

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

ARIANE EMI YONEKUBO

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO INOXIDÁVEL
SUPERDÚPLEX UNS S32520 (UR 52N⁺) PROCESSADO POR MOAGEM DE
ALTA ENERGIA**

PONTA GROSSA

2010

ARIANE EMI YONEKUBO

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO INOXIDÁVEL
SUPERDÚPLEX UNS S32520 (UR 52N⁺) PROCESSADO POR MOAGEM DE
ALTA ENERGIA**

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

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

PONTA GROSSA

2010

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

Y55c Yonekubo, Ariane Emi
Caracterização microestrutural do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 (UR 52N⁺) processado por moagem de alta energia / Ariane Emi Yonekubo. Ponta Grossa, 2010.
109f.
Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais – Área de Desenvolvimento e caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho

1. Aço inoxidável superdúplex. 2. Moagem de alta energia.
3. Moinho Spex. 4. Moinho Attritor. 5. Moinho Planetário.
I. Cintho, Osvaldo Mitsuyuki. II. T.

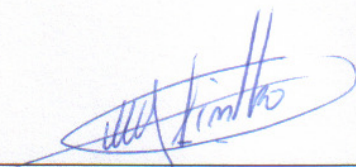
CDD: 672

ARIANE EMI YONEKUBO

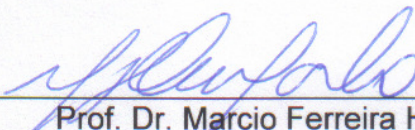
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX
UNS S32520 (UR 52N⁺) PROCESSADO POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, para o Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

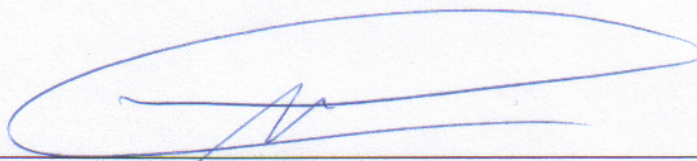
Ponta Grossa, 10 de setembro de 2010.



Prof. Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho - Orientador
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Marcio Ferreira Hupalo
Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Clodomiro Alves Júnior
Departamento de Física Teórica e Experimental
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a *Deus*.

Aos meus pais, *Ruth Kanasiro Yonekubo* e *Yukinori Yonekubo*, e ao meu namorado, *Thiago Marcondes de Oliveira* pelo incentivo e apoio durante todos os momentos da minha vida.

Ao professor orientador e amigo, *Dr. Osvaldo Mitsuyuki Cintho*, pela orientação e confiança.

A todos os amigos, colegas e profissionais tanto da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) como da Universidade de São Paulo (USP) que me ajudaram diretamente ou indiretamente na realização deste trabalho; sinceros agradecimentos ao professor Gerson do Departamento de Física da UEPG e aos os meninos do Laboratório de Usinagem do Departamento de Física. A *Selma* pela disposição e boa vontade de ajudar os alunos do Mestrado, aos laboratoristas *Milton*, *Douglas* e *Nilson*, pela realização de algumas análises e à coordenadora da Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, professora *Adriana* pela presença e dedicação.

Em especial, às queridas pessoas que muito me ajudaram: *Melina*, *Ivan*, *Evaldo*, *Selauco*, *Kahl*, *Denilson*, *Marcos* e professor *Dr. Capocchi*.

A todas as pessoas que foram e são importantes para mim e que às vezes nunca souberam, ou nunca tive a chance, a oportunidade ou a coragem de lhes dizer.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudos proporcionada e à Fundação Araucária pelo suporte financeiro em trabalhos que tornou este trabalho mais fácil e possível de ser realizado.

Não foi de um salto que os grandes homens chegaram às culminâncias do êxito, mas sim, trabalhando e velando enquanto os outros dormiam.

(James Allen)

