita e ferrita possui valores muito próximos, imperceptíveis a olho humano, havendo a necessidade de aumentar o contraste entre elas, por um método de revelação das fases que é o ataque metalográfico, no caso de um aço de estrutura dúplex. Um tipo de ataque muito usado no estudo da microestrutura dos aços inoxidáveis é o ataque eletrolítico. Nele, a superfície previamente polida é mergulhada num eletrólito onde existe uma diferença de potencial elétrico fornecida por uma fonte. A anodização durante o ataque produz um filme de óxido sobre a superfície capaz de atacar seletivamente uma determinada fase, o que causa uma interferência na refração da luz durante a observação ao microscópio [66,67,68].

Há relatos de ataque preferencial da ferrita em aços de matrizes austeníticas usando-se solução aquosa de NaOH com diferença de potencial de 20 V. Ainda, usando-se 10 N de KOH com 2,5 V de diferença de potencial, relata-se que a ferrita pode ficar marrom, não afetando a austenita [66].

4.2.2 Ensaio de dureza instrumentada

Para uma análise mais precisa da dureza das amostras, algumas delas foram submetidas ao ensaio de dureza instrumentada, num aparelho Nano Indenter XP da marca MTS. Os ensaios foram realizados no laboratório de propriedades nanométricas do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

O ensaio de dureza instrumentada, utilizando-se de técnicas de nanopenetração, consiste em obter valores de dureza da superfície do material em função da profundidade de penetração do penetrador de diamante de ponta piramidal de três lados, do tipo Berkovich. O equipamento registra dados de força e profundidade de indentação em escala nanométrica. Após o registro dos dados, o programa do equipamento fornece dados da carga, profundidade de indentação, dureza e módulo elástico [69]. Para calibração do equipamento, utiliza-se um material padrão de dureza conhecida e tabelada sendo, nesse caso, a sílica (quartzo).

Na prática, são determinadas aleatoriamente regiões para as penetrações, a fim de aumentar a probabilidade da medição das propriedades de duas fases diferentes, como no caso de aços de estrutura dúplex. Nos ensaios do aço UNS S32520, foram adotados 20 pontos para as amostras sem tratamento térmico e tratada por 4 horas a 475°C, bem como, 12 pontos para a amostra tratada a 800°C por 1 hora. Os pontos eram igualmente espaçados por 40 nm entre si, na forma de uma matriz retangular de 4 linhas e 5 colunas para as amostras com 20 pontos de ensaio e 3 linhas e 4 colunas, para as amostras com 12 pontos de ensaio.

Cada ponto pode ser considerado um ensaio isolado. Após o carregamento, o material é descarregado e em seguida, carregado novamente no mesmo lugar com uma carga maior [69]. A velocidade de carregamento usada foi 0,100 nm/s e as cargas foram de 0,185 g; 0,370 g; 0,750 g; 1,5 g; 3 g e, por fim, 6 g.

Os dados de dureza fornecidos pelo programa estavam em escala GPa e foram convertidos para Vickers para efeitos comparativos com a

micropenetração.

Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos no capítulo seguinte.

4.3 Preparação das amostras para moagem

A partir dos dados do subcapítulo anterior, as amostras para moagem foram primeiramente usinadas em um torno, a fim de produzirem-se pequenos cavacos. Então, os mesmos foram cortados em pequenos pedaços de aproximadamente 3 x 3 mm e tratados isotermicamente em 475°C por 100 horas e 800°C por 6 horas para fragilizá-los, separadamente, com o objetivo de tornar mais fácil a fratura e comparar a influência dos dois tipos de envelhecimento, na etapa de moagem.

Para o tratamento, montou-se o aparato de tubo de quartzo juntamente com os cavacos do material, colocando-se cavacos de titânio e processou-se sob vácuo, para minimizar efeitos de oxidação. As amostras foram levadas ao forno de 2 KVA de potência, previamente aquecido e o resfriamento do tubo deu-se ao ar [8]. Pelo motivo desses cavacos serem muito finos e com área superficial bastante significativa, necessitou fazer-se decapagem ácida (mistura ácido fluorídrico + ácido clorídrico + água) para extrair os óxidos formados na superfície.

4.4 Moagem de alta energia

Uma vez obtidos os cavacos devidamente fragilizados e decapados, realizou-se a etapa da moagem de alta energia. Esta foi processada a seco em dois tipos de moinhos.

O primeiro, do tipo Attritor, marca Union Process, modelo 01HD, onde foram colocados 2 kg de bolas de aço, com 2 g de ácido esteárico, que é um agente de controle de processo (ACP) [48] utilizando-se rotação de 600 rpm por 5 min. Esse procedimento foi realizado com o objetivo de homogeneizar o

ACP dentro do moinho. Após, 40 g de cavacos tratados por 100 horas a 475°C, foram adicionados e iniciou-se a moagem que durou 15 horas [8]. Dessa forma, a relação de massas de bolas e material a ser moído (poder de moagem) é de 50:1. Esse mesmo procedimento foi efetuado para amostras de cavacos tratados a 800°C.

O segundo tipo de moinho, Spex, apesar de possuir uma energia de moagem superior ao Attritor, tem tamanho bem reduzido, portanto, pouco material pode ser processado de cada vez [47,48,52]. Para que o poder de moagem atingisse a proporção de 7:1, 2,7 g dos cavacos tratados por 100 horas a 475°C, juntamente com um conjunto de duas esferas com meia polegada de diâmetro, mais quatro esferas com um quarto de polegadas de diâmetro, foram processados nesse equipamento por 10 horas [8]. A fim de se conseguir uma maior quantidade de material moído, foram realizadas 2 corridas de cada condição. Esse mesmo procedimento foi realizado para os cavacos tratados a 800°C.

Os dois moinhos utilizados estão instalados no laboratório de Moagem de Alta Energia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica de São Paulo – EPUSP.

4.5 Compactação e curva de compressibilidade

Para obter-se uma pastilha a partir do pó gerado pelo processo de moagem, prensa-se o mesmo, dentro de uma matriz lubrificada com uma solução de etanol + ácido esteárico, com o auxílio de uma máquina de ensaio universal, da marca Shimadzu, modelo Autograph-I com capacidade para 300 kN [61,62].

A curva de compressibilidade para cada pó foi obtida comprimindo-se o pó dentro da matriz de 8 mm de diâmetro, com forças crescentes que eram aplicadas e aliviadas sucessivamente. Devido à área de seção transversal oriunda das dimensões do molde, as tensões resultantes estavam entre 0 e 1000 MPa, resultando em 29 pontos diferentes [59], para cada pó, sendo esses

procedimentos controlados por um programa que está sendo desenvolvido na U.E.P.G., que utiliza linguagem de programação do programa de controle da máquina [61,62].

Primeiramente, o molde vazio é montado no equipamento de ensaio universal e a altura anotada como sendo o ponto zero. Então, o pó é colocado na matriz e é aplicada uma força capaz de gerar uma tensão de 1 MPa (tensão padrão), somente para que haja a acomodação do pó na matriz. O valor do deslocamento causado pela adição do pó no molde é anotado como sendo a altura inicial da pastilha [61,62].

Em seguida, são aplicados carregamentos crescentes e descarregamentos até o ponto inicial (tensão padrão), onde o computador registra os deslocamentos causados na matriz nos instantes em que a força máxima é aplicada para cada carregamento [61,62].

Após a conclusão do ensaio, os dados registrados de força e deslocamento são trabalhados. Cada deslocamento é diminuído da altura inicial, obtendo-se a altura indicada para cada ponto de carregamento. Como a pastilha produzida estava muito quebradiça, pois os pós eram finos e duros, não foi possível medir a altura com micrômetro. Então, são usados dois fatores de correção empíricos para corrigir a altura, obtendo-se assim a altura máxima e mínima corrigida [61,62]. Com esse procedimento, é possível o cálculo da densidade em cada ponto de carregamento pela equação 4.1 [59]:

$$D = \frac{1273 \times m}{d^2 \times h} \quad (4.1)$$

onde D é a densidade, m a massa do compactado, d o diâmetro e h a altura média corrigida, onde os desvios padrão são calculados para os pontos máximos e mínimos.

Assim, tendo-se os pares de tensão e densidade em cada ponto, foi possível a construção das curvas de compressibilidade.

4.6 Determinação da fração volumétrica e do tamanho de grão

O material como recebido e o sinterizado, tiveram suas frações volumétricas determinadas pelo método das malhas. A partir daí, determinou-se o tamanho de grão de ferrita e austenita, bem como a diferença de tamanho em porcentagem entre elas. Após isso, comparou-se o efeito da moagem em relação ao material como recebido e indicou-se em qual das fases a moagem teve maior influência no refino.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo do material como recebido

Inicialmente, fez-se o estudo de dureza por micropenetração do material como recebido e a variação da microestrutura devido aos tratamentos térmicos. Posteriormente, fez-se o estudo mais detalhado de algumas amostras, por ensaio de dureza instrumentada. A Figura 5.1 mostra um apanhado geral da seqüência das etapas do trabalho.

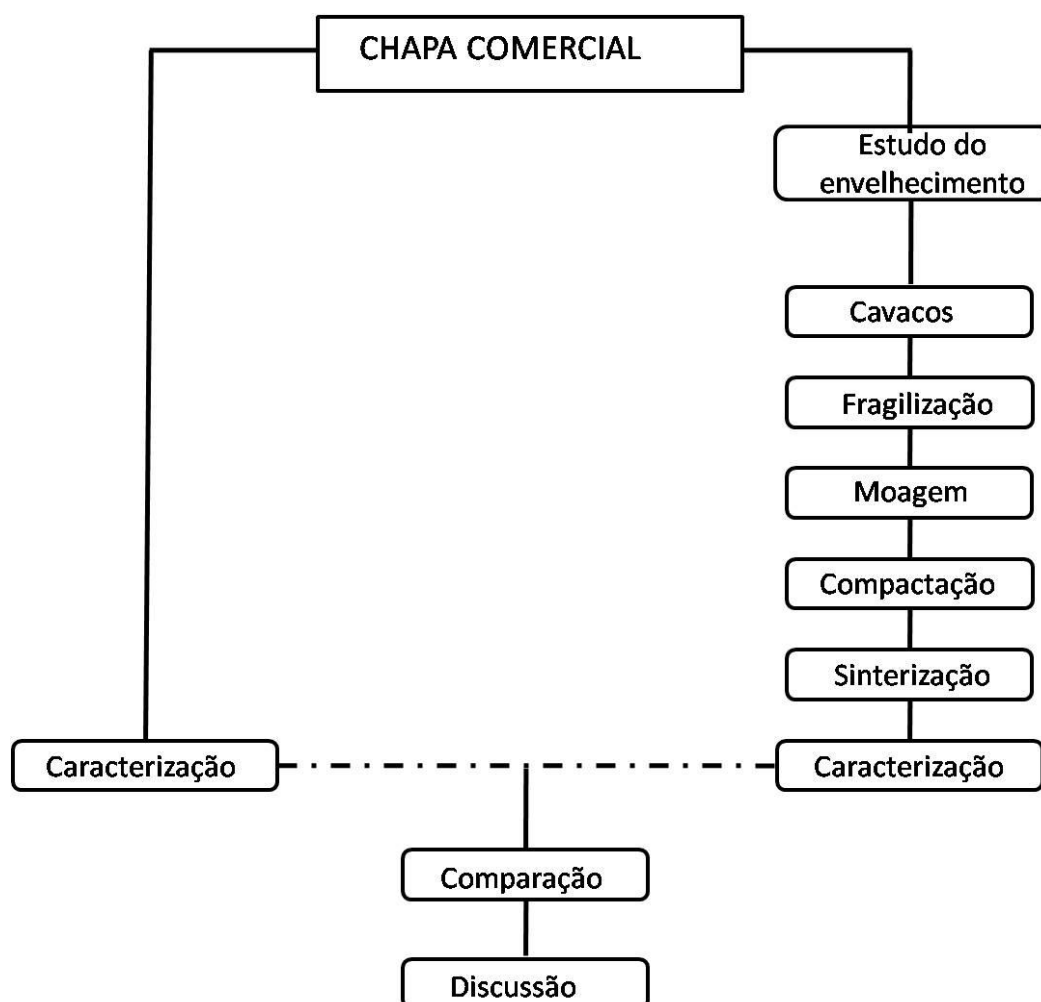


Figura 5.1 – Ilustração esquemática da seqüência das etapas do trabalho.

5.1.1 Ensaio de dureza por micropenetração:

A Figura 5.2, mostra o comportamento de dureza por microidentação em escala Vickers, de diversas amostras, tratadas isotermicamente por 12 horas em diferentes temperaturas e também, uma amostra sem tratamento térmico. Tal estudo foi realizado com o intuito de verificar o endurecimento por precipitação das fases α' e σ ; bem como a temperatura onde ocorreram tais fenômenos de precipitação [6]. Nota-se duas regiões importantes quanto ao endurecimento:

– A dureza do material como recebido foi de aproximadamente 280 HV. Uma das regiões de endurecimento inicia-se em 450°C indo até 600°C, apresentando uma região de pico de valores de dureza em torno de 330 HV, com pequenas variações experimentais entre 475°C a 500°C. Essa é a faixa de precipitação da conhecida fase α' (fragilização a 475°C). Houve queda da dureza para valores similares ao inicial entre as temperaturas de 600°C e 700°C, que pode estar associado à não precipitação de fases, ou ainda, a uma precipitação nesse intervalo com cinética muito lenta, não sendo possível à observação nas condições do ensaio realizado. A literatura sugere que ocorra precipitação de fase σ desde 600°C até 1000°C [1,7,37,38]. Todavia, para comprovação, outras investigações com tempos maiores devem ser realizadas. Uma segunda região inicia-se por volta de 720°C e que segue até 900°C, mostrando uma faixa de dureza semelhante (430 HV), com pequenos desvios experimentais. Essa é a região de precipitação da também conhecida fase σ [1,7,37,38]. A carga utilizada no ensaio foi de 2Kg (HV2).

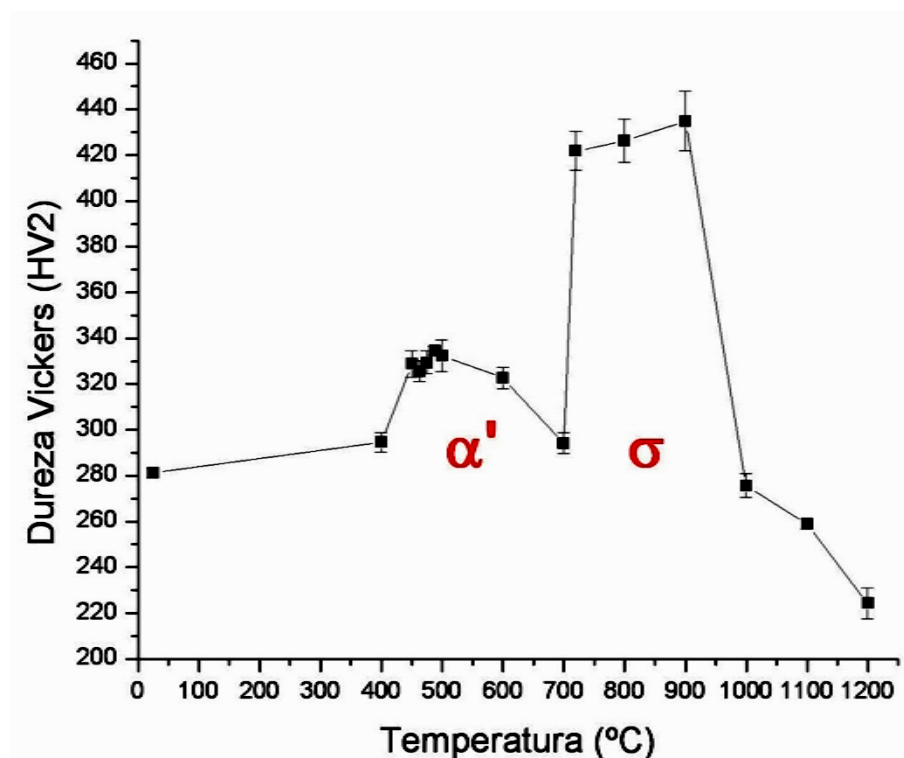


Figura 5.2 – Curva de dureza por micropenetração x temperatura de envelhecimento por 12 horas.

O comportamento mostrou-se semelhante ao apresentado no trabalho de POHL e PADILHA [6].

Depois de verificadas as faixas de precipitação, avaliaram-se as duas regiões com mais detalhes variando-se o tempo em 1, 2, 4, 8, 16 e 32 horas. Com esse levantamento torna-se possível prever o tempo necessário para alcançar elevadas durezas, parâmetro prático quanto à forma de avaliar a velocidade de precipitação de fases.

A Figura 5.2 mostra uma curva de dureza por micropenetração, em escala Vickers, do aço tratado isotermicamente a 475°C, em diferentes tempos, comparados no mesmo gráfico com a amostra sem tratamento. Nesse gráfico, observa-se também que o aumento de dureza é gradual e lento, quando comparado com o fenômeno que ocorre na região de 800°C. Ela varia de um valor aproximado de 305 HV da primeira hora de tratamento, passando por valores intermediários até atingir próximo a 385 HV na centésima hora. Já para o envelhecimento a 800°C, nota-se que já a partir da primeira hora a dureza é

elevada para níveis significativos, e a partir da segunda hora em diante, ela estabiliza, com variações experimentais em torno de 430 HV, como mostra a Figura 5.4.

Nota-se por meio da Figura 5.2 e Figura 5.3, que na fragilização a 475°C, a maior dureza foi encontrada em 100 horas de envelhecimento, de maneira gradual e lenta, como sugerido no trabalho de DANOIX [28], pois a fase α' tem pouca tendência ao engrossamento. Já no caso do envelhecimento a 800°C a partir de 2 h, os valores de dureza por microidentação Vickers foram relativamente estáveis, comportamento que sugere que a formação da fase sigma é rápida e inicia-se nos primeiros minutos de tratamento, como proposto pela literatura [1,23,37,41].

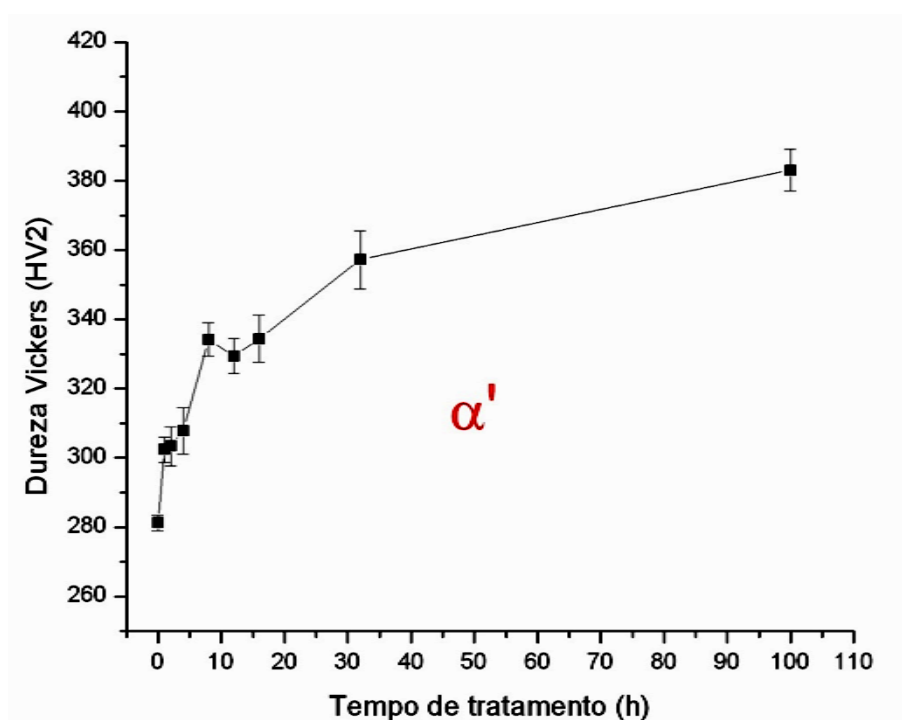


Figura 5.3 – Curva de dureza por micropenetração x tempo de tratamento isotérmico a 475°C.

