

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

GUSTAVO LUIZ WALCHAKI

TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA EM AÇO INOXIDÁVEL ASTM 2507 (UNS
S32750) DEFORMADO EM TEMPERATURA AMBIENTE E CRIOGÊNICA

PONTA GROSSA
2019

GUSTAVO LUIZ WALCHAKI

TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA EM AÇO INOXIDÁVEL ASTM 2507 (UNS
S32750) DEFORMADO EM TEMPERATURA AMBIENTE E CRIOGÊNICA

Dissertação apresentada para obtenção do
título de Mestre no Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência de
Materiais da Universidade Estadual de Ponta
Grossa.

Área de Concentração: Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo

Coorientador:

Prof. Dr. Denilson José Marcolino de Aguiar

PONTA GROSSA

2019

W154

Walchaki, Gustavo Luiz

Transformação martensítica em aço inoxidável ASTM 2507 (UNS S32750) deformado em temperatura ambiente e criogênica / Gustavo Luiz Walchaki. Ponta Grossa, 2019.

93 f.

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.

Coorientador: Prof. Dr. Denílson José Marcolino de Aguiar.

1. Aço inoxidável superdúplex. 2. Compressão. 3. Martensita induzida por deformação. 4. Martensita épsilon. I. Hupalo, Marcio Ferreira. II. Aguiar, Denílson José Marcolino de. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 669.1

GUSTAVO LUIZ WALCHAKI

TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA EM AÇO INOXIDÁVEL ASTM 2507 (UNS
S32750) DEFORMADO EM TEMPERATURA AMBIENTE E CRIOGÊNICA

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

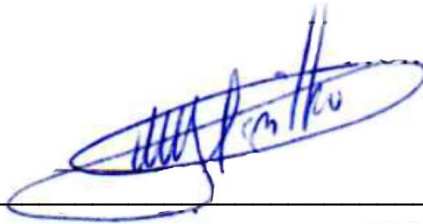
Ponta Grossa, 13 de agosto de 2019.



Professor Dr. Marcio Ferreira Hupalo - Orientador

Doutor em Engenharia Metalúrgica

Universidade Estadual de Ponta Grossa



Professor Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

Doutor em Engenharia Metalúrgica

Universidade Estadual de Ponta Grossa



Professor Dr. Anderson Geraldo Marenda Pukasiewicz

Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por sempre estar ao meu lado nos momentos de dificuldades e de alegrias.

Ao Prof. Dr. Márcio Ferreira Hupalo por ter aceitado ser orientador deste trabalho, pela amizade, pelos conselhos e pelos conhecimentos.

Ao Prof. Me. Selaucio Vurobi Jr. pela ajuda e conselhos durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Denilson Jose Marcolino de Aguiar pela ajuda e conselhos no desenvolvimento das análises de difração de raios X.

Às professoras Sandra Mara Kaminski Tramontin e Heliety Barreto pelo auxílio na realização dos ensaios de compressão na Universidade Tecnológica Federal do Paraná em Ponta Grossa.

À minha família por sempre acreditar no meu sucesso pessoal e profissional.

À minha namorada por estar sempre ao meu lado, acreditando e incentivando o desenvolvimento deste trabalho, e em projetos futuros.

Aos meus amigos e companheiros de graduação e pós-graduação pelas conversas, amizade e auxílios.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa por proporcionar a realização do projeto.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal ao Nível Superior) pela bolsa concedida durante a realização do estudo.

RESUMO

No presente trabalho averiguou-se o fenômeno de transformação da martensita induzida por deformação em aço inoxidável superdúplex ASTM 2507, em específico a fase martensita épsilon (ϵ , hexagonal compacta, HC, paramagnética). Utilizou-se o método de compressão em duas temperaturas (ambiente e de nitrogênio líquido) para avaliar as particularidades da formação da martensita induzida por deformação, influência do método de deformação plástica e temperatura de ensaio com a utilização de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, análises de difração de raios X, EBSD e dureza por microimpressão Vickers. Durante a deformação plástica de aços inoxidáveis dúplex, pode ocorrer a formação de martensita ϵ , onde sua formação é mais favorável em aços inoxidáveis de baixa energia de falha de empilhamento e também em baixos níveis de deformação. Isso foi obtido nas amostras deformadas com uma deformação de aproximadamente 5% tanto em temperatura ambiente quanto em temperatura de nitrogênio líquido, já para as amostras com maiores níveis de deformação a martensita ϵ foi totalmente consumida. Perfis de difração de raios X e mapas EBSD confirmam a presença de martensita ϵ nestas amostras e também a movimentação dos grãos austeníticos e ferríticos ao longo do processo de compressão. Nas medidas de dureza em microescala Vickers pode ser notado o aumento desta propriedade do material ao longo do aumento dos níveis de deformação e diminuição da temperatura, porém a fase ferrítica sofre pouca variação em temperatura ambiente, já a austenita sofre variação em ambas, mas em temperatura de nitrogênio líquido esse aumento é mais expressivo. Por exemplo, a amostra deformada em temperatura criogênica em torno de 30%, atinge valores de dureza até 15% superiores que a amostra deformada em temperatura ambiente com redução de 45% aproximadamente.

Palavras-chave: Aço inoxidável superdúplex. Compressão. Martensita induzida por deformação. Martensita ϵ .

ABSTRACT

In the present work, strain-induced martensite transformation phenomena on austenite was investigated in ASTM 2507 superduplex stainless steel, mainly epsilon martensite phase (ϵ , closed-packed hexagonal structure, HCP, paramagnetic). It was performed compression method to produce plastic deformation in two different conditions: at room and at liquid nitrogen temperature (cryogenic temperature). This aimed to investigate some specific features of strain-induced martensite formation, such as the influence of the plastic deformation method and test temperature by means of optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, EBSD and Vickers microhardness. During the plastic deformation of the duplex stainless steels, the formation of ϵ martensite may occur. It seems that formation is more favorable in low stacking-fault energy stainless steels and also at low levels of deformation. These conditions were reached on the samples, where the strain was close to 5%, at both temperature conditions. X-ray diffraction lines and EBSD maps corroborate the presence of ϵ martensite in these samples and also the rotation of austenitic and ferritic grains throughout the compression process. In the samples with higher deformation levels, the ϵ martensite has been fully disappeared. It was observed an increasing in hardness along the increasing of deformation levels and temperature decreasing using Vickers microhardness measures. However, the ferritic phase showed negligible variation at room temperature, while austenite showed appreciable variation in both conditions. In addition, at cryogenic temperature, this increase is more appreciable. For example, the cryogenic temperature compressed sample of about 30% achieves hardness values up to 15% higher than the ambient temperature compressed sample with approximately 45% reduction.

Keywords: Superduplex stainless steel. Compression. Strain-induced Martensite. ϵ Martensite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Variação da taxa de corrosão em função do teor de cromo para aços carbono e inoxidáveis, expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial.	19
Figura 2.2: Em 1, microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico AISI 316L e em 2, microestrutura típica de um aço inoxidável dúplex ASTM 2205.	21
Figura 2.3: Comparação entre o PRE dos aços inoxidáveis austenítico, dúplex e superdúplex.....	24
Figura 2.4: Mecanismos de deformação plástica; escorregamento e maclação (representação com esferas tangentes).	26
Figura 2.5: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a distribuição de discordâncias em grãos encruados. À esquerda: arranjo de discordâncias homoganeamente distribuídas, como num grão de baixa EDE; À direita: arranjo celular de discordâncias, como num grão de alta EDE.	27
Figura 2.6: Em (a), célula unitária convencional da austenita, CFC com vetor de base a_1 , a_2 e a_3 . Em (b), relação entre a célula CFC com a TCC b_1 , b_2 e b_3 da austenita. Em (c), célula unitária de corpo centrado da austenita sofrendo deformação de Bain no seu parâmetro para CCC da martensita (d).	30
Figura 2.7: Representação esquemática da martensita induzida por deformação.	32
Figura 2.8: Representação da nucleação da martensita α' . Em a) dois planos de deformação para nucleação de α' estável; b) nucleação de α' nas maclas e bandas de cisalhamento.	34
Figura 2.9: Transformação de fase γ - ϵ - α' ocorrendo fora da banda de cisalhamento de um monocristal Fe-Cr-Ni.....	34
Figura 2.10: Modelo representativo da falha de empilhamento para nucleação da martensita ϵ (HC).	36
Figura 2.11: Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos aços inoxidáveis dúplex.	37
Figura 3.1: Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados.	40

Figura 3.2: Equipamento utilizado para ensaio de compressão com a utilização de nitrogênio líquido. (Em A - célula de carga; Em B - amostra submersa em nitrogênio líquido; e Em C - recipiente térmico).....	42
Figura 3.3: Exemplos de padrões de difração gerados durante uma análise pela técnica de EBSD (Linhas de Kikuchi).	48
Figura 3.4: Imagem de microscópio ótico, em campo escuro, destacando exemplo da malha 6x6 utilizada para os ensaios de dureza.	49
Figura 4.1: Representação esquemática da análise de microscopia óptica na amostra em seu estado inicial.	51
Figura 4.2: Representação em 3D da micrografia inicial do ASTM 2507 com ataque químico utilizando Beraha, obedecendo as direções conforme a figura 25.	52
Figura 4.3: Mapeamento EBSD do aço inoxidável superdúplex 2507 revelando as diferentes fases presentes (Azul - austenita, Vermelho - ferrita, Branco - regiões não indexadas).	53
Figura 4.4: Mapeamento EBSD do aço inoxidável superdúplex 2507 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - triângulo unitário de referência de cores).	54
Figura 4.5: Mapeamento EBSD de um aço inoxidável superdúplex 2507 revelando a presença de subcontornos na ferrita.	55
Figura 4.6: Análise de EDS pontual em região da microestrutura do aço inoxidável superdúplex 2507.	56
Figura 4.7: Distribuição de elementos de liga ao longo das fases ferrita e austenita.	57
Figura 4.8: Curvas carga x deformação das amostras submetidas a ensaios de compressão em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, em três níveis de deformação.	58
Figura 4.9: Microestrutura da amostra TADN1, com 4,8% de redução, atacada quimicamente com Beraha.	61
Figura 4.10: Microestrutura da amostra TNDN1, com 4,6% de redução, atacada quimicamente com Beraha.	61
Figura 4.11: Microestrutura da amostra TADN2, com 23,7% de redução, atacada quimicamente com Beraha.	62

Figura 4.12: Microestrutura da amostra TNDN2, com 22,9% de redução, atacada quimicamente com Beraha.	62
Figura 4.13: Microestrutura da amostra TADN3, com 43,2% de redução, atacada quimicamente com Beraha.	63
Figura 4.14: Microestrutura da amostra TNDN3, com 29,8% de redução, atacada quimicamente com Beraha.	63
Figura 4.15: Perfis de difração de raios X das amostras deformadas em diferentes níveis em A - temperatura ambiente e B - temperatura de nitrogênio líquido (ϵ - martensita, A - austenita, F - ferrita).	65
Figura 4.16: Imagens de MEV-FEG revelando a microestrutura do aço inoxidável ASTM 2507 (A - amostra TADN1, B - amostra TNDN1, C - região em destaque da amostra TNDN1, D - amostra TADN2).	68
Figura 4.17: Mapeamento de distribuição de fases via EBSD para a amostra TADN1 (Azul - austenita, Vermelho - Ferrita, Amarelo - Martensita ϵ).	70
Figura 4.18: Mapeamento EBSD da amostra TADN1 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - martensita ϵ , E - triângulo unitário de referência de cores).	71
Figura 4.19: Mapeamento de distribuição de fases via EBSD para a amostra TNDN1 (Azul - austenita, Vermelho - Ferrita, Amarelo - Martensita ϵ , Branco - sem indexação).	72
Figura 4.20: Mapeamento EBSD da amostra TNDN1 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - martensita ϵ , E - triângulo unitário de referência de cores).	73
Figura 4.21: Mapeamento de distribuição de fases via EBSD para a amostra TADN2 (Azul - austenita, Vermelho - Ferrita, Branco - sem indexação).	74
Figura 4.22: Mapeamento EBSD da amostra TADN2 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - triângulo unitário de referência de cores).	75
Figura 4.23: Mapeamento de EBSD com band contrast da amostra TADN2. Preto - contornos de grão, Vermelho - interface ferrita/austenita, Branco - contornos de baixo ângulo.	76

Figura 4.24: Mapeamento de distribuição de fases via EBSD para a amostra TNDN2 (Azul - austenita, Vermelho - Ferrita, Branco - sem indexação).....	77
Figura 4.25: Mapeamento EBSD da amostra TNDN2 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - triângulo unitário de referência de cores).....	78
Figura 4.26: Mapeamento de EBSD com band contrast da amostra TNDN2. Preto - contornos de grão, Vermelho - interface ferrita/austenita, Branco - contornos de baixo ângulo.	79
Figura 4.27: Mapeamento de distribuição de fases via EBSD para a amostra TNDN2 (Azul - austenita, Vermelho - Ferrita, Branco - sem indexação).....	80
Figura 4.28: Mapeamento EBSD da amostra TNDN3 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - triângulo unitário de referência de cores).....	81
Figura 4.29: Curva com as médias das medidas de dureza por microimpressão Vickers em cada fase das amostras TADN1, TADN2 e TADN3, comparando com a inicial.	82
Figura 4.30: Curva com as médias das medidas de dureza por microimpressão Vickers em cada fase das amostras TNDN1, TNDN2 e TNDN3, comparando com a inicial.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Comparação entre as propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis dúplex e austeníticos.	22
Tabela 2.2: Aplicações típicas para os AID e AISD.	24
Tabela 3.1: Composição química do aço inoxidável superdúplex ASTM 2507.	39
Tabela 3.2: Resultados de análise química semiquantitativa por EDS do aço ASTM 2507.	39
Tabela 3.3: Identificação das amostras para ensaio de compressão e demais análises.	41
Tabela 4.1: Tabela de composição química em peso das fases ferrita e austenita.	56
Tabela 4.2: Graus de redução exatos do ensaio de compressão.	60
Tabela 4.3: Lista de parâmetros cristalográficos obtidas por difração de raios X seguida de refinamento de Rietveld: fases indexadas, parâmetros de rede, fração volumétrica e parâmetro de qualidade de refinamento χ^2	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AID	Aço Inoxidável Dúplex
AISD	Aço Inoxidável Superdúplex
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrada
DL	Direção Laminação
DN	Direção Normal
DRX	Difração de raios-X
DSS	<i>Dúplex Stainless Steels</i>
DT	Direção Transversal
EBSD	Difração de Elétrons Retroespalhados
EDE	Energia de Defeito de Empilhamento
EDS	Espectrometria de dispersão de energia
HC	Hexagonal Compacta
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
PRE	<i>Pitting Resistance Equivalent</i>
TRIP	<i>Transformation Induced Plasticity</i>
UNS	<i>Unified Numbering System</i>
3D	3 dimensões
α	Ferrita
γ	Austenita
ϵ	Martensita Épsilon

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1.....	23
Equação 3.1.....	45
Equação 3.2.....	45
Equação 3.3.....	45
Equação 3.4.....	46
Equação 3.5.....	46
Equação 3.6.....	46
Equação 3.7.....	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	15
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	18
2.1	AÇOS INOXIDÁVEIS	18
2.1.1	Aços inoxidáveis dúplex (AID) e superdúplex (AISD).....	20
2.2	MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA	25
2.3	TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA	28
2.3.1	Martensita induzida por resfriamento rápido	28
2.3.2	Martensita induzida por deformação	30
2.3.3	Transformação austenita/martensita α' e ϵ	33
2.4	OUTRAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES	36
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	39
3.1	MATERIAIS.....	39
3.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	40
3.2.1	Ensaio de Compressão	40
3.2.2	Preparação metalográfica.....	42
3.2.3	Microscopia óptica (MO).....	43
3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	44
3.2.5	Difração de raios X	44
3.2.6	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	47
3.2.7	Ensaio de dureza.....	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1	CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO MATERIAL COMO RECEBIDO.....	51
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL EM SEU ESTADO ENCRUADO	58
4.2.1	Ensaio de compressão	58
4.2.2	Microscopia óptica (MO).....	60
4.2.3	Difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)	65
4.2.4	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	69

4.2.5	Medidas de dureza por microimpressão Vickers.....	82
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	85
	REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como proposta avaliar a transformação martensítica induzida por deformação em aço inoxidável superdúplex ASTM 2507 (UNS S32750), com o intuito de aprofundar o entendimento da metalurgia física deste aço e, futuramente, contribuir para o desenvolvimento de novas possibilidades de aplicação deste material, ampliando assim a gama já existente de situações nas quais ele pode ser utilizado.

Algumas dessas aplicações podem estar relacionadas ao fenômeno conhecido como efeito TRIP (termo em inglês para *Transformation Induced Plasticity*, traduzida como Plasticidade Induzida por Transformação), onde a plasticidade do material é fruto de uma transformação de fases. Esse fenômeno tem sido estudado devido ao fato de haver aumento da resistência mecânica e tenacidade sem redução da capacidade de conformação do material. No caso dos aços inoxidáveis superdúplex, a transformação para uma estrutura martensítica, pode promover um aumento simultâneo de resistência mecânica e trabalhabilidade dessa classe de materiais [1,2].

Os aços inoxidáveis dúplex (*Dúplex Stainless Steels - DSS*) fazem parte de uma classe de materiais com microestrutura composta por duas fases, sendo estas a ferrita e a austenita, com frações volumétricas aproximadamente iguais. Esses materiais se caracterizam por apresentarem significativa combinação de propriedades mecânicas, aliada a uma apreciável resistência à corrosão sob condições críticas de trabalho, o que os torna uma alternativa disponível aos aços inoxidáveis austeníticos convencionais. A combinação de propriedades mecânicas como alta resistência, elevada tenacidade e alta ductilidade podem ser atribuídas à sua estrutura dúplex, onde a ferrita e a austenita se tornam responsáveis pela resistência mecânica e tenacidade do material. A sua tenacidade situa-se entre a dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, além de apresentarem uma elevada tensão de escoamento, que permite a fabricação de componentes de paredes finas com alta resistência mecânica. Por esses motivos, os aços inoxidáveis dúplex possuem um vasto campo de aplicações, principalmente nas indústrias químicas e petroquímicas [3,4,5].

No caso dos aços inoxidáveis superdúplex, além de reunirem todos os pré-requisitos dos aços inoxidáveis dúplex, possuem uma resistência à corrosão por pite superior. A diferença de denominação entre os aços dúplex e superdúplex não tem relação com diferenças em sua microestrutura ou tratamento térmico empregado, mas sim na composição química, que para os aços em questão refletem direta e fortemente na sua resistência à corrosão e propriedades mecânicas, e também por meio do cálculo da equação de índice de resistência à corrosão por pites (PRE). Devido a esses fatores, essas ligas ferrosas são comumente utilizadas, por exemplo, como elementos estruturais e componentes rotativos nas plataformas de exploração de petróleo em mar aberto [6,7].

O aço em estudo, inoxidável superdúplex ASTM 2507, apresenta na sua microestrutura duas fases principais, austenita (γ) com estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e ferrita (α) com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). Estes aços são baseados no sistema ternário Fe-Cr-Ni, sendo o cromo principal estabilizador da ferrita e o níquel da austenita. É desejável que as duas fases estejam em quantidades proporcionais no material, porém a fase em menor quantidade não deve possuir índices menores que 30% em volume. Durante o processamento desses aços podem ocorrer transformações de fases indesejáveis, as quais ocasionam um decréscimo no desempenho mecânico e da resistência à corrosão, por exemplo [8, 9, 10].

Os aços inoxidáveis superdúplex aliam características dos inoxidáveis ferríticos e dos austeníticos em um só material, e desta forma possuem maior resistência mecânica e à corrosão do que os aços inoxidáveis austeníticos convencionais. A literatura possui diversos estudos [11, 12], muitos deles recentes, sobre a metalurgia dos aços inoxidáveis austeníticos e suas propriedades; porém ainda existe uma clara necessidade de estudos a respeito da classe dos superdúplex, visto que suas propriedades são diferenciadas em relação às demais classes de inoxidáveis e seu uso vem crescendo nos últimos anos.

O objetivo geral deste trabalho é estudar os fenômenos associados à formação da martensita induzida por deformação na austenita de um aço inoxidável superdúplex da classe ASTM 2507.

Os objetivos específicos podem ser assim descritos:

- 1) Investigar a decomposição da austenita em martensita épsilon (ϵ) e alfa linha (α') no aço ASTM 2507 no estado deformado;

- 2) Avaliar a influência dos níveis de deformação na formação de martensita ε e α' no aço ASTM 2507; e
- 3) Avaliar a influência da temperatura de deformação na formação de martensita ε e α' no aço ASTM 2507.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são aqueles que contêm um mínimo de 10,5% de cromo como principal elemento de liga. Alguns aços dessa classe possuem mais de 30% de cromo ou menos de 50% de ferro. Suas características de resistência à corrosão são obtidas graças à formação de um filme protetor que impede o contato do metal base com a atmosfera e outros ambientes agressivos. Outros elementos como níquel, molibdênio, titânio e cobre podem ser adicionados para a melhoria de propriedades mecânicas e de corrosão em meios específicos [13].

Os materiais pertencentes a essa classe de aços podem ser divididos em cinco grupos, quatro deles são baseados nas fases presentes em suas microestruturas e a outra baseia-se no tipo de tratamento térmico utilizado [14]. Estes grupos são:

- Ferríticos;
- Austeníticos;
- Martensíticos;
- Dúplex (austenita e ferrita); e
- Endurecíveis por precipitação.

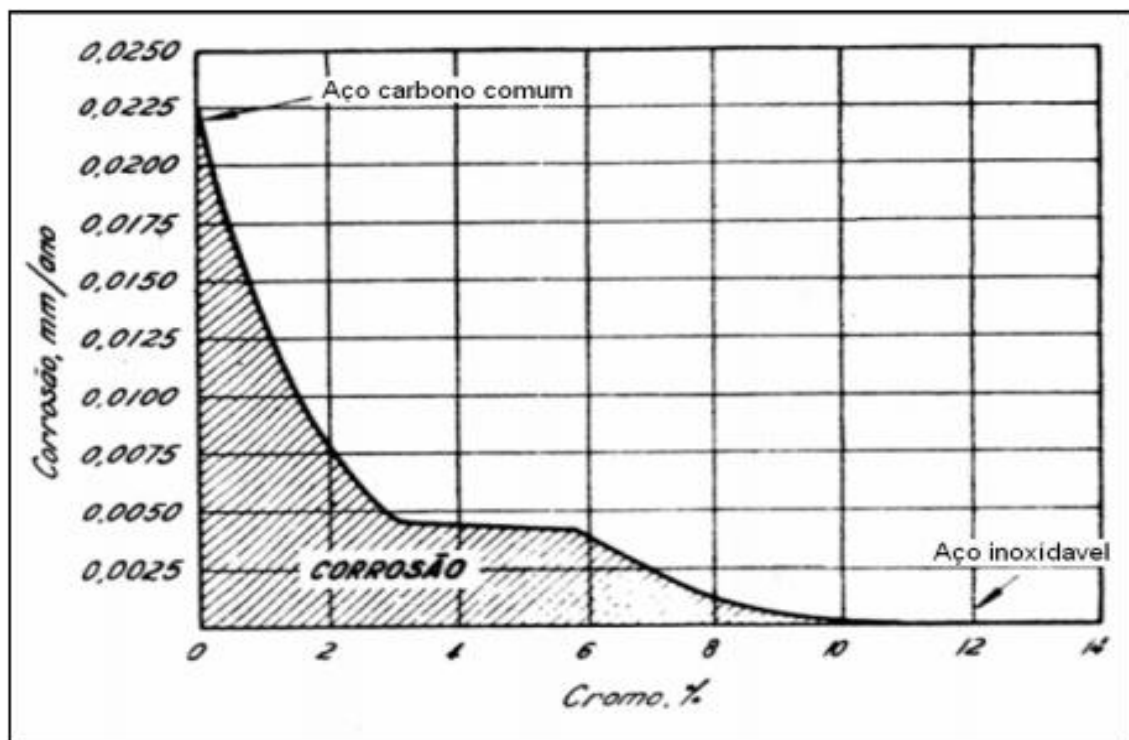
Os aços inoxidáveis ferríticos são chamados desta forma devido à sua estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) que é a mesma do ferro à temperatura ambiente. De modo geral, apresentam teor de cromo superior ao dos martensíticos e com isso obtêm-se um aumento na resistência à corrosão em diversos meios. Os aços inoxidáveis austeníticos constituem a maior família entre os aços inoxidáveis em número de ligas e de utilização, e possuem estrutura cúbica de faces centradas (CFC) [14, 15].

Nos aços inoxidáveis martensíticos, o carbono está numa concentração tal que permite a formação de austenita em altas temperaturas, que por sua vez se transforma em martensita durante o resfriamento. Possuem característica de serem magnéticos e endurecíveis por tratamento térmico. Os aços inoxidáveis dúplex são ligas, com composições químicas balanceadas para conter uma mistura de austenita e ferrita, onde sua estrutura resulta em uma maior resistência à corrosão sob tensão,

quando comparada à dos aços austeníticos, bem como maiores valores de tenacidade e de ductilidade quando comparados com os ferríticos. Por fim, os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação são do tipo cromo-níquel, contendo adições de cobre, nióbio e/ou molibdênio e podem ser endurecidos por meio de tratamentos térmicos de envelhecimento [14, 16].

Os aços inoxidáveis são frequentemente selecionados em função de suas resistências à corrosão, porém, também se caracterizam por serem materiais estruturais, algumas classes com alta resistência mecânica e dureza, podendo fornecer elevados valores de tensão de escoamento, ductilidade, tenacidade e resiliência. Além da combinação de elevada resistência mecânica e alta resistência à corrosão, esses aços também podem apresentar alta conformabilidade e razoável soldabilidade, fatores que contribuem para aumentar a gama de aplicações desses materiais, inclusive em temperaturas criogênicas [17]. Na figura 2.1 observa-se que em atmosfera industrial, à medida que o teor de cromo aumenta, o aço passa de uma característica de grande corrosibilidade para um aço com características inoxidáveis.

Figura 2.1: Variação da taxa de corrosão em função do teor de cromo para aços carbono e inoxidáveis, expostos durante 10 anos a uma atmosfera industrial.



Fonte: [18].

Conforme aumenta-se o teor de cromo, diminui-se a tendência à oxidação, pois o cromo é capaz de manter uma camada impermeável ao oxigênio ou óxido, esta camada embora pouco espessa, possui uma pressão de solução tão baixa que concede ao material um comportamento nobre [18].

Os conceitos de metalurgia física, microestrutura e processamento serão aprofundados apenas para os aços inoxidáveis dúplex e superdúplex, pelo fato de serem as classes de interesse para a presente dissertação.

2.1.1 Aços inoxidáveis dúplex (AID) e superdúplex (AISD)

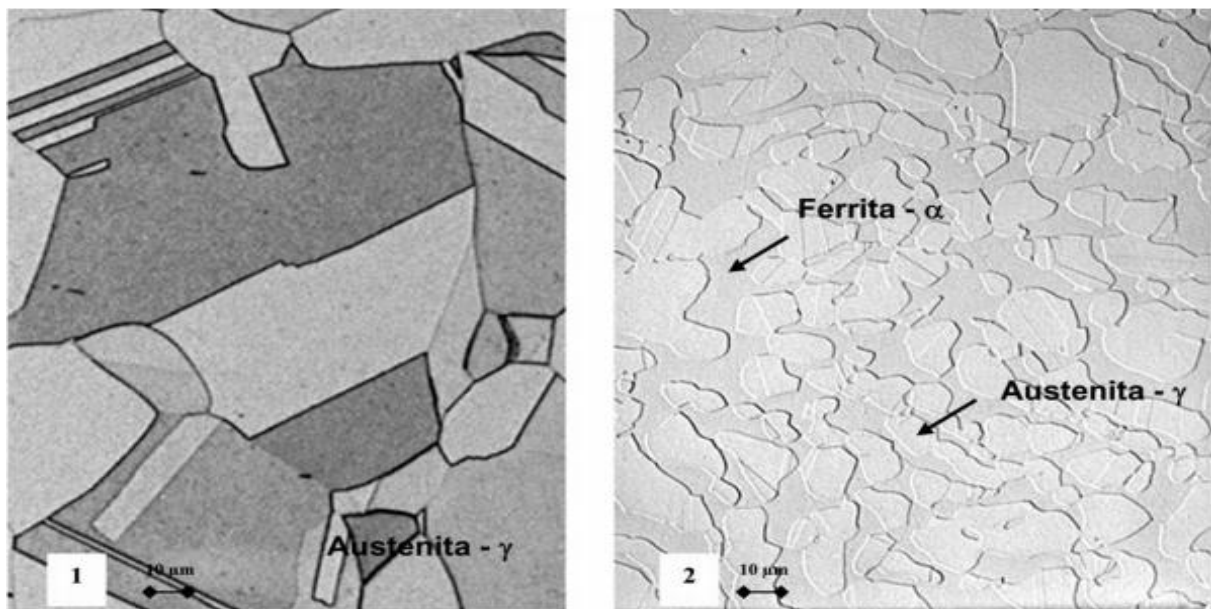
Os AID já existem há mais de 70 anos e são ligas baseadas no sistema ferro-cromo-níquel e apresentam uma estrutura mista de ferrita, com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, e austenita, com estrutura cristalina cúbica de face centrada. Sua origem ocorreu na França por volta de 1933 quando um erro de adição de elementos de liga, durante a fusão de um aço inoxidável do tipo 18%Cr - 9%Ni - 2,5%Mo, resultou numa composição química contendo 20%Cr - 8%Ni - 2,5%Mo, a qual promoveu uma alta fração volumétrica de ferrita (fase α) numa matriz de austenita (fase γ). Em 1937, os aços inoxidáveis dúplex contendo cobre como elemento de liga começaram a ser utilizados e apresentavam melhor resistência à corrosão em relação às ligas usadas na época. Em 1940, a patente referente à adição dos elementos cobre e molibdênio possibilitou o tratamento térmico da liga na faixa de 400 a 500°C, proporcionando o endurecimento do material, sem afetar a resistência à corrosão ou causar fragilidade [19, 20].

Elementos como níquel, nitrogênio, manganês e carbono são estabilizadores da austenita (CFC), já elementos como cromo, molibdênio e silício atuam na estabilização da ferrita. A distribuição dos elementos de liga em aços inoxidáveis dúplex pode variar entre 20-29% de cromo, 1-8% de níquel, 0-4,5% de molibdênio, 0,1-0,3% de nitrogênio e 0,02-0,03 de carbono. O aço em estudo, um inoxidável superdúplex da classe ASTM 2507, possui composição química que pode variar entre 24-26% de cromo, 6-8% de níquel, 3-5% de molibdênio, 0,24-0,32% de nitrogênio e 0,03% de carbono [8, 21, 22].

A microestrutura dúplex pode ser obtida por meio do balanceamento dos elementos de liga e dos parâmetros de tratamento termomecânico. O balanceamento dos elementos de liga nos aços inoxidáveis dúplex tem por objetivo controlar os teores de elementos estabilizadores da austenita (gamagênicos) e da

ferrita (alfagênicos). Os tratamentos termomecânicos são usualmente realizados em temperaturas entre 1000°C e 1250°C. Nessa faixa de temperaturas, os aços inoxidáveis dúplex apresentam um comportamento muito próximo dos equilíbrios estável e metaestável, produzindo uma estrutura lamelar com grãos alongados na direção de laminação e composta por uma matriz ferrítica com ilhas de austenita, sendo de aproximadamente 35-55% de ferrita e 45-65% de austenita, conforme ilustra a figura 2.2 [23, 24].

Figura 2.2: Em 1, microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico AISI 316L e em 2, microestrutura típica de um aço inoxidável dúplex ASTM 2205.



