

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

DANNILO EDUARDO MUNHOZ FERREIRA

SOLIDIFICAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FUNDIDOS DA CLASSE CF-8M:
EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL

PONTA GROSSA
2015

DANNILO EDUARDO MUNHOZ FERREIRA

SOLIDIFICAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FUNDIDOS DA CLASSE CF-8M:
EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo

PONTA GROSSA
2015

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

F349 Ferreira, Dannilo Eduardo Munhoz
Solidificação de aços inoxidáveis
fundidos da classe CF-8M: evolução
microestrutural/ Dannilo Eduardo Munhoz
Ferreira. Ponta Grossa, 2015.
128f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e
Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Ferreira
Hupalo.

1.Aços inoxidáveis austeníticos.
2.CF-8M. 3.Solidificação. 4.EBSD.
I.Hupalo, Marcio Ferreira. II.
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Mestrado em Engenharia e Ciência de
Materiais. III. T.

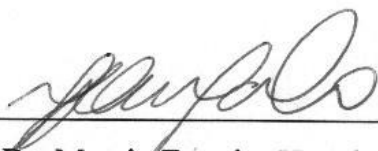
CDD: 620.112

DANNILO EDUARDO MUNHOZ FERREIRA

SOLIDIFICAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS FUNDIDOS DA CLASSE CF-8M:
EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL

Dissertação apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

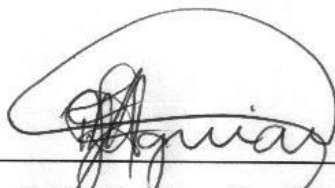
Ponta Grossa, 31 de agosto de 2015.



Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo – Orientador
Doutor em Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho
Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Denilson José Marcolino de Aguiar
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dedico esse trabalho a minha mãe que sempre esteve presente me apoiando.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Maria Conceição Munhoz pelo amor e apoio em todos os momentos, sem você não teria chegado onde estou e não teria forças de seguir em frente.

Ao Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo pela orientação, amizade, colaboração e confiança.

A todos os professores que passaram pela minha vida e contribuíram para o meu desenvolvimento intelectual e humano.

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – pela bolsa de estudos.

Aos técnicos do departamento de Engenharia de Materiais pela ajuda na realização das análises presentes nesse trabalho.

Ao CLABMU - complexo de laboratórios multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa pelas análises de EBSD indispensáveis para a realização desse trabalho.

A todos os amigos que contribuíram de alguma forma na realização desse trabalho.

A Deus por me dar a oportunidade de me desenvolver e abrir portas durante toda a minha vida.

Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer.

(Albert Einstein)

RESUMO

Os aços inoxidáveis austeníticos têm uma vasta gama de aplicações, sendo muito utilizados em aplicações que requerem grande resistência à corrosão, sendo as ligas da classe CF-8M geralmente submetidas a ambientes corrosivos em meios líquidos. A microestrutura desses aços apresenta uma matriz austenítica e uma quantidade variável de ferrita delta resultante do processo de fundição, a qual é afetada por variáveis de processo como a taxa de resfriamento e composição química da liga. No presente trabalho foram caracterizadas quatro ligas de aços inoxidáveis austeníticos da classe CF-8M. As composições químicas variam somente os teores de cromo e níquel com o intuito de gerar valores diferentes de cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}) segundo o diagrama de Schoefer com relações Cr_{eq}/Ni_{eq} variando entre 0,95 e 1,35. A variação no valor da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} tem por objetivo observar a influência da composição química no modo de solidificação e nas transformações de fase durante o processamento das ligas. As ligas foram vazadas em forma de pinos dos quais foram retiradas as amostras para caracterização. A caracterização microestrutural das ligas foi feita com auxílio das técnicas de microscopia óptica com análise de imagens, microscópio eletrônico de varredura de efeito de campo (MEV/FEG) com microanálise química e difração de elétrons retro espalhados (EDS/EBSD) para mapeamento composicional. A técnica de ferritoscopia, mapeamento de fases por EBSD e difração de raios X foram utilizadas para a determinação da proporção entre fases. As análises térmicas por DSC determinaram o intervalo de solidificação para as ligas em estudo e as transformações de fase decorrentes ao longo do resfriamento até a temperatura ambiente. Os resultados mostraram que as ligas 1, 2 e 4 se solidificam pelo modo FA, como esperado. A liga 3 apresentou uma microestrutura correspondente à solidificação eutética/peritética, não sendo apresentada em nenhum dos diagramas existentes na literatura consultada. As medidas da fração de ferrita δ para todas as ligas foram válidas para os valores propostos pelo diagrama de Schoefer. A análise das micrografias das ligas mostra a variedade de microestruturas que um aço CF-8M pode apresentar apenas alterando sua composição química. Os mapeamentos por EDS/EBSD apresentaram uma maior segregação de elementos de liga entre as fases para as ligas 1, 2 e 4, devido ao modo de solidificação e posterior transformação no estado sólido. A liga 3 apresentou uma menor diferença de composição entre as fases bem como uma menor variação dentro da mesma fase, o que caracteriza uma solidificação eutética/peritética. A comparação entre as regiões distintas das amostras apresentaram variação na fração e na morfologia da ferrita. O intervalo de solidificação das quatro ligas em estudo ficou dentro de um patamar máximo de 4 °C, esperado para a solidificação com ferrita δ como primeira fase a se formar a partir do líquido. Foi observada para as ligas com modo de solidificação FA uma transformação de fase no estado sólido no intervalo de 1320°C a 1340 °C, correspondendo a transformação $\delta \rightarrow \gamma$. A energia dessa transformação é inversamente proporcional à quantidade de ferrita observada na microestrutura final das ligas.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis austeníticos. CF-8M. Solidificação. EBSD.

ABSTRACT

Austenitic stainless steels have a wide range of applications and are widely used in applications requiring high corrosion resistance, and CF-8M class are generally submitted to corrosive environments in liquid media. The microstructure of these steels has an austenitic matrix and a variable amount of delta ferrite resulting from the casting process, which is affected by process variables like cooling rate, and chemical composition of the melt. In this work were characterized four alloys of CF-8M class austenitic stainless steels. The chemical compositions differ only in chromium and nickel contents in order to generate different amounts of chromium equivalent (Cr_{eq}) and nickel equivalent (Ni_{eq}) according to the Schoefer diagram with ratio Cr_{eq}/Ni_{eq} ranging between 0.95 and 1.35. The variation in the value of the ratio Cr_{eq}/Ni_{eq} aims to observe the influence of chemical composition on solidification mode and the phase transformations during processing of the alloy. The alloys were cast in the form of pins which samples were removed for characterization. The microstructural characterization of alloys was made with the techniques of optical microscopy with image analysis, Field emission microscope (SEM / FEG) with energy dispersive X-ray spectrometry and electron backscatter diffraction (EDS / EBSD) to compositional map. The ferritoscopy technique, EBSD phase map and XRD were used to determine the ratio between phases. Thermal analysis by DSC determined the solidification interval for alloys in the study and phase transformations resulting during cooling to room temperature. The results showed that alloys 1, 2 and 4 solidify with FA mode, as expected. The alloy 3 showed a corresponding microstructure of eutectic/peritectic solidification, not presented in any of the existing diagrams in the literature. The measures of δ -ferrite fraction for all leagues were valid for the values proposed by Schoefer diagram. The examination of the micrographs of alloys shows the variety of microstructures that a CF-8M steel can display only altering its chemical composition. The EDS/EBSD maps showed a higher segregation of alloying elements between the phases for alloys 1, 2 and 4, due to the solidification mode and further transformation in solid state. The alloy 3 showed a smaller difference in composition between phases and less variation within the same phase, which features a eutectic/peritectic solidification. The comparison between the different regions of the samples presented variation in the fraction and morphology of ferrite. The range of solidification of the four alloys in the study was within a maximum level of 4 ° C, expected to solidification with ferrite δ as the first phase to form from the liquid. It was observed for the alloys to solidify with FA mode a phase transformation in the solid state in the range 1320 °C to 1340 °C, corresponding to $\delta \rightarrow \gamma$ transformation. The energy of this transformation is inversely proportional to the amount of ferrite observed in the final microstructure of alloys.

Keywords: Austenitic stainless steel. CF-8M. Solidification. EBSD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Diagrama pseudobinário do sistema Fe-Cr-Ni, para 19 % de Cr, com a representação da curva de resfriamento esquemática para um aço inoxidável de composição C_0 a partir do estado líquido em condição de equilíbrio.	22
Figura 3.2 – Morfologia dendrítica na ponta e raiz com engrossamento evidente.....	27
Figura 3.3 – Mecanismos de engrossamento de braços dendríticos.....	28
Figura 3.4 – Teores de cromo e níquel das classes padrão de aços fundidos resistentes ao calor e a corrosão.....	33
Figura 3.5 – Corpo de válvula fabricado com aço CF-8M.	35
Figura 3.6 – Corte do diagrama ternário Fe-Cr-Ni, para 19 % Cr, indicando os quatro modos de solidificação dos aços inoxidáveis.	36
Figura 3.7 – Os modos de solidificação dos aços inoxidáveis: a) modo FA; b) modo AF; e c) modo A.....	39
Figura 3.8 – Diagrama ternário Fe-Cr-Ni indicando os dois campos monofásicos possíveis para o início de solidificação.	41
Figura 3.9 – Projeção basal da região <i>liquidus</i> e linhas <i>solidus</i> do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.....	42
Figura 3.10 – Diagrama ternário Fe-Cr-Ni proposto por Rivlin e Raynor com destaque para a região do diagrama ternário que deu origem ao diagrama de predição do modo de solidificação.....	42
Figura 3.11 – Diagrama de Schaeffler.....	43
Figura 3.12 – Diagrama de DeLong.	44
Figura 3.13 – Diagrama desenvolvido por Schoefer para a estimativa da quantidade de ferrita na fundição de aços. As linhas tracejadas indicam bandas de dispersão provocada pela incerteza da análise química de elementos individuais.	45
Figura 3.14 – Microestrutura de solidificação característica do modo A, células de austenita com região interdendrítica enriquecida de elementos de liga.	49
Figura 3.15 – Microestrutura de um aço inoxidável que se solidifica pelo modo F, células de ferrita.	49
Figura 3.16 – Microestrutura de um aço inoxidável com solidificação pelo modo F exibindo plaquetas de Widmanstätten de austenita formadas a partir de transformação de fase no estado sólido.....	50

Figura 3.17 – Ferrita interdendrítica na forma de rede em um aço CF-8M no estado bruto de fundição.	51
Figura 3.18 – Modo de solidificação de ferrita primária: a) ferrita localizada no centro das células no modo de austenita intercelular; b) estrutura vermicular de dendritas de ferrita; c) ferrita fina e alongada; e d) austenita em blocos.....	51
Figura 3.19 – Morfologia fina e alongada da ferrita, $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1,75$	52
Figura 3.20 – Microscopia eletrônica de varredura de uma solda tipo E309Mo –16, ($Cr_{eq} = 24,8$, $Ni_{eq} = 13,5$) com 19 % de ferrita em volume.....	52
Figura 3.21 – Ferrita não decomposta em solda ($Cr_{eq} = 29,7$, $Ni_{eq} = 14,5$).....	53
Figura 3.22 – Corte isotérmico a 650 °C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni exibindo as fases termodinamicamente estáveis nessa temperatura.	57
Figura 3.23 – Diagrama aproximado de transformação tempo-temperatura para aços CF-8M.	58
Figura 4.1 – Molde de areia utilizado para a confecção dos corpos de prova.....	61
Figura 4.2 – Corpos de provas fundidos para retirada das amostras.	62
Figura 4.3 – Regiões observadas nas amostras caracterizadas por microscopia óptica.	63
Figura 5.1 – Representação das ligas em estudo no diagrama de predição do modo de solidificação.	69
Figura 5.2 – Difratoograma de raios X para as ligas no estado bruto de fusão.....	72
Figura 5.3 – Análise térmica da liga 1.....	75
Figura 5.4 – Análise térmica da liga 2.....	76
Figura 5.5 – Análise térmica da liga 3.....	77
Figura 5.6 – Análise térmica da liga 4.....	78
Figura 5.7 – Microestruturas da região de borda da liga 1. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.	80
Figura 5.8 – Microestruturas da região intermediária da liga 1. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.	81
Figura 5.9 – Microestruturas da região central da liga 1. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.	82
Figura 5.10 – Microestrutura da liga 2 na região da borda da amostra. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.	84
Figura 5.11 – Microestrutura da região intermediária da liga 2. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.	85

Figura 5.12 – Microestrutura da região central da liga 2. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.....	86
Figura 5.13 – Microestrutura da região de borda da liga 3. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.	87
Figura 5.14 – Microestrutura da região intermediária da liga 3. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.	88
Figura 5.15 – Microestrutura da região central da liga 3. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.....	89
Figura 5.16 – Microestrutura da região de borda da liga 4. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.	91
Figura 5.17 – Microestrutura da região intermediária da liga 4. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.	92
Figura 5.18 – Microestrutura da região central da liga 4. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.....	93
Figura 5.19 – Comparação da microestrutura das ligas para a região de borda das amostras. Ataque eletrolítico em ácido oxálico 10%.	95
Figura 5.20 – Comparação da microestrutura das ligas para a região intermediária das amostras. Ataque eletrolítico em ácido oxálico 10%.	96
Figura 5.21 – Comparação da microestrutura das ligas para a região central das amostras. Ataque eletrolítico em ácido oxálico 10%.	97
Figura 5.22 – Mapeamento por EBSD das três regiões da liga 1 mostrando a dispersão de fases na microestrutura, sendo a austenita colorida no tom vermelho e a ferrita no tom azul. Juntamente está representada a orientação cristalográfica da mesma microestrutura.....	99
Figura 5.23 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região de borda da liga 1.	101
Figura 5.24 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região intermediária da liga 1.....	102
Figura 5.25 – Mapeamento por EBSD das três regiões da liga 2 mostrando a dispersão de fases na microestrutura, sendo a austenita colorida no tom vermelho e a ferrita no tom azul. Juntamente está representada a orientação cristalográfica da mesma microestrutura.....	104
Figura 5.26 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região de borda da liga 2.	106
Figura 5.27 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região intermediária da liga 2.....	107
Figura 5.28 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região central da liga 2.	108

Figura 5.29 – Mapeamento por EBSD das três regiões da liga 3 mostrando a dispersão de fases na microestrutura, sendo a austenita colorida no tom vermelho e a ferrita no tom azul. Juntamente está representada a orientação cristalográfica da mesma microestrutura.....	110
Figura 5.30 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região de borda da liga 3.	112
Figura 5.31 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região central da liga 3.	113
Figura 5.32 – Mapeamento por EBSD da região intermediária da liga 3 apresentando as orientações cristalográficas da austenita e ferrita.....	114
Figura 5.33 – Mapeamento por EBSD das três regiões da liga 4 mostrando a dispersão de fases na microestrutura, sendo a austenita colorida no tom vermelho e a ferrita no tom azul. Juntamente está representada a orientação cristalográfica da mesma microestrutura.....	115
Figura 5.34 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região de borda da liga 4.	117
Figura 5.35 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região intermediária da liga 4.....	118
Figura 5.36 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região central da liga 4.	119

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Parâmetros de ligas Fe-Cr-Ni.	38
Tabela 3.2 – Variação nas propriedades do aço AISI 316 para diferentes taxas de resfriamento.....	55
Tabela 3.3 – Microsegregação e partição de elementos de liga entre a austenita e ferrita para microestruturas do modo FA estimadas pelo método EPMA	56
Tabela 4.1 – Composição química das ligas CF-8M (% em peso).....	62
Tabela 4.2 – Composições químicas das ligas CF-8M (% em peso).	63
Tabela 5.1 – Composição química das ligas obtida por espectrômetro de emissão óptica. Composição química obtida logo após a fusão.	68
Tabela 5.2 – Valores dos equivalentes de cromo e níquel pelas equações de Jernkontoret das composições reais das ligas em estudo para determinação do modo de solidificação.	69
Tabela 5.3 – Resultados dos valores estimados da fração volumétrica de ferrita delta para diferentes diagramas.....	70
Tabela 5.4 – Fração das fases presentes na microestrutura das ligas nas três regiões analisadas obtidas pela técnica de EBSD e os valores estimados pelo diagrama de Schoefer.....	71
Tabela 5.5 – Frações volumétricas de ferrita delta determinadas por DRX e Ferritoscopia e os valores estimados pelo diagrama de Schoefer.	72
Tabela 5.6 – Temperatura <i>liquidus</i> T_L e <i>solidus</i> T_S para as ligas em estudo para uma taxa de resfriamento de 10 °C/min.	74
Tabela 5.7 – Espaçamento dos braços dendríticos secundários (λ_2) medidos a 2 mm da borda das amostras.	98
Tabela 5.8 – Composição química da liga 1 nas três regiões estudadas	103
Tabela 5.9 – Composição química da liga 2 nas três regiões estudadas	109
Tabela 5.10 – Composição química da liga 3 nas três regiões estudadas	111
Tabela 5.11 – Composição química da liga 4 nas três regiões estudadas	116

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- Cr_{eq} – Cromo equivalente – equação com participação dos elementos alfa-gênicos.
- Ni_{eq} – Níquel equivalente – equação com participação dos elementos gama-gênicos.
- DSC – Calorímetro Diferencial de Varredura.
- CF-8M – Aço inoxidável austenítico fundido, classificado segundo a ACI (Fe- 19 %Cr- 9 %Ni-0,08 % C-2 a 3 %Mo) para aplicação em meios corrosivos líquidos.
- T_L – Temperatura *liquidus*.
- T_S – Temperatura *solidus*.
- Fe – Elemento químico Ferro.
- Cr – Elemento químico Cromo.
- Ni – Elemento químico Níquel.
- k – Coeficiente de distribuição dos elementos de liga no equilíbrio durante a solidificação.
- C_S – Concentração de soluto no sólido.
- C_L – Concentração de soluto no líquido.
- γ – Fase alotrópica do ferro – austenita.
- δ – Fase alotrópica do ferro – ferrita delta.
- k_δ – Coeficiente de distribuição dos elementos de liga na fase ferrita.
- k_γ – Coeficiente de distribuição dos elementos de liga na fase ferrita.
- λ_2 – Espaçamento dos braços dendrítico secundário.
- T_R – Taxa de resfriamento.
- T_C – Teor de carbono.
- AISI – *American Iron and Steel Institute*.
- ACI – *Alloy Casting Institute*.
- CF - série de aços inoxidáveis fundidos com microestrutura austenítica.
- Mo – Elemento químico Molibdênio.
- L – Fase líquida.
- Si – Elemento químico Silício.
- Ti – Elemento químico Titânio.
- Nb – Elemento químico Nióbio.
- N – Elemento químico Nitrogênio.
- C – Elemento químico Carbono.
- Mn – Elemento químico Manganês.
- Cu – Elemento químico Cobre.

FN – Fração de ferrita presente em um aço inoxidável.

S – Taxa da concentração de um elemento em regiões interdendríticas até o centro das dendritas.

P_D – Taxa da concentração de um elemento em dendrita ferrítica até a austenita adjacente.

P_{ID} – Taxa da concentração de um elemento em ferrítica interdendrítica até a austenita adjacente.

σ – Fase intermetálica frágil precipitada nos aços inoxidáveis entre 550 e 950 °C.

χ – Fase intermetálica composta por Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀.

α' – Fase intermetálica precipitada na ferrita rica em cromo.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

EDS – Microscopia eletrônica de varredura com microanálise química.

FEG – Microscópio eletrônico de varredura de efeito de campo.

EBSD – Difração de elétrons retro espalhados.

DTA – Análise térmica diferencial.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS.....	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	Conceitos de solidificação.....	21
3.1.1	O intervalo de solidificação	21
3.1.2	Nucleação e crescimento	22
3.1.3	Redistribuição de soluto	24
3.1.4	Interfaces	26
3.1.5	Crescimento dendrítico.....	26
3.1.6	Macrossegregação	29
3.1.7	Transferência de calor na solidificação	30
3.2	Aços inoxidáveis fundidos	31
3.2.1	Nomenclatura dos aços inoxidáveis fundidos	32
3.2.2	Aços CF-8M	33
3.3	Solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos.....	35
3.3.1	Modo de solidificação primário.....	35
3.3.2	A previsão do modo de solidificação	40
3.3.3	Previsão da ferrita residual	43
3.4	Ferrita em aços inoxidáveis austeníticos fundidos.....	46
3.4.1	Limites do controle de Ferrita	47
3.5	Desenvolvimento microestrutural	48
3.5.1	Efeito da taxa de resfriamento	53
3.5.2	Perfis de concentração	55
3.5.3	Transformações de fase nos aços inoxidáveis austeníticos	56
4	MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1	Materiais.....	61
4.1.1	Fusão dos aços CF-8M	61
4.1.2	Composição química dos aços CF-8M.....	62
4.2	Métodos experimentais	63
4.2.1	Microscopia óptica	64
4.2.2	Microscopia Eletrônica.....	64
4.2.3	Análises térmicas.....	66

4.2.4	Difração de raios X.....	66
4.2.5	Medidas magnéticas	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	Composição das ligas	68
5.2	Modo primário de solidificação	68
5.3	Quantificação de ferrita presente na microestrutura.....	70
5.4	Determinação do intervalo de solidificação e possíveis transformações no estado sólido.....	73
5.4.1	Análises térmicas.....	74
5.5	Morfologia das microestruturas.....	79
5.5.1	Microestrutura da liga de composição 1.....	79
5.5.2	Microestrutura da liga de composição 2.....	83
5.5.3	Microestrutura da liga de composição 3.....	87
5.5.4	Microestrutura da liga de composição 4.....	90
5.5.5	Comparação das microestruturas.....	94
5.5.6	Medição de braços dendríticos secundários	97
5.6	Mapeamentos por EBSD e EDS.....	98
5.6.1	Mapeamento da liga 1.....	99
5.6.2	Mapeamento da liga 2.....	103
5.6.3	Mapeamento da liga 3.....	109
5.6.4	Mapeamento da liga 4.....	114
6	CONCLUSÕES.....	121
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis pertencem à classe de aços de alta liga e apresentam elevadas resistências à corrosão e oxidação, obtidas, basicamente, pela presença de cromo em solução sólida. Essa classe de aço é vastamente utilizada em meios aquosos e em serviço a altas temperaturas. O cromo em solução sólida confere passividade a estas ligas ferrosas quando está presente em quantidade igual ou superior a 11%, se as condições forem fortemente oxidantes. A característica inoxidável é dada pela formação de um filme de óxido superficial rico em cromo, invisível e aderente. Esta camada de óxido se forma e se regenera na presença de oxigênio. Por consequência, aços com mais de 11% de cromo são definidos como aços inoxidáveis. Outros elementos podem ser adicionados para melhorar características particulares desses aços, como níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio. O carbono está normalmente presente em quantidades que variam de menos de 0,03%, como no caso dos aços inoxidáveis austeníticos da classe L, até mais de 1,0% (em peso), em certas classes martensíticas.

As duas principais rotas de processamento de aços inoxidáveis são a fundição e o trabalho a quente. Em geral, os aços inoxidáveis fundidos e forjados possuem resistências equivalentes em meios corrosivos, porém, existem diferenças entre aços inoxidáveis fundidos e seus similares forjados. As microestruturas dos aços inoxidáveis podem ser austeníticas, ferríticas, martensíticas ou austeníticas-ferríticas, sendo esta última a mais frequentemente observada em peças fundidas. Uma diferença significativa é a microestrutura dos aços inoxidáveis fundidos. Geralmente, há uma quantidade maior de ferrita presente nos aços inoxidáveis fundidos austeníticos em relação às ligas forjadas.

A microestrutura austenítica é gerada pela adição de teores elevados de níquel e outros elementos que promovem a estabilização desta fase. Dentre as ligas austeníticas fundidas pode-se destacar as ligas CF-3, CF-8, CF-3M e CF-8M. As ligas fundidas austeníticas CF-8M, são modificações das ligas CF-8, apresentando adição de molibdênio, de 2% a 3% (em peso), com o intuito de melhorar a resistência à corrosão por soluções de cloreto.

Peças fundidas oferecem grande economia de custos quando comparado a fabricação via soldagem junto a módulos usinados a partir de grandes peças forjadas.

Componentes fabricados a partir de ligas CF-8M são utilizados, por exemplo, em tubulações e válvulas na indústria petroquímica e de energia nuclear, onde estão sujeitos a altas pressões e temperaturas elevadas.

A presença de ferrita na microestrutura dos aços CF-8M pode ser desejável ou não, dependendo de sua quantidade, disposição na matriz austenítica e condições de aplicação da peça fundida.

Para auxiliar o estudo da solidificação e a previsão das características da microestrutura dos aços inoxidáveis, foram propostos diagramas como os de Schaeffler, DeLong e Schoefer, que determinam a microestrutura e a quantidade de ferrita delta a partir de equações empíricas que agregam elementos ferritizantes (alfagênicos), para gerar um valor de cromo equivalente (Cr_{eq}), e outras englobando os elementos austenitizantes (gamagênicos), fornecendo um valor de níquel equivalente (Ni_{eq}). Os dois primeiros diagramas foram originalmente desenvolvidos para a soldagem, porém são utilizados também para a fundição, onde as condições de resfriamento são muito diferentes. A partir da relação entre diferentes equações de Cr_{eq} e Ni_{eq} é possível estimar também o modo de solidificação. Durante o processo a primeira fase a solidificar pode ser austenita ou ferrita e posteriores transformações de fases no estado sólido durante o resfriamento das ligas podem ocorrer e alterar a morfologia e a fração de fases.

Peças fundidas apresentam gradientes térmicos ao longo de todo seu volume durante a solidificação, esses gradientes são gerados pela taxa de resfriamento proveniente do molde e da geometria de ambos. Os gradientes influenciam na segregação dos elementos de liga durante a solidificação e afetam, por exemplo, a morfologia das fases formadas e o tamanho das dendritas para a morfologia dendrítica. Há influência marcante também na partição de elementos de liga e nas transformações no estado sólido após o término da solidificação.

A maioria dos estudos desenvolvidos na área de solidificação de aços inoxidáveis foi focada na área de soldagem. A área de fundição carece de pesquisas mais aprofundadas, voltadas para o estudo dos efeitos das condições de processo sobre a microestrutura desses aços. Em peças fundidas, os volumes de metal líquido são muito maiores e as taxas de extração de calor são consideravelmente mais baixas que as encontradas nos processos de soldagem.

A composição química dos aços inoxidáveis pode alterar o modo de solidificação e a morfologia das fases no estado sólido. De forma semelhante, a condição de resfriamento

interfere nas transformações no estado sólido e, conseqüentemente na microestrutura final e nas propriedades mecânicas das peças fundidas.

2 OBJETIVOS

O presente estudo tem por objetivo geral relacionar a composição química, as condições de solidificação e o desenvolvimento microestrutural na microestrutura final dos aços inoxidáveis austeníticos da classe CF-8M.

O presente trabalho tem por objetivos específicos:

- Avaliar o modo de solidificação das ligas CF-8M e suas microestruturas, comparando e correlacionando resultados com a literatura;
- Avaliar a fração de ferrita residual, utilizando-se de diferentes técnicas;
- Analisar, utilizando-se da técnica de DSC, o intervalo de solidificação para as ligas estudadas, bem como, transformações de fase decorrentes durante o resfriamento até temperatura ambiente.
- Analisar a relação de orientação das fases na microestrutura em diversas regiões, bem como, determinar a composição química pontual na microestrutura nessas regiões.
- Avaliar o espaçamento entre os braços dendríticos secundários.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Conceitos de solidificação

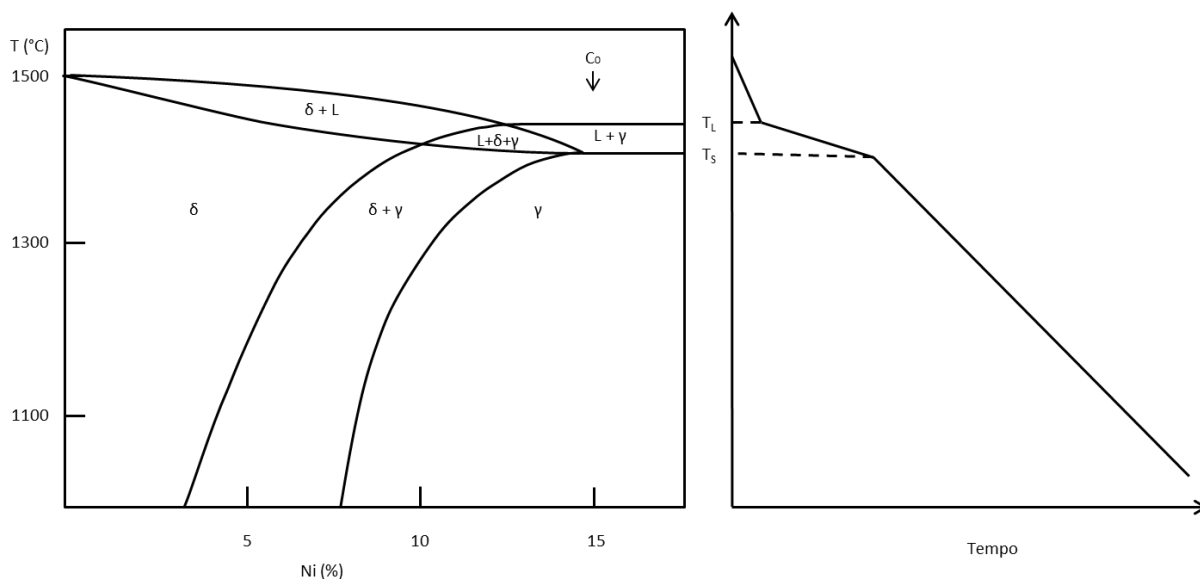
A solidificação é a transformação de uma fase líquida para sólida, envolvendo a passagem de interfaces que mantêm um equilíbrio local através de um volume que estava inicialmente em equilíbrio, mas pode resultar em uma distribuição fora de equilíbrio dos elementos de liga, ou seja, microsegregação. A solidificação irá ocorrer se, ao fazê-lo, o sistema (fechado) em questão puder perder energia ¹.

A solidificação de um aço pode ser entendida como um problema de condutividade térmica, uma vez que a taxa do processo é controlada pela remoção do calor libertado durante a solidificação ².

3.1.1 O intervalo de solidificação

A solidificação em equilíbrio de uma liga metálica ocorre em um intervalo de temperaturas, iniciando-se à temperatura *liquidus*, T_L , e completando-se à temperatura *solidus*, T_S , a exemplo do mostrado no diagrama de equilíbrio da Figura 3.1 que representa esquematicamente uma curva de resfriamento correspondente a essa situação. Durante o resfriamento da liga o calor latente é liberado ao longo do intervalo de solidificação ³.

Figura 3.1 – Diagrama pseudobinário do sistema Fe-Cr-Ni, para 19 % de Cr, com a representação da curva de resfriamento esquemática para um aço inoxidável de composição C_0 a partir do estado líquido em condição de equilíbrio.



Fonte: O autor

Os diagramas de fase apresentam a fase, ou possíveis combinações de fases com a menor energia livre para cada temperatura e composição em massa. Em baixas temperaturas, as energias de ligação dominam e sólidos são favorecidos, ao passo que em altas temperaturas, a entropia domina e, por consequência, fases menos ordenadas são favorecidas¹.

3.1.2 Nucleação e crescimento

Para uma liga metálica, abaixo da temperatura T_S apenas a fase sólida é estável termodinamicamente. A diminuição da temperatura da fase líquida, abaixo de T_S , gera um acréscimo na energia livre do sistema, aumentando a força motriz da transformação de fase, de líquida para sólida. A temperatura de super-resfriamento é a temperatura abaixo de T_S em que ocorre a formação da fase sólida. O super-resfriamento é a diferença entre a temperatura teórica de solidificação T_S e a temperatura abaixo da temperatura de fusão, na qual ocorre a formação de núcleos estáveis da fase sólida que possibilitam a transformação de fase.

A nucleação é a formação de uma nova fase a partir de outra já existente. Para a solidificação, a nucleação envolve a formação de partículas de fase sólida envolta em metal líquido. Quando ocorre a nucleação de partículas sólidas dentro do líquido, sem auxílio de nenhum estimulante energético externo, a nucleação é denominada de nucleação homogênea.

A nucleação heterogênea ocorre quando um núcleo de tamanho crítico é formado com o auxílio de um redutor de energia de ativação que age como substrato. O núcleo surge como uma calota esférica sobre o substrato, diferentemente da nucleação homogênea onde os núcleos são esferas e não há auxílio de nenhum outro meio. Os agentes atuam como facilitadores energéticos do processo de nucleação, ocasionando valores de super-resfriamento máximo que, na prática, raramente vão além de poucos graus abaixo do ponto de fusão. Na quase totalidade das situações a nucleação é heterogênea, podendo ser agentes nucleantes: paredes de molde, partículas de óxido ou partículas sólidas em suspensão no líquido adicionadas de forma proposital para promover a nucleação. A fase de crescimento de núcleos estáveis é afetada pela facilidade com que os átomos da fase líquida aderem à interface de crescimento ³.

A origem do grão, seja devido à nucleação sobre um substrato ou através de uma reação em fase peritética, expressa a lógica de que quanto maior o número de sítios de nucleação, mais fino o tamanho de grão resultante. Em relação a eficiência do processo de nucleação, inicialmente a literatura se reportava apenas ao chamado paradigma do nucleante, relacionado com a efetividade de um substrato em nuclear uma nova fase ⁴.

A proximidade do parâmetro de rede entre substrato e o núcleo sólido é um indicador da efetividade do agente nucleante. O parâmetro delta (δ), equação (3.1), é utilizado para quantificar essa tendência, sendo definido por:

$$\delta = \frac{a_t - a_s}{a_s} \quad (3.1)$$

Onde a_s corresponde ao parâmetro de rede do núcleo sólido e a_t corresponde ao parâmetro de rede do agente nucleante ³.

No entanto, recentemente esse entendimento mudou, enfatizando que os elementos de soluto são de vital importância no processo de refino de grão. O paradigma de soluto relaciona a importância da segregação de elementos de soluto, combinada com o potencial nucleante do substrato adicionado, afetando o processo de refinamento da microestrutura. Elementos que segregam podem restringir o crescimento da interface sólido-líquido, levando também a um refinamento de grão ⁴.

A análise de diagramas de fases indica o potencial termodinâmico da formação de fases, porém não fornece informações quanto à velocidade que uma transformação em estudo

pode ocorrer, e se de fato ela pode ocorrer totalmente. Mesmo sem considerar problemas de nucleação de uma nova fase, a mudança na estrutura requerida pelo avanço de uma interface e a mudança na composição requerida das fases que a compõem necessita de tempo para ocorrer. O fato de que a homogeneização de soluto para a nova composição de equilíbrio leva tempo e pode não ocorrer totalmente, ocasiona desvios de equilíbrio e consequente segregação no interior das fases em vez de ocorrer apenas entre as fases. Por outro lado, estes desvios fornecem a força motriz para o processo de difusão ¹.

3.1.3 Redistribuição de soluto

Partindo de um sistema contendo dois ou mais componentes, em uma condição onde possam coexistir fase sólida e líquida, a uma determinada temperatura e em equilíbrio, é normal que as concentrações de soluto (elementos de liga) no sólido sejam diferentes do líquido. Isto ocorre devido aos potenciais químicos, em vez de as concentrações de solutos, que devem ser iguais em toda a interface ¹. Pode se definir o coeficiente de distribuição no equilíbrio (k), como a relação entre a concentração de soluto no sólido (C_S) e a correspondente concentração de soluto no líquido (C_L), equação (3.2) ³.

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (3.2)$$

A solidificação de metais e ligas pode ser tratada como se a interface sólido/líquido estivesse em equilíbrio, onde a velocidade de deslocamento da interface é essencialmente controlada pela taxa de transporte de calor latente para fora da interface. A formação da fase sólida ocorre em condições tais que o sólido e o líquido junto à interface podem ser considerados em equilíbrio local e tem suas composições dadas pelo diagrama de fases respectivo ³. A solidificação de sistemas multicomponentes, como é o caso dos aços inoxidáveis, será apresentada na seção 3.3.

A solidificação em equilíbrio ocorre quando o avanço da fronteira sólido/líquido é suficientemente lento para permitir que o soluto rejeitado seja uniformemente distribuído no volume do líquido e o soluto no sólido tenha capacidade de manter sua composição uniforme e em equilíbrio com a composição do líquido. Essa situação só ocorre na prática se a cinética

de avanço da interface sólido/líquido for mais lenta do que a difusão de soluto no sólido, e se a distância de difusão for pequena ³.

Quando a velocidade de deslocamento da interface sólido/líquido não é suficientemente lenta para permitir a solidificação em equilíbrio, haverá a formação de uma região enriquecida em soluto junto à interface. Neste caso é dito que a solidificação ocorre fora de equilíbrio. Nos processos usuais esse é o caso geral ³. Equações para descrever a segregação de soluto em situações reais, com diferentes tipos de soluto considerados, foram propostas por diversos autores ³. A solução clássica de Brody e Flemings ³ é baseada em um modelo de redistribuição de soluto unidirecional, necessitando o conhecimento da velocidade de avanço de interface. A Solução de Scheil ³ considera a hipótese de ausência de difusão no sólido, com uma homogeneização da composição da fase líquida. Já a regra da alavanca considera que há alta mobilidade de soluto no estado sólido, sendo aplicável para átomos intersticiais de soluto, cuja difusividade é varias ordens de grandeza maior que a dos átomos substitucionais ³.

Na maioria das condições práticas, o super-resfriamento necessário na interface para ocorrer o processo de solidificação é muito pequeno em ligas ferrosas. A condição de equilíbrio pode ainda ser assumida na interface, mas não é aplicável em todo o sistema. A composição não será constante dentro de cada fase, mas irá variar de acordo com a difusividade e do tempo decorrido, de modo que uma maior heterogeneidade de concentração deve ser esperada sob taxas de resfriamento maiores. No entanto, esta variação de composição é limitada, pela morfologia de crescimento dendrítico, onde a escala e, conseqüentemente, a distância necessária em que a difusão deve ocorrer, é reduzida pelo aumento das taxas de resfriamento. Para ligas ferrosas, isso é uma aproximação adequada para o caso prático no qual o equilíbrio pode ainda ser mantido por todos os solutos no líquido interdendrítico e, também, pelos solutos intersticiais a altas temperaturas na fase sólida, particularmente para ferrita delta. A presença de microsegregação após solidificação demonstra que o comportamento de equilíbrio na maioria das vezes não é observado ¹.

O aspecto principal do particionamento durante a solidificação consiste em saber se a quantidade de soluto aumenta ou diminui no líquido residual, ou seja, se o coeficiente (k) é menor ou maior do que a unidade, respectivamente. No sistema Fe-Cr-Ni, por exemplo, o mesmo sentido de particionamento é mantido para o k da fase austenita (γ), rica em Ni, e o k da fase ferrita (δ), rica em Cr, ambos permanecendo menor que a unidade embora em graus

diferentes, em todo o diagrama. O sentido do $k\delta$ e $k\gamma$ será alterado a partir de um valor menor que a unidade, para os respectivos binários de Fe, para um valor maior que a unidade, no sentido do binário Cr-Ni. Além disso, esta transição não necessariamente precisa corresponder à transição peritética/eutética presente nesse sistema ¹.

3.1.4 Interfaces

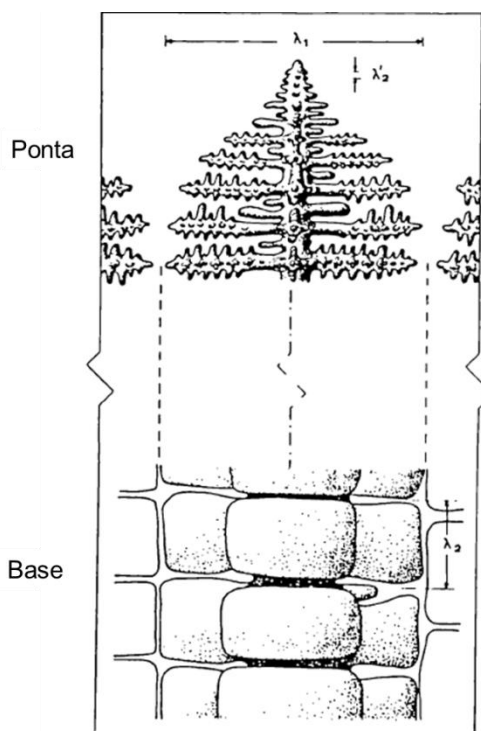
Em temperaturas elevadas, a interface sólido/líquido de uma liga é mais simples. Um problema mais complexo é observado nas interfaces entre fases sólidas distintas em movimento, durante e após o fim da solidificação, como observado na reação peritética.

Ainda que uma transformação de fase no estado sólido ocorra em uma temperatura bastante elevada, próxima da temperatura de fusão, caso da transformação peritética, o equilíbrio seria mais difícil de atingir. No líquido existem poucas barreiras para o rearranjo de átomos e modificação da composição local necessária para a transformação de fase, enquanto que estes fenômenos são prejudicados quando ambas as fases são sólidas ¹.