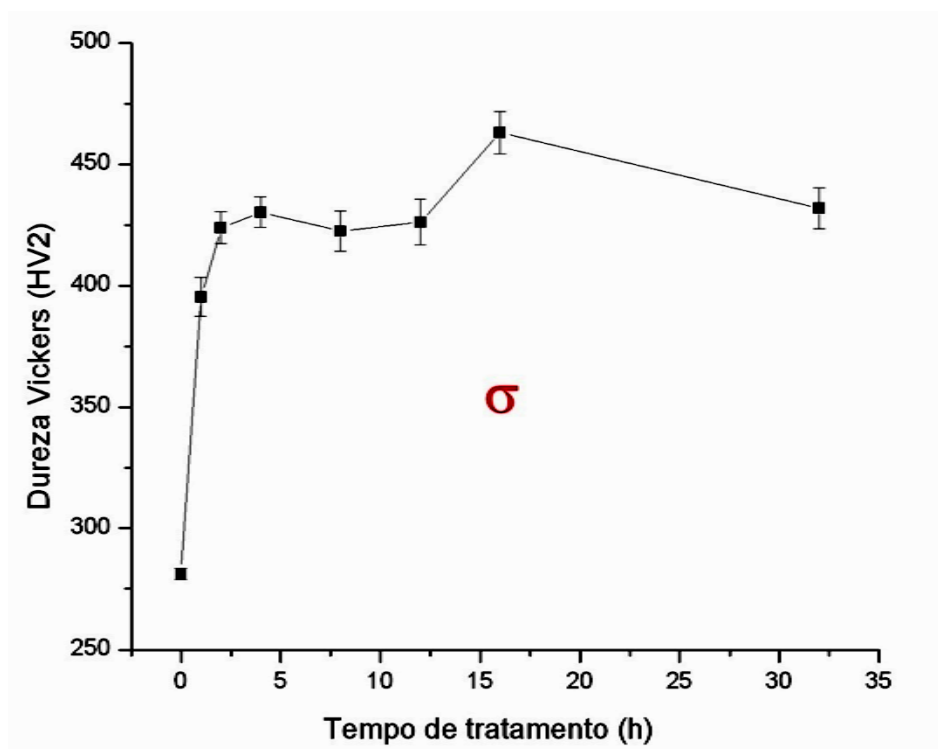


Figura 5.4 - Curva de dureza por micropenetração x tempo de tratamento isotérmico a 800°C.

Esse comportamento da cinética de precipitação envolvendo os dois casos pode estar associado ao coeficiente de difusão dos átomos, que é algumas ordens de grandeza menor na temperatura de 475°C comparado com o coeficiente na temperatura de 800°C (vide Tabela 2.2) [34].

A Figura 5.5 ilustra a micrografia óptica do aço inoxidável superdúplex sem tratamento térmico. A Figura 5.5 representa a micrografia eletrônica de varredura para a mesma amostra. Nelas observam-se grãos alongados, com camadas alternadas entre ferrita e austenita, resultado da energia de interface entre α/γ ser menor que α/α ou γ/γ , favorecendo a formação de lamelas alternadas dos grãos, como proposto pela literatura [1,6,15,17,24].

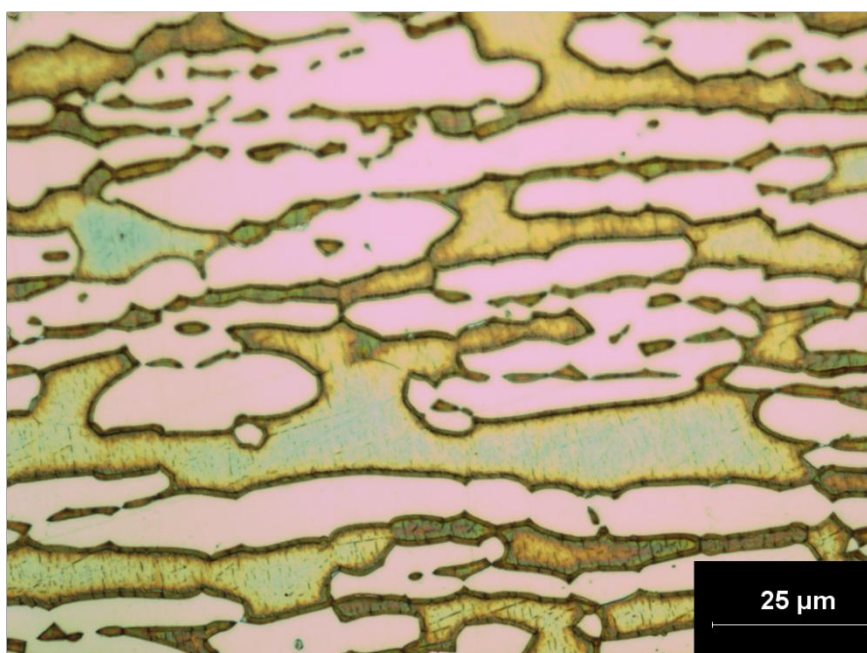


Figura 5.5 – Imagem de microscopia óptica do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 sem tratamento térmico na direção longitudinal. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH, região clara austenita, escura ferrita.

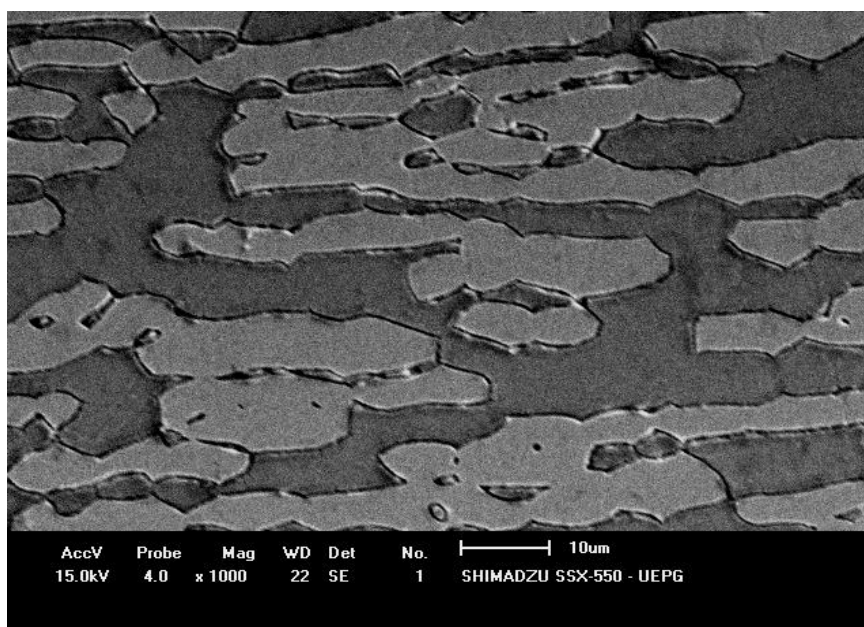


Figura 5.6 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura na direção longitudinal, por elétrons secundários do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 sem tratamento térmico. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

A Figura 5.7 e Figura 5.8 mostram uma evolução da microestrutura do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, a partir de uma amostra sem tratamento térmico, envelhecida por 12 horas a 475°C, envelhecida por 12 horas a 800°C e envelhecida por 12 horas a 900°C, observada em microscópio óptico. De acordo com a literatura, em 475°C ocorre a precipitação de fase α' devido a instabilidade da ferrita nessas condições [1,6,14,16,18,19,28–31]. Essa fase precipitada, seja por decomposição binodal ou espinodal, é muito pequena e de difícil coalescimento. Dessa forma, fica também muito difícil sua observação, até mesmo por MEV ou MET [31]. Assim, comparando-se, ainda na Figura 5.7, (a) amostra sem tratamento térmico e (b) envelhecida a 475°C por 12 h, não é observada diferença significativa na microestrutura.

Na figura Figura 5.8 (a), na austenita, não são observadas alterações significativas. Nota-se o desenvolvimento da fase σ a 800°C, a partir das interfaces da austenita e ferrita, que cresceu preferencialmente para o interior da ferrita [1,23,37,41]. Também há uma tendência de transformação da ferrita em austenita secundária, na forma de pequenos veios e este fenômeno é observado nas interfaces σ/σ . Uma provável explicação para que esse fenômeno ocorra, é que nessa temperatura, termodinamicamente a ferrita está instável, e cineticamente a difusividade dos solutos está favorecida. Assim, elementos estabilizadores de ferrita, caso do cromo e do molibdênio, se rearranjam formando um sistema junto ao ferro, conhecido como fase σ . Então, as interfaces dos precipitados ficam empobrecidas desses elementos (ferritizantes), e nessas condições de temperatura, se rearranjam para estrutura C.F.C, a da austenita. Esta é uma breve explicação da decomposição eutetóide da ferrita em fase $\sigma + \gamma_2$, proposta pela literatura [7,16,43]. Na observação por microscopia, nessas condições (12 horas de tratamento a 800°C) a ferrita aparentemente foi consumida na sua totalidade pela reação eutetóide sugerida acima. Contudo, para comprovação, seria necessária uma análise por difração de raios x. Na Figura 5.8(b), com a amostra envelhecida por 12 horas a 900°C, observa-se a mesma ocorrência de transformação de fase ferrítica em fase σ e austenita secundária.

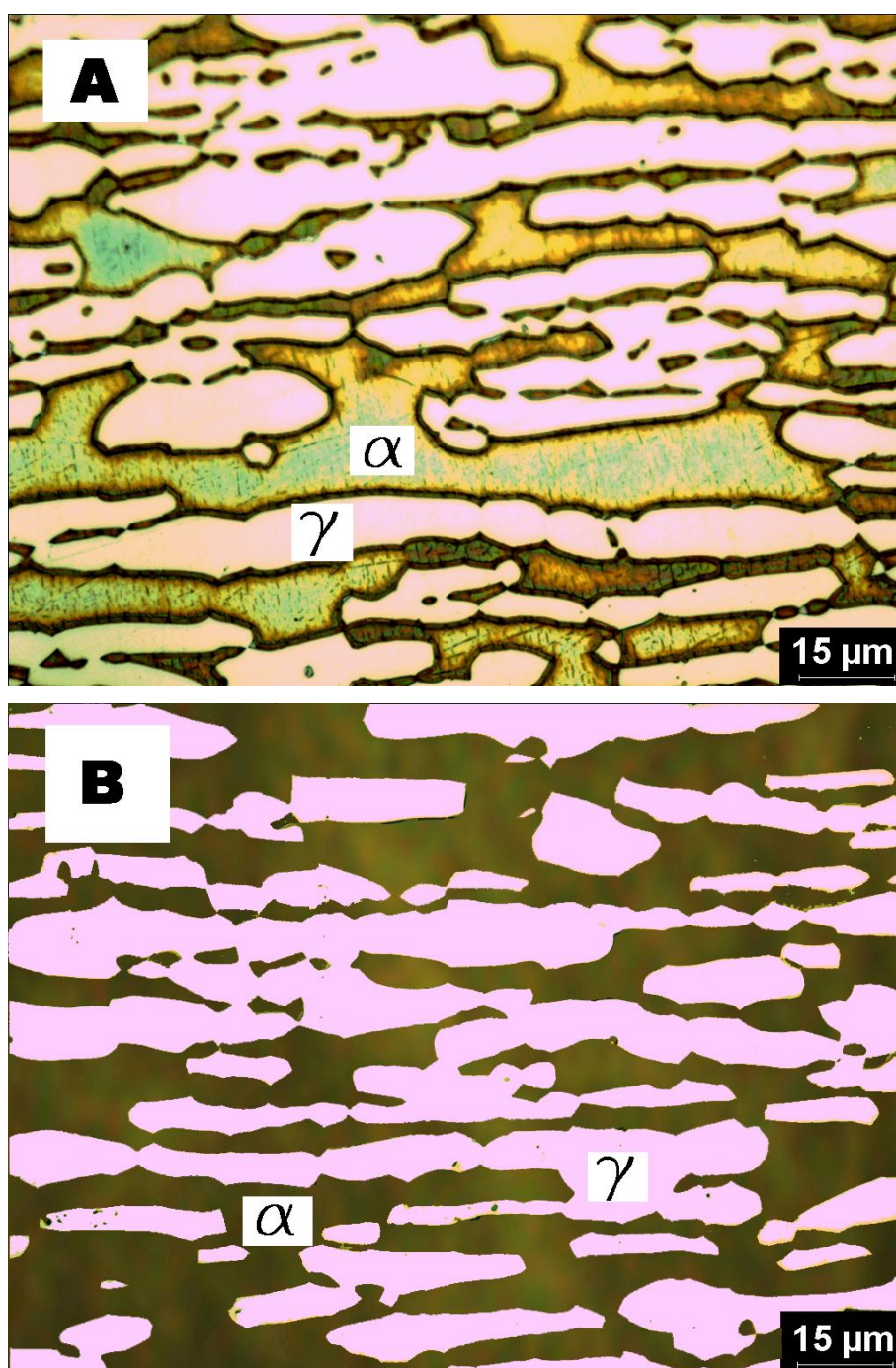


Figura 5.7 – Imagem de microscopia óptica da evolução da microestrutura do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 na direção longitudinal: amostra sem tratamento térmico (a), envelhecida por 12 horas a 475°C (b) – Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

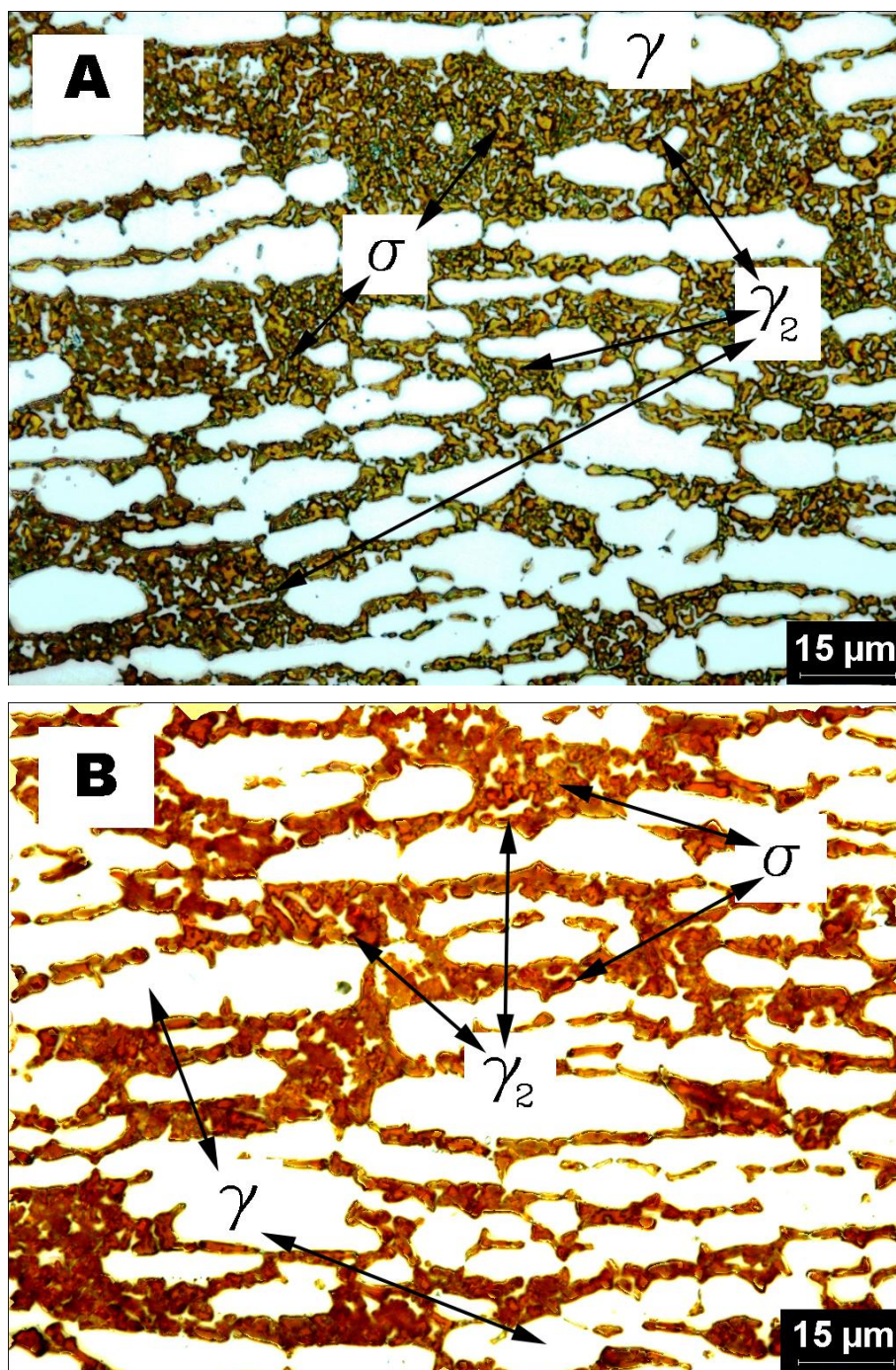


Figura 5.8 - Microscopia óptica da evolução da microestrutura do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 na direção longitudinal: amostra envelhecida por 12 horas a 800°C (a) e envelhecida por 12 horas a 900°C (b) – Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

A Figura 5.9 é mais uma ilustração da decomposição eutetóide da ferrita em fase $\sigma + \gamma_2$ devido ao envelhecimento a 800°C do aço inoxidável

UNS S32520. Nota-se também, mais uma vez, que nessas condições a austenita não sofre mudanças significativas.

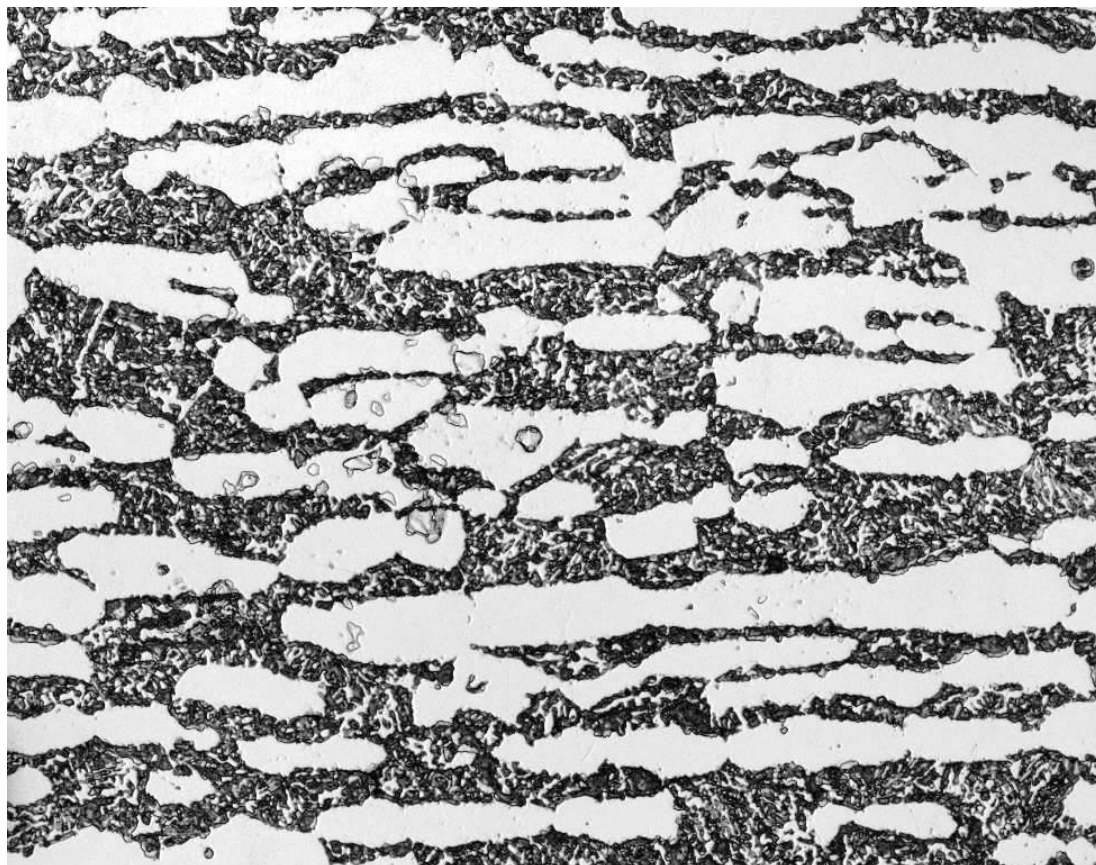


Figura 5.9 – Imagem de microscopia a laser (contraste laser confocal) na direção longitudinal, ilustrando a precipitação de fase $\sigma + \gamma_2$ num aço inoxidável UNS S32520 envelhecido a 800°C por 4 horas. Veios de γ_2 entre fase σ precipitada (escura) e grãos de austenita não modificados pelo envelhecimento. Foto com aumento aproximado de 850 vezes.