Fonte: [22]

Os aços inoxidáveis dúplex combinam os elevados valores de alongamento da austenita com os elevados limites de escoamento da ferrita. Essa classe de aços apresenta elevado limite de escoamento, da ordem de duas vezes o valor dos aços austeníticos, com um alongamento mínimo em torno de 25%. O comportamento mecânico está intimamente relacionado com a característica de cada fase; por isso o balanceamento entre as frações volumétricas de austenita e ferrita deve estar próximo de 50% para cada uma das fases, a fim de se maximizar as propriedades. Estas ligas são utilizadas em aplicações que requerem resistência mecânica na ordem de 500-750 MPa e de resistência à corrosão por pites (PRE – *Pitting Resistance Equivalent*) variando entre 25 a 43, principalmente em instalações e equipamentos da indústria petroquímica e ambientes salinos. Maiores detalhes sobre o PRE serão apresentados adiante. A tabela 2.1 compara as propriedades

mecânicas dos aços inoxidáveis de microestrutura dúplex com os aços inoxidáveis austeníticos, com isso é possível entender mais claramente a diferença entre essas classes de aços inoxidáveis [24, 25].

Tabela 2.1: Comparação entre as propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis dúplex e austeníticos.

AISI/UNS	Resistência ao escoamento (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento mínimo (%)	Dureza Vickers	Microestrutura
304L	210	515 - 680	45	155	Austenita
316L	220	515 - 690	40	160	Austenita
S 32304	400	600 - 820	25	230	Dúplex
S 31803	450	680 - 880	25	260	Dúplex
S 32750	550	800 - 1000	25	290	Dúplex

Fonte: [25].

Atualmente, os aços inoxidáveis dúplex produzidos comercialmente podem ser divididos de uma forma genérica em quatro grupos, com sua resistência à corrosão crescente [26]:

- Fe-23Cr-4Ni-0,1N;
- Fe-22Cr-5,5Ni-3Mo-0,15N;
- Fe-25Cr-5Ni-2,5Mo-0,17N-Cu;
- Fe-25Cr-7Ni-3,5Mo-0,25N-W-Cu.

Os aços inoxidáveis dúplex são frequentemente referidos pelos seus teores de cromo e níquel para descrever sua classe. Assim, os aços listados acima são então descritos como ASTM 2304 (UNS S32304), ASTM 2205 (UNS S31803), UR 52N (UNS S32550) e ASTM 2507 (UNS S32750), respectivamente. Este último é chamado de aço inoxidável superdúplex [26].

O primeiro destes tipos genéricos de AID, o 2304, não apresenta as melhores características de resistência à corrosão em relação aos austeníticos mais nobres. Os aços deste grupo podem ser soldados e oferecem alta resistência mecânica e melhor resistência à corrosão sob tensão do que os tipos AISI 316L e AISI 317L. Já a liga 2205 combina sua capacidade de conformação e de resistência à corrosão, com um menor custo em relação aos demais tipos de AID [27].

Para a classe conhecida UNS S32550, possui uma melhor resistência à corrosão localizada quando comparada com as demais ligas já citadas. Por fim, a

liga AISD 2507, conhecida como superdúplex, possui alta resistência mecânica e resistência à corrosão por pites. Devido à grande quantidade de elementos de liga, estes materiais podem sofrer mais facilmente com a precipitação de fases indesejáveis quando submetidos a ciclos térmicos durante sua fabricação [27].

O desempenho de aços inoxidáveis dúplex e superdúplex pode ser seriamente afetado pela soldagem. Devido à importância em manter a microestrutura desses materiais balanceada e minimizar a formação de fases intermetálicas indesejáveis, os parâmetros de soldagem e os metais de adição empregados devem ser minuciosamente especificados e controlados. Se houver mudança no balanço da microestrutura ao longo das microestruturas da zona fundida (ZF) e/ou da zona afetada pelo calor (ZAC), a perda de propriedades dos AID e AISD pode ser significativa [28].

A diferença de denominação entre os aços inoxidáveis dúplex e superdúplex não tem nenhuma relação com diferenças em sua microestrutura ou tratamento térmico empregado. Simplesmente baseia-se nas diferenças em composição química, que para os aços em questão refletem direta e fortemente na sua resistência à corrosão por pites em meios contendo cloretos, expressa pelo PRE [7].

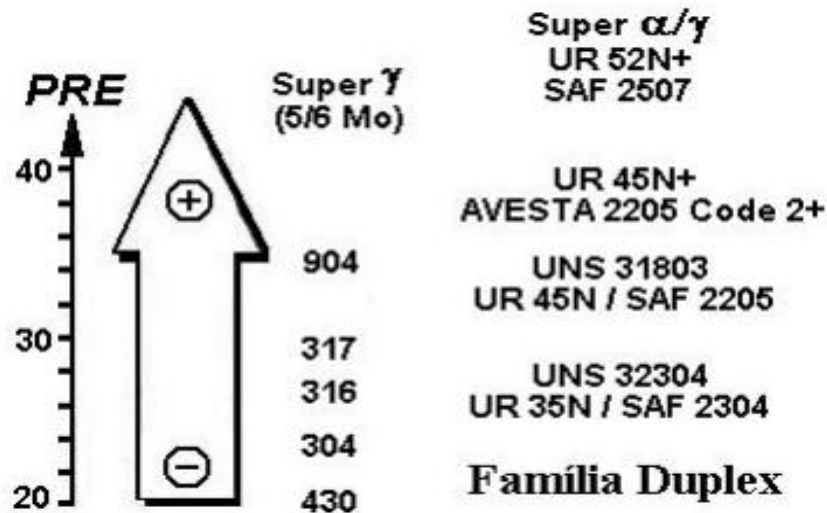
O PRE é calculado pela adição das porcentagens em peso dos elementos que afetam diretamente a resistência à corrosão, como por exemplo o cromo, molibdênio, nitrogênio e tungstênio, de acordo com a equação 2.1 [29].

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3 \times (\% \text{Mo}) + 16 \times (\% \text{N})$$

Equação 2.1

O número PRE fornece então uma previsão da resistência à corrosão por pites, e aços inoxidáveis com $\text{PRE} > 40$ são ditos superdúplex, bem como os com $\text{PRE} < 40$ são denominados de dúplex. A figura 2.3 mostra uma comparação entre o PRE dos aços inoxidáveis austeníticos, dúplex e superdúplex, demonstrando sua melhor resistência à corrosão. Os valores de PRE dos grãos de ferrita e de austenita são diferentes devido, principalmente, à quantidade de nitrogênio. Para a austenita o valor aumenta com a quantidade de nitrogênio, enquanto que para a ferrita o valor permanece praticamente o mesmo para o aumento do nível de nitrogênio [7, 24, 30].

Figura 2.3: Comparação entre o PRE dos aços inoxidáveis austenítico, dúplex e superdúplex.



Fonte: [30].

Por conseguir aliar características tanto do ponto de vista mecânico, quanto corrosivo, os AID tornam-se bastante atraentes para vários ramos da indústria. Em particular para a indústria de petróleo e gás, os AID são comumente utilizados em ambientes aquosos e contendo cloretos, em alternativa aos inoxidáveis austeníticos que sofrem tanto com a corrosão sob tensão quanto com a corrosão generalizada. Os AISD são mais resistentes em ambientes com altas concentrações de oxigênio ou cloretos, como água do mar [31]. A tabela 2.2 mostra as aplicações típicas dos AID e AISD.

Tabela 2.2: Aplicações típicas para os AID e AISD.

Tipos	Aplicações
S31803, S32760, S32750, S32550	Tubos para trocadores de calor em refinarias, indústrias de processamento, indústrias químicas e outras indústrias que usam água como fluido de trabalho.
Todos	Trocadores de calor, tanques para armazenamento de produtos químicos, vasos, reatores químicos, sistema de manipulação de ácido acético e ácido fosfórico, equipamentos de óleo e gás (linhas de fluxo multifásico, tubulações utilizadas durante a produção).
S32304	Aquecedores domésticos de água onde a resistência à corrosão por pites não é considerada.
S32750, S32760, S32550	Tubulações para uso em água do mar, sistema de combate a incêndio em plataformas de produção de petróleo, separadores gás/óleo, equipamentos de evaporadores de salinidade, plantas de dessalinização, implantes em corpo humano.

Fonte: [26]

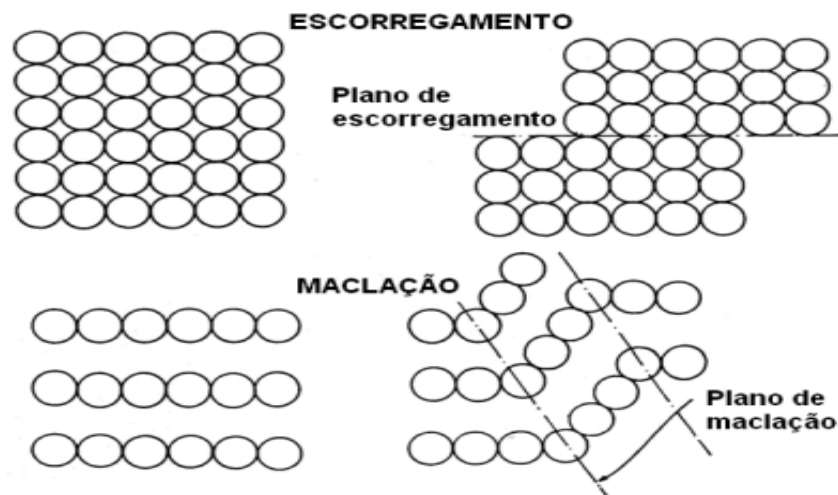
2.2 MECANISMOS DE DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Durante a solicitação mecânica de um corpo metálico, quando se atinge a tensão limite de escoamento, o corpo inicia um processo de deformação permanente ou deformação plástica. Dois mecanismos clássicos podem atuar no cristal durante o processo de deformação plástica: escorregamento e maclação. No escorregamento uma parte do cristal move-se em relação à outra parte, segundo determinados planos e direções cristalográficas, conhecidas como planos e direções de escorregamento. Os átomos, nesse movimento, deslocam-se em distâncias múltiplas de uma distância interatômica, de maneira a manter a continuidade do reticulado cristalino, como pode ser visto na figura 2.4 [32, 33].

Os AID possuem em sua microestrutura austenita (CFC) e ferrita (CCC) como fases principais. Os mecanismos de deformação plástica no material estão relacionados com certas características dessas estruturas cristalinas. A estrutura CFC apresenta planos de máxima densidade atômica e esses, durante a deformação, irão deslizar uns sobre os outros. Pertencem à família $\{111\}$ e as direções de deslizamento são da família $\langle 110 \rangle$, as quais são as diagonais das faces da célula unitária. A estrutura CCC não apresenta planos de máxima densidade atômica, fazendo com que a deformação ocorra nos planos de maior densidade atômica. Nesse caso, os planos preferenciais para ocorrência de escorregamento são os pertencentes às famílias $\{110\}$, $\{112\}$ e $\{123\}$ e as direções de deslizamento são da família $\langle 111 \rangle$, as quais são as diagonais do cubo da célula unitária. Os sistemas de deslizamento na estrutura CFC atuam de maneira mais eficiente do que os da estrutura CCC, mesmo esta última possuindo um número maior de sistemas (CFC - 12 / CCC - 48) [8, 32, 33, 34].

Já na maclação, também mostrada na figura 2.4, uma parte do cristal inclina-se em relação à outra parte, a partir de um plano limite das duas partes, denominado plano de maclação. Admitindo-se esse plano como um espelho, verifica-se que uma parte do cristal torna-se imagem gêmea da outra parte. A parte deformada do cristal mantém o mesmo reticulado da outra parte original, apesar dos deslocamentos dos átomos, nesse caso, corresponderem a distâncias não múltiplas da distância interatômica. Na maclação, ao contrário do escorregamento, muitos planos se movimentam mantendo uma regularidade onde os átomos de um plano deslocam-se de uma mesma distância em relação aos átomos de outro plano [33, 34].

Figura 2.4: Mecanismos de deformação plástica; escorregamento e maclação (representação com esferas tangentes).



Fonte: [33]

Comparando-se o fenômeno de maclação em relação ao de escorregamento, podem ser observadas três diferenças básicas:

- i) na maclação os átomos do cristal se deslocam e não ocupam as posições originais de outros átomos;
- ii) na maclação o cisalhamento de uma parte do cristal é homogêneo em relação à parte restante, no sentido de que todos os planos de átomos - ou seja, todo o volume - da primeira parte se desloca; e
- iii) na maclação a distância de deslocamento de uma parte do cristal em relação à outra é limitada [33].

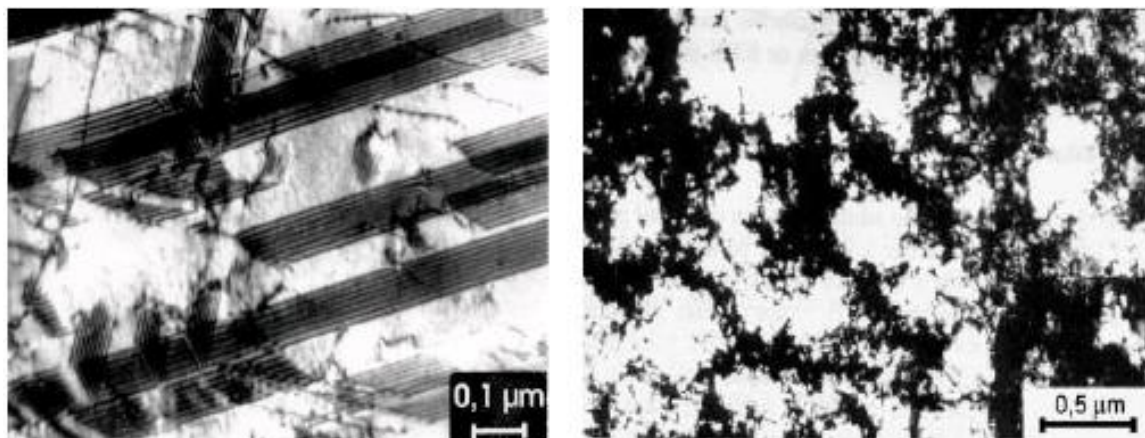
A deformação plástica macroscopicamente observada é o resultado do movimento de muitas discordâncias, já que cada discordância deforma o material em apenas uma direção interatômica. Durante a deformação plástica, muitos defeitos cristalinos são introduzidos no material, onde as interações entre discordâncias são as responsáveis pela queda na sua mobilidade média, o que caracteriza o fenômeno de encruamento, além de um aumento na dureza e diminuição na ductilidade, as quais são características de um metal encruado [34, 35].

O agregado policristalino se deforma de maneira mais complexa do que o cristal isolado, devido à presença dos contornos dos grãos, às diferenças de orientação cristalográfica entre grãos vizinhos e presença de outras fases. Outros fatores contribuem para a alteração do comportamento do metal durante a

deformação plástica, alguns relacionados ao material metálico que está sendo processado, tais como energia de defeito de empilhamento (EDE), presença de átomos de soluto (intersticiais e substitucionais) e tamanho de grão inicial. Outros fatores que afetam o encruamento dos metais e ligas são as condições de deformação, tais como a temperatura e a taxa de deformação [33, 34].

A evolução das subestruturas de discordâncias dentro de um grão está intimamente ligada ao tipo de estrutura cristalina e à sua EDE. Os materiais com estrutura CFC e de baixa EDE, como por exemplo, a fase austenítica dos aços inoxidáveis, tendem a ter distribuição mais homogênea das discordâncias; enquanto materiais de alta EDE, como é o caso da fase ferrítica dos inoxidáveis, que é CCC, apresenta distribuição mais heterogênea das discordâncias, evoluindo para arranjos celulares com o aumento do grau de deformação. Essa relação entre diferentes valores de EDE pode ser observada na figura 2.5, a qual mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão para materiais de baixa e de alta EDE [36].

Figura 2.5: Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão para a distribuição de discordâncias em grãos encruados. À esquerda: arranjo de discordâncias homogeneamente distribuídas, como num grão de baixa EDE; À direita: arranjo celular de discordâncias, como num grão de alta EDE.



Fonte: [36]

Em termos de comportamento durante a deformação plástica, a EDE é uma das mais importantes características dos metais e ligas. Esta importância decorre da sua estreita ligação com propriedades dos materiais, tais como: resistência à fluência, taxa de encruamento, frequência de maclas de recozimento, subestrutura de discordâncias e estabilidade de fases. Portanto, a medida da EDE fornece valiosas informações a respeito das propriedades mecânicas, distribuição de defeitos cristalinos, estabilidade da microestrutura e até da estrutura eletrônica dos

metais e ligas. De uma maneira geral, pode-se afirmar que um aumento da EDE está relacionado com: diminuição na resistência à fluência, diminuição na taxa de encruamento, menor frequência de maclas de recozimento, arranjos não uniformes de discordâncias e maior estabilidade da fase CFC [37, 38].

Materiais com baixa EDE apresentam geralmente discordâncias parciais bem separadas e formação de arranjos planares de discordâncias, devido à maior dificuldade de ocorrência de escorregamento com desvio (*cross-slip*). Nesses materiais ocorre uma distribuição mais homogênea de discordâncias, uma menor tendência à formação de células de discordâncias e o escorregamento com desvio é restrito, propiciando uma maior resistência mecânica, maior taxa de encruamento e uma maior susceptibilidade à formação de martensita induzida por deformação, como no caso de aços inoxidáveis austeníticos. Já em materiais com alta EDE, onde geralmente as discordâncias parciais estão próximas umas das outras, uma menor tensão é necessária para recombinação das discordâncias parciais, facilitando a ocorrência de escorregamento com desvio de discordâncias [15].

A adição de alguns elementos químicos como o silício, cromo ou manganês, tende a diminuir a EDE, dificultando a ocorrência de escorregamento com desvio e formação de células de discordâncias, gerando condições mais propícias para que a deformação da estrutura cristalina ocorra por formação de maclas ou por transformação de fase induzida por deformação. Por exemplo, nos aços inoxidáveis austeníticos e austeníticos dúplex, concentrações de cromo abaixo de 20% causam diminuição da EDE, enquanto que a adição de elementos como carbono e níquel resultam em aumento da EDE [39, 40].

A densidade e distribuição das discordâncias são fortemente afetadas pela temperatura de deformação, pois os principais mecanismos que atuam durante a deformação são termicamente ativados. Assim, um decréscimo na temperatura de deformação eleva a densidade de discordâncias para maiores níveis e as células de discordâncias formadas são menores e mais bem definidas [34].

2.3 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

2.3.1 Martensita induzida por resfriamento rápido

A formação da martensita pode acontecer tanto por resfriamento severo, quanto por deformação. De uma maneira geral, a transformação martensítica é uma

transformação de fase adifusional, na qual os átomos se movem cooperativamente por um mecanismo de cisalhamento [41, 42]. Esta transformação de fase tem como características principais:

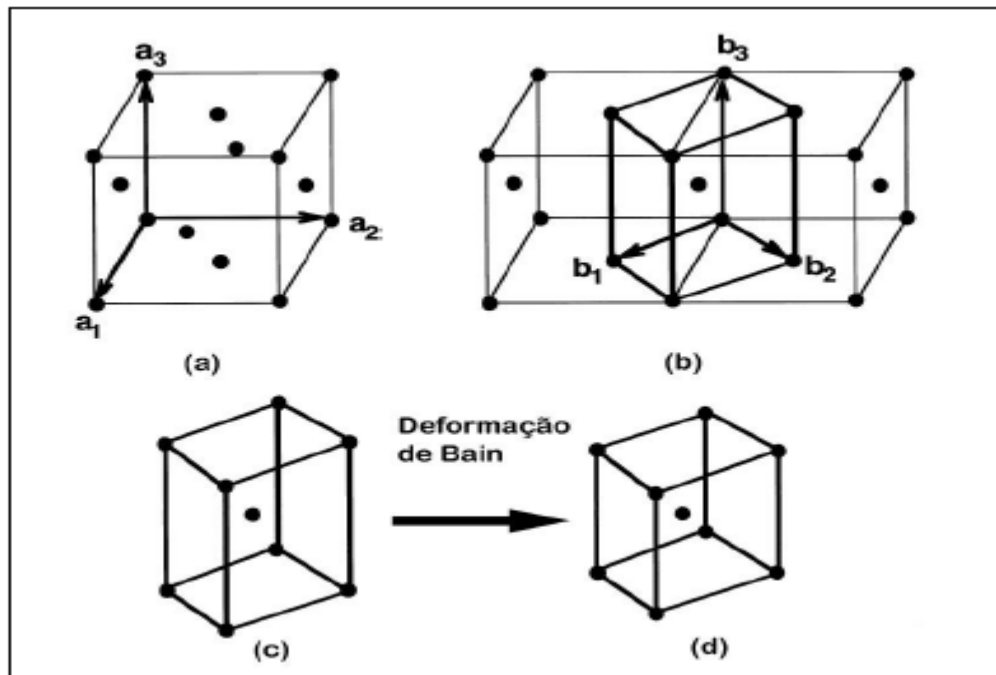
- Ocorre sem mudança de composição química;
- Ocorre com mudança de estrutura cristalina;
- Ocorre sem difusão;
- Causa grande quantidade de defeitos cristalinos durante a transformação; e
- Existem relações de orientação entre a matriz e a fase formada.

A transformação martensítica é uma reação no estado sólido, não difusional que ocorre de maneira ordenada, ou seja, por meio de movimentos coordenados e cooperativos onde os átomos se movem em distâncias menores que o parâmetro de rede, resultando em uma microestrutura com alta resistência mecânica e com uma enorme densidade de discordâncias. A alta resistência apresentada por materiais com microestrutura martensítica se deve à combinação e sinergismo de vários mecanismos de endurecimento [43].

Ao contrário dos processos controlados por difusão, em que a fração transformada aumenta com o tempo e a velocidade da reação aumenta com a temperatura, a transformação martensítica pode ocorrer em baixas temperaturas e muito rapidamente. Outra característica desta transformação é que ela é atérmica, ou seja, se o resfriamento é interrompido e a temperatura mantida constante, a formação de martensita cessa quase que instantaneamente. Durante o resfriamento, a martensita começa a se formar em uma temperatura designada M_s (*Martensite start temperature*) e a transformação se completa apenas quando uma temperatura M_f (*Martensite finish temperature*) é atingida [41].

A transformação martensítica pode ser entendida pela combinação da deformação de Bain, o qual mostrou a existência de uma célula unitária tetragonal de corpo centrado no interior de duas células adjacentes de austenita, que possui estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). Na figura 2.6, pode ser visto o que é chamado de deformação de Bain, onde ocorre a conversão de uma estrutura CFC em uma estrutura CCC por meio de uma tetragonal de corpo centrado (TCC) [44].

Figura 2.6: Em (a), célula unitária convencional da austenita, CFC com vetor de base a_1 , a_2 e a_3 . Em (b), relação entre a célula CFC com a TCC b_1 , b_2 e b_3 da austenita. Em (c), célula unitária de corpo centrado da austenita sofrendo deformação de Bain no seu parâmetro para CCC da martensita (d).



Fonte: [44]

Porém, o modelo que Bain propôs não é suficiente, pois considera apenas um cisalhamento simples, onde a célula achata-se num eixo expandindo-se nos outros dois. Com isso, se faz necessário combinar a deformação de Bain com uma rotação do corpo rígido, onde há deformação homogênea com uma linha invariante macroscopicamente invisível, mas microscopicamente possível de se ver, de modo que tanto a forma quanto a estrutura estejam corretas. Este parâmetro acontece por maclação ou por deslizamento, resultando em martensita, cheia de degraus lembrando várias camadas sobrepostas, causada pela presença de "n" discordâncias [44, 45].

2.3.2 Martensita induzida por deformação

A taxa de deformação plástica aplicada ao material durante a transformação, dependendo da sua magnitude, pode vir a influenciar na eficiência e/ou até mesmo suprimir a transformação de fase induzida. A transformação martensítica por deformação plástica não ocorre de forma homogênea e, desta forma, tensões adicionais serão introduzidas durante o processo de transformação. As tensões surgem a partir das variações volumétricas das fases presentes devido a

acomodação e crescimento da nova fase [46, 47]. A mudança de estrutura cristalina ocorre por uma deformação homogênea da fase original, consequentemente, a estrutura da martensita contém o mesmo número de átomos do cristal da fase mãe que a gerou. A região transformada sofre mudança de forma, com aparecimento de relevo (superfície da martensita), e microestrutura com alta resistência mecânica, devido ao grande aumento da densidade de discordâncias [41].

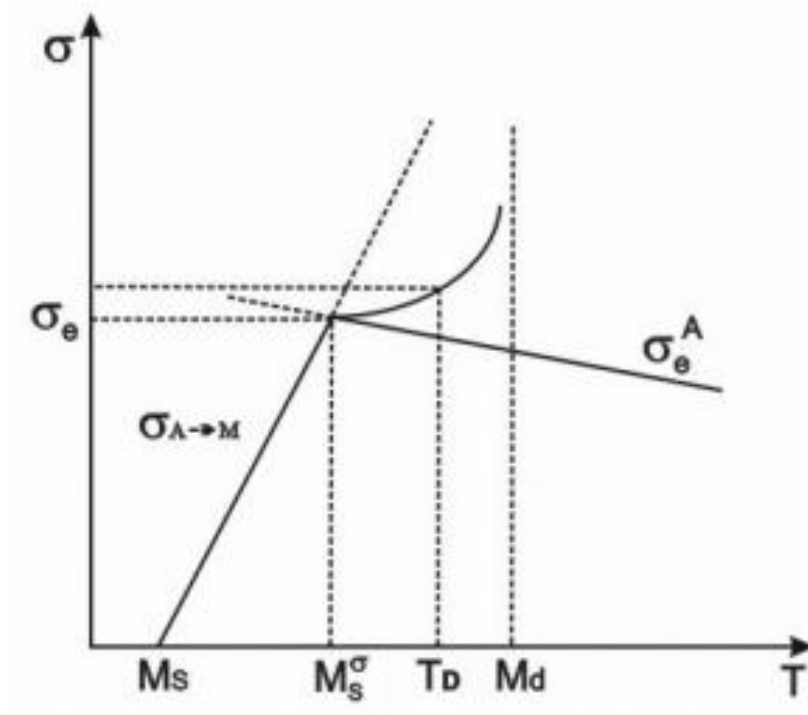
Durante a transformação, a fase produto martensita cresce muito rapidamente a partir da nucleação na matriz austenítica, fenômeno característico do processo atômico assistido por cargas externas. As reações atômicas podem envolver a teoria clássica de nucleação, onde núcleos se formam rapidamente na temperatura de início de formação da martensita e os subcríticos pré-existentes se tornam supercríticos nesta mesma temperatura. Cálculos realizados considerando o fator de energia de deformação, a energia livre por unidade de área na interface austenita-martensita e a mudança na energia livre por unidade de volume, revelam que a nucleação durante a transformação ocorre de forma heterogênea a partir de núcleos embrionários pré-existentes. A nucleação pode ocorrer nos contornos de grão, contornos de macla incoerentes e interfaces de partículas de inclusão. O número de nucleação inicial na fases matriz influencia diretamente a fração volumétrica da fase produto obtida [44, 48].

Dois tipos de martensita podem ocorrer nos aços inoxidáveis. A formação de martensita ϵ , cuja estrutura cristalina é hexagonal compacta (HC), e de martensita α' , de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC). A martensita ϵ é encontrada, inicialmente, no ferro puro em baixas temperaturas e sob alta pressão. A austenita é uma estrutura cúbica de face centrada e é determinada por uma sequência de átomos empilhados na sequência ABCABC, porém, quando este empilhamento possui uma descontinuidade na sua ordem, como do tipo ABABC, obtêm-se, localmente, a estrutura HC, a qual é chamada de ϵ . Para altas deformações, a martensita ϵ pode sofrer novo cisalhamento, dando origem a uma estrutura CCC, a martensita α' [49, 50].

A quantidade de martensita aumenta com o aumento do grau de deformação, com a diminuição de temperatura de deformação e com o aumento da taxa de deformação. A fase ϵ também se forma em baixas temperaturas na ausência de deformação plástica, enquanto que para a formação de α' , a deformação plástica é necessária. A figura 2.7 ilustra as duas maneiras distintas da formação de

martensita pela aplicação de tensão. Nesta figura, σ_{A-M} é a tensão crítica para a nucleação da martensita (que aumenta com o aumento da temperatura), σ_e^A é o limite de escoamento da austenita (que diminui com o aumento da temperatura), M_s é a temperatura em que se inicia a transformação da austenita em martensita na ausência de tensão, M_s^σ é a temperatura abaixo da qual o escoamento, sob uma tensão aplicada, é iniciado pela formação de martensita, e acima da qual, o escoamento é iniciado pelos processos usuais de escorregamento na fase parente. M_d é a maior temperatura em que se pode transformar austenita em martensita com auxílio da aplicação de tensão [51].

Figura 2.7: Representação esquemática da martensita induzida por deformação.



Fonte:[52]

As martensitas presentes em um determinado material alteram expressivamente as propriedades e, portanto, as aplicações dos aços são fortemente dependentes da quantidade formada de martensita [42].

Nos aços inoxidáveis austeníticos diz-se que a susceptibilidade à formação de martensita induzida por deformação está associada com a diminuição da EDE. Entretanto, a austenita dos aços inoxidáveis dúplex, em geral, tem menor EDE que a dos aços austeníticos devido à composição química. Apesar disso, evidências mostram que, para um mesmo nível de deformação, o resultado é a formação de

uma menor quantidade de martensita induzida por deformação nos dúplex, devido ao fato de, em geral, a austenita do aço inoxidável dúplex é menos metaestável que a do aço austenítico. Além disso, na austenita dos aços inoxidáveis austeníticos é possível a formação de uma microestrutura martensítica ε , já no caso da austenita dos dúplex, estudos apontam que apenas ocorre a formação de martensita α' , devido uma maior restrição à acomodação da variação volumétrica imposta pelas interfaces das duas fases dos aços dúplex [53, 54, 55].

As martensitas α' (CCC) e ε (HC) são fases metaestáveis e revertem para austenita γ (CFC) quando o aço encruado é aquecido, este fenômeno é denominado reversão da martensita. A reversão da martensita ε ocorre na faixa de temperatura entre 150 e 400°C, já a reversão da martensita α' situa-se entre 400 e 850°C [56]. Quando o material é aquecido, a martensita começa a transformar-se em austenita e a temperatura na qual este fenômeno começa a acontecer é chamado de A_s (*Austenite start temperature*) e a temperatura na qual este fenômeno se completa é chamada de A_f (*Austenite finished temperature*) [56, 57].

2.3.3. Transformação austenita/martensita α' e ε

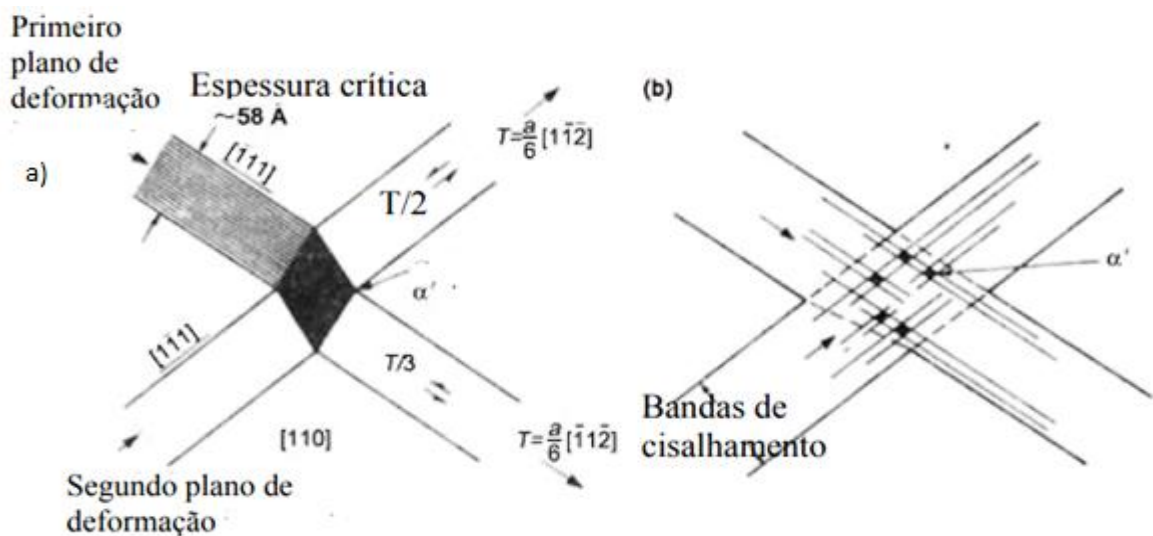
Em materiais com estrutura cristalina CFC, como é o caso da austenita, as falhas de empilhamento estão diretamente relacionadas com a capacidade de encruamento, tipo e quantidade de martensita formada influenciando a ductilidade do material, devido principalmente as imperfeições cristalinas introduzidas pela movimentação das discordâncias parciais de Shockley [58, 59]. Aqueles com baixa EDE tendem a uma distribuição mais homogênea e maior densidade de discordâncias, porém com menor mobilidade. Já aqueles com alta EDE, apresentam uma distribuição de discordâncias com ligações muito fortes entre elas, tendo maior mobilidade facilitando o aniquilamento de discordâncias, como já mencionado na seção 2.2.