RESUMO

Aços inoxidáveis dúplex são frequentemente utilizados em aplicações onde é necessária elevada resistência mecânica combinada a resistência à corrosão. São formados por uma mistura de ferrita (α) CCC e austenita (γ) CFC, apresentam limite de escoamento cerca de o dobro dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, maior plasticidade que a dos martensíticos e dos endurecíveis por precipitação, elevada resistência à corrosão intergranular, à corrosão localizada e à corrosão sob tensão. Porém, durante a deformação a quente, estes aços recristalizam-se formando uma microestrutura lamelar com propriedades anisotrópicas. Através da moagem de alta energia, realizada com moinhos de bolas dos tipos Spex, Attritor e Planetário, objetivou-se obter um aço inoxidável superdúplex de grãos homogêneos equiaxiais e finos. Inicialmente, neste trabalho, foram feitos cavacos por usinagem da chapa laminada de um aço inoxidável superdúplex comercial UNS S32520 (UR 52N⁺), sem tratamento térmico prévio, os quais foram submetidos à moagem de alta energia acertando-se os parâmetros de moagem e posteriormente realizou-se o tratamento térmico em temperaturas de 1200 °C e 1250 °C, por tempo de 1 hora em atmosfera de argônio, e a 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio com 2% de hidrogênio. Analisaram-se os pós obtidos por microscopia eletrônica de varredura, observando que as partículas menores e mais homogêneas foram obtidas após as moagens no Spex por 16 e 32 horas; a curva de compressibilidade mostrou que após um tempo muito grande de moagem, o material pode apresentar dificuldade de compactação e desta maneira, maior porosidade final. A difração de raios x apresentou picos com alargamento na base devido ao tamanho pequeno de partículas obtidas. A porcentagem de porosidade, determinada por micrografia óptica, diminuiu após tratamento térmico a 1200 °C em atmosfera de argônio com 2% de hidrogênio, porém a microscopia eletrônica de varredura mostrou uma porosidade fina que não pôde ser observada somente através da microscopia óptica. As análises térmicas por calorimetria exploratória diferencial e por análise térmica diferencial mostraram picos de formação e reversão de martensita induzida por deformação e pela microscopia de força atômica, foram observadas as fases ferrita magnética e austenita paramagnética por ensaio não destrutivo. A moagem dos cavacos em moinho do tipo Spex por 16 horas forneceu uma microestrutura refinada com grãos equiaxiais e tamanho de 11 μm após tratamento térmico a 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio.

Palavras-chave: Aço inoxidável superdúplex. Moagem de alta energia. Moinho Spex. Moinho Attritor. Moinho Planetário.

ABSTRACT

Superduplex stainless steels are often used in applications where is necessary high mechanical strength combined with corrosion resistance. They are formed by a ferrite (α) BCC and austenite (γ) FCC mixture, have a yield stress about of the double of the austenitic and ferritic stainless steels, larger plasticity that the one of the martensitic and precipitation hardening, high resistance to the intergranular corrosion, pitting and the stress-corrosion cracking. However, during hot deformation, these steels recrystallize forming a lamellar microstructure with anisotropic properties. Through the high energy milling, accomplished with Spex, Attritor and Planetary ball mills, it was aimed to obtain a homogeneous and with fine grains superduplex stainless steel. Initially, in this work, chips were made by machining of a UR 52N⁺ (UNS S32520) commercial superduplex stainless steel rolled sheet, without previous heat treatment, which will be submitted to the high energy milling adjusting the milling parameters and subsequently it was accomplished the heat treatment at temperatures of 1200 °C e 1250 °C for 1 hour in argon atmosphere and 1200 °C for 1 hour in argon with 2% of hydrogen. The obtained powders were analyzed by scanning electron microscopy, observing that the smaller and more homogeneous particles were obtained by Spex milling for 16 and 32 hour; the compressibility curve showed that after a long time milling, the material can present compaction difficulty and this way, great final porosity. The x ray diffraction presented peaks with a bottom widening due to the small size of the obtained particles. The porosity percentage determined by optical microscopy, reduced after heat treatment at 1200 °C in argon atmosphere with 2% hydrogen, however the scanning electron microscopy showed a fine porosity that could not be observed only in the optical microscopy analysis. The *differential scanning calorimetry* and the differential thermal analysis showed formation and reversion of strain induced martensite peaks and using atomic force microscopy, magnetic ferrite and paramagnetic austenite phases were observed by a non destructive test. The milling of the chips in Spex milling for 16 hours provided a refined microstructure with equiaxial grains and size of 11 μm after heat treatment at 1200 °C for 1 hour in argon atmosphere.