Na Figura 5.10 a imagem de uma amostra tratada por 32 horas a 475°C, apresenta lamelas de austenita e ferrita. Mesmo com esse tempo de tratamento, não se observou mudança significativa de microestrutura com relação à amostra sem tratamento térmico vista anteriormente.

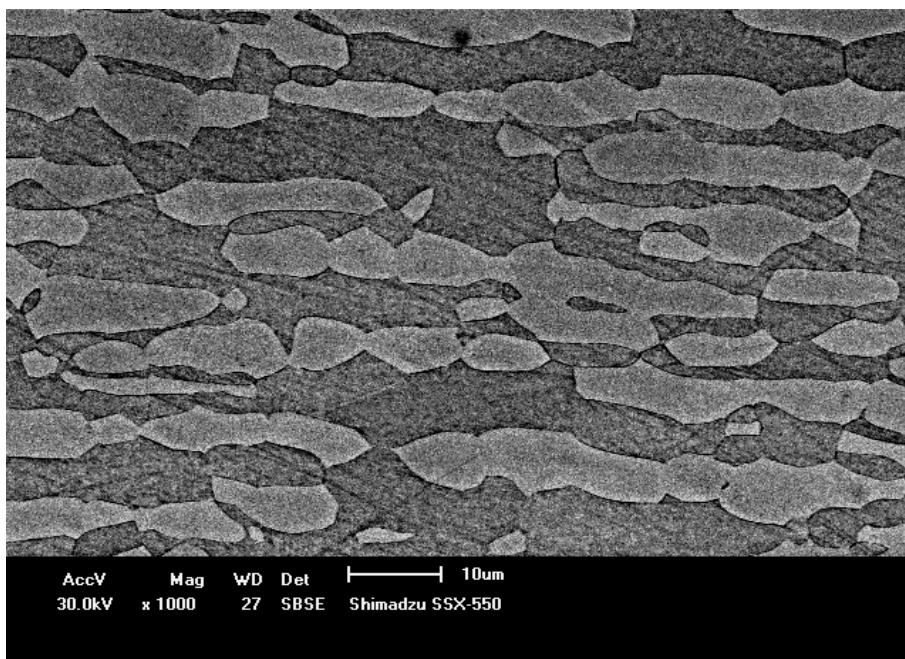


Figura 5.10 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura na direção longitudinal, por elétrons secundários do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 envelhecido a 475°C por 32 horas. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

Na Figura 5.11 e Figura 5.12 são mostradas imagens de MEV de amostras tratadas a 800°C por 1 hora e 4 horas, respectivamente. Nota-se a presença de grande quantidade de fase σ desde a primeira hora para os tratamentos a 800°C [1,23,37,41]. Observa-se ainda, que a fase σ tem formato irregular, e os grãos são separados por pequenos veios, sugerindo a austenita resultante da transformação eutetóide da ferrita [7,16,43].

Também, pode-se visualizar em todos os casos que as amostras têm a mesma aparência (grãos irregulares separados por pequenos veios), e ainda, as ilustrações sugerem que a fase σ é arrancada durante a preparação.

Para uma boa fragilização dos cavacos antes de serem processados por MAE, os tempos escolhidos para o envelhecimento dos cavacos a 475°C e 800°C, foram 100 horas e 6 horas, respectivamente, de acordo com os estudos prévios das curvas de dureza do material.

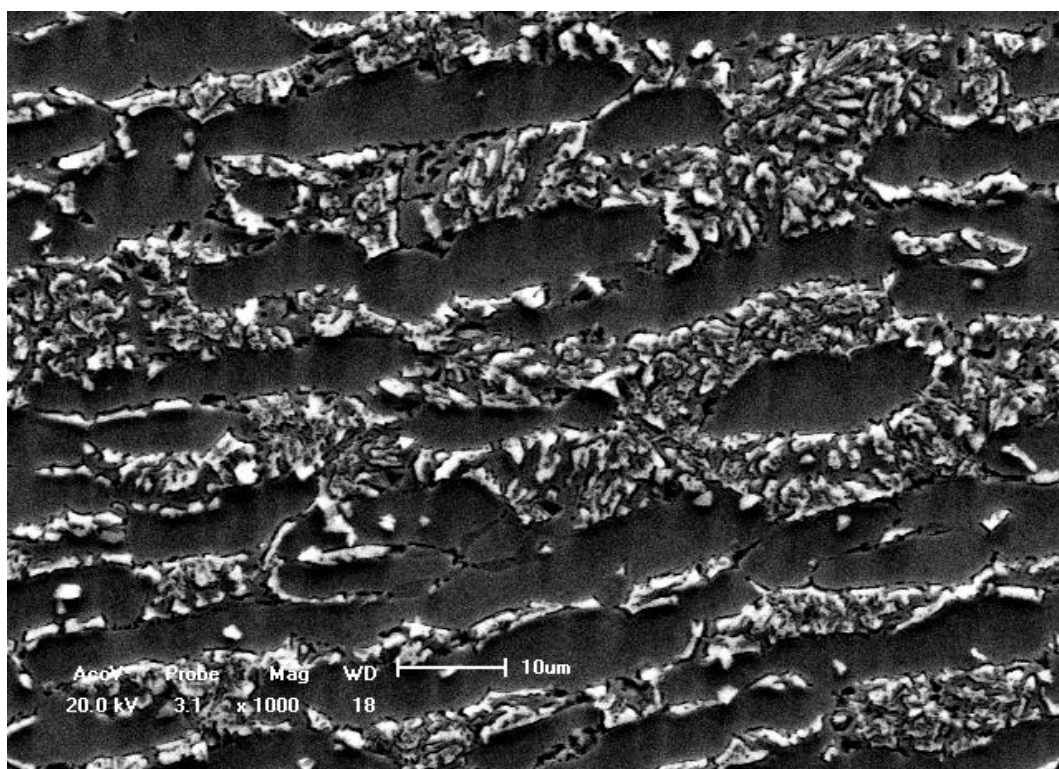


Figura 5.11 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura na direção longitudinal, por elétrons secundários do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 envelhecido a 800°C por 1 hora. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

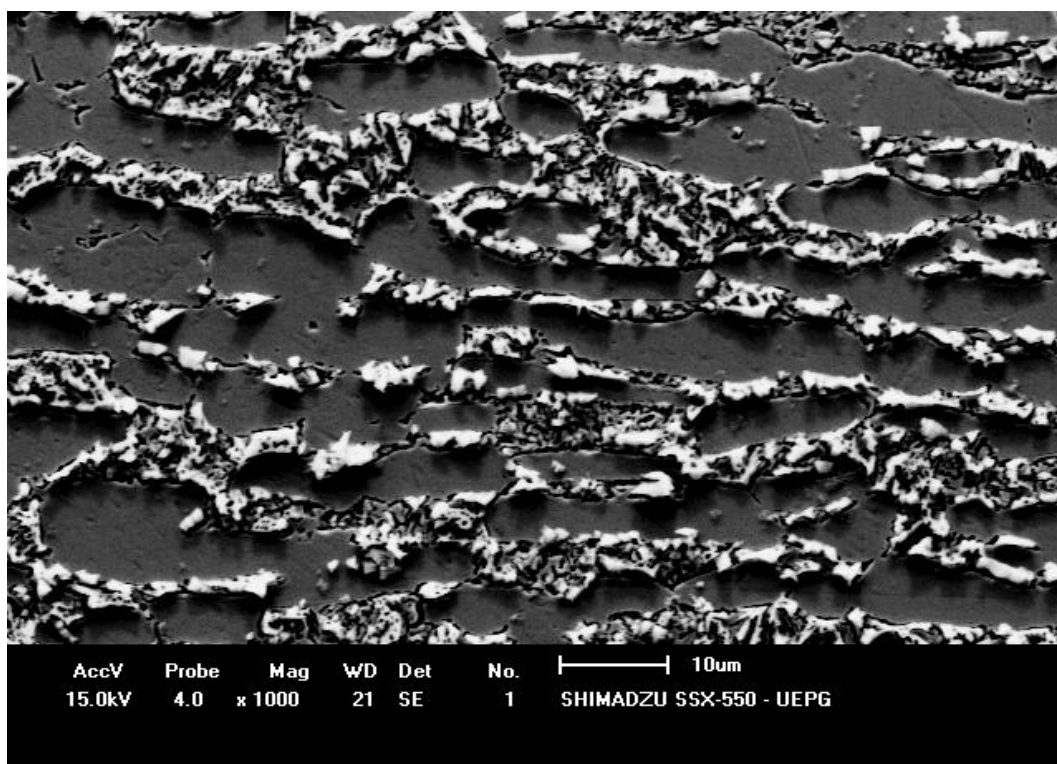


Figura 5.12 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura na direção longitudinal por elétrons secundários. Aço inoxidável superdúplex UNS S32520 envelhecido a 800°C por 4 horas. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

5.1.2 Ensaio de dureza instrumentada:

Este ensaio, controlado por computador, permite a penetração das amostras com cargas nanométricas, possibilitando que a impressão esteja dentro de uma determinada fase, determinando assim a contribuição da mesma para o valor global de dureza do material. Além disso, devido às baixas cargas utilizadas, este ensaio permite medições das propriedades superficiais das amostras [69]. Como a superfície dos metais está sujeita à formação de camadas de óxidos, os valores médios de dureza resultantes desse ensaio podem ser maiores que as de dureza por micropenetração, onde a profundidade do penetrador é maior e os valores obtidos expressam a dureza do material como um todo, e não somente a superfície.

O programa da máquina determina os valores de dureza expressos em

GPa. Para que os resultados fossem comparados com os valores globais extraídos do ensaio por micropenetração, os valores do ensaio via Nano Indenter foram convertidos para a escala Vickers, dividindo o valor de GPa por um fator de 0,009807 [70,71].

A Figura 5.13 e Figura 5.14 mostram curva de dureza e as fotos das penetrações feitas obtidas pelo ensaio de dureza instrumentada, respectivamente, na amostra sem tratamento térmico, em forma de matriz com vinte penetrações, cada uma podendo ser considerada isoladamente como um ensaio. Cada penetração é igualmente separada uma da outra tanto na vertical quanto na horizontal por 40 μm . Esta técnica permitiu a impressão do penetrador em fases diferentes e também nas interfaces.

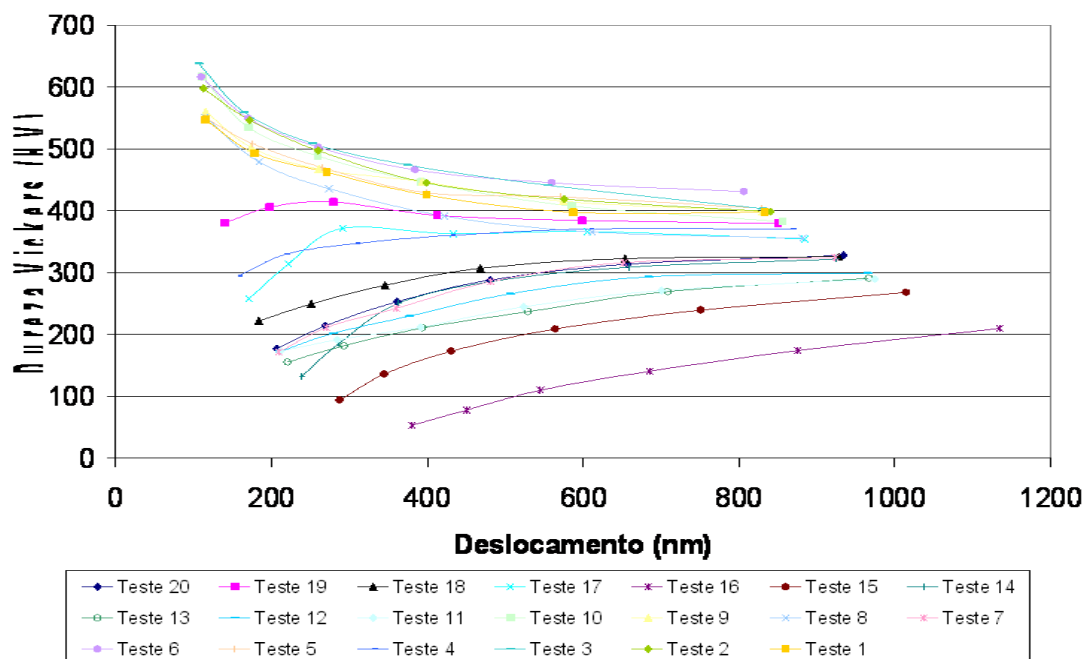


Figura 5.13 – Dureza x deslocamento do penetrador em nm para amostra sem tratamento térmico.

Observando as penetrações realizadas nesse ensaio, na Figura 5.14, vê-se que os pontos 1, 2, 3, 6 e 10 estão dentro dos grãos da austenita. Já os pontos 4, 7, 9, 11, 12, 13, 16, 18 e 20 estão dentro da ferrita e ainda, os pontos 5, 8, 14, 16, 17 e 19 estão sobre as interfaces.

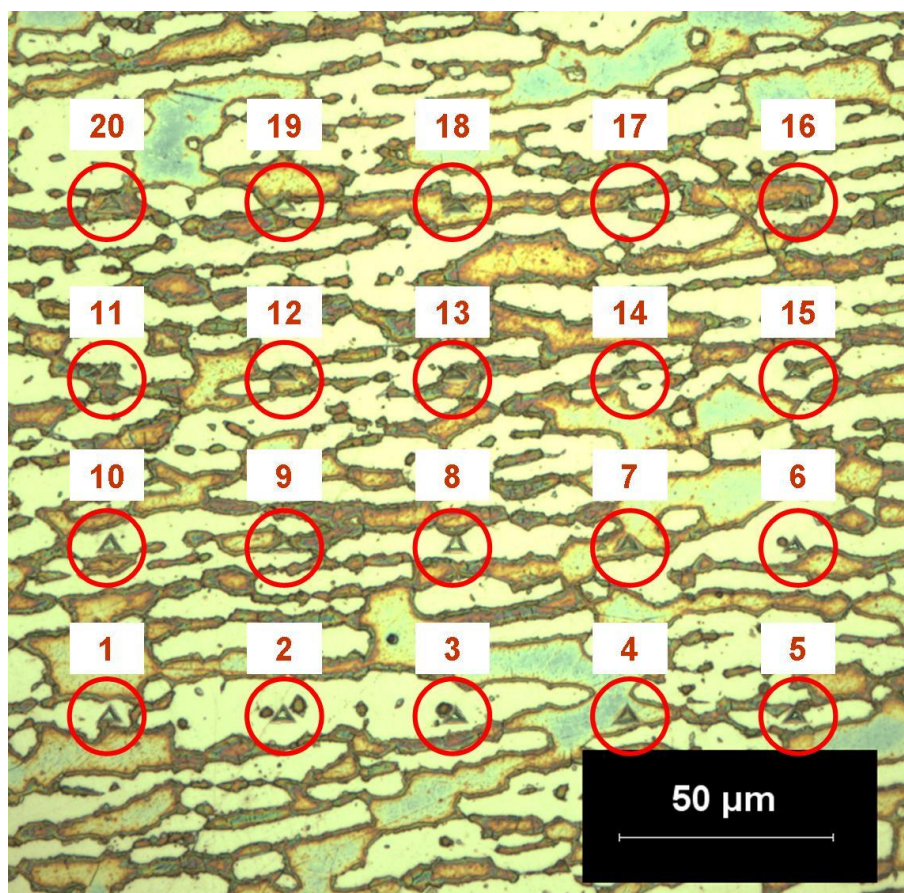


Figura 5.14 – Imagem de microscopia óptica das impressões do penetrador do ensaio de dureza instrumentada da amostra sem tratamento térmico – Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

Analisando somente os dados da austenita, obtém-se o valor médio de $485 \text{ HV} \pm 20$. A ferrita teve dureza média de $271 \text{ HV} \pm 93$ e ainda, as interfaces com dureza de $428 \text{ HV} \pm 54$. Os desvios podem ter ocorrido em função das penetrações estarem muito próximas aos contornos de grão.

A Tabela 5.1 mostra os valores médios de dureza (convertidos de GPa para HV) para os ensaios de dureza instrumentada na amostra sem tratamento térmico.

Nota-se que a austenita está com dureza muito maior que a ferrita. Uma possibilidade para esta ocorrência é que o encruamento causado pela laminação com um posterior tratamento térmico de solubilização tenha favorecido a ocorrência do amolecimento por recuperação na ferrita e não

tenha sido suficiente para promover esse efeito na austenita [46]. Como resultado a austenita do material como recebido pode ter dureza superior à ferrita devido ao encruamento resultante do processamento.

Tabela 5.1 – Valores médios de dureza (convertidos de GPa para HV) em ordem crescente para os ensaios de dureza instrumentada na amostra sem tratamento térmico.

Fase	Ponto	Dureza (HV)	Média numérica (HV)	Desvio padrão
austenita	Ponto 1	454	484,78	20,41
austenita	Ponto 2	484		
austenita	Ponto 3	504		
austenita	Ponto 6	502		
austenita	Ponto 10	479		
ferrita	Ponto 4	346	271,47	92,79
ferrita	Ponto 7	259		
ferrita	Ponto 9	465		
ferrita	Ponto 11	230		
ferrita	Ponto 12	244		
ferrita	Ponto 13	224		
ferrita	Ponto 16	128		
ferrita	Ponto 18	285		
ferrita	Ponto 20	263		
interface	Ponto 5	464	428,36	54,19
interface	Ponto 8	430		
interface	Ponto 14	465		
interface	Ponto 15	479		
interface	Ponto 17	338		
interface	Ponto 19	393		

Agora, se todos os dados forem analisados de forma global, a dureza média obtida é de $372 \text{ HV} \pm 117$. Considerando esses valores, nota-se que são maiores que valores médios de dureza por micropenetração ($281\text{HV} \pm 2,3$).

Vale lembrar que a superfície está exposta ao ambiente e pode sofrer influência da formação de filme óxido. Outro fator que é importante de ser lembrado é que a amostra foi atacada metalograficamente para o ensaio de

dureza instrumentada, com o objetivo de facilitar a diferenciação entre as fases durante a observação por microscopia. Uma possível explicação para a diferença dos valores dos ensaios de dureza por micropenetração e da dureza pelo equipamento Nano Indenter, é que, neste último, a carga usada para a impressão do penetrador é muito baixa, sendo a profundidade de penetração é de cerca de 1000 nm. A dureza medida pode ter sido influenciada somente pela superfície do material, a qual, pela formação do óxido ou pelo ataque metalográfico pode diferir da média do material.

Analogamente, a amostra tratada a 475°C por 4 horas foi submetida a esse mesmo ensaio. A Figura 5.15 e Figura 5.16 ilustram o gráfico de dureza instrumentada, bem como, as imagens das impressões do penetrador resultantes do ensaio.