A EDE é um parâmetro importante na formação e na quantidade de martensita α' e ε . Diversos estudos [58-61] têm mostrado que α' pode nuclear em materiais com EDE em torno de 20 mJ/m², e martensita ε em materiais com EDE abaixo de 20 mJ/m². As falhas de empilhamento podem ser consideradas como núcleos para formação de maclas e de martensita ε , e a martensita α' pode ocorrer,

por exemplo, nas bandas de deslizamento da austenita. Essa nucleação da martensita α' pode ser visualizada de forma esquemática na figura 2.8.

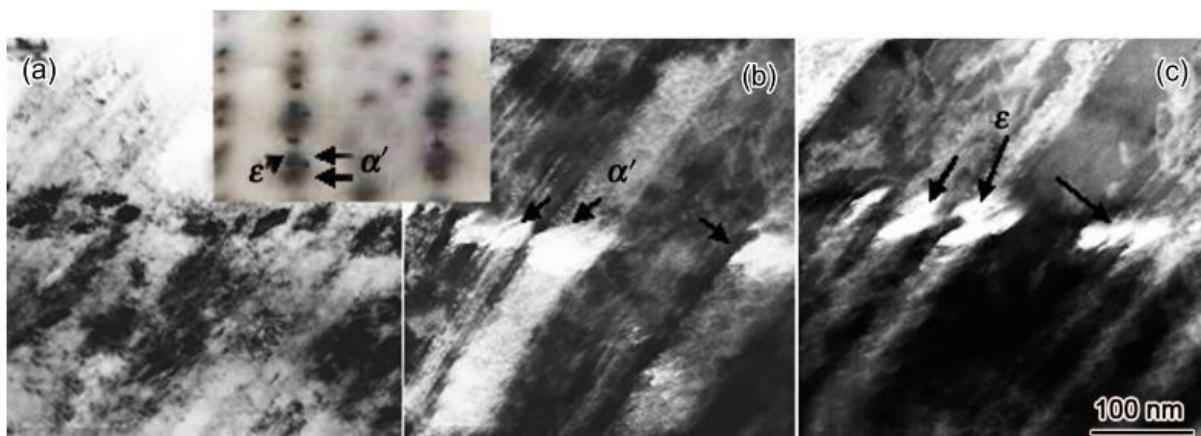
A martensita α' pode nuclear na intersecção das ripas da martensita ε em materiais com baixa EDE, e na intersecção das bandas de cisalhamento com falhas de empilhamento, contornos de grãos ou contornos de maclas de deformação em materiais com alta EDE. A sequência de transformação, quando as tensões mecânicas são aplicadas, é dada por γ (CFC) $\rightarrow \varepsilon$ (HCC) $\rightarrow \alpha'$ (CCC). Exemplo dessa sequência de transformação pode ser observado na figura 2.9, para um monocristal de liga do sistema Fe-Cr-Ni [60, 61].

Figura 2.8: Representação da nucleação da martensita α' . Em a) dois planos de deformação para nucleação de α' estável; b) nucleação de α' nas maclas e bandas de cisalhamento.



Fonte: Adaptado de [60]

Figura 2.9: Transformação de fase γ - ε - α' ocorrendo fora da banda de cisalhamento de um monocristal Fe-Cr-Ni.



Fonte: [60]

Como pode ser visto na figura 2.9, a nucleação de martensita α' ocorre preferencialmente nas intersecções de bandas de cisalhamento com falhas de empilhamento, onde existem sítios para nucleação de novas fases. A imagem 2.9.a) refere-se ao campo claro fora das bandas de cisalhamento, já as imagens 2.9.b) e 2.9.c) correspondem ao campo escuro de micrografias contendo padrões de difração em área selecionada das fases α' e ε . Essa análise com a utilização de contraste revela que martensita ε e martensita α' possuem uma certa relação de orientação cristalográfica, dada por $\{0001\}_{\varepsilon} // \{111\}_{\gamma}$, $[11-20]_{\varepsilon} // [-110]_{\gamma}$. Com isso, é possível verificar que ε se forma a partir de falhas de empilhamento localizadas nos planos da família $(111)_{\gamma}$, o plano $(0001)_{\varepsilon}$ da martensita ε é paralelo com $(111)_{\gamma}$. A intersecção de bandas e maclas são regiões preferidas para nucleação da fase α' , como é indicado na figura 2.9. Deve ser mencionado também que a transformação de austenita para martensita ε não é observada nas bandas de cisalhamento, mas sim fora delas. Uma razão possível para esse fenômeno é o aumento da temperatura nas bandas de cisalhamento, com isso têm-se um aumento da EDE na austenita [60].

A formação da martensita ε pode ser melhor entendida com auxílio da figura 2.10, onde têm-se o modelo representativo da falha de empilhamento para nucleação desta fase, quando a primeira discordância parcial de Shockley se movimenta através do material e a sequência de empilhamento da estrutura CFC muda para HC. Considerando a sequência de empilhamento ABCABCABC, de uma estrutura CFC e ABABAB de uma estrutura HC, a discordância ao passar na primeira parcial entre o plano B e o plano C, o material muda de tal forma que, na segunda parcial, o plano C é ocupado pelo plano A; os planos originais A e B são ocupados pelos planos B e C, respectivamente. Com isso, mostra-se que uma pequena área de estrutura HC é formada no interior de uma estrutura CFC, apresentando uma falha do tipo intrínseca e gerando assim, a fase paramagnética martensita ε [46, 59, 60].

Figura 2.10: Modelo representativo da falha de empilhamento para nucleação da martensita ϵ (HC).

1ª parcial	2ª parcial	3ª parcial	
A	A	A	A
B $\perp$	B	B	B
C $\rightarrow$	A	A	A
A $\rightarrow$	B $\perp$	B	B
B $\rightarrow$	C $\rightarrow$	A	A
C $\rightarrow$	A $\rightarrow$	B $\perp$	B
A $\rightarrow$	B $\rightarrow$	C $\rightarrow$	A
B $\rightarrow$	C $\rightarrow$	A $\rightarrow$	B
C $\rightarrow$	A $\rightarrow$	B $\rightarrow$	C

HC

Fonte: [59].

2.4 OUTRAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES

Os aços inoxidáveis dúplex com microestrutura ferrítica-austenítica, possuem melhor resistência à corrosão que os aços inoxidáveis austeníticos, e propriedades mecânicas superiores aos aços inoxidáveis ferríticos. A exposição a temperaturas mais elevadas provoca a formação de fases em suas microestruturas, que causam frequentemente a perda de ductilidade e tenacidade e o decréscimo na resistência à corrosão. Fases frágeis ricas em cromo (como por exemplo σ , χ e R), fase CCC rica em cromo (α'), carbeto, nitreto, precipitados de cobre e martensita têm sido observados. Com exceção da martensita, todos estes precipitados são formados preferencialmente na ferrita, principalmente nas interfaces α/γ [62, 63].

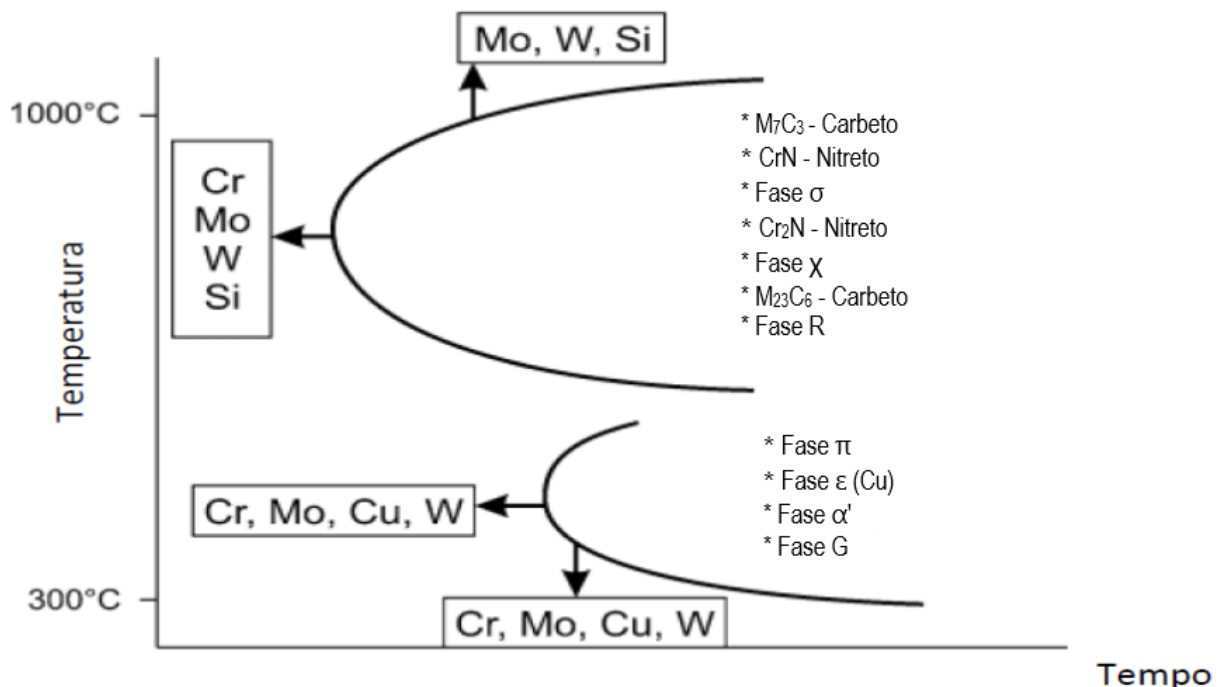
O diagrama de fases ternário do sistema Fe-Cr-Ni prevê a coexistência de outras fases além da austenita e ferrita. Assim, sob tratamento térmico, a microestrutura inicial dos aços inoxidáveis dúplex, proveniente de trabalho a quente ou de tratamento térmico de solubilização, se torna instável e se transforma em outras fases. Sob essas condições, tanto a ferrita como a austenita são suscetíveis a se decompor em fases secundárias [64].

Como já mencionado, além da ferrita e da austenita, outras fases podem precipitar nos aços inoxidáveis dúplex numa faixa de temperatura de 300 a 1000°C. A exposição do material nestas temperaturas pode acontecer como resultado de condições de serviço, de ciclos térmicos de soldagem ou de tratamentos térmicos inadequados, como pode ser visto na figura 2.11. Com algumas poucas exceções, como é o caso de alguns aços inoxidáveis dúplex endurecíveis por precipitação

atualmente em desenvolvimento, a precipitação dessas fases é indesejável. Tanto as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade, como as de resistência à corrosão podem ser prejudicadas de diversas formas, dependendo das fases precipitadas [19, 65, 66].

Os elementos químicos possuem maior velocidade de difusão na ferrita em comparação com a austenita, e o limite de solubilidade de elementos como carbono, nitrogênio, tungstênio e cobre diminuem rapidamente na ferrita com a redução de temperatura. Assim sendo, as fases secundárias intermetálicas, carbeto e nitretos preferencialmente precipitam-se a partir de sua decomposição. Além disso, a ferrita é enriquecida de elementos como cromo e molibdênio, que são formadores de fases intermetálicas como σ , χ e Laves. Por essas razões, a decomposição da ferrita pela precipitação de fases secundárias geralmente ocorre em velocidades de 30 a 40 vezes maiores que na austenita [19, 66].

Figura 2.11: Diagrama TTT esquemático de precipitação de segundas fases nos aços inoxidáveis dúplex.



Fonte: Adaptado de [8, 19]

Analisando a figura 2.11 vê-se que a primeira faixa de temperaturas situa-se entre 300°C e 600°C, onde o aparecimento da fase α' , conhecida como fragilização de 475°C, é de maior relevância. A segunda faixa situa-se entre 600°C e 1000°C, onde a fase σ é a mais deletéria, em conjunto com outras fases que também se formam, como a austenita secundária (γ_2), chi (χ), nitretos (Cr₂N), fase R e carbeto

(Cr_7C_3 e Cr_{23}C_6). Dentro destas fases destacam-se: os nitretos (devido à vasta e comum presença nas soldas dos AID), a fase σ (pelos seus efeitos deletérios na tenacidade e na resistência à corrosão dos materiais) e γ_2 (a qual precipita durante o reaquecimento de regiões termicamente afetadas pelo calor, com a formação de elevados teores de ferrita) [19, 63].

Neste capítulo realizou-se a revisão bibliográfica apresentando aspectos fundamentais para o entendimento do estudo. Revelou-se características gerais dos aços inoxidáveis, específicas dos aços inoxidáveis superdúplex com ênfase no aço em estudo, da classe ASTM 2507, o qual é objeto de estudo deste trabalho. Os principais mecanismos de deformação plástica, encruamento e transformação de fases também foram apresentados neste capítulo. Em sequência, serão mostrados os materiais e métodos experimentais, revelando como ocorreu a realização dos ensaios e uso das técnicas de caracterização, resultados e discussões a respeito das informações obtidas durante o desenvolvimento do estudo, e por último as considerações finais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 MATERIAIS

O aço inoxidável superdúplex ASTM 2507 utilizado neste trabalho foi recebido na forma de uma placa laminada a quente, com uma espessura inicial de aproximadamente 12 mm. As amostras para ensaios de compressão e demais caracterizações foram retiradas da placa laminada. A composição química especificada do aço ASTM 2507 é apresentada na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Composição química do aço inoxidável superdúplex ASTM 2507.

Composição química (% em peso)							
C (máx.)	Si (máx.)	Mn (máx.)	Cr	Ni	Mo	N	Fe
0,03	0,8	1,2	24,0-26,0	6,0-8,0	3,0-5,0	0,24-0,32	Bal.

Fonte: [67]

A composição química analisada deste material foi obtida por meio de análises pela técnica de espectrometria de dispersão de energia (EDS). Os valores apresentados na tabela 3.2 constituem a média de cinco (05) regiões distintas da microestrutura, com seus respectivos desvios-padrão.

Tabela 3.2: Resultados de análise química semiquantitativa por EDS do aço ASTM 2507.

Composição química (% em peso)					
Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
0,4 ± 0,03	0,7 ± 0,09	25,4 ± 0,37	7,5 ± 0,14	5,7 ± 0,82	Bal.

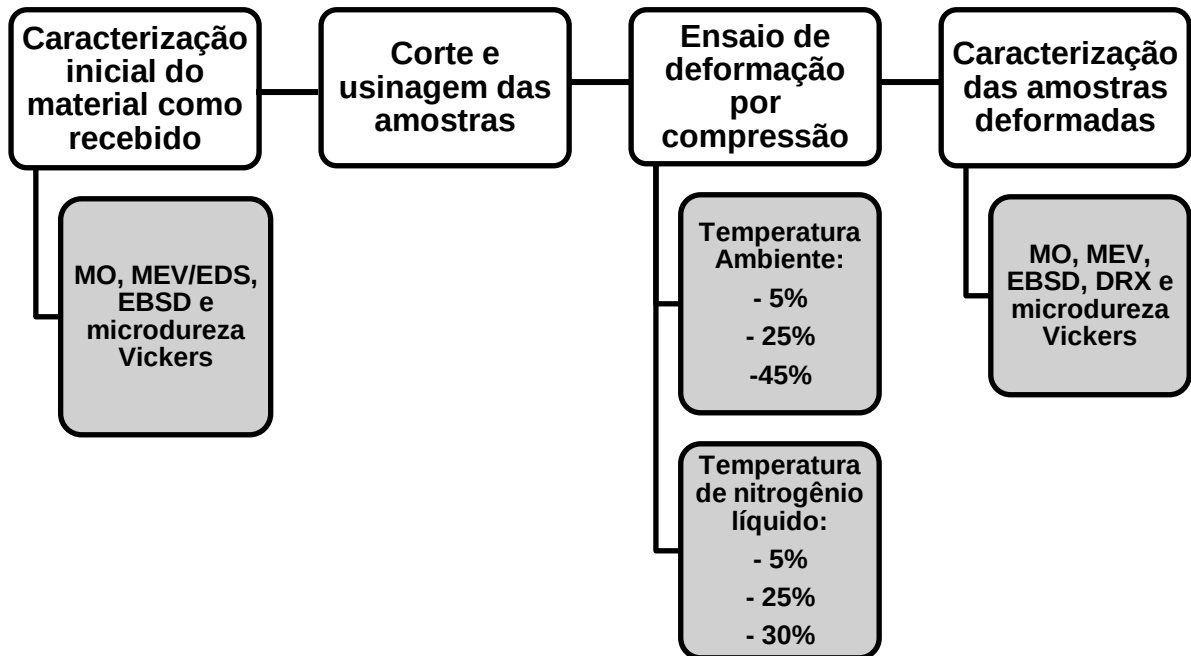
Fonte: O autor.

Os valores da tabela 3.2 mostram que, de uma maneira geral, a composição química do aço inoxidável superdúplex ASTM 2507 em estudo atende à especificação da literatura. Os menores teores de silício (0,4% em peso) e manganês (0,7% em peso), em relação à especificação da tabela 3.1, podem estar associados à precisão da técnica de EDS, que é semiquantitativa. Os demais teores dos elementos cromo, níquel e molibdênio estão dentro da faixa recomendada.

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

No fluxograma da figura 3.1 são apresentados os procedimentos experimentais realizados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Figura 3.1: Fluxograma dos procedimentos experimentais realizados.



Fonte: O autor.

3.2.1 Ensaio de Compressão

Durante um ensaio de compressão aplica-se tensão uniaxial compressiva, com o intuito de prensar o corpo de prova a partir das suas extremidades fixadas no equipamento, possibilitando a obtenção de diferentes propriedades mecânicas do material em análise durante o ensaio. Em alguns casos, o ensaio de compressão pode trazer alguns inconvenientes durante a realização do mesmo, como por exemplo a flambagem do corpo de prova ou problemas relacionados ao atrito entre o material e o equipamento, por isso é necessário uma certa atenção aos parâmetros e posicionamento do corpo de prova durante o procedimento.

Justifica-se a utilização do ensaio de compressão pelo fato de trabalhos da literatura [55, 68], não relatarem a formação de martensita tipo ϵ em aço inoxidável superdúplex deformado por compressão. Em aços com alto teor de manganês, por exemplo, é observado a formação de martensita ϵ em temperatura ambiente e temperatura criogênica [68]. Com isso, será averiguado a evolução microestrutural

em diferentes graus de redução e temperaturas em aço inoxidável superdúplex ASTM 2507, para um maior entendimento da transformação martensítica induzida por deformação.

Os corpos de prova utilizados para realização do ensaio de compressão possuíam formato cilíndrico com dimensões aproximadas de 6,0 mm de diâmetro e 10,0 mm de altura, obedecendo a norma ASTM E9-09 (*Standart Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials*) [69]. Utilizou-se duas temperaturas para o ensaio de compressão, ambiente e de nitrogênio líquido, e três níveis de deformação. A tabela 3.3 mostra as condições e nomenclaturas utilizadas para as amostras.

Tabela 3.3: Identificação das amostras para ensaio de compressão e demais análises.

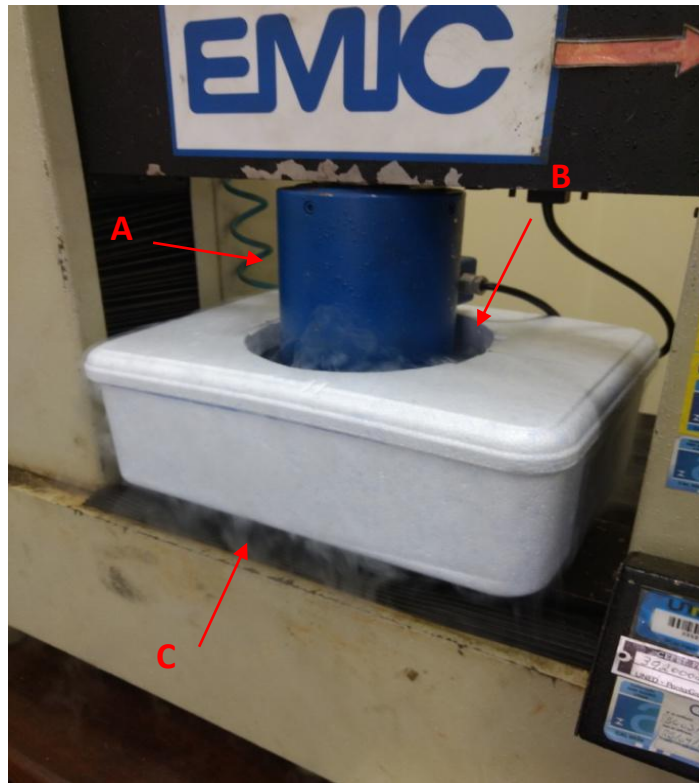
Siglas	Condição
TA	Temperatura Ambiente
TN	Temperatura Nitrogênio Líquido
DN	Direção Normal
1	Baixa deformação (~5%)
2	Média deformação (~25%)
3	Alta deformação (~45%)

Fonte: O autor.

Os valores obtidos na deformação são referentes a diminuição da altura do cilindro, em comparação com a altura inicial. A amostra comprimida em nitrogênio líquido, caracterizada como alta deformação, apresenta nível de deformação próximo a 30%, devido a carga limite do equipamento utilizado.

Para o ensaio utilizando nitrogênio líquido, inicialmente fez-se um pré-resfriamento durante aproximadamente 5 minutos em cada amostra para homogeneização da temperatura, e após isso realizou-se o ensaio com a amostra submersa em nitrogênio líquido, conforme mostra a figura 3.2.

Figura 3.2: Equipamento utilizado para ensaio de compressão com a utilização de nitrogênio líquido. (Em A - célula de carga; Em B - amostra submersa em nitrogênio líquido; e Em C - recipiente térmico)



Fonte: O autor.

O equipamento utilizado foi uma máquina de ensaios mecânicos universal EMIC, modelo DL 10000, instalada no laboratório de ensaios Destrutivos e Não-Destrutivos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), campus Ponta Grossa.

3.2.2 Preparação metalográfica

O material na condição inicial foi cortado no disco de corte diamantado nas dimensões desejadas. Para caracterização inicial cortou as amostras em pequenos cubos de dimensões 12x12x12 mm aproximadamente, e para o ensaio de compressão, retirou amostras de 12x12x80 mm para posterior usinagem dos cilindros. Primeiramente, retirou-se amostra para caracterização inicial e, posterior aos ensaios de compressão, retiraram-se amostras com o corte a meia altura do cilindro encruado.

A preparação metalográfica de amostras para a realização da caracterização inicial consistiu em lixamento até a gramatura #1200, seguido de polimentos mecânico e/ou eletrolítico. Para as amostras polidas mecanicamente utilizou-se

pasta diamantada de 3 μ m e 1 μ m; e para as amostras polidas em meio eletrolítico foi utilizada a solução de ácido perclórico como eletrólito, com uma corrente de aproximadamente 0,8 A por aproximadamente 20 s, podendo variar de amostra para amostra.

Para a observação em microscopia óptica as amostras foram atacadas com o reagente metalográfico Beraha (80 ml H₂O destilada, 40 ml HCl, 4,8 g Bifluoreto de amônia e 1 g Metabissulfito de potássio), onde as mesmas foram submersas em solução durante aproximadamente 20 segundos.

3.2.3 Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica é uma das técnicas mais comumente utilizadas para se estudar as microestruturas dos materiais, com a utilização de um microscópio óptico de luz refletida. A preparação das amostras para essa análise consiste no lixamento, polimento e em seguida um ataque químico que evidencia regiões específicas do material em questão [70].

As lentes chamadas de oculares e objetivas se combinam de forma a ampliar a imagem dando ao observador a impressão de um aumento na área visualizada devido à luz que é refletida na superfície metálica polida e atacada. A resolução nesse tipo de microscópio pode ser considerada baixa, por consequência do comprimento de onda da luz visível, que está entre 400 e 800 nm [71].

Neste trabalho, utilizou-se um microscópio óptico da marca Olympus, modelo BX51, com câmera digital acoplada Q-color3 de 3 mega pixels de resolução e sinal de saída ligado a um computador controlado pelo software Image-Plus 5.1, o qual se encontra no Laboratório de Microscopia Óptica do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Essa técnica foi utilizada principalmente para definir as orientações do material inicial, determinar as características microestruturais do material como recebido, visualizar a evolução microestrutural das amostras de acordo com os níveis de deformação em diferentes temperaturas e por fim, auxiliar nas medidas de dureza por microimpressão Vickers.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para se obter uma melhor resolução de um microscópio é necessário utilizar-se de uma radiação com comprimento de onda menor do que a luz visível, ou seja, um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Este utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons e permite a produção de um poder de resolução maior quando submetido a uma diferença de potencial suficientemente alta. Para análise da microestrutura podem ser usados os elétrons secundários (contraste de relevo) ou retroespalhados (contraste de massa ou número atômico). Já a análise por espectrometria de dispersão de energia (EDS) é um acessório frequentemente encontrado nos microscópios eletrônicos de varredura em que os raios X característicos emitidos da microrregião analisada da amostra, têm suas energias determinadas por detectores do estado sólido do tipo silício com lítio [71].

Analisando-se o espectro de energias emitidas, pode-se determinar os raios X característicos e, conseqüentemente, associar estas energias aos átomos que os emitiram. A intensidade da energia é proporcional à concentração daquele tipo de átomo presente. A partir da composição química da austenita, por exemplo, é possível calcular, com auxílio de equações da literatura, a sua EDE. Deste modo, em uma microestrutura bifásica, como é o caso dos aços inoxidáveis superdúplex, a técnica de EDS pode ser útil no estudo do coeficiente de partição dos elementos químicos entre as fases ferrita e austenita.

Neste trabalho, utilizou-se um microscópio da marca Tescan, modelo Mira 3 (MEV/FEG), com sistema de EDS da marca Oxford, instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU), do Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação (CIPP) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

3.2.5 Difração de raios X

Ao incidir um feixe de raios X, com comprimento de onda λ , em ângulo Θ de um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d entre esses planos, ocorrerá o fenômeno de difração se a distância extra percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ que é chamado de n . Essas informações podem ser descritas pela equação 3.1 [72].

$$n \cdot \gamma = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Equação 3.1

A intensidade dos picos gerados é dependente de alguns fatores, como por exemplo, intensidade do feixe incidente, área da secção do feixe incidente, comprimento de onda, carga do elétron, fator de estrutura, fator de multiplicidade, ângulo de difração, fator de temperatura, coeficiente de absorção linear, entre outros [73, 74].

A caracterização das amostras por difração de raios X (DRX) foi conduzida em um difratômetro da Marca Panalytical, modelo X'Pert MRD, instalado no Laboratório de Caracterização e Processamento de Metais – CPM, do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas/SP. A radiação utilizada foi do CoK α (1,7909 Å).

As medidas foram realizadas nas amostras de temperatura ambiente e de nitrogênio líquido nos três níveis de deformação. Além disto, medidas de DRX do padrão de Alumina (NIST 1976 b-2) foi conduzida para determinação de parâmetros instrumentais.

Os parâmetros de rede e análise quantitativa foram determinados por meio dos perfis de difração. Os parâmetros de rede estão relacionados às posições 2θ de difração e as células unitárias (hkl possíveis para cada geometria). A análise quantitativa é processada utilizando-se proporções entre as áreas abaixo dos picos (integração dos picos de intensidade – I_n), conforme equação 3.2 e a relação geométrica entre as fases (parâmetro R_n), conforme a equação 3.3 [75].

$$I_1/I_2 = R_1C_1/R_2C_2$$

Equação 3.2

$$R_{1,2} = 1/v^2 [|F|^2 m (1 + \cos^2 \theta / \sin^2 \theta \cos \theta)] (e^{-2M} / 2\mu)$$

Equação 3.3

onde v é o volume da célula unitárias, F o fator de estrutura, m o fator de multiplicidade para cada hkl, os fatores relacionados ao ângulo θ estão relacionados ao fator de Lorentz-Polarização, M é o fator de temperatura e μ é o coeficiente de absorção de massa.

A análise quantitativa leva em consideração a relação entre as proporções de cada fase e que a soma delas é igual a 1 (100%), conforme a equação 3.4 e esta consideração também pode ser feita para um número maior de fases, conforme equação 3.5.

$$C_1 + C_2 = 1 \quad \text{Equação 3.4}$$

$$C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_n = 1 \quad \text{Equação 3.5}$$

O método de Rietveld é baseado no ajuste de múltiplas variáveis, com um modelamento matemático teórico dos mínimos quadrados, onde a intenção é obter o menor resíduo possível. O resíduo leva em consideração as diferenças quadráticas entre as intensidades observadas e calculadas. A técnica utiliza-se na comparação entre as medidas experimentais e um modelo de ajuste para medidas de intensidade do pico difratado e largura à meia altura (*Full Width at Half Maximum* – FWHM). Para correções do alargamento instrumental do feixe, processa-se o experimento de difração em um padrão certificado. Os parâmetros instrumentais foram obtidos automaticamente após o ajuste do perfil de difração dos picos do padrão pelo software GSAS 2 [75, 76].

A fração volumétrica e demais parâmetros de fases foram determinadas pelo método de Rietveld usando o software GSAS 2, inserindo as fichas cristalográficas apropriadas (*.cif – crystallographic information file), parâmetro instrumental e dos perfis experimentais de difração. A qualidade do refinamento foi acompanhada graficamente pelas diferenças entre curva observada e calculada, e também pelo parâmetro estatístico de qualidade de refinamento χ^2 , para obter-se o melhor ajuste GoF (*goodness of fit*). Ambos os métodos são reconhecidos e recomendados pela literatura. O parâmetro χ^2 pode ser calculado pela equação 3.6 [75, 76].

$$\chi^2 = [R_{wp}/R_{exp}]^2 \quad \text{Equação 3.6}$$

onde R_{wp} e R_{exp} são relacionado ao fator R da fase observada e calculada, respectivamente. O refinamento será melhor, quando o resultado for mais próximo possível de 1. Todavia, o gráfico das diferenças entre feixe difratado e calculado pode indicar um bom refinamento, mesmo χ^2 um pouco mais afastado de 1, dependendo das intensidades consideradas [77].

O uso da técnica de difração de raios X tem como objetivo auxiliar na avaliação da formação da martensita ϵ e também da quantificação das fases presentes nos materiais em estudo, fazendo com que se obtenha também, porcentagem de ferrita e austenita no aço inoxidável superdúplex ASTM 2507.

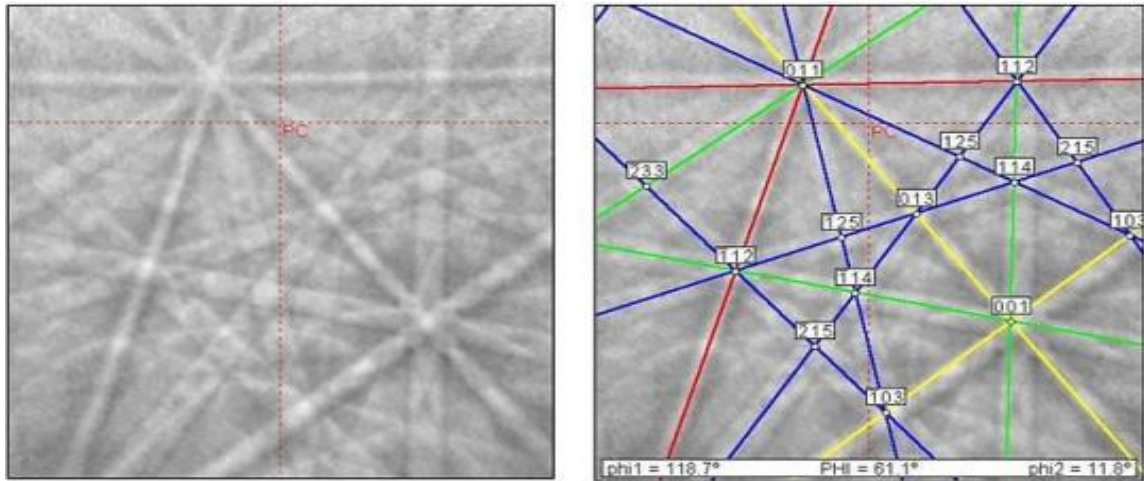
3.2.6 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

Apesar da difração de raios X ser uma técnica muito conhecida e útil em estudos cristalográficos, ela costuma ser incapaz de determinar a orientação de um grão em particular, exceto se esse fizer parte de uma granulometria extremamente grosseira. Isso nos leva à técnica de EBSD (Electron Backscatter Diffraction), ou difração de elétrons retroespalhados, que possibilita uma descrição completa da microestrutura e a obtenção de dados com representatividade estatística de forma que se possa conhecer a rede cristalina e determinar a textura do material a níveis microscópicos por meio de medidas pontuais das orientações cristalográficas [78].