3.1.5 Crescimento dendrítico

Durante o resfriamento de diversos metais e ligas, cristais nucleados crescem preferencialmente em certas direções, fazendo com que os cristais cresçam e assumam uma forma distinta, não-facetada, de árvore, conhecida como dendrita. Esta morfologia é apresentada na Figura 3.2. Onde λ_1 são os braços primários, λ_2 os braços secundários e λ'_2 o espaçamento entre os braços secundários. Em cristais cúbicos, os eixos de crescimento preferenciais são direções $\langle 100 \rangle$. À medida que cada ponta dendrítica cresce, o calor latente é transferido para o líquido circundante, evitando a formação de outras pontas na sua vizinhança imediata. O espaçamento das dendritas primárias e de braços dendríticos, portanto, tende a ser regular ⁵.

Figura 3.2 – Morfologia dendrítica na ponta e raiz com engrossamento evidente.



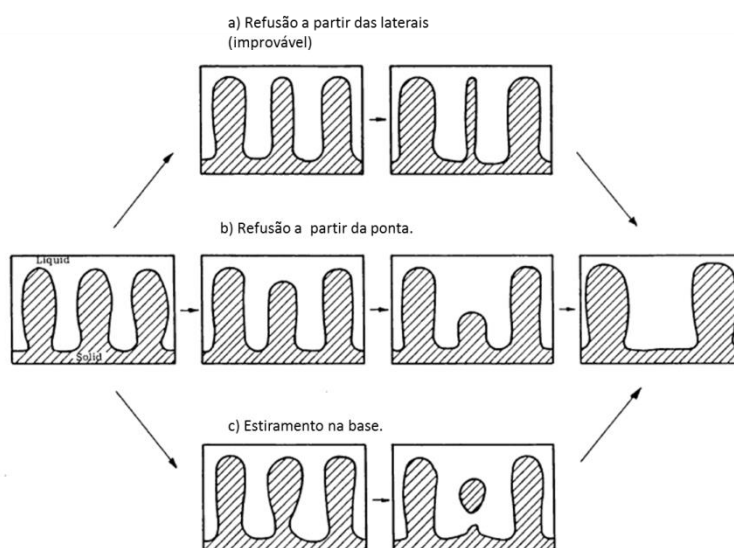
Fonte: Adaptado de Howe ¹.

Como os vários cristais colidem uns com os outros, é necessário que os interstícios das dendritas sejam bem alimentados com metal fundido, minimizando a formação de cavidades interdendríticas de retração. As correntes de convecção dentro do material fundido resfriando podem perturbar os delicados braços dendríticos e produzir leves desvios angulares na estrutura solidificada final (por exemplo, na faixa de 5-10 °). Esses contornos de baixo ângulo formam uma estrutura em linha (macromosaico) dentro do grão final, cada superfície de desajuste sendo equivalente a uma série de discordâncias em cunha. As correntes de convecção também podem proporcionar liberação de calor latente, associados a mecanismos de refusão das extremidades dos braços dendríticos. Estas extremidades acabam por retornar ao líquido remanescente, onde atuam como núcleos efetivos para geração de novos cristais. A agitação suave do material fundido estimula este processo, que é conhecido como a multiplicação dendrítica, e pode ser usado para produzir uma estrutura de grãos finos e equiaxiais (por exemplo, agitação eletromagnética de aço fundido). A multiplicação dendrítica é tida como um importante fenômeno de nucleação de cristais em peças fundidas e lingotes ⁵.

3.1.5.1 Braços dendríticos secundários

Durante a solidificação, a dendrita típica nem sempre tem a mesma distância entre os braços secundários adjacentes, como aparenta a estrutura totalmente solidificada. O processo de engrossamento dos braços secundários ocorre pela diferença de curvatura em diferentes regiões da dendritas. Regiões de alta curvatura tendem a fundir e se depositar em regiões de baixa curvatura. Esta dissolução ocorre em braços que eram mais finos do que os seus vizinhos, ou que tinham base estreita, de tal forma que lóbulos dendríticos seriam separados pelo estiramento, tal como mostrado esquematicamente na Figura 3.3. O fenômeno reduz significativamente a extensão da microsegregação ¹.

Figura 3.3 – Mecanismos de engrossamento de braços dendríticos.



Fonte: adaptado de Howe ¹.

O espaçamento dos braços secundários em aços inoxidáveis aumenta com o aumento da distância da superfície de solidificação ⁶, consequentemente, o espaçamento entre os braços secundários aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento ⁷.

Utilizando valores de espaçamento dendrítico secundário (λ_2), taxas de resfriamento e teores de carbono, foi proposta uma relação empírica para a determinação do espaçamento dendrítico secundário em aços. A equação (3.3) foi proposta para teores de carbono até 0,15% (em peso) e a equação (3.4) para teores de carbono maiores que 0,15% ⁸.

$$\lambda_2(\mu m) = (169,1 - 720,9 \cdot C_c) \cdot T_R^{-0,4935} \quad (3.3)$$

$$\lambda_2(\mu m) = 143,9 \cdot T_R^{-0,3616} \cdot T_C^{-0,5501 - 1,996 \cdot T_C} \quad (3.4)$$

Onde T_R é a taxa de resfriamento (em °C/s) e T_C é o teor de carbono (% em peso de C).

Foram também propostas equações relacionando o espaçamento entre os braços dendríticos secundários para distintas classes de aços inoxidáveis austeníticos. Para aços AISI 304 produzidos pelo método de *twin roll casting*ⁱ o espaçamento dendrítico secundário foi relacionado com a distância (x) da superfície de resfriamento pela equação (3.5)⁹ e para *strip casting*ⁱⁱ, pela equação (3.6)¹⁰. Para aços AISI 310, levando em consideração a taxa de resfriamento, é citada a equação (3.7)¹¹.

$$\lambda_2 = F(x)^{2/3} \quad (3.5)$$

$$\lambda_2 = 68 T_R^{-0,45} \quad (3.6)$$

$$\lambda_2 = 44 T_R^{-0,38} \quad (3.7)$$

3.1.6 Macrossegregação

A macrossegregação é definida como a falta de homogeneidade de composição, numa escala maior do que a dos espaçamentos dendríticos, podendo se apresentar de diversas formas em peças fundidas¹. Durante a solidificação, a velocidade da interface e o gradiente de temperatura na interface líquido-sólido são os dois principais parâmetros de processamento que influenciam a redistribuição do soluto na solidificação de aços¹².

A macrossegregação não é necessariamente uma característica fundamental da solidificação dendrítica. A segregação dita ‘normal’ pode ser observada em lingotes e foi primeiramente descrita como uma consequência natural do soluto enriquecido sendo empurrado à frente da frente de solidificação, demonstrado pela equação Scheil³. Com uma

ⁱ *Twin roll casting* é um processo siderúrgico para obtenção de tiras finas de aços inoxidáveis. O processo consiste em no vazamento de metal líquido entre dois cilindros submetidos a rotação contínua e refrigerados internamente.

ⁱⁱ *Strip casting* é um processo de fundição contínua para produção de folhas metálicas diretamente a partir do estado fundido, assim minimizando a necessidade de substancial processamento secundário.

frente plana de solidificação, esta seria, de fato, uma aproximação válida, porém, nem tanto com o crescimento celular e nada precisa para o crescimento dendrítico. Quanto mais distante é a topografia da frente de solidificação em relação à frente plana, mais o líquido enriquecido é mantido dentro dessa textura. A topografia é uma resposta ao super-resfriamento constitucional e, praticamente elimina-o. Vários tipos de macrossegregação são comumente observados em solidificação dendrítica ¹.

Durante a solidificação de ligas metálicas pode ocorrer a formação de uma região de equilíbrio entre fase líquido-sólido. Esta região é denominada de zona pastosa. Ela pode ser entendida como uma esponja cheia de líquido contaminado com impurezas. Caso essa esponja não seja manejada com muito cuidado, o líquido pode escorrer para fora e, se for apertada ou dobrada, o líquido poderá jorrar ou se concentrar em certas regiões, o que é uma representação de macrossegregação. Analogamente, a esponja deve ser pensada como frágil e, além disso, prontamente corroída pelo fluxo cooperativo do líquido que produz. Assim, os canais macroscópicos auxiliam ainda mais esse fluxo. Outra etapa é a contração durante o resfriamento, produzindo sua própria força motriz para o fluxo de fluido. Além disso, a densidade do líquido contaminado tende a variar exatamente de acordo com o quão este está contaminado, produzindo as forças de flutuação para dirigir correntes de circulação em torno da esponja ¹.

3.1.7 Transferência de calor na solidificação

Devido ao elevado teor de elementos de liga, os aços inoxidáveis tendem a apresentar uma extensa zona pastosa durante a solidificação, sendo esta constituída de metal fundido e dendritas. A velocidade de avanço da zona heterogênea, bem como a distribuição quantitativa das fases presentes na mesma, dependem da taxa de remoção do calor gerado pelo metal fundido, da concentração dos elementos de liga, dos coeficientes de distribuição e das condições existentes para transporte de material no interior do sistema. Cálculos dos gradientes de temperatura e da distribuição das fases na região heterogênea podem ser feitos de forma relativamente precisa com o auxílio da teoria de condução térmica. Nesse caso o calor gerado pelo material fundido na região heterogênea será introduzido por meio de um termo na equação de condutividade térmica, de maneira que as propriedades térmicas do metal solidificado são também tidas em conta. No sólido e na camada heterogênea o gradiente de temperatura em qualquer momento é descrito pelo sua própria equação diferencial, que é

formulada tendo em conta as condições de fronteira. O gradiente de temperatura a partir da borda para o centro da amostra é alterado de forma constante.² A análise da transferência de calor na solidificação possibilita a determinação da distribuição de temperaturas no sistema material/substrato e a determinação da cinética de solidificação³.

3.2 Aços inoxidáveis fundidos

Os aços inoxidáveis no estado bruto de fundição são geralmente classificados como resistentes à corrosão (utilizados em ambientes aquosos) ou resistentes ao calor (apropriados para temperaturas elevadas), porém esta designação nem sempre é distinta. A distinção habitual entre aços fundidos resistentes à corrosão e resistente ao calor é baseada no teor de carbono. A aplicação de aços fundidos resistentes à corrosão é muito dependente da ausência de carbono, e, especialmente, da ausência da precipitação de carbeto na microestrutura da liga. Portanto, aços fundidos resistentes à corrosão têm baixa concentração de carbono, geralmente inferior a 0,20 %. Aços fundidos resistentes ao calor se assemelham aos aços resistentes à corrosão, exceto pelo seu maior teor de carbono que confere maior resistência a temperaturas elevadas. Outra maneira de classificação é com base na microestrutura. As microestruturas podem ser austeníticas, ferríticas, martensíticas, ou ferrítica-austenítica¹³.

Os elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis fundidos estão em concorrência para promover a formação da fase austenita ou ferrita na microestrutura da liga. A microestrutura de uma classe em particular é determinada principalmente pela composição química. Cromo, silício, molibdênio e nióbio promovem a presença de ferrita na microestrutura da liga enquanto que níquel, carbono, nitrogênio e manganês promovem a presença de austenita. O controle da fração dos elementos que formam ferrita e austenita dentro dos intervalos especificados para os elementos de uma determinada liga possibilitam o controle da quantidade de ferrita presente na matriz austenítica. A liga pode ser constituída inteiramente de austenita ou com teores superiores a 40 % de ferrita na matriz austenita. Em geral, as classes de aços inoxidáveis fundidos de alta liga de cromo apresentam microestrutura martensítica ou ferrítica, as classes onde o cromo está em maior quantidade que o níquel apresentam microestrutura ferrítica-austenítica ou austenítica, e as classes com teores maiores de níquel do que cromo são totalmente austeníticas¹³.

Em geral, os aços inoxidáveis fundidos e forjados possuem resistência equivalente a meios corrosivos e são frequentemente utilizados em conjunto. Existem diferenças

importantes, no entanto, entre alguns aços inoxidáveis fundidos e seus homólogos forjados. Uma diferença significativa é na microestrutura dos aços inoxidáveis fundidos. Geralmente, há uma pequena quantidade de ferrita presente nos aços inoxidáveis fundidos austeníticos, em contraste com a estrutura praticamente monofásica austenítica das ligas forjadas. A presença de ferrita nos aços inoxidáveis fundidos é desejável para facilitar a reparação de solda, e também aumenta a resistência à corrosão sob tensão ¹³.

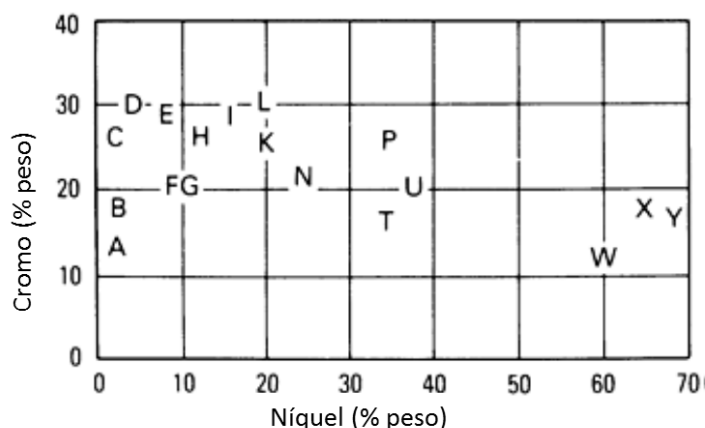
3.2.1 Nomenclatura dos aços inoxidáveis fundidos

Os aços inoxidáveis fundidos são na maioria das vezes especificados com base na composição usando o sistema de designação instituído pelo *Alloy Casting Institute* (ACI). A primeira letra da designação indica se a liga é classificada como resistente à corrosão (C) ou resistente ao calor (H). A segunda letra indica a proporção de cromo e níquel presente na liga, Figura 3.4. Como o teor de níquel aumenta, a segunda letra da designação é alterada de A até Z. O numeral ou numerais seguintes às duas primeiras letras indicam o teor de carbono máximo da liga (porcentagem $\times 100$). Finalmente, se mais elementos de liga estão presentes, estes são indicados por meio da adição de uma ou mais letras como um sufixo.

Os aços fundidos de tipo C, resistentes à corrosão, muitas vezes são classificados com base na composição, embora se deva reconhecer que a classificação por composição muitas vezes envolve distinções microestruturais.

A designação do aço caracterizado, CF-8M, refere-se a uma liga resistente à corrosão (C) do tipo de 19Cr-9Ni (F) com um quantidade de carbono máximo de 0,08 % e presença molibdênio (M) ¹³.

Figura 3.4 – Teores de cromo e níquel das classes padrão de aços fundidos resistentes ao calor e a corrosão.



Fonte: Adaptado de ASM ¹³.

3.2.2 Aços CF-8M

As ligas CF constituem o segmento tecnológico mais importante e de maior produção entre as ligas fundidas resistentes à corrosão. Elas são equivalentes a série de aços inoxidáveis forjados AISI 300. Em geral, as ligas fundidas e forjadas possuem resistência equivalente a meios corrosivos, e são frequentemente utilizadas em conjunto umas com as outras. A principal diferença entre as ligas fundidas da série CF e as ligas forjadas AISI é a microestrutura da liga na condição final de utilização. As ligas fundidas da série CF têm estruturas austeníticas e, geralmente, contêm 5 a 40 % de ferrita, dependendo da liga em particular. Em contrapartida, as ligas AISI são totalmente austeníticas. Esta diferença de microestrutura é atribuível ao fato de que a composição química das ligas fundidas e das ligas forjadas não é idêntica. A ferrita presentes nas ligas CF é magnética ¹⁴.

A ferrita está presente de forma intencional nos aços inoxidáveis fundidos da série CF por três razões principais: proporcionar aumento de resistência mecânica, melhorar a capacidade de soldagem, e maximizar a resistência à corrosão em determinados ambientes. O aumento de resistência mecânica nas ligas da série CF se limita essencialmente da incorporação da fase ferrita na matriz austenita. Estas ligas não podem ser tratadas termicamente ou serem trabalhadas a quente ou a frio. O reforço por precipitação de carbeto também é inviável, devido ao efeito prejudicial de carbeto na resistência à corrosão na maioria dos ambientes aquosos. Assim, as ligas são reforçadas pelo equilíbrio da composição química para produzir uma microestrutura composta por ferrita (até 40 % em volume)

distribuída numa matriz de austenita. A incorporação de ferrita em aços fundidos CF aumenta a resistência mecânica e a resistência ao impacto sem que ocorra perda de ductilidade a temperaturas inferiores a 425 °C ¹⁴.

As ligas CF-8M são modificações do CF-8, contendo de 2 % a 3 % de Molibdênio, com o intuito de melhorar a resistência à corrosão de um modo geral. A passividade dessas ligas sob condições fracamente oxidantes é mais estável do que a das ligas CF-8. A adição de 2 % a 3 % de Mo, aumenta a resistência à corrosão por água salgada e melhora a resistência a muitos ambientes portadores de cloreto. A presença dessa porcentagem de Mo, também melhora a resistência à corrosão intersticial em comparação com a CF-8. As ligas CF-8M possuem uma boa resistência a tais meios corrosivos como ácidos sulfurosos e acéticos e são mais resistentes à corrosão por cloretos leves. Estas ligas são adequadas para utilização em água do mar ¹³.

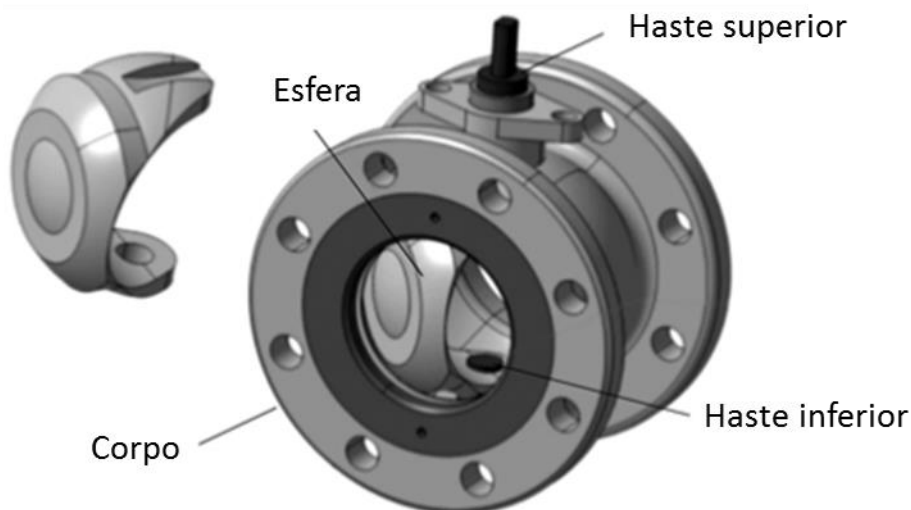
Peças fundidas de aço inoxidável são utilizadas em tubulações e válvulas sujeitas a altas pressões e temperaturas. O sistema de refrigeração primário de uma usina de energia nuclear é feito de um aço inoxidável fundido e as temperaturas de operação estão na faixa de 290 a 330 °C e pressões de 50MPa ou superior, e espera-se que permaneçam em serviço por mais de 100 mil horas ^{15, 16}. As mudanças das propriedades mecânicas estão associadas com as alterações das configurações de discordâncias na austenita, a precipitação de fases intermetálicas nas linhas de discordâncias e na fase ferrita, a decomposição espinodal que origina a fase α' e o engrossamento da estrutura espinodal decomposta em ferrita após diferentes tempos de envelhecimento térmico ¹⁷.

Peças fundidas oferecem grande economia de custos quando comparado a fabricação via soldagem junto a módulos usinados a partir de grandes peças forjadas. No entanto, devido ao tamanho de grão grande, a baixa densidade de discordâncias e a grande segregação de elementos de liga, as propriedades mecânicas dos componentes fundidos são frequentemente inferiores às dos componentes convencionalmente forjados e recozidos. Para melhorar e validar aço inoxidável moldado como um substituto para o aço inoxidável forjado para aplicações em módulo escudo, um programa de desenvolvimento e teste foi iniciado. Várias ligas de teste foram projetadas e fabricadas utilizando adições de N e Mn para um melhor desempenho mecânico ¹⁸.

Peças fundidas de aços inoxidáveis oferecem a possibilidade de produzir diretamente estruturas grandes e/ou relativamente complexas. As ligas CF-8M são usualmente aplicadas

em módulos de escudo e vasos de pressão em reatores de fusão nuclear^{18, 19}. A Figura 3.5 representa um corpo de válvula fabricado a partir do aço CF-8M²⁰.

Figura 3.5 – Corpo de válvula fabricado com aço CF-8M.



Fonte: Adaptado de Song²⁰.

3.3 Solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos

3.3.1 Modo de solidificação primário

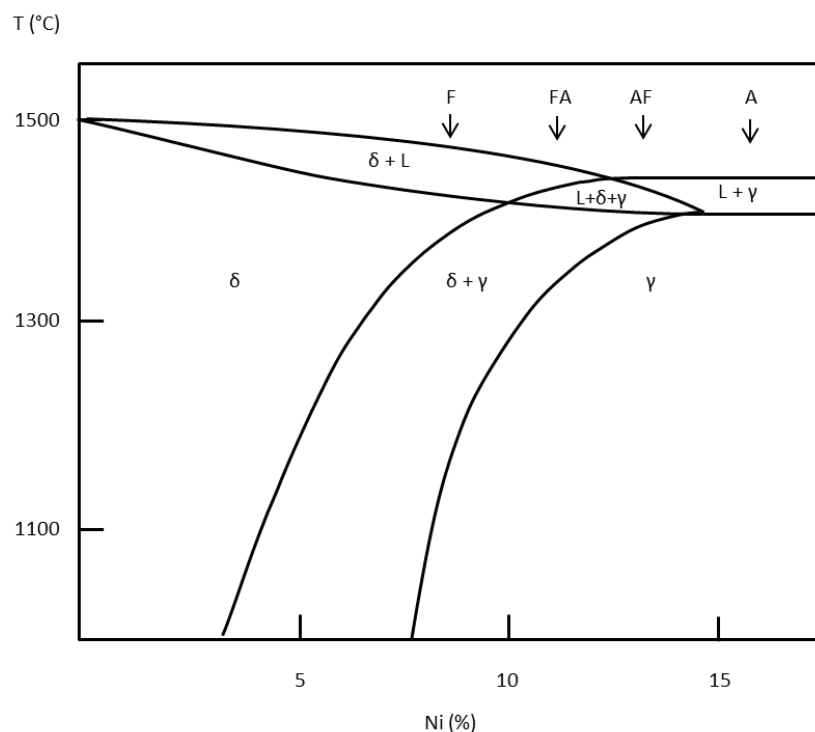
Os aços inoxidáveis austeníticos podem seguir quatro modos diferentes de solidificação. Os modos de solidificação têm sido nomeados de diferentes formas (ordem alfabética, numerais romanos entre outros) por diferentes autores no decorrer dos anos. Será adotada ao longo desse trabalho a designação por uma ou duas letras, onde a primeira letra indica a primeira fase a solidificar e, se ocorrer a formação de uma segunda fase ainda durante a solidificação, uma segunda letra é adicionada e indica qual é essa segunda fase. A fase austenita será representada pela letra “A” e a fase ferrita por “F”.

Os modos de solidificação para os aços inoxidáveis são:

Modo A	$\text{Líquido} \rightarrow \text{L} + \gamma \rightarrow \gamma$
Modo AF	$\text{Líquido} \rightarrow \text{L} + \gamma \rightarrow \text{L} + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$
Modo FA	$\text{Líquido} \rightarrow \text{L} + \delta \rightarrow \text{L} + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$
Modo F	$\text{Líquido} \rightarrow \text{L} + \delta \rightarrow \delta$

Estes modos encontram-se ilustrados esquematicamente na seção diagrama de fases Fe-Ni-Cr na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Corte do diagrama ternário Fe-Cr-Ni, para 19 % Cr, indicando os quatro modos de solidificação dos aços inoxidáveis.



Fonte: adaptado de Allan ²¹.

A solidificação no modo A se inicia com a formação de dendritas de austenita, se completando com a formação apenas desta fase ²¹.

A solidificação no modo AF se inicia com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo a formação de ferrita entre os braços das dendritas, devido ao efeito de segregação de elementos ferritizantes, apenas no final da solidificação ^{21, 22}.

No modo FA a primeira fase a se solidificar é a ferrita na forma de dendritas. A austenita forma-se posteriormente na interface entre ferrita e líquido por meio de uma reação eutética ou peritética, dependendo das condições de solidificação. Após nucleada a austenita cresce consumindo ferrita e líquido, com consequente segregação de elementos ferritizantes para o interior das dendritas de ferrita e para o líquido, podendo ocasionar a estabilização da ferrita no eixo das dendritas quanto na região interdendrítica ^{21, 23}.

A transformação de ferrita para austenita durante a solidificação pode ocorrer por meio de uma reação peritética envolvendo as fases austenita, ferrita e líquido, seguindo a equação $L + \delta \rightarrow \gamma$. O mecanismo para a reação é dividido em três partes. Inicialmente ocorre a nucleação de austenita na interface entre o líquido e a ferrita primária, crescendo ao redor da fase ferrita de modo rápido, devido a grande difusividade da fase líquida. Na segunda etapa, a ferrita se transforma em austenita na interface entre as duas fases. A austenita também cresce consumindo a fase líquida. Por fim, para que a reação continue, deve ocorrer difusão na fase austenita, que possui composição intermediária entre a ferrita primária e o líquido. Essa etapa é mais lenta, pois envolve difusão no estado sólido. Dependendo das condições de resfriamento a reação peritética pode ou não ser completa, assim possibilitando gerar ao final da solidificação a presença de ferrita e austenita ^{23, 24}. Após o fim da solidificação pode ocorrer a decomposição de ferrita para austenita no estado sólido por um mecanismo de difusão controlada ²⁵. Durante este processo no estado sólido, o crescimento da austenita é acompanhado pela rejeição de Cr e a admissão de Ni, resultando em enriquecimento de Cr e esgotamento de Ni na ferrita residual ²⁶.

A reação eutética ocorreria quando, após nucleada, a austenita cresceria consumindo a ferrita primária e também para o líquido, causando segregação de elementos de liga ferritizantes para o líquido e para o interior das dendritas de ferrita. Essa segregação pode supersaturar o líquido de elementos ferritizantes, podendo também promover a solidificação de ferrita. Assim poderia ocorrer a nucleação simultânea de ferrita e austenita a partir do líquido, em conjunto com a austenita cresceria a partir da ferrita, caracterizando uma mudança na reação de peritética para eutética/peritética. Para situações onde a extração de calor é muito elevada a estrutura pode apresentar morfologia lamelar ²⁴.

No modo F a única fase a nuclear é a ferrita, ocorrendo sua decomposição em austenita apenas no estado sólido ²¹.

Como demonstrado no diagrama pseudobinário Fe-Ni-Cr apresentado na Figura 3.6 é possível observar que a composição química do aço altera as temperaturas de início e fim de solidificação bem como o intervalo de temperatura da transformação. Estão apresentadas na Tabela 3.1 as propriedades térmicas de duas ligas Fe-Cr-Ni distintas ^{27, 28}.

Tabela 3.1 – Parâmetros de ligas Fe-Cr-Ni.

Parâmetros	Fe-18.5Cr-11Ni	Fe-18.5Cr-12.5Ni
Fase Primária	ferrita (δ)	austenita (γ)
Temperatura <i>Liquidus</i> T_L	1729,2 K	1726,5 K
Ponto de fusão Fe puro	1776,1 K	1777,9 K
Calor de fusão ΔH_f	13201 J/mol	14469 J/mol
Calor específico C_p^1	46,2 J/mol.K	46,2 J/mol.K
Energia de Interface σ_0	0,260 J/m ²	0,385 J/m ²
Difusividade térmica α	5,4. 10 ⁻⁶ m ² /s	5,4. 10 ⁻⁶ m ² /s
Variação <i>Liquidus</i> m_l (Cr)	-0,67 K/% p.	-2,10 K/% p.
Variação <i>Liquidus</i> m_l (Ni)	-3,13 K/% p.	-1,00 K/% p.
Coeficiente de partição k_E (Cr)	0,90	0,92
Coeficiente de partição k_E (Ni)	0,80	0,97
Coeficiente de difusão D_l (Cr)	1,8. 10 ⁻⁹ m ² /s	1,8. 10 ⁻⁹ m ² /s
Coeficiente de difusão D_l (Ni)	0,8. 10 ⁻⁹ m ² /s	0,8. 10 ⁻⁹ m ² /s
Volume molar V_m	6,83. 10 ⁻⁶ + 4,78. 10 ⁻¹⁰ (T - 293 K) m ³ /mol	6,72. 10 ⁻⁶ + 5,33. 10 ⁻¹⁰ (T - 293 K) m ³ /mol
Escala de comprimento para aprisionamento de soluto	5.10 ⁻⁹ m	5.10 ⁻⁹ m

Fonte: Adaptado de Bobadilla e Löser^{27, 28}.

A sequência de solidificação e as características das transformações posteriores irão determinar:

- (1) O grau de segregação
- (2) A distribuição da ferrita residual (δ)

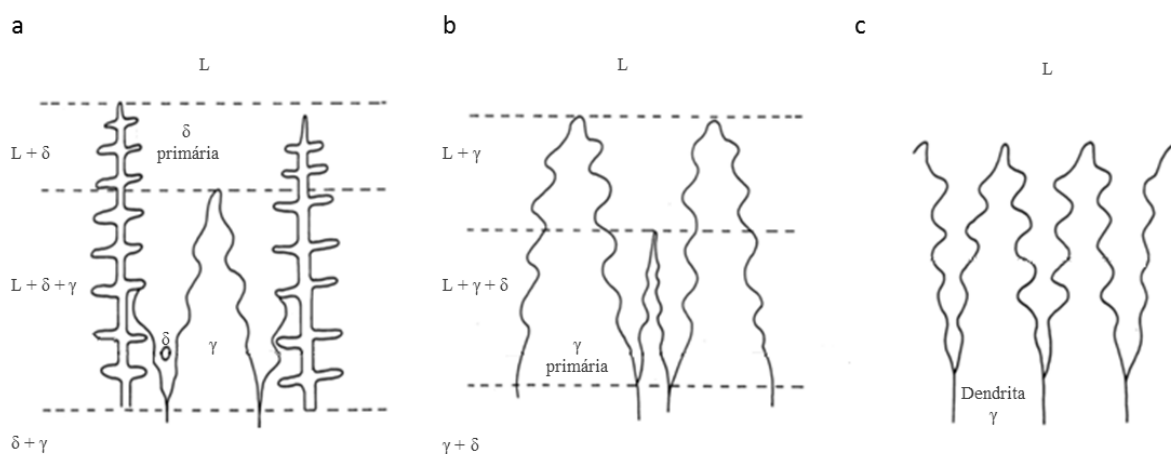
A ferrita presente na microestrutura final do aço pode ser interdendrítica ou dendrítica dependendo do modo de solidificação. A segregação será mais prejudicial nos aços que solidificam com a fase austenita primeiramente (Modos AF e A acima) e a região de segregação, em relação aos contornos de grão, não irá ser determinada por transformação subsequente, como os modos F e FA²¹.

Deve-se mencionar que uma liga ao se solidificar não deve seguir necessariamente apenas um desses modos, podendo ocorrer nucleação de ferrita e austenita simultaneamente no volume da fase líquida devido a flutuações de concentração química do líquido ou através de variações de velocidades de resfriamento ao longo de todo o volume do metal fundido²⁴.

Os modos de solidificação e a morfologia das dendritas estão representados na Figura 3.7. Em a) está indicada a solidificação pelo modo FA, ou seja, dendritas de ferrita primária com austenita se formando posteriormente. Nestas ligas, os centros das dendríticas de ferrita foram

esgotados em Ni e enriquecidos em Cr. O líquido entre as dendritas primárias ficou enriquecido de Ni, e com concentração inferior de Cr. A partir do líquido enriquecido de elementos austenitizantes, a fase austenita começou a precipitar como uma fase separada, enquanto a ferrita ainda está precipitando. De forma contrária, em b) representando o modo AF, se a primeira fase a solidificar for a austenita, e por consequência, a fase líquida se apresentar suficientemente enriquecida de elementos ferritizantes devido à segregação, estas áreas altamente concentradas de elementos ferritizantes tendem a precipitar a ferrita nas fases finais da solidificação. Em c), todos os elementos de liga tem uma distribuição semelhante na fase austenítica e no líquido, sendo os centros das dendritas relativamente empobrecidas de elementos de liga e aumentando suavemente até um valor mais elevado nos espaços dendríticos. A concentração dos elementos ferritizantes não é suficiente para a formação de uma nova fase a partir do líquido, formando durante a solidificação apenas a fase austenita ²¹.

Figura 3.7 – Os modos de solidificação dos aços inoxidáveis: a) modo FA; b) modo AF; e c) modo A.



Fonte: adaptado de Allan ²¹.

Independentemente do modo da solidificação, a ferrita torna-se instável em comparação com a austenita com a diminuição da temperatura. O mecanismo da decomposição é afetado pela composição química. O aumento na relação Cr_{eq}/Ni_{eq} ocasiona uma maior fração volumétrica de ferrita e a diminuição da temperatura de início da transformação em comparação com a temperatura de *liquidus*. Assim, os valores elevados para a razão Cr_{eq}/Ni_{eq} resultam em super-resfriamento mais pronunciado da ferrita e, consequentemente, no funcionamento do mecanismo de Widmanstätten e na fração proporcional aumentada da ferrita fina e alongada a temperatura ambiente. Os valores baixos

resultam por sua vez na morfologia vermicular devido ao super-resfriamento menor e para o mecanismo de crescimento equiaxial ²⁹.

Durante a solidificação, grãos de austenita com orientação <100> próxima da direção do fluxo de extração de calor crescem favoravelmente produzindo uma microestrutura colunar com um fortalecimento moderado de textura <100> ³⁰.

3.3.2 A previsão do modo de solidificação

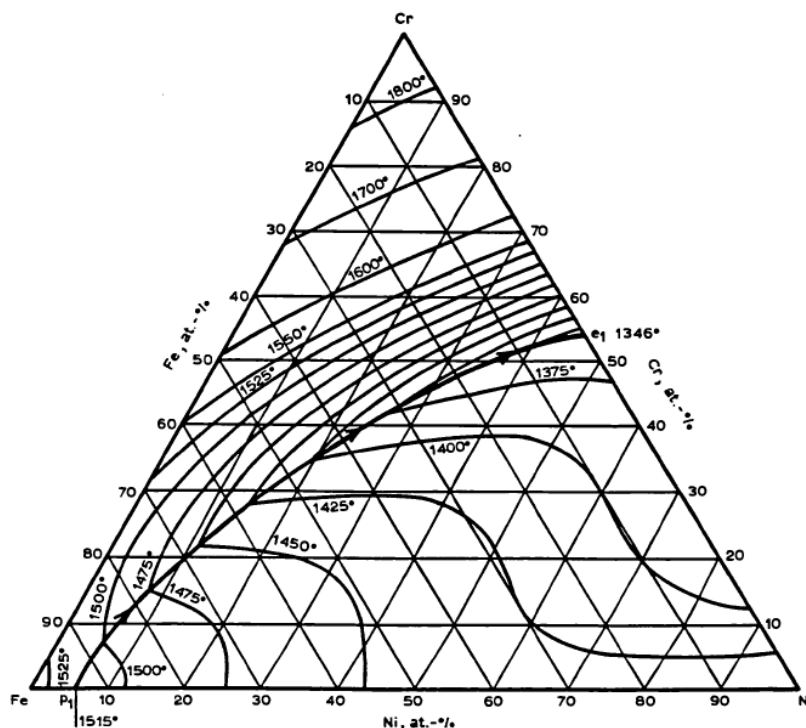
Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam composições químicas contendo vários elementos de liga adicionados para melhorar características particulares de cada classe de ligas, como uma maior resistência à corrosão a um determinado meio, por exemplo, porém eles podem ser reduzidos a ligas ternárias de Fe-Ni-Cr pelo uso de equivalentes. Elementos químicos que são classificados como formadores de ferrita (Cr, Mo, Si, Ti, Nb) ou formadores de austenita (Ni, N, C, Mn, Cu) e sua eficiência como estabilizadores de ferrita e de austenita podem ser comparados com os de Cr e Ni por equações de equivalência. Entre as várias equações específicas para cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}) para determinação do modo de solidificação, Allan cita as equações (3.8) e (3.9) ²¹ propostas por Jernkontoret ³¹.

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,37 \%Mo + 1,5 \%Si + 2 \%Nb + 3 \%Ti \quad (3.8)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 22 \%C + 14,2 \%N + 0,31 \%Mn + \%Cu \quad (3.9)$$

Ao utilizar as composições equivalentes, é possível aplicar o diagrama de fase Fe-Ni-Cr, Figura 3.8, para se estimar a sequência de solidificação ²¹.

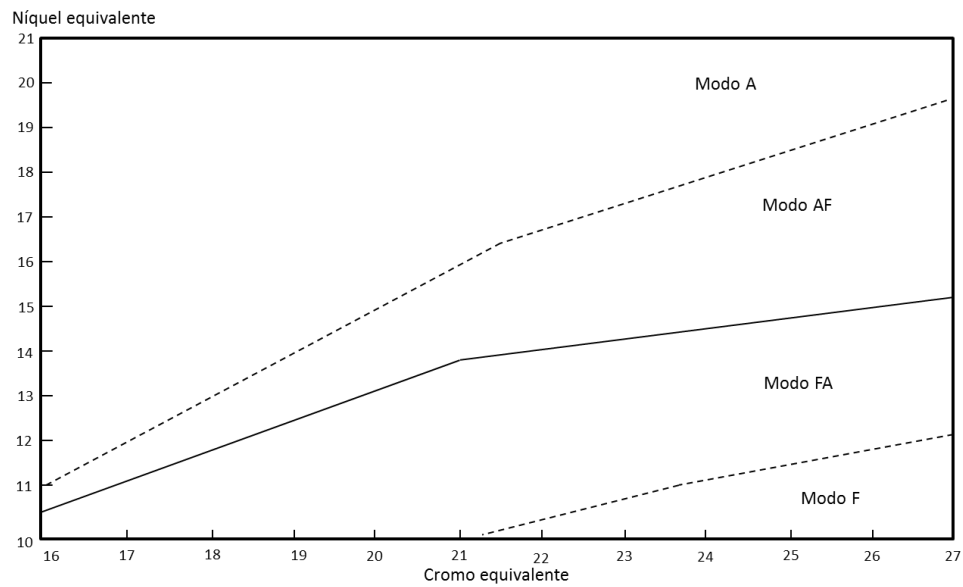
Figura 3.8 – Diagrama ternário Fe-Cr-Ni indicando os dois campos monofásicos possíveis para o início de solidificação.



Fonte: Fonte ASM³².

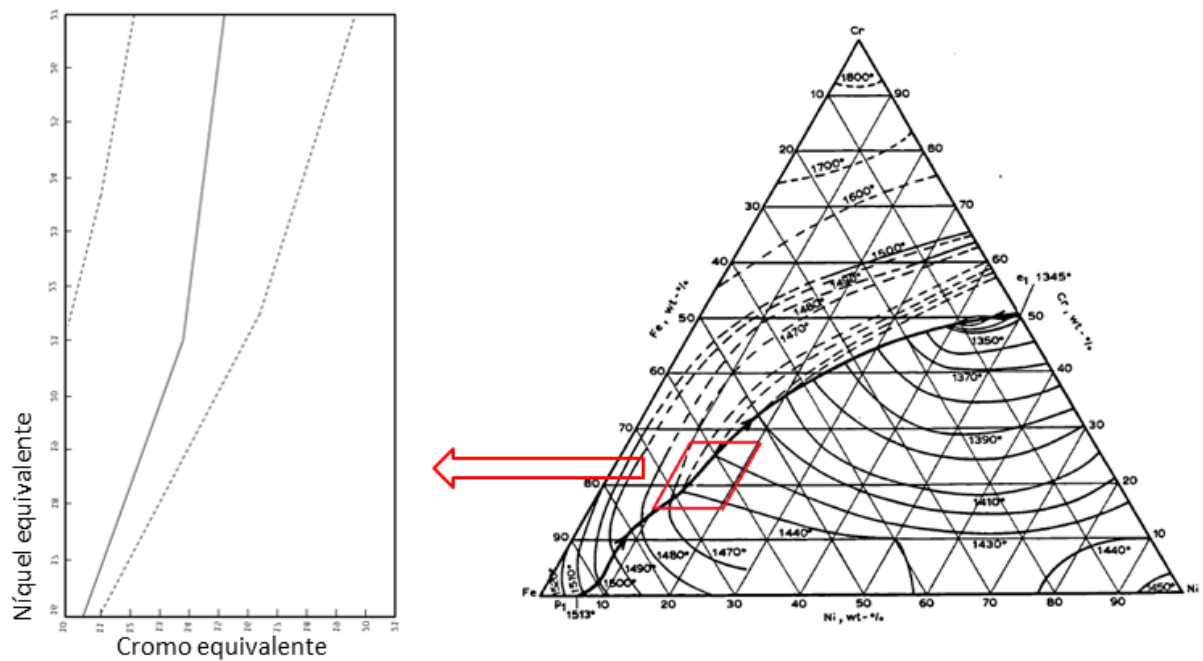
O diagrama representado na Figura 3.9 é uma projeção do plano basal da região *liquidus* e linhas *solidus* para a parte adequada do diagrama de fases Fe-Cr-Ni proposto por Rivlin e Raynor³³, Figura 3.10 e, portanto, define os modos de solidificação F, FA, AF e A. A abordagem é adequada para aços inoxidáveis com teores de cromo menores que 21 % Cr e onde a relação $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1,5$ e pode ser utilizado para definir a fronteira entre aços que se solidificam com ferrita primária e austenita primária. No entanto, torna-se cada vez menos adequada em teores de liga mais elevados e uma razão para isto pode ser encontrada através da comparação dos diagramas de fase Fe-Ni-Cr mostrados na Figura 3.8 e Figura 3.10. Existe uma dobra na região de liquefação a cerca de 20 % de Cr, mas esta não está presente no diagrama ternário representado na Figura 3.8²¹.