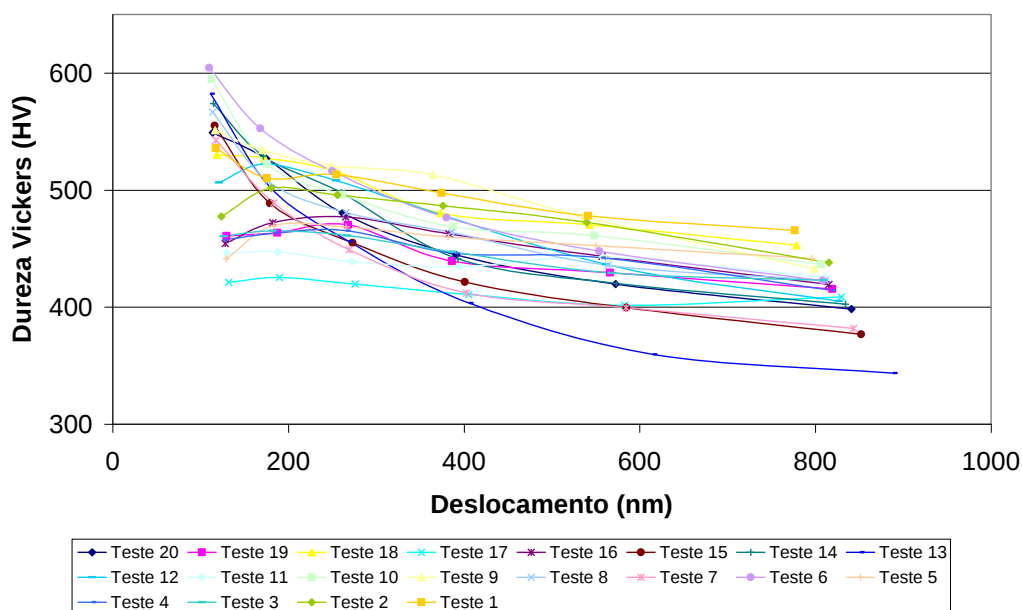


Figura 5.15 – Dureza x deslocamento do penetrador em nm para amostra tratada por 4 horas a 475°C.

Observando as impressões resultantes desse ensaio, na Figura 5.16, vê-se que apenas o ponto 13 está dentro de um grão de austenita. Já os pontos 1, 2, 3, 4, 5, 9, 16 e 18 estão dentro da ferrita e ainda, os pontos 6, 7, 8, 10, 11, 12, 14, 15, 17, 19 e 20 estão sobre as interfaces.

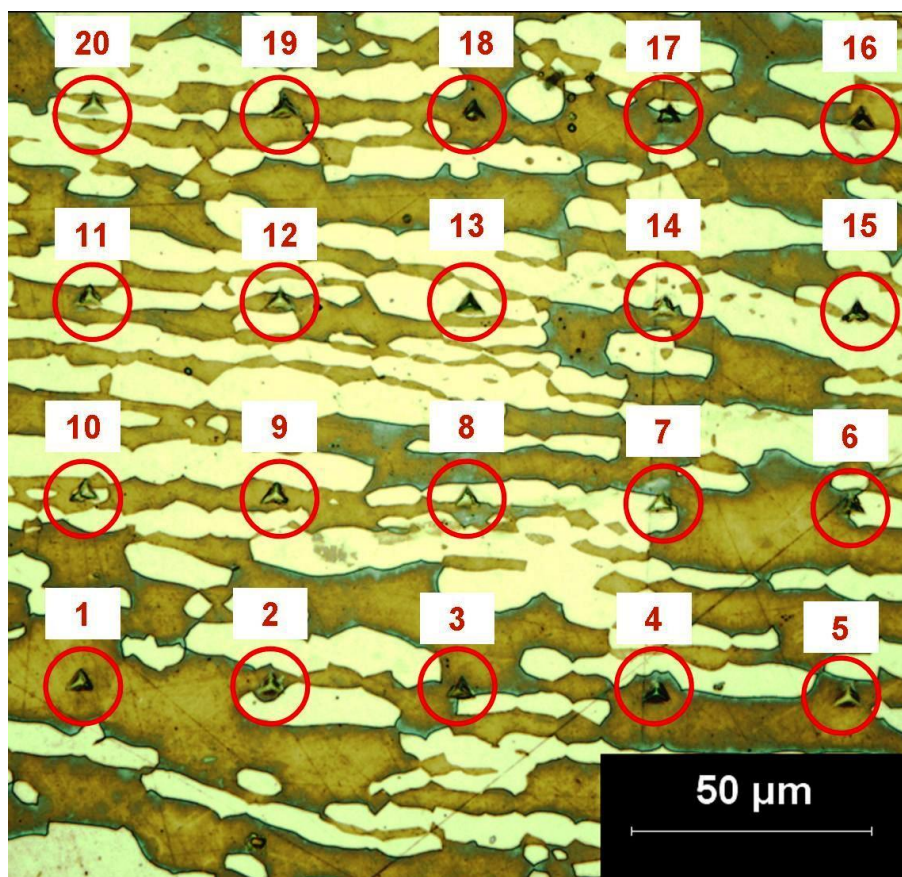


Figura 5.16 – Imagem de microscopia óptica das impressões do penetrador do ensaio de dureza instrumentada da amostra tratada por 4 horas a 475°C – Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

A dureza da austenita, apesar de medida em apenas 1 ponto, teve valor de 441 HV, o que está próximo do valor da amostra sem tratamento térmico. O valor médio de dureza da ferrita variou bastante, subindo de 271HV para 473 HV $\pm$ 24.

A Tabela 5.2 mostra os valores médios de dureza (convertidos de GPa para HV) de dureza instrumentada na referida amostra. Pelos resultados obtidos que a alteração da dureza da ferrita para valores maiores pode estar associada à formação de fase α' pela decomposição desta fase à 475°C, como sugere a literatura [1,6,14,16,18,19,28 – 31].

O valor global médio de dureza para esta amostra foi de 466 HV $\pm$ 26. Esse resultado difere dos valores de dureza obtidos por microidentação para

esse mesmo aço, que foi de $308 \text{ HV} \pm 6,7$. Novamente, esta discrepância pode estar associada à influência do efeito de formação de camada superficial de óxidos ou do ataque metalográfico anterior ao ensaio, pois a profundidade de penetração foi na casa de 900 nm.

Tabela 5.2 - Valores médios de dureza (convertidos de GPa para HV) em ordem crescente para os ensaios de dureza instrumentada na amostra tratada por 4 horas a 475°C .

Fase	Ponto	Dureza (HV)	Média numérica (HV)	Desvio Padrão
austenita	Ponto 13	441	441	x
ferrita	Ponto 1	500	473,19	24,52
ferrita	Ponto 2	479		
ferrita	Ponto 3	448		
ferrita	Ponto 4	448		
ferrita	Ponto 5	456		
ferrita	Ponto 9	505		
ferrita	Ponto 16	455		
ferrita	Ponto 18	496		
interface	Ponto 6	503	463,38	26,70
interface	Ponto 7	446		
interface	Ponto 8	480		
interface	Ponto 10	496		
interface	Ponto 11	439		
interface	Ponto 12	476		
interface	Ponto 14	477		
interface	Ponto 15	449		
interface	Ponto 17	414		
interface	Ponto 19	446		
interface	Ponto 20	470		

Com o mesmo raciocínio, processou-se o ensaio na amostra tratada a 800°C por 1 hora. A Figura 5.17 e a Figura 5.18 mostram curva de dureza e as fotos das identações, respectivamente, obtidas pelo ensaio de dureza instrumentada para tal amostra. Para facilitar a visualização das identações nessa amostra que continha a fase σ , a imagem foi processada em campo

escuro.

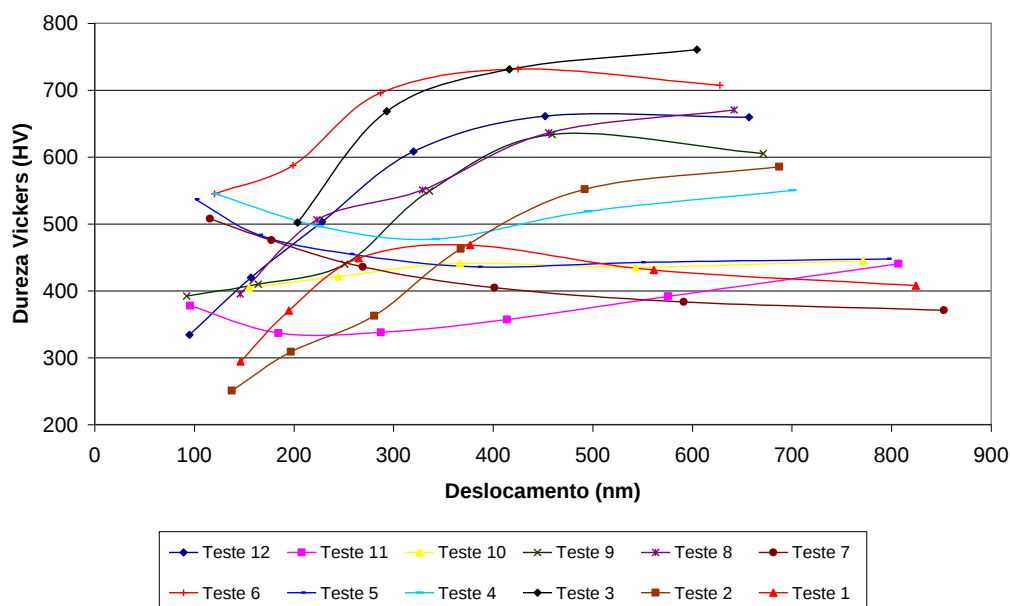


Figura 5.17 – Dureza x deslocamento do penetrador em nm para amostra tratada por 1 hora a 800°C.

No gráfico de dureza obtido no ensaio, visto na Figura 5.17, observa-se que vários dos valores de dureza têm uma variação significativa conforme a variação da carga (conseqüentemente a profundidade de impressão, vista no eixo horizontal que significa deslocamento do penetrador).

Nota-se pela Figura 5.18, que os pontos 1 e 7 estão dentro de um grão de austenita, enquanto os pontos 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10 e 12 estão sobre um precipitado de fase σ e ainda os pontos 5 e 11 estão na interface entre as duas fases.

O valor médio da dureza da austenita foi de 417 HV com desvio padrão de 18,60. A dureza da fase σ foi de 534 HV e o desvio padrão de 90 enquanto a dureza das interfaces foi de 420 HV e o desvio padrão de 66.

O valor médio de dureza encontrado nesse ensaio foi de 496 HV, com 94,1 pontos de desvio padrão, bem maior que o valor médio encontrado na dureza por microidentação, que foi de 395,4 HV. Mais uma vez aqui, o filme de óxido ou o ataque metalográfico anterior, pode ter sido responsável por esse efeito.

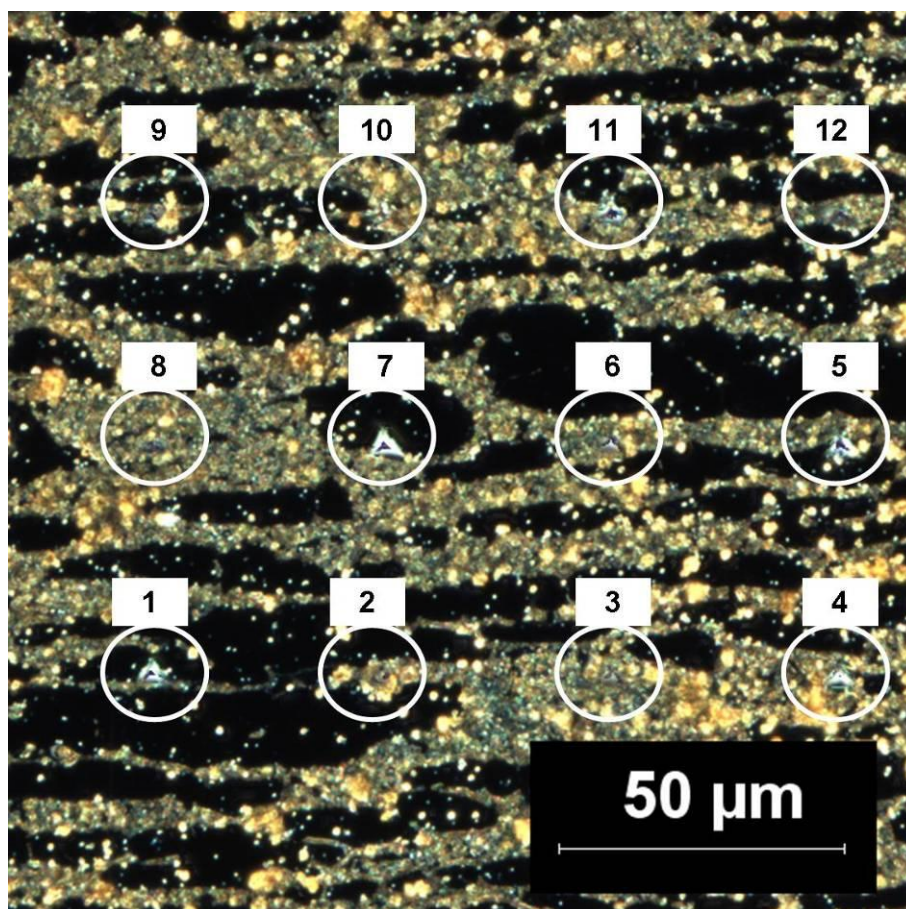


Figura 5.18 – Imagem de microscopia óptica das impressões do penetrador do ensaio de dureza instrumentada da amostra tratada por 1 hora a 800°C, campo escuro. – Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

A Tabela 5.3, mostra os valores médios obtidos para esse ensaio instrumentado de dureza (convertidos de GPa para HV, para fins comparativos com os valores de dureza por micropenetração), para a amostra tratada termicamente a 800°C por 1 hora.

Tabela 5.3 - Valores médios de dureza (convertidos de GPa para HV) em ordem crescente para os ensaios de dureza instrumentada na amostra tratada por 1 hora a 800°C.

Fase	Ponto	Dureza (HV)	Média numérica (HV)	Desvio Padrão
austenita	Ponto 1	403	416,56	18,60
austenita	Ponto 7	430		
interface	Ponto 5	467	420,26	66,06
interface	Ponto 11	374		
sigma	Ponto 2	420	534,23	90,11
sigma	Ponto 3	665		
sigma	Ponto 4	517		
sigma	Ponto 6	653		
sigma	Ponto 8	552		
sigma	Ponto 9	505		
sigma	Ponto 10	429		
sigma	Ponto 12	531		

Por exemplo, se for tomada a impressão de nº2, vista na Figura 5.18, registrou-se variação desde 251 HV para a carga mais baixa, até 585 HV, para a carga mais alta, ou seja, por esse resultado supõe-se que a dureza está aumentando com o aumento do valor da carga aplicada.

Uma possível explicação para a ocorrência dessa variação é que os precipitados de fase σ encontram-se soltos, dentro de “cavidades” e não aderem ao restante do material. Então, para cargas muito baixas, esses precipitados são pressionados e parte da energia do ensaio é gasta para que tais precipitados encostem-se às paredes dessas cavidades. Com o aumento da carga nas idetações posteriores a porcentagem da energia gasta para que esses precipitados encostem-se às paredes são menores e então, o valor de dureza sobe, até que na 5ª e 6ª impressões (as duas últimas do ensaio, já estão com cargas superiores, sendo a última, cerca de 32 vezes maior que a

1ª), o valor se estabiliza.

A Figura 5.19, mostra a possível existência dessas cavidades citadas, observadas para uma amostra que foi exposta à fragilização pela precipitação de fase σ , pela perda do precipitado após grande manuseio da amostra.

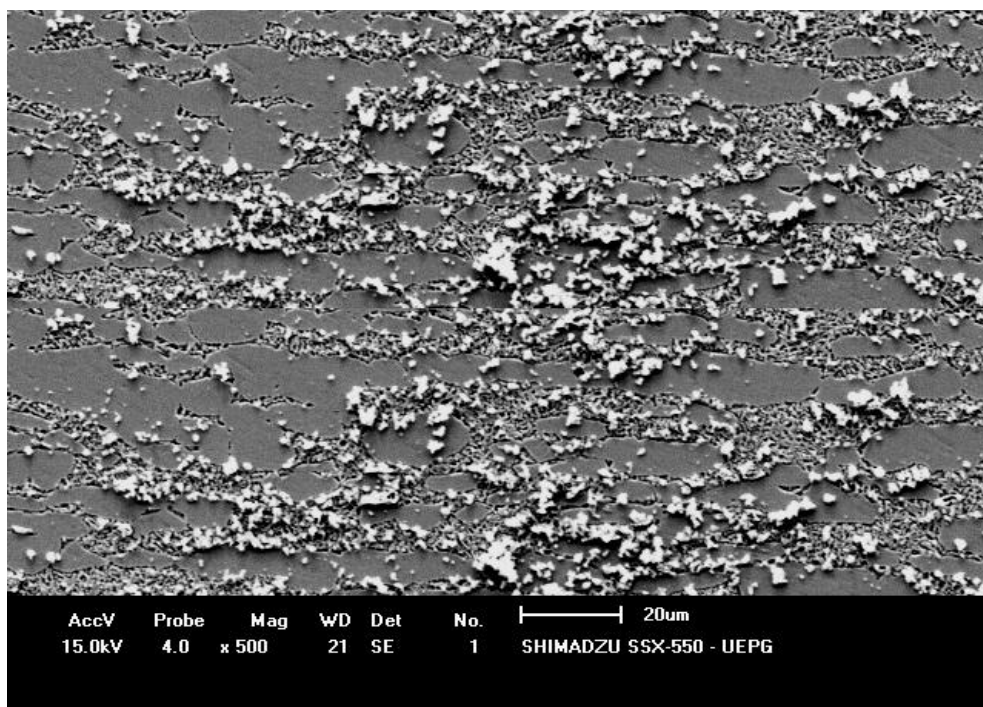


Figura 5.19 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura, de uma amostra com fase σ precipitada. Cavidades deixadas pela perda do precipitado, durante a preparação metalográfica.

5.2 Estudo do material processado por MAE

O material processado por MAE passou por estágios preliminares, desde a usinagem, fragilização dos cavacos, moagem propriamente dita, compactação e sinterização da amostra, conforme descrito a seguir.

5.2.1 Obtenção do pó

A Figura 5.19 ilustra esquematicamente as etapas para a obtenção do

pó, desde o estudo do envelhecimento até a os tipos de moinhos usados para a produção do material moído.

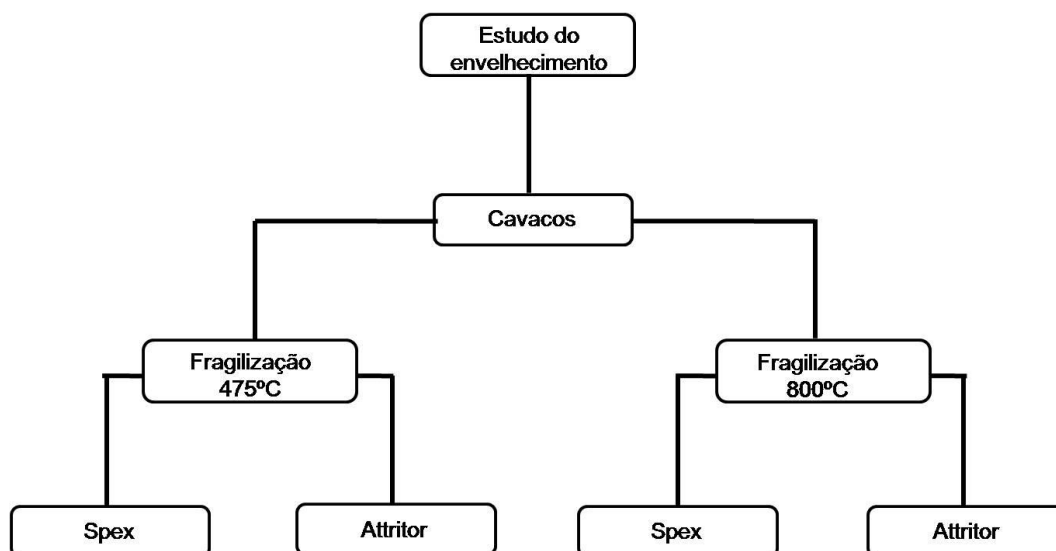


Figura 5.20 – Ilustração esquemática das etapas de obtenção do pó.

A Tabela 5.4 e Tabela 5.5 mostram, de maneira esquemática, o resultado dos produtos a partir dos cavacos após a ação dos moinhos Attritor e Spex, respectivamente.

Tabela 5.4 – Resultados dos cavacos envelhecidos e moídos no Attritor.

Cavaco		
Envelhecimento	475°C	800°C
Moagem Attritor	não	sim
Sinterização 1200°C	não	sim
Ataque metalográfico	não	sim

Tabela 5.5 – Resultados dos cavacos envelhecidos e moídos no Spex.