Com a utilização da técnica de EBSD pode-se realizar medidas de microtextura (orientação de grãos individuais) e mesotextura (diferenças de orientação entre cada grão e seus vizinhos). As orientações podem ser medidas com uma precisão absoluta de cerca de 2° e com uma precisão relativa de cerca de $0,5^\circ$. Além disso, a técnica apresenta a possibilidade de observação direta e de realização quase que simultânea de outros tipos de análise no MEV, tais como EDS simultâneo [79].

Os padrões de difração adquiridos serão transformados após algumas operações em linhas de Kikuchi, que mostram-se bem definidas, se assim se apresentarem os cristais no material e se o preparo dessa superfície for eficiente. A figura 3.3 apresenta exemplos de linhas de Kikuchi, antes e após a indexação. Essa indexação é realizada por meio de relações geométricas entre ângulos, largura das bandas das linhas e parâmetros instrumentais. O software adquire as imagens, processa, extrai ruídos e realiza a interpretação. Se for selecionada uma área específica, é possível analisar a orientação de grãos individuais de tamanhos da ordem do diâmetro do feixe de elétrons incidente [80].

Figura 3.3: Exemplos de padrões de difração gerados durante uma análise pela técnica de EBSD (Linhas de Kikuchi).



Fonte: [74].

Com o auxílio da técnica de EBSD e com a interpretação dos mapeamentos realizados, é possível realizar a identificação das fases presentes na microestrutura do material, investigar a evolução microestrutural durante processamento, determinar os tamanhos de grãos das fases presentes, investigar a evolução da textura cristalográfica, entre outras análises.

Neste trabalho a técnica de EBSD foi utilizada para avaliar a evolução microestrutural de amostras do aço inoxidável superdúplex ASTM 2507, antes e após os ensaios de compressão. Destaca-se o uso da técnica de EBSD para a tentativa de identificação da martensita ϵ . Com esse objetivo, uma nova fase foi criada no sistema de aquisição de dados acoplado ao MEV utilizado nas análises. Maiores detalhes serão apresentados no capítulo de resultados e discussão.

Para as análises de EBSD utilizou-se o sistema AZTEC da *Oxford Instruments*, acoplado a um microscópio da marca Tescan, modelo Mira 3 (MEV/FEG), instalado no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-LABMU), do Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação (CIPP) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

3.2.7 Ensaios de dureza

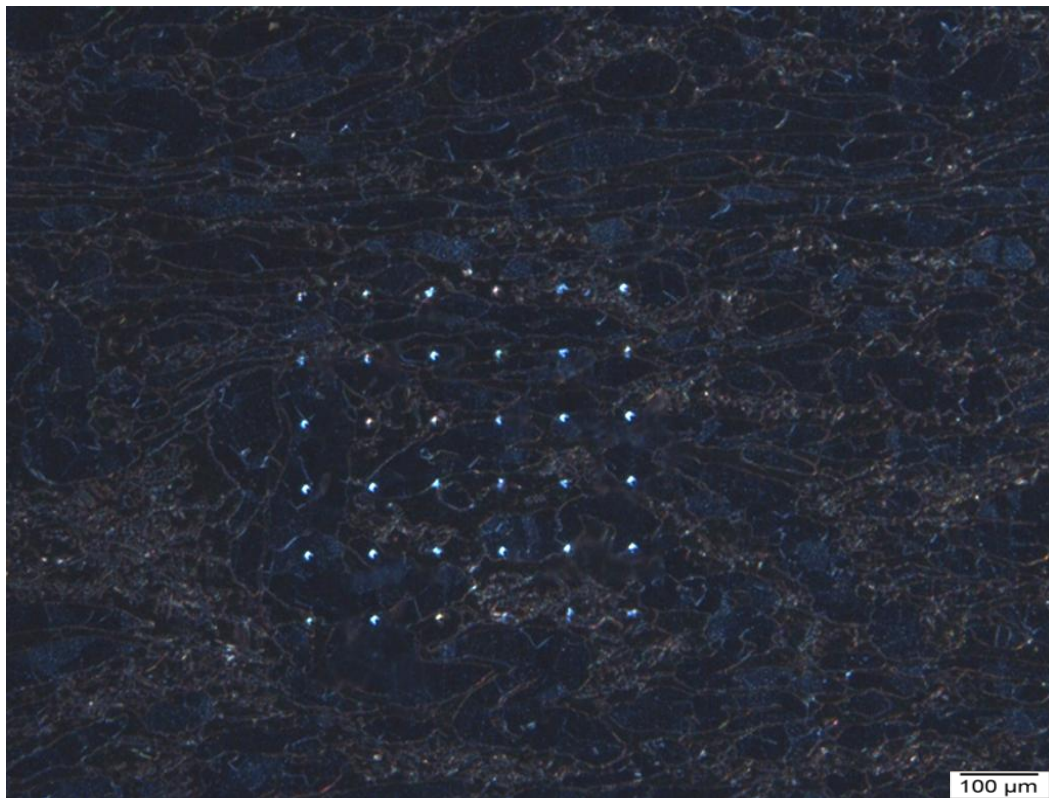
Os medidas de dureza foram realizados em amostras na condição inicial e após ensaios de compressão. As amostras foram submetidas ao corte da secção a ser analisada, embutidas e preparadas metalograficamente até pasta diamantada de

1 μm , conforme recomendação da norma ASTM E 384-17 (*Standart Test Method for Microindentation Hardness of Materials*) [81].

As medidas de dureza Vickers foram realizadas em um durômetro da marca Leica, modelo VMHT MOT instalado no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG, com carga de 10gf por 15 segundos. A carga de análise foi escolhida de modo a permitir a amostragem das fases ferrita e austenita, individualmente.

Para os ensaios de dureza utilizou-se uma malha 6x6 de medidas de dureza, totalizando 36 medidas em cada amostra. Em função do pequeno tamanho das marcas do penetrador Vickers e dificuldade de leitura precisa diretamente no equipamento, as amostras foram levadas ao microscópio óptico, com o objetivo de determinar quais medidas atingiram a austenita e quais recaíram na ferrita, evitando erros de leitura e regiões de interfaces. Um exemplo de malha com medidas de dureza pode ser visto na figura 3.4.

Figura 3.4: Imagem de microscópio óptico, em campo escuro, destacando exemplo da malha 6x6 utilizada para os ensaios de dureza.



Fonte: O autor.

Com o auxílio do programa ImageJ e utilizando a equação 3.7, de acordo com a norma ASTM E 384-17, fez-se as medidas e cálculos para determinação da dureza de cada amostra analisada.

$$HV = 1854,4 \times \frac{P}{d^2} \quad \text{Equação 3.7}$$

Onde:

P = carga utilizada na realização do ensaio (gf);

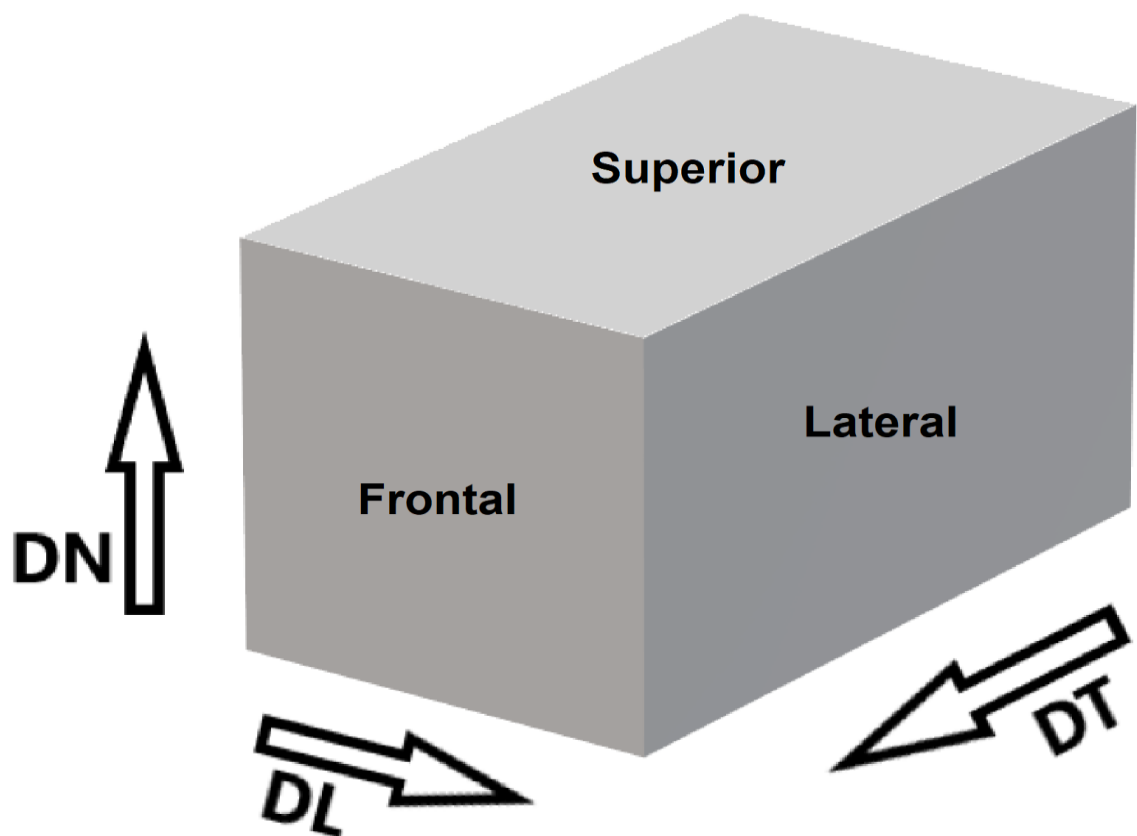
d = medida média das diagonais da marca do penetrador na amostra (μm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO MATERIAL COMO RECEBIDO

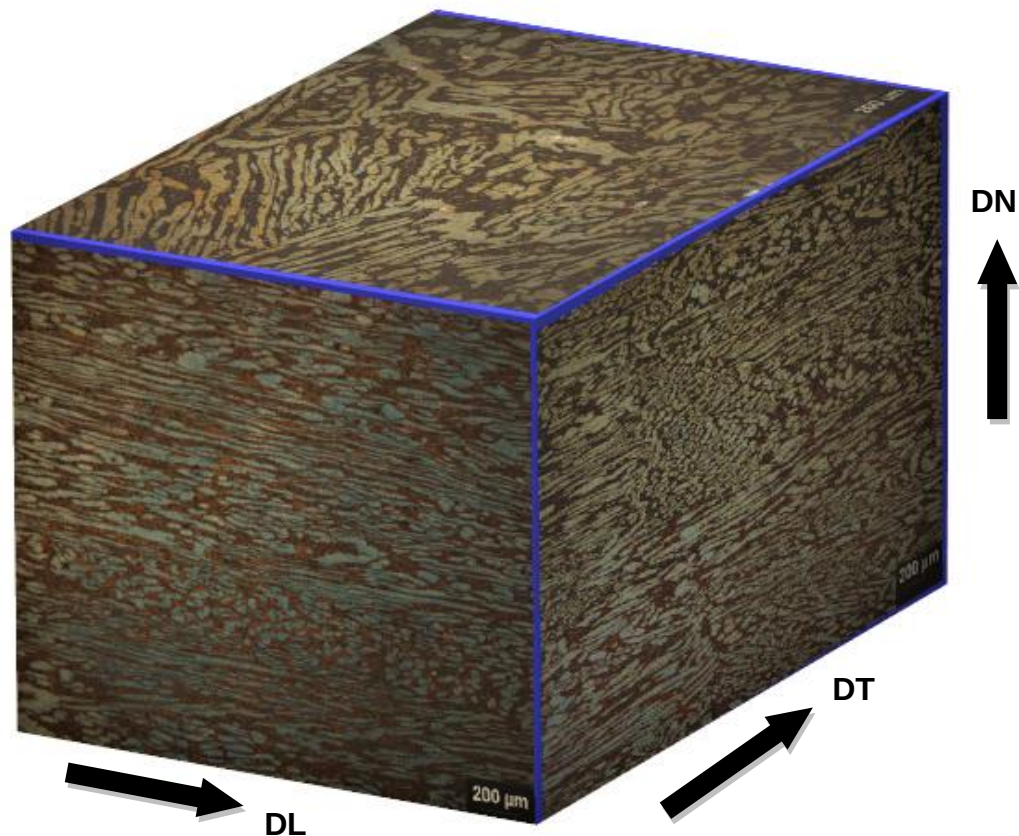
A caracterização inicial da microestrutura do aço inoxidável superdúplex ASTM 2507, foi realizada pela técnica de microscopia óptica, em amostra do material em seu estado como recebido, nas faces superior, frontal e lateral. As imagens 4.1 e 4.2 revelam o esquema utilizado para identificação do material e a característica da microestrutura respectivamente, podendo-se observar o comportamento nas direções de laminação, normal e transversal, e assim determinar a direção a ser utilizada no restante do trabalho.

Figura 4.1: Representação esquemática da análise de microscopia óptica na amostra em seu estado inicial.



Fonte: O autor

Figura 4.2: Representação em 3D da micrografia inicial do ASTM 2507 com ataque químico utilizando Beraha, obedecendo as direções conforme a figura 25.



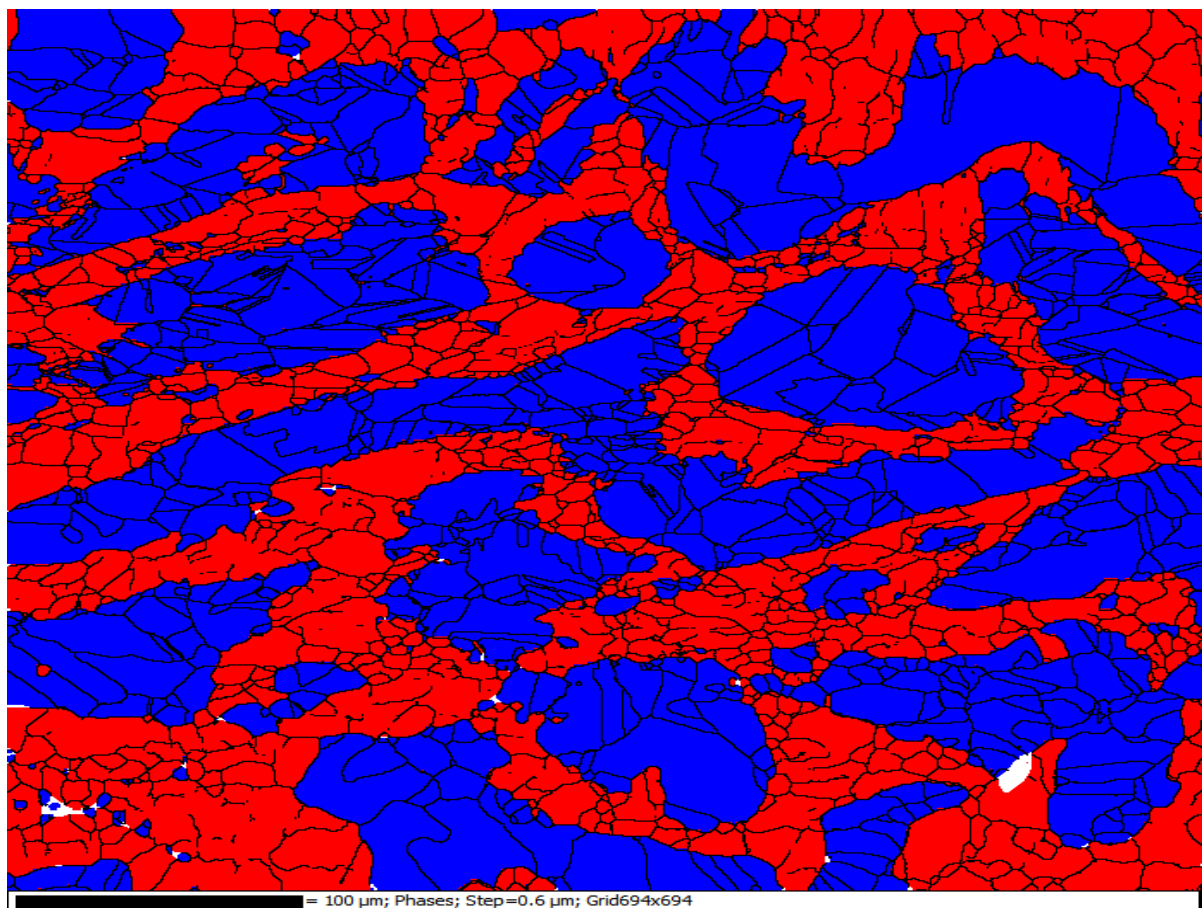
Fonte: O autor.

É possível verificar nas micrografias iniciais que o material apresenta uma morfologia típica de materiais metálicos laminados, com os grãos alongados na direção longitudinal obedecendo a direção de laminação, conforme indicada na figura 4.2. Também é característico uma microestrutura que alterna lamelas de ferrita e austenita, onde a fase ferrítica é representada pelas tonalidades mais escuras (marrom) e a fase austenítica é representada pelas tonalidades mais claras (branco/amarelo). Essa microestrutura ocorre devido a interface austenita/ferrita possuir uma energia de interface menor do que os contornos de grãos ferrita/ferrita e austenita/austenita [63, 82]. Após caracterização inicial e conhecimento da direção de laminação da amostra, determinou-se o uso da direção normal do material devido essa estar relacionada com a superfície de laminação e também pela microestrutura apresentar um grau de desordem maior que as demais faces, podendo ser favorável para as seguintes análises.

Utilizou-se também as técnicas de EDS e EBSD para obter maiores informações a respeito da microestrutura do material, proporção de fases, tamanho

de grão médio de cada fase, composição química do material na fase ferrítica e austenítica, relação de orientação cristalográfica e também a presença de contornos de subgrão nas fases do aço inoxidável superdúplex. A figura 4.3 mostra um mapeamento EBSD do aço em estudo revelando microestrutura dúplex do mesmo, onde a região em azul representa a fase austenita e a região em vermelho representa a fase ferrita. Obteve-se também a informação a respeito do tamanho de grão médio de cada fase, sendo 14,8 μm para a ferrita e 9,2 μm para a austenita. A proporção entre as fases ficou em 54,7% de austenita e 45,2% de ferrita, além de 0,1% não apresentar indexação de fases.

Figura 4.3: Mapeamento EBSD do aço inoxidável superdúplex 2507 revelando as diferentes fases presentes (Azul - austenita, Vermelho - ferrita, Branco - regiões não indexadas).

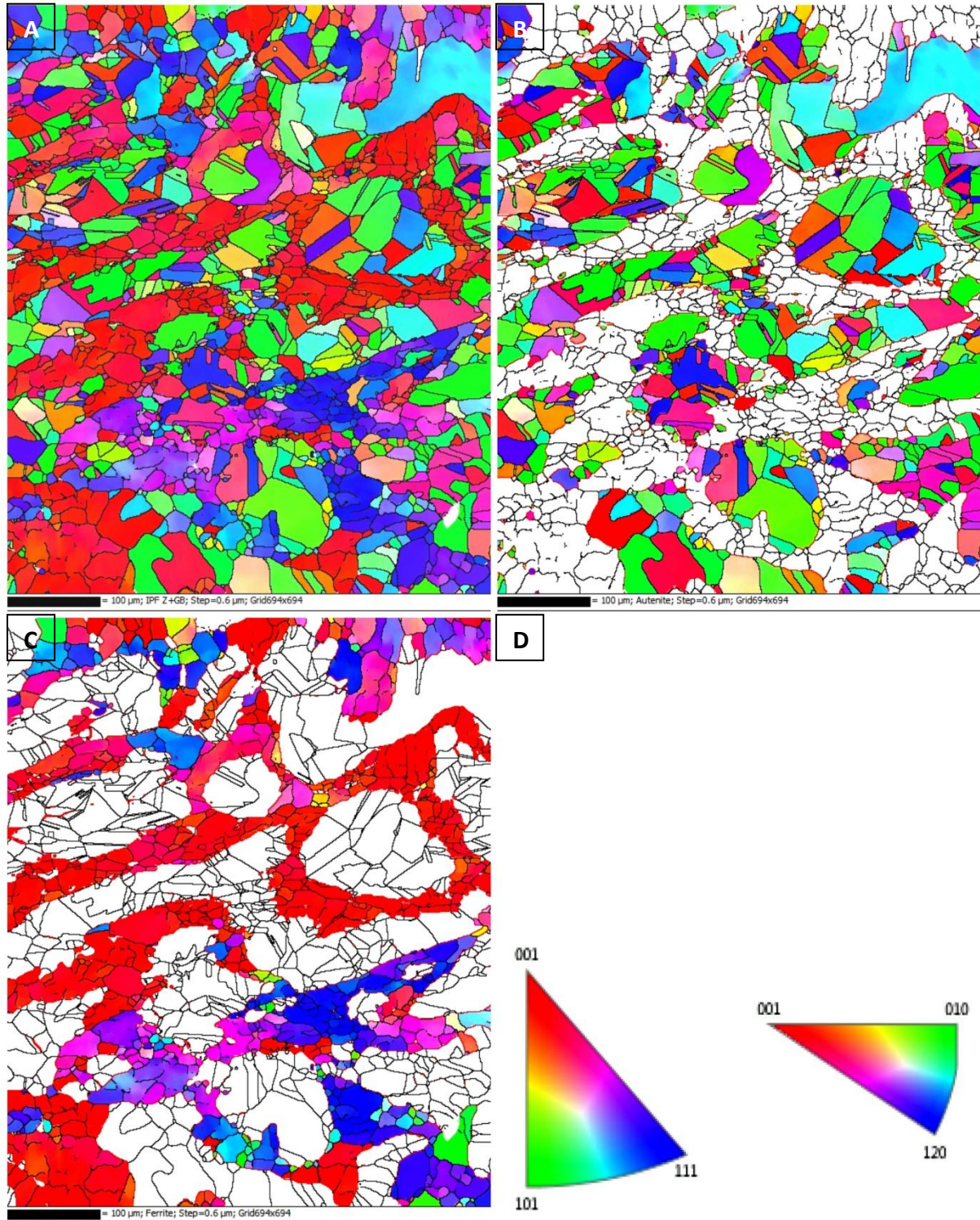


Fonte: O autor.

Também utilizando a técnica de EBSD foi possível observar a questão de orientação cristalográfica, como mostra o mapeamento da figura 4.4. Um mapa de orientações fornece resultados sobre como os grãos do material estão orientados uns em relação aos outros de forma que cada cor representa uma orientação. Além disso, é possível verificar com clareza a mudança de orientação que pode acontecer

dentro de um mesmo grão devido à rotação do reticulado mostrada pelos gradientes de cores.

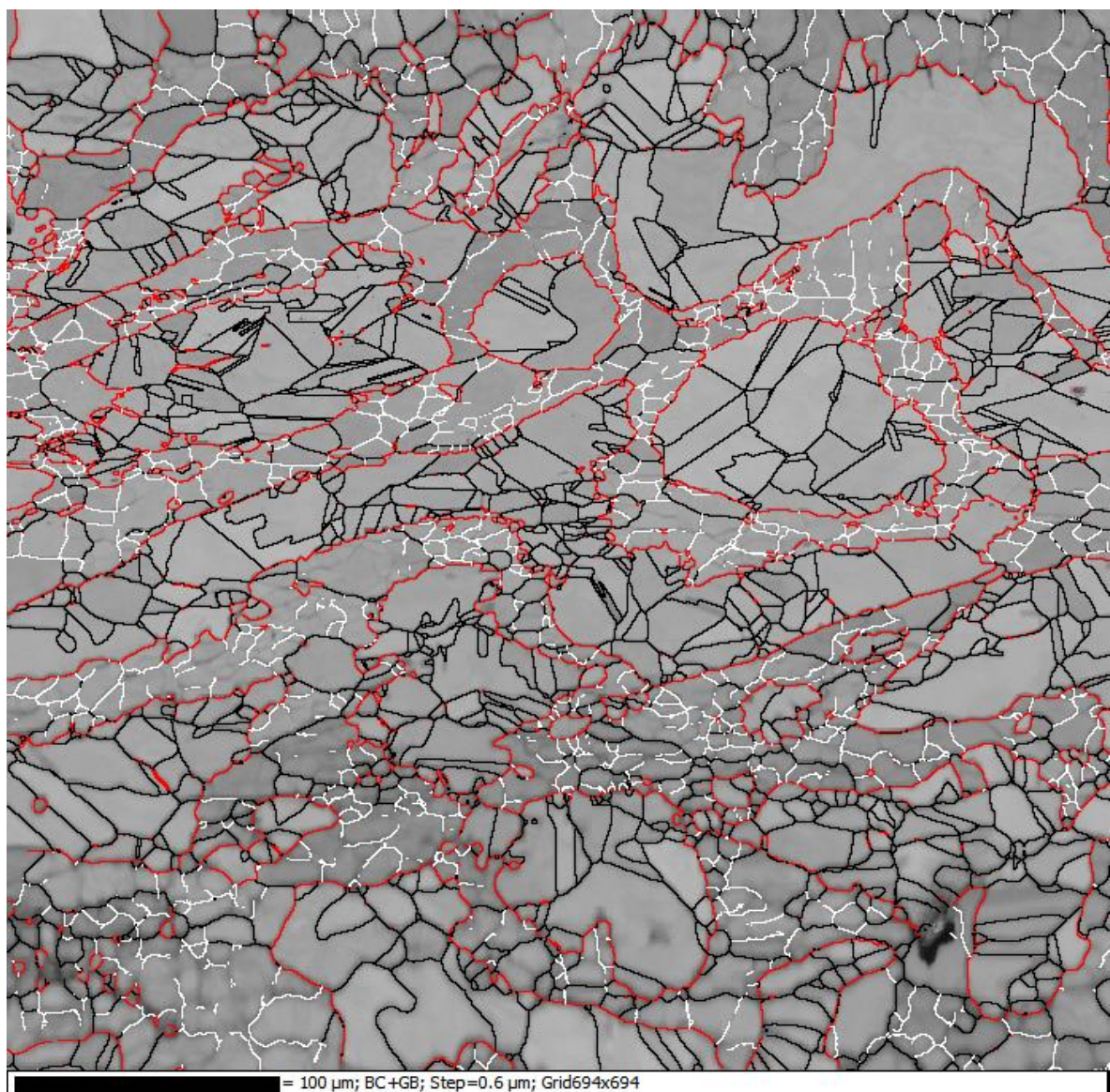
Figura 4.4: Mapeamento EBSD do aço inoxidável superdúplex 2507 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - triângulo unitário de referência de cores).



Fonte: O autor.

A figura 4.5 é um mapa de índice de qualidade resultante da técnica juntamente com contornos de grão (preto), interface austenita/ferrita (vermelho) e contornos de baixo ângulo (branco), nota-se que esses contornos de baixo ângulo, os quais ocorrem quando a desorientação dos cristais é pequena, estão predominantemente presentes na fase ferrítica. As regiões com tonalidade mais escura apresentam maior quantidade de defeitos cristalinos, enquanto as mais claras apresentam áreas com menor número de defeitos. Nas regiões onde pode-se notar uma perda de foco, são áreas que apresentam uma maior dificuldade para indexação das fases, devido ao número de defeitos cristalinos ou até mesmo o grau de deformação do material.

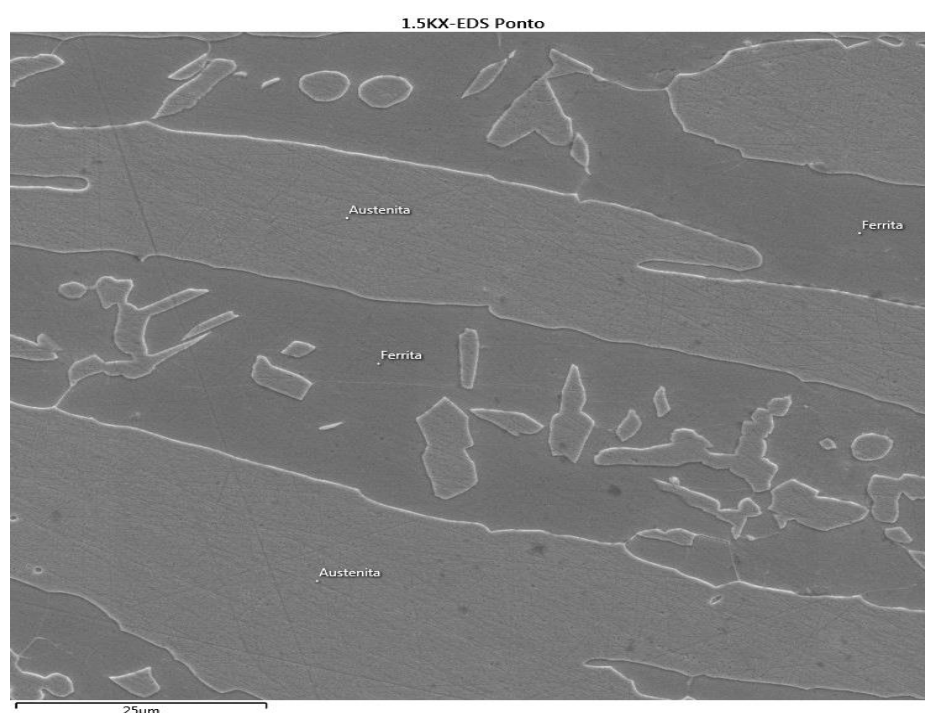
Figura 4.5: Mapeamento EBSD de um aço inoxidável superdúplex 2507 revelando a presença de subcontornos na ferrita.



Fonte: O autor.

Com o auxílio da técnica de espectrometria de dispersão de energia (EDS), fez-se análises em certos pontos, como mostra a figura 4.6, para determinar a composição química média nas fases ferrita e austenita. Os valores obtidos nesta análise estão representados na tabela 4.1. Também a respeito dos elementos de liga presentes na composição química das fases, é possível visualizar na figura 4.7 como ocorre a distribuição dos principais elementos químicos (Cr, Ni e Mo) ao longo da microestrutura do aço inoxidável superdúplex 2507 em estudo.

Figura 4.6: Análise de EDS pontual em região da microestrutura do aço inoxidável superdúplex 2507.