Figura 3.9 – Projeção basal da região *liquidus* e linhas *solidus* do diagrama ternário Fe-Cr-Ni.



Fonte: adaptado de Allan²¹.

Figura 3.10 – Diagrama ternário Fe-Cr-Ni proposto por Rivlin e Raynor com destaque para a região do diagrama ternário que deu origem ao diagrama de predição do modo de solidificação.



Fonte: O autor. Adaptado de Allan²¹ e Rivlin e Raynor³³.

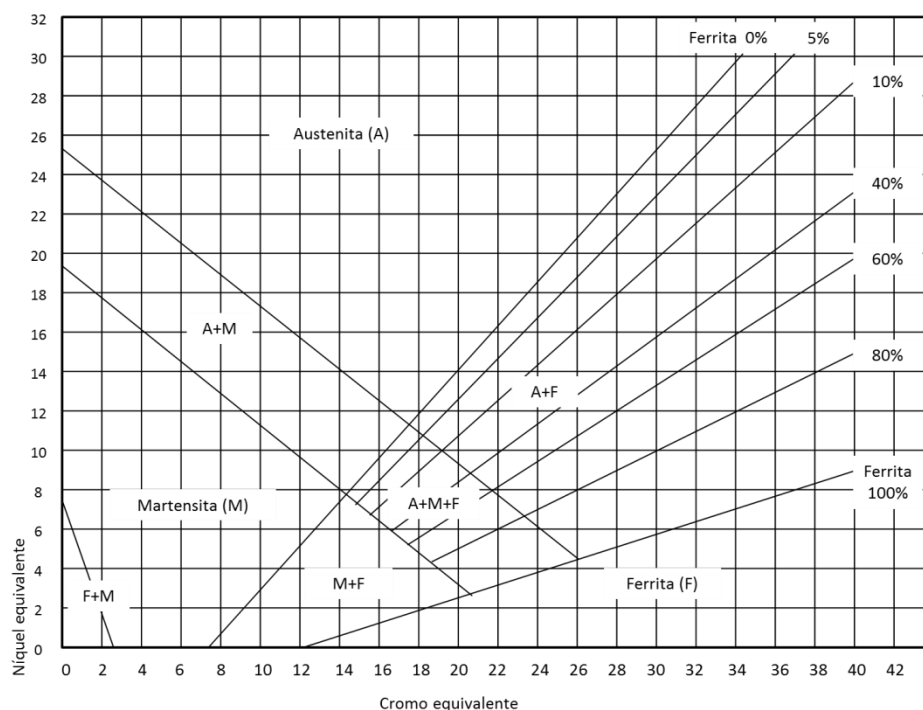
3.3.3 Previsão da ferrita residual

A decomposição da ferrita nos aços inoxidáveis é uma transformação de fase no estado sólido que pode ocorrer tanto isotermicamente ou durante o resfriamento. A transformação raramente é completa e resulta na presença de ferrita residual na microestrutura em temperatura ambiente. Os estudos desenvolvidos para a predição da ferrita residual normalmente se baseiam na utilização de diagramas primeiramente desenvolvidos por Schaeffler e DeLong. Esses diagramas foram originalmente desenvolvidos para a soldagem, embora possam ser usados para fundição²¹. A Figura 3.11 apresenta o diagrama de Schaeffler onde é possível determinar a quantidade aproximada de ferrita que será obtida para uma dada composição de um aço inoxidável austenítico. Os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} para o diagrama de Schaeffler são dados pelas equações (3.10) e (3.11)¹³.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si + 0,5 \%Nb \quad (3.10)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \%C + 0,5 \%Mn \quad (3.11)$$

Figura 3.11 – Diagrama de Schaeffler.



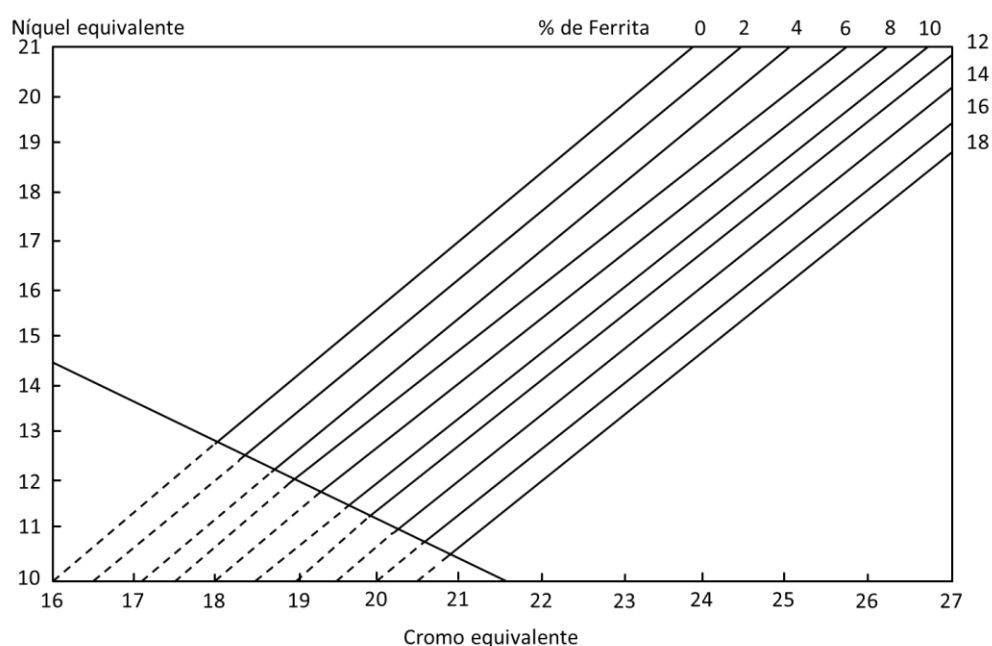
Fonte: adaptado de ASM¹³.

O diagrama de DeLong representado na Figura 3.12, semelhante ao diagrama de Schaeffler foi desenvolvido para a soldagem de aços, ele é constituído por uma série de linhas retas correspondentes a porcentagem de ferrita presente na microestrutura em temperatura ambiente. As composições equivalentes para um diagrama DeLong são dadas pelas equações (3.12) e (3.13) ²¹.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si + 0,5 \%Nb + 3 \%Ti \quad (3.12)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \%C + 30 \%N + 0,5 \%Mn \quad (3.13)$$

Figura 3.12 – Diagrama de DeLong.



Fonte: adaptado de ASM ¹³.

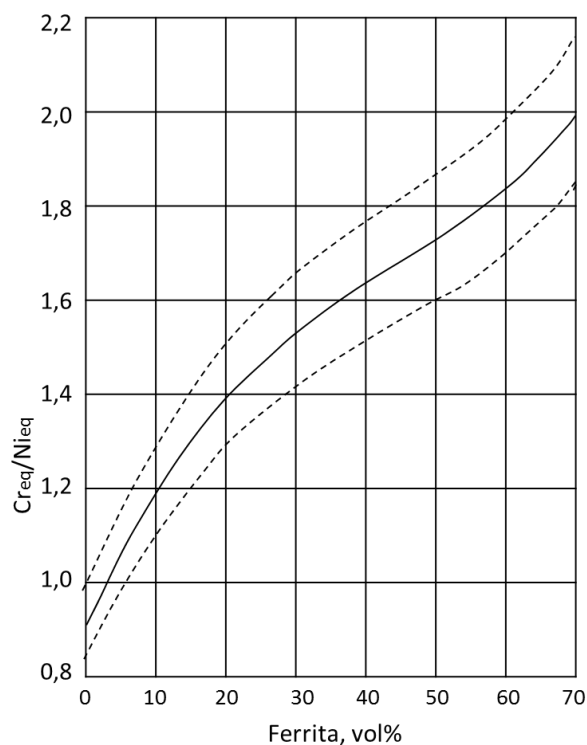
O diagrama de constituição de Schoefer foi desenvolvido para a utilização em ligas fundidas, sendo baseado em um diagrama anteriormente desenvolvido por Schaeffler para solda de aço inoxidável. O diagrama requer que todos os elementos de estabilização de ferrita na composição sejam convertidos em equivalentes de cromo e que todos os elementos de estabilização da austenita sejam convertidos em equivalentes de níquel por meio de coeficientes que representam o poder ferritizante ou austenitizante de cada elemento. Uma relação de composição é então obtida a partir dos valores de cromo equivalente e níquel equivalente, dados pelas equações (3.14) e (3.15) ¹³.

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1,4 \%Mo + 1,5 \%Si + 0,5 \%Nb - 4,99 \quad (3.14)$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \%C + 26(\%N - 0,02) + 0,5 \%Mn + 2,77 \quad (3.15)$$

A Figura 3.13 apresenta o diagrama de Schoefer.

Figura 3.13 – Diagrama desenvolvido por Schoefer para a estimativa da quantidade de ferrita na fundição de aços. As linhas tracejadas indicam bandas de dispersão provocada pela incerteza da análise química de elementos individuais.



Fonte: adaptado de ASM ¹³.

Siewert, trabalhando com soldagem de aços inoxidáveis propôs uma equação (3.16) para a determinação da fração de ferrita residual em aços 316. A equação é dada por:

$$FN = -13 + 2,2(\%Cr + 2,3 \%Mo) - 2(Ni + 40 \%C + 24 \%N) \quad (3.16)$$

Onde FN representa a fração de ferrita e seu desvio padrão é de 1,1 ³⁴.

Os diagramas foram revistos ao longo dos anos, relacionando novas técnicas de medição da fração de ferrita (FN) como também a influência de elementos químicos inicialmente desconsiderados nos primeiros estudos ³⁵.

3.4 Ferrita em aços inoxidáveis austeníticos fundidos

As ligas austeníticas fundidas contêm geralmente de 5 a 20 % de ferrita distribuída em regiões descontínuas por toda a matriz, sendo essa porcentagem de ferrita dependente dos teores de níquel, cromo, nitrogênio e carbono. A presença de ferrita na microestrutura predominantemente austenítica pode ser benéfica ou prejudicial, dependendo da aplicação.

A presença de ferrita é benéfica e está presente intencionalmente em vários aços fundidos resistentes à corrosão, para melhorar a soldabilidade e para maximizar a resistência à corrosão em determinados ambientes. A ferrita é também utilizada para o reforço da matriz austenítica.

A ferrita é benéfica na solidificação porque os aços inoxidáveis austeníticos são susceptíveis à formação de trinca de solidificação durante o seu processamento. Trincas de solidificação ocorrem quando o metal está prestes a solidificar. O problema é devido à geração de altas tensões de contração em aços inoxidáveis austeníticos, por causados elevados valores de coeficiente de expansão térmica da fase austenita. Estas tensões contraem os cristais solidificados separadamente quando eles ainda estão cercados por filmes finos de metal líquido, dando origem à fissuração interdendrítica. O problema pode ser resolvido com a presença de uma pequena quantidade de ferrita delta entre os cristais de austenita. A quantidade necessária de ferrita para eliminar trincas depende do grau de restrição imposta sobre o conjunto e também na composição do aço. No entanto, um nível de cerca de 5 % de ferrita é geralmente adequada para a prevenção de trincas ^{13, 36}.

Trincas de solidificação são promovidas pela presença de certos elementos que são segregados para o restante líquido durante o processo de solidificação, produzindo filmes interdendríticos de baixo ponto de fusão. Elementos tais como o níquel, silício, enxofre e fósforo, aumentam a susceptibilidade ao trincamento enquanto que o cromo, manganês, nitrogênio reduzem a tendência de trincamento ³⁶.

A presença de ferrita nas ligas austeníticas melhora a resistência à corrosão sob tensão e, geralmente, ao ataque intergranular. No caso da corrosão sob tensão, a presença de regiões de ferrita na matriz austenítica tem o papel de bloquear ou dificultar a propagação de trincas.

No caso da corrosão intergranular, a ferrita é útil em peças vazadas se estas estiverem sensibilizadas, porque promove a precipitação preferencial de carbeto na fase ferrita do que nas fronteiras dos grãos austeníticos, onde é maior a susceptibilidade ao ataque intergranular. A presença de ferrita também acrescenta contornos de grãos adicionais na matriz austenítica. O problema da precipitação de carbeto de cromo nos contornos de grão e de sensibilização podem ser evitados em composições onde o carbono é limitado a 0,03 % máx^{13, 36}. A ferrita δ promove a iniciação de trincas de fadiga na superfície e afeta a vida de fadiga, e a vida em fadiga depende da direção da ferrita δ em relação ao eixo de carregamento³⁷.

A fração volumétrica de ferrita é sensível a composição química da liga. Até uma fração de aproximadamente 6 %, a ferrita se apresenta na forma vermicular, para frações maiores que 12 %, sua morfologia é fina e alongada e em valores intermediários pode coexistir ambas as microestruturas^{38, 39}.

3.4.1 Limites do controle de Ferrita

Embora a quantidade de ferrita presente em um determinado aço inoxidável austenítico fundido possa ser calculada com base na composição da liga, existem limitações da precisão com o qual esta pode ser realizada. Dentre os vários motivos pode se citar: Primeiramente, a existência inevitável de um grau de incerteza na análise química de uma liga. Segundo, para além da composição, o teor ferrita depende do histórico térmico da liga. Terceiro, a quantidade de ferrita em peças fundidas pode variar consideravelmente em locais diferentes, dependendo do tamanho da secção, da orientação da extração de calor, da presença de elementos de liga de segregação, entre outros fatores¹³.

A precisão da medição de ferrita e a precisão do controle de ferrita diminuem à medida que aumenta o número de ferrita de maneira geral. Como regra de trabalho, é utilizado um intervalo de ± 6 do número de ferrita medido ou desejado em circunstâncias normais, sendo possível ± 3 sob condições ideais¹³.

Dentre as várias técnicas existentes para a medição e determinação de ferrita δ , a determinação magnética é o mais amplamente utilizado na indústria, pois é uma técnica não destrutiva e fornece um resultado imediato⁴⁰.

3.5 Desenvolvimento microestrutural

Suutala ⁴¹ calculou a razão entre Cr_{eq} e Ni_{eq} , equações (3.17) e (3.18), que definem os modos de solidificação para aços inoxidáveis, sendo que, para valores da relação Cr_{eq} / Ni_{eq} menores que 1,48 a solidificação começa primariamente como a nucleação de austenita, modo A e, se houver ferrita delta (modo AF), será formada a partir do ultimo líquido a solidificar entre as células ou dendritas de austenita e apresentará uma aparência arredondada, isto é, uma morfologia vermicular, à temperatura ambiente. Para alta relação de Cr_{eq}/Ni_{eq} , maior que 1,95, a solidificação ocorre com a formação apenas de ferrita monofásica, modo F. A austenita nucleia somente no estado sólido, preferencialmente nos contornos de grão da ferrita, e cresce na ferrita pelo mecanismo de Widmanstätten durante o resfriamento, resultando em uma morfologia fina e alongada. A fração volumétrica da ferrita residual à temperatura ambiente aumenta com a razão Cr_{eq} / Ni_{eq} , até que se torne a ferrita, que forma a matriz em valores acima de 2.3 ⁴¹.

$$Cr_{eq} = \%Cr + \%Mo + 1,5 \%Si + 0,5 \%Nb \quad (3.17)$$

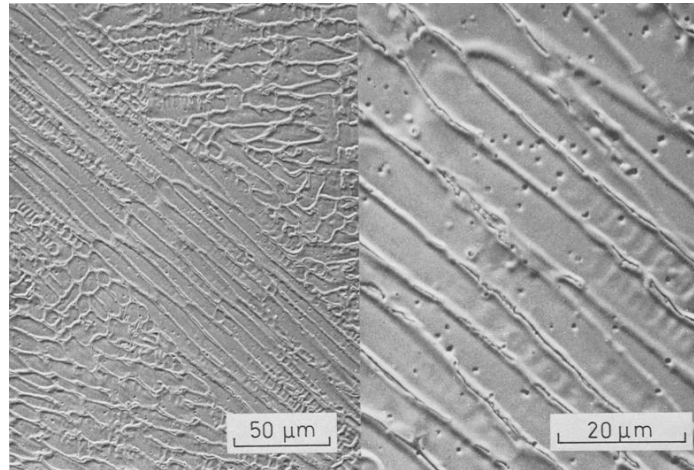
$$Ni_{eq} = \%Ni + 30 \%C + 10,5 \%Mn \quad (3.18)$$

Para valores intermediários da razão Cr_{eq}/Ni_{eq} , entre 1,48 e 1,95, o modo de solidificação ocorre com a formação de ferrita como fase primária e transformação ainda durante a solidificação em austenita ⁴¹.

Os valores da razão Cr_{eq}/Ni_{eq} que definem o modo de solidificação são dependentes da taxa de crescimento, e consequentemente, da extração de calor ao qual o metal é submetido ao solidificar. O aumento da taxa de crescimento, como no caso de soldagem, favorece a formação de austenita, podendo ocorrer a nucleação de austenita como fase primária em valores de até 1,55 para altas taxas de crescimento ^{42, 43}.

A microestrutura de solidificação do modo A é facilmente identificada dos demais. Como mostrado na Figura 3.14, a solidificação de austenita é dendrítica para baixas taxas de resfriamento e celular para altas taxas. Em ambos os casos ocorre microsegregação de elementos de liga durante a solidificação nos limites das dendritas e das células, conferindo uma coloração mais escura a eles ⁴⁴.

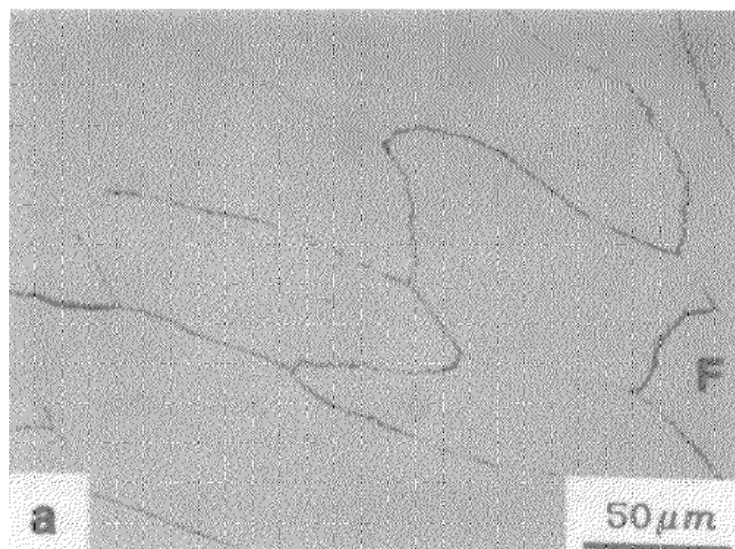
Figura 3.14 – Microestrutura de solidificação característica do modo A, células de austenita com região interdendrítica enriquecida de elementos de liga.



Fonte: Suutala ⁴¹.

A solidificação de fase ferrita como única fase, modo F, é mostrada na Figura 3.15. Quando a taxa de resfriamento é elevada, impossibilitando a transformação no estado sólido para austenita, a morfologia da microestrutura se apresenta na forma celular para altas taxas de resfriamento e celular-dendrítica para menores taxas. A interface das estruturas ferríticas apresenta-se irregular ⁴⁴.

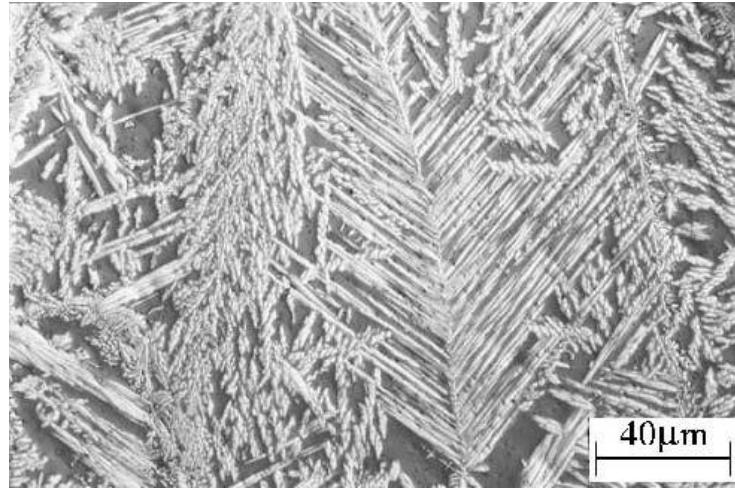
Figura 3.15 – Microestrutura de um aço inoxidável que se solidifica pelo modo F, células de ferrita.



Fonte: Elmer ⁴⁴.

Para taxas de resfriamento mais lentas, ocorre a transformação no estado sólido de ferrita em austenita. A morfologia é de plaquetas de Widmanstätten da austenita, que nucleada preferencialmente nos contornos de grão da ferrita. A Figura 3.16 apresenta ferrita transformada em austenita com morfologia de Widmanstätten^{29, 44}.

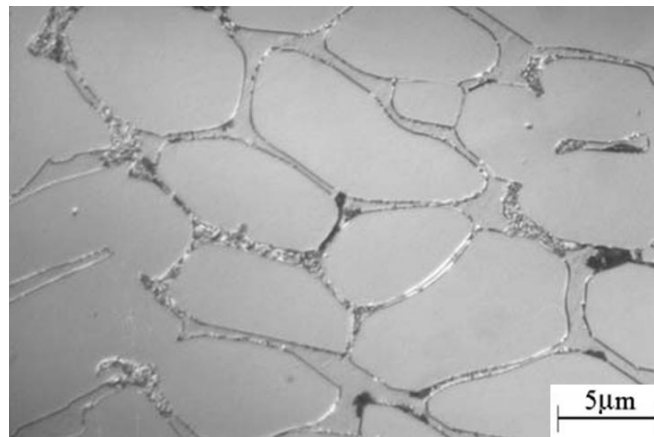
Figura 3.16 – Microestrutura de um aço inoxidável com solidificação pelo modo F exibindo plaquetas de Widmanstätten de austenita formadas a partir de transformação de fase no estado sólido.



Fonte: Martins⁴⁵.

A solidificação de austenita primária com uma quantidade de ferrita de segunda fase é mostrada na Figura 3.17. Esta morfologia é semelhante ao observado para a estrutura totalmente austenítica exceto pelo fato da presença de partículas de ferrita entre as dendritas ou células austeníticas. A ferrita pode constituir uma rede contínua, como mostrado na Figura 3.17 ou, em menor quantidade, pode gerando esferas isoladas de ferrita nos contornos das células ou dendritas de austenita^{29, 45}.

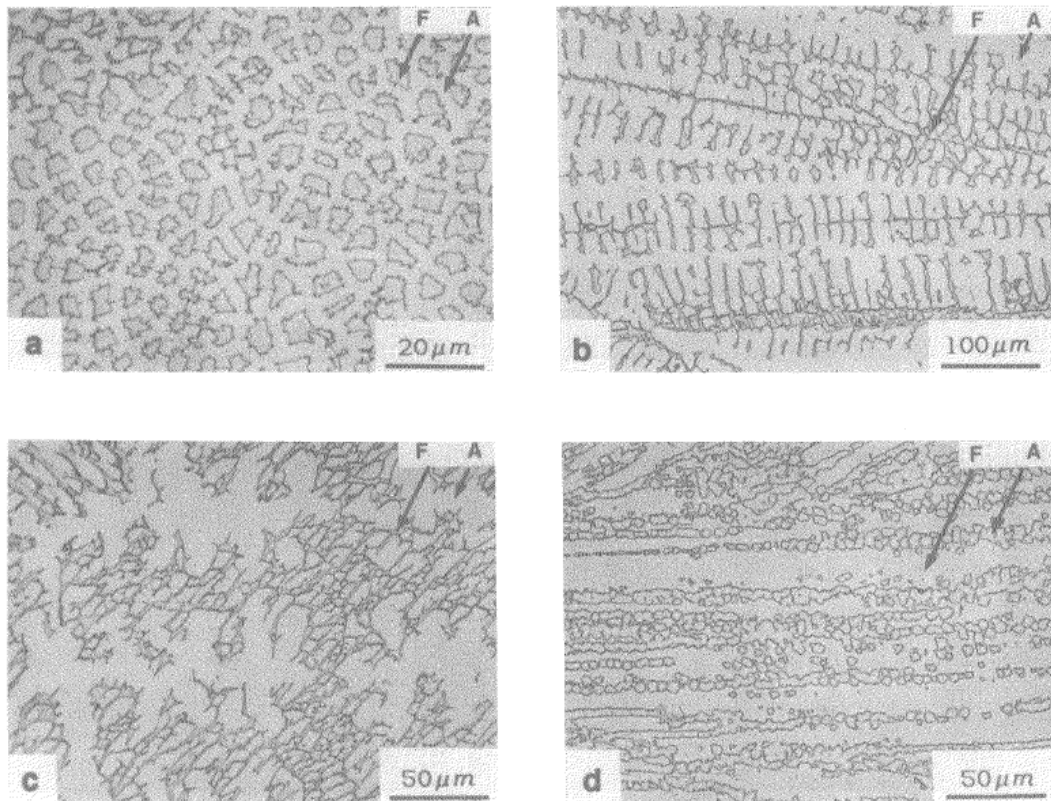
Figura 3.17 – Ferrita interdendrítica na forma de rede em um aço CF-8M no estado bruto de fundição.



Fonte: Martins ⁴⁵.

A solidificação com ferrita primária com austenita de segunda fase pode apresentar quatro diferentes morfologias, como mostrado na Figura 3.18.

Figura 3.18 – Modo de solidificação de ferrita primária: a) ferrita localizada no centro das células no modo de austenita intercelular; b) estrutura vermicular de dendritas de ferrita; c) ferrita fina e alongada; e d) austenita em blocos.

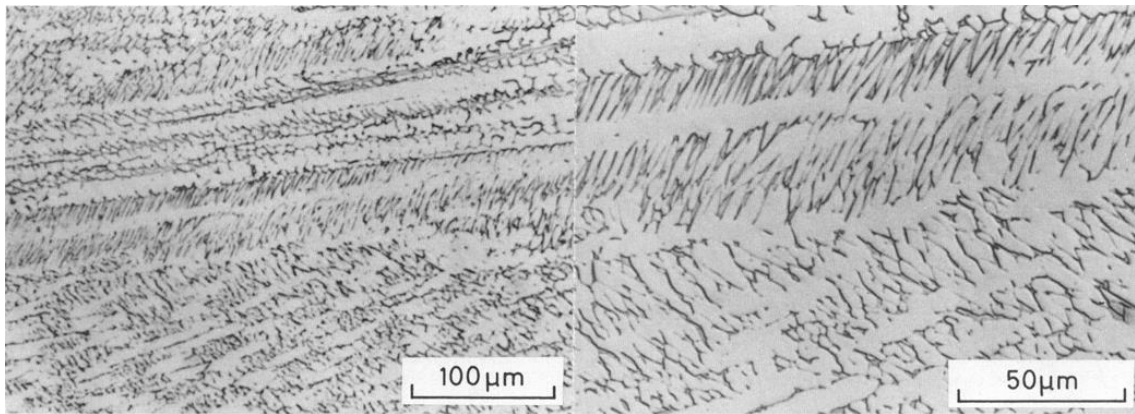


Fonte: Elmer ⁴⁴.

A microestrutura de aços da classe CF é altamente variável e dependente da composição. A morfologia vermicular da ferrita delta é dominante em baixos valores da razão Cr_{eq} / Ni_{eq} , e apresenta uma estrutura com características dendríticas semelhante à Figura 3.18 a.

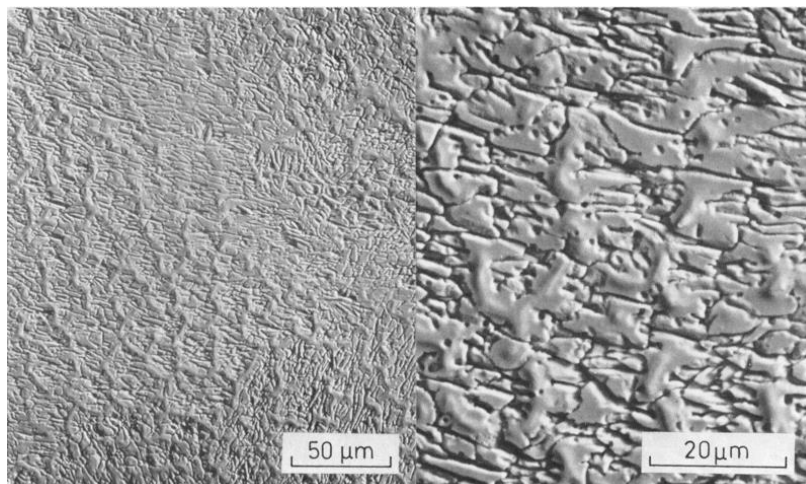
Com o aumento da razão Cr_{eq} / Ni_{eq} a morfologia da ferrita tende a se apresentar de forma fina e alongada. Essa morfologia apresenta-se geralmente agrupada, Figura 3.19 e Figura 3.20, podendo ocorrer lado a lado com ferrita de morfologia vermicular ou preenchendo grandes áreas, nesse caso, a ferrita alongada e fina se apresenta em forma de rede, Figura 3.20²⁹.

Figura 3.19 – Morfologia fina e alongada da ferrita, $Cr_{eq} / Ni_{eq} = 1,75$.



Fonte: Suutala²⁹.

Figura 3.20 – Microscopia eletrônica de varredura de uma solda tipo E309Mo –16, ($Cr_{eq} = 24,8$, $Ni_{eq} = 13,5$) com 19 % de ferrita em volume.

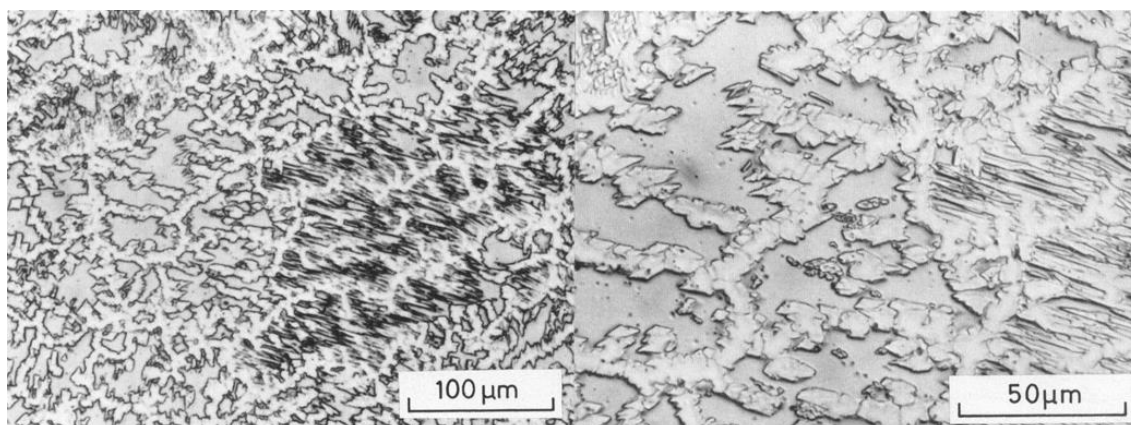


Fonte: Suutala²⁹.

Para valores elevados da relação Cr_{eq} / Ni_{eq} , 1,7–1,95 (Figura 3.19), a ferrita delta localiza-se sobre os eixos das células ou dendritas celulares, modo de solidificação FA, porém apenas uma análise metalográfica cuidadosa revela que essa ferrita está localizada em eixos dendríticos mesmo a baixos valores da razão Cr_{eq} / Ni_{eq} , aproximadamente 1,5.²⁹

As dimensões da subestrutura de solidificação como espaçamento dos braços primários são da ordem de 20 a 30 μm . Geralmente, a ferrita aparenta uma morfologia mais grosseira com uma diminuição do teor ferro, ou seja, com um aumento na soma Cr_{eq} e Ni_{eq} . A estrutura, em seguida, apresenta características como colônia, como são mostradas na Figura 3.21. Para a solda representada na Figura 3.21 tanto a soma quanto a proporção de equivalentes são muito elevadas, desse modo apresentando áreas de ferrita uniforme, não transformada^{29, 46}.

Figura 3.21 – Ferrita não decomposta em solda ($Cr_{eq} = 29,7$, $Ni_{eq} = 14,5$)



Fonte: Suutala²⁹.

3.5.1 Efeito da taxa de resfriamento

A solidificação de um aço inoxidável austenítico é sensível à taxa de resfriamento ao qual é submetido. A quantidade de ferrita residual em ligas que se solidificam com austenita como fase primária diminui com o aumento da taxa de resfriamento. Este comportamento é o resultado de uma diminuição na quantidade de segregação de soluto durante a solidificação, o que reduz a quantidade de ferrita interdendrítica na microestrutura final. Ligas que se solidificam com ferrita primária apresentam um aumento na quantidade de ferrita residual com o aumento da taxa de resfriamento, devido a maior quantidade de ferrita primária que

solidifica a partir do fundido e da quantidade reduzida de transformação que ocorre a taxas elevadas ⁴⁷.

Para uma condição em equilíbrio, a solidificação de um aço AISI tipo 304 inicia com a formação de dendritas de ferrita δ primária ⁴⁸. A sequência de transformação nesse aço solidificado é a precipitação das dendritas de ferrita δ primária, reação eutética entre ferrita δ e austenita, e a formação direta de austenita, durante a solidificação direcional ⁴⁹. Para uma taxa de resfriamento de 0,05 °C/s a fase ferrita δ apareceu primeiro no aço líquido, com a diminuição da temperatura, a fase austenita precipita no contorno de grão da ferrita δ em 1452,2 °C, e a solidificação de completou a 1431,3 °C, e posterior precipitação de fase austenita na ferrita δ ⁴⁸. Para altas taxas de resfriamento, como em soldas por feixe, a dinâmica da transformação desse aço inoxidável é alterada. Estudo utilizando difração de elétrons em um aço em soldas 'spot' mostrou que para uma taxa de 45 °C/s a única fase a se solidificar é a ferrita até um tempo de 500 ms a partir do banho de solda líquida. A transformação $\delta \rightarrow \gamma$ ocorre após 200 ms de resfriamento, durante o qual ambas as fases coexistem. A maior parte da fase de ferrita δ se transforma para a fase austenita no momento em que a solda atingiu uma temperatura de 1100 °C ou inferior ⁵⁰. Em taxas de resfriamento elevadas, as microestruturas contêm maiores quantidades de ferrita δ do que o previsto tanto pelo diagrama de fases pseudobinário Fe-Ni-Cr e pelo diagrama Schaeffler ⁵¹. Se o super-resfriamento atinge a temperatura de fusão da região eutética, a microestrutura bifásica, ferrita δ e austenita, será formada diretamente a partir do fundido, em vez da formação apenas de ferrita δ ⁵².

A taxa de resfriamento apresenta um efeito fraco de diminuição da quantidade de ferrita delta formada em aços fundidos nas velocidades de resfriamento entre 0,78 e 2,7 °C/s no intervalo de solidificação, quantidade de ferrita delta medida imediatamente abaixo da temperatura *solidus* ⁴³.

Para diferentes taxas de resfriamento de um aço AISI 316, foram obtidas variações nas temperaturas *liquidus* e *solidus* bem como variações na microestrutura final, os resultados são apresentados na Tabela 3.2 ³¹.

Tabela 3.2 – Variação nas propriedades do aço AISI 316 para diferentes taxas de resfriamento

Taxa de resfriamento (°C/s)		2	0,5	0,1
Temperatura <i>Liquidus</i>	°C	1419	1423	1421
Temperatura de máxima taxa de formação de austenita	°C	1414	1422	1415
Temperatura <i>Solidus</i>	°C	1330	1360	1370
Intervalo de solidificação	°C	85	60	50
Tempo de solidificação	s	100	220	670
Fração de ferrita solidificada	%	<36	<35	<34

Fonte: Jernkontoret³¹.

3.5.2 Perfis de concentração

Ligas que se solidificam apenas com a formação de austenita, modo A, apresentam uma pequena variação composicional entre o eixo e os contornos das dendritas. De modo semelhante, ligas que se solidificam pelo modo AF apresentam austenita crescida para a ferrita por mecanismo equiaxial e o particionamento de elementos de liga estabiliza uma pequena quantidade ferrita retida⁴¹. Os coeficientes de partição para a solidificação de austenita primária mostram que Cr segrega preferencialmente para a fase líquida, $k = 0,80$, e Ni segrega apenas moderadamente à fase sólida, $k = 1,05$ ¹².

Os perfis de concentração a partir da estrutura do FA apresentam uma distribuição totalmente diferente de elementos de liga em relação aos modos A e AF, mas, principalmente, uma distribuição semelhante ao que ocorre no modo F. As regiões interdendríticas estão esgotadas em Cr e enriquecidas em Ni, e, em menor grau, em Mo, Si e Mn. As proporções de segregação aparentes (composição interdendrítica/ composição dendrítica) de Si, Mn, Cr, Ni e Mo podem ser estimadas com base nestes perfis, e alguns valores são apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Microsegregação e partição de elementos de liga entre a austenita e ferrita para microestruturas do modo FA estimadas pelo método EPMA

Creq/Nieq	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Morfologia da Ferrita
Taxa de segregação S						
1,53	0,9	1,0	0,95	1,0	0,8	Vermicular
1,57	1,0	0,9	1,0	1,3	1,0	Vermicular
1,84	–	–	0,95	1,2	1,1	Fina e alongada
Taxa de partição P_D						
1,53	1,1	0,9	1,1	0,8	1,1	Vermicular
1,57	1,2	1,0	1,1	0,9	1,2	Vermicular
1,84	–	–	1,05	0,9	1,15	Fina e alongada
Taxa de partição P_{ID}						
1,57	1,2	1,05	1,05	0,8	1,25	Vermicular

Taxa de segregação S = taxa da concentração de um elemento em regiões interdendríticas até o centro das dendritas.

Taxa de partição P_D = taxa da concentração de um elemento em dendrita ferrítica até a austenita adjacente.

Taxa de partição P_{ID} = taxa da concentração de um elemento em ferrítica interdendrítica até a austenita adjacente.

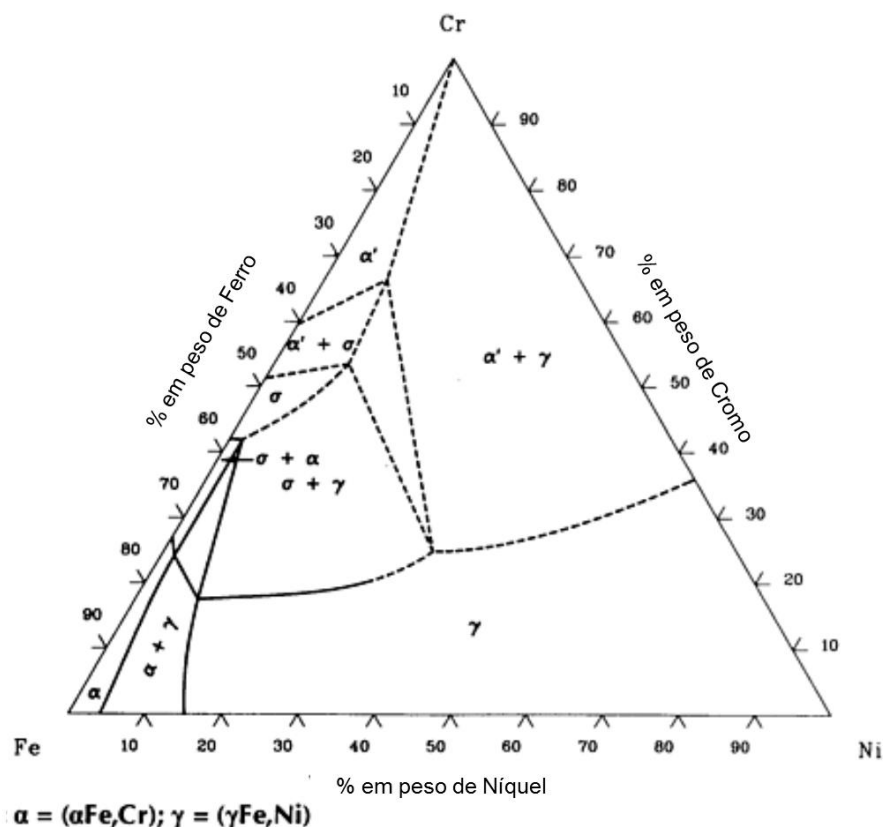
Fonte: Suutala ²⁹.

A decomposição da ferrita em austenita e outro constituinte, como carbeto ou fase sigma (σ), leva ao particionamento de elementos de liga entre austenita e ferrita. Os valores para as proporções de partição P_D indicados na Tabela 3.3 mostram a partição ser independente da morfologia da ferrita residual. Isso indica que a decomposição da ferrita ocorre a temperaturas relativamente elevadas. A ferrita interdendrítica difere em composição da ferrita dendrítica, apresentando um teor mais elevado de Ni ²⁹.