Cavaco		
Envelhecimento	475°C	800°C
Moagem Spex	sim	sim
Sinterização 1200°C	sim	sim
Ataque metalográfico	não	sim

Pela moagem no moinho Attritor, com poder de moagem de 50:1 por 15 horas [8], obteve-se um pó grosseiro dos cavacos previamente tratados a 800°C. A partir desse pó obteve-se um material sinterizado a 1200°C, o qual sofreu ataque metalográfico para posterior análise de micrografia. Nessas mesmas condições de processamento, para os cavacos tratados a 475°C por 100 horas, não ocorreu a obtenção do pó e o material foi retirado do equipamento ainda na forma de cavacos; ou seja, o mesmo não foi moído, conforme esquematizado na Tabela 5.4.

Por ação do moinho do tipo Spex poder de moagem 7:1 por 10 horas, foram obtidos pós dos cavacos processados em ambas as condições, tanto aqueles envelhecidos a 475°C, quanto àqueles envelhecidos a 800°C, conforme esquematizado na Tabela 5.5. Isto pode demonstrar, em termos práticos, que a energia inerente ao processamento no Attritor é menor que a do Spex [47,48,52].

O que pode ser notado ainda, na Tabela 5.5, é que o sinterizado a partir de 475°C não teve a micrografia revelada por ataque metalográfico. Isto porque, à medida que era aumentado o tempo de ataque e verificado no microscópio óptico, observava-se que a microestrutura não era atacada. Com o aumento excessivo do tempo de ataque, a amostra sofreu corrosão por “*pitting*” e não foi mais possível aproveitá-la.

Um difratograma de raios x do pó tratado por 6 horas a 800°C e processado por moinho Spex por 10 horas com poder de moagem 7:1 pode ser observado na Figura 5.21. Os picos do difratograma têm correspondência com os padrões [72], que estão identificados na legenda da figura. Nota-se que

vários picos de fase σ , correspondem com os picos do difratograma, sugerindo a presença dessa fase, porém, as intensidades dos picos são baixas, provavelmente devido ao efeito de moagem. Ocorrem ainda, picos relativamente acentuados indicando a presença de austenita.

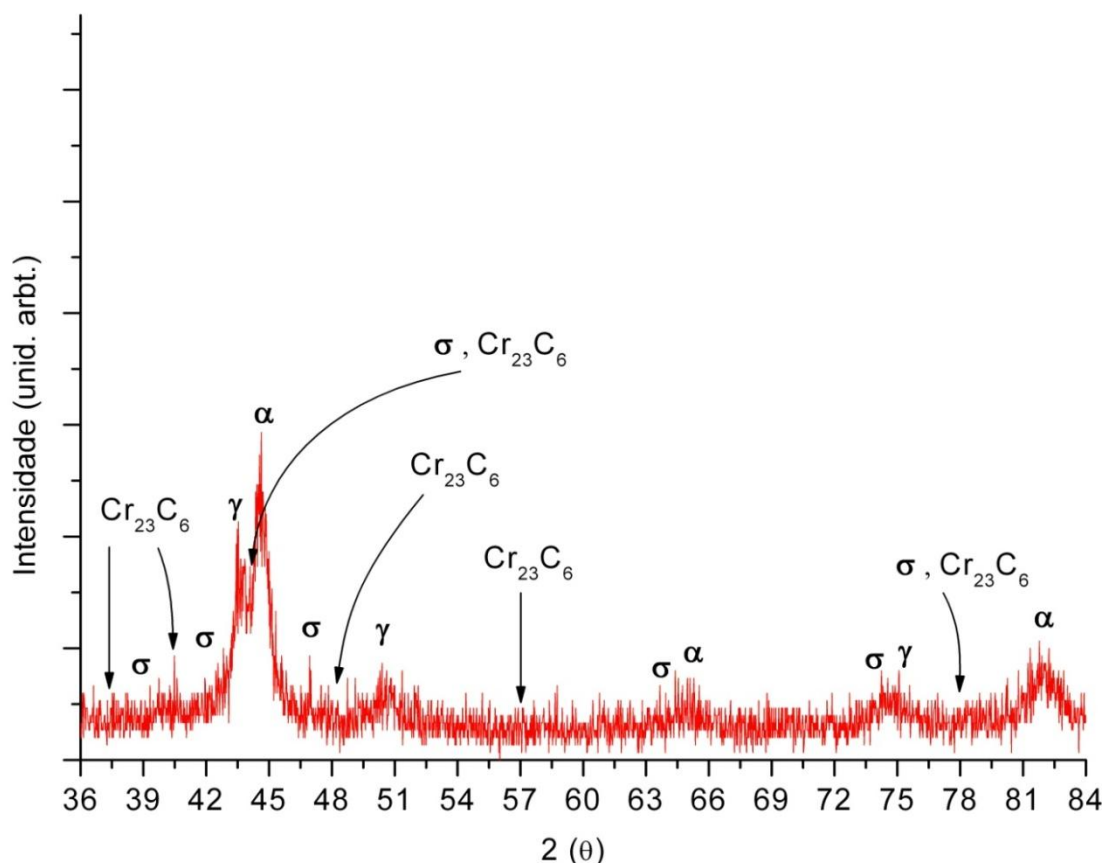


Figura 5.21 – Difratograma de raio x do pó obtido por cavacos envelhecidos a 800°C por 6 horas e processados em moinho Spex por 10 horas. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 33 – 097 (γ), JCPDS 35 – 1375 (α), JCPDS 09 – 0050 (σ) e JCPDS 35 – 0783 (Cr_{23}C_6).

Nota-se também, pela análise de raios x, que ainda ocorrem picos correspondentes a ferrita. O que possivelmente ocorreu foi a diminuição abrupta da fração volumétrica de ferrita na transformação que originou $\gamma_2 + \sigma$, nas condições onde se processou o envelhecimento, dificultando a detecção de sua presença nos estudos de microscopia no subcapítulo anterior.

Um outro precipitado, o Cr_{23}C_6 , também teve a presença detectada pela

análise de difração de raios x, assim como CHEN e YANG [73] mostraram em tratamentos térmicos em temperaturas próximas a 800°C num aço inoxidável dúplex.

A Figura 5.22 A e B ilustra a morfologia do pó obtido a partir de cavacos do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 fragilizado por 6 horas a 800°C e processado em moinho de Spex com poder de moagem 7:1 por 10 horas.

Na Figura 5.22 A nota-se o formato irregular das partículas do pó e ainda, certa variedade de tamanho das partículas. A Figura 5.22 B ilustra a superfície de uma partícula do pó, onde a irregularidade superficial, como indicado por algumas setas, sugere a soldagem de partícula-partícula provocada pelo processo de moagem de alta energia.

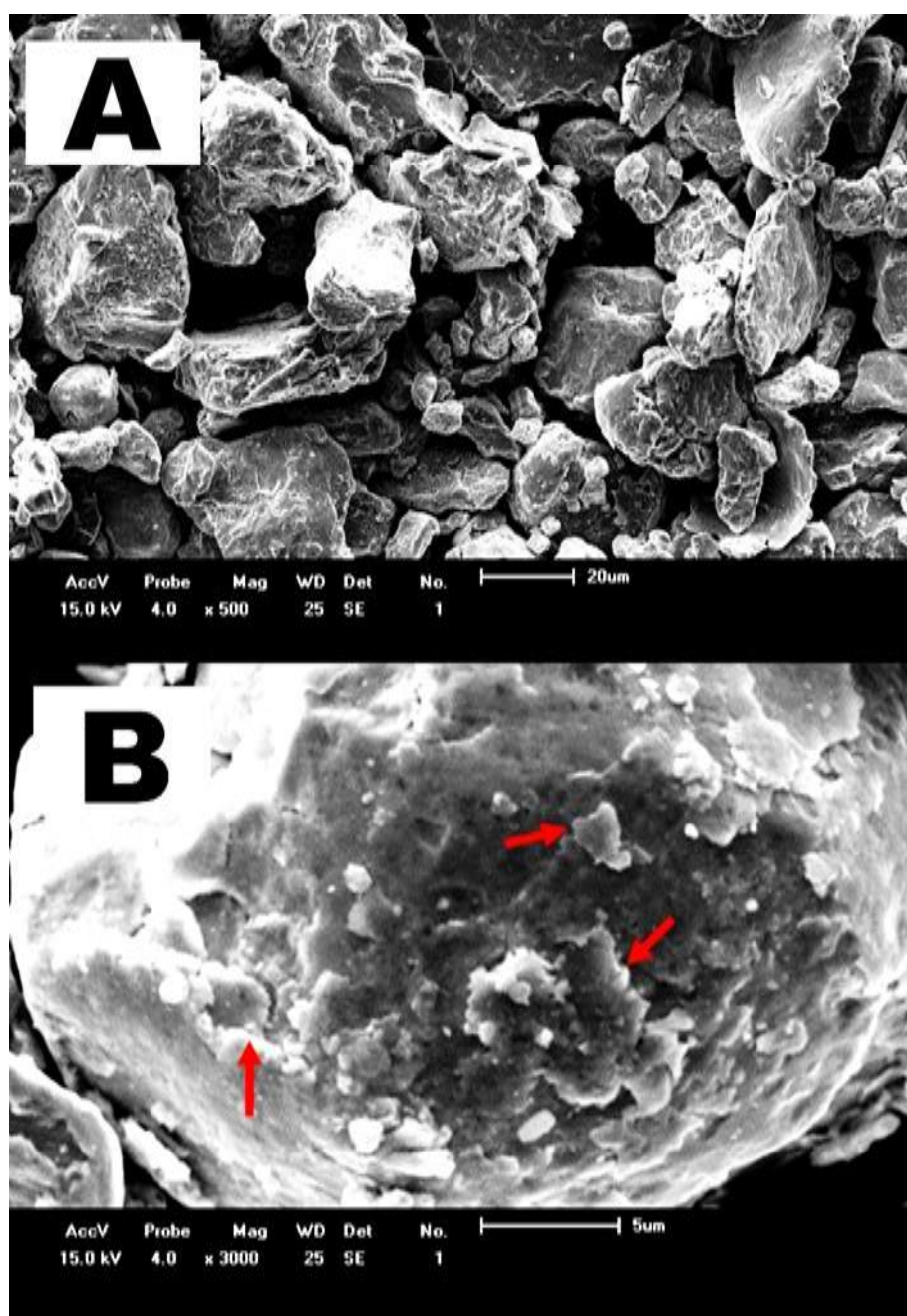


Figura 5.22 – Imagem de MEV mostrando a morfologia do pó do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, a partir de cavaco fragilizado a 800°C por 6 horas, processado em moinho Spex. A) – visualização do formato de diversas partículas; B) – visualização da superfície de uma partícula do pó.

5.2.2 Curva de compressibilidade

Na compressão programada dos pós é possível analisar a densidade à verde das amostras comparando os diferentes métodos de obtenção.

Pela observação da Figura 5.23 é possível notar dois tipos de comportamentos: um deles é referente ao processamento em moinho Spex e outro referente ao moinho Attritor.

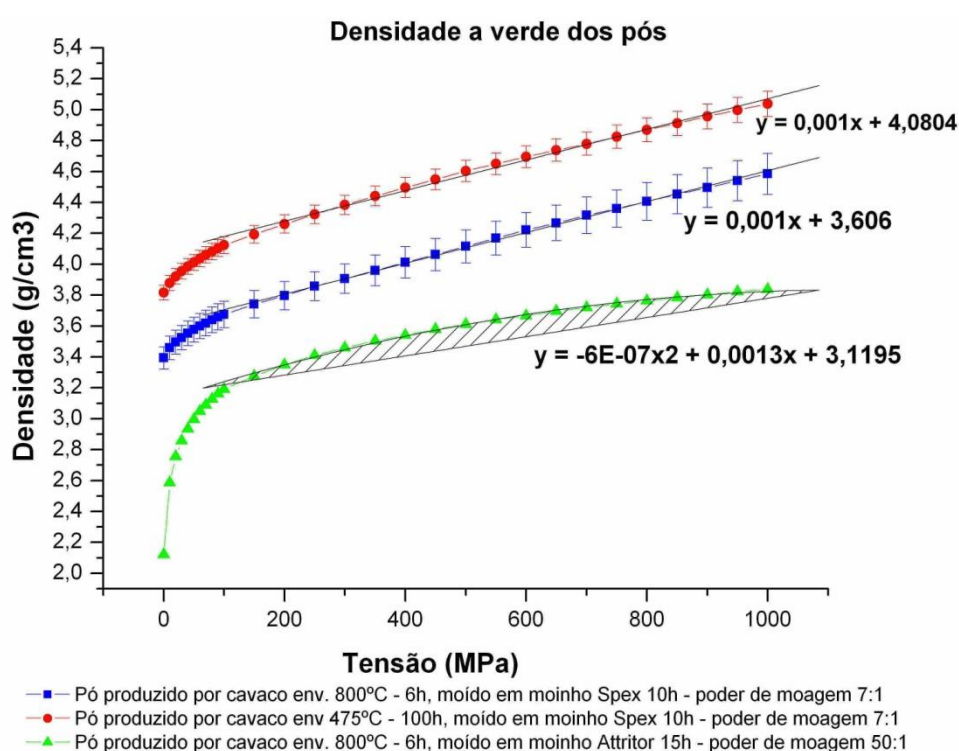


Figura 5.23 – Gráfico de compressão programada mostrando a variação da densidade a verde dos pós (com diferentes parâmetros de processo) com relação à variação de tensão.

A literatura cita que a energia de moagem do moinho Spex é superior à energia do moinho Attritor [47,48,52]. Com isso, os produtos de moagem obtidos no Spex encontram-se mais encruados ou refinados (materiais frágeis) que os obtidos pelo Attritor.

Analisando-se os produtos do Spex (curvas vermelha e azul) observa-se a zona de acomodação do pó dentro molde, nos estágios iniciais do ensaio

(até aproximadamente 150 MPa), onde ocorre pouca variação de densidade quando comparado com o Attritor. Como esses pós podem estar totalmente encruados, após acomodarem-se dentro do molde, as curvas apresentam-se retilíneas, devido ao provável fenômeno atuante ser o de fratura frágil e compactação dos pós [60]. Por isso, aumentos de tensão provocam um aumento linear da densidade.

O que difere os dois pós moídos pelo Spex (um previamente tratado por 100 horas a 475°C e outro tratado por 6 horas a 800°C) não é o comportamento e sim, os valores de densidade a verde. Uma possível explicação pode ser sugerida desde a análise dos resultados obtidos de dureza, onde nota-se que o endurecimento causado pela fase σ precipitada a 800°C é mais intenso que o verificado pela fase α' que ocorre a 475°C. Com isso, é coerente pensar que a fratura frágil dentro do moinho é mais facilitada nos cavacos com fase σ , sendo eles mais severamente moídos e mais refinados e com tamanho de partícula mais estabilizado.

O pó moído a partir dos cavacos fragilizados a 475°C pode estar com granulometria mais variada, onde grãos menores preenchem espaços vazios deixados pelos maiores, aumentando assim o empacotamento das partículas e a densidade a verde, como proposto pela literatura [62,74].

Já no caso do pó provindo do moinho Attritor (curva verde), inicialmente tem-se um grande aumento de densidade durante a região de acomodação. Após haver a acomodação, o restante da curva torna-se uma parábola, apresentando comportamento típico de material que está sofrendo deformação plástica durante a compactação, sugerindo ainda que o material não estivesse totalmente encruado como no caso dos produtos do Spex [61,62].

Em todos os casos é observada a baixa densidade à verde dos compactados. No caso do material oriundo do moinho Attritor, devido à menor energia deste moinho e ainda aos parâmetros de processamento, o pó estava grosseiro dificultando a compactação.

No caso do pó obtido pelo moinho Spex, é verificado que a densidade a verde do material é maior naquele em que ocorreu o tratamento prévio a 475°C por 100 horas.

Vale a pena lembrar que a formação de fase α' a 475°C é gradual e lenta e de difícil detecção. Espera-se que sua proporção continue aumentando para tempos muito mais elevados, como 10000 horas [28], sugerindo que a proporção da mesma não seja tão elevada para o tempo de 100 horas. Então, o material moído nessas condições, pode estar sofrendo influência mais significativa da ferrita e austenita encruada pela ação da moagem.

Quando o material é submetido às temperaturas onde ocorre a precipitação da fase σ , a decomposição da ferrita é bem mais rápida [1,23,37,41]. Portanto, o material previamente tratado a 800°C por 6 horas tende a constituir-se de uma proporção elevada de fase σ , como percebido visualmente nas micrografias dos subcapítulos anteriores. O produto do material moído com prévio tratamento nessas condições está sofrendo forte influência da presença da fase σ .

Então, complementando a explicação para a maior densidade a verde do material previamente tratado a 475°C, onde a fração volumétrica de fase α' é menor que a fração de fase σ do material tratado a 800°C, é que, embora ambos apresentem comportamento frágil durante a compressão, o material sob influência da fase σ , devido sua elevada dureza, tenha maior dificuldade de empacotamento que o material sob influência da ferrita e austenita encruados.

5.2.3 Compactação e sinterização

Uma vez obtidas as curvas de compressibilidade, os pós puderam ser compactados com o conhecimento do comportamento de densidade a verde. Algumas referências citam que, tensões excessivas devem ser evitadas, porque durante a ejeção do molde, pode haver uma recuperação elástica capaz de trincar e danificar a amostra [60,62]. Esse comportamento pôde ser observado ao término do experimento de compressibilidade, pois quando se retirava a amostra do molde após 1000 MPa a pastilha desintegrava-se.

Como a partir de 150 MPa aproximadamente, para todos os pós, a densidade a verde não aumentava significativamente com o aumento da tensão, tentou-se a partir desse valor dar forma ao pó sem que a amostra quebrasse.

Com tensão aproximada de 290 MPa garantiu-se a obtenção de uma pastilha com boa resistência a verde, para todos os pós, e as amostras foram então compactadas.

Tendo como base trabalhos anteriores de materiais da família dos dúplex, estabeleceu-se 1200°C como padrão para sinterização [8,9,10], variando-se o tempo.

Houve certa dificuldade de se obter as pastilhas sinterizadas, porque as pastilhas estavam desintegrando durante o tratamento térmico, restando pedaços muito pequenos. Esse efeito provavelmente é associado aos pós estarem duros e finos. Entretanto, com uma boa preparação metalográfica, a microestrutura resultante pôde ser observada, mesmo a partir de uma área bastante reduzida.

A Figura 5.24 mostra a microestrutura do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, a partir do pó compactado e sinterizado a 1200°C por 1 hora, obtido pela fragilização dos cavacos a 800°C por 6 horas, processados por moinho Spex com poder de moagem 7:1 por 10 horas.

Nota-se, que os grãos são muito refinados, quando comparados com o estado inicial, conforme ilustrado na Figura 5.25.

Algo importante que pode ser observado, principalmente na Figura 5.26, que é uma imagem de MEV/SE da amostra sinterizada a 1200°C, é que além de refinados, os grãos não têm orientação preferencial, diferentes daqueles obtidos pelo processamento convencional.

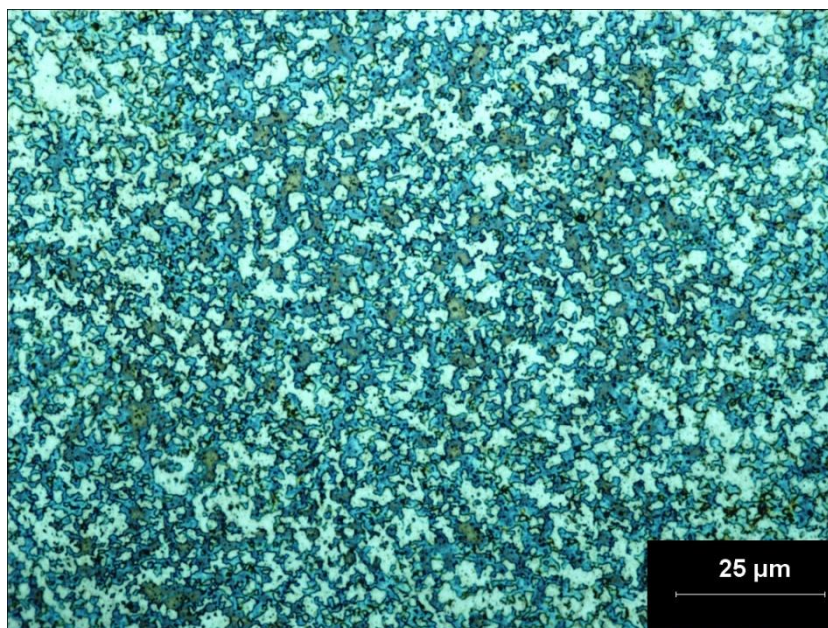


Figura 5.24 – Imagem de microscopia óptica do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 a partir de cavacos fragilizados a 800°C por 6 horas e reprocessados em moinho Spex por 10 horas (poder de moagem 7:1). Sinterização a 1200°C por 1 hora. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

Por outro lado, a MAE por moinho Attritor dos cavacos envelhecidos por 6 horas a 800°C, também ocorreu a produção do pó, porém, sua microestrutura mostra um produto menos homogêneo que o do Spex, provavelmente, devido à menor energia de moagem, conforme Figura 5.27. Todavia, algumas regiões mostraram certa homogeneidade e, aparentemente, estrutura dúplex, o que torna a moagem por moinho Attritor um caminho bastante promissor. Para estudos posteriores, entretanto, são necessárias otimizações nos parâmetros de processo.