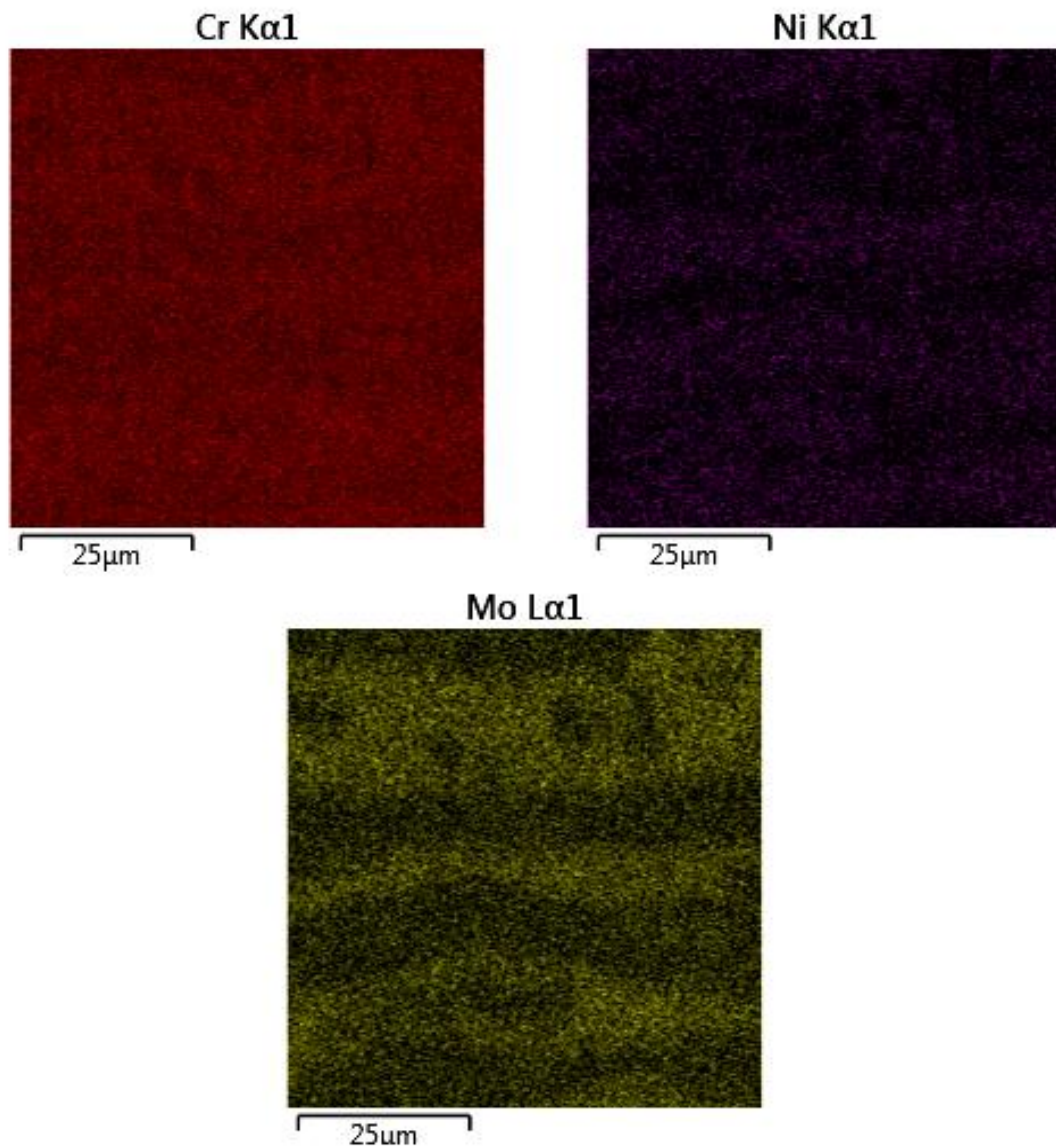
Fonte: O autor.

Tabela 4.1: Tabela de composição química em peso das fases ferrita e austenita.

Elemento	Ferrita	Austenita	Geral
	% peso	% peso	% peso
Fe	59,1	61,8	60,3
Cr	26,7	24,6	25,4
Mo	8,1	4,4	5,7
Ni	5,4	8,1	7,5
Si	0,4	0,3	0,4
Mn	0,3	0,8	0,7

Fonte: O autor.

Figura 4.7: Distribuição de elementos de liga ao longo das fases ferrita e austenita.



Fonte: O autor.

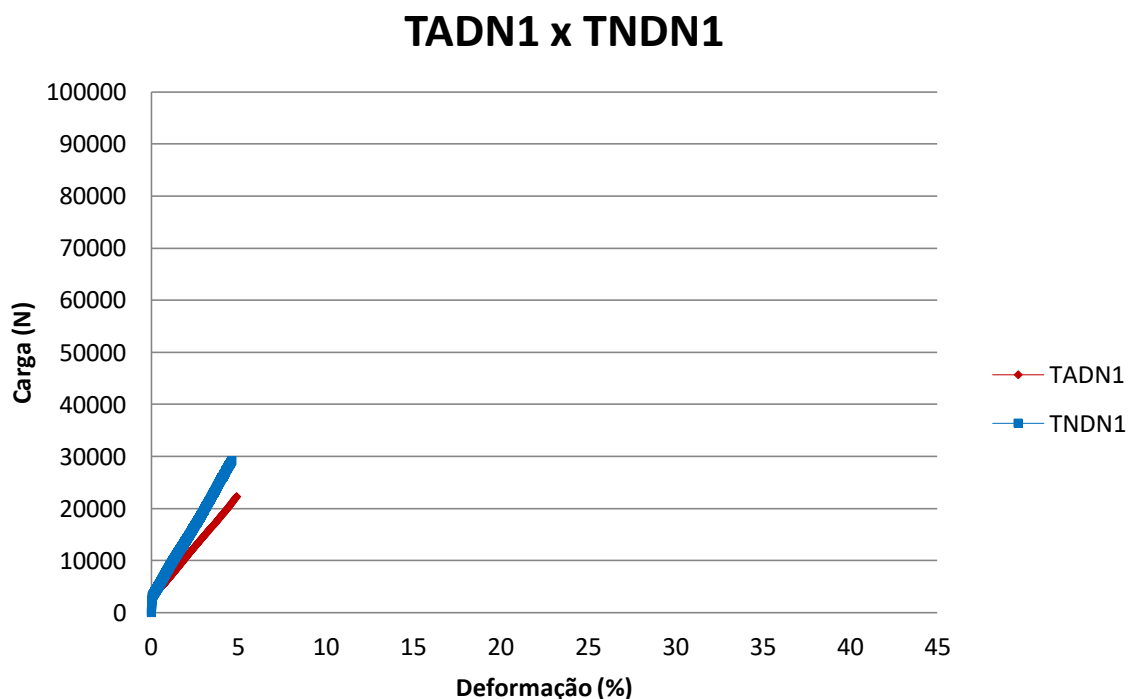
Os resultados apresentados na tabela 4.1 e nos mapas da figura 4.7 mostram que molibdênio e níquel segregam mais intensamente para as fases ferrita e austenita, respectivamente. Já o cromo, apesar de sua tendência de segregação para a ferrita, apresentou menores diferenças de concentração entre ferrita e austenita.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL EM SEU ESTADO ENCRUADO

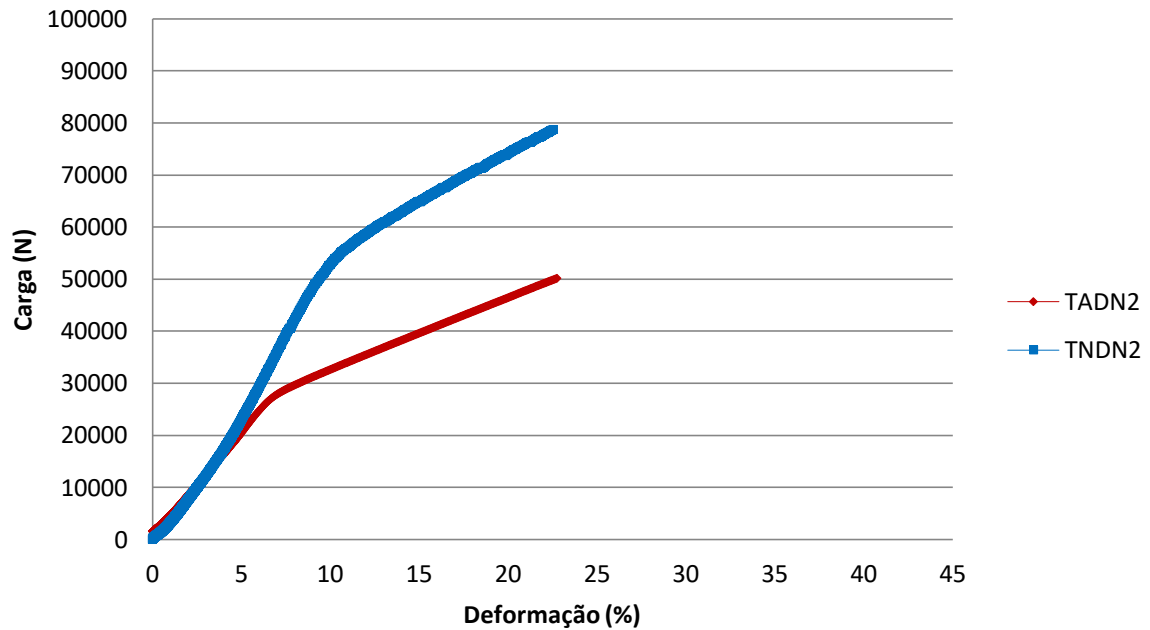
4.2.1 Ensaio de compressão

Após a realização da caracterização inicial do material, fez-se a usinagem dos corpos de prova na forma de cilindros, para a execução do ensaio de compressão em três níveis e em duas temperaturas distintas. A tabela 3.3, revela como as amostras foram identificadas, onde as quais serão mencionadas a partir deste momento de acordo com as suas siglas. Lembrando que a amostra comprimida em nitrogênio líquido, caracterizada como alta deformação, apresentou nível de deformação próximo a 30%, devido a carga limite do equipamento utilizado. Na figura 4.8, são apresentadas as curvas de carga compressiva por deformação dos ensaios de compressão realizados em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido.

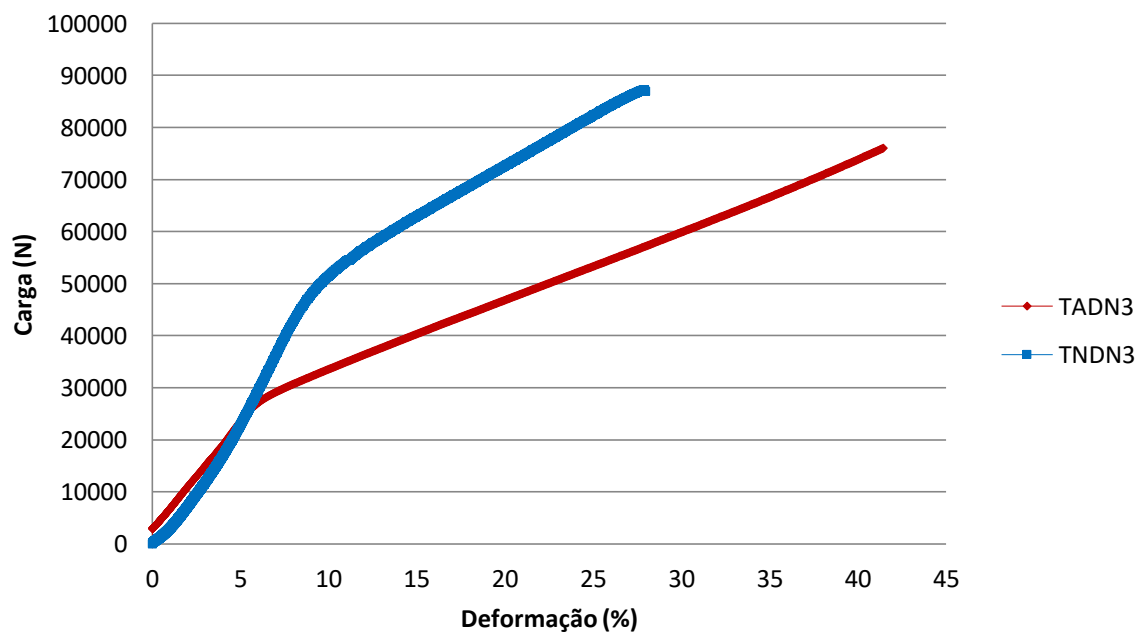
Figura 4.8: Curvas carga x deformação das amostras submetidas a ensaios de compressão em temperatura ambiente e de nitrogênio líquido, em três níveis de deformação.



TADN2 x TNDN2



TADN3 x TNDN3



Fonte: O autor.

As curvas estão dispostas de acordo com os níveis de deformação, podendo comparar as diferentes temperaturas utilizadas em cada procedimento. Na cor vermelha tem-se as curvas das amostras da direção normal em temperatura ambiente. Já em azul, observam-se as curvas correspondentes à direção normal em

temperatura de nitrogênio líquido. É possível analisar nas curvas, que as amostras TNDN1, TNDN2 e TNDN3 apresentam um maior nível de tensão para atingir a deformação desejada, possivelmente devido a sua microestrutura apresentar uma certa desordem, contendo grãos alongados e equiaxiais que, ao utilizar nitrogênio líquido na realização do ensaio, os mecanismos de deformação são ainda mais restringidos, necessitando uma energia maior que à temperatura ambiente para atingir o mesmo grau de deformação. Para as curvas TNDN2 e TNDN3 vê-se que estas se destacaram em relação as demais. Em comparação com TADN2 e TADN3, nota-se que apresentam níveis superiores de tensão para o mesmo nível de deformação; novamente devido à restrição dos mecanismos de deformação impostos pela baixa temperatura. A tabela 4.2 apresenta os graus de redução exatos de cada amostra após ensaio de compressão.

Tabela 4.2: Graus de redução exatos do ensaio de compressão.

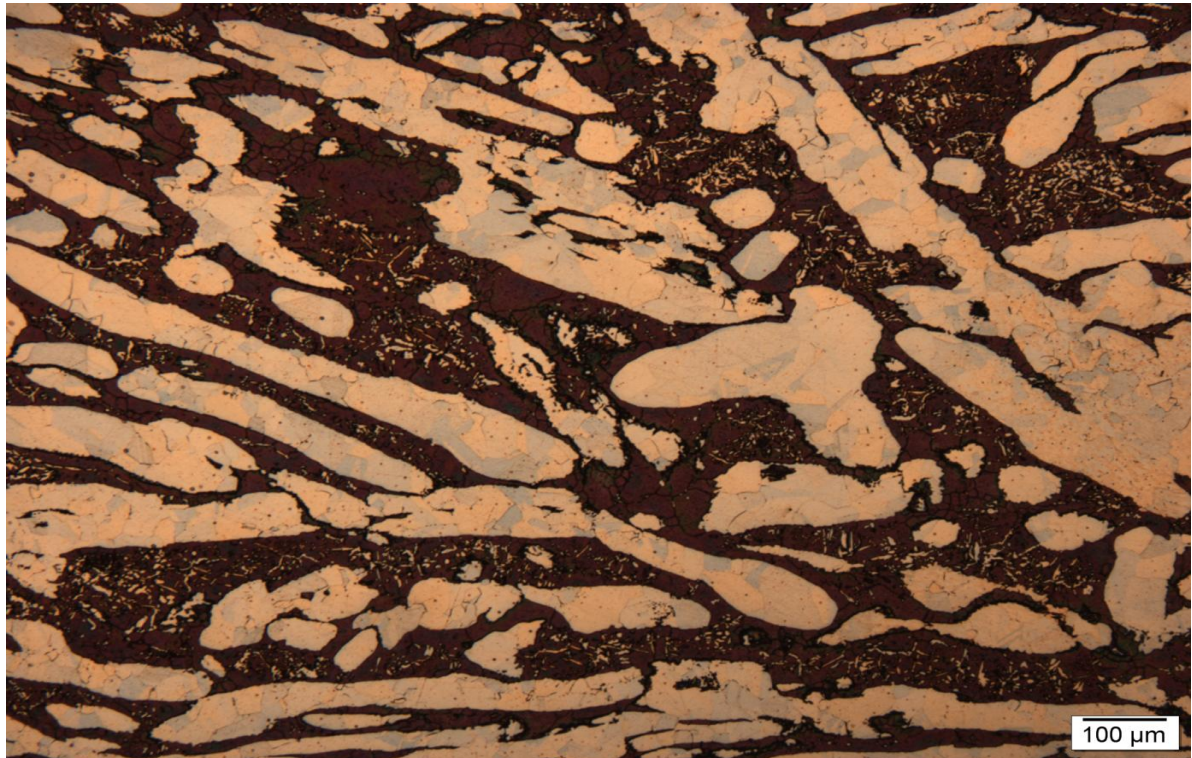
Amostra	Grau de redução (%)	Amostra	Grau de redução (%)
TADN1	4,8	TNDN1	4,6
TADN2	23,7	TNDN2	22,9
TADN3	43,2	TNDN3	29,8

Fonte: O autor.

4.2.2 Microscopia óptica (MO)

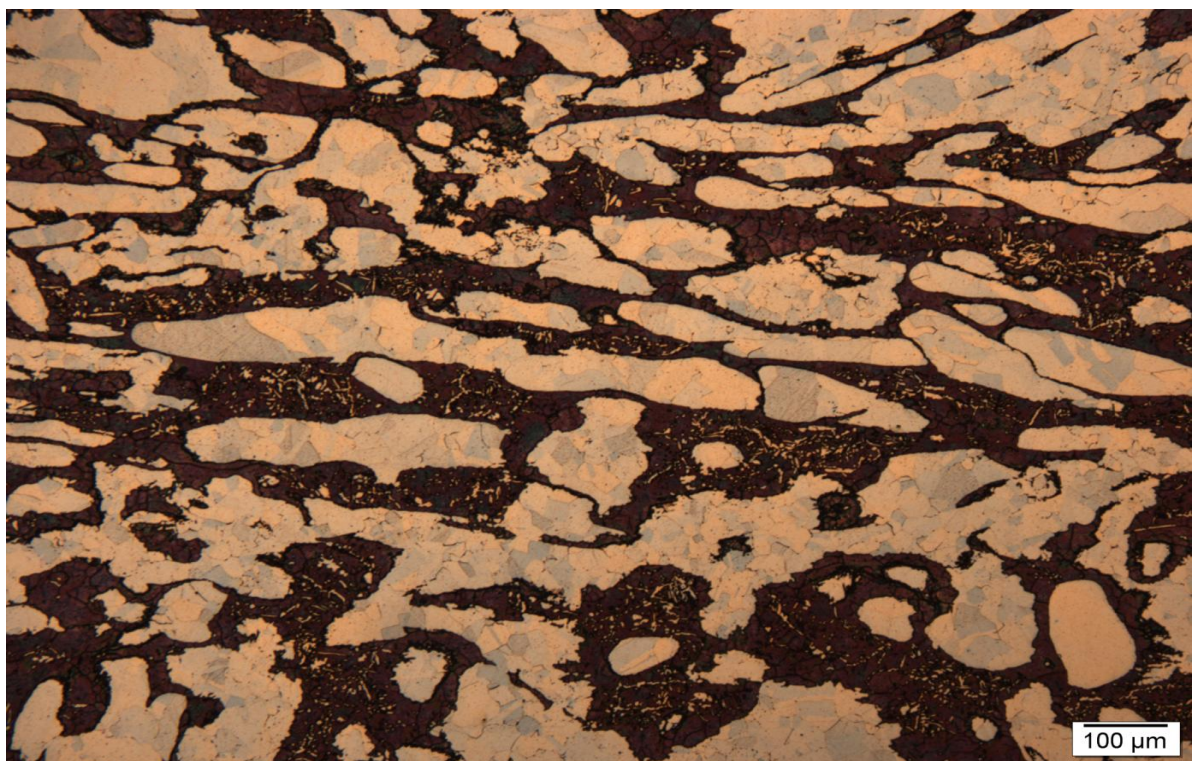
Fez-se também a caracterização em microscopia óptica de cada amostra, após a realização dos ensaios de compressão, mostradas nas imagens 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14, para verificar as possíveis mudanças ocorridas na microestrutura e poder comparar com a microestrutura inicial do material.

Figura 4.9: Microestrutura da amostra TADN1, com 4,8% de redução, atacada quimicamente com Beraha.



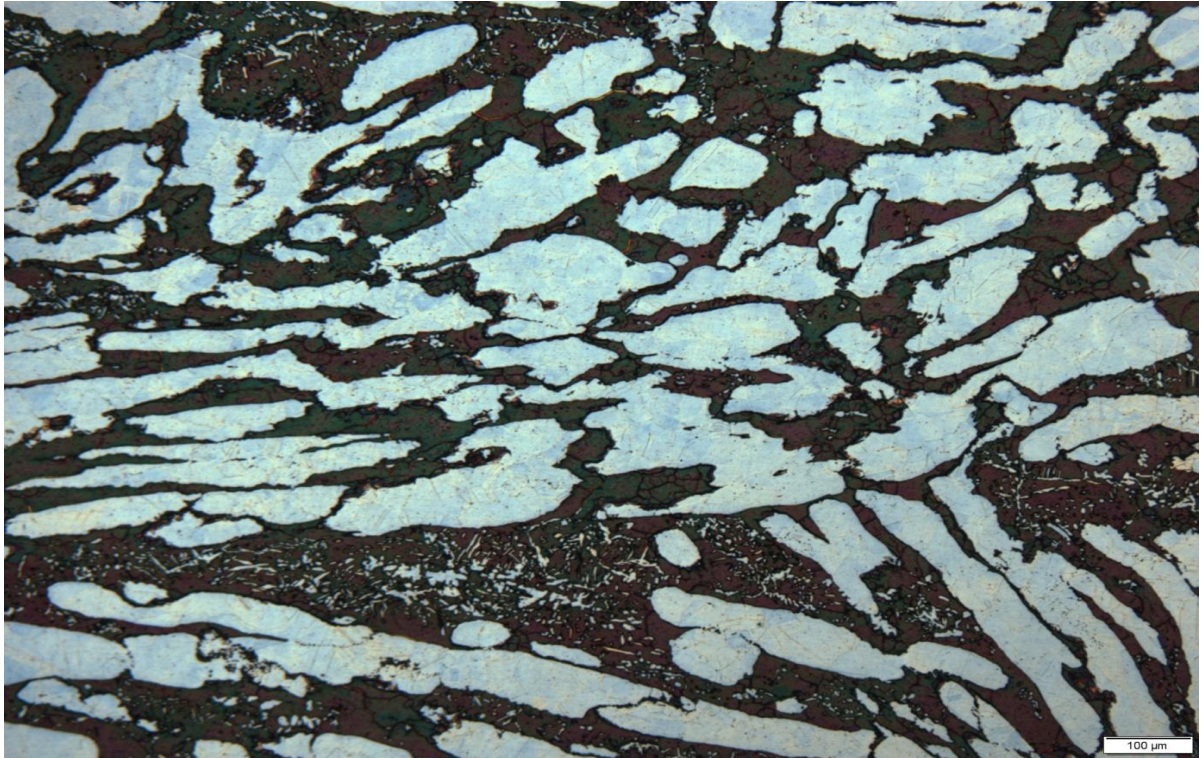
Fonte: O autor.

Figura 4.10: Microestrutura da amostra TNDN1, com 4,6% de redução, atacada quimicamente com Beraha.



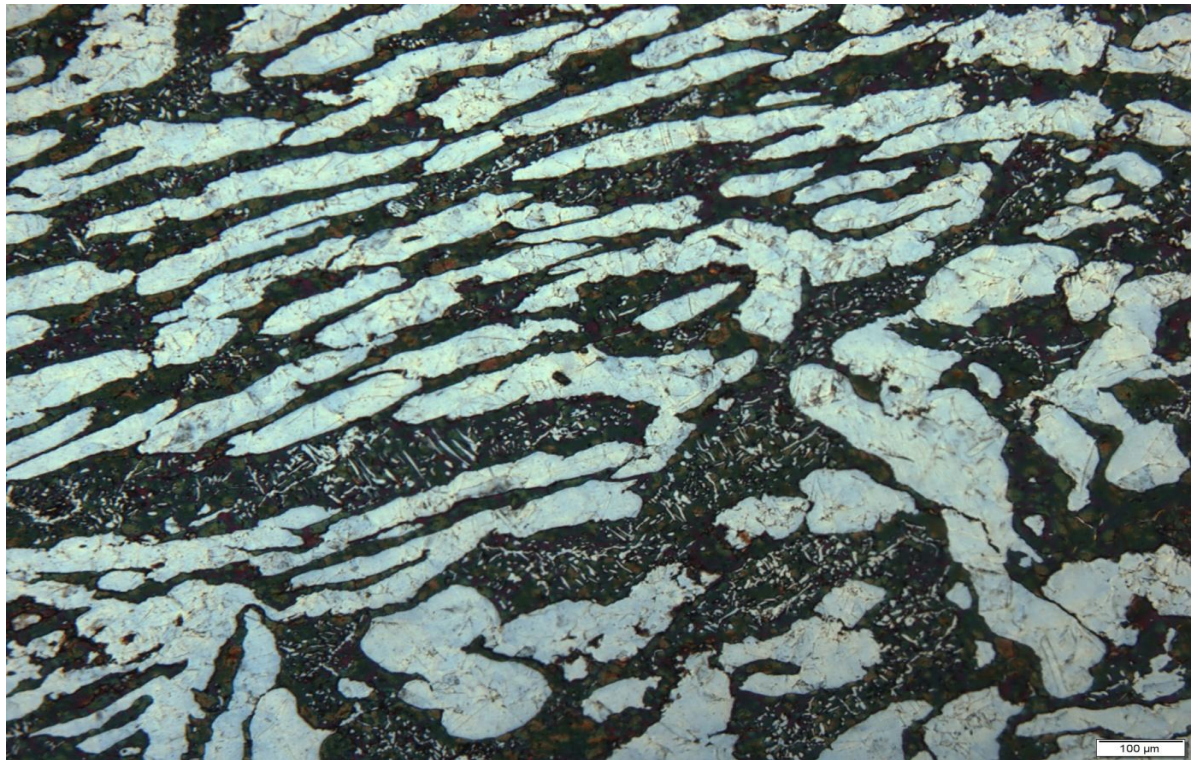
Fonte: O autor.

Figura 4.11: Microestrutura da amostra TADN2, com 23,7% de redução, atacada quimicamente com Beraha.



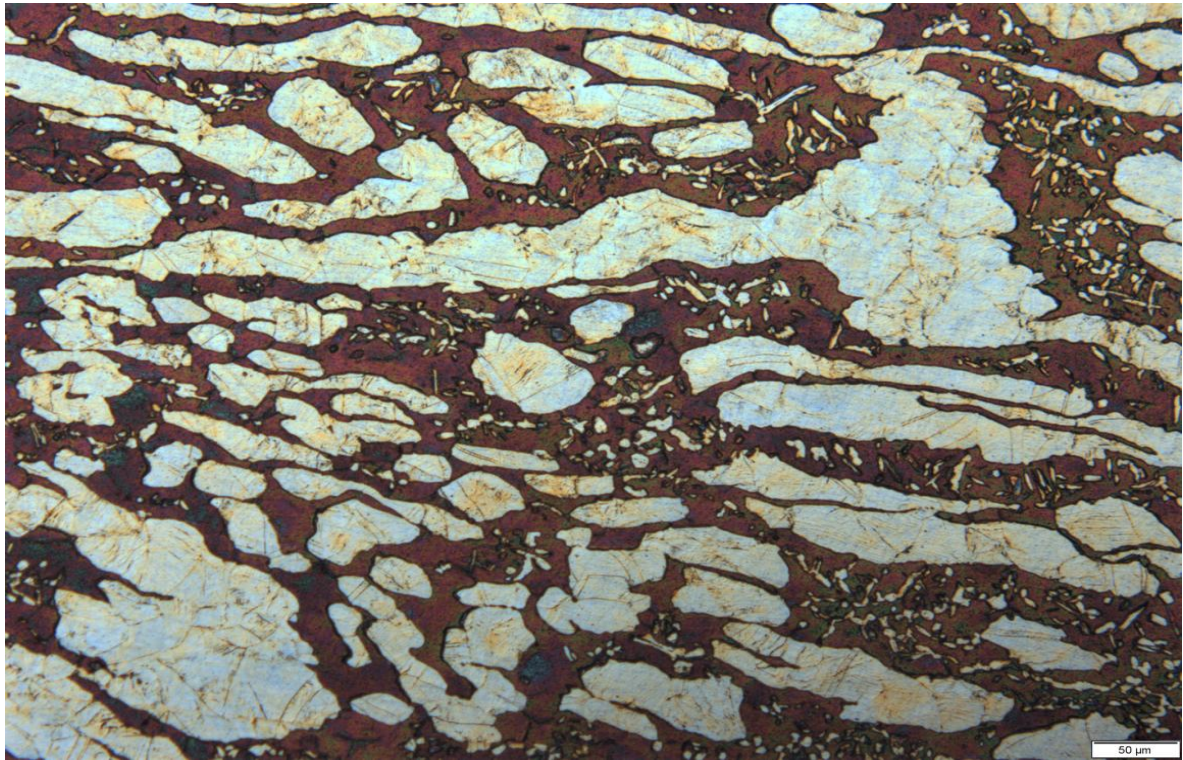
Fonte: O autor.

Figura 4.12: Microestrutura da amostra TNDN2, com 22,9% de redução, atacada quimicamente com Beraha.



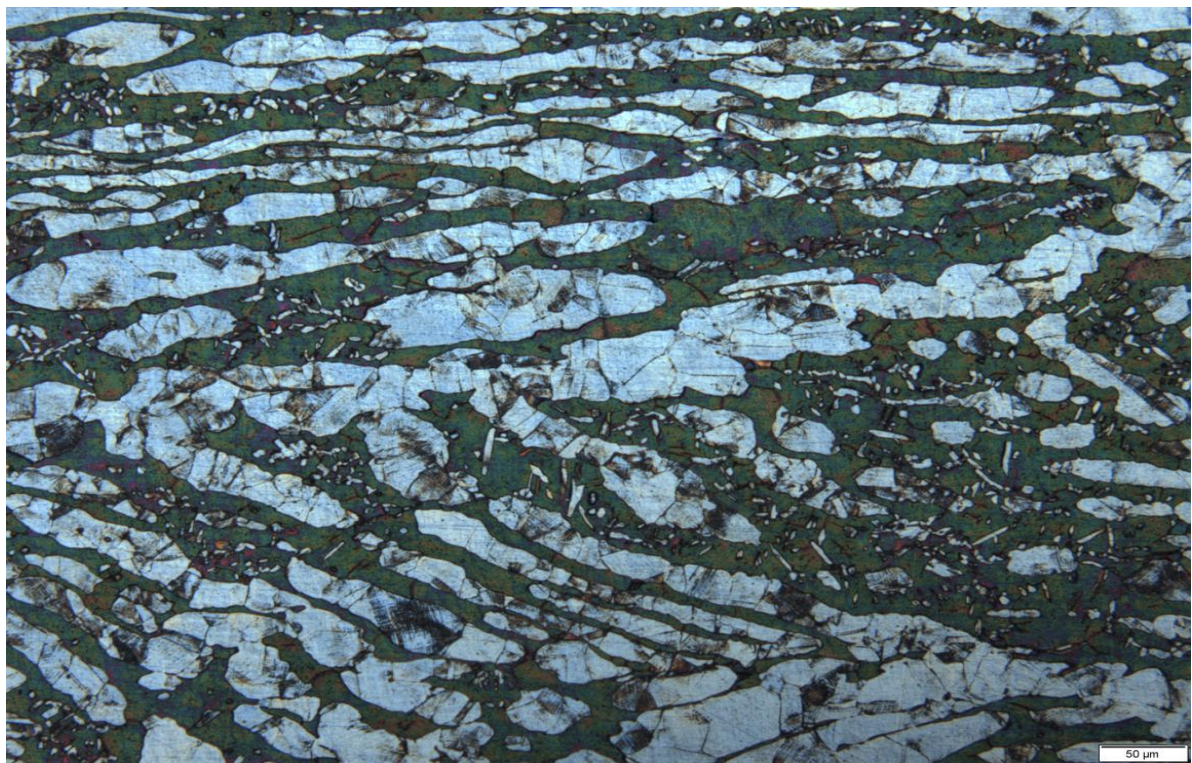
Fonte: O autor.

Figura 4.13: Microestrutura da amostra TADN3, com 43,2% de redução, atacada quimicamente com Beraha.



Fonte: O autor.

Figura 4.14: Microestrutura da amostra TNDN3, com 29,8% de redução, atacada quimicamente com Beraha.



Fonte: O autor.