3.5.3 Transformações de fase nos aços inoxidáveis austeníticos

A exposição dessas ligas a temperaturas elevadas, acima de 315 °C, pode ser prejudicial à microestrutura devido às transformações metalúrgicas associadas com a decomposição da fase ferrita ¹³. Pode-se observar no corte isotérmico a 650 °C do sistema Fe-Cr-Ni, Figura 3.22, as fases presentes na microestrutura. Além da fase austenita, a fase ferrita e também a fase σ podem estar presentes para a composição dos aços inoxidáveis austeníticos em baixas temperaturas ^{24, 32}.

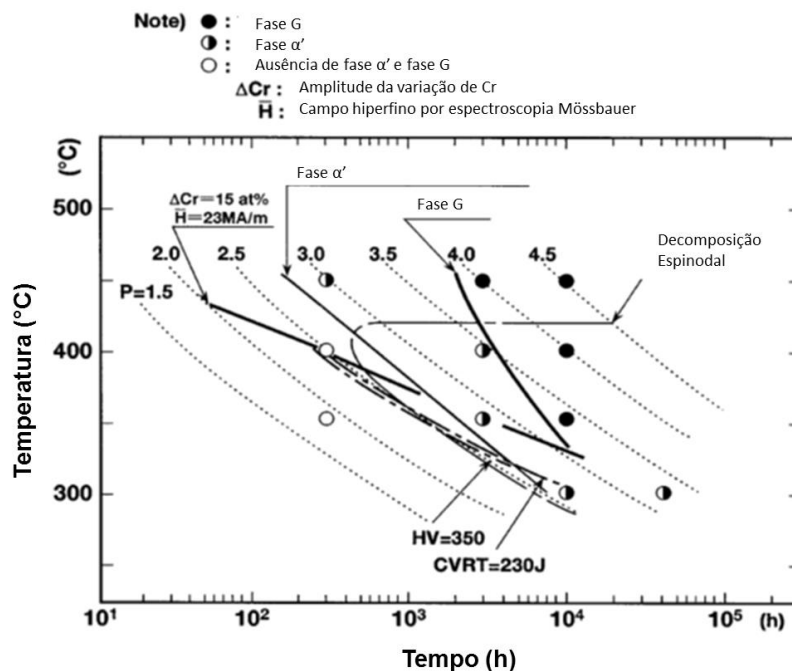
Figura 3.22 – Corte isotérmico a 650 °C do diagrama ternário Fe-Cr-Ni exibindo as fases termodinamicamente estáveis nessa temperatura.



Fonte: Metals Handbook ¹³.

As transformações de fase possíveis e seus tempos estimados para aços CF-8M quando expostos a baixas temperaturas estão demonstrados na Figura 3.23 ⁵³. Podemos ver que o início de transformações de fase ocorrem em tempos superiores a 100 horas, essas precipitações são esperadas quando componentes fabricados a partir do aço CF-8M são submetidos à aplicações em temperaturas da faixa apresentada em serviço por longos períodos de tempo.

Figura 3.23 – Diagrama aproximado de transformação tempo-temperatura para aços CF-8M.



Fonte: Kawaguchi⁵³.

3.5.3.1 Precipitação de carbeto

A formação de carbeto nos aços inoxidáveis austeníticos fundidos pode ocorrer durante a solidificação como também no estado sólido. Durante a solidificação formam-se, geralmente carbeto complexos de composição eutética, contendo cromo e/ou outros elementos formadores de carbeto²⁴, esses carbeto são denominados de primários. Quando esses materiais são submetidos a temperaturas da gama de 425 até 650 °C ocorre a precipitação de carbeto nos contornos da ferrita, preferencialmente junto aos contornos dos grãos austeníticos, carbeto precipitados no estado sólido são denominados carbeto secundários¹³.

A exposição em temperaturas de cerca de 600 °C pode ocasionar à formação de fases secundárias, que geralmente provoca alterações nas propriedades do aço. O principal precipitado em aços austeníticos é o carbeto $M_{23}C_6$. Sua formação tem sido amplamente observada em exposições de longo prazo em temperaturas em torno de 550 °C⁵⁴. Em aços CF-8M foi observada a presença de carbeto $M_{23}C_6$ quando submetidos a exposição a 430 °C

A precipitação de carbeto MC pode ocorrer durante a solidificação ou na fase sólida. Esses carbeto são termodinamicamente mais estáveis que os carbeto tipo $M_{23}C_6$. As difusividades dos elementos utilizados como estabilizadores desses carbeto (V, Ti, Nb e Zr) interfere na sua formação. Quanto menor a difusividade, maior é o tempo para dissolução dos carbeto MC durante tratamento térmico de solubilização, podendo aumentar o tamanho dos grãos austeníticos. A baixa difusividade desses elementos favorece o coalescimento lento de precipitados ²⁴. A Formação de carbeto precede a formação de fases intermetálicas em aços inoxidáveis submetido a tratamentos térmicos ⁵⁵.

3.5.3.2 Precipitação de intermetálicos

A redução na resistência nesses aços tem sido atribuída à precipitação de carbeto ou associada com reações de fragilização a 475 °C quando eles são submetidos a temperaturas na parte inferior do intervalo de 425 até 650 °C. A 475 °C a fragilização é causada pela precipitação da fase intermetálica α' , com composição aproximada de 80Cr-20Fe ¹³. A fase α' foi observada em aços CF-8M expostos na faixa de temperatura de 300–450 °C, apresentando um tamanho inferior a 5nm, e homogeneamente distribuído na fase ferrita ^{16, 53}. Os elementos de liga desempenham um papel significativo na alteração da termodinâmica e da cinética de precipitação da fase α' na fase ferrítica durante a fragilização de 475 °C ⁵⁶. A energia de ativação para a decomposição espinodal que origina a fase α' é estimada em 260 $\pm$ 50 kJ/mol ⁵⁷, valor consistente com a energia de ativação para a difusão de Cr em ferrita, 218 kJ/mol ⁵⁸.

Quando um aço inoxidável é aquecido acima de 540 °C, a ferrita se transforma em uma fase χ ou σ . No caso da ferrita apresentar uma distribuição de maneira que uma rede contínua é formada, pode resultar em fragilização ou em uma rede de penetração da corrosão. Além disso, se a quantidade de ferrita é muito grande, a ferrita podem formar vias contínuas, onde a corrosão pode ocorrer produzindo um estado semelhante ao ataque de contornos de grão ¹³.

A fase σ representa a fase intermetálica precipitada mais comum nos aços inoxidáveis austeníticos, sendo um composto intermetálico complexo de Fe-Cr-Ni-Mo. Sua precipitação pode ocorrer diretamente na fase austenita em ligas com baixo teor (Ni + Cr), enquanto que em ligas de alto teor (Ni + Cr) σ se forma através da fase ferrita metaestável ⁵⁹. Ela tem um efeito prejudicial sobre as propriedades de fluência, quando precipitada em contornos de grão,

ocasiona também redução na dureza e resistência à corrosão. A extensão dessa redução aumenta com o tempo e a temperatura, até cerca de 815 °C e pode persistir até 925 °C. A fase σ nucleia nas interfaces entre austenita e ferrita, e, em seguida, cresce sobre a ferrita, eventualmente consumindo-a. A fase σ pode ser intragranular na austenita, sendo formada diretamente a partir da austenita^{60, 61}. Foi observada a precipitação de fase σ intragranular em aços AISI 316 expostos a temperatura de 800 °C por até 600 horas⁶⁰.

A presença de fase σ ou χ é extremamente prejudicial para a ductilidade. Peças em serviço, à temperatura ambiente até 540 °C, apresentam de 4 a 10 % de ferrita com o objetivo de reduzir muito a tendência para o trincamento. No entanto, para serviço a temperaturas entre 540 e 815 °C a quantidade de ferrita deve ser reduzida para menos de 5 %, para evitar fragilização excessiva por fase σ ou χ . Em alguns casos, ligas podem ser envelhecidas deliberadamente para formar a fase σ ou χ e, assim, aumentar a resistência¹³.

A difusão de longo alcance necessária para produzir fase σ , rica em Cr, atua apenas como um papel secundário na transformação. A transformação de fase σ nos aços inoxidáveis austeníticos apresenta nucleação controlada, desse modo, os requisitos estruturais para o estabelecimento dos núcleos de fase σ são de primordial importância. Os movimentos atômicos em larga escala, tais como o avanço de uma frente de recristalização, ou deformação, aceleram significativamente a transformação de fase σ ⁶².

A alteração na concentração de Cr e Mo em ferrita δ influencia os tempos de iniciação de precipitação das fases σ e χ , podendo ser explicado pelas concentrações de Cr e Mo em ferrita, isto é, o início da precipitação rápida é atribuível as maiores concentrações de Cr e Mo em ferrita δ em comparação com concentrações menores. Normalmente a diferença nos tempos de iniciação de precipitação pode ser considerada como uma variação nas taxas da nucleação⁶³. A presença de zonas empobrecidas de Cr e Mo pode ocasionar a formação de fase σ e χ ao longo dos contornos de grão em aços inoxidáveis austeníticos⁶⁴.

Devido a quantidade relativamente grande de Mo (2% a 3 % em peso) presente nos aços CF-8M, a formação de fases intermetálicas ricas em Mo, como σ e χ , é esperada após a exposição de curto prazo no intervalo de temperatura entre 550 e 600 °C⁶⁵. Foi observada a presença de fase σ nesses aços quando expostos em temperatura de 700 °C¹⁶.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

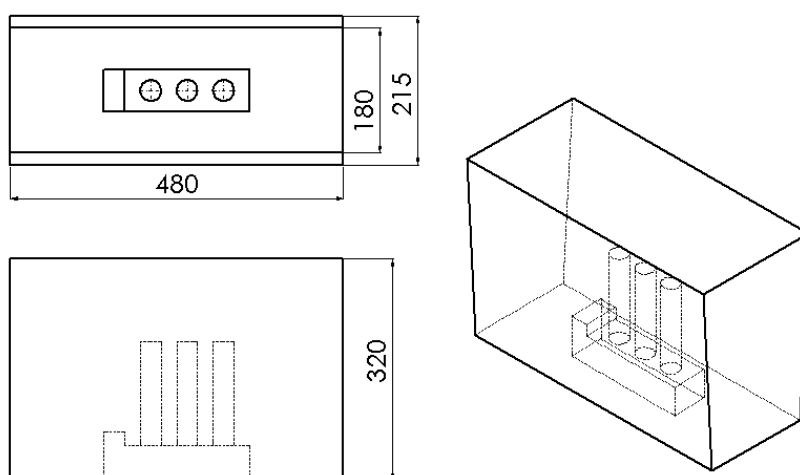
4.1.1 Fusão dos aços CF-8M

As ligas dos aços inoxidáveis austeníticos com composição química de referência CF-8M foram fundidas em trabalho anterior ⁶⁶ em um forno elétrico a indução de média frequência, instalado na Fundição da SOCIESC, modelo Inductotherm Mike 4, com capacidade para 350 quilos. A matéria-prima utilizada na fusão foi composta basicamente de sucata de aço inoxidável CF-8, retorno de fundição da liga CF-8M e complementada com a utilização de ferros liga e níquel puro. Foi realizada desoxidação com 0,15 % de CaSi na transferência do metal líquido do forno para a panela de vazamento.

Foram vazados corpos de prova cilíndricos de diâmetro 30 por 150 mm de altura em moldes de areia com resina de cura a frio. Cada molde continha três pinos, sendo vazados cinco moldes para cada liga a ser estudada. Na Figura 4.1 é mostrado o molde de areia utilizado e na

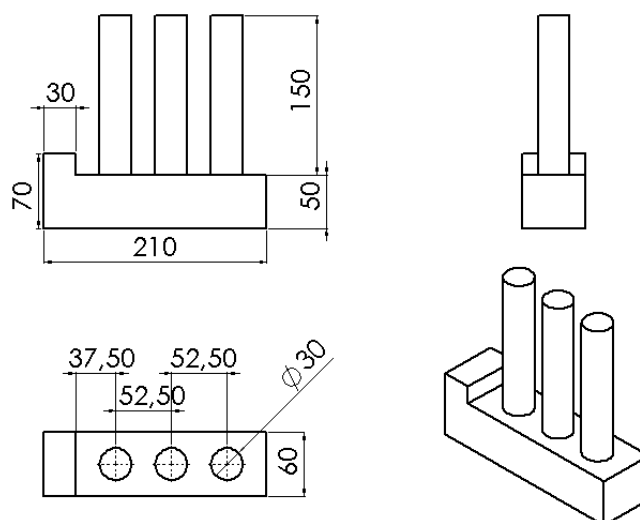
Figura 4.2 os pinos fundidos para a extração das amostras. No molde existe um massalote para alimentação adequada dos pinos fundidos.

Figura 4.1 – Molde de areia utilizado para a confecção dos corpos de prova



Fonte: O autor.

Figura 4.2 – Corpos de provas fundidos para retirada das amostras.



Fonte: O autor.

4.1.2 Composição química dos aços CF-8M

A composição química das ligas foi controlada por meio da técnica de espectrometria de emissão óptica durante o processo de fusão. As correções de composição química foram realizadas diretamente no forno de fusão. A temperatura de vazamento se situou próxima de 1620°C. A panela de vazamento utilizada apresentava capacidade para 60 quilos de metal líquido e foi pré-aquecida antes do vazamento ⁶⁶.

Os aços da classe CF-8M tem a composição definida pela ACI de acordo com a Tabela 4.1 ¹⁴.

Tabela 4.1 – Composição química das ligas CF-8M (% em peso).

Liga	AISI	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	P	S	C
CF-8M	316	18,0-21,0	9,0-12,0	2,0-3,0	1,50 máx.	1,50 máx.	0,04 máx.	0,04 máx.	0,08 máx.

Fonte: Adaptado de ASM ¹⁴.

Inicialmente foram caracterizadas quatro ligas de aços inoxidáveis austeníticos da classe CF-8M preparadas em trabalho anterior ⁶⁶. As composições químicas foram selecionadas variando-se somente os teores de cromo e níquel com o intuito de gerar valores

da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} distintos. A variação no valor da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} tem por objetivo a análise de sua influência na quantidade de ferrita delta na microestrutura desses aços. Estão apresentadas na Tabela 4.2 as composições químicas previstas para as ligas estudadas e o valor da relação de cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}) segundo o diagrama de Schoefer.

Tabela 4.2 – Composições químicas das ligas CF-8M (% em peso).

Ligas	Cr_{eq}^*	Ni_{eq}^*	Cr_{eq}/Ni_{eq}^*	Cr	Ni	C	Mn	Si	Mo	P	S
1	16,64	15,69	1,06	18,00	10,00	0,08	1,03	0,55	2,00	< 0,04	< 0,04
2	16,64	17,69	0,94	18,00	12,00	0,08	1,03	0,55	2,00	< 0,04	< 0,04
3	19,64	14,69	1,34	21,00	9,00	0,08	1,03	0,55	2,00	< 0,04	< 0,04
4	19,64	16,69	1,18	21,00	11,00	0,08	1,03	0,55	2,00	< 0,04	< 0,04

*Valores de equivalentes obtidos pelas equações de Schoefer.

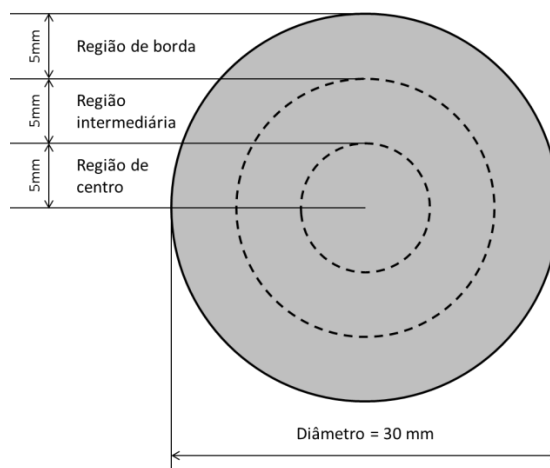
Fonte: O autor.

4.2 Métodos experimentais

As amostras utilizadas para a caracterização das ligas foram retiradas a partir da secção transversal dos pinos com uma distância de 75 mm do massalote. As pastilhas tinham dimensões aproximadas de 30 mm de diâmetro e 15 mm de altura.

Foram estudadas três regiões distintas nas amostras, a região próxima à borda, a região intermediária entre a borda e o centro e a região central. As regiões de observação estão demonstradas esquematicamente na Figura 4.3.

Figura 4.3 – Regiões observadas nas amostras caracterizadas por microscopia óptica.



Fonte: O autor.

4.2.1 Microscopia óptica

Para a análise microestrutural o método de microscopia óptica foi utilizado para caracterização, objetivando não só observar a morfologia das fases, mas também sua disposição ao longo das amostras. As amostras foram observadas em um microscópio óptico da marca Olympus modelo BX-51, com câmera digital QColor 3, acoplada para obtenção de imagens.

4.2.1.1 Preparação das amostras

Inicialmente as amostras foram polidas com pasta diamantada com $1\mu\text{m}$ de diâmetro em uma máquina politriz de marca Arotec, modelo Aropol S. Após o polimento as amostras forma atacadas com os seguintes reagentes:

- Beraha BI (0,6g de $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ e 2,4g de NH_4FHF em uma solução de 20 ml de HCl concentrado em 100 ml de H_2O destilada) ⁶⁷. As amostras foram submetidas a ataque em tempos de 10 a 30 segundos e em seguida lavadas com álcool etílico e água.
- Ácido oxálico (10g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ em 90 ml de H_2O destilada). Foi realizado ataque eletrolítico com tensão de 3V por três minutos e em seguida lavadas com água.

4.2.1.2 Medição dos braços dendríticos secundários

A medição dos braços dendríticos secundários foi feita a partir da análise das micrografias obtidas pelo ataque eletrolítico com ácido oxálico. Foi utilizada a metodologia do intercepto ^{68, 69, 70}, onde foram feitas medidas da estrutura dendrítica tomando-se dez medições sucessivas de espaçamentos secundários em estruturas com mais de 15 braços. Foram realizadas 10 medições para cada amostra e calculada a média simples e respectivos desvios padrões.

4.2.2 Microscopia Eletrônica

Devido à segregação e partição de elementos de liga durante a solidificação e resfriamento da liga a composição química varia ao longo das fases ^{8, 44, 47, 71}. A utilização da microscopia eletrônica de varredura, juntamente com a técnica de EDS visa determinar os

padrões de composição ao longo das fases para possibilitar o mapeamento dos elementos de liga ao longo da microestrutura.

4.2.2.1 Difração de elétrons retro espalhados (EBSD)

A difração de elétrons retro espalhados (EBSD) baseia-se na geração de padrões de difração partir de amostras no microscópio eletrônico de varredura ⁷². Quando empregado como técnica de caracterização adicional para um microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite obter as orientações individuais dos grãos, textura local, correlações de orientação ponto a ponto, identificação de fases e distribuições a serem determinadas nas superfícies de policristais ⁷³.

O hardware do EBSD compreende geralmente uma câmera CCD sensível, e um sistema de processamento de imagem para o padrão da média e subtração do fundo. O software controla a obtenção de dados fazendo a leitura do feixe através da amostra em uma varredura e a obtenção e a resolução dos padrões de difração em cada ponto, e armazenando os dados. Além disso, o software analisa, manipula e exibe os dados. A varredura por EBSD é feita quando a amostra está inclinada entre 60 ° e 70 ° em relação à horizontal ⁷².

4.2.2.2 Preparação das amostras

As amostras caracterizadas por microscopia ótica foram polidas posteriormente com pasta diamantada com 1µm de diâmetro em uma máquina politriz de marca Arotec, modelo Aropol S. Foi realizado um segundo polimento com sílica coloidal 0,05 µm, marca Allied, na mesma politriz. Para a caracterização por EDS, não foi feito ataque para revelação da microestrutura, pois era de interesse determinar a composição química local nas imagens a se analisar. As amostras foram caracterizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) marca Shimadzu modelo SS-500.

As amostras caracterizadas por microscópio eletrônico de varredura de efeito de campo (FEG), foram preparadas da mesma maneira que as amostras preparadas para a análise em MEV. A caracterização foi feita em um microscópio eletrônico de varredura de efeito de campo (MEV/FEG – EDS/EBSD) da marca Tescan modelo Mira3. A técnica de EBSD foi utilizada para determinação das quantidades de ferrita e austenita em distintas regiões das amostras.

4.2.3 Análises térmicas

As técnicas de análise térmica, como DTA e DSC fornecem informações sobre a forma como um material se comporta durante o processamento térmico. As temperaturas de transformações, bem como a termodinâmica e cinética de um processo podem ser determinadas usando DTA/DSC ⁷⁴. Por meio da análise térmica é possível obter as temperaturas *liquidus* e *solidus*, T_L e T_S respectivamente, de um aço inoxidável, como também a variação dessas temperaturas com a mudança das taxas de aquecimento e de resfriamento ⁷¹.

As análises térmicas foram realizadas por meio de um equipamento de análise térmica de fluxo de calor (DSC) da marca Setaram, modelo Labsys evo.

Para a realização das análises térmicas das ligas os pinos base foram usinados para obtenção de cavacos finos. Para as análises foram utilizados aproximadamente 15 mg de cavacos para cada liga. As corridas foram feitas sob atmosfera inerte de argônio. O perfil da curva de aquecimento e resfriamento foi o mesmo para todas as amostras, este perfil pode ser descrito como: Patamar de 20 °C por 5 minutos; Aquecimento de 20 °C a 1500 °C em uma taxa de 10 °C/minuto; Resfriamento de 1500 °C para 20 °C em uma taxa de 10 °C/minuto; Patamar de 20°C por 5 minutos.

4.2.4 Difração de raios X

A difração de raios X possibilita a determinação das estruturas cristalinas presentes em um material. O tamanho e a geometria da célula unitária podem ser resolvidos a partir das posições angulares dos picos de difração, enquanto o arranjo dos átomos dentro da célula unitária está associado com as intensidades relativas desses picos. Além da estrutura é possível obter aspectos como análise química, tensões na rede, equilíbrio de fases, tamanho de partículas, cristalinidade, orientação, entre outros ^{75, 76}.

O principal objetivo das análises pela técnica de difração de raios X foi a quantificação das frações volumétricas de ferrita delta e austenita. Foram realizadas varreduras em um intervalo de 2θ entre 40° e 100°, com um passo angular de 0,02° e tempo de contagem de seis segundos. Foi utilizada a radiação de Cu-K α_1 ($\lambda=0,15405$ nm), com monocromador de grafite. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD6000. As proporções entre as fases ferrita delta e austenita retida foram calculadas a partir da integração das áreas sob os picos {111}, {200}, {220} e {311} para a austenita e

{110}, {200}, {211} e {220} para a ferrita delta. Os picos {111} da austenita e {110} da ferrita apresentam certa superposição, por este motivo os dados das varreduras de difração foram refinados pelo método de Rietveld, utilizando o programa FullProf Suite, versão 2.05. O método de refinamento envolve a separação entre os picos com base nas informações de outros picos das estruturas, que são isolados durante a análise.

4.2.5 Medidas magnéticas

O método de determinação magnética é baseado na resposta magnética da fase ferrita δ em relação a fase austenita que é paramagnética. As principais técnicas de determinação são baseadas na força atrativa (tal como o equilíbrio magnético Magne-Gage) e sobre a permeabilidade magnética (Ferritscopia), enquanto algumas técnicas anteriores baseavam-se em saturação magnética e no efeito de Mossbauer.

A técnica com base na saturação magnética permite a determinação da fração volumétrica de ferrita δ na amostra, mas a intensidade da saturação magnética depende da composição química da ferrita δ , o que não é fácil de determinar. A técnica requer uma amostra em formato cilíndrico.

A técnica de permeabilidade magnética baseia-se na utilização de uma bobina de sonda com a amostra no seu interior. A bobina produz um campo eléctrico de baixa frequência, que interage com a ferrita δ para gerar um campo magnético. A tensão induzida por este campo magnético numa bobina de imantação separada da sonda é proporcional à permeabilidade magnética e, portanto, é uma função direta da quantidade de ferrita δ . Esta técnica utiliza padrões de calibração.

Como a distribuição de ferrita δ não é homogênea ao longo do diâmetro das amostras é necessário assegurar um número adequado de leituras em toda a amostra, a fim de obter um valor preciso e representante FN⁴⁰.

A quantificação de ferrita delta por meio de medidas magnéticas foi realizada com auxílio de um ferritoscópio Fischer, modelo FE8e3. Foram feitas 20 medidas por amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Composição das ligas

As composições químicas das ligas fundidas foram determinadas em pelas técnicas de espectrometria de emissão óptica e EDS. A Tabela 5.1 apresenta os valores da composição química das ligas obtidos pela técnica de espectrometria de emissão óptica logo após o processo de fusão.

Tabela 5.1 – Composição química das ligas obtida por espectrômetro de emissão óptica. Composição química obtida logo após a fusão.

Elemento (% em peso)	1	2	3	4
C	0,038	0,043	0,047	0,053
Si	0,49	0,47	0,49	0,47
Mn	1,04	1,03	0,89	0,87
Cr	17,59	17,38	20,87	20,44
Ni	10,52	11,51	9,00	10,62
Mo	2,13	2,09	1,99	1,95
Cu	0,20	0,19	0,18	0,18
N*	0,047	0,047	0,050	0,048
Fe	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço
Cr_{eq}/Ni_{eq} **	1,04	0,95	1,35	1,17

*Teores determinados com auxílio de aparelho (LECO) para análise de gases em aço por fusão da amostra.

** Relação Cr_{eq}/Ni_{eq} obtidos para o diagrama de Schoefer.

Fonte: O autor.

5.2 Modo primário de solidificação

A determinação do modo primário de solidificação das ligas em estudo foi primeiramente feito por meio do diagrama presente na literatura.

Tendo por base as composições químicas das ligas obtidas pela técnica de espectrometria de emissão óptica e empregando-se as equações (3.8) e (3.9) se verifica que as relações de Cr_{eq}/Ni_{eq} para as ligas 1, 2, 3 e 4 seriam respectivamente 1,69; 1,54; 2,18 e 1,84; o que pela classificação dada por Jernkontoret³¹ poderiam ser dispostos como sendo modos FA e FA/AF para as ligas 1 e 2 com menores teores de ferrita, e modos F e FA para as ligas 3 e 4 com maiores teores de ferrita.

Tabela 5.2 – Valores dos equivalentes de cromo e níquel pelas equações de Jernkontoret das composições reais das ligas em estudo para determinação do modo de solidificação.

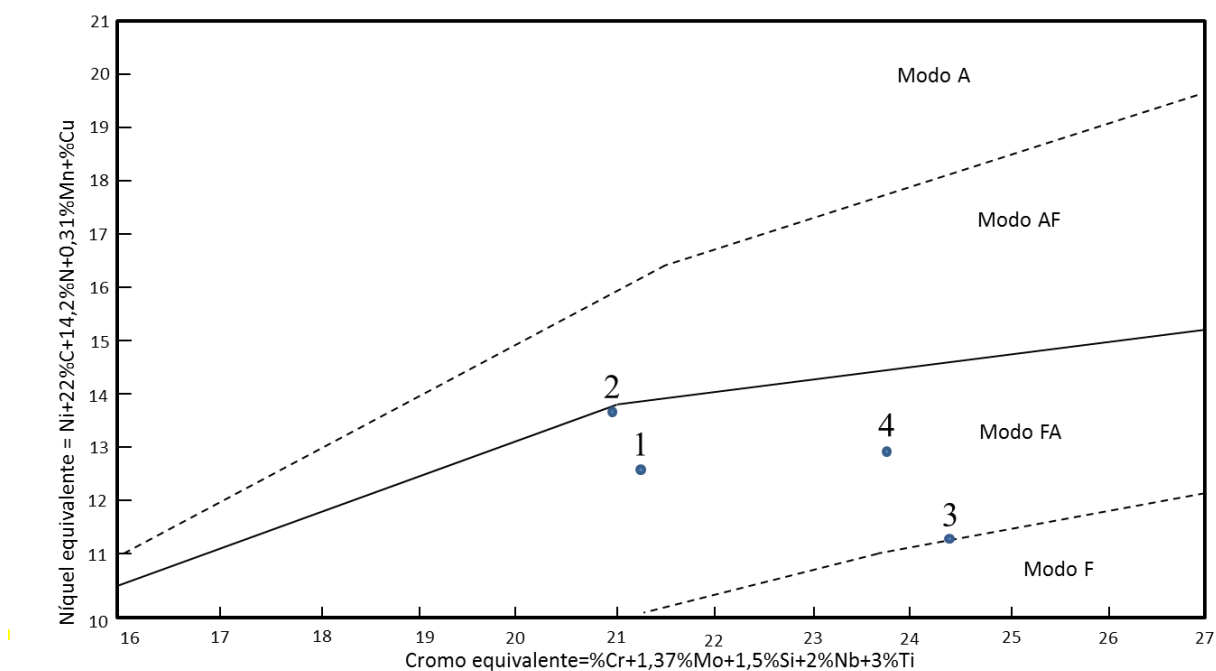
Liga	Cr _{eq}	Ni _{eq}	Cr _{eq} / Ni _{eq}	Modo de solidificação
1	21,24	12,55	1,69	FA
2	20,95	13,63	1,54	FA/AF
3	24,33	11,20	2,17	F
4	23,82	12,92	1,84	FA

Fonte: O autor.

Utilizando as equações de equivalentes de Jernkontoret ³¹, e utilizando o diagrama de predição do modo de solidificação derivado do diagrama ternário Fe-Cr-Ni modificado por Rivlin e Raynor ³³, pode-se estimar a disposição das ligas em estudo no diagrama de predição do modo de solidificação ^{11, 21}. Os valores de Cr_{eq} e Ni_{eq} para as ligas em estudo estão contidos na Tabela 5.2.

Estão demonstradas na Figura 5.1 as posições das ligas estudadas no diagrama de predição de modo de solidificação proposto por Allan ²¹.

Figura 5.1 – Representação das ligas em estudo no diagrama de predição do modo de solidificação.



Fonte: O autor. Adaptado de Allan ²¹.

É possível observar que a liga 2 encontra-se muito próximo à linha que separa os campos de solidificação AF e FA. Apenas baseando-se no diagrama e sabendo que o modo de solidificação é sensível à taxa de resfriamento e a velocidade de crescimento, pode-se presumir que para uma taxa mais elevada, o modo de solidificação começará com a formação de dendritas de austenita, porém para condições onde as taxas são menores pode ocorrer a formação de dendritas de ferrita como primeiro sólido a se formar^{38, 43, 44}.

Ambas as ligas 1 e 4 apresentam-se bem definidas no campo de solidificação FA. Apenas levando em consideração a análise da disposição das ligas no diagrama, pode-se pressupor que durante a solidificação não é esperada uma mudança no modo de solidificação, apenas variações na morfologia da ferrita devido aos gradientes térmicos provenientes da geometria das amostras.

A liga 3 apresenta-se próximo ao limite entre os campos F e FA, é possível ocorrer a mudança do modo de solidificação ao longo da amostra devido aos efeitos de segregação e diferentes gradientes térmicos ao longo das amostras^{43, 44}.

5.3 Quantificação de ferrita presente na microestrutura

A quantidade de ferrita delta presente nas ligas fundidas foi estimada pelo diagrama de Schoefer em função das relações de Cr_{eq}/Ni_{eq} obtidos conforme as composições químicas das ligas. Para se verificar e comparar os resultados das frações volumétricas de ferrita delta foram utilizadas as equações e diagramas propostas pelos autores apresentados na seção 3.3.3. Os resultados estão contidos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Resultados dos valores estimados da fração volumétrica de ferrita delta para diferentes diagramas.

Diagrama		Liga 1	Liga 2	Liga 3	Liga 4
Schaeffler	Cr_{eq} / Ni_{eq}	1,68	1,52	2,17	1,83
	% ferrita	8	4	32	25
DeLong	Cr_{eq} / Ni_{eq}	1,5	1,37	1,91	1,63
	% ferrita	7	2	22	15
Schoefer	Cr_{eq} / Ni_{eq}	1,04	0,95	1,35	1,17
	% ferrita	2-8	0-5	13-25	8-15

Fonte: O autor.

Quantificação por EBSD

A utilização da técnica de microscopia eletrônica com difração de elétrons retro espalhados (FEG/EBSD) possibilitou obter a quantidade de fases presentes nas microestruturas bem como suas morfologias e disposições. Os dados obtidos pela técnica são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Fração das fases presentes na microestrutura das ligas nas três regiões analisadas obtidas pela técnica de EBSD e os valores estimados pelo diagrama de Schoefer.

		Borda	Intermediária	Centro	Schoefer
Liga 1	Ferrita	2,5%	2,3%	3,1%	2-8%
	Austenita	97,5%	97,7%	96,9%	-
Liga 2	Ferrita	2,2%	0,8%	1,6%	0-5%
	Austenita	97,8%	99,2%	98,4%	-
Liga 3	Ferrita	21,1%	17,7%	16,6%	13-25%
	Austenita	78,9%	82,3%	83,4%	-
Liga 4	Ferrita	8,4%	8,4%	5,5%	8-15%
	Austenita	91,6%	91,6%	94,5%	-

Fonte: o autor.

Difração de raios X e Medidas Magnéticas (Ferritoscopia)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi empregada para determinação das frações volumétricas de fases nas amostras. Por meio da determinação das fases presentes no difratograma e posterior refinamento pelo método matemático de Rietveld, foi possível calcular as áreas dos picos referentes a cada fase e determinar suas quantidades relativas. As técnicas de ferritoscopia e DRX são volumétricas, enquanto as medidas de EBSD, apresentadas anteriormente se baseiam apenas na informação proveniente da superfície das amostras. Os resultados de DRX e Ferritoscopia são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Frações volumétricas de ferrita delta determinadas por DRX e Ferritoscopia e os valores estimados pelo diagrama de Schoefer.

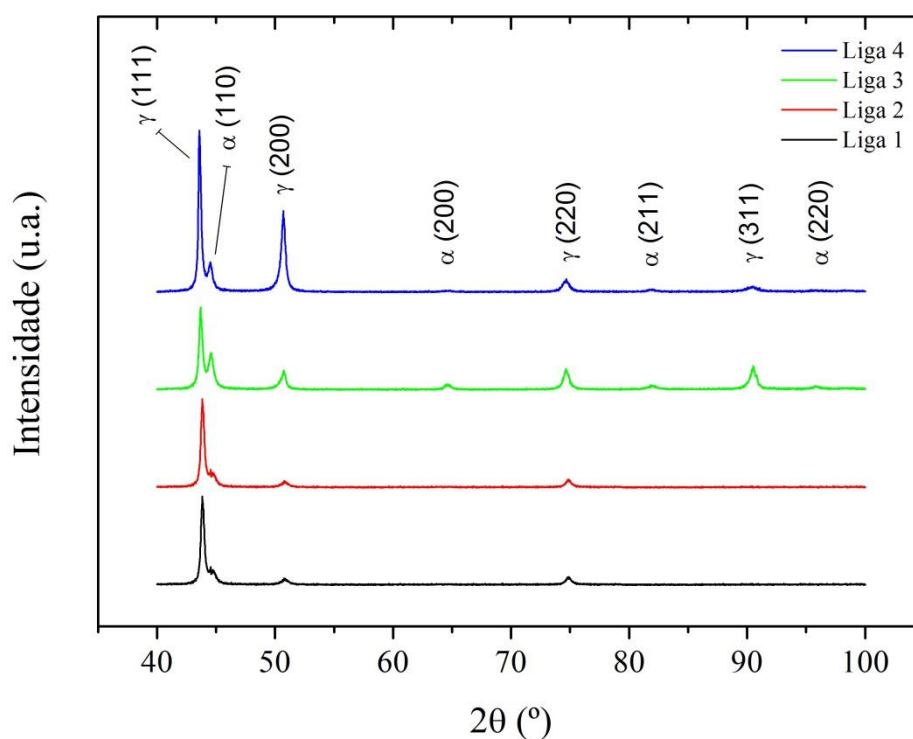
	Liga 1	Liga 2	Liga 3	Liga 4
Ferritoscopia	$4,4 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$21,4 \pm 0,2$	$12,1 \pm 0,2$
Difração de raios X	$5,8 \pm 0,1^*$	$3,2 \pm 0,1^*$	$23,4 \pm 0,5^*$	$16,0 \pm 0,3^*$
Schoefer	2-8	0-5	13-25	8-15

* Desvio padrão de 2 % do valor da média, relativo à precisão do método.

Fonte: O Autor.

O difratograma de raios X para as ligas em estudo é apresentado na Figura 5.2, onde estão apresentados os picos de cada fase bem como a orientação cristalográfica respectiva de cada pico.

Figura 5.2 – Difratograma de raios X para as ligas no estado bruto de fusão.



Fonte: o autor.

A técnica de EBSD possibilitou determinar a fração de fases ao longo da microestrutura, exibindo valores próximos aos esperados pelas outras técnicas e de acordo

com os valores estimados para o diagrama de Schoefer. Ela nos mostra que ocorre uma variação na fração de ferrita ao longo da microestrutura, justificável pelas taxas de resfriamento distintas.

Tanto a técnica de ferritoscopia como a de DRX apresentaram valores compatíveis com os esperados pelo diagrama de Schoefer para as ligas 1, 2 e 3. A liga 4 apresentou a maior variação, porém seus valores então de acordo com o diagrama dentro do erro esperado.

A variação entre os valores obtidos pelas técnicas de Ferritoscopia e DRX em relação à técnica de EBSD se deve possivelmente pelo fato das duas primeiras serem análises volumétricas, enquanto a última é uma análise bidimensional.

Dentre os diagramas desenvolvidos para soldagem, o diagrama de Schaeffler apresentou a maior variação entre os valores estimados e os valores obtidos experimentalmente. Isso se deve principalmente por esse diagrama não levar em consideração o efeito do N, elemento fortemente gamagênicos, no desenvolvimento microestrutural. O diagrama de DeLong corrige essa lacuna, e fornece valores mais próximos aos experimentais. Ambos os diagramas foram desenvolvidos para a soldagem e como observado nas análises microestruturais apresentadas posteriormente, a taxa de resfriamento tem uma influência significativa no desenvolvimento microestrutural e consequente fração de fases na microestrutura final, o qual não é levada em conta nesses diagramas. Em soldagem, o volume de material a se solidificar é muito menor e as taxas de resfriamento são mais elevadas, favorecendo a estabilização da primeira fase a solidificar ⁴⁷, no caso das ligas estudadas a ferrita. Isso justifica o fato que os valores esperados para a fração volumétrica de ferrita serem maiores nesses diagramas do que os valores obtidos na prática.

5.4 Determinação do intervalo de solidificação e possíveis transformações no estado sólido

Pela técnica de DSC foram estimados os intervalos de solidificação para as ligas em estudo. Os dados são apresentados na Tabela 5.6. As curvas de DSC serão apresentadas e discutidas no item seguinte.

Tabela 5.6 – Temperatura *liquidus* T_L e *solidus* T_S para as ligas em estudo para uma taxa de resfriamento de 10 °C/min.

	Liga 1	Liga 2	Liga 3	Liga 4
Temperatura <i>liquidus</i> T_L (°C)	1434,3	1428,8	1437,7	1430,3
Temperatura <i>solidus</i> T_S (°C)	1430,9	1425,4	1435,0	1427,4

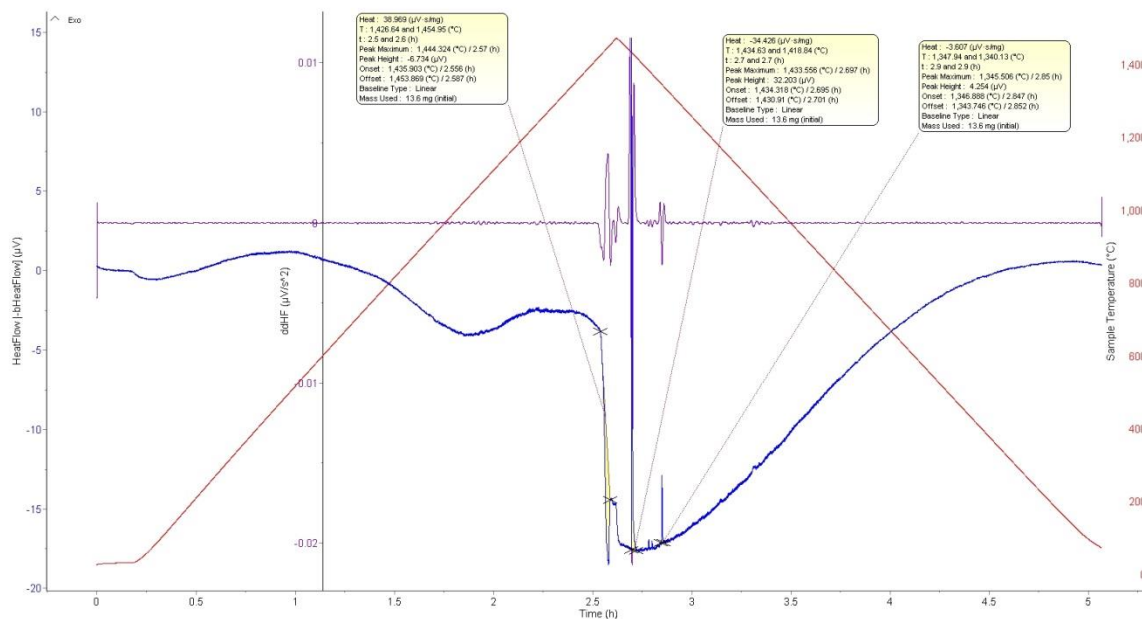
Fonte: O autor.