Keywords: Superduplex stainless steel. Mechanical alloying. Spex mill. Attritor mill. Planetary mill.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1	– Microscopia ótica da pastilha feita com pó moído por 15h e tratada termicamente a 1200°C por uma hora.....	17
Figura 1.2	– Comparativo entre as imagens de microscopia eletrônica de varredura das estruturas dúplex obtidas pelo processamento em moinho de alta energia. A) a partir de pós elementares [MOINHOS ⁷]; B) a partir de cavacos fragilizados por precipitação de fase σ	18
Figura 2.1	– Microscopia ótica tridimensional de um aço inoxidável dúplex laminado. A ferrita é a fase escura. Ataque químico com reagente Beraha II.....	28
Figura 2.2	– Diagrama de equilíbrio de fase binário ferro-cromo.....	33
Figura 2.3	– Visão tridimensional do diagrama de equilíbrio ternário ferro-cromo-níquel.....	35
Figura 2.4	– (a) Projeção das linhas <i>liquidus</i> e; (b) projeção das linhas <i>solidus</i> do diagrama ternário cromo-ferro-níquel.....	36
Figura 2.5	– Seção isotérmica do diagrama ternário cromo-ferro-níquel em diferentes temperaturas: (a) 1300 °C; (b) 1000 °C; (c) 800 °C e (d) 650 °C.....	37
Figura 2.6	– Seções isotérmicas do sistema ferro-cromo-níquel-molibdênio com teor de ferro constante igual a 70% em peso a temperaturas iguais a (a) 1093 °C e (b) 816 °C. α = ferrita, γ = austenita, σ = fase sigma, χ = fase chi, η = fase eta (fase de LavesFe ₂ Mo).....	38
Figura 2.7	– Diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) mostrando o efeito dos elementos de liga nas reações de precipitação em aços inoxidáveis dúplex.....	40
Figura 2.8	– Microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários mostrando a precipitação de fase sigma (σ) em aços inoxidáveis dúplex. Ataque com V2A-Beize. A = austenita; F = ferrita; S = fase σ . (a) Aço inoxidável dúplex de baixo carbono W. Nr. 1.4462. (b) Aço inoxidável dúplex de alto teor de carbono W. Nr. 1.4464.....	42
Figura 2.9	– Constituintes representativos dos pós iniciais usados na moagem de alta energia mostrando suas características de deformação.....	49
Figura 2.10	– Desenho esquemático da colisão esfera-pó-esfera.....	50

Figura 2.11	– (a) Moinho Spex 8000. (b) Conjunto do jarro de carbeto de tungstênio consistindo de frasco, tampa, gaxeta, e bolas.....	51
Figura 2.12	– (a) Moinho de bola Planetário da marca Fritsch Pulverisette, modelo P-5. (b) Representação esquemática do movimento de esferas dentro do moinho.....	52
Figura 2.13	– Tipo de moinho Attritor 1-S. (b) Arranjo dos braços de rotação em uma haste no moinho de bolas de atrito.....	53
Figura 3.1	– Fluxograma do processo utilizado na preparação e análise das amostras.....	55
Figura 3.2	– Moinho SPEX Certiprep, modelo 8000M Mixer/Mill, que se encontra na UEPG. (a) Moinho fechado; (b) moinho aberto; (c) jarro e esferas do moinho.....	56
Figura 3.3	– Moinho Planetário da marca Fritsch, modelo Pulverisette 6. (a) Moinho fechado; (b) moinho aberto (fonte: Fritsch ¹); (c) jarro do moinho.....	57
Figura 3.4	– Moinho Attritor que se encontra na UEPG, marca Union Process, modelo 01-HD. (a) moinho em funcionamento; (b) jarro e haste do moinho.....	57
Figura 3.5	– Sistema para tratamento térmico com atmosfera controlada por argônio do DEMA/UEPG.....	60
Figura 3.6	Forno para tratamento térmico com atmosfera controlada por argônio e hidrogênio do DEMA/UEPG.....	61
Figura 3.7	– Exemplo da malha de 100 pontos utilizada para determinar a fração volumétrica da porosidade por metalografia quantitativa. Microscopia óptica da amostra de aço inoxidável superdúplex UNS S32520 processado no moinho Spex por 32 h e tratado termicamente a 1200 °C por 1 h em atmosfera de argônio.....	64
Figura 4.1	– Microscopia óptica tridimensional da chapa do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 laminada, como recebida. A ferrita é a fase escura. Ataque químico com reagente Beraha.....	65
Figura 4.2	– Microscopia eletrônica de varredura da chapa do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 laminada na direção longitudinal, como recebida. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH. O aumento é dado pela barra de escala...	66
Figura 4.3	– Cavacos feitos a partir da chapa de aço inoxidável superdúplex UNS S32520 laminada.....	66