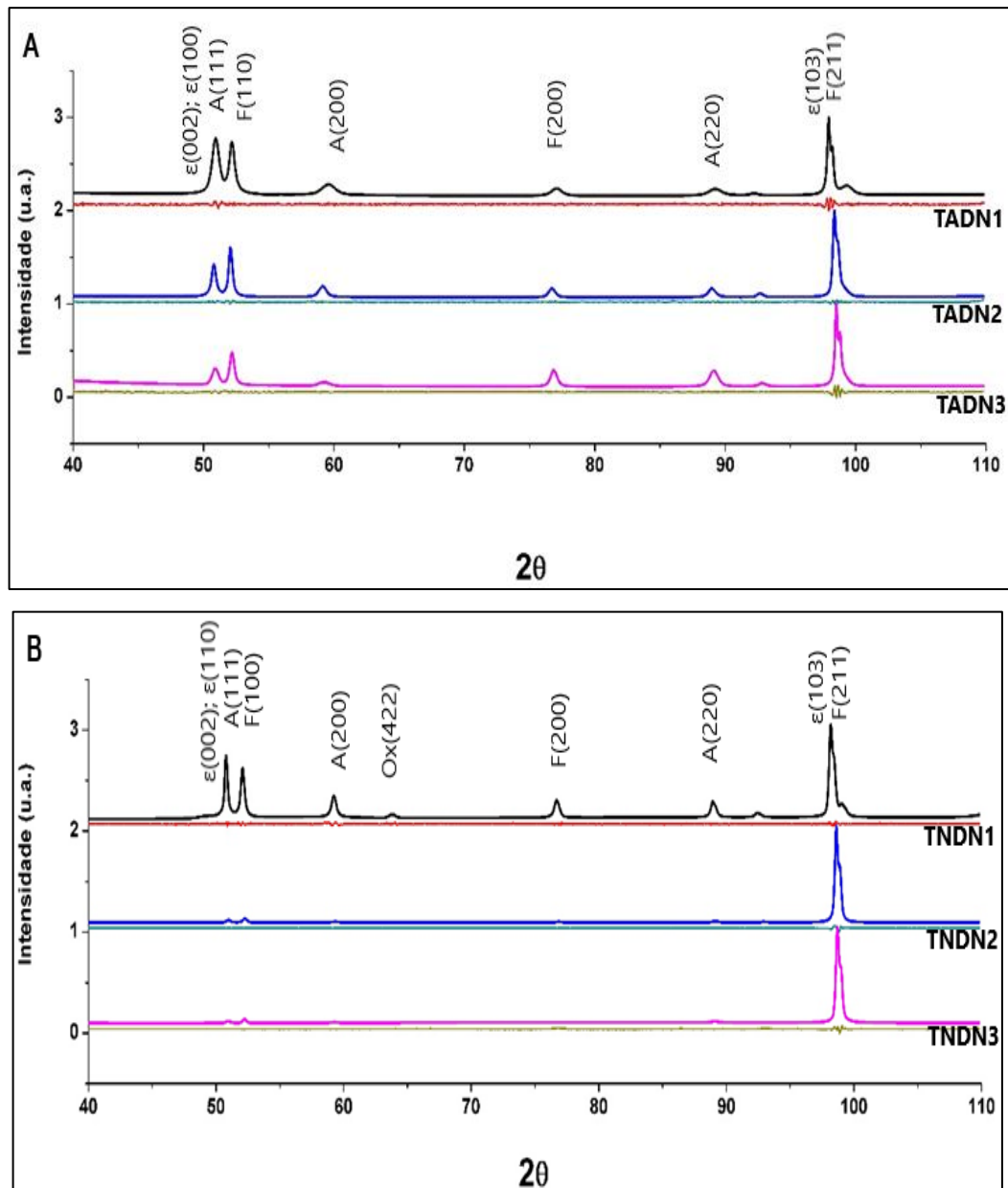
Com auxílio das figuras 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 e 4.14 é possível acompanhar a evolução microestrutural do material deformado em diferentes níveis e temperaturas. Essa microestrutura caracteriza-se pela formação de lamelas alternadas de ferrita e austenita, e pode ser justificada pelo fato da energia de interface (austenita/ferrita) ser menor que as energias dos contornos de grãos (ferrita/ferrita e austenita/austenita) [21]. Note-se que com o aumento da deformação, os grãos tendem a se organizar no sentido da deformação. Esse acontecimento pode ser visto com maior clareza na direção normal, onde no início os grãos estão bem dispersos e com diferentes formatos, já em maiores deformação eles tendem a se organizar.

Nos grãos em que se encontram inicialmente dispostos em lamelas alongadas, durante o processo de deformação, é possível notar que esses grãos ficam ainda mais alongados e finos. Provavelmente, na região dos contornos de grãos e maclas, ocorre a presença de martensita, porém a técnica de microscopia óptica restringe essa visualização. Contudo, dentro da austenita é possível visualizar regiões mais escuras, principalmente nos níveis de deformação maiores, podendo ser bandas de cisalhamento e também martensita α' , uma vez que ambas estão diretamente interligadas e essas bandas tendem a surgir antes da martensita induzida por deformação [83], neste caso aparentando ter influência da temperatura de deformação. E essa formação da martensita pode explicar a diminuição da quantidade de austenita na microestrutura, onde com o aumento da deformação a microestrutura fica cada vez mais bandeadada juntamente com um certo refino microestrutural e também espera-se que essa transformação martensítica eleve os valores de dureza do material. A martensita induzida por deformação possui uma coloração próxima da ferrita, com a diferença que a ferrita possui uma microestrutura mais contínua, enquanto a martensita possui uma microestrutura mais fragmentada e está dentro das ilhas de austenita, restringindo a análise por microscopia óptica levando a utilizar as técnicas de microscopia eletrônica [84, 85]. Regiões como estas, serão melhores analisadas utilizando as técnicas de MEV-FEG e EBSD, com o intuito de obter informações e visualizar a presença da fase martensita hexagonal (ϵ).

4.2.3 Difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os perfis de difração e diferenças entre medidas experimentais e calculadas podem ser observados nas figuras 4.15.A para deformações em temperatura ambiente e 4.15.B para deformações em nitrogênio e os alguns parâmetros importantes de difração são resumidos na tabela 4.3.

Figura 4.15: Perfis de difração de raios X das amostras deformadas em diferentes níveis em A - temperatura ambiente e B - temperatura de nitrogênio líquido (ϵ - martensita, A - austenita, F - ferrita).



Fonte: O autor.

Tabela 4.3: Lista de parâmetros cristalográficos obtidas por difração de raios X seguida de refinamento de Rietveld: fases indexadas, parâmetros de rede, fração volumétrica e parâmetro de qualidade de refinamento χ^2 .

Amostra	Condição de deformação	fase	Parâmetros de rede (nm)	Fração volumétrica (%)	χ^2
TADN1	Temperatura ambiente	α γ ϵ	$a = 0,288$ $a = 0,361$ $a = 0,244$; $c = 0,427$	$Vf_{\alpha} = 52,8$ $Vf_{\gamma} = 40,9$ $Vf_{\epsilon} = 6,3$	1,57
TADN2	Temperatura ambiente	α γ	$a = 0,289$ $a = 0,362$	$Vf_{\alpha} = 55,1$ $Vf_{\gamma} = 44,9$	1,71
TADN3	Temperatura ambiente	α γ	$a = 0,289$ $a = 0,362$	$Vf_{\alpha} = 69,9$ $Vf_{\gamma} = 30,1$	1,55
TNDN1	Nitrogênio	α γ ϵ óxido	$a = 0,289$ $a = 0,362$ $a = 0,245$; $c = 0,431$ $a = 0,824$	$Vf_{\alpha} = 41,4$ $Vf_{\gamma} = 47,6$ $Vf_{\epsilon} = 7,8$ $Vf_{\text{óxido}} = 3,2$	2,07
TNDN2	Nitrogênio	α γ	$a = 0,287$ $a = 0,361$	$Vf_{\alpha} = 60,1$ $Vf_{\gamma} = 39,9$	2,78
TNDN3	Nitrogênio	α γ	$a = 0,288$ $a = 0,361$	$Vf_{\alpha} = 65,5$ $Vf_{\gamma} = 34,5$	4,54

Fonte: O autor.

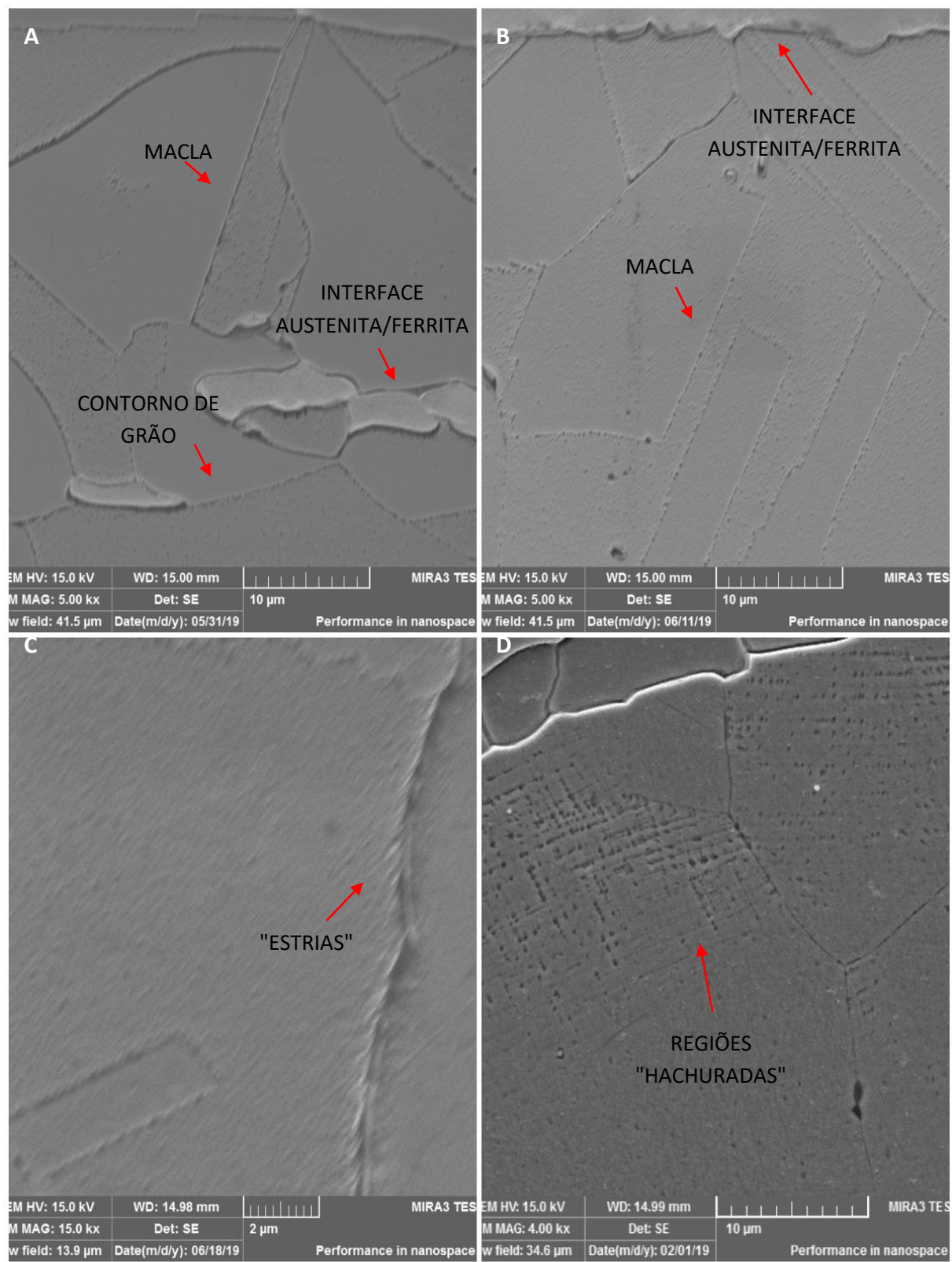
onde α é a ferrita (estrutura CCC, grupo espacial Im-3m), γ é a austenita (estrutura CFC, grupo espacial Fm-3m), ϵ é a martensita épsilon (estrutura hexagonal, grupo espacial P 63/mmc) e o óxido é Fe_3O_4 (estrutura cúbica do tipo diamante, grupo espacial Fd3m).

De acordo com os perfis e os dados obtidos pela difração de raios X com refinamento Rietveld, nota-se a presença de martensita ϵ apenas nas amostras TADN1 e TNDN1, ou seja, em baixos níveis de deformação por compressão. A visualização dos picos referentes a martensita ϵ é dificultada devido a deconvolução espectral e ajustes dos demais picos, porém a fase é encontrada próxima a

austenita (111) e ferrita (211), em ambas amostras. Em relação aos demais picos, nota-se que a intensidade dos picos referentes a fase austenítica vai diminuindo, ou seja, a austenita vai sendo consumida e transformada em martensita, a qual possui mesma estrutura que a fase ferrita, por isso ocorre um decréscimo de austenita e um acréscimo de ferrita nas proporções de fases.

Tomando como base as análises de difração de raios X e aprofundando a análise da microestrutura das amostras deformadas, fez-se a utilização do MEV para captura de algumas imagens, figura 4.16, onde focou-se em regiões que apresentavam comportamento distinto de outras regiões dentro do mesmo grão, onde as quais podem ser sítios favoráveis para nucleação da fase martensita ϵ . Em A e B têm-se a microestrutura da amostra TADN1e TADN2, respectivamente. Essas regiões revelam grãos austeníticos e ferríticos, maclas, contornos de grãos e interfaces entre grãos de austenita e ferrita, e também interface de austenita com maclas, as quais habilitam-se a formação de ϵ devido a movimentação de defeitos e quebra da sequência de empilhamento de CFC para HC [59, 60]. Em C têm-se uma região detalhada de uma macla no interior do grão austenítico e também uma interface austenita/ferrita. Note-se nesta interface a formação de "estrias", as quais podem representar uma certa movimentação para acomodação da fase martensítica. Por fim em D, mostra-se a presença de regiões hachuradas dentro dos grãos de austenita na amostra TADN2. Mesmo a análise de difração de raios X não revelar a presença de martensita ϵ , regiões como esta, serão analisadas no EBSD para posterior comparação com as amostras de baixa deformação.

Figura 4.16: Imagens de MEV-FEG revelando a microestrutura do aço inoxidável ASTM 2507 (A - amostra TADN1, B - amostra TNDN1, C - região em destaque da amostra TNDN1, D - amostra TADN2).



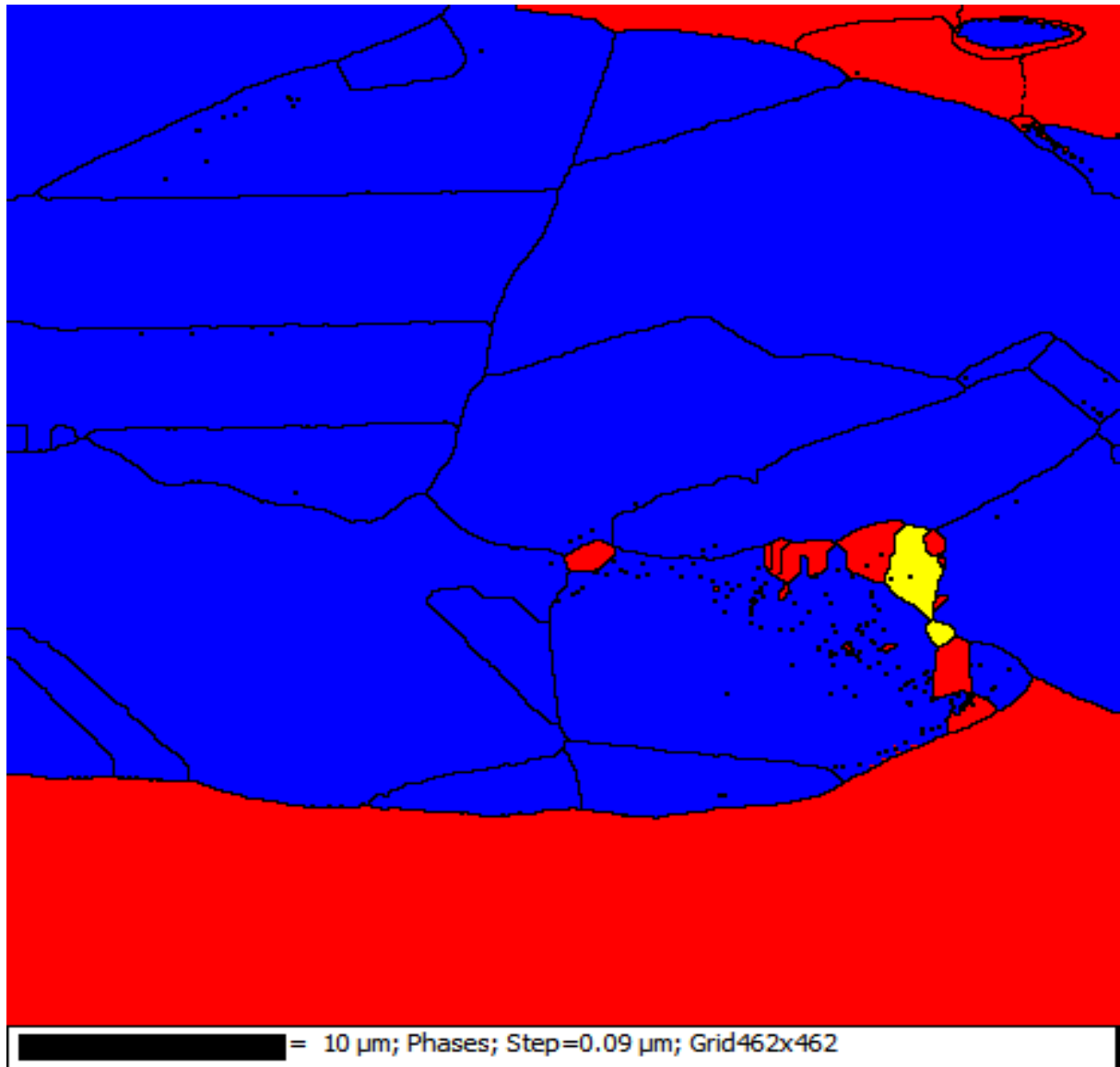
Fonte: O autor.

4.2.4 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

A difração de elétrons retroespalhados foi realizada para as amostras deformadas aproximadamente em 5% e 25% de redução nas duas temperaturas em estudo, e na amostra TNDN3 para motivo de comparação de análise, pois em níveis maiores de deformação a utilização desta técnica compromete-se devido a grande quantidade de defeitos nas amostras, fazendo com que certas regiões não sejam indexadas pelo equipamento, e analisando os perfis de difração, a presença de martensita ϵ , ocorreu apenas nas amostras de baixa deformação.

Além disso, para uma análise bem específica, criou-se a fase correspondente a martensita ϵ no software de aquisição de dados, levando em conta o grupo espacial $P6_3/mmc$, parâmetros de rede $a = 2.794 \text{ \AA}$ e $c = 4.354 \text{ \AA}$, e também os respectivos locais de Wyckoff, de acordo com a literatura [86, 87]. Essas posições de Wyckoff, também conhecidas como posições de blocos, contém posições gerais (um conjunto de pontos simetricamente equivalentes, onde cada ponto é invariante pela aplicação de uma operação de identidade) e uma lista de posições especiais (um conjunto de pontos simetricamente equivalentes está em posição especial se é invariante por no mínimo duas operações de simetria do grupo espacial) [88]. A figura 4.17 mostra o mapeamento da distribuição de fases da amostra TADN1 (4,8% de redução). Nota-se a presença de três fases, austenita (azul), ferrita (vermelho) e martensita ϵ (amarelo), e a formação desta terceira fase ocorre na interface austenita-ferrita. A porcentagem de fases ficou 70,62% de austenita, 27,56% de ferrita e 1,82% de martensita ϵ .

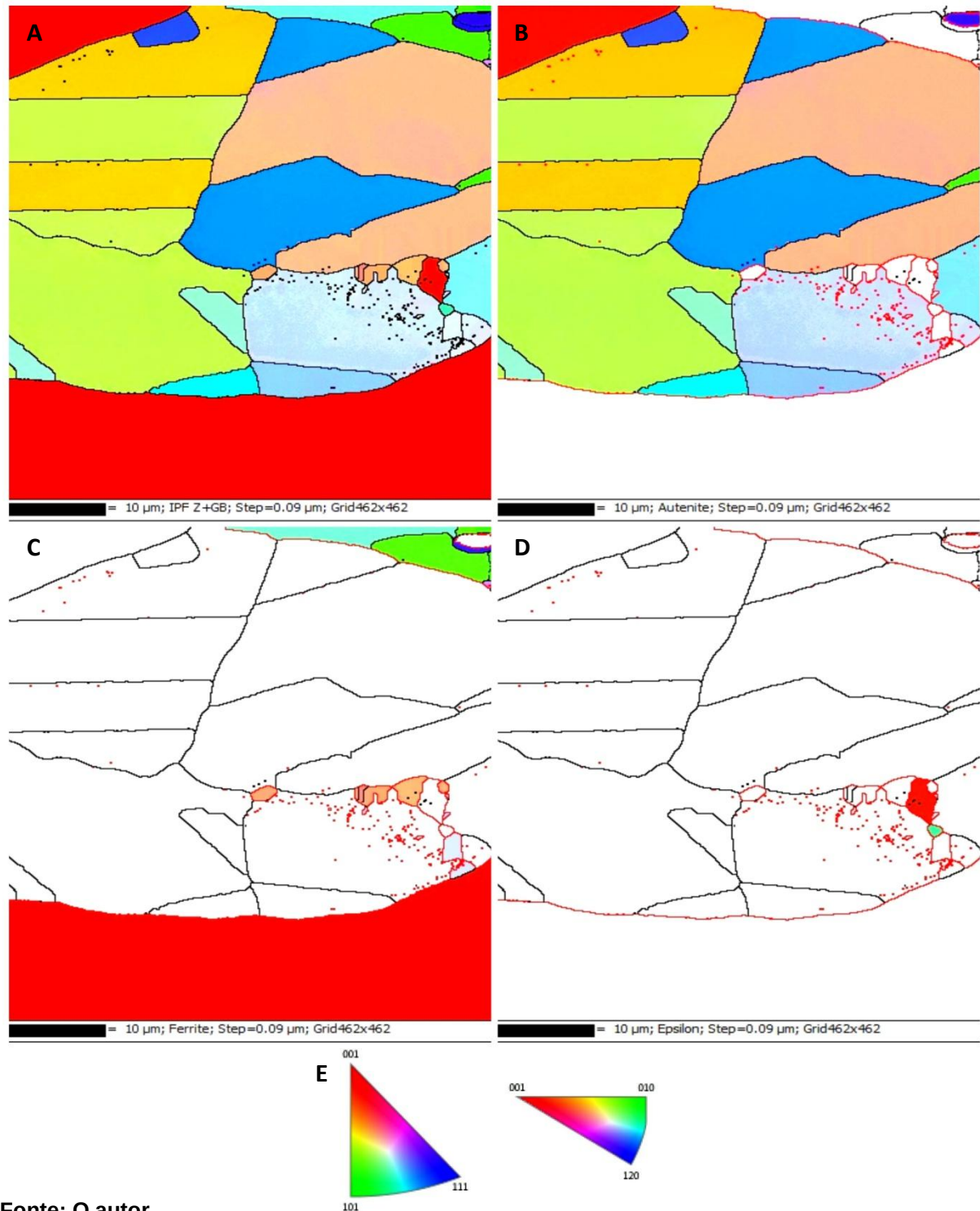
Figura 4.17: Mapeamento de distribuição de fases via EBSD para a amostra TADN1 (Azul - austenita, Vermelho - Ferrita, Amarelo - Martensita ϵ).



Fonte: O autor.

Com o mapeamento de orientações, figura 4.18, é possível verificar como os grãos do material estão orientados uns em relação aos outros e mostra o comportamento da austenita, ferrita e martensita ϵ .

Figura 4.18: Mapeamento EBSD da amostra TADN1 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - martensita ϵ , E - triângulo unitário de referência de cores).

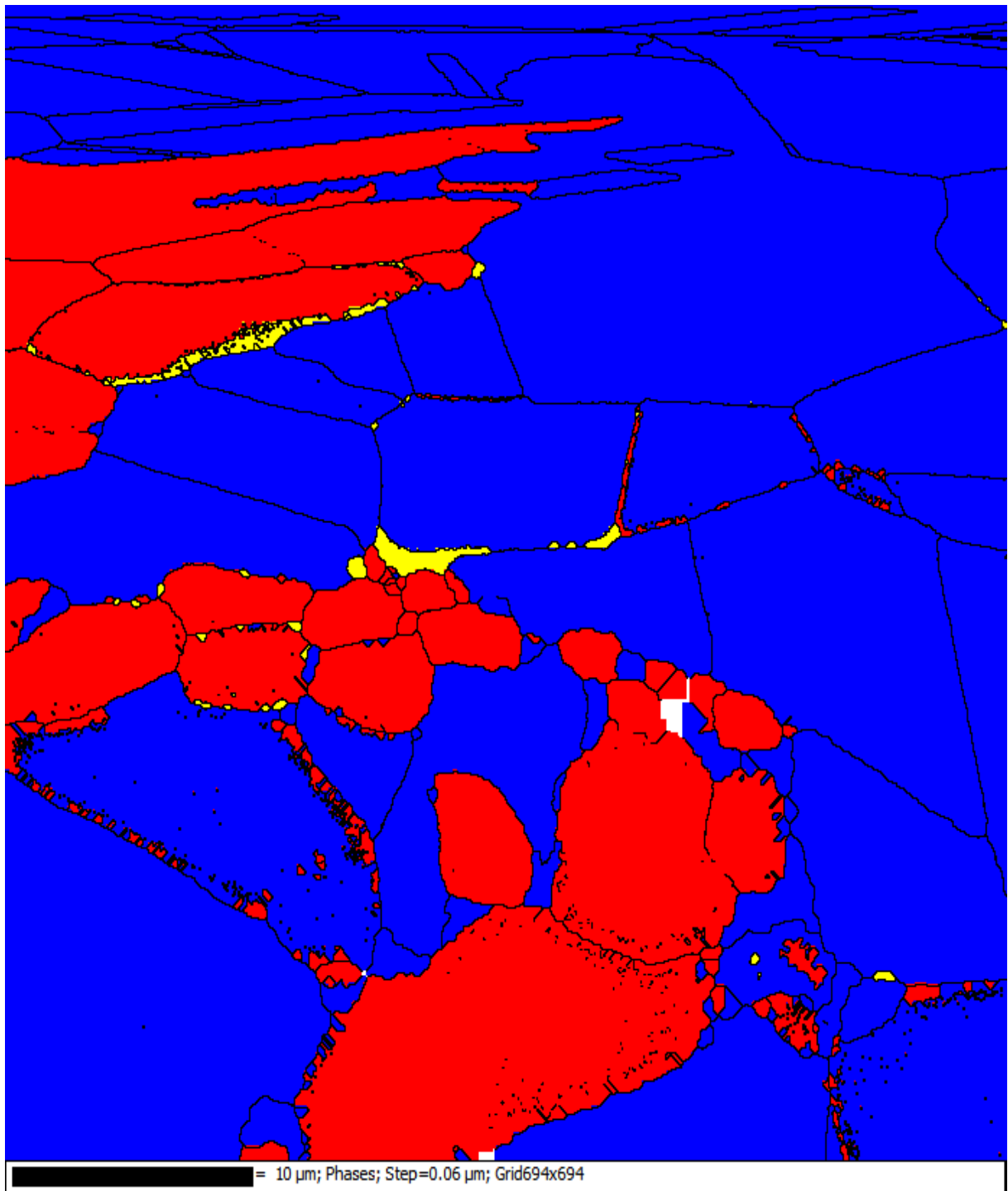


Fonte: O autor.

Já a amostra de baixa deformação (4,6% de redução), mas em temperatura de nitrogênio líquido, também apresentou as três fases em seu mapeamento de distribuição de fases, conforme a figura 4.19. Porém a presença de martensita ϵ ficou mais evidenciada, apresentando o dobro da quantidade da TADN1 e de

maneira mais distribuída na análise. A proporção de fases foi 71,81% de austenita, 24,93% de ferrita, 3,17% de martensita ϵ e 0,09% sem solução.

Figura 4.19: Mapeamento de distribuição de fases via EBSD para a amostra TNDN1 (Azul - austenita, Vermelho - Ferrita, Amarelo - Martensita ϵ , Branco - sem indexação).

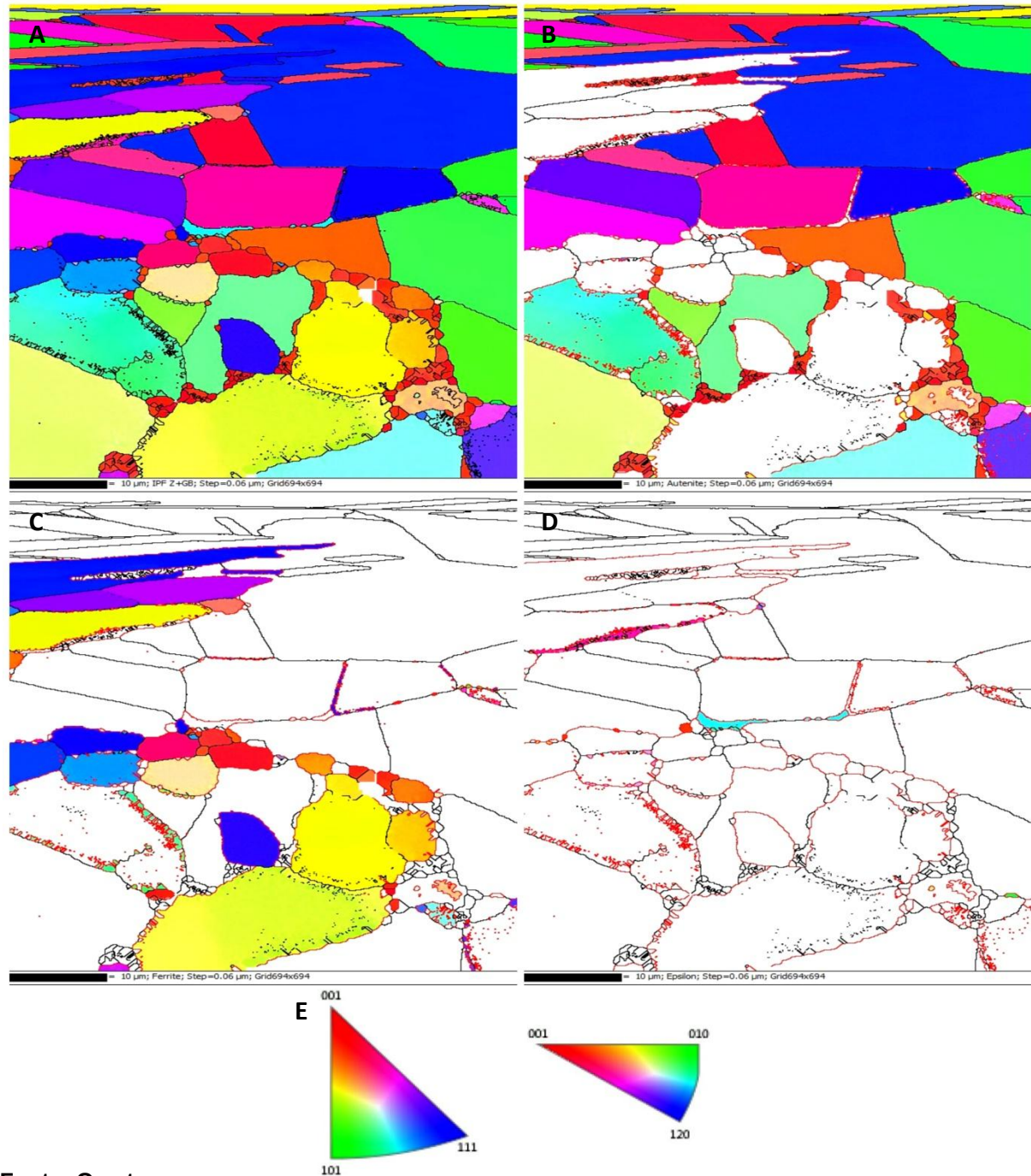


Fonte: O autor.

Na a figura 4.20 pode-se observar o mapeamento de orientações para a amostra TNDN1, nas diferentes fases presentes. As regiões entre contornos de

grãos austeníticos, que possuem indexação na fases ferrita, pode ser um indício de formação de martensita α' , a qual possui mesma estrutura que a ferrita (CCC). Há possibilidade de alguma martensita ϵ já ter sido transformada em martensita α' , devido a influência da temperatura no processo de compressão [68].