O intervalo de solidificação para a taxa de resfriamento de 10 °C/min se apresentou em um intervalo máximo de 4 °C para todas as ligas. Dados da solidificação de um aço AISI 316 utilizando a mesma taxa de resfriamento apresentaram valores de T_L e T_S de 1395 °C e 1323 °C, respectivamente ⁷¹. A diferença entre as temperaturas bem como a diferença entre os intervalos pode ser justificada pelo fato da composição química entre o aço AISI 316 ser apenas semelhante ao aço CF-8M. O aço AISI 316 não possui teor elevado de Si e não é levado em conta a sua porcentagem de N na composição. Porém a diferença no intervalo de solidificação é dada principalmente pois o modo de solidificação observado pelo autor para o aço AISI 316 foi tipo AF, contrastando com o modo FA observado para as ligas em estudo. Foi observado em um aço AISI 304 com solidificação FA, que para uma taxa de resfriamento de 0,05 °C/s a fase ferrita δ apareceram primeiro no aço líquido a 1446,0 °C e a solidificação de completou a 1431,3 °C ⁴⁸. Esses valores estão mais próximos aos dados obtidos experimentalmente. Isso se deve principalmente pelo modo de solidificação ter ferrita δ como primeira fase a se formar. Pode-se concluir que o intervalo de solidificação para o modo de solidificação com ferrita δ como primeira fase formada se caracteriza como um intervalo curto, menos de 15 °C, em contraste ao observado para o modo AF ⁷¹, que apresentou um intervalo de solidificação de mais de 70 °C. Disto, afirma-se que os aços deste trabalho solidificam-se pelo modo FA.

5.4.1 Análises térmicas

A curva térmica da liga 1 é apresentada na Figura 5.3. A segunda derivada da curva, curva roxa, indica a presença e a localização dos picos presentes na análise térmica.

Figura 5.3 – Análise térmica da liga 1.

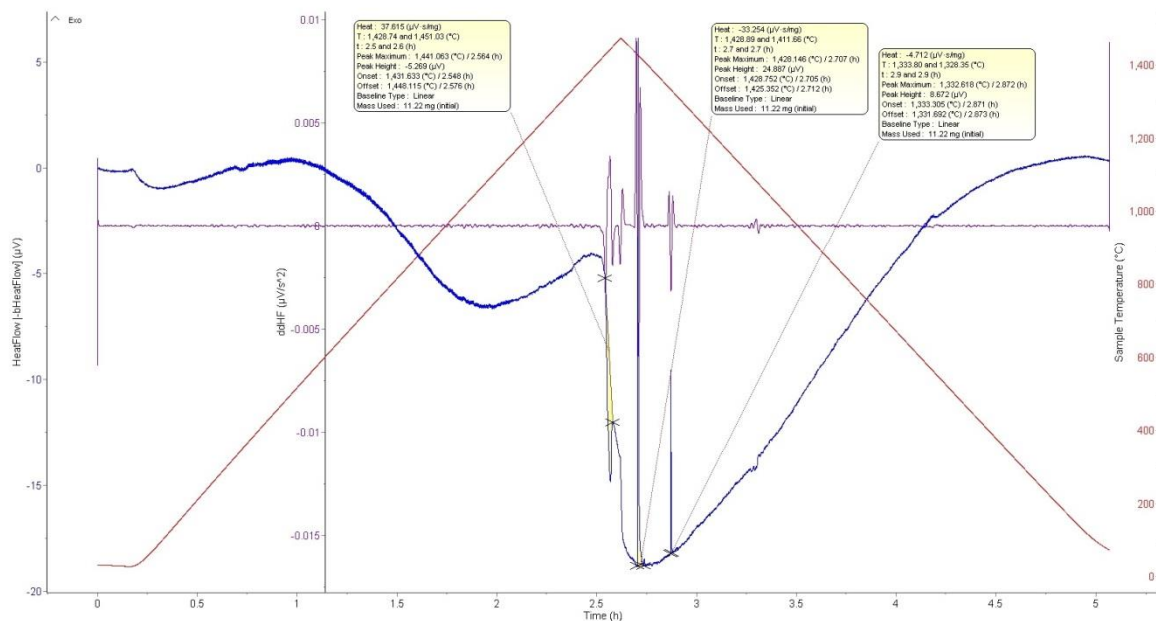


Fonte: Calisto Acquisition Software e Calisto Processing Software – SETARAM THERMAL ANALYSIS SYSTEM.

É observado para a liga 1 a presença de um pico endotérmico entre 1435,9 °C e 1453,9 °C, correspondendo a fusão da liga. Durante a curva de aquecimento não foi evidenciado nenhuma outra transformação de fase pela análise da segunda derivada. Durante o resfriamento dois picos exotérmicos foram observados, o primeiro no intervalo de 1434,3 °C e 1430,9 °C, correspondendo ao intervalo de solidificação da liga e um pico entre 1346,9 °C e 1343,7 °C com energia de 3,6 μV.s/mg correspondendo a uma transformação no estado sólido, a transformação exotérmica $\delta \rightarrow \gamma$ ⁷⁷.

A Figura 5.4 apresenta a curva térmica da liga 2. Da mesma forma que é apresentada na liga 1, a curva roxa corresponde à segunda derivada da curva térmica, indicando a existência de transformações de fase ao longo do ensaio e suas respectivas temperaturas.

Figura 5.4 – Análise térmica da liga 2.

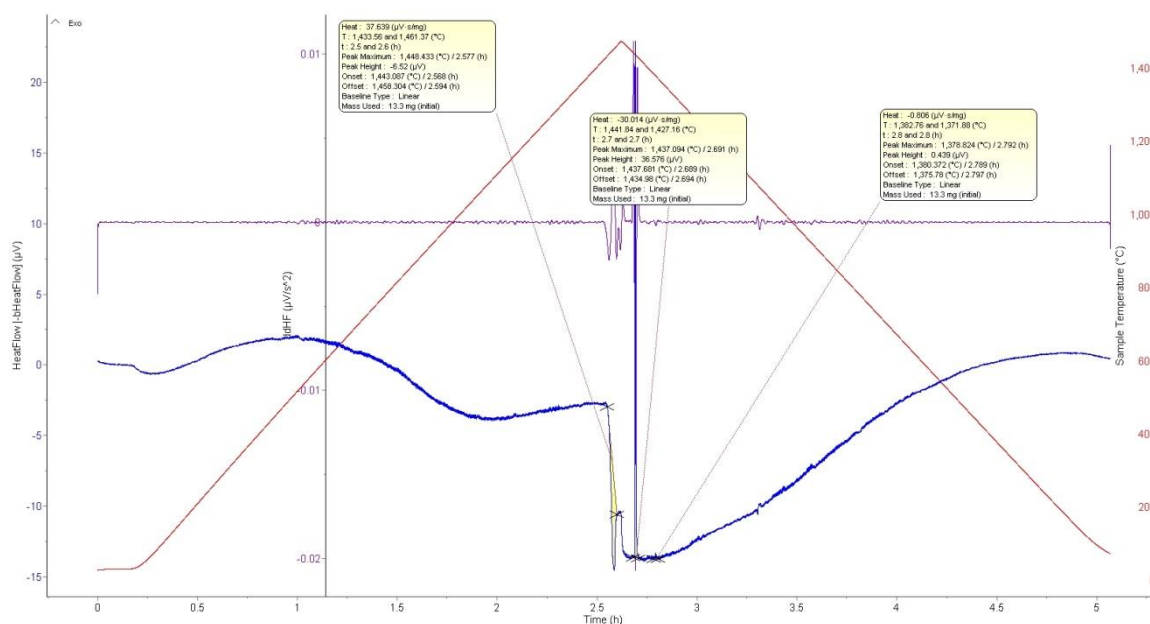


Fonte: Calisto Acquisition Software e Calisto Processing Software – SETARAM THERMAL ANALYSIS SYSTEM.

A liga 2 apresenta apenas um único pico endotérmico durante o aquecimento, correspondente a fusão da liga entre 1431,6 $^{\circ}C$ e 1448,1 $^{\circ}C$. Durante o resfriamento dois picos exotérmicos foram observados, o primeiro correspondente ao intervalo de solidificação entre 1428,8 $^{\circ}C$ e 1425,4 $^{\circ}C$, e um pico entre 1333,3 $^{\circ}C$ e 1331,7 $^{\circ}C$ com energia de 4,7 $\mu V \cdot s/mg$ correspondendo a uma transformação no estado sólido, a transformação exotérmica $\delta \rightarrow \gamma$ ⁷⁷. Dentre as ligas em estudo a liga 2 é a que apresenta a menor relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , e consequentemente a menor quantidade de ferrita presente na microestrutura. Dentre as curvas térmicas a liga 2 apresentou o pico mais intenso e mais energético esperado para a transformação $\delta \rightarrow \gamma$, justificando uma transformação em maior quantidade de ferrita em austenita e consequente menor quantidade de ferrita na microestrutura final.

A curva térmica da liga 3 é apresentada na Figura 5.5. A curva da segunda derivada é apresentada em roxo.

Figura 5.5 – Análise térmica da liga 3.



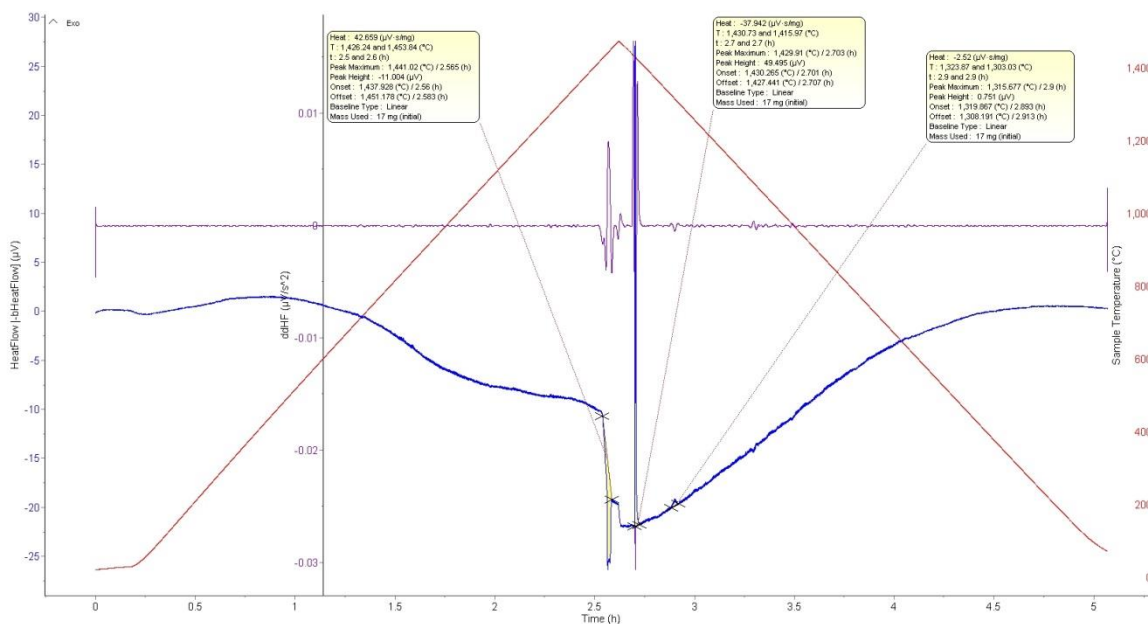
Fonte: Calisto Acquisition Software e Calisto Processing Software – SETARAM THERMAL ANALYSIS SYSTEM.

O único pico durante o aquecimento da liga 3 é o endotérmico correspondente a fusão da liga entre 1443,1 $^{\circ}\text{C}$ e 1458,3 $^{\circ}\text{C}$. Apenas um pico exotérmico foi bem evidenciado durante o resfriamento, correspondendo ao intervalo de solidificação entre 1437,7 $^{\circ}\text{C}$ e 1435,0 $^{\circ}\text{C}$.

Um pico extremamente pequeno com energia de 0,8 $\mu\text{V.s/mg}$ foi observado entre 1380,4 $^{\circ}\text{C}$ e 1375,8 $^{\circ}\text{C}$ possivelmente correspondendo a transformação $\delta \rightarrow \gamma$ ⁷⁷. A liga 3 apresenta a maior relação $\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}$, e espera-se a maior quantidade de ferrita presente na microestrutura. As análises microestruturais indicam que possivelmente a solidificação dessa liga ocorra de modo eutético/peritético⁴⁴, o que caracterizaria a ausência quase que total de transformações no estado sólido.

Por fim é apresentado na Figura 5.6 a análise térmica da liga 4.

Figura 5.6 – Análise térmica da liga 4.



Fonte: Calisto Acquisition Software e Calisto Processing Software – SETARAM THERMAL ANALYSIS SYSTEM.

É observado para a liga 4 a presença de um pico endotérmico correspondendo a fusão da liga entre 1437,9 $^{\circ}C$ e 1451,2 $^{\circ}C$. Durante o resfriamento dois picos exotérmicos foram observados, o primeiro no intervalo de 1430,3 $^{\circ}C$ e 1427,4 $^{\circ}C$, correspondendo ao intervalo de solidificação da liga e um pico entre 1319,9 $^{\circ}C$ e 1308,2 $^{\circ}C$ com energia de 2,5 $\mu V \cdot s/mg$ referente a transformação no estado sólido $\delta \rightarrow \gamma$ ⁷⁷.

Foi observado que para um aço AISI tipo 304, com solidificação iniciando com a formação de dendritas de ferrita δ primária a fase austenita precipita no contorno de grão da ferrita δ durante a solidificação, e posterior precipitação de fase austenita na ferrita δ no estado sólido⁴⁸. As curvas de análise térmica obtidas experimentalmente exibem picos exotérmicos em temperaturas próximas de 1430 $^{\circ}C$. Esses picos caracterizam a solidificação da liga. É possível observar que para as ligas 1, 2 e 4 foi observada a presença de um pico exotérmico na faixa de temperatura entre de 1320 $^{\circ}C$ e 1340 $^{\circ}C$. Esse pico se apresenta de forma quase nula na liga 3.

A fração de ferrita na liga 4 é maior que o observado da liga 1 que por sua vez é maior que na liga 2. Dessa forma pode-se concluir que a transformação de fase observada para essas ligas na faixa de temperatura entre 1320 $^{\circ}C$ e 1340 $^{\circ}C$ corresponde a transformação exotérmica $\delta \rightarrow \gamma$ ⁷⁷. Da mesma forma que para uma maior quantidade de ferrita na

microestrutura final é esperada uma menor transformação de ferrita em austenita, para o modo de solidificação FA determinado para essas ligas, é observado pelas curvas que a energia da transformação no estado sólido é inversamente proporcional à quantidade de ferrita observada na microestrutura final.

5.5 Morfologia das microestruturas

Durante a solidificação das ligas, taxas de crescimento da frente de solidificação mais elevadas tendem a dificultar a segregação de soluto, uma vez que menos tempo estava disponível para os átomos segregados para migrar para uma posição distante da interface sólido/líquido ⁷¹.

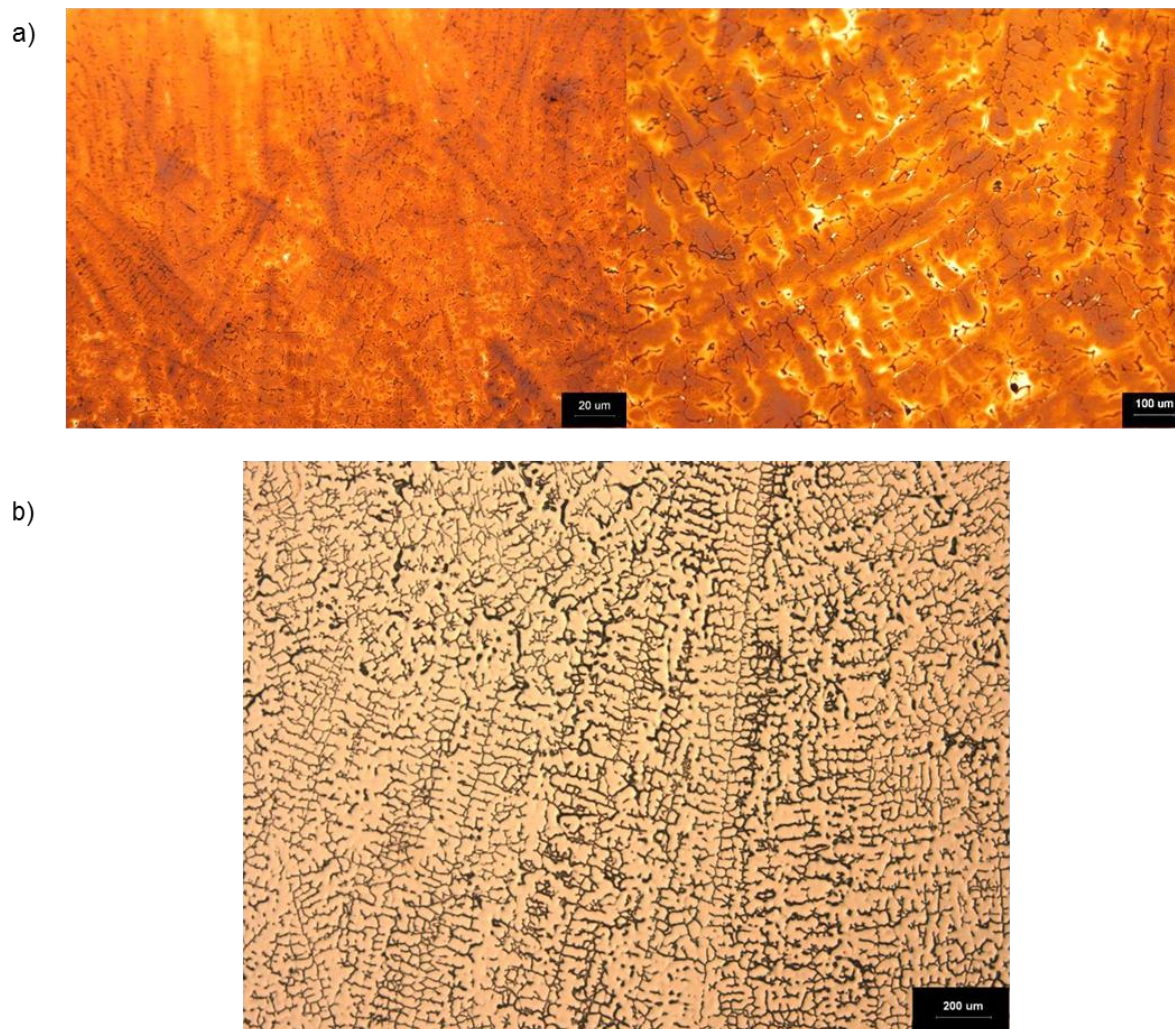
A morfologia da ferrita delta presente na microestrutura está relacionada ao modo de solidificação da liga. Pode-se ter solidificação primariamente austenítica para os modos A e AF ou solidificação primariamente ferrítica para os modos F e FA.

A discussão das microestruturas será tratada tendo por base os valores da razão Cr_{eq}/Ni_{eq} obtidos pelas equações de Schoefer.

5.5.1 Microestrutura da liga de composição 1

A liga 1 apresenta o valor da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} igual a 1,04 pelas equações de Schoefer. Como observado anteriormente, é esperado uma solidificação no modo FA. A Figura 5.7 é referente à microestrutura da borda, a Figura 5.8 à região intermediária e a Figura 5.9 à região central da pastilha.

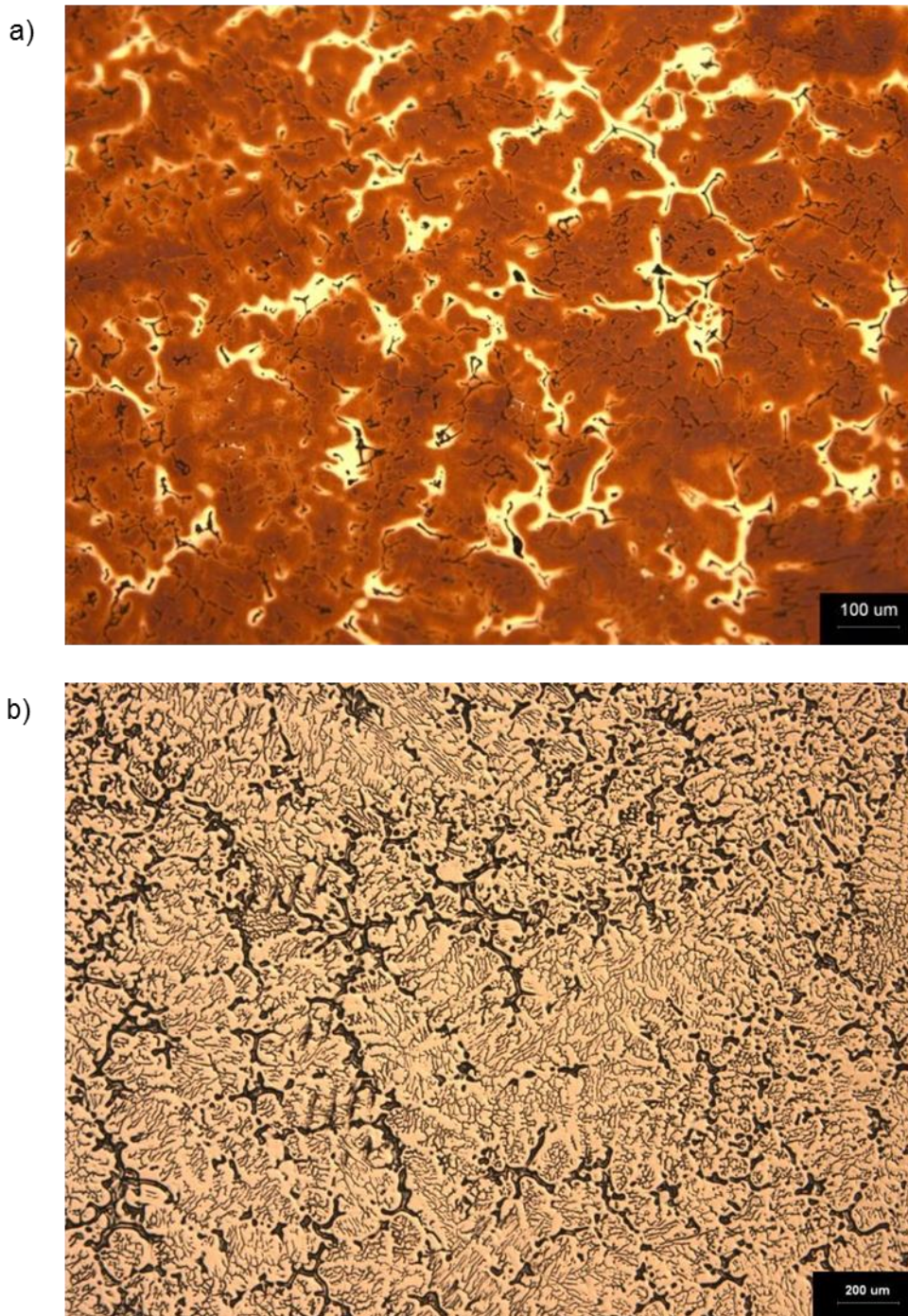
Figura 5.7 – Microestruturas da região de borda da liga 1. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

A morfologia das fases na Figura 5.7 é típica do modo de solidificação FA. É possível observar a presença de ferrita, fase escura em ambos os ataques, nos eixos das dendritas de austenita e também a presença de ferrita interdendrítica com morfologia vermicular, caracterizando a morfologia típica do modo de solidificação FA ²⁹.

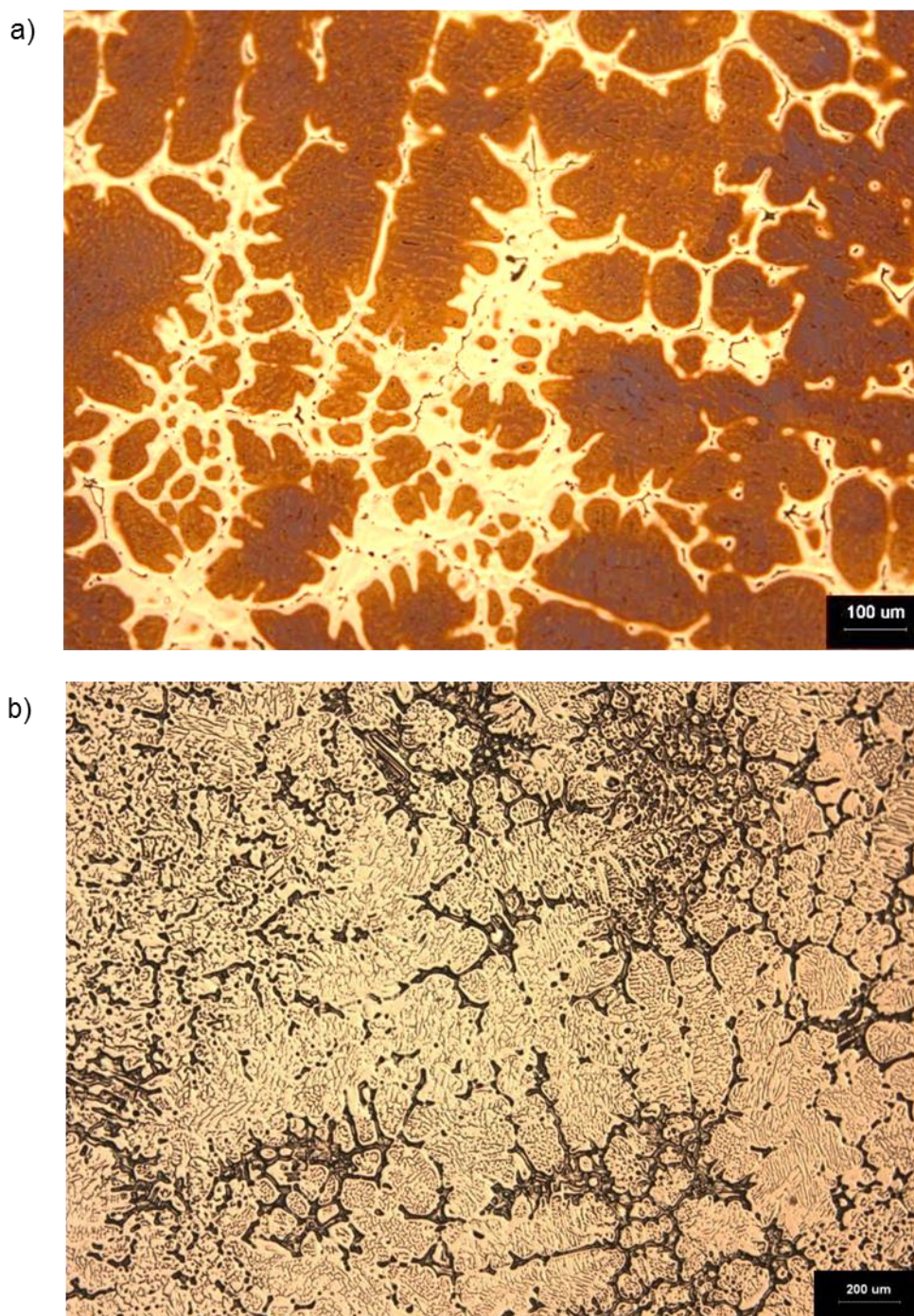
Figura 5.8 – Microestruturas da região intermediária da liga 1. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

É possível observar na Figura 5.8 a) que o último líquido a solidificar não foi colorido no ataque. Pela técnica de EBSD foi determinado que essa região é austenita. Observa-se também uma maior fração de ferrita no interior da austenita, possivelmente proveniente de transformação no estado sólido que estabilizou esta fase^{39, 42}.

Figura 5.9 – Microestruturas da região central da liga 1. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

A Figura 5.9 exibe uma presença de ferrita maior que a observada tanto na região de borda quanto intermediária da pastilha. Os braços dendríticos da austenita apresentam a presença de ferrita no seu interior, como discutido anteriormente para a região intermediária.

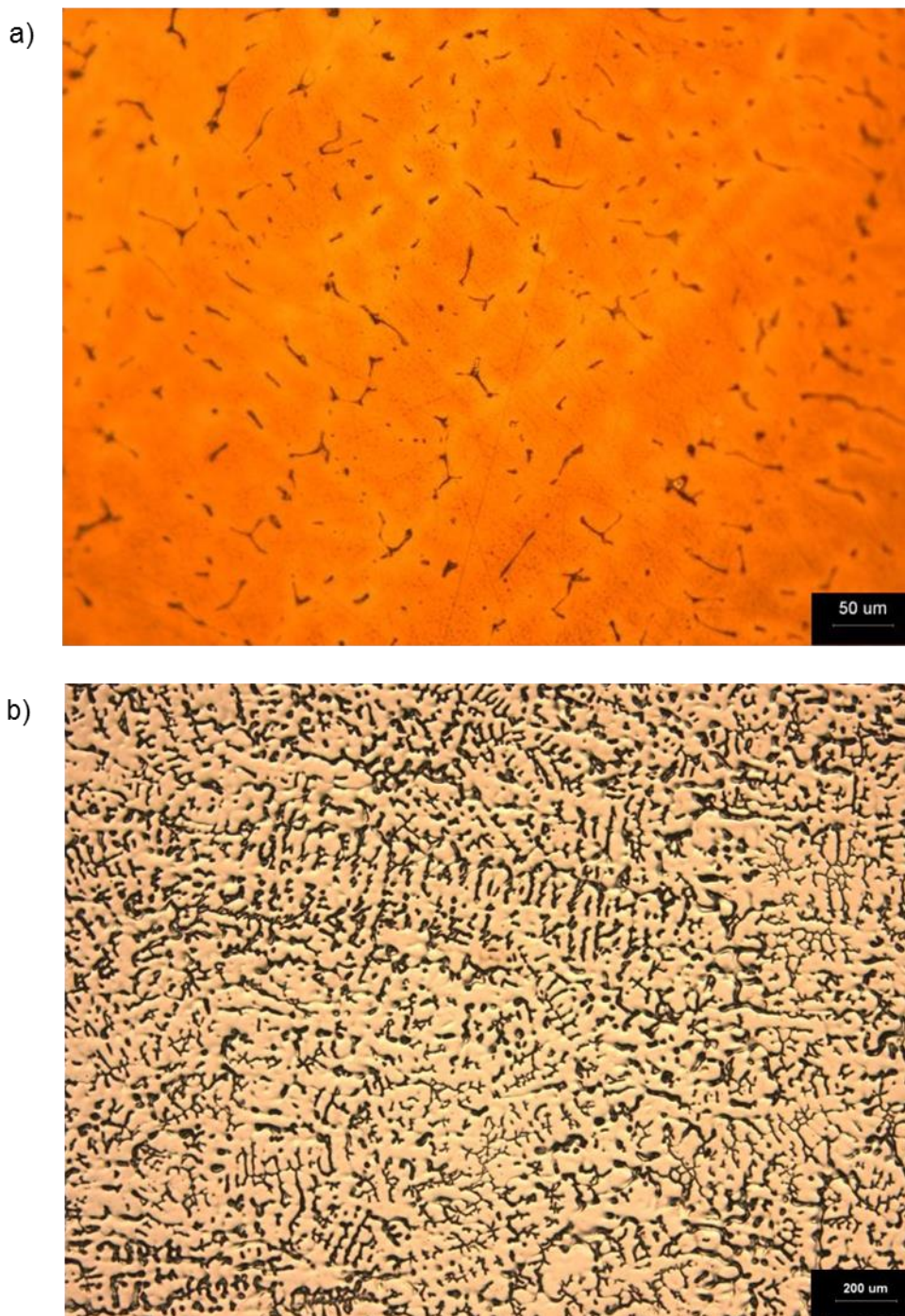
A quantidade de fase interdendrítica é maior que na região intermediária e será abordado seção 5.6.1. Essa fase interdendrítica é constituída de austenita e se apresenta enriquecida em Ni.

A estrutura clássica do modo de solidificação FA ^{29, 44}, indicado pelas equações de Jernkontoret ³¹, e pelo diagrama de proposto por Allan ^{11, 21}, verificou-se apenas na região de borda da liga 1. A morfologia observada nas regiões intermediária e central é proveniente das transformações no estado sólido, devido a menor taxa de resfriamento nas regiões internas da amostra pode ter ocorrido uma decomposição quase que total da ferrita primária ²⁴.

5.5.2 Microestrutura da liga de composição 2

A liga 2 apresenta o menor valor da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , com valor de 0,95. É possível observar na Figura 5.10 a morfologia da ferrita próximo à borda da pastilha. A austenita, fase colorida pelo ataque, apresenta contornos bem definidos e arredondados, com a presença de ferrita dendrítica, fase escura em ambos os ataques, ^{29, 38, 39, 44}, indicando o modo de solidificação FA.

Figura 5.10 – Microestrutura da liga 2 na região da borda da amostra. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.

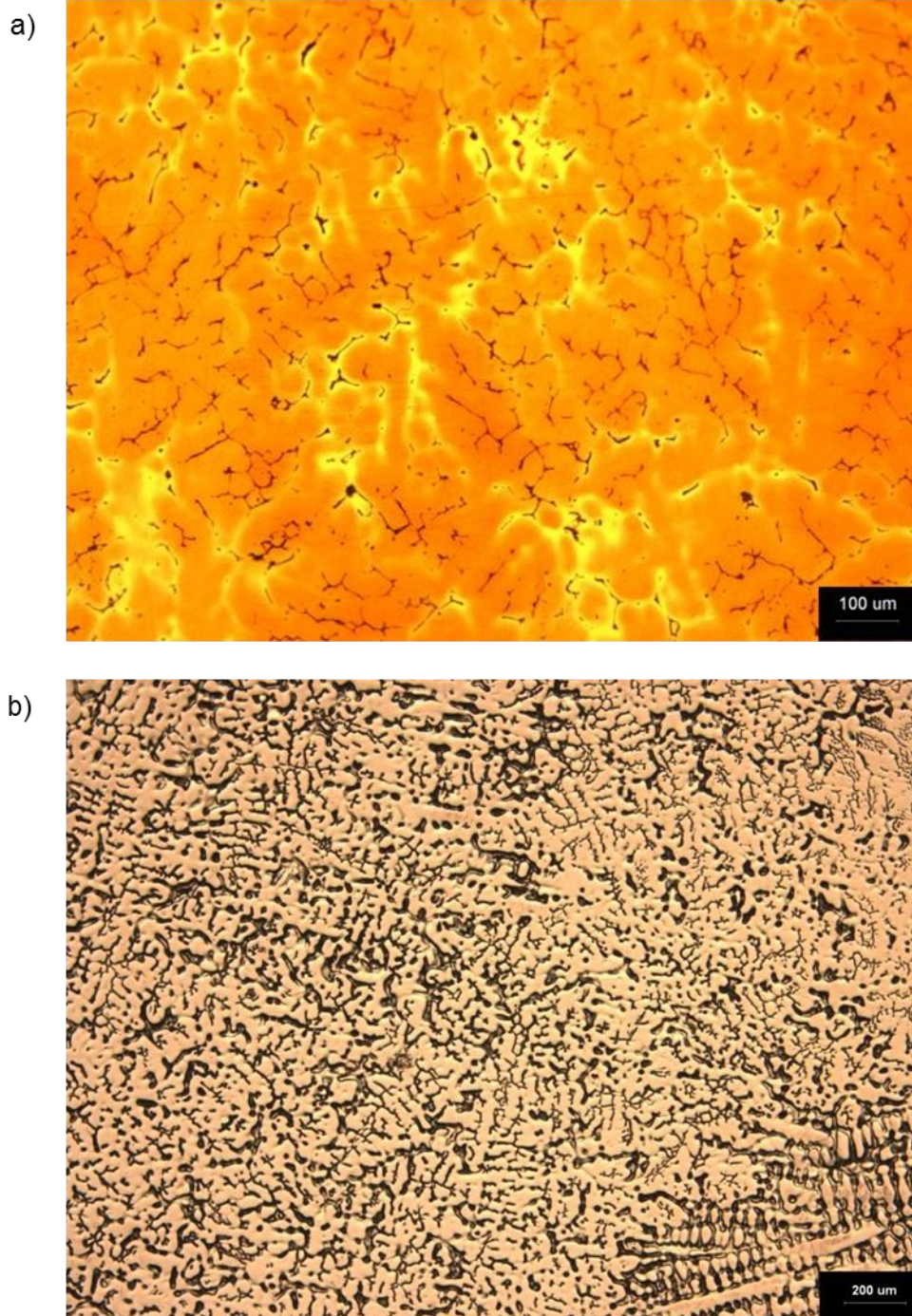


Fonte: O autor.

A Figura 5.11 apresenta a região intermediária da pastilha onde é possível notar uma diferença na morfologia e na quantidade de ferrita na microestrutura. A fase interdendrítica se apresentou entre os contornos da fase austenita sendo determinada como austenita pela

técnica de EBSD, seção 5.6.2. É possível observar a presença de ferrita nos eixos das dendritas de austenita, o que caracteriza o modo de solidificação FA.

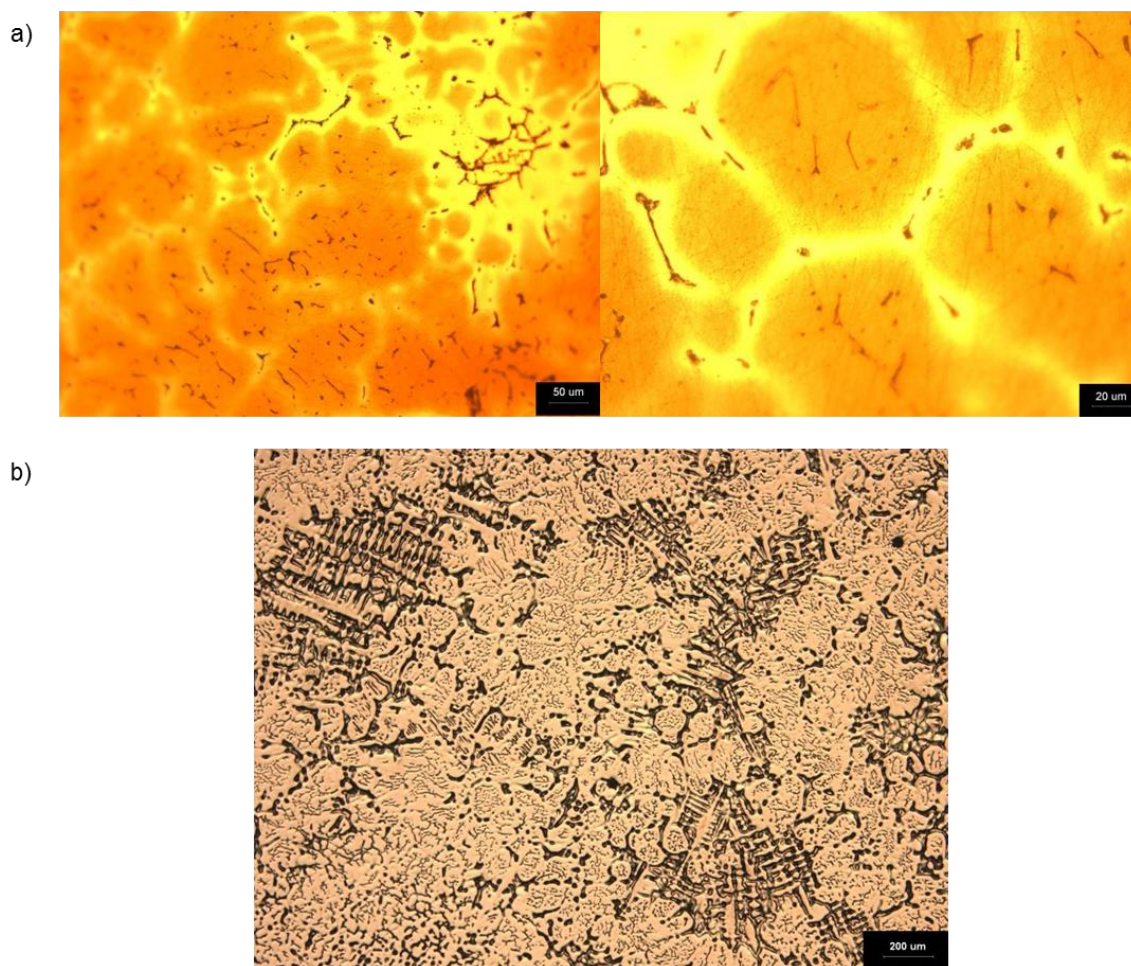
Figura 5.11 – Microestrutura da região intermediária da liga 2. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

A Figura 5.12 apresenta a microestrutura do centro da pastilha. É possível observar uma pequena quantidade de ferrita, fase escura, no interior da fase austenita. Os contornos claros em a) são indicativos do último líquido a solidificar.