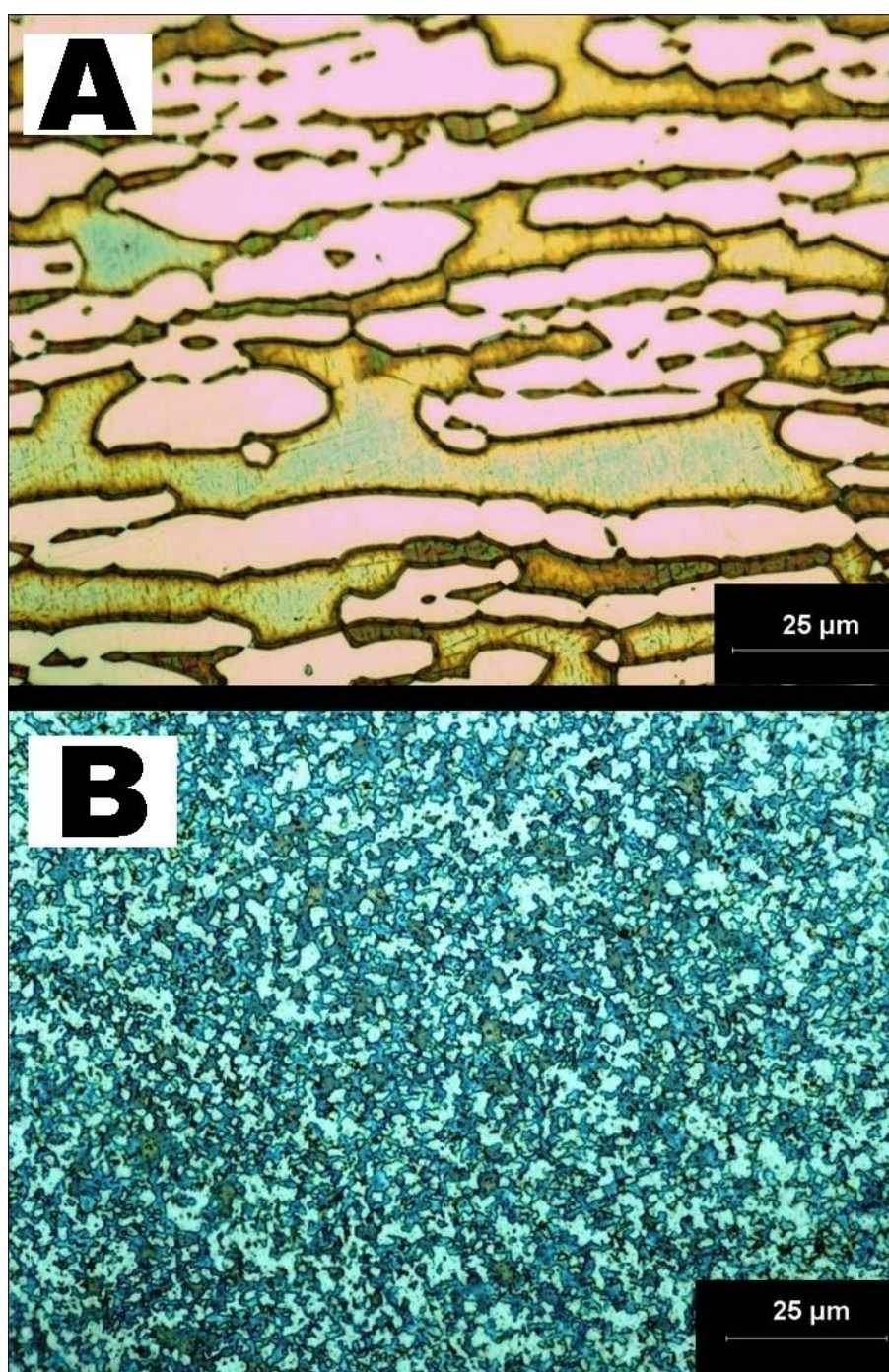


Figura 5.25 – Imagens de microscopia óptica do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 figura (a) material como recebido com grãos alongados; região clara – austenita (γ), região escura ferrita (α) – figura (b) material obtido por moagem de alta energia com grãos refinados e equiaxiais; região clara austenita, região escura ferrita.

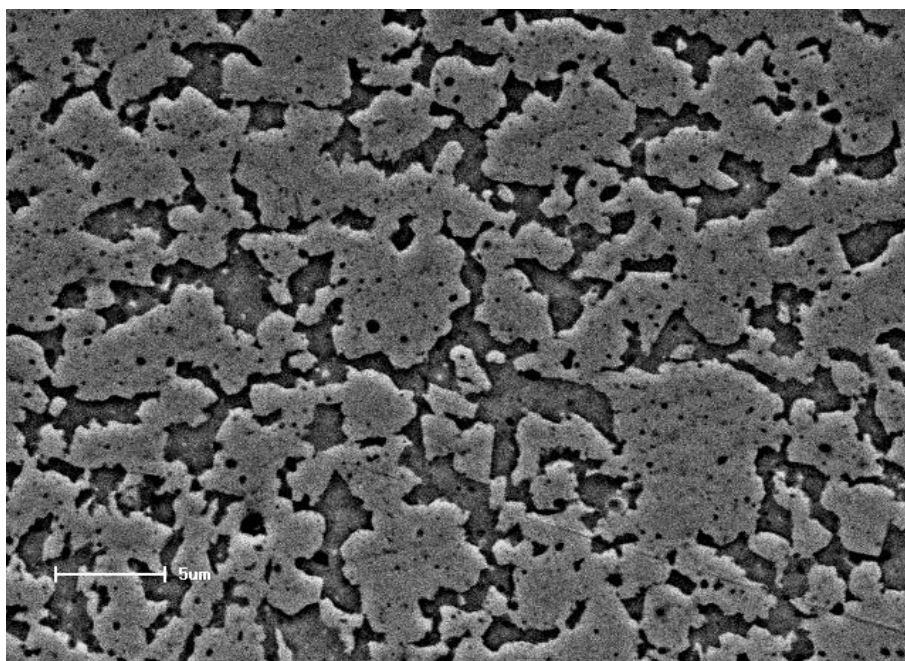


Figura 5.26 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura, por elétrons secundários do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 a partir de cavacos fragilizados a 800°C por 6 horas processados em moinho Spex por 10 horas (poder de moagem 7:1). Sinterização a 1200°C por 1 hora. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

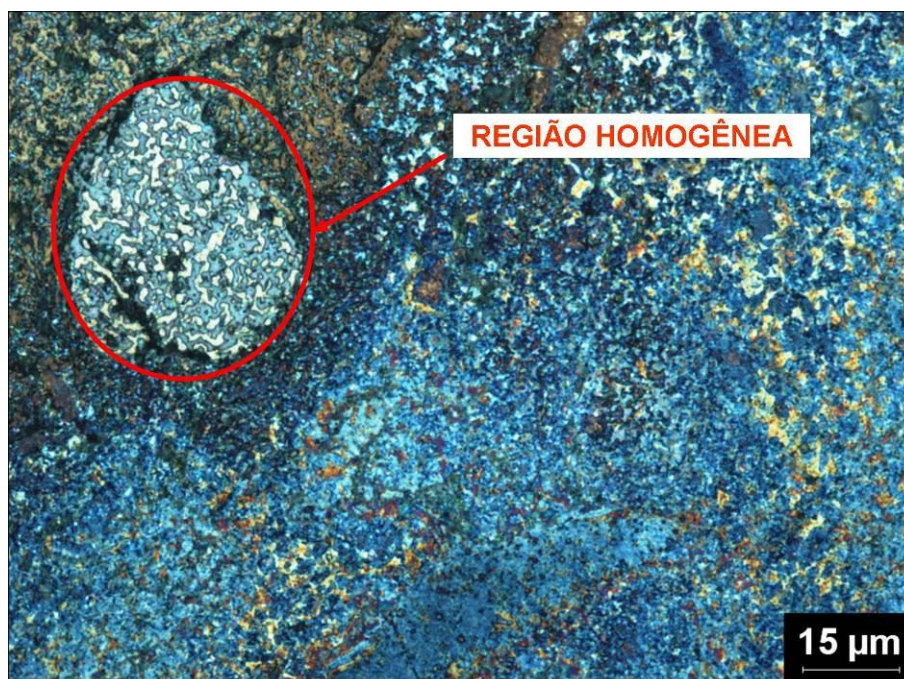


Figura 5.27 – Imagem de microscopia óptica do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 a partir de cavacos fragilizados a 800°C por 6 horas e reprocessados por MAE em moinho Attritor por 15 horas (poder de moagem 50:1). Sinterização a 1200°C por 0,5 hora. Ataque com reagente de Beraha por 30s. Aumento conforme barra de escalas.

O difratograma de raios x do pó moído no Attritor por 15 horas é apresentado na Figura 5.28.

Nota-se pelos picos tendo como referência os padrões listados na legenda [72], a presença da fase σ e austenita, bem como, mais uma vez a fase ferrita, sugerindo que as condições de envelhecimento não reduziram significativamente a proporção da fase ferrítica, originando $\gamma_2 + \sigma$, como propõe a literatura [7,16,43] ou alguma transformação que ocorreu durante a moagem para modificar a proporção de fase [56], resultando em ferrita, assim como havia acontecido com o pó processado por moinho Spex. Mais uma vez é detectada a presença do Cr_{23}C_6 .

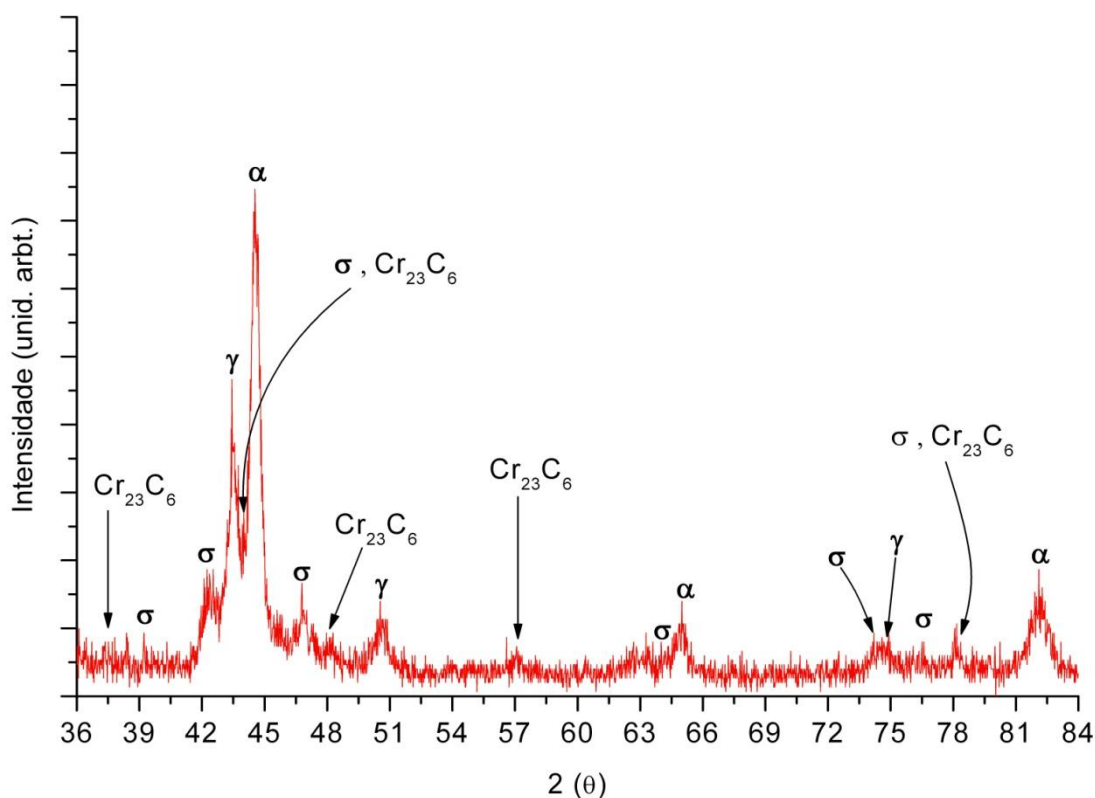


Figura 5.28 - Difratoograma de raio x do pó obtido por cavacos envelhecidos a 800°C por 6 horas e processados em moinho Attritor por 15 horas. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 33 – 097 (γ), JCPDS 35 – 1375 (α), JCPDS 09 – 0050 (σ) e JCPDS 35 – 0783 (Cr_{23}C_6).

A Figura 5.29, traz o resultado da análise da amostra oriunda do cavaco fragilizado a 800°C por 6 horas, processada em moinho Spex por 10 horas e posteriormente sinterizada por 1 hora em 1200°C.

O difratograma sugere que 1 hora não foi suficiente para solubilizar os precipitados, pois nele ainda é possível observar picos correspondentes à fase σ e ao Cr_{23}C_6 , oriundos do tratamento térmico anterior à moagem no moinho Spex. O difratograma mostra também a ocorrência das fases ferrita e austenita.

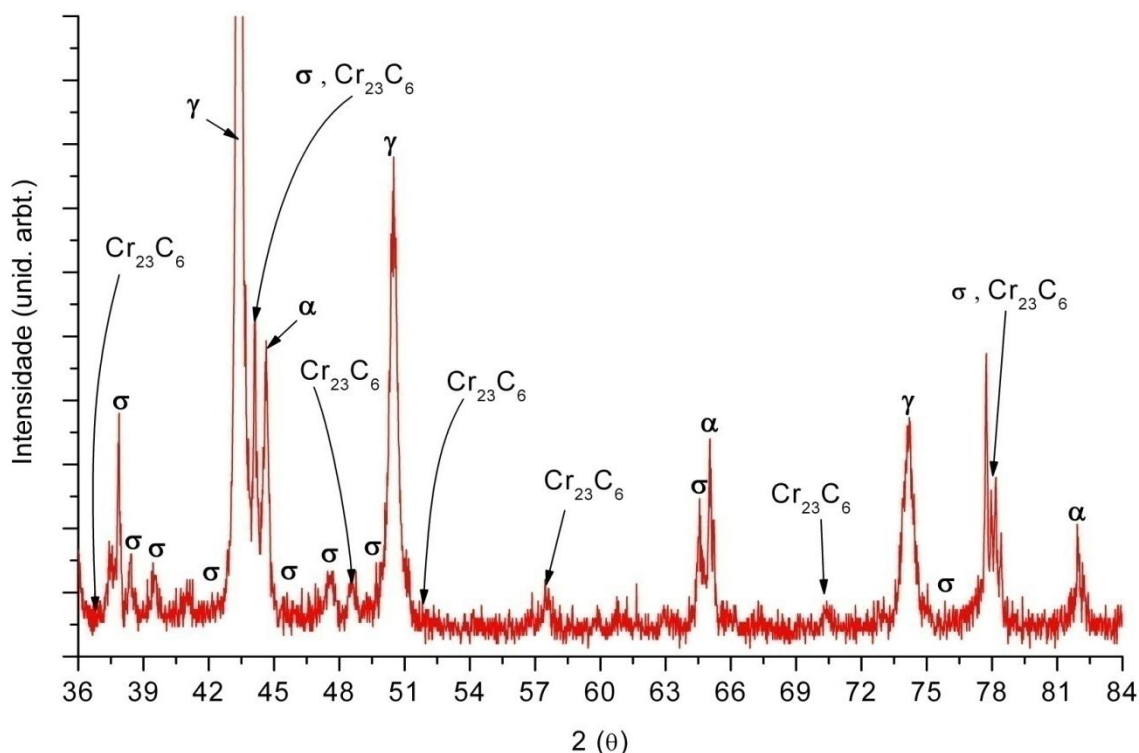


Figura 5.29 – Difratoograma de raios x da amostra obtida por cavacos envelhecidos a 800°C por 6 horas e processados em moinho Spex por 10 horas, sinterizada a 1200°C por 1 hora. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 33 – 097 (γ), JCPDS 35 – 1375 (α), JCPDS 09 – 0050 (σ) e JCPDS 35 – 0783 (Cr_{23}C_6).

5.2.4 Determinação da fração volumétrica das fases pelo método das malhas

As grades para as análises foram construídas baseando-se na norma E 562 – 02 da ASTM [75]. As frações podem ser obtidas pelo do número de pontos que incidem numa determinada área de interesse (que pode ser uma fase ou porosidade), dividindo o número de pontos de uma grade, incidentes na fase em questão, pelo número total de pontos dessa grade (fração volumétrica P_p) [13,76]. Para calcular a porcentagem de ferrita e austenita, foram usados 4 campos de grade, para melhor reproduzir o ensaio. A fração de cada fase foi determinada pela média de cada uma delas, pela equação

5.1 [13,75,76]:

$$Pp(x) = \frac{1}{4} * (x_1 + x_2 + x_3 + x_4) \quad (5.1)$$

A Figura 5.30 esquematiza como foram dispostas as grades, de 100 pontos, para medidas da metalografia quantitativa do material como recebido sem tratamento térmico.

Os resultados foram os seguintes:

- Proporção de ferrita = 45%;
- Proporção de austenita = 55%;
- Desvio padrão = ~3,873
- $V_v = 45\%$ de ferrita
- $V_v = 55\%$ de austenita

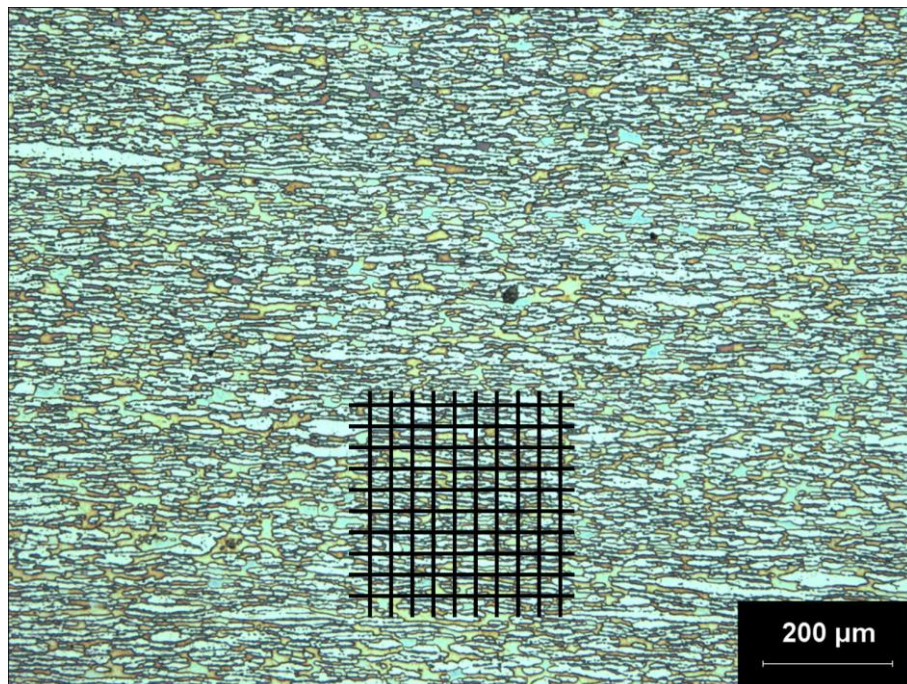


Figura 5.30 – Exemplo de malha usada para determinação da fração volumétrica de fases por metalografia quantitativa da amostra sem tratamento térmico do material como recebido.