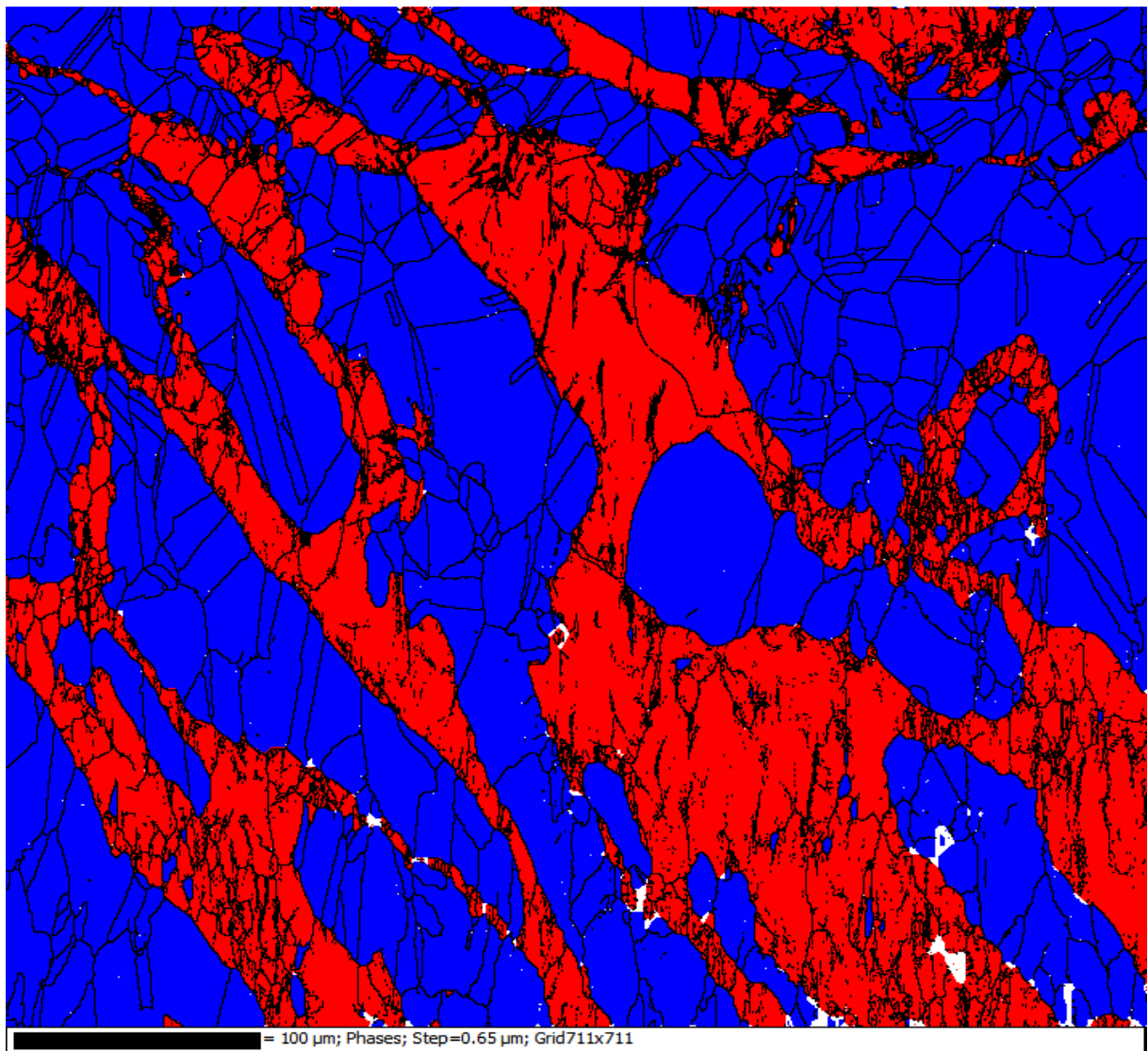
Figura 4.20: Mapeamento EBSD da amostra TNDN1 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - martensita ϵ , E - triângulo unitário de referência de cores).



Fonte: O autor.

Ao elevar os níveis de deformação das amostras, tanto em temperatura ambiente quanto em temperatura de nitrogênio líquido, a martensita ϵ não aparece nas análises. Isso pode ocorrer devido a total transformação de ϵ em α' , ou então devido a transformação direta em martensita α' , não havendo nucleação de martensita ϵ . A figura 4.21 mostra a distribuição de fases da amostra TADN2, onde a proporção de fases ficou em 60,4% de austenita, 39,3% de ferrita e 0,3% sem solução. O número maior de regiões não indexadas é devido aos maiores níveis de deformação, logo maior número de defeitos cristalinos.

Figura 4.21: Mapeamento de distribuição de fases via EBSD para a amostra TADN2 (Azul - austenita, Vermelho - Ferrita, Branco - sem indexação).

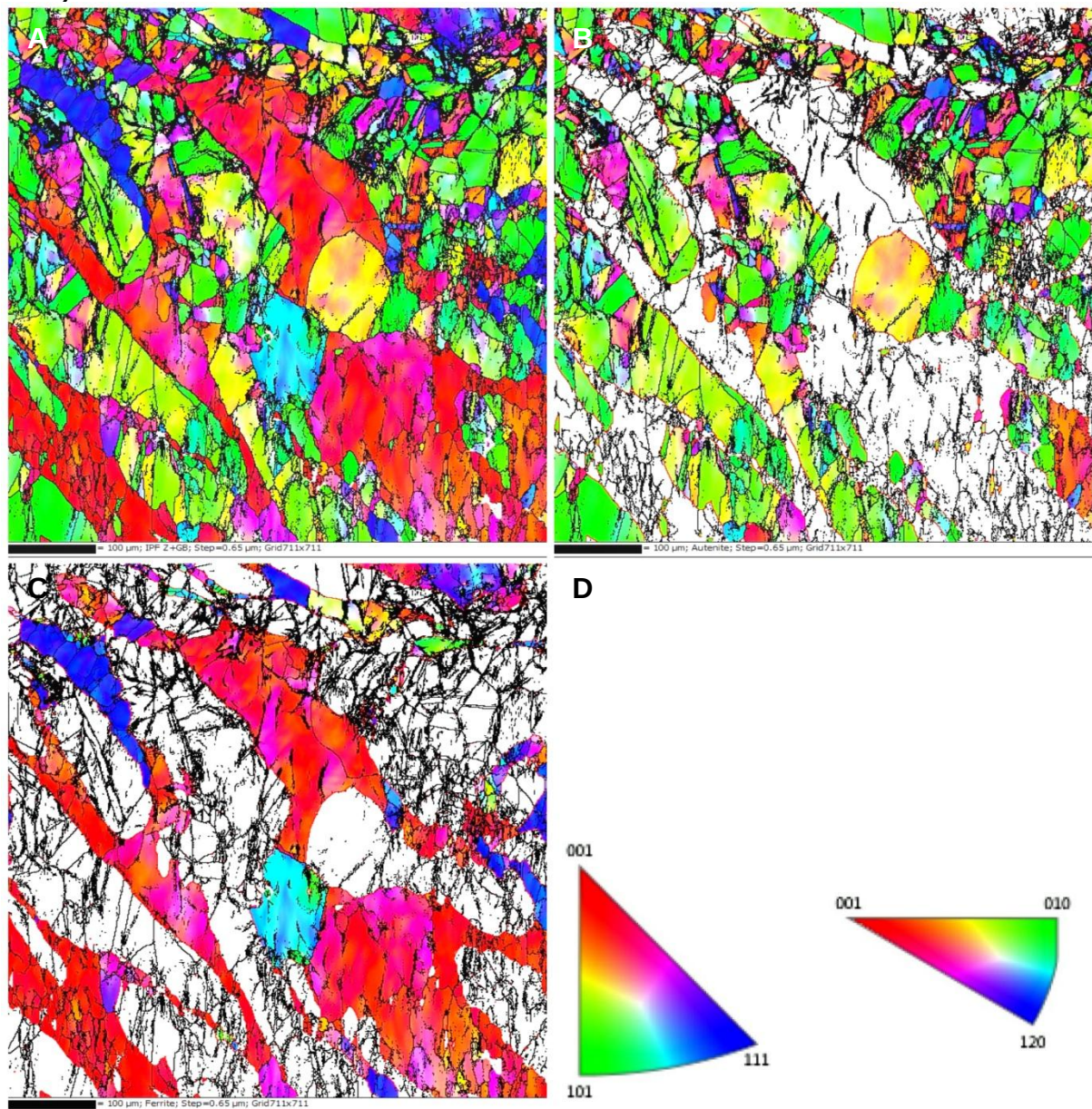


Fonte: O autor.

Na figura 4.22 é apresentado o mapeamento de orientações da amostra TADN2, onde nota-se uma maior rotação dos grãos a fim de acomodar as

deformações impostas, como mostram os gradientes de coloração. Percebe-se também o diferente comportamento entre a austenita e ferrita de acordo com a solicitação mecânica. Explica-se devido ao fato que a fase ferrítica apresenta inúmeros sistemas de deslizamento e maior energia de falha de empilhamento, apresentando textura do tipo cubo girado $(001)\langle 110 \rangle$, já a fase austenítica possui menos sistemas de deslizamento e menor energia de falha de empilhamento, apresentando textura do tipo Goss $(011)\langle 100 \rangle$ [89].

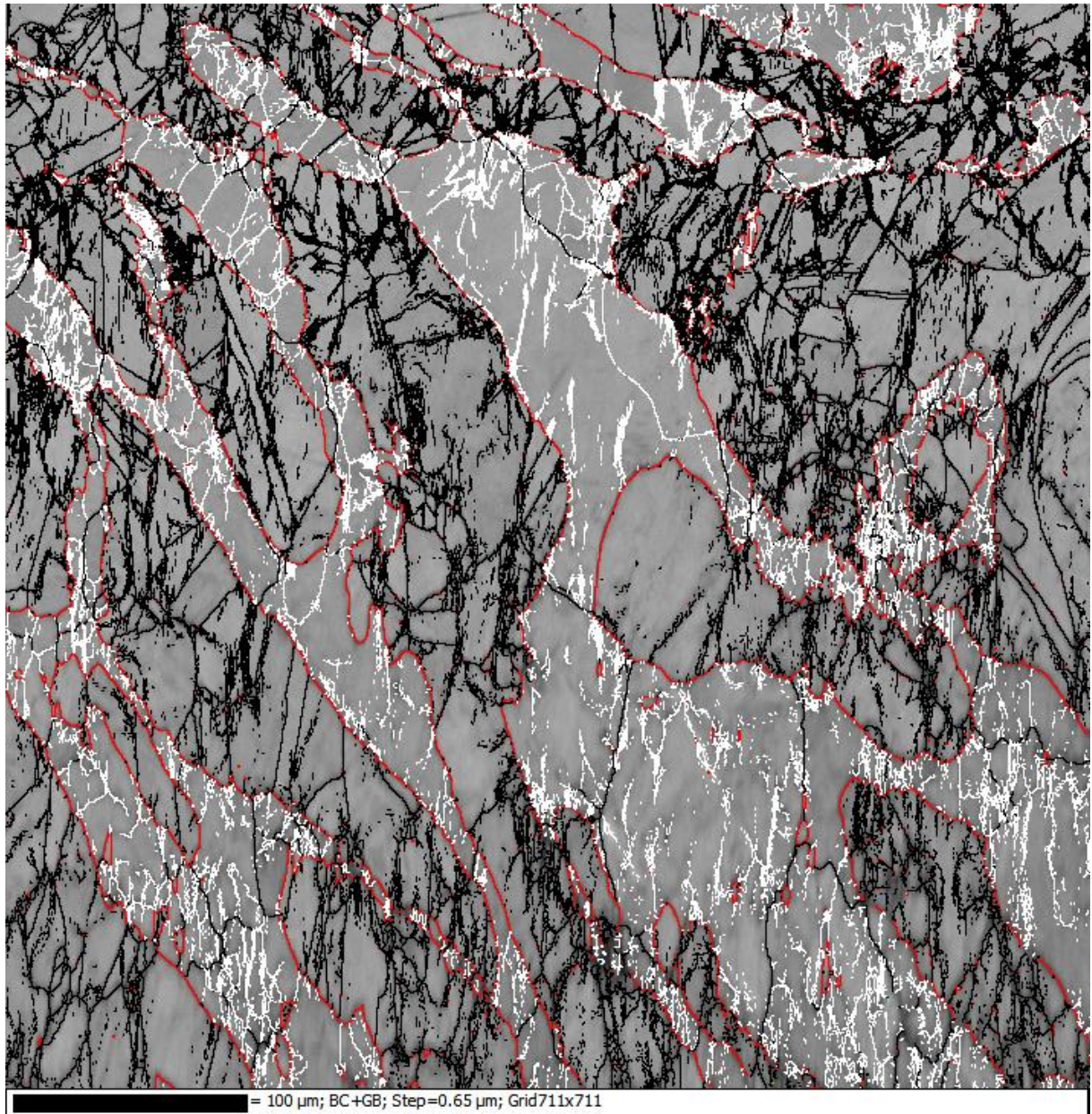
Figura 4.22: Mapeamento EBSD da amostra TADN2 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - triângulo unitário de referência de cores).



Fonte: O autor.

Este diferente comportamento entre austenita e ferrita também pode ser explicado utilizando o mapeamento da figura 4.23, onde nota-se a maior presença de contornos de baixo ângulo dentro da ferrita, devido ao maior número de sistemas de deslizamentos.

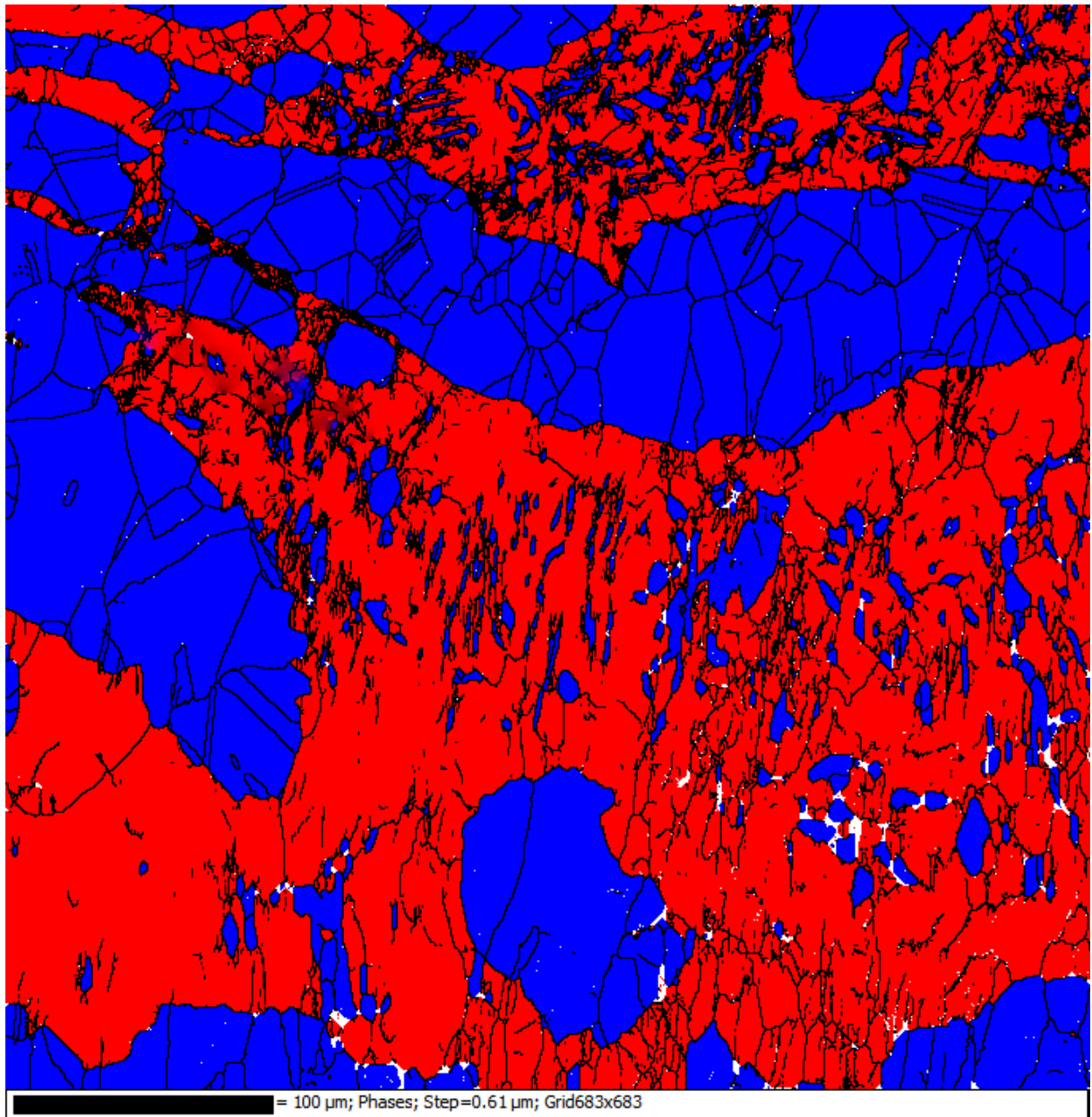
Figura 4.23: Mapeamento de EBSD com band contrast da amostra TADN2. Preto - contornos de grão, Vermelho - interface ferrita/austenita, Branco - contornos de baixo ângulo.



Fonte: O autor.

Como já mencionado, a amostra TNDN2 também não apresentou a fase martensita ϵ . A figura 4.24 mostra o mapeamento de distribuição de fases, onde a proporção ficou 41,7% de austenita, 57,6% de ferrita e 0,7% sem solução.

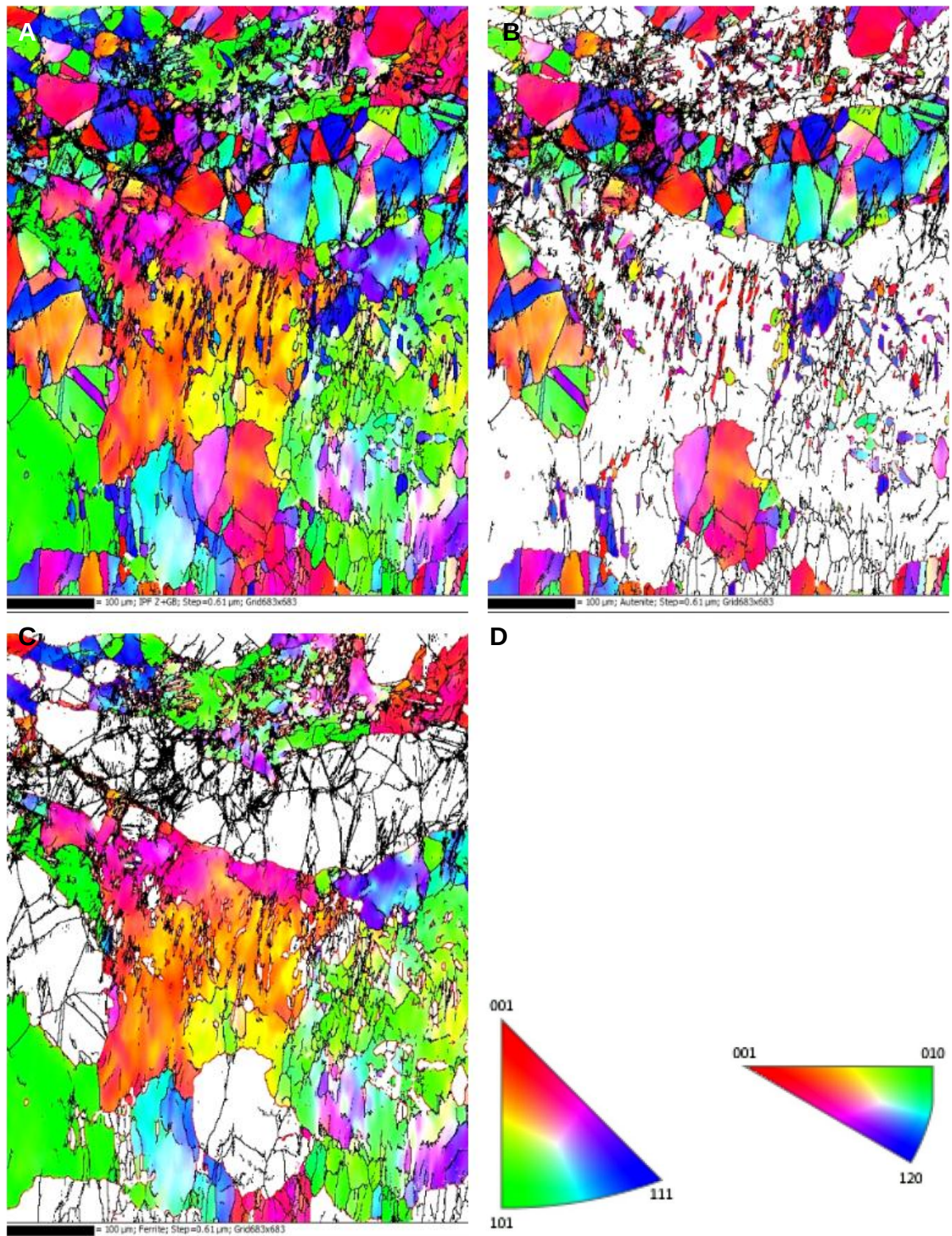
Figura 4.24: Mapeamento de distribuição de fases via EBSD para a amostra TNDN2 (Azul - austenita, Vermelho - Ferrita, Branco - sem indexação).



Fonte: O autor.

Na figura 4.25 se pode ver o mapeamento de orientação da amostra TNDN2, onde nota-se uma rotação um pouco maior dos grãos, em comparação com TADN2, a fim de acomodar as deformações impostas, como mostram os gradientes de coloração.

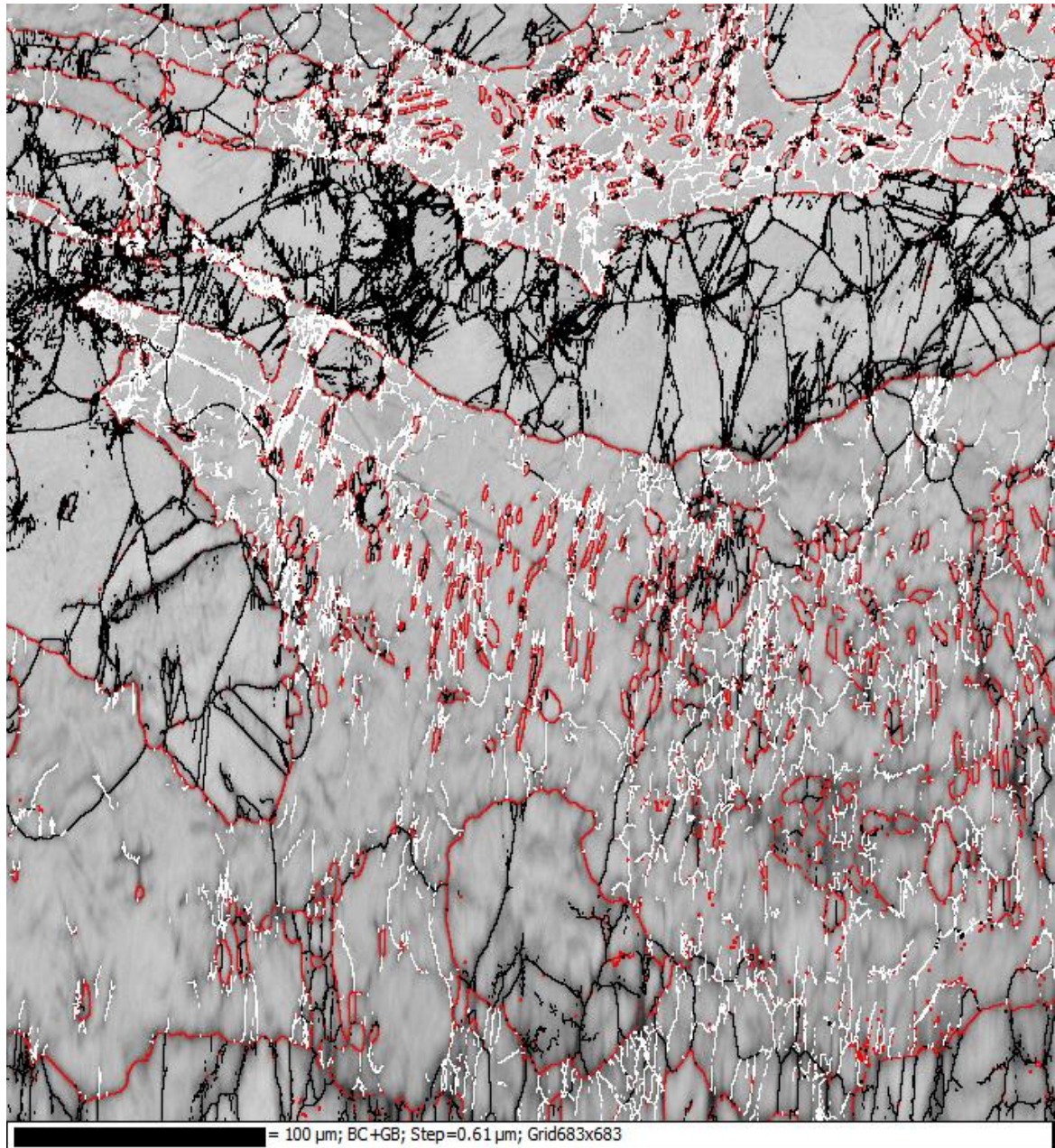
Figura 4.25: Mapeamento EBSD da amostra TNDN2 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - triângulo unitário de referência de cores).



Fonte: O autor.

Também para avaliar essa diferença de orientação e movimentação dos grãos austeníticos e ferríticos, o mapeamento da figura 4.26 mostra a presença de contornos de baixo ângulo dentro da fase ferrítica, devido aos seus sistemas de deslizamentos e da sua maior EDE.

Figura 4.26: Mapeamento de EBSD com band contrast da amostra TNDN2. Preto - contornos de grão, Vermelho - interface ferrita/austenita, Branco - contornos de baixo ângulo.

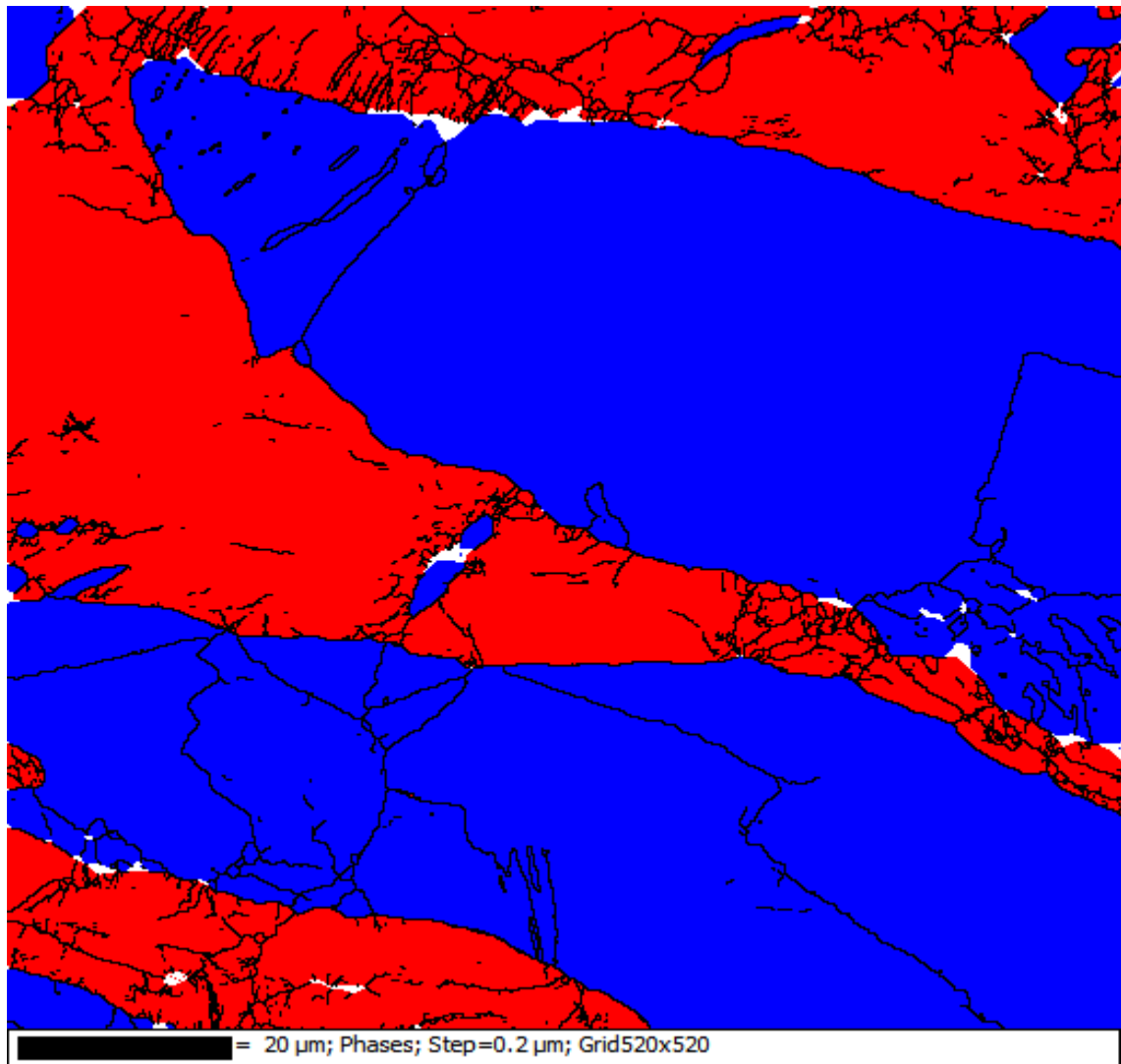


Fonte: O autor.

Durante a deformação plástica de aços inoxidáveis dúplex, a formação de martensita ϵ é favorável quando têm-se baixa energia de falha de empilhamento e baixos níveis de deformação [63, 90]. Como para maiores índices de deformação a

fase martensita ϵ já têm sua transformação para martensita α' realizada, fez-se apenas o mapeamento da amostra TNDN3. A figura 4.27 revela a distribuição de fases da amostra, onde a proporção de fases ficou em 62,8% de austenita, 36,6% de ferrita e 0,6% sem solução.

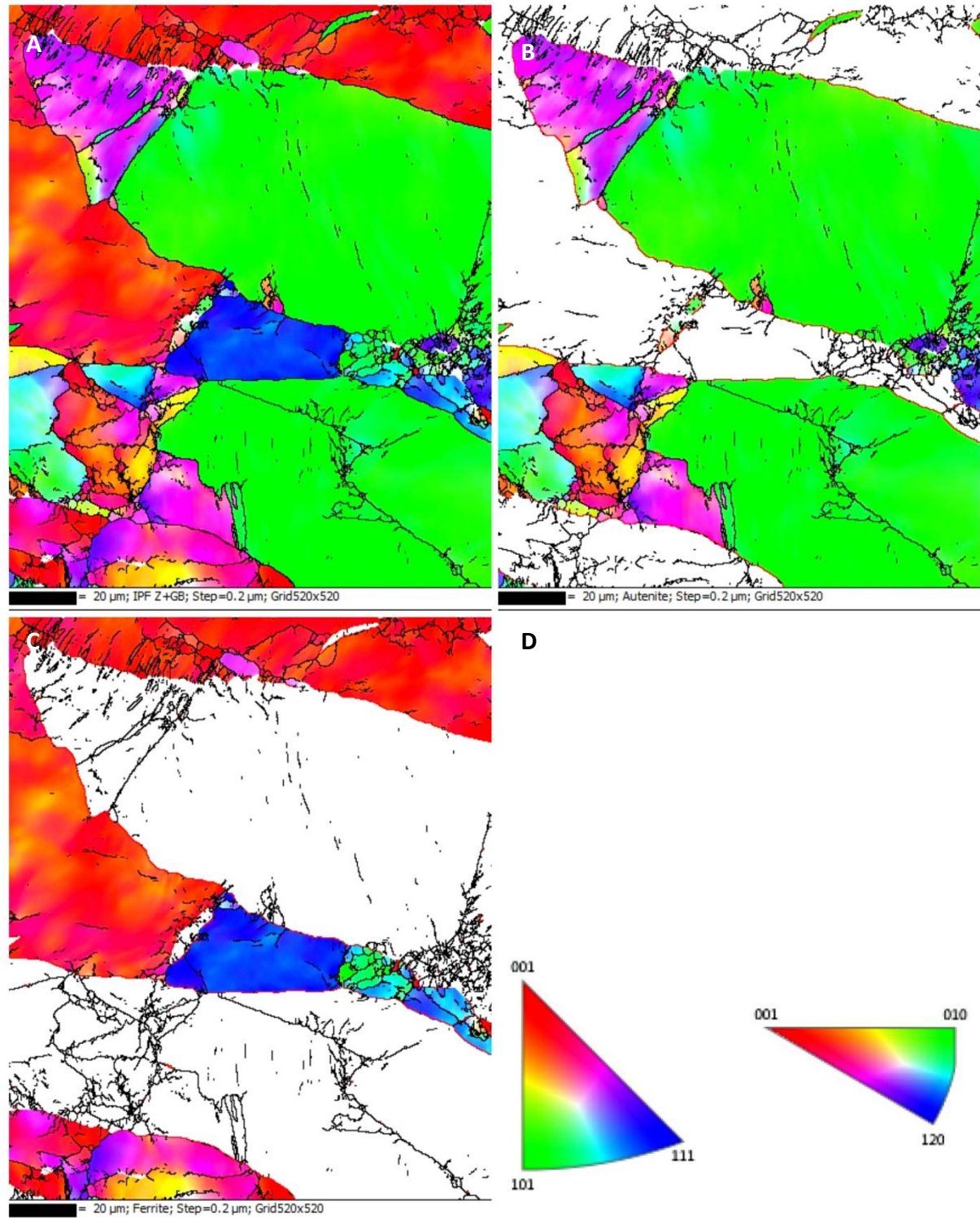
Figura 4.27: Mapeamento de distribuição de fases via EBSD para a amostra TNDN2 (Azul - austenita, Vermelho - Ferrita, Branco - sem indexação).