Figura 5.12 – Microestrutura da região central da liga 2. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

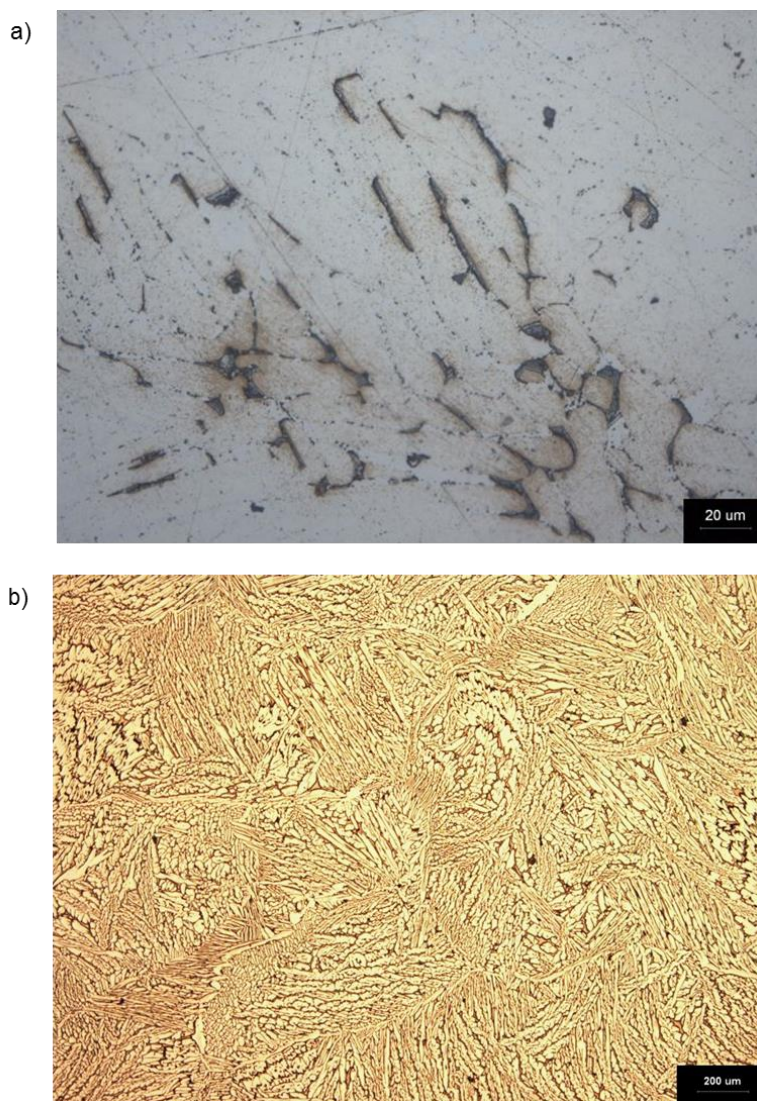
Uma observação importante é a morfologia da ferrita no interior da fase austenita. Ela se apresenta alongada em relação aos eixos dos braços austeníticos na região de borda da pastilha, caracterizando o esperado modo de solidificação FA, com a formação de dendritas de ferrita como primeira fase a se solidificar, ocorrendo posterior crescimento da austenita a partir da ferrita e do líquido na solidificação. A análise da morfologia da ferrita na austenita nas regiões intermediária e central indica que ocorreu uma total decomposição da ferrita primária e, ao longo do resfriamento, ocorreu a partição dos elementos ferritizantes no interior

da austenita estabilizando assim uma ferrita formada no estado sólido no interior das dendritas de austenita^{38, 43, 44}.

5.5.3 Microestrutura da liga de composição 3

A liga 3 apresentou o maior valor da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} entre as ligas estudadas. Sua composição, de acordo com o diagrama de predição do modo de solidificação indica que a solidificação ocorrerá pelos modos F / FA. Está representada na Figura 5.13 a microestrutura da região de borda da liga 3. A ferrita é a fase escura em ambos os ataques.

Figura 5.13 – Microestrutura da região de borda da liga 3. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.

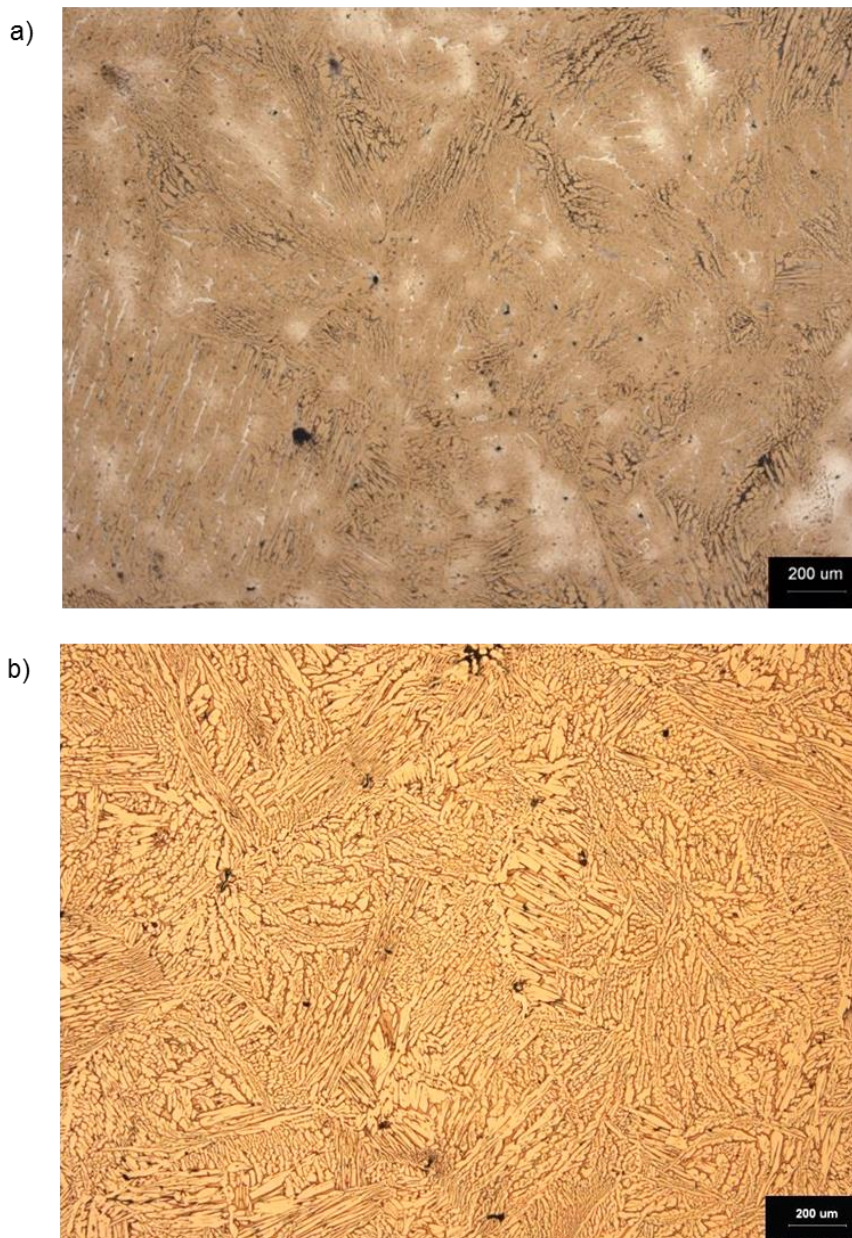


Fonte: O autor.

A microestrutura apresentada é muito mais fina que a encontrada nas demais ligas estudadas, a morfologia da ferrita é fina e alongada^{29, 44}. O ataque Beraha BI não surtiu muito efeito na região das bordas e intermediária, apenas sendo eminente na região central da pastilha.

Na Figura 5.14 é mostra a microestruturas da região intermediária e na Figura 5.15 a região central da pastilha.

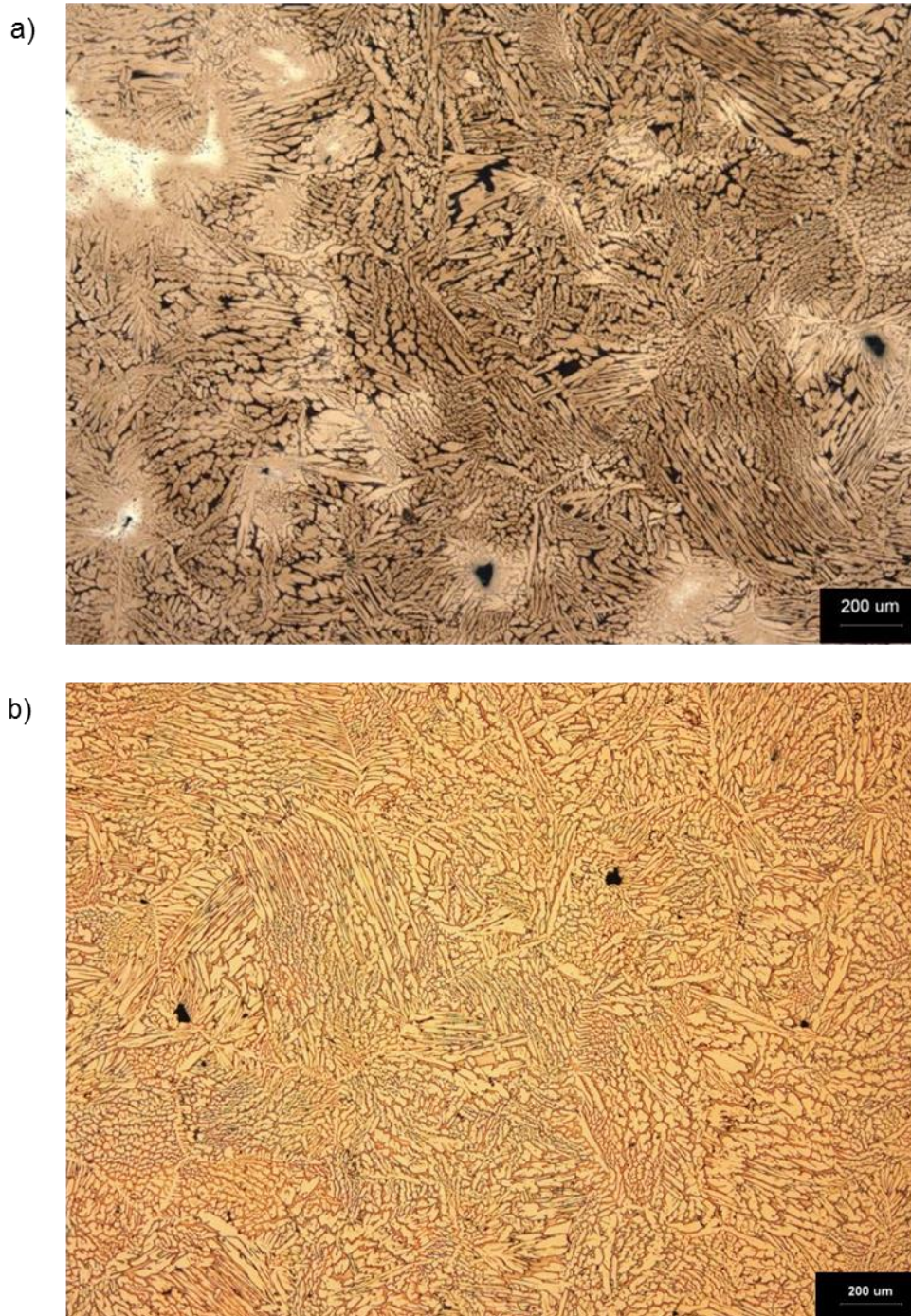
Figura 5.14 – Microestrutura da região intermediária da liga 3. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

É possível notar Figura 5.14 uma morfologia de ferrita fina e alongada, semelhante à encontrada no centro da amostra da liga 3, com a ferrita formando uma rede contínua ²⁹.

Figura 5.15 – Microestrutura da região central da liga 3. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

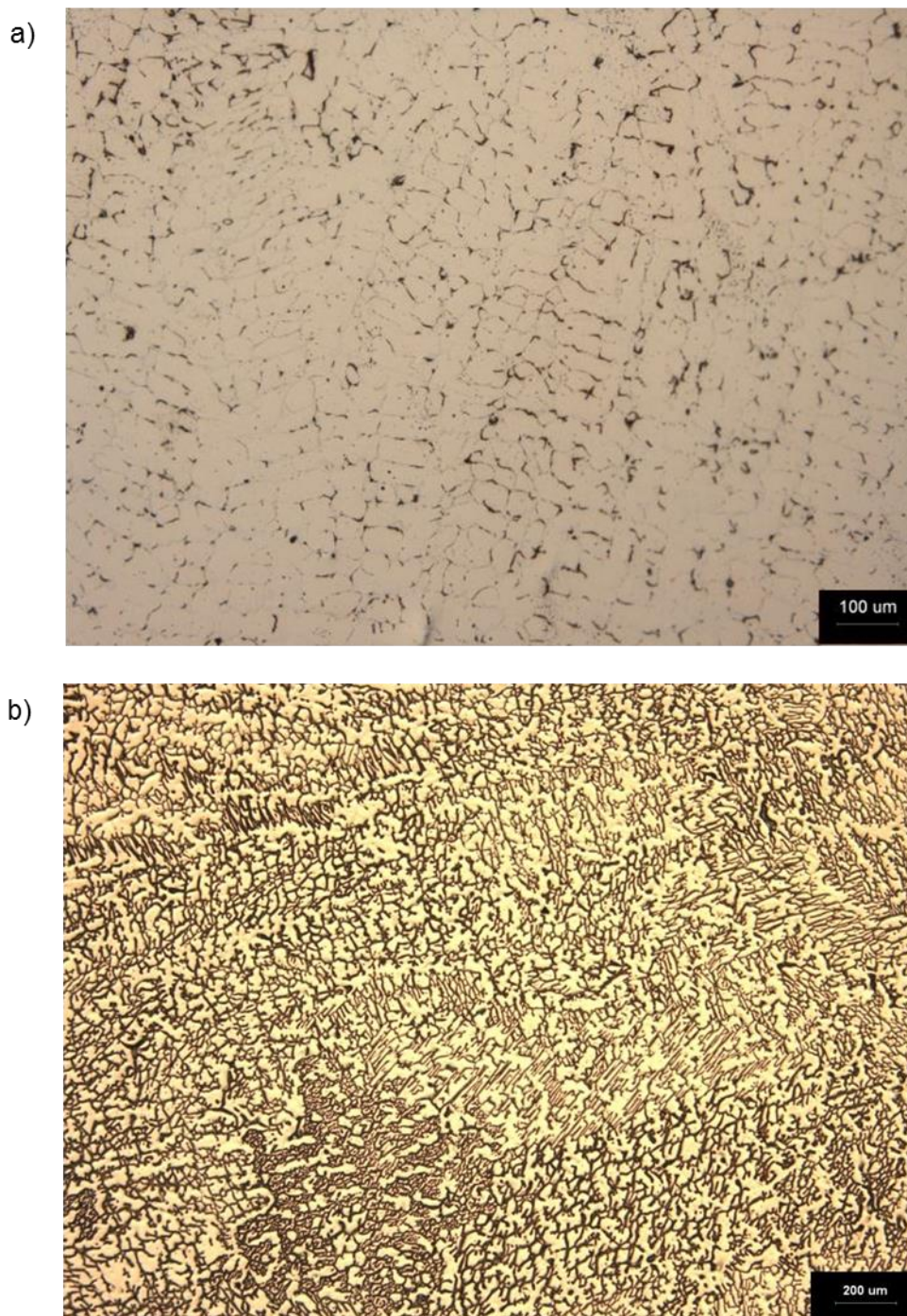
A Figura 5.15 apresenta uma morfologia semelhante à eutética/peritética ⁴⁴. Isso se deve possivelmente pela nucleação simultânea no líquido de ferrita e austenita. Diferentemente da microestrutura típica do modo de solidificação F apresentado na literatura ^{29, 44, 45}, a liga apresentou uma microestrutura semelhante à microestrutura eutética/peritética e a ferrita fina e alongada ⁴⁴ para as três regiões analisadas, diferindo apenas a fração de fases presente em cada região.

5.5.4 Microestrutura da liga de composição 4

A liga 4, semelhante à liga 1, deve apresentar modo de solidificação FA, com a formação de ferrita como fase primária, porém seu valor de Cr_{eq} maior tende a gerar uma microestrutura com uma fração maior de ferrita e possível morfologia distinta ^{29, 38, 41}.

Está representada na Figura 5.16 a microestrutura da região da borda da pastilha da liga 4. Observa-se a morfologia de rede na ferrita em b) ²⁹.

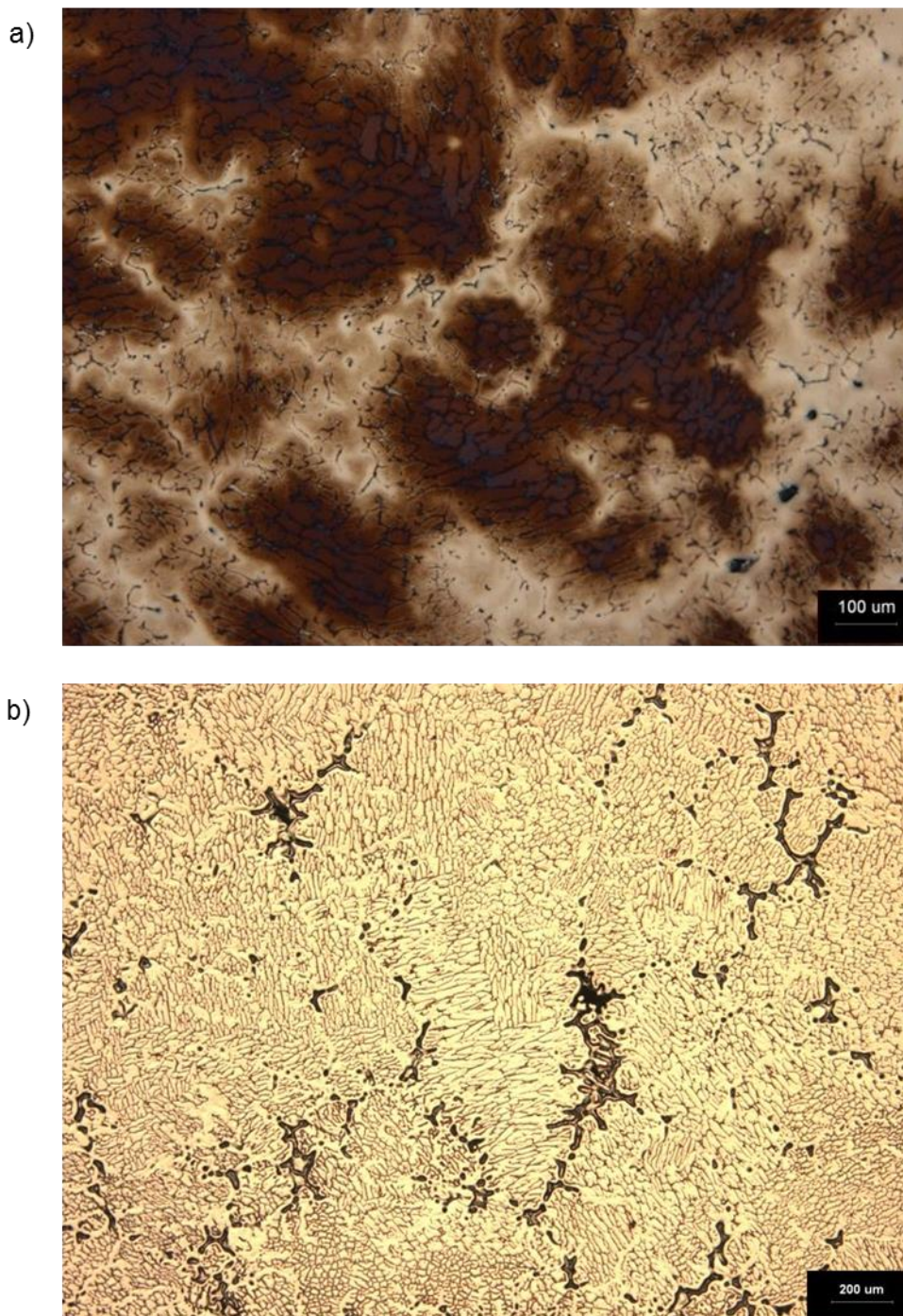
Figura 5.16 – Microestrutura da região de borda da liga 4. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

A morfologia da ferrita é vermicular, caracterizando uma solidificação típica do modo FA. A microestrutura da Figura 5.17 corresponde à região intermediária da pastilha onde pode-se observar que a ferrita já apresenta regiões com morfologia de rede contínua ⁴⁴.

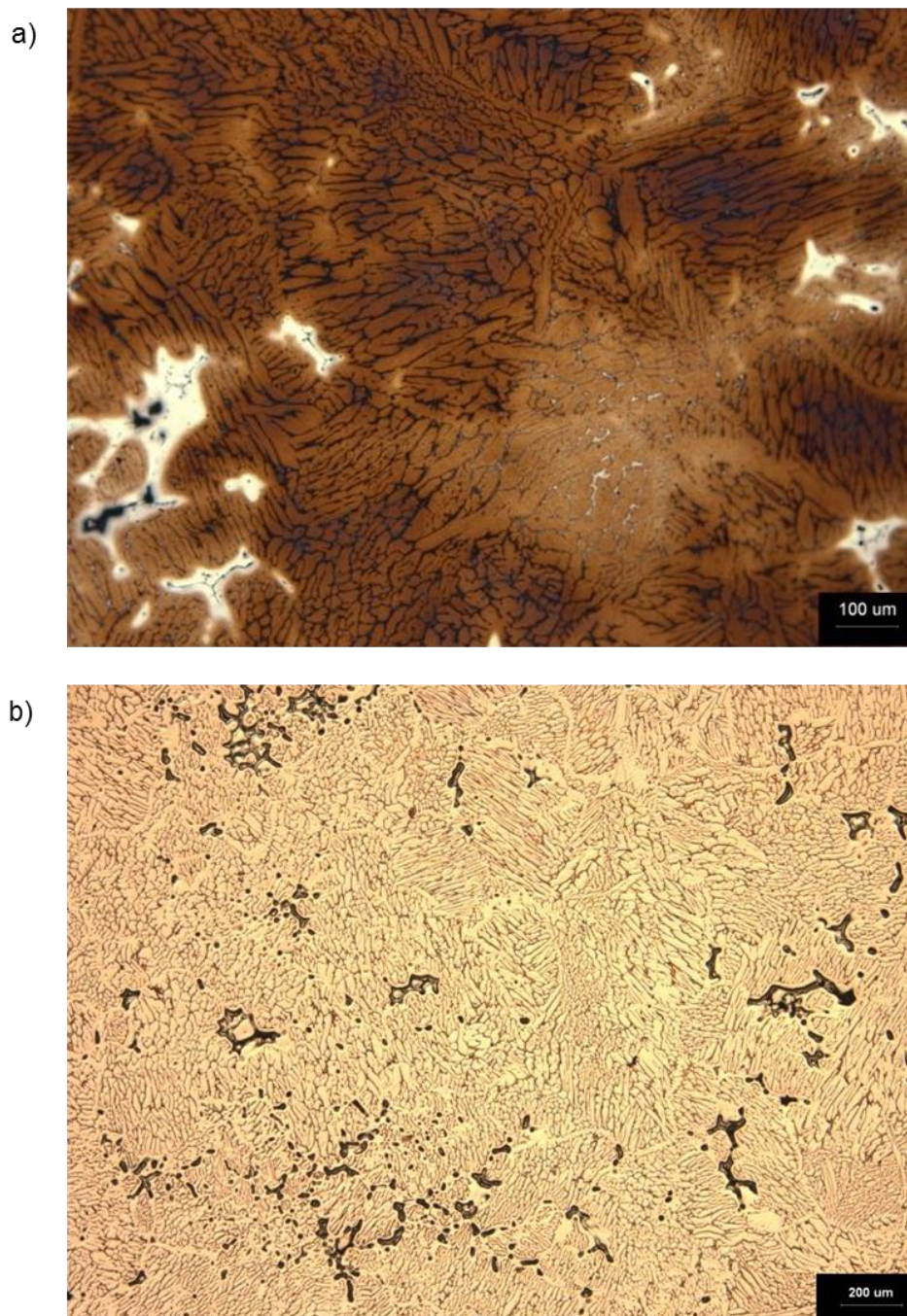
Figura 5.17 – Microestrutura da região intermediária da liga 4. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

A Figura 5.18 é a micrografia da região central da amostra da liga 4. A morfologia da ferrita é fina e alongada e é possível observar que sua disposição é contínua nessa região, formando uma rede completa e interconectada de ferrita.

Figura 5.18 – Microestrutura da região central da liga 4. a) Ataque Beraha BI; b) Ataque eletrolítico ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

Devido ao maior valor da relação Cr_{eq}/Ni_{eq} da liga 4, a maior quantidade esperada de ferrita se confirmou em relação à liga 1. A ferrita se apresentou com morfologia fina e alongada na forma de rede ⁴⁴ na região de borda e intermediária, na região central foi observada uma morfologia em lamelas, semelhante a liga 3, presente dentro das dendritas de

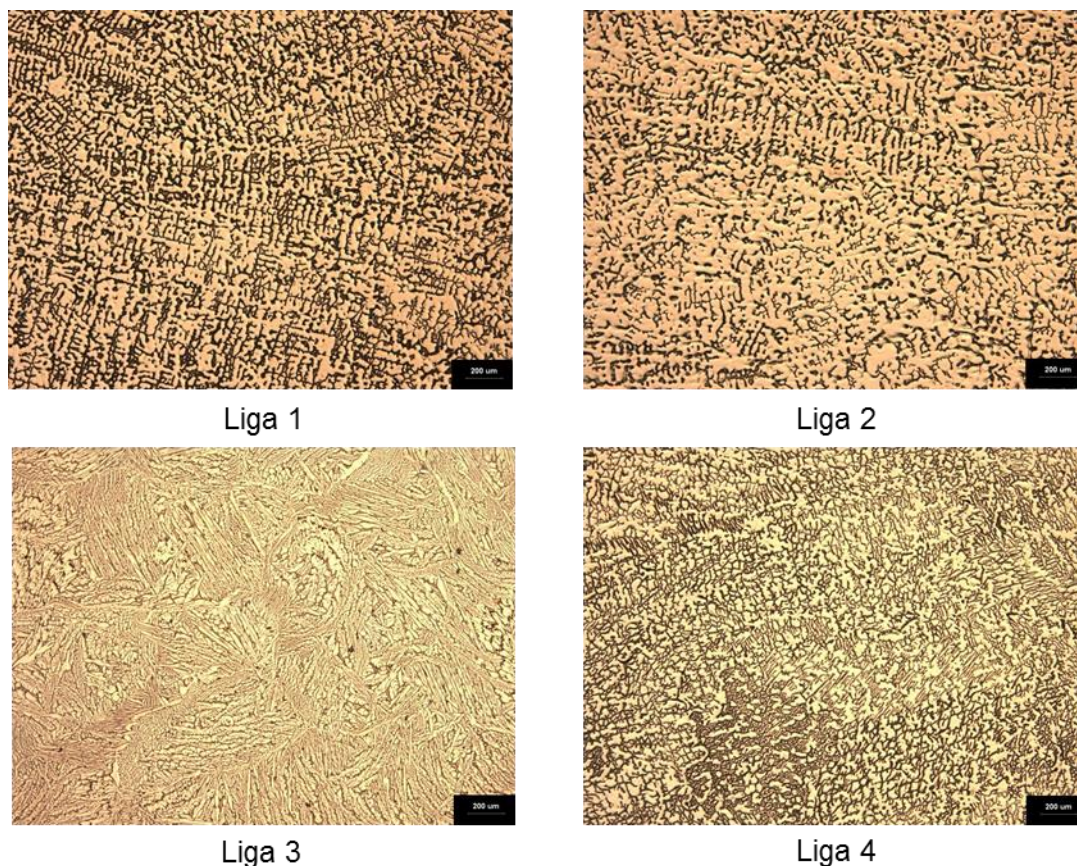
austenita, mostrado na Figura 5.18 b), e será discutida com mais detalhes na seção 5.6.4. Logo se presume que, de forma semelhante à liga 1, ocorreu uma decomposição total da ferrita primária durante o resfriamento da liga nas regiões com taxa de resfriamento mais lenta.

5.5.5 Comparação das microestruturas

Nessa seção serão comparadas as microestruturas das ligas por diferentes regiões das amostras caracterizadas.

A comparação da região de borda das ligas está apresentada na Figura 5.19. É possível observar que as ligas 1 e 2 apresentam uma estrutura de ferrita dendrítica bem definida, na liga 4 a morfologia da ferrita se apresenta em forma de rede e também dendrítica. A liga 3 apresenta uma estrutura semelhante a eutética, não sendo observada nenhuma estrutura de ferrita dendrítica na microestrutura. Como justificativa da maior quantidade de ferrita nas ligas 3 e 4 e suas morfologias distintas são consequência da maior quantidade de elementos ferritizantes nessas ligas.

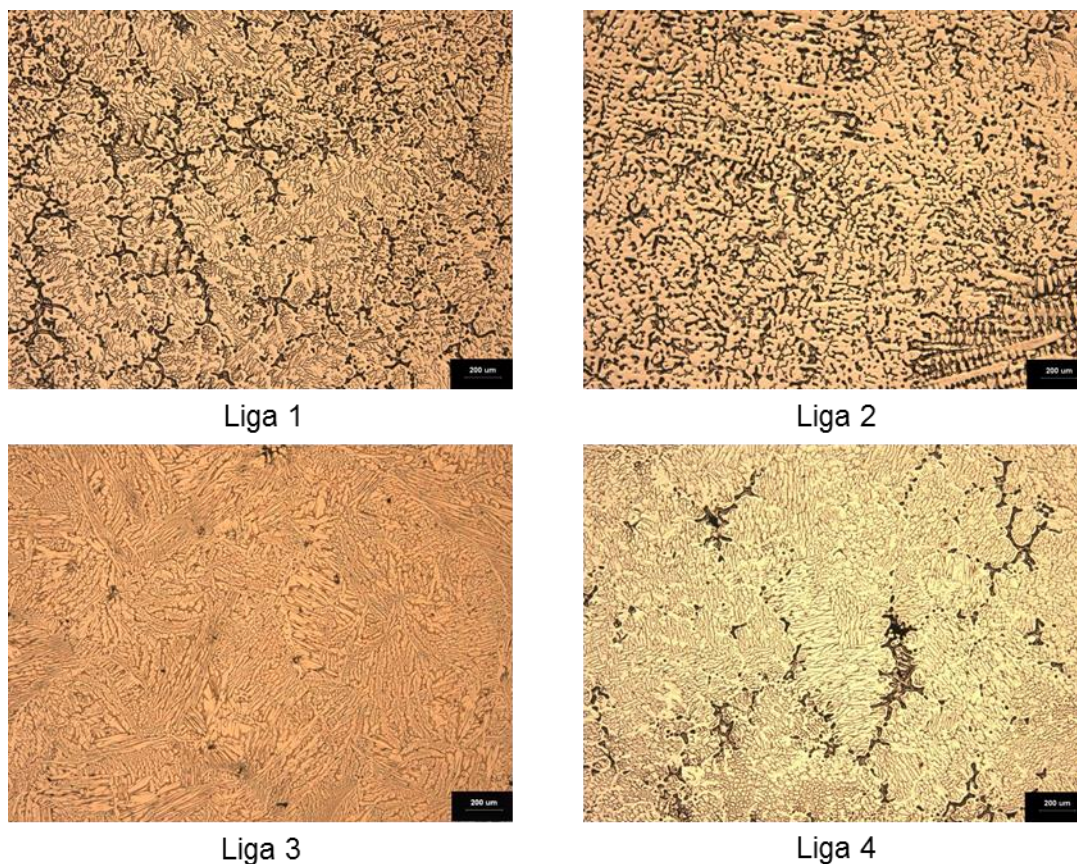
Figura 5.19 – Comparação da microestrutura das ligas para a região de borda das amostras. Ataque eletrolítico em ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

A Figura 5.20 apresenta as microestruturas das ligas para a região intermediária das amostras. A liga 2, que possui a menor relação Cr_{eq}/Ni_{eq} , apresentou uma estrutura de solidificação FA como observado na imagem, sendo possível observar que nessa microestrutura há regiões com ferrita dendrítica. As ligas 1 e 4 apresentaram uma microestrutura semelhante nessa região. Ambas apresentam contornos de dendritas de austenita com fase interdendrítica como último líquido a se solidificar. É importante ressaltar que ocorreu a estabilização de ferrita dentro da estrutura da austenita. A liga 3 apresentou uma estrutura semelhante ao observado na região de borda dessa mesma liga. Dentre as ligas em estudo ela é a que apresenta a relação Cr_{eq}/Ni_{eq} mais elevada.

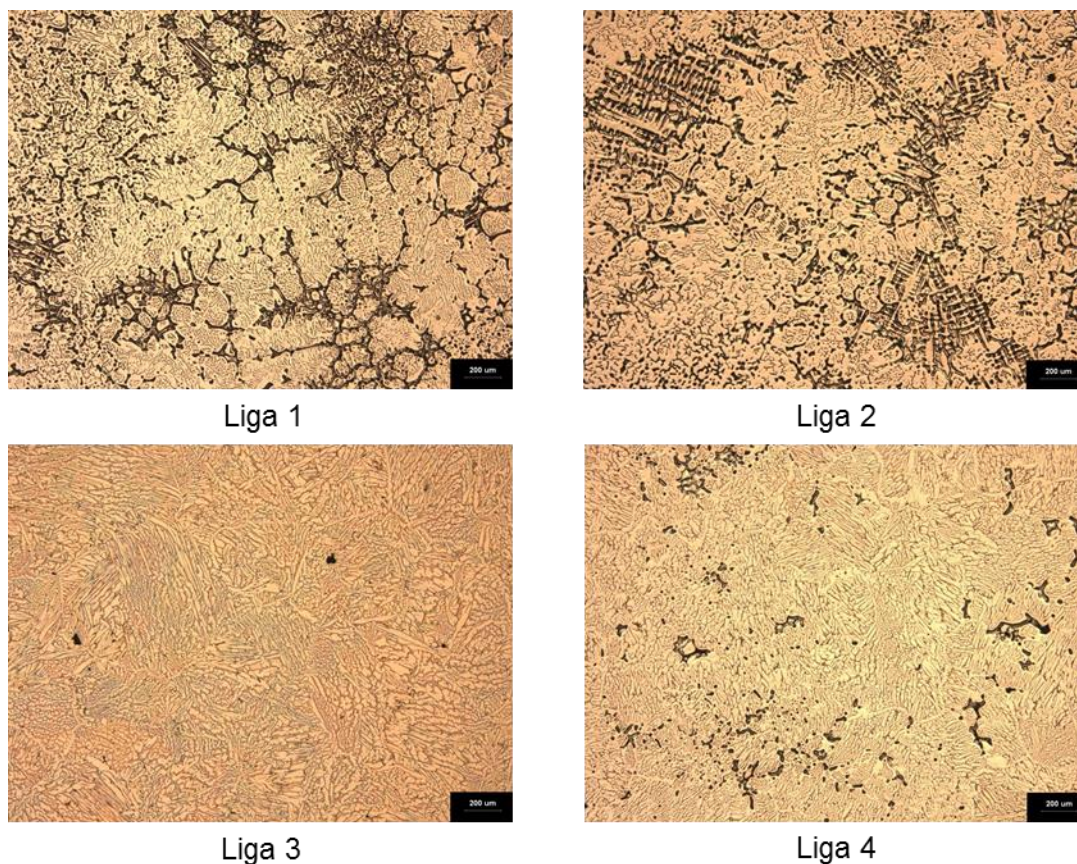
Figura 5.20 – Comparação da microestrutura das ligas para a região intermediária das amostras. Ataque eletrolítico em ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

A região central das ligas é apresentada na Figura 5.21. A quantidade de fase interdendrítica entre as dendritas é maior que a observada na região intermediária para as ligas 1 e 2. Esse comportamento é presumível pela menor taxa de resfriamento no centro das amostras, onde houve mais tempo para as dendritas crescerem e consequentemente maior a quantidade de líquido enriquecido de elementos austenitizantes. Em ambas as ligas ocorreu a estabilização de ferrita dentro das dendritas de austenita de forma semelhante à região intermediária das respectivas amostras. As ligas 3 e 4 apresentaram microestruturas semelhantes às observadas nas regiões intermediárias. A liga 4 apresenta contornos de uma estrutura dendrítica com uma maior fração de austenita devido ao seu maior teor de elementos austenitizantes, já a liga 3 possui menos elementos austenitizantes e observa-se que a estrutura apresenta morfologia eutética.

Figura 5.21 – Comparação da microestrutura das ligas para a região central das amostras. Ataque eletrolítico em ácido oxálico 10%.



Fonte: O autor.

A análise das micrografias das quatro ligas nos mostra a variedade de microestruturas que um aço CF-8M pode apresentar apenas alterando sua composição química. A análise entre as regiões das amostras indica a variação das microestruturas provenientes das distintas taxas de resfriamento e suas conseqüentes influências no modo de solidificação e transformações no estado sólido. O desenvolvimento microestrutural é regido pela difusividade dos átomos de soluto nas matrizes ferrítica, estrutura cristalina CCC com uma maior difusividade, e na austenítica, estrutura CFC com menor difusividade^{78, 79}.

5.5.6 Medição de braços dendríticos secundários

A medição do espaçamento entre os braços dendríticos secundários (λ_2) foi feita através das micrografias obtidas por microscópio ótico. Foi analisada a região de borda das

amostras atacadas por ácido oxálico. As estruturas dendríticas analisadas estavam a aproximadamente a 2 mm da borda. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Espaçamento dos braços dendríticos secundários (λ_2) medidos a 2 mm da borda das amostras.

Liga	Espaçamento médio dos braços dendríticos secundários (λ_2) (μm)	Desvio padrão
1	34	4
2	34	5
4	34	6

Fonte: O autor.

Não foram realizadas medições na liga 3 pois a mesma não apresentou uma estrutura dendrítica bem definida, como apresentado no item 5.5.3.

Pode-se notar que para a mesma região das três ligas distintas o espaçamento médio foi semelhante, apesar das ligas apresentarem composições distintas. A morfologia da ferrita dendrítica também variou entre as ligas. O alto desvio padrão pode ser justificado pelo fato do processo não ser unidirecional, pois ocorre encontro das dendritas devido ao padrão circular das amostras.

Os resultados são coerentes com os encontrados na literatura, onde soldas com composição semelhante ao aço 316 apresentaram um valor médio de 20 μm para os braços dendríticos secundários. Para outras composições de solda foram encontrado valores entre 25 e 30 μm ²⁹.

Pode-se concluir que o espaçamento entre os braços dendríticos secundários (λ_2) não é fortemente influenciado pela composição da liga, sendo principalmente controlada pela taxa de resfriamento ao qual a região da amostra é submetida.

5.6 Mapeamentos por EBSD e EDS

Neste item serão apresentados os resultados obtidos pelo mapeamento simultâneo por EBSD/EDS. Estas análises permitiram avaliar aspectos morfológicos e de distribuição da ferrita δ , bem com a microsegregação de elementos de liga em função das diferentes morfologias. Os resultados serão agrupados por liga e diferentes regiões da seção fundida.

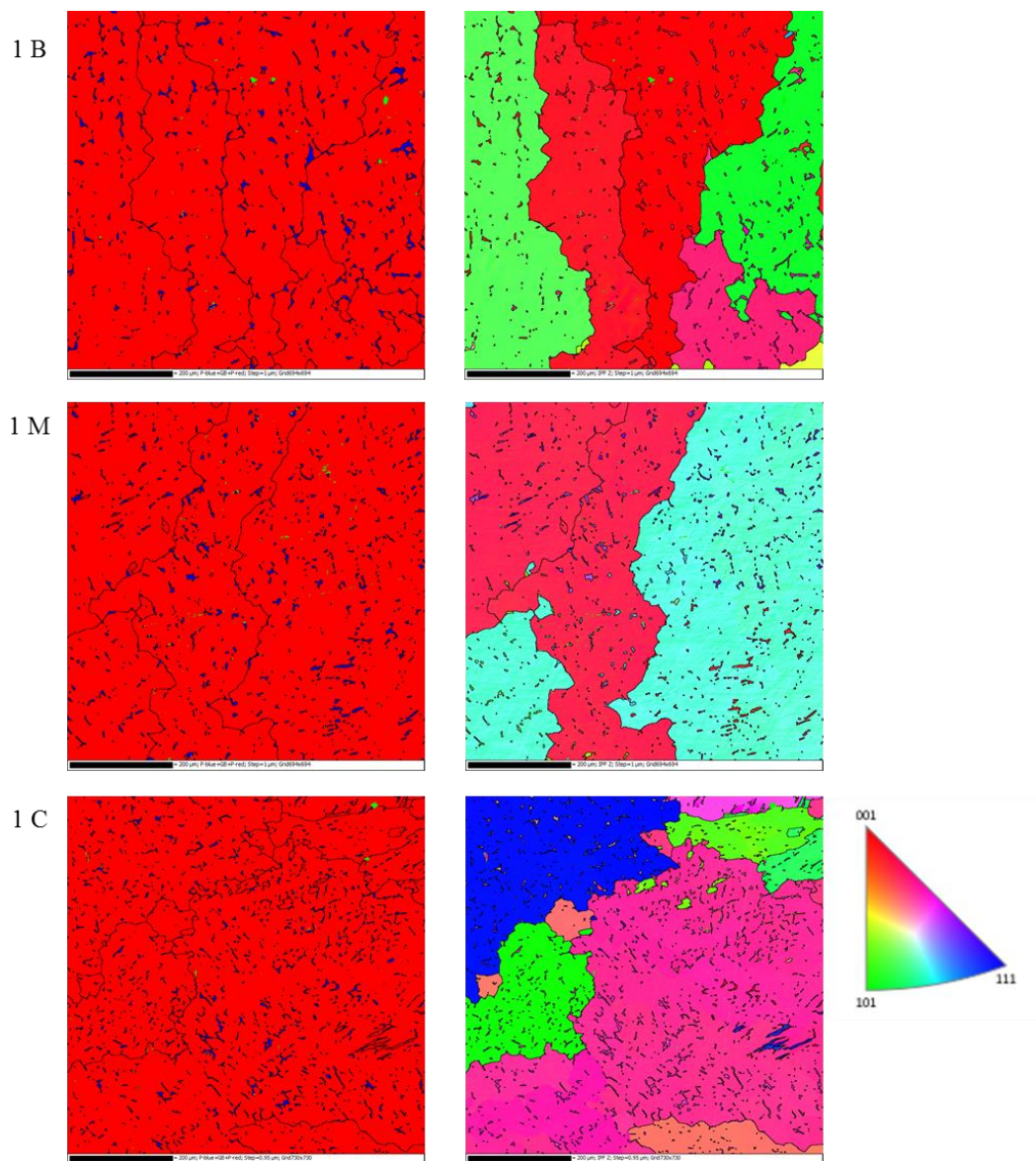
Através do mapeamento de EDS foi possível estimar o modo de solidificação observando a disposição dos elementos de liga ao longo das fases presentes na microestrutura

do aço tendo conhecimento da partição dos elementos de liga, $k^{1, 8, 28, 29, 71}$, durante a solidificação.