O tamanho de grão de estrutura bifásica, levando em consideração as

frações volumétricas, medidas pelo método planimétrico, conforme descrito na norma E -112 da ASTM [77,78,79], de ASTM 7,9 para a ferrita, o que corresponde a um diâmetro médio de 20,1 μm ; ASTM 7,7 para a austenita, o que corresponde a um diâmetro médio de 21,6 μm . Nota-se que a austenita tem diâmetro médio aproximadamente 6,9% maior que a ferrita.

Já a Figura 5.31 mostra o exemplo de como foram dispostas as grades, de 100 pontos, para medidas da metalografia quantitativa do material processado por MAE.

Os resultados foram os seguintes:

- Proporção de ferrita = 45%;
- Proporção de austenita = 55%;
- Desvio padrão = $\sim 4,992$
- $V_v = 45\%$ de ferrita
- $V_v = 55\%$ de austenita

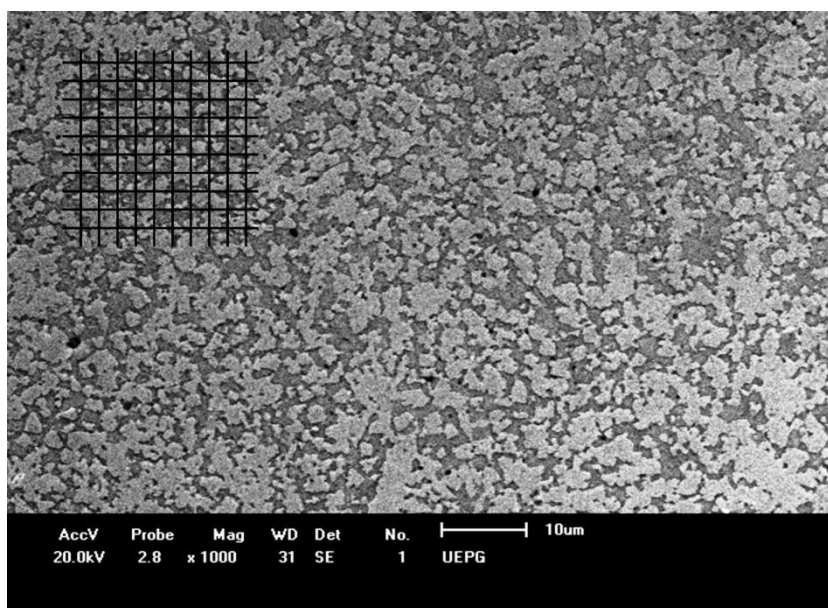


Figura 5.31 – Exemplo de malha usada para determinação da fração volumétrica de fases por metalografia quantitativa do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 a partir de cavacos fragilizados a 800°C por 6 horas e reprocessados por MAE em moinho Spex por 10 horas (poder de moagem 7:1). Sinterização a 1200°C por 1 hora.

O tamanho de grão de estrutura bifásica, levando em consideração as frações volumétricas, medidas pelo método da intersecção de linhas paralelas, conforme descrito na norma E -112 da ASTM, de ASTM 14,45 para a ferrita que significa um diâmetro médio de grão de 2,13 μm ; ASTM 13,50 para a austenita que significa um diâmetro médio de grão de 2,97 μm . Isso mostra um refino apreciável em relação ao material como recebido; cerca de uma ordem de grandeza. Nota-se ainda que a austenita tem diâmetro médio aproximadamente 28,3% maior que a ferrita. A Figura 5.32 com uma razoável magnificação ilustra esse refino.

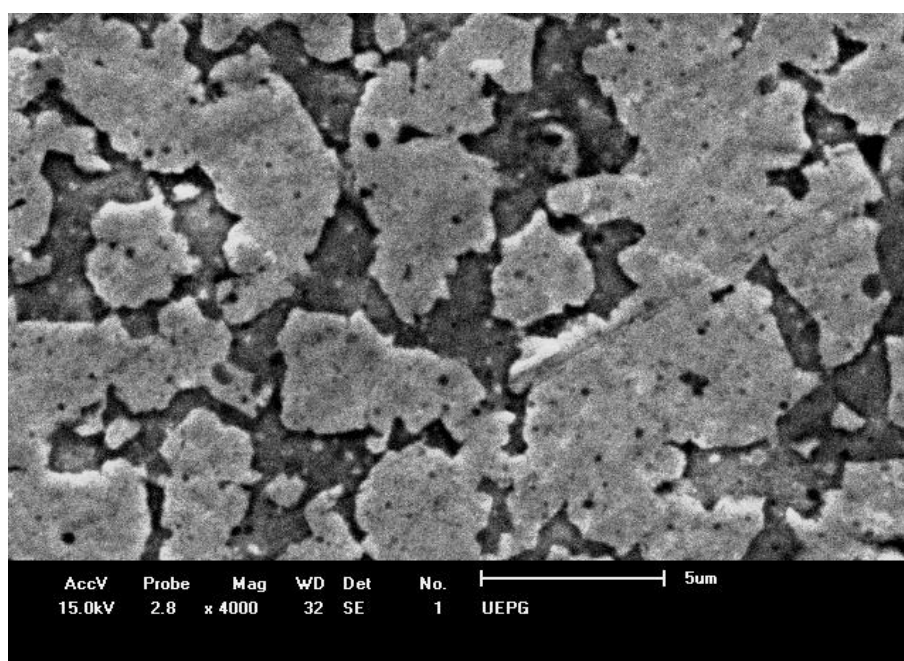


Figura 5.32 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 a partir de cavacos fragilizados a 800°C por 6 horas e reprocessados por MAE em moinho Spex por 10 horas (poder de moagem 7:1). Sinterização a 1200°C por 1 hora.

Nota-se que não houve uma variação na fração volumétrica do material laminado e o processado por MAE, mas as duas fases estão mais refinadas após o processamento em moinho. Um detalhe é que a ferrita está ainda mais refinada em relação à austenita quando comparado ao material oriundo da moagem com o material como recebido.

Uma explicação sugerida para esse fenômeno deduzida no presente trabalho é apresentada a seguir:

– A ferrita a 800°C, como estudado até então, é instável e pode dar origem a outras estruturas nessas condições: γ + fase σ [7,16,43]. Um sistema eutetóide [46] formado por essas duas microestruturas tem composição lamelar devido à redistribuição do cromo e molibdênio (formadores de fase σ) e níquel e nitrogênio (formadores de austenita), como ilustrado na Figura 5.33.

A literatura sugere também que no sistema dúplex, a austenita que já existia não sofre mudanças significativas no envelhecimento em curtos tempos a 800°C [1,23,37,41]. Então, a 800°C e 6 horas (temperatura e tempo em que foram tratados os cavacos antes da MAE), pode ser entendido como tendo grãos de γ (inicial) + fase σ + γ_2 , sendo que estas duas últimas foram originadas da decomposição da ferrita, como ilustrado na Figura 5.34, além de uma pequena fração volumétrica da própria ferrita, a qual não foi identificada por microscopia óptica, mas sim, por resultados de difração de raios x.

Agora, por ação da moagem, imagina-se a fratura desses grãos em inúmeros grãos menores. Supõe-se ainda que, a estrutura lamelar composta por fase sigma e γ_2 devido a presença de um material extremamente duro (sigma) pode ser fraturada em pedaços menores que a austenita inicial (que é um material menos duro, portanto, antes da fratura durante a moagem, deve possuir alto grau de encruamento), conforme Figura 5.35.

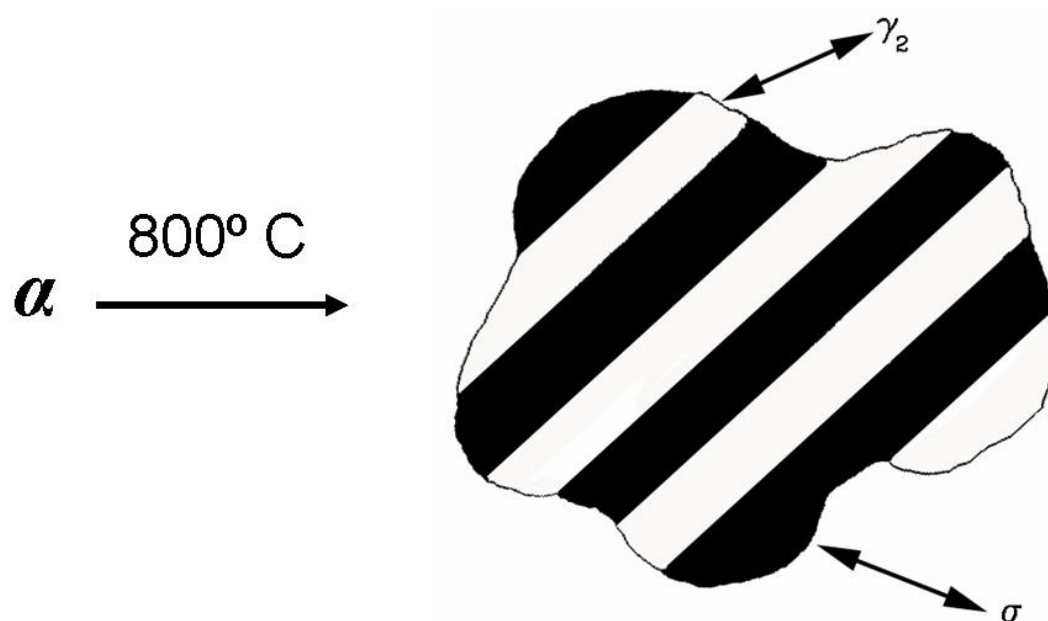


Figura 5.33 – Esquema de decomposição da ferrita a 800°C .

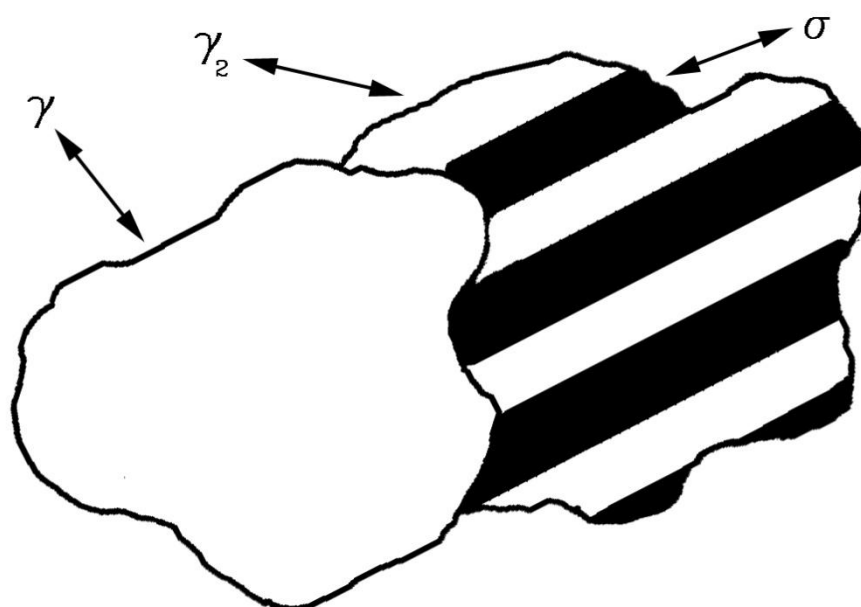


Figura 5.34 – Esquema de tratamento térmico de 800°C em aço inoxidável de estrutura duplex.

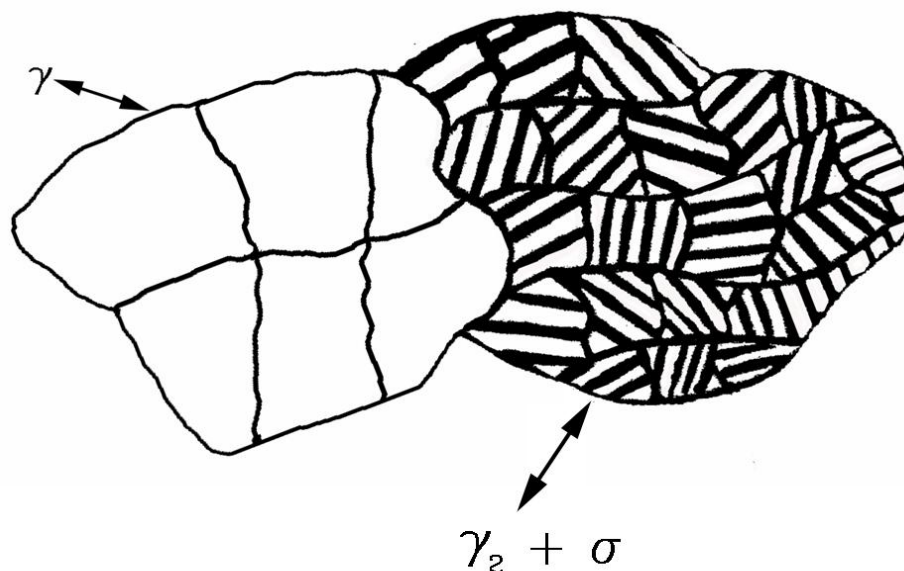


Figura 5.35 – Esquema da ação do moinho de alta energia nos grãos de γ e nos grãos de $\gamma_2 +$ fase σ .

Depois da ação do moinho, têm-se os grãos da austenita inicial fraturados e grãos de $\sigma + \gamma_2$ fraturados em pedaços de menor tamanho e em maior número, tudo isso em forma de pó. Além disso, a fase σ mostrou a possibilidade de se desprender da matriz, durante o manuseio, fato que pode ter ocorrido durante a moagem.

Então, após a conformação das pastilhas e posterior sinterização em 1200°C, ocorre a dissolução da fase σ e austenita secundária (γ_2), voltando a existir ferrita em considerável fração volumétrica. Como a ferrita foi originada de partículas mais refinadas que a austenita inicial, sugerido pela Figura 5.35, após a sinterização os grãos de austenita estavam maiores que os de ferrita e ainda, não houve alteração na proporção entre as fases pela ação da moagem de alta energia com relação ao material inicial, assim como indicado pelas análises de proporção de fases e tamanho de grão ASTM, apresentadas anteriormente.

Nota-se pela Figura 5.36 uma diferença de morfologia entre os aços obtidos a partir dos pós elementares no trabalho desenvolvido por MOINHOS

[8], comparando-se com o material a partir de cavacos descrito no presente trabalho, ambos, processados por moagem de alta energia.

Na Figura 5.36 A, vê-se grãos mais regulares e equiaxiais que na Figura 5.36 B, onde se observa contornos de grão bastante irregular. Esta ocorrência pode ser explicada em virtude do tratamento térmico processado a 800°C nos cavacos precipitando-se fase σ para obtenção do material da figura B.

Pela curva de dureza apresentada no início da seção, conforme Figura 5.4, entende-se que a estabilização da formação da fase σ esteja na ordem de grandeza de hora.

Com o processamento por moagem, o que pode acontecer é o refino da matriz e do precipitado em partículas distintas sendo que no produto de moagem estariam misturados mecanicamente, sem a ocorrência de partículas da fase σ dispersa na matriz. No processo de sinterização de pós deformados ocorre o fenômeno de recristalização tanto da ferrita quanto a da austenita, e a literatura sugere que o início da recristalização está na ordem de grandeza de um décimo de hora [46].

Como a proporção da ferrita depende da dissolução da fase σ , a recristalização pode ser mais rápida que a dissolução deste precipitado, portanto, o crescimento de grão encontra uma barreira física [80,81,82,83,84], o que pode ser o fenômeno responsável pela diferença de morfologia entre os dois materiais, uma vez que, no trabalho de MOINHOS [8], não houve a prévia fragilização por fase σ .

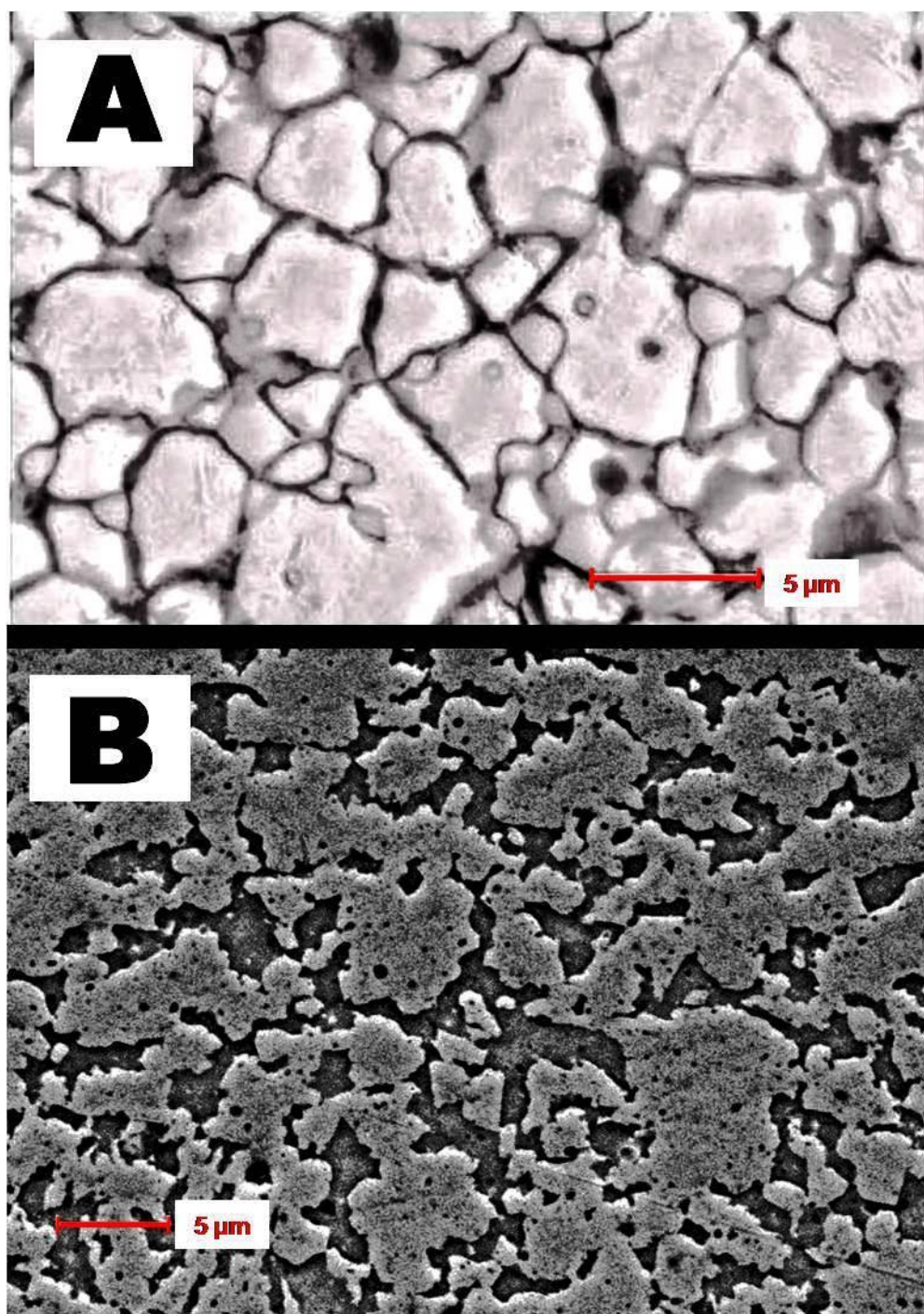


Figura 5.36 – Comparativo entre as imagens de microscopia eletrônica de varredura das estruturas dúplex obtidas pelo processamento em moinho de alta energia. A) – a partir de pós elementares [8]; B) a partir de cavacos fragilizados por precipitação de fase σ .

6 CONCLUSÕES

Para os parâmetros utilizados no presente trabalho, a efetiva moagem de alta energia do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 ocorreu apenas a partir de cavacos fragilizados a 800 °C por 6 horas e processada em moinho Spex.

O material processado no moinho Spex e sinterizado por 1 hora a 1200°C apresentou uma estrutura dúplex bastante refinada, com grãos de morfologia menos orientada em comparação ao material inicial.

As proporções de ferrita e austenita, bem como, os valores de dureza resultantes no produto final, foram próximas às do material como recebido, ou seja, 45% de ferrita e 55% de austenita, e em torno de 280 HV.