Fonte: O autor.

O mapeamento da figura 4.28 mostra que os grãos também sofreram um índice de rotação para a amostra deformada em temperatura de nitrogênio líquido próximo de 30%, com isso é possível dizer que o processo de compressão provocou um aumento do número de defeitos, rotação do reticulado cristalino e consumo de martensita ϵ .

Figura 4.28: Mapeamento EBSD da amostra TNDN3 revelando a orientação cristalográfica dos grãos (A - região completa, B - austenita, C - ferrita, D - triângulo unitário de referência de cores).



Fonte: O autor.

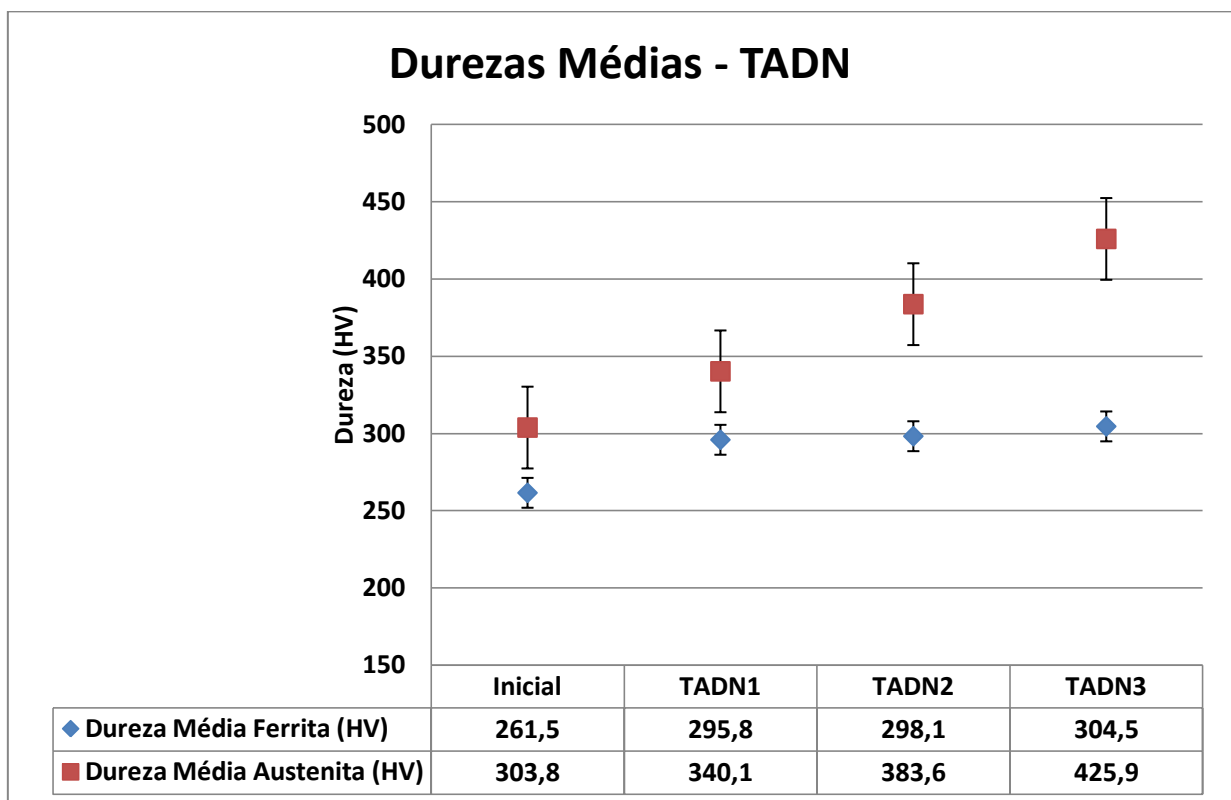
Com auxílio destas análises de EBSD, juntamente com os perfis de difração de raios X, pode-se dizer que a martensita ϵ ocorreu apenas em baixos níveis de deformação por compressão, tanto na temperatura ambiente quanto na temperatura

de nitrogênio líquido (4,8% e 4,6%, respectivamente), porém nesta segunda temperatura a proporção de fases da martensita foi maior em relação a temperatura ambiente. Percebe-se também a evolução microestrutural por meio do surgimento de defeitos cristalinos e como os grãos se comportam durante a deformação, onde grãos ferríticos tendem a se movimentar mais devido aos sistemas de deslizamento, juntamente com a maior energia de falha de empilhamento, estarem presentes em maiores quantidades.

4.2.5 Medidas de dureza por microimpressão Vickers

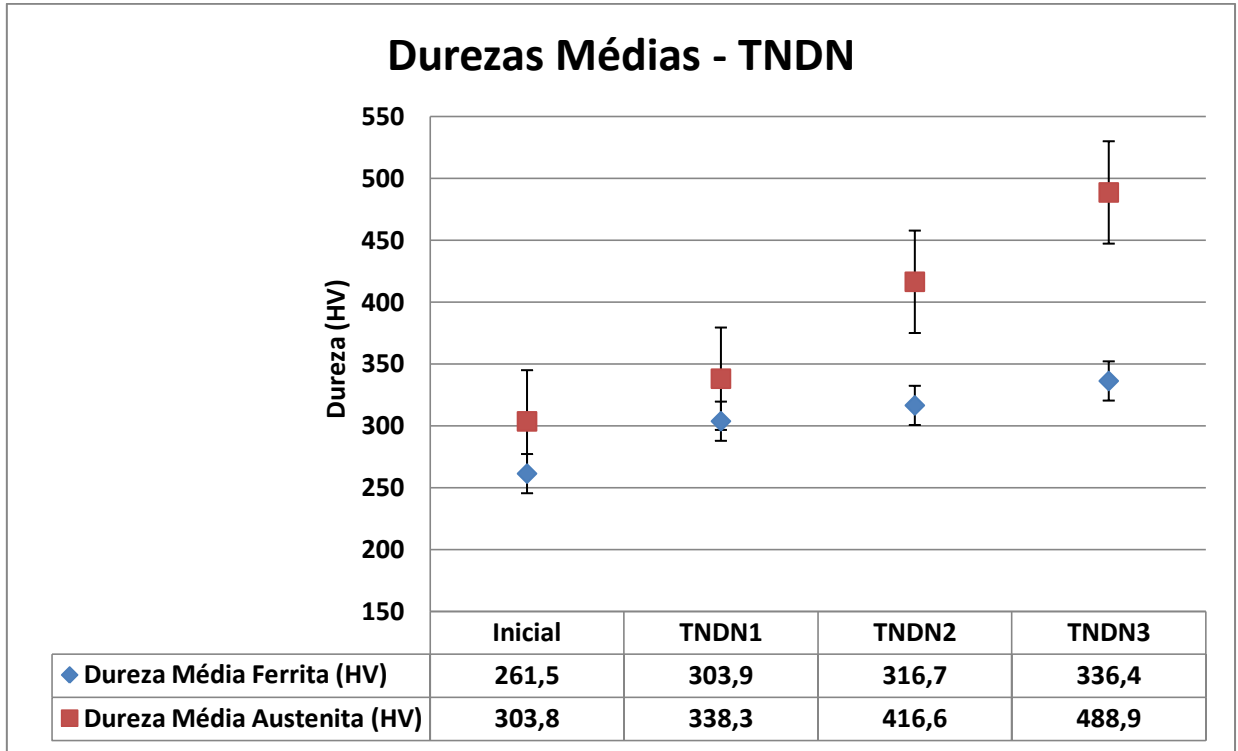
Por fim, as figuras 4.29 e 4.30 mostram o comportamento do material durante análises de dureza por microimpressão Vickers, que através das médias das medidas de cada fase desenvolveu-se os gráficos com seus desvios.

Figura 4.29: Curva com as médias das medidas de dureza por microimpressão Vickers em cada fase das amostras TADN1, TADN2 e TADN3, comparando com a inicial.



Fonte: O autor.

Figura 4.30: Curva com as médias das medidas de dureza por microimpressão Vickers em cada fase das amostras TNDN1, TNDN2 e TNDN3, comparando com a inicial.



Fonte: O autor.

Na mostra inicial a austenita apresenta valor médio de dureza superior ao valor média da ferrita, isso pode ser explicado devido ao fato que o material não passou pelo tratamento de solubilização, ou seja, apresenta certo histórico de processamento. De maneira geral, as amostras tiveram um aumento de dureza de acordo com o a elevação dos níveis de deformação por compressão e diminuição da temperatura de ensaio. Nota-se que as amostras TADN1 e TNDN1 apresentaram valores muito próximos, tanto na fase ferrítica como na austenítica. Já para as amostras TADN2 e TNDN2 percebe-se que a temperatura de nitrogênio líquido têm uma maior influência nas medidas de dureza, onde a amostra TNDN2 apresenta valores superiores que TADN2. Para maiores níveis de deformação têm-se que a amostra TNDN3 apresenta valores superiores que TADN3 na fase ferrítica (cerca de 10%) e austenítica (cerca de 15%). É possível considerar que a fase ferrítica sofre aumento de dureza principalmente na temperatura de nitrogênio líquido, vendo baixa variação durante ensaio de temperatura ambiente. Já na fase austenítica percebe-se variação tanto em temperatura ambiente quanto em nitrogênio líquido, lembrando que a amostra TNDN3 atingiu cerca de 30% de compressão, já a amostra TADN3 cerca de 45% de deformação devido à carga limite do equipamento utilizado.

Mesmo utilizando uma carga baixa (10 gf) para as medidas de dureza por microimpressão, é muito difícil analisar valores obtidos em contornos de grão e interfaces, onde a martensita ϵ apareceu durante as análises das amostras TADN1 e TNDN1. Com isso, microimpressões nestas regiões foram descartadas, utilizando apenas as microimpressões nas regiões de fases conhecidas (austenita e ferrita), por isso a utilização de uma malha de 6x6 (36 medidas) em cada amostra.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados e discussões apresentados, foi possível estudar a evolução da microestrutura associada aos fenômenos ligados à formação da martensita induzida por deformação na austenita nesse aço inoxidável superdúplex da classe ASTM 2507 estudado.

Nesse aço inoxidável superdúplex ASTM 2507 a microestrutura é composta por 54,7% de austenita e 45,2% de ferrita, além de 0,1% sem solução, de acordo com o EBSD da amostra inicial. Além disso, notou-se que na fase ferrítica ocorre à presença de contornos de baixo ângulo. O tamanho médio de grão da ferrita foi de 14,8 μm , enquanto na austenita esse valor foi de 9,2 μm . Os mapeamentos realizados pela técnica de EDS mostraram que molibdênio e níquel segregam mais intensamente para as fases ferrita e austenita, respectivamente.

Com auxílio da técnica de DRX e EBSD verificou-se a presença de martensita ϵ em baixos níveis de deformação (aproximadamente 5%), tanto na TADN1 quanto na TNDN1, ou seja, no início da deformação do aço inoxidável superdúplex ASTM 2507 têm-se a formação de martensita ϵ . Em relação às quantidades de martensita ϵ nas amostras, obteve-se 6,3% para TADN1 e 7,8% para TNDN1, de acordo com o DRX. Com a utilização do EBSD os valores obtidos foram 1,82% de martensita ϵ na amostra TADN1 e 3,17% na amostra TNDN1, levando em conta a região analisada. Embora a quantificação pelas técnicas não tenham gerado os mesmos resultados, em ambas foi possível detectar a presença de martensita ϵ no aço ASTM 2507 deformado por compressão.

Notou-se que em baixos níveis de deformação a martensita épsilon foi detectada em ambas as condições de temperatura: ambiente e criogênica. Para maiores níveis de deformação a martensita épsilon deixou de ser detectada e a decomposição da austenita foi associada à formação da martensita α' , em ambas as condições de temperatura.

Foi verificado que para baixos níveis de deformação, houve uma maior fração de martensita épsilon no aço ASTM 2507 deformado à temperatura criogênica em comparação com a deformação à temperatura ambiente. Da mesma forma, para maiores níveis de deformação foi verificada uma maior quantidade de martensita α' no aço ASTM 2507 deformado à temperatura criogênica em comparação com a deformação à temperatura ambiente.

REFERÊNCIAS

- [1] CHOI, J. Y.; JI, J.H.; HWANG, S.W.; PARK, K. Effects of nitrogen content on TRIP of Fe-20Cr-5Mn-xN duplex stainless steel. **Materials Science and Engineering A**. v. 534, p. 673 - 680, 2012.
- [2] MATSUMURA, O.; SAKUMA, T.; TAKECHI, H. Retained Austenite in 0.4C-Si-1.2Mn steel Sheet Intercritically Heated and Austempered. **ISIJ International**, v. 32, p. 1014 - 1020, 1992.
- [3] KARLSSON, L.; RYEN, L.; PAK, S. Precipitation of intermetallic phases in 22% Cr duplex stainless weld metals. **Welding Research Supplement Journal**. p. 28 - 40, 1995.
- [4] SILVA, J. S. C. L. **Influência da Precipitação de Fase σ na Resistência à Corrosão e nas Propriedades Mecânicas de um Aço Vazado Inoxidável Dúplex**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto, 2008.
- [5] IACOVIELLO, F.; BONIARDI, M.; LA VECCHIA, G. M. Fatigue crack propagation in austeno-ferritic duplex stainless steel 22 Cr 5 Ni. **International Journal of Fatigue**. v. 21, p. 957 - 963, 1999.
- [6] MARTINS, M. **Caracterização Microestrutural-Mecânica e Resistência à Corrosão do Aço inoxidável superdúplex ASTM A890/A890M Grau 6A**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Paulo, 2006.
- [7] BRIGHAM, R. J.; TOZER, E. W. Effect of Alloying Additions on the Pitting Resistance of 18% Cr Austenitic Stainless Steel. **Corrosion, The Journal of Science & Engineering**. v. 30 (5), p. 161 - 166, 1974.
- [8] GUNN, R. N. **Dúplex Stainless Steel: Microstructure, properties and applications**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing, 1997.
- [9] CALLIARI, I.; PELLIZZARI, M.; ZANELATO, M.; RAMOUS, E. The phase stability in Cr-Ni and Cr-Mn duplex stainless steels. **Journal Materials Science**. v. 46, p. 6916-6924, 2011.
- [10] DOBRÁNSZKY, J.; SZABÓ, P. J. EDS - Analysis of Intermetallic Precipitation in Thermally Aged SAF 2507 Type Superduplex Stainless Steel. **Materials Science Forum**. v. 414-415, p. 189-194, 2003.
- [11] ROCHA, M. R. **Estudo da conformabilidade dos aços inoxidáveis austeníticos 304N e 340H e suas correlações com as microestruturas obtidas**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

- [12] ANTUNES, A. E. B.; ANTUNES, L. M. D. Comportamento plástico do aço inoxidável austenítico em baixa temperatura. **Revista Escola de Minas**. v. 60, n. 1, p. 141-147, 2007.
- [13] COSTA E SILVA, A. L. e MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**. 3. ed. São Paulo: Editora Blucher, Villares Metals, p. 220-315, 2010.
- [14] CARBÓ, H. M. **Aço Inoxidável: Aplicação e Especificação**. São Paulo: ACESITA S.A.; 1º edição; p. 7-17, 2001.
- [15] PADILHA, A. F. GUEDES, L. C. **Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades**. 3. ed. São Paulo: Hemus, 1998.
- [16] BADESHIA, H. K. D. H. SOURMAIL, T. **Stainless Steels**. Disponível em: http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2005/Stainless_steels/stainless.html. Acesso em: 18 ago. 2017.
- [17] OUTOKUMPU STAINLESS, A. Handbook of Stainless Steel. **Avesta Research Centre**. Sweden: Sandvikens Tryckeri AB, 2013.
- [18] CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 7. ed. São Paulo: ABM , 2016.
- [19] MARTINS, M.; ROSSITTI, S. M.; RITONI, M.; CASTELETTI, L. C. Effect of Stress at 350°C and 550°C on the Impact Properties of Duplex Stainless Steels. **Materials Characterization**. v. 58. p. 909-916, 2007.
- [20] MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Aços Inoxidáveis Dúplex e Super Dúplex: Obtenção e Cracterização. **Revista Fundição e Serviços**. v. 17, n. 169, p. 108-119, 2007.
- [21] WASHKO, S. D.; AGGEN, G. Wrought Stainless Steels. In: ASM Metals Handbook Properties and Selection: Iron, Steels, and High-Performance Alloys. **ASM International**, v. 1, p. 2006-2194, 1993.
- [22] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart Guide for Specifying Harmonized Standart Grde Compositions for Wrought Stainless Steels. **ASTM A959 - 16**. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/A959.htm>. Acesso em: 18 ago. 2018.
- [23] SOLOMON, H. D., DEVINE, T. M. Duplex Stainless Steels - A Tale of Two Phases. **ASM, Materials Park**. Conf. Duplex Stainless Steels'82. ed. Ohio, EUA, p. 693-756, 1984.
- [24] NILSSON, J. O. Super Duplex Stainless Steels. **Materials Science and Technology**. v. 8, p. 685-700, 1992.
- [25] SENATORE, M.; FINZETTO, L.; PEREA, E. Estudo comparativo entre os Aços Inoxidáveis Dúplex e os Inoxidáveis AISI 304L/316L. **Revista Escola de Minas**. v. 60, n. 1, p. 175-181, 2007.

- [26] NOBLE, D. N. Selection of Wrought Duplex Stainless Steels. **Welding, Brazing and Soldering - ASM Handbook**. ed. 10, v. 6, p. 471-481, 1993.
- [27] KOVACH, C. W. Duplex High Performance Stainless Steels. **Nickel Development Institute**. Canada, ed. 11, p. 96, 2000.
- [28] PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. Handbook of Stainless Steels. **McGraw-Hill**. New York, ed. 1, p. 800, 1977.
- [29] ALVAREZ, A. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering Journal**. v. 1, n. 1, p. 51-57, 2008.
- [30] HEMMER, H.; GRONG, O. A Process Model for the Heat-Affected Zone Microstructure Evolution in Duplex Stainless Steel Weldments. Part I. The model. **Metallurgical and Materials Transactions**. v. 30, n. 11, p. 2915-2929, 1999.
- [31] PINTO, P. S. G. **Avaliação da Resistência ao Impacto de Juntas de Aço Inoxidável Super Dúplex Soldadas por GMAW Pulsado com Diferentes Misturas Gasosas**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais). Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [32] PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. 2. ed. São Paulo: Hemus, 2007.
- [33] FILHO, E. B.; SILVA, I. B.; BATALHA, G. F.; BUTTON, S. T. **Conformação Plástica dos Metais**. 6. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2011.
- [34] MEYERS, M. A.; CHAWLA, K. K. **Mechanical Behavior of Materials**. 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- [35] REED-HILL, R. E.; ABBASCHIAN, R. Physical Metallurgy Principles. **Cengage Learning**. Boston, v. 4, p. 750, 2008.
- [36] PADILHA, A. F.; SICILIANO, JR. F. **Encruamento, Recristalização, Crescimento de Grão e Textura**. 3. ed. São Paulo: ABM, 2005.
- [37] SWANN, P. R. Dislocation Arrangements in Face-Centered Cubic Metals and Alloys. In: Electron Microscopy and Strenght of Crystals. (THOMAS, G. and WASHBURN, J. eds.). **Interscience Publishers**. New York, p. 131-181, 1963.
- [38] WATKINM J. S. Dependence of Void Swelling on the Electron Vacancy Concentration.Irradiation Effects on the Microstructure and Properties of Materials. **ASTM - International**. Disponível em: https://www.astm.org/DIGITAL_LIBRARY/STP/PAGES/STP38054S.htm. Acesso em: 15 set. 2018.
- [39] GAVRILJUK, V. G. Nitrogen in Iron and Steel. **ISIJ International**. Japan, vol. 36, n. 7, p. 738-745, 1996.

- [40] PROCOPIAK, L. A. J.; SOUZA, N. C.; D'OLIVEIRA, A. S. C. M.; XIAOJUN, Z. Efeito dos Processos de Modificação Superficial na Resistência a Erosão por Cavitação. **Programa P&D Copel/Aneel**. Curitiba, ed. 1, p. 4, 2000.
- [41] OTSUKA, K.; WAYMAN, C. M. **Shape Memory Materials**. 1. ed. United Kingdom: Cambridge University Press, p. 248, 1998.
- [42] RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. **Transformações de fases**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, p. 189 - 204, 2007.
- [43] AGUIAR, D. J. M. **Estudo da Formação e Reversão de Martensita Induzida por Deformação na Austenita de dois Aços Inoxidáveis Dúplex**. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica da Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, p. 147, 2012.
- [44] BHADESHIA, H. K. D. H. **Bainite in Steels: Transformations, Microstructure and Properties**. 2. ed. Michigan: IOM Communications, 2001.
- [45] LO, K. H.; LAI, J. K. L. On the Cryogenic Magnetic Transition and Martensitic Transformation of the Austenite Phase of 7MoPLUS Duplex Stainless Steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. China, v. 322, n. 16, p. 2335 - 2339, 2010.
- [46] ARPAN, D.; SEVAPRASAD, S.; GHOSH, M.; CHAKRABORTI, P. C.; TARAFDER, S. Morphologies and Characteristics of Deformation Induced Martensite During Tensile Deformation of 304 LN Satainless Steel. **Materials Science and Engineering A**. India, v. 486, n. 1-2, p. 283 - 286, 2008.
- [47] MÉSZÁROS, I.; PROHÁSZKA, J. Magnetic Investigation of the Effect of Martensite on the Properties of Austenitic Stainless Steel. **Journal of Materials Processing Technology**. Hungary, v. 161, n. 1-2, p 162 - 168, 2005.
- [48] YANG, J. B.; YANG, Z. G.; NAGAI, Y. HASEGAWA, M. A. Crystallographic Model offcc/bcc Martensitic Nucleation and Growth. **Acta Materialia**. Japan, v. 58, n. 5, p. 1599 - 1606, 2010.
- [49] TALONEN, J.; NENONEN, P.; PAPE, G.; HÄNNINEN, H. Effect of Strain Rate on the Strain-Induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ Martensite Transformation and Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel. **Metallurgical and Materials Transactions A**. Finland, v. 36, n. 2, p. 421 - 432, 2005.
- [50] CHOI, J. Y.; JIN, W. Strain Induced Martensite Formation and its Effect on Strain Hardening behavior in the Cold Drawn 304 Austenitic Stainless Steel. **Scripta Materialia**. Korea, v. 36, n. 1, p. 94 - 104, 1997.
- [51] SALES, L. S. **Envelhecimento na Martensita Induzida por Deformação em Aços Tipo AISI 304**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

- [52] CASTRO, C. S. B. **Efeito da Adição de Cobre nas Propriedades Mecânicas de Aços inoxidáveis Austeníticos**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.
- [53] MARTINS, L. F.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Effect of Carbon on the Cold-Worked State and Annealing behavior of two 18 wt %Cr - 8 wt %Ni Austenitic Stainless Steel. **ISIJ International**. Japan, v. 38, n. 6, p. 572 - 579, 1998.
- [54] HERRERA, C.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Microstructural refinement During Annealing of Plastically Deformed Austenitic Stainless Steels. **Materials Science Forum**. Switzerland, v. 550, p. 423 - 428, 2007.
- [55] TAVARES, S. S. M.; SILVA, M. R.; PARDAL, J. M.; ABREU, H. F. G.; GOMES, A. M. Microstructural Changes Produced by Plastic Deformation in the UNS S31803 Duplex Stainless Steel. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 180, n. 1-3, p. 318 - 322, 2006.
- [56] MUMTAZ, K.; TAKAHASHI, S.; ECHIGOYA, J.; KAMADA, Y.; ZHANG, L.F.; KIKUCHI, H.; ARA, K.; SATO, M. Magnetic Measurements of Martensitic Transformation in Austenitic Stainless Steel after room Temperature Rolling. **Journal of Materials Science**. Japan, v. 39, n. 1, p. 85 - 97, 2004.
- [57] GUY, K. B.; BUTLER, E. P.; WEST, D. R. F. Reversion of bcc alpha' Martensite in Fe-Cr-Ni Austenitic Stainless Steels. **Metal Science**. v. 17, n. 4, p. 167-176, 1983.
- [58] LEE, T.H., SHIN, E., OH, Ch., HA, H.Y., KIM, S.J. Correlation between stacking fault energy and deformation microstructure in high interstitial-alloyed austenitic steels. **Acta Materialia**. South Korea, v. 58, n. 8, p. 3173-3186, 2010.
- [59] BRACKE, L., MERTENS, G., PENNING, J., COOMAN, B., C., LIEBEHERR, M., AKDUT, N. Influence of phase transformations on the mechanical properties of high-strength austenitic Fe-Mn-Cr steel. **Metallurgical and materials transactions A**. Belgium, v. 37, n. 2, p. 307-317, 2006.
- [60] YANG, H., ZHANG, J. H., YONGBO XU, MEYERS, M. A. Microstructural characterization of the shear bands in Fe-Cr-Ni single crystal by EBSD. **Journal of Materials Science and Technology**. China, v. 24, n. 6, p. 819-828, 2008.
- [61] KRUPP, U., ROTH, I., CHIST, H., KUBBELER, M., FRITZEN, C. In situ SEM observation and analysis of martensitic transformation during short fatigue crack propagation in metastable austenitic steel. **Advanced Engineering Materials**. Osnabrück, v. 12, n. 4, p. 255-261, 2010.
- [62] REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. O Desenvolvimento dos Aços Inoxidáveis Ferríticos-Austeníticos com Microestrutura Dúplex. **Metalurgia e Materiais, ABM**. São Paulo, v. 48, n. 409, p. 551 - 563, 1992.

- [63] PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. **Dúplex Stainless Steels**. Chapter 3: Phase transformation and microstructure. 1. ed. New Jersey: Wiley, p. 115-139, 2009.
- [64] SHEK, C. H.; WONG, K. W.; LAI, J. K. L. Review of Temperature indicators and the use of Duplex Stainless Steels for life Assessment. **Materials and Science Engineering**. Hong Kong, v. 19, n. 5-6, p. 153 - 200, 1997.
- [65] LONDOÑO, A. J. R. **Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e Fase Sigma por Simulação Térmica da Zona Afetada pelo Calor na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Dúplex**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.
- [66] POHL M.; STORZ O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitation on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**. v. 58, n. 1, p. 65-71, 2007.
- [67] STEEN, W.; MAZUMDER, J. **Laser Material Processing**. 4. ed. London: Springer-Verlag, 2005.
- [68] KIM, H. et al. Dynamic tension-compression asymmetry of martensitic transformation in austenitic Fe-(0,4-1,0) C-18Mn steels for cryogenic applications. **Acta Materialia**. v. 96, p. 37-46, 2015.
- [69] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature. **ASTM E9 - 09**. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/E9.htm>. Acesso em: 18 ago. 2018.
- [70] HAYNES, R. **Optical Microscopy of Materials**. 1. ed. New York: Springer US, 1984.
- [71] PADILHA, A. F.; FILHO, F. A. **Técnicas de análise microestrutural**. 2. ed. São Paulo: Hemus, 2004.
- [72] CULLLITY, B. D.; WEYMOUTH, J. W. Elements of X-ray Diffraction. **American Journal of Physics**. Massachusetts, v. 25, n. 6, p. 394-395, 1957.
- [73] JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray powder diffraction**. 1. ed. New Jersey: Wiley-Interscience, 1996.
- [74] GUINIER, A. **X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies**. 1. ed. revised. United States: Dover Publications, 2003.
- [75] RIETVELD, H. M. A. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**. v. 2, n. 2, p. 65 - 71, 1969.
- [76] LARSON, A. C.; Von DREELE, R. B. General structure analysis system (GSAS). **Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748**. Los Alamos, USA, 2004.

- [77] TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**. Illinois, v. 21, n. 1, p. 67-70, 2006.
- [78] PINTO, A.; LOPES, A. **A utilização da técnica de EBSD em estudos de microtextura e mesotextura**. Textura e Relações de Orientação. 2. ed. São Paulo: IPEN, 2003.
- [79] PADILHA, A. F. **Utilização da técnica de difração de elétrons retroespalhados na caracterização microestrutural dos materiais**. São Paulo: Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP, n. BT/PMT9901, 2000.
- [80] ROLLETT, A. D. **Crystallographic Information via Microtexture Techniques**. In: Advanced Characterization and Microstructural Analysis. Pittsburgh, 2003.
- [81] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standart Test Method fot Knoop and Vickers Hardness of Materials. **ASTM E384 - 11e1**. Disponível em: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/E384-11E1.html>. Acesso em: 21 fev. 2019.
- [82] NETO, R. G. F. **Estudo da recristalização do aço inoxidável lean dúplex LDX2101 submetido a diferentes graus de redução por laminação a frio**. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.
- [83] TALONEM, J.; HÄNNINEM, H. Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels. **Acta Materialia**. v. 55, n. 18, p. 6108-6118, 2007.
- [84] CHOI, J. Y. et al. Strain Induced Martensitic Transformation on Fe-20Cr-5Mn-0,2Ni Duplex Stainless Steel During Cold Rolling: Effects of Nitrogen Addition. **Materials Science and Engineering A**. v. 528, n. 18, p. 6012-6019, 2011.
- [85] GUO, Y. et al. Effect of Annealing Temperature on the Mechanical and Corrosion Behavior of a Newly Developed Novel Lean Duplex Stainless Steel. **Materials**. v. 7, n. 9, p. 6604-6619, 2014.
- [86] LIU, X. W. et al. Iron Carbides in Fischer-Tropsch Synthesis: Theoretical and Experimental Understanding in Epsilon-Iron Carbide Phase Assignment. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 121, n. 39, p. 21390-21396, 2017.
- [87] AROYO, et. al. **Zeitschrit fuer Kristallographie**. Wyckoff Positions of Space Groups - Bilbao Crystallographic Server, 221, 1, 15-27. Disponível em: <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list>. Acesso em: 15 abr. 2019.
- [88] FANCIO, E. **Aplicação do método Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios X**. 1999. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP. São Paulo, 1999.

[89] VIANA, C. S. C.; PAULA, A. S. **Textura de deformação**. In: Textura e relações de orientação: deformação plástica, recristalização e crescimento de grão. 2. ed. São Paulo: A. P. Tschiptschin e col., 2003.

[90] PADILHA, A. F.; AGUIAR, D. J. M.; PLAUT, R. L. Duplex Stainless Steels: a Dozen of Significant Phase Transformations. **Defect and Diffusion Forum**. v. 322, p. 163 - 174, 2012.