5.6.1 Mapeamento da liga 1

Está apresentado na Figura 5.22 os resultados dos mapeamentos por EBSD das amostras da liga 1.

Figura 5.22 – Mapeamento por EBSD das três regiões da liga 1 mostrando a dispersão de fases na microestrutura, sendo a austenita colorida no tom vermelho e a ferrita no tom azul. Juntamente está representada a orientação cristalográfica da mesma microestrutura.

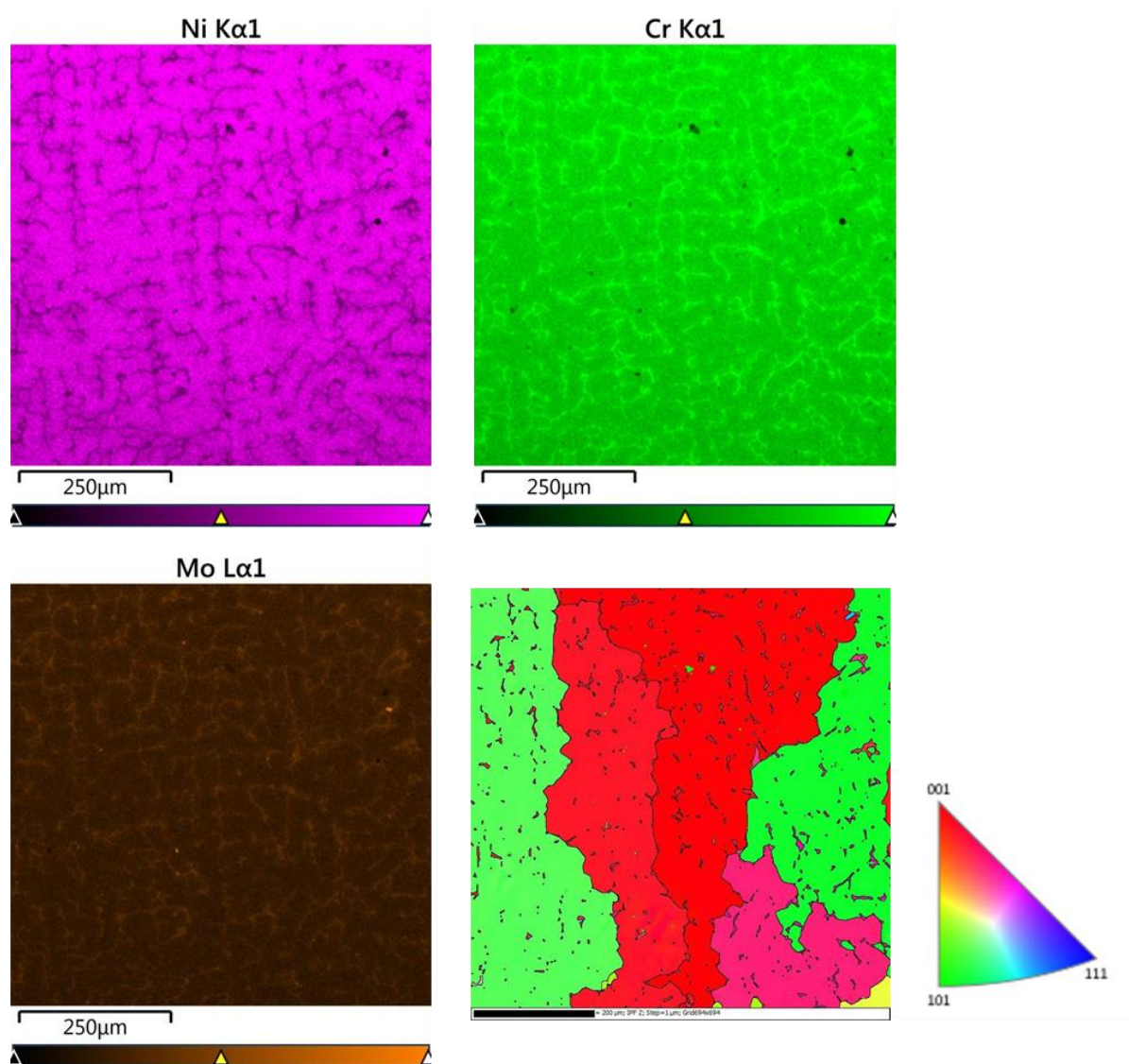


Fonte: O autor.

Na região de borda, 1 B, é possível notar uma orientação definida da ferrita dentro de cada dendrita de austenita, isso evidencia que a ferrita presente nessa microestrutura é proveniente da solidificação. Em contrapartida é observado que nas regiões intermediária e central, 1 M e 1 C, que a ferrita apresente uma morfologia diferente da observada na região de borda, 1 B. O mapeamento por orientação cristalográfica indica que a ferrita nessas amostras apresenta diferentes orientações dentro de uma mesma dendrita de austenita. Isso indica que essa ferrita não é proveniente do processo de solidificação, sendo consequentemente estabilizada por transformação no estado sólido.

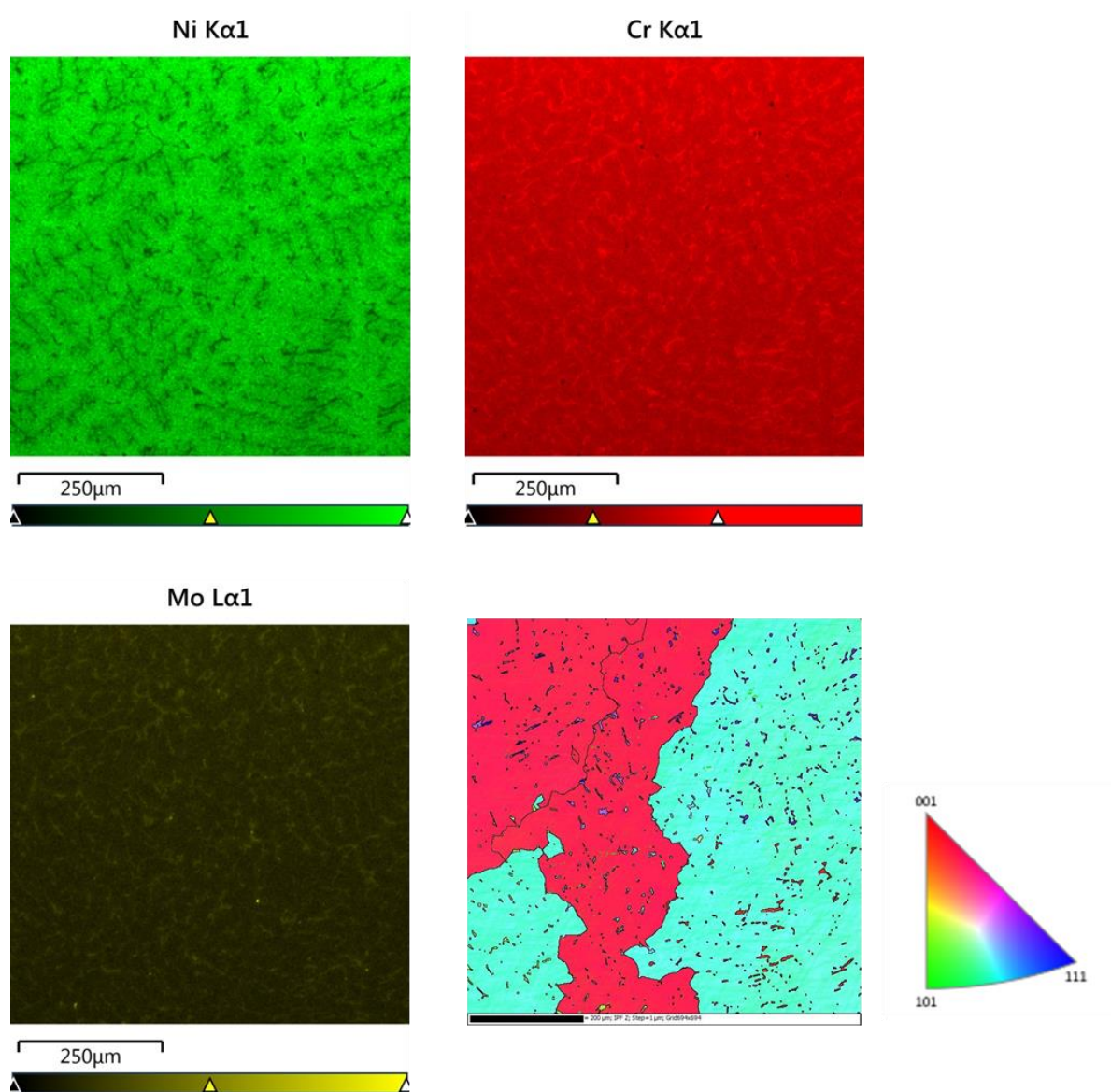
É possível observar que a disposição da ferrita é mais homogênea ao longo de toda a microestrutura na região central, Figura 5.22 1 C. Isso se deve, provavelmente a condições cinéticas favoráveis para maior partição dos elementos de liga entre as fases nas regiões intermediárias e centrais da amostra. Isso fica evidenciado pelos mapeamentos de EDS apresentados na Figura 5.23 e Figura 5.24. É possível ver que para a região de borda ocorreu uma segregação mais intensa dos elementos de liga na microestrutura. Isso se observa na Figura 5.23 que apresenta o mapa composicional da região de borda da amostra. As regiões mais escuras possuem uma composição mais pobre do elemento, em contrapartida, as regiões mais claras apresentam uma composição pontual maior. É observado na microestrutura de borda, Figura 5.23, que o contraste é maior em comparação ao observado na Figura 5.24, representando a região intermediária na mesma amostra.

Figura 5.23 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região de borda da liga 1.



Fonte: O autor.

Figura 5.24 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região intermediária da liga 1.



Fonte: O autor.

É apresentado na Tabela 5.8 as composições químicas nas três regiões da liga 1.

Tabela 5.8 – Composição química da liga 1 nas três regiões estudadas

Elemento	1B % em peso	1M % em peso	1C % em peso
Si	0,82	0,54	0,53
Cr	17,78	18,22	18,56
Mn	1,04	1,08	-
Fe	66,9	67,6	68,64
Ni	10,46	10,07	9,81
Mo	3,00	2,49	2,46

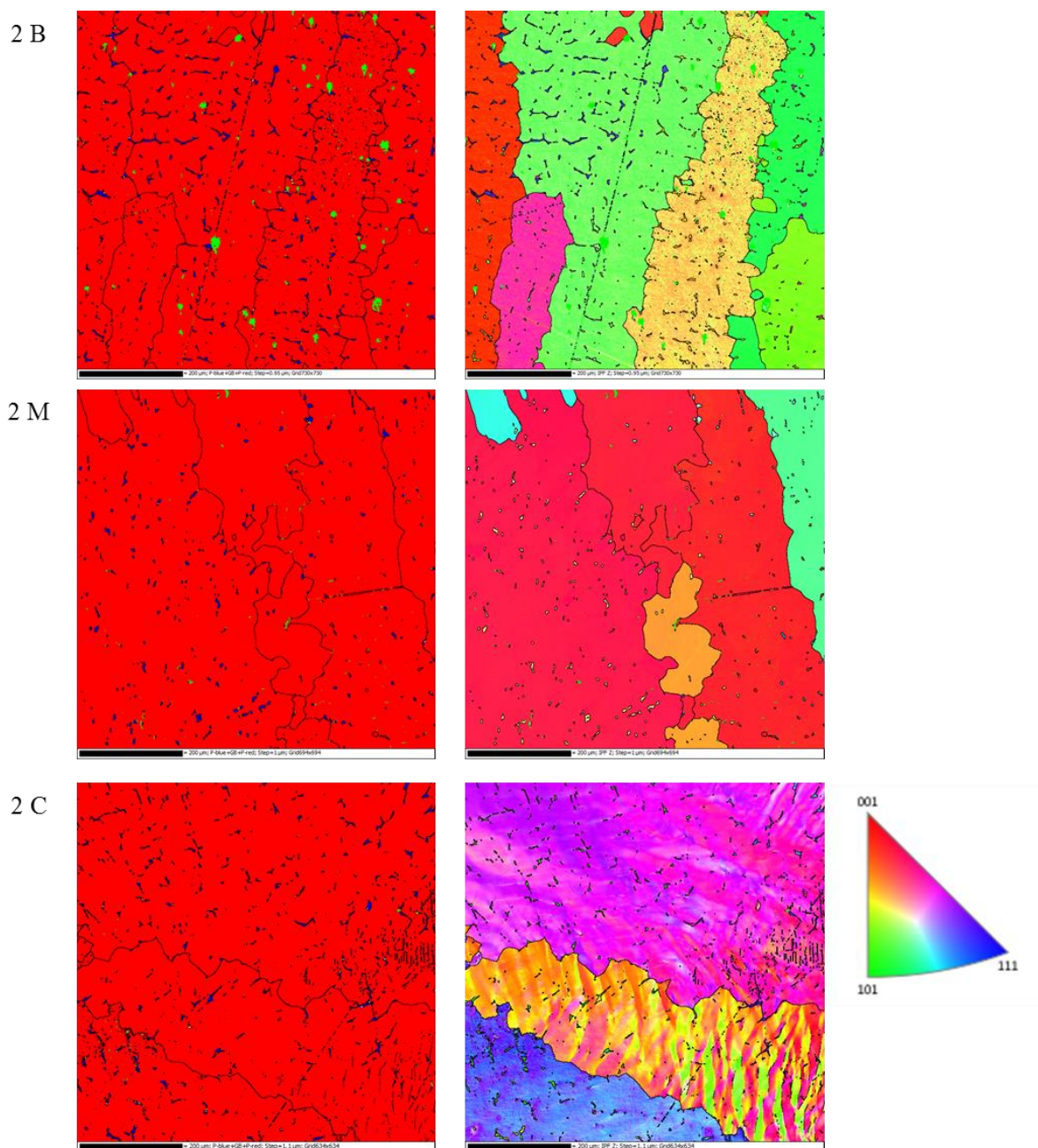
Fonte: O autor.

Os dados apresentados na Tabela 5.8 indicam que não ocorreu segregação volumétrica considerável, porém a maiores quantidades de Cr e a menor fração de Ni obtidos na região central justificam a maior quantidade de ferrita estabilizada na microestrutura dessa região. Não foi detectada a presença de Mn na composição da região central.

5.6.2 Mapeamento da liga 2

O mapeamento por EBSD das três regiões analisadas da liga 2 são apresentadas na Figura 5.25.

Figura 5.25 – Mapeamento por EBSD das três regiões da liga 2 mostrando a dispersão de fases na microestrutura, sendo a austenita colorida no tom vermelho e a ferrita no tom azul. Juntamente está representada a orientação cristalográfica da mesma microestrutura.



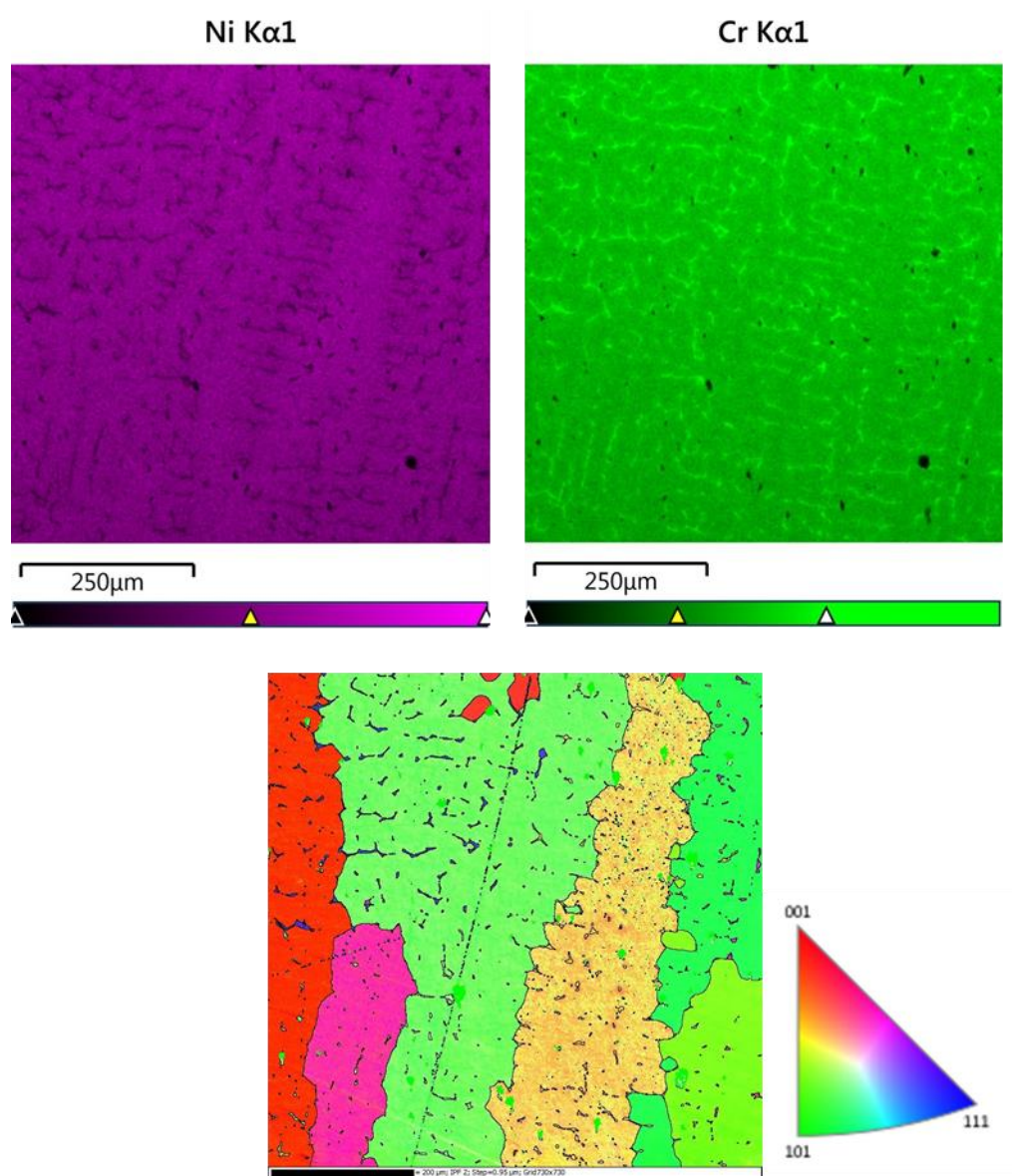
Fonte: O autor.

É possível observar pelo mapeamento de fases A maior presença de ferrita interdendrítica na microestrutura de borda, com dendritas de ferrita primária. Em contrapartida, nas regiões intermediária e central não é observado a existência de ferrita primária, apenas ferrita decomposta. De forma semelhante à liga 1 é observada uma variação

na orientação da ferrita interdendrítica, que caracteriza-a como última fase a se formar durante a solidificação.

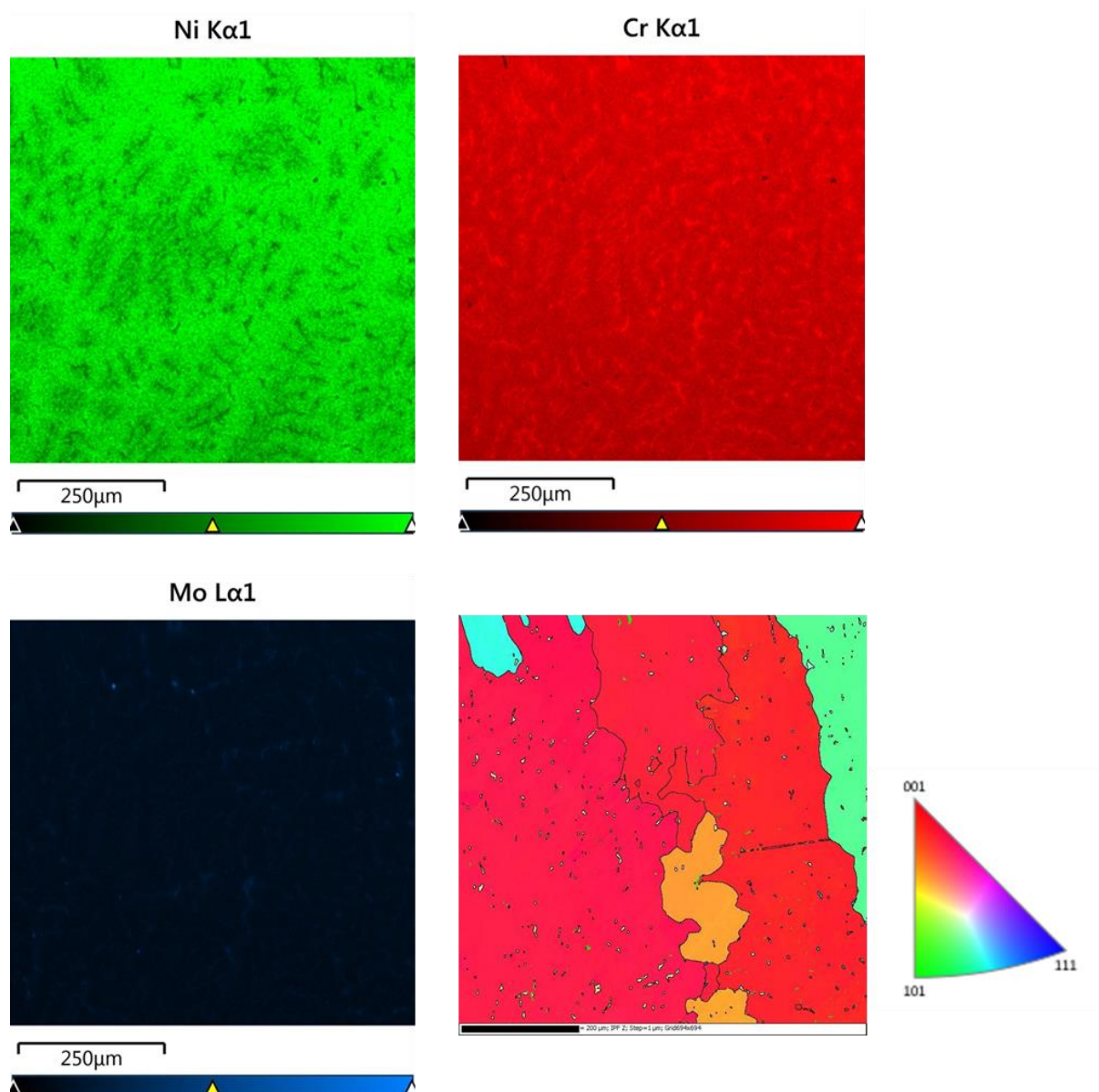
Pelos mapeamentos de EDS, apresentado na Figura 5.26, região de borda, é possível ver que houve uma segregação mais intensa de níquel, caracterizando o modo de solidificação FA. Porém a análise das regiões intermediária e central, Figura 5.27 e Figura 5.28, indicam uma maior homogeneidade de composição ao longo da microestrutura, ficando as regiões de ferrita interdendrítica apenas enriquecidas de Cr e empobrecidas de Ni. Isso ocorreu possivelmente pela menor taxa de resfriamento nas regiões centrais e reflete na menor quantidade de ferrita presente na microestrutura, como apresentado na seção 5.3. Como a região central apresentou uma menor taxa de resfriamento, presume-se que a maior quantidade de ferrita em comparação com a região intermediária se deva ao maior tempo para difusão de átomos na matriz austenítica e consequente estabilização de uma maior fração de ferrita durante o resfriamento na microestrutura.

Figura 5.26 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região de borda da liga 2.



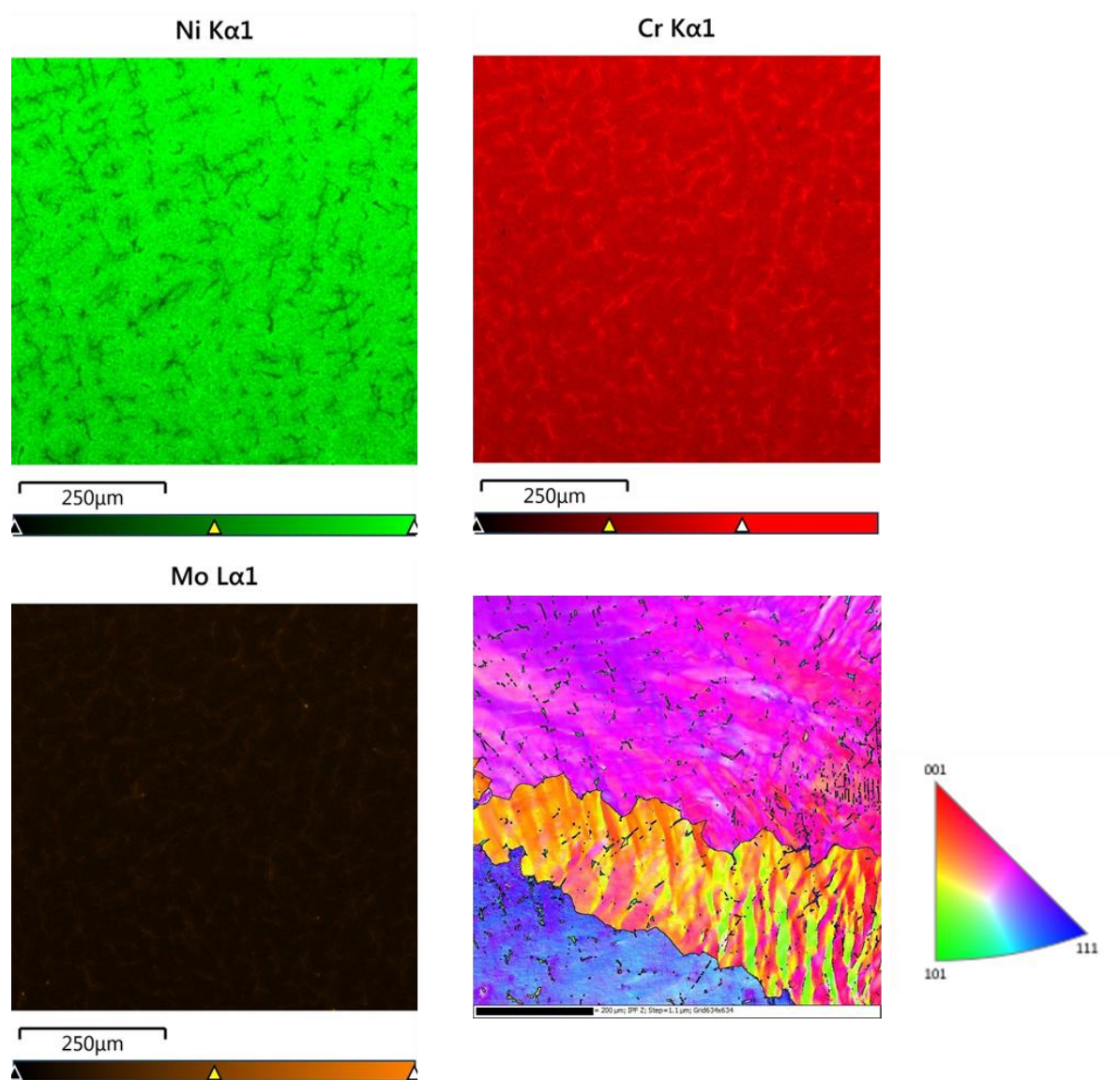
Fonte: O autor.

Figura 5.27 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região intermediária da liga 2.



Fonte: O autor.

Figura 5.28 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região central da liga 2.



Fonte: O autor.

Estão apresentados os valores da composição química das três regiões da liga 2 na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Composição química da liga 2 nas três regiões estudadas

Elemento	2B % em peso	2M % em peso	2C % em peso
Si	0,84	0,45	0,7
Cr	17,53	17,92	18,39
Mn	1,04	1,09	-
Fe	66,03	67,24	67,25
Ni	11,63	11,04	11,19
Mo	2,93	2,26	2,47

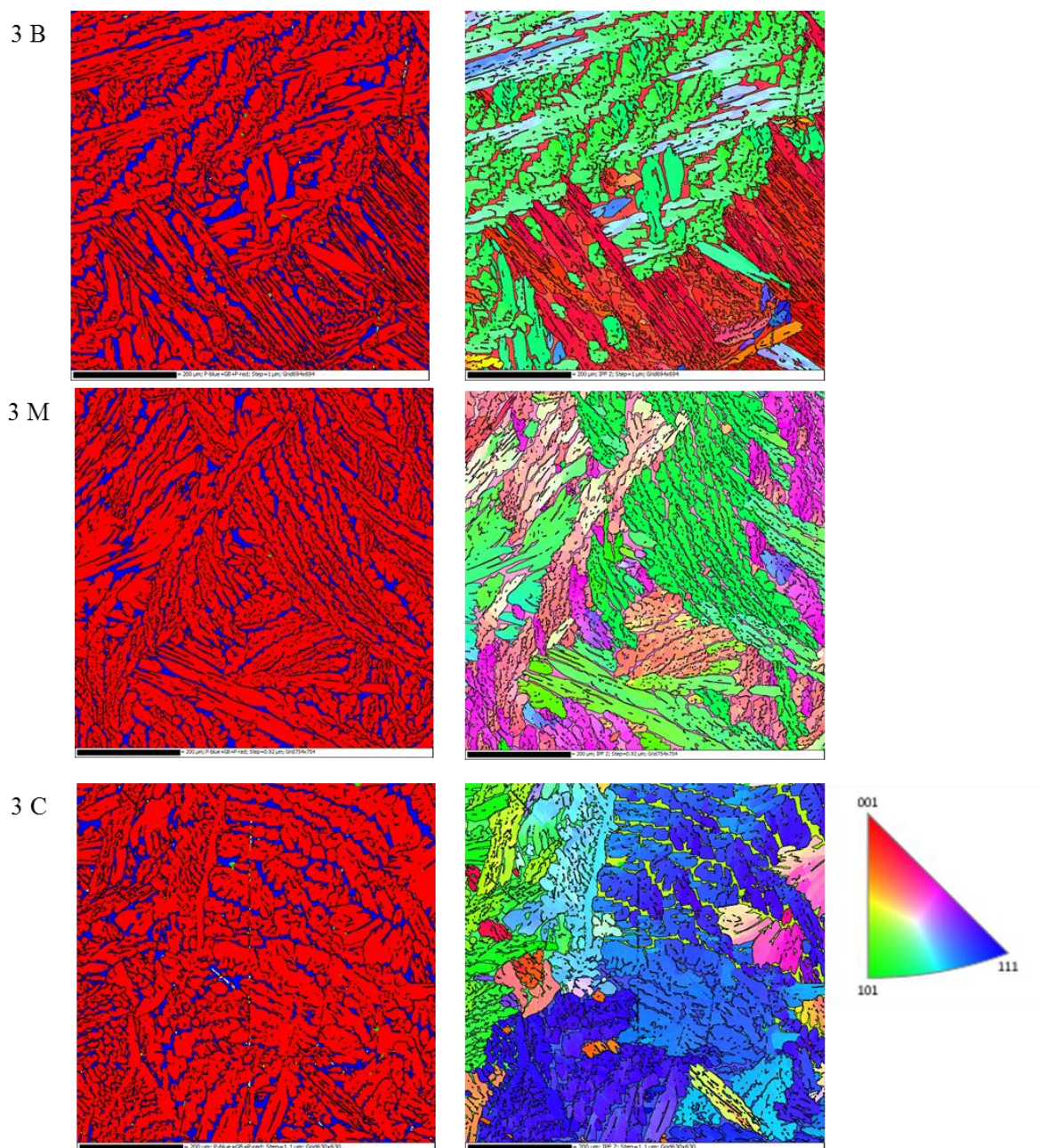
Fonte: O autor.

Os dados apresentados na Tabela 5.9, de forma semelhante aos observados para a liga 1, indicam que não ocorreu segregação volumétrica considerável. A maior decomposição de ferrita δ nessa liga ocorreu nas regiões intermediária e central. Os dados de composição química nos indicam que a decomposição é controlada principalmente pela taxa de resfriamento. Não foi detectada a presença de Mn na composição da região central.

5.6.3 Mapeamento da liga 3

A Figura 5.29 apresenta os mapeamentos de EBSD para as três regiões analisadas da liga 3.

Figura 5.29 – Mapeamento por EBSD das três regiões da liga 3 mostrando a dispersão de fases na microestrutura, sendo a austenita colorida no tom vermelho e a ferrita no tom azul. Juntamente está representada a orientação cristalográfica da mesma microestrutura.



Fonte: O autor.

A microestrutura da liga 3 apresentou as maiores quantidades de ferrita dentre todas as ligas em estudo. É possível notar na Figura 5.29 que a microestrutura é semelhante para as três regiões, porém a quantidade de ferrita diminui nas regiões mais internas possivelmente pela menor taxa de resfriamento e consequentemente mais tempo para a estabilização da austenita.

As composições das três regiões da liga 3 estão apresentadas na Tabela 5.10. De forma semelhante ao observado na liga 1 e 2, não houve uma severa macrossegregação dos elementos Cr e Ni. Não foi detectada a presença de Mn na região central. A partir desses resultados pode-se afirmar que o desenvolvimento microestrutural foi controlado majoritariamente pela taxa de resfriamento, evidenciado pela morfologia semelhante nas três regiões com variação na fração de fases e refinamento da microestrutura.

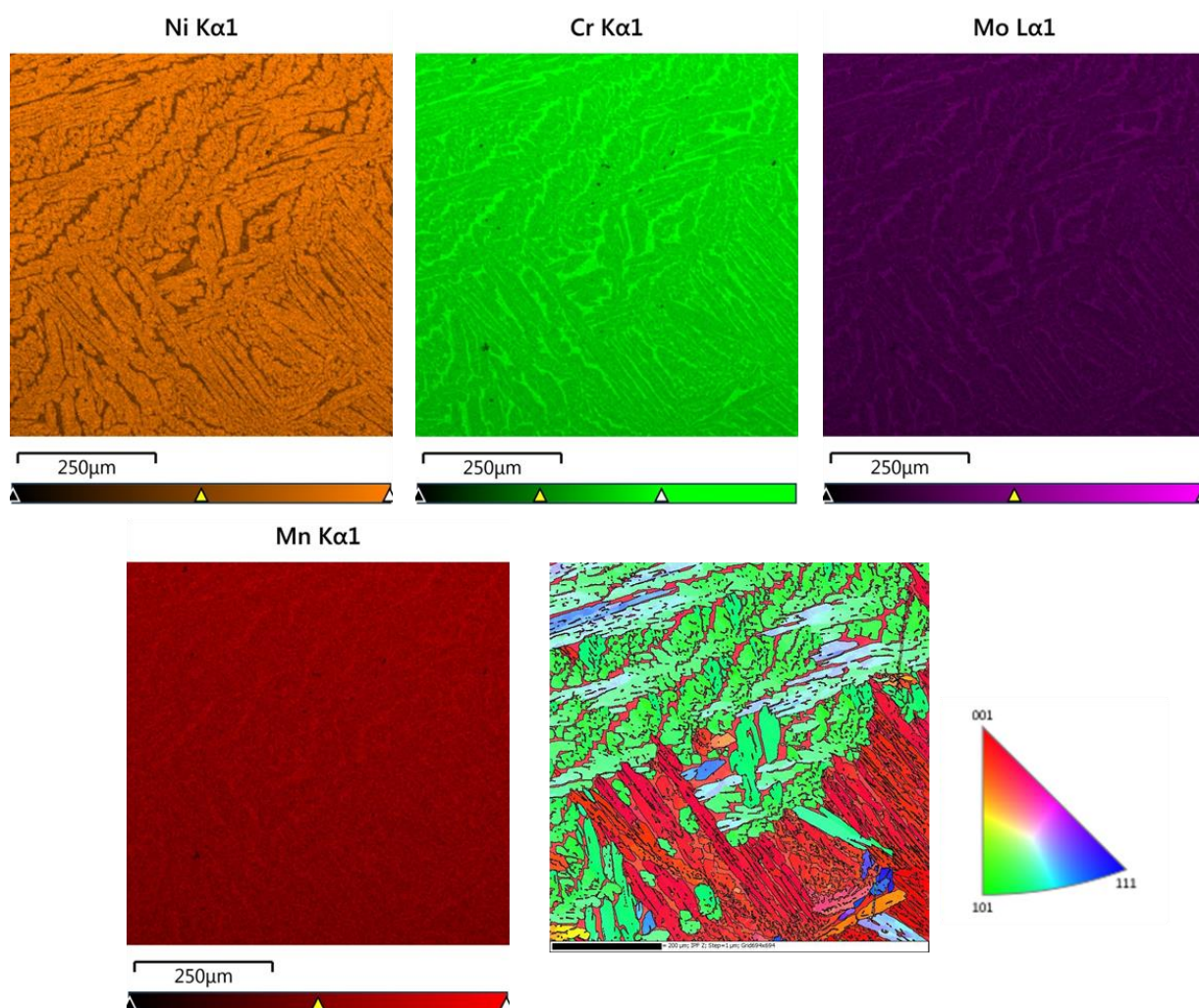
Tabela 5.10 – Composição química da liga 3 nas três regiões estudadas

Elemento	3B % em peso	3M % em peso	3C % em peso
Si	0,82	0,52	0,59
Cr	21,24	21,62	21,77
Mn	0,90	1,00	-
Fe	65,46	66,35	66,82
Ni	8,61	8,23	8,53
Mo	2,98	2,28	2,29

Fonte: O autor.

Observa-se na Figura 5.30 a dispersão dos elementos de liga para a região de borda da liga 3. Esses mapeamentos mostram uma forte segregação de Mo e Cr, para a ferrita enquanto a austenita está enriquecida de Ni.

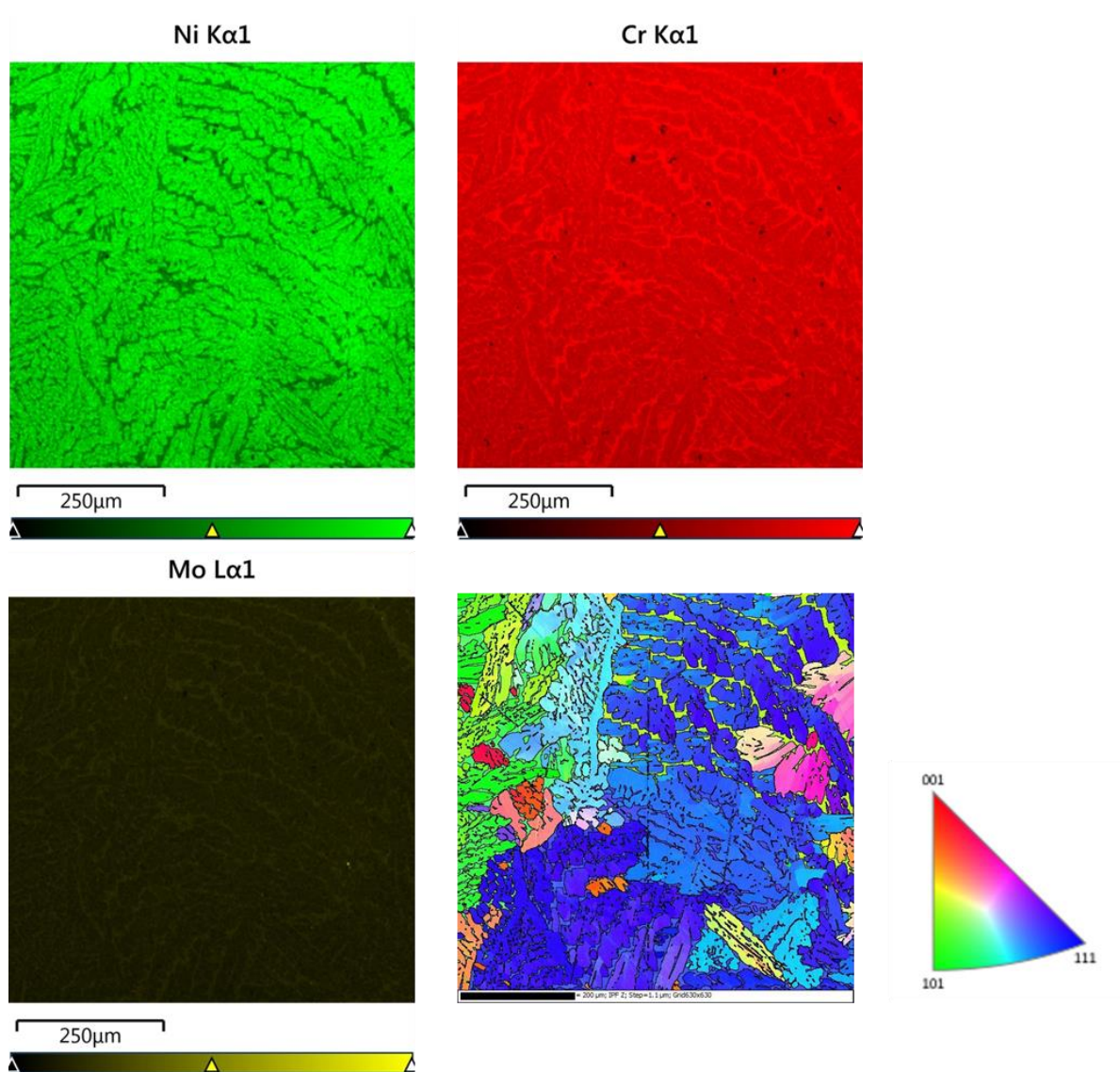
Figura 5.30 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região de borda da liga 3.