Observou-se diferença de morfologia, comparando o material sinterizado a partir de pós elementares, da literatura, com o material fragilizado por fase σ . Um provável motivo é que a fase σ funcionou como barreira física para o crescimento dos grãos, tornando-os irregulares.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados alcançados nesse trabalho, alguns aperfeiçoamentos nos parâmetros envolvidos no processo poderiam ser trabalhados com o intuito de otimizá-los, pois os estudos de obtenção dos aços inoxidáveis, principalmente os de estrutura dúplex por meio de moagem de alta energia são recentes.

Um desses parâmetros seria o uso de cavacos mais finos, uma vez que os utilizados apresentavam-se grosseiros. Dessa forma, uma tentativa de moagem até mesmo sem prévia fragilização poderia ser efetuada.

Observou-se a possibilidade de obtenção do aço inoxidável superdúplex também pelo processamento em moinho Attritor, porém, para uma maior homogeneidade, poder-se-ia diminuir a concentração de agente de controle de processo, melhorando assim a eficiência da ação de soldagem a frio durante a moagem.

Quanto à compactação e sinterização, outras técnicas como compactação a quente, poderiam ser usadas, até mesmo, sinterização sob pressão.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R.. Chapter 12: Stainless Steels Heat Treatment. In: George E. Totten (Editor). (Org.). Steel Heat Treatment: Metallurgy and Technologies. 2th ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2007, v. 2, p. 695 – 739.
2. WASHKO, S. D.; AGGEN, G.. Wrought Stainless Steels. ASM Handbook, vol. 1, ed. 10, p. 841 – 907, 1993.
3. STREICHER, M. A., Stainless Steels: Past, Present and Future. In: Proceedings of the Stainless Steel'77 Conference, London, September 26 – 27, p. 1 – 34, 1977.
4. PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C.. In: Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades, 3ª ed., Editora Hemus Ltda, São Paulo, 1994.
5. LACOMBE, P.; BAROUX, B.; BERANGER G.; Stainless Steels, Les Editions de Physique Les Ulis, France, p. 322 – 325, 1993.
6. POHL, M. ; PADILHA, A. F.; Aços Inoxidáveis Ferríticos-Austeníticos com Microestrutura Duplex, Nickel, v. 3, n. 8, p. 7 – 8, 1988.
7. MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; Effect of Heat Treatment on the Mechanical Properties of ASTM A 890 Gr6A Super Duplex Stainless Steel, Materials Characterization, n. 55, p. 225 – 233, 2005.
8. MOINHOS, C.; Obtenção do Aço Inoxidável Dúplex Fe – 19,5 Cr – 5 Ni, Utilizando Moagem de Alta Energia, 2005.110f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais - UEPG).
9. KUBASKI, E. T.; MOINHOS, C.; CINTHO, O. M.; FAVILLA, E. A. P.;

SIMÕES, D. G.; DE LAZZARI, C. P.; CAPOCCHI, J. D. T.; Obtenção de Materiais Utilizando Moagem de Alta Energia e Tratamentos Térmicos, Revista Metalurgia e Materiais, ABM, v. 62, ed. 570, Setembro, 2006.

10. CAPOCCHI, J. D. T.; Kubaski, E. T. ; Moinhos, C. ; CINTHO, O. M. ; MONLEVADE, E. F.; High Energy Milling as a Route for Obtaining Ultra-Fine Grained Duplex Stainless Steel. In: Ultrafine Grained Materials IV, 2006, San Antonio. Proceedings of Symposium Ultrafine Grained Materials IV. Warrendale, Penn, USA : TMS, v. 1. p. 157 – 163, 2006.

11. FISCHER, G. J; MACIAG, R. J.. Chapter 1: The Wrought Stainless Steel. In: Donald Peckner and Irving Melvin Bernstein Index. Harold B. Crawford and Betty Gatewood (Editors), Handbook of Stainless Steel. McGraw-Hill, USA: The Kingsport Press, 1977, p. 1 – 9.

12. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, A 800/A 800M – 01. Standard Practice for Steel Casting, Austenitic Alloy, Estimating Ferrite Content Thereof, Ferrous Castings; Ferroalloys, West Conshohocken, vol. 01.02, ASTM, 2001.

13. PADILHA, A. F. In: Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades. São Paulo: Editora Hemus, Edição Eletrônica, vol. 1, 2000.

14. SOLOMON, H. D., DEVINE, T. M. Duplex Stainless Steels - a Tale of Two Phases. In: LULA, R. A. (Ed.) Proc. Conf. Duplex Stainless Steels'82, ed. ASM, Materials Park, OH, EUA, 1984, p. 693 – 756.

15. SHIAO, J. J; TSAI, C. H.; HUANG, J. H.; KAI, J. J.; Phase Transformations in Ferrite Phase of a Duplex Stainless Steel Aged at 500°C, Pergamon Press, vol. 29, p.1451 – 1456, 1993.

16. NILSSON, J.- O.; Super Duplex Stainless Steels, Materials Science and

Technology, v. 8, p. 685 – 700, 1992.

17. PARK, Y.- H.; LEE, Z.- H.; The Effect of Nitrogen and Heat Treatment on the Microstructure and Tensile Properties of 25Cr - 7Ni - 1,5 Mo - 3 W - xN Duplex Stainless Steel Castings, Materials Science and Engineering A297, p. 78 – 84, 2001;

18. PARR, J. G.; HANSON, A.; Revised by LULA, R. A. from An Introduction to Stainless Steel; Stainless Steel, 3^a ed., ASM, 1989.

19. URA, M. M.; PADILHA, A. F.; ALONSO, N.; Influência da Fase Alfa Linha (α') Sobre a Resistência à Corrosão por Pite de Aços Inoxidáveis Dúplex, 49^o Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, ABM, São Paulo, p. 337 – 349, 1994.

20. PADILHA, A. F.; RIOS, P. R.; Review – Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels, ISIJ International, vol. 42, nº4, p. 325 – 337, 2002.

21. BUSH, D.; BROWN, J.; LEWIS, K.; An Overview of NACE International Standard MR0103 and Comparison with MR0175, CORROSION/2004 Annual Conference and Exhibition, Paper nº 04649, p. 1 – 16, New Orleans, Louisiana, USA, 2004.

22. HONEYCOMBE, R. W. K.. Tradução do Inglês para Português por Fortes, M.A; Ferro, A.C.. In: Aços: Microestrutura e Propriedades, ed.2, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.

23. LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M.; Influence of σ -Phase on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels, Corrosion Science, nº 41, p. 1615 – 1631, 1999.

24. JIMENEZ, J. A.; CARSI, M.; RUANO, O. A.; Characterization of a α/γ

Duplex Stainless Steel, *Journal of Materials Science* 35, p. 907 – 915, 2000.

25. LIMA, N. B.; LIMA, L. M. G.; PADILHA, A. F.. Capítulo 7: Texturas de Recristalização. In: André Paulo Tschiptschin; Angelo Fernando Padilha; e Outros. (Org.). *Textura e Relações de Orientação*. 2 ed. São Paulo, SP: TWA Studio Gráfico, 2003, p. 107 – 128.

26. TSCHIPTSCHIN, A. P.; GARZÓN, C. M.. Capítulo 16: Textura e Relações de Orientações em Camadas Obtidas por Nitretação Superficial de Aços Inoxidáveis em Alta Temperatura. In: André Paulo Tschiptschin; Angelo Fernando Padilha; e Outros. (Org.). *Textura e Relações de Orientação*. 2 ed. São Paulo, SP: TWA Studio Gráfico, 2003, p. 309 – 328.

27. MONLEVADE, E. F.; Relações de Orientação Resultantes da Precipitação de Austenita em Ferrita em Aço Inoxidável Dúplex, 2002. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – USP).

28. DANOIX, F.; AUGER, P.; BLAVETTE, D.; Hardening of Aged Duplex Stainless Steels by Spinodal Decomposition, *Microscopy and Microanalysis*, nº 10, p. 349 – 354, 2004.

29. TAVARES, S. S. M.; NORONHA, R. F.; SILVA, M. R.; NETO, J. M.; PAIRIS, S.; 475°C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803, *Materials Research*, Vol. 4, nº4, p. 237 – 240, 2001.

30. SHIAO, J. J.; TSAI, C. H.; KAI, J. J.; HUANG, J. H.; Aging Embrittlement and Lattice Image Analysis in Fe-Cr-Ni Dúplex Stainless Steel Aged at 400°C, *Journal of Nuclear Materials*, nº 217, p. 269 – 278, 1994.

31. SOLOMON, H. D.; LEVINSON, L. M.; Mössbauer Effect Study of 475°C Embrittlement of Dúplex and Ferritic Stainless Steels, *Acta Metallurgica*, vol.26, p. 429 – 442, 1978.

32. ZLOMANOV, V. P. ; Crystal Growth of Nonstoichiometric Compounds, Inorganic Materials, Vol. 42, p. s19 – s48, Moscow, 2006.
33. SMALLMAN, R. E.; BISHOP, R. J.. Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering: Science, Process, Applications, 6^a ed., Reed Educational and Professional Publishing Ltd, Oxford, 1999.
34. FOLKHARD, E. In: Welding Metallurgy of Stainless Steels. Viena, Áustria, Ed. Springer-Verlag, 1988.
35. GROBNER, P. J.; STEIGERWALD, R. F.; Effect of Cold Work on the 885°F (475°C) Embrittlement of 18 Cr – 2 Mo Ferritic Stainless Steel, Journal of Metals 28, p. 17 – 23, Julho, 1977.
36. WENG, K. L.; CHEN, H. R.; YANG, J. R.; The Low-Temperature Aging Embrittlement in a 2205 Duplex Stainless Steel, Materials Science and Engineering A, nº379, p. 119 – 132, 2004.
37. ZUCATO, I.; MOREIRA, M. C.; MACHADO, I. F.; LEBRÃO, S. M. G.; Microestructural Characterization and Effect of Phase Transformations on Toughness of the UNS S31803 Duplex Stainless Steel Aged at 850°C, Materials Research, vol. 5, nº 3, p. 385 – 389, 2002.
38. MACHADO, I. F; PADILHA, A. F; Aging Behavior of 25Cr – 17Mn High Nitrogen Duplex Stainless Steel, ISIJ International, vol. 40, nº 7, p. 719 – 724, 2000.
39. VORONENKO, B. I.; Austenitic-Ferritic Stainless Steels: A State-of-the-Art Review, Material Science and Heat Treatment, vol. 39, nº 9 – 10, p. 428 – 437, 1997.

40. CHANDRA, T.; KUCHLMAYR, R.; Effect of Strain Rate on Sigma Formation in Ferrite-Austenite Stainless Steel at High Temperatures, *Journal of Materials Science*, nº 23, p. 723 – 728, 1988.
41. MARTINS, M.; JULIANO, R. C.; Influência da Temperatura de Tratamento Térmico na Microestrutura do Aço Inoxidável Super Dúplex ASTM A890/A890M Grau 5ª, *Revista Fundição & Matérias Primas*, p. 68 – 79, Maio/Junho, 2004.
42. RAVINDRANATH, K.; MALHOTRA, S. N.; The Influence of Aging on the Intergranular Corrosion of 22 Chromium – 5Ni Duplex Stainless Steel, *Corrosion Science*, nº1, p. 121 – 132, 1995.
43. MAGNABOSCO, R.; FALLEIROS, N.A.; Efeito de Longos Tempos de Aquecimento a 850°C sobre Resistência à Corrosão do Aço UNS S31803 em Meio Ácido e Meio Aquoso Contendo Cloreto. In: 6º COTEC Conferência de Tecnologia de Equipamentos, 2002, Salvador, BA. 6ª COTEQ - Anais, 2002.
44. YANG, H.; HUANG, L.; BAKKER, H.; Phase Transformations in Sigma Phases by Mechanical Milling, *Material Science Forum*, vols. 150 – 151, 1994.
45. CORTIE, M. B.; KERR, J.; NANA, S.; KNIGHT, D. S.; Experimental Processing of FeCr Sigma-Phase Powders, *Materials Forum*, nº 29, p. 262 – 267, 2005.
46. REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F.; Recrystallization – Transformation Combined Reactions During Annealing of a Cold Rolled Ferritic-Austenitic Duplex Stainless Steel, *ISIJ International*, vol. 38, nº6, p. 567 – 571, 1998.
47. MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H.; The Physics of Mechanical Alloying: A First Report, *Metallurgical Transactions A*, vol. 21 A, p. – 289 – 303, 1990.
48. SURYANARAYANA, C.; Mechanical Alloying and Milling, *Progress in*

Material Science, vol. 46, p. 1 – 184, 2001.

49. EL-ESKANDANARY, M. S.; AHMED, H. A.; Morphological and Structural Studies of Amorphous $\text{Fe}_{74}\text{Cr}_{18}\text{Ni}_8$ alloy Prepared by the Rod-Milling Technique, Journal of Alloys and Compounds, vol. 216, p. 213 – 220, 1994.

50. BENJAMIN, J. S.; Fundamentals of Mechanical alloying, Materials Science Forum, Vols. 88-90, p. 1 – 18, 1992.

51. BENJAMIN, J. S.; VOLIN, T. E.; The Mechanism of Mechanical Alloying, Metallurgical Transactions, vol. 5, p. 1929 – 1934, 1974.

52. SURYANARAYANA, C.. Mechanical Alloying, ASM Handbook, Powder Metal Technologies and Applications, vol. 7, ed. 10, p. 80 – 90, 1998.

53. ZHANG, D. L.; Processing of Advanced Materials Using High-Energy Mechanical Milling, Progress in Material Science 49, p. 537 – 560, 2004.

54. ENAYATI, M. H.; BAFANDEH, M. R.; Phase Transitions in Nanostructured Fe-Cr-Ni Alloys Prepared by Mechanical Alloying, Journal of Alloys Compounds, vol. 454, Issues 1 – 2, p. 228 – 232, 2008.

55. NAM, J. G.; LEE, J. S.; Mechano-Chemical Synthesis of Nanosized Stainless Steel, Nanostructured Materials, vol. 12, n° 1, p. 475 – 478, 1999.

56. TRUSLOV, T. I.; KHVOSTANTSEV, T. P.; MEL'NIKOVA, V. A.; KHVOSTANTSEV, L. G.; Grain Size Effects in Nanocrystalline Stainless Steel, Nanostructured Materials, vol. 6, p. 719 – 722, 1995.

57. BADMOS, A. Y.; BHADESHIA, H. K. D. H., The Evolutions of Solutions: A Thermodynamic Analysis of Mechanical Alloying, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 28 A, p. 2189 – 2194, 1997.

58. LAMPMAN, S.. Compressibility and Compactibility of Metal Powders. ASM Handbook, Powder Metal Technologies and Applications, vol 7. , ed. 10, p. 704 – 716, 1998.
59. American Society for Testing and Materials, B 331 – 95 Standard Test Method for Compressibility of Metal Powders in Uniaxial Compaction, West Conshohocken, ASTM 1995 (Reapproved 2002).
60. SMITH, L. N.; MIDHA, P. S.; GRAHAM, A. D.; Simulation of Metal Powder Compaction, for Development of Knowledge Based Powder Metallurgy Process Advisor, Journal of Materials Processing Technology, nº 79, p. 94 – 100, 1998.
61. ZILNYK, K. D.; VUROBI JR, S.; MIKI, C. H.; CAMILO, D. C.; CINTHO, O. M.; Influência do Tamanho de Partícula na Compressibilidade de Pós Metálicos, Encontro Anual de Iniciação Científica – UEPG, Ponta Grossa, 2007.
62. ZILNYK, K. D.; CINTHO, O. M.; Avaliação do Processo de Compactação Uniaxial de Pós Metálicos por Meio de Ensaios de Compressibilidades de Alta Resolução, Trabalho Apresentado no 63º Congresso Anual da ABM., Santos – SP – Brasil, 28 de julho a 1º de agosto de 2008.
63. RAWERS, J.; GOVIER, D.; KOTH, G.; Consolidation, Mechanical Properties and Phases Stability of Mechanically Alloyed Fe-N Powder compositions, ISIJ International, vol. 36, nº 7, p. 947 – 950, 1996.
64. RAWERS, J.; GOVIER, D.; COOK, D.; Mechanical Alloying of Nitrogen into Iron Powders, ISIJ International, vol. 36, nº 7, p. 958 – 961, 1996.
65. Site do Grupo CLI-FAFER USINOR GROUP. Uranus[®]52N+: A 25 Cr Super Duplex Stainless Steel with PREN $\geq$ 40. [online] Disponível na Internet via www. URL: <http://www.nationalmetaldistributors.com/download/UR52Nplus.pdf>.

Última Atualização em 1º de junho de 2000. Capturado em 28 de Abril de 2008 às 22:30 h.

66. VOORT, G. F. V.. Chapter 1: Phase Identification by Selective Etching. In: George F. Vander Voort (Org.). Applied Metallography. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1986, p. 1 – 19.

67. BÜHLER, H – E; AYDIN, I.. Chapter 3: Applications of the Interference Layer Method. In: George F. Vander Voort (Org.). Applied Metallography. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1986, p. 41 – 51.

68. VOORT, G. F. V.; Tint Etching, Metal Progress, p. 31 – 41, março de 1985.

69. MICHÉL, M. D., Propriedades Mecânicas e Fraturas Induzidas por Nanoindentação em Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado, 2005, 129 f. Tese (Doutorado em Ciências, UFPR).

70. Site da CIMM [online] Disponível na Internet Via www. URL: http://www.cimm.com.br/cimm/construtordepaginas/htm/3_24_7429.htm.

Capturado em 20 de janeiro de 2008 às 23:00 h.

71. Dicionário Livre de Geociências [online] Disponível na Internet via www. URL: <http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/Dureza>. Capturado em 20 de janeiro de 2008 às 23:00 h.

72. ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D.; Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels *In-Situ* Synchrotron X-Ray Diffraction, Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 38A, p. 464 – 475, 2007.

73. CHEN, T. H.; YANG, J.R.; Effects of Solution Treatment and Continuous Cooling on σ - phase Precipitation in a 2205 Duplex Stainless Steel, Materials

Science and Engineering A311, p. 28 – 41, 2000.

74. AL-QURESHI, H. A.; GALIOTTO, A.; KLEIN, A. N.; On the Mechanical of Cold Die Compaction for Powder Metallurgy, Journal of Materials Processing Technology, vol. 166, p. 135 – 143, 2005.

75. American Society for Testing and Materials, E 562 – 02: Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point, West Conshohocken, vol. 03.01, ASTM 2005.

76. CAHN, R. W.; HAASEN, P.; Physical Metallurgy; vol. 2, 4^a ed., North-Holland, p. 996 – 1003, 1996.

77. American Society for Testing and Materials, E 112: Standard Test Methods for Determining Average Grain Size, West Conshohocken, vol. 03.01, ASTM 2005.

78. PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F.. Técnicas de Análise Microestrutural. 1. ed. SAO PAULO: HEMUS, 1985. vol.1, 190p.

79. DEHOFF, R.T.. Chapter 7: Problem Solving Using Quantitative Stereology. In: George F. Vander Voort (Org.). Applied Metallography. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1986, p. 89 – 99.

80. PADILHA, A. F.; SICILIANO JR, F.. In: Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura. 3 ed. São Paulo, SP: Associação Brasileira de Metalurgia, 2005.

81. PADILHA, A. F.; SICILIANO JR, F.. Crescimento das Regiões Recristalizadas. In: André Paulo Tschiptschin e Outros. (Org.). Textura e Relações de Orientação: Deformação Plástica, Recristalização e Crescimento de Grão. 2 ed. São Paulo: EPUSP, 2001, v. 01, p. 49-58.

82. RIOS, P. R.; SICILIANO JR., F.; SANDIM, H. R. Z.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F.; Nucleation and Growth During Recrystallization, *Materials Research*, Vol. 8, nº 3, p. 225 – 238, 2005.
83. RIOS, P. R.; A Theory for Grain Boundary Pinning by Particles, *Acta metallurgica*, vol. 35, nº 12, p. 2805 – 2814, 1987.
84. HORNBOGEN, E.; Electron Microscopical Investigation of the Recrystallization of Alloys in which Precipitation Can Occur, *Praktische Metallographie*, vol. 7, p. 349 – 360 , 1970.