Figura 4.4	– MEV do pó do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, processado no moinho Spex por (a) 8 horas, (b) 16 horas e (c) 32 horas. Poder de moagem de 5:1, 1% de agente de controle de processo (ácido esteárico) em atmosfera de nitrogênio.....	68
Figura 4.5	– MEV do pó do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, processado no moinho Attritor por (a) 15 horas, (b) 25 horas e (c) 48 horas com poder de moagem de 40:1, rotação de 600 rpm e 1,5% de agente de controle de processo (ácido esteárico) em atmosfera de argônio.....	69
Figura 4.6	– Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem para uma liga tântalo-níquel.....	70
Figura 4.7	– MEV do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, processado no moinho Attritor por (a) 15 horas e (b) 25 horas. Poder de moagem de 40:1, rotação de 600 rpm e 1,5% de agente de controle de processo (ácido esteárico) em atmosfera de argônio.....	71
Figura 4.8	– MEV do pó do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, processado no moinho Planetário por 100 horas. Poder de moagem de 16:1, 1% de agente de controle de processo (ácido esteárico) em atmosfera de argônio.....	72
Figura 4.9	– MEV dos pós do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtidos pelo processamento nos moinhos: (a _I) Spex por 16 horas, (a _{II}) Spex por 32 horas, (b) Attritor por 48 horas e (c) Planetário por 100 horas.....	73
Figura 4.10	– Gráfico de compressão programada mostrando a variação da densidade a verde dos pós obtidos nas diferentes moagens versus a variação de tensão.....	74
Figura 4.11	– (a) Difratoograma das três faces da chapa de aço inoxidável superdúplex UNS S32520 como recebida; (b) Esquema da nomenclatura dada às faces da chapa do aço. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 33-097 (γ) e JCPDS 35-1375 (α).....	76
Figura 4.12	– Difratoograma dos pós obtidos após as moagens nos moinhos Spex por 8 h, 16 h e 32 h, Attritor por 48 h e Planetário por 100 h.....	77

Figura 4.13	– (a) DSC dos pós do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtidos pelo processamento nos moinhos: Spex por 8 h, 16 h e 32 h; Attritor por 48 h e Planetário por 100 h. (b) DSC dos pós obtidos pelo processamento no moinho Spex por 16 h e 32.....	79
Figura 4.14	– (a) DTA do pó do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtido pelo processamento no moinho Spex por 16 h. (b) Ampliação dos picos de (a).....	81
Figura 4.15	– MEV do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtidos por processamento em moinho do tipo Spex por (I) 16 horas e (II) 32 horas com diferentes tratamentos térmicos: (a) a 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio; (b) a 1250 °C por 1 hora em atmosfera de argônio e (c) a 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio e hidrogênio (2%).....	90
Figura 4.16	– MEV do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtidos por processamento em moinho do tipo Spex por 32 horas em atmosfera de argônio com 2% de hidrogênio (sem ataque químico).....	91
Figura 4.17	– MFA do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 processado nos moinhos do tipo (a) Spex por 16 horas, (b) Attritor por 48 horas e (c) Planetário por 100 horas e tratados termicamente a 1200 °C por 1 h. Imagens (a _I), (b _I) e (c _I) mostram superfícies topográficas e imagens (a _{II}), (b _{II}) e (c _{II}) mostram a distribuição dos domínios magnéticos.....	93
Figura 4.18	– MEV da amostra (a) obtida da mistura dos pós Fe-19,5Cr-5Ni em moinho Attritor por 15 h e tratada termicamente a 1200 °C por 1 h*; (b) do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtido a partir de cavacos fragilizados a 800 °C por 6 h, reprocessados em moinho Spex por 10 h e tratadas termicamente a 1200 °C por 1 h**; (c) do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtido da moagem direta dos cavacos em moinho Spex por 16 h e tratada termicamente a 1200 °C por 1 h e (d) obtido da moagem direta dos cavacos em moinho Spex por 16 h e tratada termicamente a 1250 °C por 1 h.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	– Sumário dos efeitos dos elementos de liga nas propriedades de aços inoxidáveis.....	31
Tabela 2.2	– Composições químicas (% em peso) de alguns aços inoxidáveis.....	32
Tabela 2.3	– Estruturas cristalinas e composição de fases que podem ocorrer em aços inoxidáveis.....	39
Tabela 2.4	– Composição química do aço UR 52N ⁺ (os valores são dados em % em peso de cada elemento).....	46
Tabela 2.5	– Propriedades mecânicas e físicas típicas do aço UR 52N ⁺	46
Tabela 3.1	– Composição do reagente metalográfico Beraha modificado.....	58
Tabela 3.2	– Parâmetros de moagens utilizados.....	62
Tabela 4.1	– Dados do DSC realizado no aço inoxidável superdúplex UNS S32520 processado em moinho do tipo Spex por 16 horas.....	83
Tabela 4.2	– Análise quantitativa da porosidade encontrada nas amostras submetidas a tratamento térmico de 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio.....	86
Tabela 4.3	– Análise quantitativa da porosidade encontrada nas amostras submetidas a tratamento térmico de 1250 °C por 1 hora em atmosfera de argônio.....	87
Tabela 4.4	– Análise quantitativa da porosidade encontrada nas amostras submetidas a tratamento térmico de 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio e hidrogênio.....	89