Fonte: O autor.

A região central da liga 3, Figura 5.31, apresenta uma disposição dos elementos de liga bastante semelhante a região de borda, porém a estrutura eutética/peritética é mais grosseira. Em relação ao mapeamento por EDS, a liga 3 apresentou uma menor contraste dos elementos Ni e Cr em relação aos mapas das demais ligas, como também uma menor diferença de composição entre as fases bem como uma menor variação dentro da mesma fase, o que caracteriza uma solidificação eutética/peritética e a ausência de transformações no estado sólido.

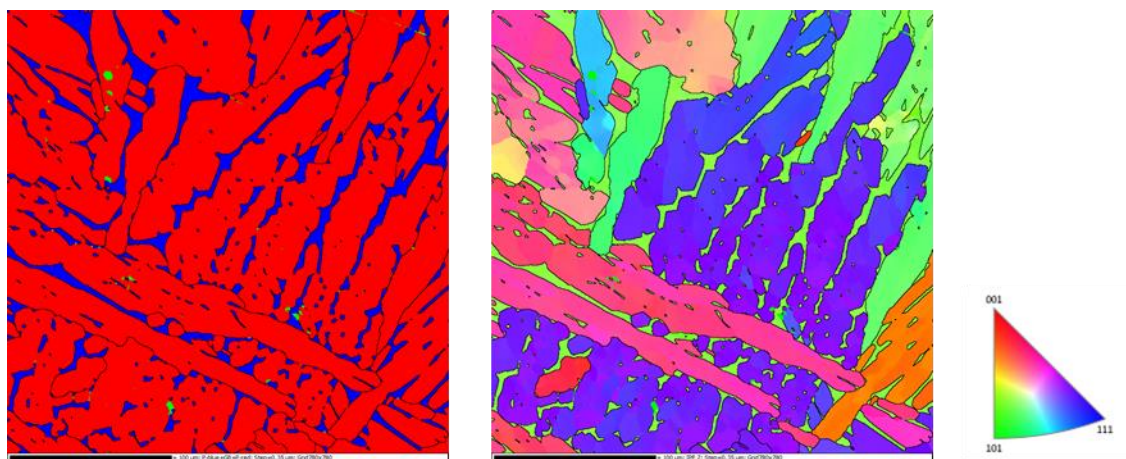
Figura 5.31 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região central da liga 3.



Fonte: O autor.

Por fim é observado na orientação cristalográfica da região central, Figura 5.31, uma pequena variação na direção cristalográfica da austenita, sendo possivelmente contornos de sub-grão provenientes do processo de solidificação.

Figura 5.32 – Mapeamento por EBSD da região intermediária da liga 3 apresentando as orientações cristalográficas da austenita e ferrita.



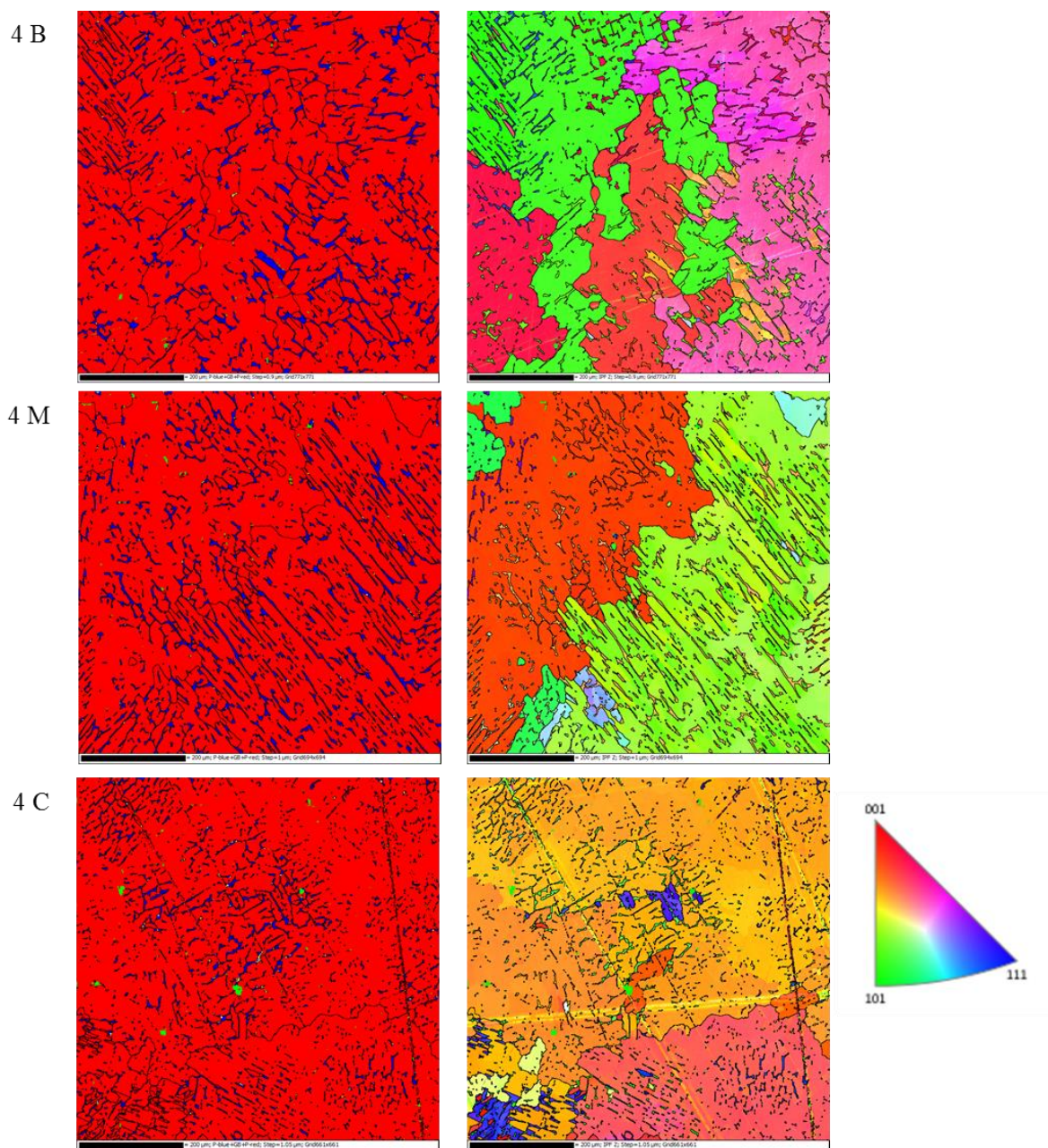
Fonte: O autor.

Diferentemente da ferrita presente nas outras ligas, a ferrita com morfologia eutética/peritética apresenta uma orientação bem definida para cada estrutura, como mostrada na Figura 5.32, a partir disso pode-se pressupor que a estrutura é proveniente de um crescimento de ferrita com o ajuste da austenita para se acomodar na estrutura, caracterizando uma solidificação eutética/peritética com ferrita como primeiro sólido a se formar durante o processo de solidificação.

5.6.4 Mapeamento da liga 4

O mapeamento por EBSD da liga 4 é apresentado na Figura 5.33. Nela estão contidos os mapas de fases e as respectivas orientações cristográficas de cada microestrutura.

Figura 5.33 – Mapeamento por EBSD das três regiões da liga 4 mostrando a dispersão de fases na microestrutura, sendo a austenita colorida no tom vermelho e a ferrita no tom azul. Juntamente está representada a orientação cristalográfica da mesma microestrutura.



Fonte: O autor.

É possível observar que a morfologia fina e alongada apresentada na microestrutura está em maior quantidade nas regiões de borda e intermediária, porém se apresenta em menor quantidade na região central da amostra. A ferrita não apresentou uma orientação pré-definida como a observada na liga 3. É possível estimar que a solidificação dessa liga apresentou uma forma intermediária entre o modo de solidificação da liga 1 e da liga 3.

A composição química obtida pela técnica de EBSD para as três regiões da liga 4 são mostrados Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Composição química da liga 4 nas três regiões estudadas

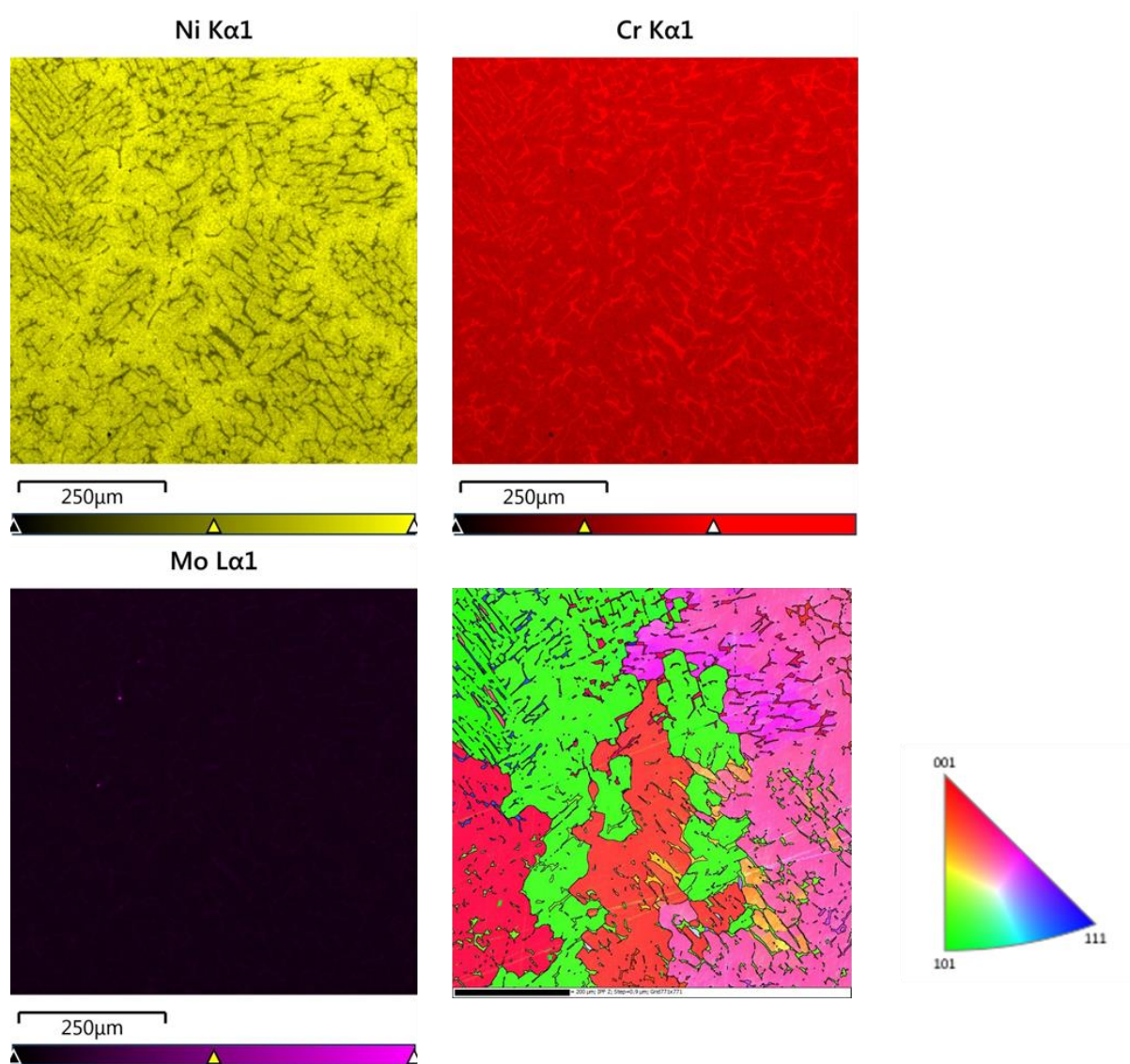
Elemento	4B % em peso	4M % em peso	4C % em peso
Si	0,51	0,45	0,52
Cr	21,33	21,19	21,3
Mn	0,92	0,97	0,89
Fe	64,7	65,08	64,72
Ni	10,17	10,37	10,28
Mo	2,36	1,95	2,28

Fonte: O autor.

A análise dos dados nos indica que não houve uma extensa segregação volumétrica entre as três regiões analisadas. Dessa forma, o modo de solidificação bem como o desenvolvimento microestrutural ao longo do processo de solidificação são majoritariamente governados pelas taxas de resfriamento ao qual o metal é submetido.

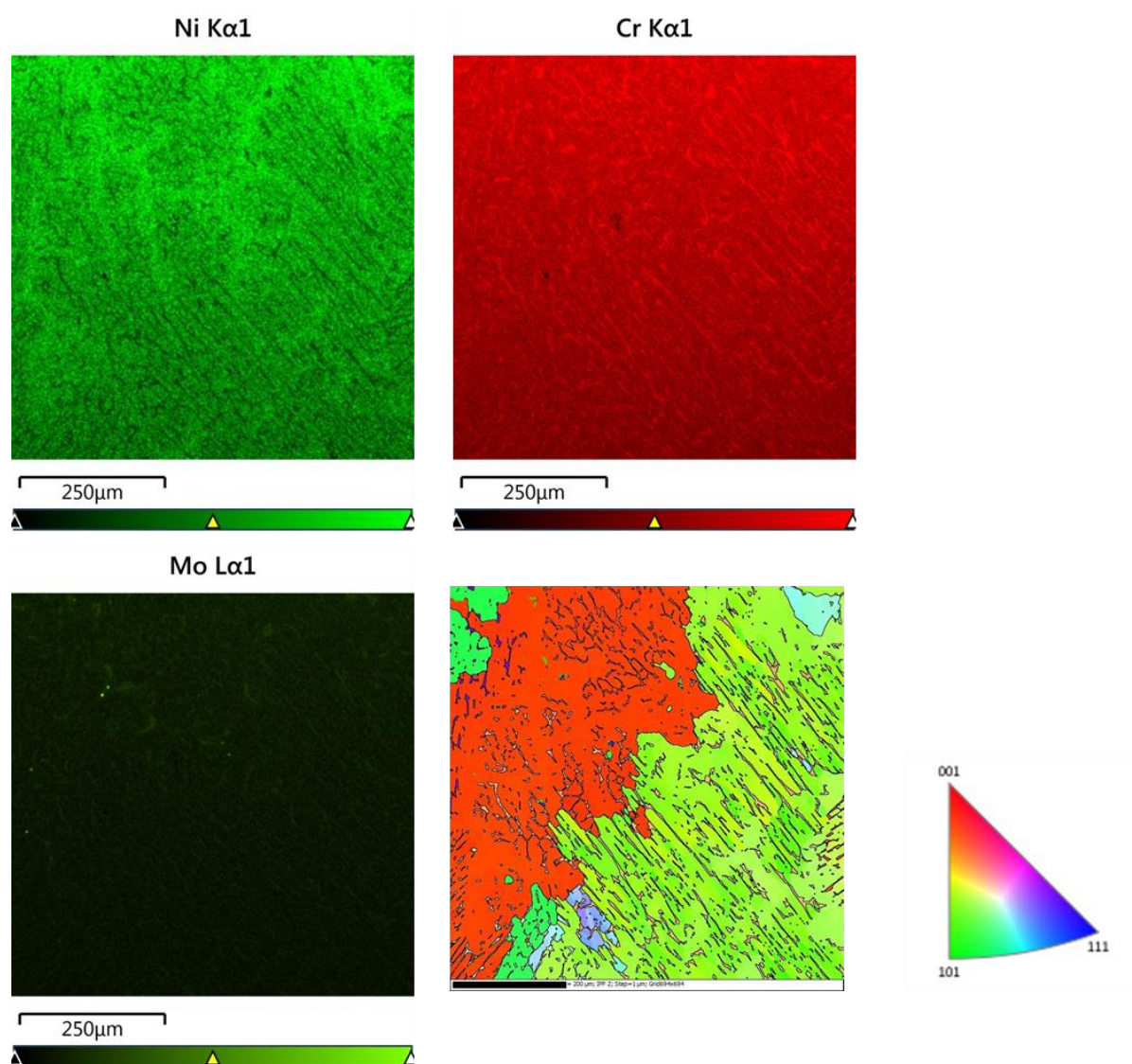
Os mapas composicionais apresentados na Figura 5.34, para a região de borda, Figura 5.35 para a região intermediária e Figura 5.36 para a região central, mostram que a ferrita apresenta uma quantidade de Ni muito baixa, em contrapartida do observado na liga 3, onde mesmo a ferrita apresentava níveis de Ni mais elevado. Esse comportamento pode justificar a afirmação de que a microestrutura da liga 3 é formada por uma solidificação eutética/peritética enquanto na liga 4 as fases se formam em momentos distintos durante o resfriamento.

Figura 5.34 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região de borda da liga 4.



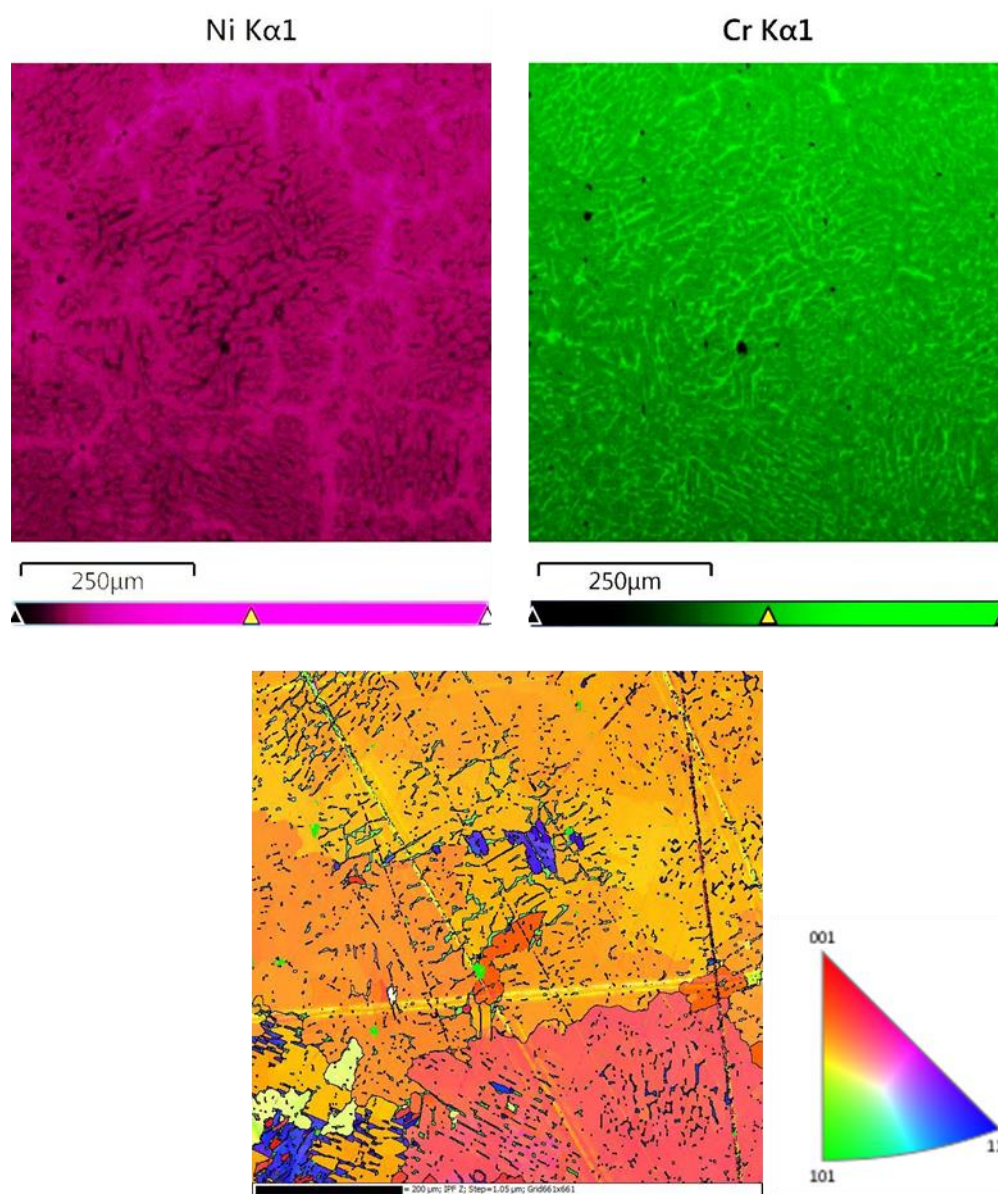
Fonte: O autor.

Figura 5.35 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região intermediária da liga 4.



Fonte: O autor.

Figura 5.36 – Mapeamento por EDS/ EBSD da região central da liga 4.



Fonte: O autor.

O ataque com Beraha BI não coloriu as regiões de último líquido a solidificar e pelos mapas de EDS fica evidente que esse ataque é menos efetivo em regiões enriquecidas de Ni. É evidenciado que o ataque eletrolítico por ácido oxálico ataca não somente a região de ferrita, mas também a região do último líquido a solidificar, evidenciado pelos mapeamentos por EDS/EBSD que se trata de austenita rica em Ni. Em trabalho anterior⁶⁶, a grande diferença na quantificação de ferrita na microestrutura observada por microscopia ótica em relação ao obtido pela análise por ferritoscopia se deve ao fato que os ataques revelaram não apenas a

ferrita como também o último líquido a solidificar, constituído de austenita e a microporosidade na microestrutura. Todas as técnicas que envolvem análise de imagem com contrastes gerados por ataques podem estar sujeitas a esse problema.

Durante a análise de EDS foi observada uma diferença na composição da ferrita dendrítica e da ferrita interdendrítica nos mapas de composição. Essa diferença é justificada porque a ferrita proveniente do líquido, como a primeira fase a solidificar, é empobrecida de elementos de liga devido aos coeficientes de partição desses elementos, que tendem a segregar para a fase líquida durante a solidificação. Os valores de concentração de elementos de liga obtidos para a ferrita interdendrítica são maiores em comparação à ferrita dendrítica devido a ferrita interdendrítica se formar a partir do último líquido a se solidificar, que está enriquecido de elementos de liga ^{12, 29}.

6 CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos nesse trabalho fornecem as seguintes conclusões:

- Os modos de solidificação das ligas 1, 2 e 4 corresponderam ao estimado pela literatura, modo FA. A liga 3 apresentou uma microestrutura correspondente à solidificação eutética/peritética, não sendo apresentada em nenhum dos diagramas existentes na literatura consultada.
- As técnicas de ferritoscopia e DRX, bem como a técnica de EBSD forneceram valores das quantidades de ferrita δ para todas as ligas caracterizadas dentro dos valores propostos pelo diagrama de Schoefer, o qual foi desenvolvido para fundição.
- O intervalo de solidificação das quatro ligas em estudo ficou dentro de um patamar máximo de 4 °C, o que está de acordo com a literatura, que apresenta valores consideravelmente menores para o intervalo de solidificação com ferrita δ como primeira fase em relação à austenita como primeira fase a solidificar.
- As análises térmicas demonstraram que para as ligas 1, 2 e 4, que se solidificam pelo modo FA, apresentam uma transformação de fase no estado sólido no intervalo de 1320°C a 1340 °C, correspondendo a transformação $\delta \rightarrow \gamma$. A energia dessa transformação no estado sólido é inversamente proporcional à quantidade de ferrita observada na microestrutura final das ligas.
- A análise das micrografias das ligas mostra a variedade de microestruturas que um aço CF-8M pode apresentar apenas alterando sua composição química. A comparação entre as regiões das amostras indica a variação das microestruturas provenientes das distintas taxas de resfriamento e suas consequentes influências no modo de solidificação e transformações no estado sólido.
- O ataque com Beraha BI não coloriu as regiões de último líquido a solidificar e pelos mapas de EDS fica evidente que esse ataque é menos efetivo em regiões enriquecidas de Ni.
- É evidenciado que o ataque eletrolítico por ácido oxálico ataca não só a região de ferrita, mas também a região do último líquido a solidificar, indicado pelos mapeamentos por EDS/EBSD que se trata de austenita rica em Ni.
- Os mapeamentos por EDS/EBSD apresentaram uma maior segregação de elementos de liga entre as fases para as ligas 1, 2 e 4, devido ao modo de solidificação e posterior

transformação no estado sólido. A liga 3 apresentou uma menor diferença de composição entre as fases bem como uma menor variação dentro da mesma fase, o que caracteriza uma solidificação eutética/peritética.

- O espaçamento entre os braços dendríticos secundários (λ_2) não é fortemente influenciado pela composição da liga, sendo principalmente controlado pela taxa de resfriamento ao qual a região da amostra é submetida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HOWE, A. A. **Segregation and Phase Distribution During Solidification of Carbon Alloy Stainless**. Office for Official Publications of the European Communities 1991.
- 2 JACOBI, H. **Casting and Solidification of Steel v. 1**: Institut für Eisenforschung, 1978.
- 3 GARCIA, A. **Solidificação: fundamentos e aplicações**. Campinas. Ed. da UNICAMP, 2001.
- 4 EASTON, M.; STJOHN D. Grain Refinement of Aluminum Alloys : Part I . The Nucleant and Solute Paradigms — A Review of the Literature. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 30, pp. 1613-1623, 1999.
- 5 SMALLMAN R. E. NGAN A. H. W.. **Modern Physical Metallurgy**. Elsevier Science, 2013.
- 6 CHAKRABARTI, A. K. **Steel Making**. PHI Learning, 2006.
- 7 COMMUNITIES, C. O. T. E. **Casting and Solidification of Steel: Information Symposium v. 2**. Luxembourg: IPC Science and Technology Press, 1977.
- 8 WON, Y. M.; THOMAS, B. G. Simple model of microsegregation during solidification of steels. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 32, pp. 1755-1767, 2001.
- 9 SHIAU, L. F.; LO, W. G.; CRAMB, A. W. Secondary dendrite arm spacing in stainless steel castings. **Iron & steelmaker**. v. 18, pp. 57-62, 1991.
- 10 SPINELLI, J. E.; TOSETTI, J. P.; SANTOS, C. A.; SPIM, J. A.; Garcia, A. Microstructure and solidification thermal parameters in thin strip continuous casting of a stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 150, pp. 255-262, 2004.
- 11 ALLAN, G. K. Solidification of austenitic stainless steels. **Ironmaking & steelmaking**. v. 22, pp. 465-477, 1995.
- 12 ELMER, J. W.; EAGAR, T. W.; ALLEN, S. M. **Single-Phase Solidification During Rapid-Resolidification of Stainless Steel Alloys**. pp. 143-150.
- 13 BLAIR, MALCOLM. **Properties and Selection: Irons Steels and high performance alloys**. v. 1, ASM Handbook, ASM International, 10ª. Ed. Ohio, USA. 1993.
- 14 SVOBODA, JOHN M., **Casting: Ferrous casting alloys**, v. 15, ASM Handbook, ASM International, 9ª. Edição. Ohio, USA, 1992.

- 15 PLAUT, R. L.; HERRERA, C.; ESCRIBA, D. M. A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance. **Materials Research**. v. 10, pp. 453-460, 2007.
- 16 KWON, J. D.; PARK, J. C.; LEE, Y. S.; LEE, W. H.; PARK, Y. W. An investigation of the degradation characteristics for casting stainless steel, CF8M, under high temperatures. **Nuclear Engineering and Design**. v. 198, pp. 227-240, 2000.
- 17 YAO, Y. H.; WEI, J. F.; WANG, Z. P. Effect of long-term thermal aging on the mechanical properties of casting duplex stainless steels. **Materials Science and Engineering: A**. v. 551, pp. 116-121, 2012.
- 18 BUSBY, J. T.; MAZIASZ, P. J.; ROWCLIFFE, A. F.; SANTELLA, M.; SOKOLOV, M. Development of high performance cast stainless steels for ITER shield module applications. **Journal of Nuclear Materials**. v. 417, pp. 866-869, 2011.
- 19 FUJII, K.; FUKUYA, K. Effects of radiation on spinodal decomposition of ferrite in duplex stainless steel. **Journal of Nuclear Materials**. v. 440, pp. 612-616, 2013.
- 20 SONG, X. G.; KIM, S. G.; BAEK, S. H.; PARK, Y. C. Structural optimization for ball valve made of CF8M stainless steel. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)**. v. 19, pp. s258-s261, 2009.
- 21 ALLAN, G. **Steelmaking: Castability, solidification mode and residual ferrite distribution in highly alloyed stainless steels**. 1997.
- 22 FREDRIKSSON, H. The solidification sequence in an 18-8 stainless steel, investigated by directional solidification. **Metallurgical Transactions**. v. 3, pp. 2989-2997, 1972.
- 23 CANTOR, B.; O'REILLY, K. **Solidification and Casting**. CRC Press, 2002.
- 24 PADILHA A. F.; GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos**. São Paulo. Hemus, 1994.
- 25 CIESLAK, M. J.; RITTER, A. M.; SAVAGE, W. F. Solidification Cracking and Analytical Electron Microscopy of Austenitic Stainless Steel Weld Metals. **Welding Journal**. v. 61, pp. 1-8, 1982.
- 26 LEONE, G.; KERR, H. The ferrite to austenite transformation in stainless steels. **Welding Journal**. v. 61, pp. 13S-21S, 1982.
- 27 BOBADILLA. M.; LACAZE, J.; LESOULT, G. Influence des conditions de solidification sur le déroulement de la solidification des aciers inoxydables austénitiques. **Journal of Crystal Growth**. v. 89, pp. 531-544, 1988.

- 28 LÖSER, W.; HERLACH, D. M. Theoretical treatment of the solidification of undercooled Fe-Cr-Ni melts. **Metallurgical Transactions A**. v. 23, pp. 1585-1591, 1992.
- 29 SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. Ferritic-austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**. v. 11, pp. 717-725, 1980.
- 30 HUNTER, A.; FERRY, M. Phase formation during solidification of AISI 304 austenitic stainless steel. **Scripta Materialia**. v. 46, pp. 253-258, 2002.
- 31 JERNKONTORET. **A Guide to the Solidification of Steels**. Stockholm, 1977.
- 32 **ASM Handbook: Volume 3: Alloy Phase Diagrams**. ASM Handbook, ASM International. Ohio, USA, 1992.
- 33 RIVLIN, V. G.; RAYNOR, G. V. 1: Critical evaluation of constitution of chromium-iron-nickel system. **International Metals Reviews**. v. 25, pp. 21-40, 1980.
- 34 SIEWERT, T. A.; MCCOWAN, C. N.; OLSON, D. Ferrite Number Prediction to 100 FN in Stainless Steel Weld Metal. **Welding Journal**. pp. 289-298, 1988.
- 35 LONG, C. J.; DELONG, W. T. The Ferrite Content of Austenitic Stainless Steel Weld Metal. **Welding Journal**. v. 52, pp. 281-297, 1973.
- 36 LLEWELLYN, D.; HUDD, R. **Steels: Metallurgy and Applications: Metallurgy and Applications**. Elsevier Science, 1998.
- 37 RHO, B. S.; HONG, H. U.; NAM, S. W. Effect of δ -ferrite on fatigue cracks in 304L steels. **International Journal of Fatigue**. v. 22, pp. 683-690, 2000.
- 38 SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. The Relationship Between Solidification and Microstructure in Austenitic and Austenitic-Ferritic Stainless Steel Welds. **Metallurgical Transactions A**. v. 10A, pp. 5-7, 1979.
- 39 TAKALO, T.; SUUTALA, N.; MOISIO, T. Influence of ferrite content on its morphology in some austenitic weld metals. **Metallurgical Transactions A**. v. 7, pp. 1591-1592, 1976/10/01 1976.
- 40 ASUNCI, B. Y. M.; BERMEJO, V. Predictive and Measurement Methods for Delta Ferrite Determination. **Welding Journal**. v. 91, pp. 113-121, 2012.
- 41 TAKALO, T.; SUUTALA, N.; MOISIO, T. Austenitic solidification mode in austenitic stainless steel welds. **Metallurgical Transactions A**. v. 10, pp. 1173-1181, 1979.
- 42 SUUTALA, N. Effect of Solidification Conditions on the Solidification Mode in Austenitic Stainless Steels. **Metallurgical Transactions A**. v. 14, pp. 191-197, 1983.

- 43 MARTORANO, M. A.; TAVARES, C. F.; PADILHA, A. F.; SI, C. G.; MO, S. H.; AL, M. I. Predicting Delta Ferrite Content in Stainless Steel Castings. **ISIJ International**. v. 52, pp. 1054-1065, 2012.
- 44 ELMER, J. W.; ALLEN, S. M.; EAGAR, T. W. Microstructural Development during Solidification of Stainless Steel Alloys. **Metallurgical Transactions A**. v. 20, 1989.
- 45 MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; BONAVINA, L. F.; FORTI, L. R. N. **Análise microestrutural de aços inoxidáveis altamente ligados: da amostragem à interpretação**. São Paulo, pp. 86-95.
- 46 Lee, D. J.; Byun, J. C.; Sung, J. H.; Lee, H. W. The dependence of crack properties on the Cr/Ni equivalent ratio in AISI 304L austenitic stainless steel weld metals. **Materials Science and Engineering A**. v. 513-514, pp. 154-159, 2009.
- 47 ELMER, J. W.; ALLEN, S. M.; EAGAR, T. W. **The Influence of Cooling Rate on the Ferrite Content of Stainless Steel Alloys**. ASM International, 1989.
- 48 HUANG, F. X.; WANG, X. H.; ZHANG, J. M.; JI, C. X.; FANG, Y.; YU, Y. In Situ Observation of Solidification Process of AISI 304 Austenitic Stainless Steel. **Journal of Iron and Steel Research, International**. v. 15, pp. 78-82, 2008.
- 49 MA, J. C.; YANG, Y. S.; TONG, W. H.; FANG, Y.; YU, Y.; HU, Z. Q. Microstructural evolution in AISI 304 stainless steel during directional solidification and subsequent solid-state transformation. **Materials Science and Engineering: A**. v. 444, pp. 64-68, 2007.
- 50 ELMER, J. W.; WONG, J.; RESSLER, T. In-situ observations of phase transformations during solidification and cooling of austenitic stainless steel welds using time-resolved X-ray diffraction. **Scripta Materialia**. v. 43, pp. 751-757, 2000.
- 51 ZAMBON, A.; BONOLLO, F. **Rapid solidification in laser welding of stainless steels**. v. 178, ed, 1994, pp. 203-207.
- 52 FU, J. W.; YANG, Y. S. Solidification behavior in three-phase region of AISI 304 stainless steel. **Materials Letters**. v. 93, pp. 18-20, 2013.
- 53 KAWAGUCHI, S.; SAKAMOTO, N.; TAKANO, G.; MATSUDA, F.; KIKUCHI, Y.; MRÁZ, L. U. Microstructural changes and fracture behavior of CF8M duplex stainless steels after long-term aging. **Nuclear Engineering and Design**. v. 174, pp. 273-285, 1997.
- 54 PADILHA, A. F.; ESCRIBA, D. MATERNA-MORRIS, M.; E.; RIETH, M.; KLIMENKOV, M. Precipitation in AISI 316L(N) during creep tests at 550 and 600 °C up to 10 years. **Journal of Nuclear Materials**. v. 362, pp. 132-138, 2007.

- 55 WHITE, W. E.; LE MAY, I. Metallographic Observations on the Formation and Occurrence of Ferrite , Sigma Phase , and Carbides in Austenitic Stainless Steels Part II : Studies of AISI Type 316 Stainless Steel. **Metallography**. v. 3, pp. 51-60, 1970.
- 56 SAHU, J. K.; KRUPP, U.; GHOSH, R. N.; CHRIST H. J. Effect of 475°C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**. v. 508, pp. 1-14, 2009.
- 57 LEAX, T. R.; BRENNER, S. S.; SPITZNAGEL, J. A. Atom probe examination of thermally ages CF8M cast stainless steel. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, pp. 2725-2736, 1992.
- 58 Z. B. Wang, N. R. Tao, W. P. Tong, J. Lu, and K. Lu. **Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment**. Acta Materialia, v. 51, pp. 4319-4329, 2003.
- 59 SINGHAL, L. K.; MARTIN, J. W. The formation of ferrite and sigma-phase in some austenitic stainless steels. **Acta Metallurgica**. v. 16, ed, 1968, pp. 1441-1451.
- 60 WHITE, W. E.; LE MAY, I. Metallographic observations on the formation and occurrence of ferrite, sigma phase and carbides in austenitic stainless steels. Part III. Electron microscopy studies. **Metallography**. v. 5, pp. 333-345, 1972.
- 61 WHITE, W. E.; LE MAY, I. Metallographic observations on the formation and occurrence of ferrite, sigma phase, and carbides in austenitic stainless steels: Part I: Studies of AISI Type 310 Stainless Steel. **Metallography**. v. 3, pp. 35-50, 1970.
- 62 VITEK, J. M.; DAVID, S. A. The Sigma Phase Transformation in Austenitic Stainless Steels. **Welding Journal**, pp. 106-111, 1986.
- 63 CHUN, E. J.; BABA, H.; NISHIMOTO, K.; SAIDA, K. Precipitation of sigma and chi phases in δ -ferrite of Type 316FR weld metals. **Materials Characterization**. v. 86, pp. 152-166, 2013.
- 64 SCHWIND, M.; KÄLLQVIST, J.; NILSSON, J. O.; ÅGREN, J.; ANDRÉN, H. O. σ -phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels. **Acta Materialia**, v. 48, pp. 2473-2481, 2000.
- 65 JANG, H.; HONG, S.; JANG, C.; LEE, J. G. The effects of reversion heat treatment on the recovery of thermal aging embrittlement of CF8M cast stainless steels. **Materials & Design**. v. 56, pp. 517-521, 2014.
- 66 CUNHA, G. S. **Influência da composição química na microestrutura e nas propriedades de aços inoxidáveis austeníticos CF8M (AISI 316)**. Mestrado em Engenharia Mecânica. Instituto Tupy. 2009.
- 67 VANDER VOORT G. F. **Metallography and Microstructures**. ASM Handbook, ASM International. Ohio, USA, 2004.

- 68 BÖYÜK, U.; MARAŞLI, N. Dependency of eutectic spacings and microhardness on the temperature gradient for directionally solidified Sn-Ag-Cu lead-free solder. **Materials Chemistry and Physics**. v. 119, pp. 442-448, 2010.
- 69 GU, M. Directional solidification of aluminium – copper alloys. **Materials Science and Engineering A**. v. 327, pp. 167-185, 2002.
- 70 LIU, J.; ELLIOTT, R. Eutectic spacing selection in the lead-tin eutectic system. **Metallurgical and Materials Transactions A**. v. 26, pp. 471-476, 1995.
- 71 FERRANDINI, P. L.; RIOS, C. T.; DUTRA, A. T.; JAIME, M. A.; MEI, P. R.; CARAM, R. Solute segregation and microstructure of directionally solidified austenitic stainless steel. **Materials Science and Engineering: A**. v. 435-436, pp. 139-144, 2006.
- 72 HUMPHREYS, F. J. Characterisation of fine-scale microstructures by electron backscatter diffraction (EBSD). **Scripta Materialia**. v. 51, pp. 771-776, 2004.
- 73 SCHWARTZ, A. J.; KUMAR, M.; ADAMS, B. L.; FIELD, D. **Electron Backscatter Diffraction in Materials Science**. Springer US, 2010.
- 74 SPEYER, R. **Thermal Analysis of Materials**. Taylor & Francis, 1993.
- 75 CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7 ed.: John Wiley & Sons Canada, Limited, 2007.
- 76 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray Diffraction**. Addison-Wesley Publishing Company, 1956.
- 77 STEINER PETROVIČ, D.; KLANČNIK, G.; PIRNAT, M.; MEDVED, J. Differential scanning calorimetry study of the solidification sequence of austenitic stainless steel. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. v. 105, pp. 251-257, 2011.
- 78 PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**. São Paulo, Hemus, 2000.
- 79 LEWIS, N.; CIESLAK, M. J.; SAVAGE, W. F. Microsegregation and eutectic ferrite-to-austenite transformation in primary austenite solidified CF-8M weld metals. **Journal of Materials Science**. v. 22, pp. 2799-2810, 1987.