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

CCC	Cúbica de Corpo Centrado
CFC	Cúbica de Face Centrado
α	Fase Alotrópica do Ferro (Ferrita)
γ	Fase Alotrópica do Ferro (Austenita)
σ	Fase Sigma
α'	Fase rica em cromo precipitada na ferrita em temperaturas em torno de 475°C, também chamada de martensita induzida por deformação
Cr	Cromo
C	Carbono
Ni	Níquel
Mo	Molibdênio
Cu	Cobre
N	Nitrogênio
VOD	<i>Vacuum-Oxygen Descarburization</i>
AOD	<i>Argon-Oxygen Descarburization</i>
ZAC	Zona Afetada pelo Calor
PRE	<i>Pitting Resistance Equivalent Number</i>
AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
UNS	<i>Unified Numbering System</i>
SAE	<i>Society of Automotive Engineers</i>
TCC	Tetragonal de Corpo Centrado
Si	Silício
Ti	Titânio
Nb	Nióbio
Mn	Manganês
S	Enxofre
P	Fósforo
Se	Selênio
δ	Fase Alotrópica do Ferro (Ferro Delta)
TCP	<i>Topologically Close-Packed</i> (Topologicamente Compactas)
χ	Fase Chi ($\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$)
η	Fase de Laves ou Fase Eta (Fe_2Mo)
γ'	Austenita Primária
γ'' ou γ_2	Austenita Secundária
GCP	<i>Geometrically Close-Packed</i> (Geometricamente Compactas)
V	Vanádio
Al	Alumínio
W	Tungstênio
L	Líquido
π	Fase Pi (composta de 28% Fe - 35% Cr - 3% Ni - 34% Mo e surge entre 550 e 700 °C)
ε	Martensita transformada em estrutura hexagonal compacta
τ	Fase Tal
G	Fase precipitada na ferrita rica em níquel e silício, contribuindo para a fragilização a 475°C dos aços inoxidáveis

R	Fase rica em molibdênio e de estrutura cristalina trigonal formada entre 550 e 700 °C
TTT	Tempo-Temperatura-Transformação
EDE	Energia de Falha de Empilhamento
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i>
AFNOR	<i>Association Française de Normalisation</i>
PCA	<i>Processing Control Agent</i> (Agente de Controle de Processo)
DRX	Difração de Raios x
XRD	<i>X Ray Diffraction</i> (Difração de Raios X)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EBS	<i>Electron Backscatter Diffraction</i> (Difração de Elétrons Retroespalhados)
DTA	<i>Differential Thermal Analysis</i> (Análise Térmica Diferencial)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
MFA	Microscopia de Força Atômica
MFM	Microscopia de Força Magnética
HC	Hexagonal Compacto
JCPDS	International Center for Diffraction Data
Ar	Gás Argônio
H ₂	Gás Hidrogênio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	19
2.1	HISTÓRIA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS.....	19
2.2	OS AÇOS INOXIDÁVEIS E SUA CLASSIFICAÇÃO.....	22
2.2.1	Aços inoxidáveis ferríticos.....	23
2.2.2	Aços inoxidáveis austeníticos.....	24
2.2.3	Aços inoxidáveis martensíticos.....	24
2.2.4	Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação.....	25
2.2.5	Aços inoxidáveis dúplex.....	25
2.3	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E O PAPEL DOS ELEMENTOS DE LIGA.....	28
2.3.1	Cromo.....	28
2.3.2	Molibdênio.....	29
2.3.3	Nitrogênio.....	29
2.3.4	Manganês.....	30
2.3.5	Níquel.....	30
2.3.6	Silício.....	30
2.3.7	Carbono.....	31
2.4	DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO E FASES TÍPICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS.....	33
2.4.1	Sistema Fe-Cr.....	33
2.4.2	Sistema Fe-Cr- Ni.....	34
2.4.3	Sistema Fe-Cr-Ni-Mo.....	38
2.4.4	Precipitação de fases secundárias.....	40
2.4.4.1	Fase σ	41
2.4.4.2	Fragilização a 475 °C (885 °F).....	44
2.5	O AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS S32520 (UR 52N ⁺).....	45
2.5.1	Composição química, propriedades mecânicas e físicas.....	46
2.5.2	Tratamento térmico.....	47
2.6	PROCESSOS MECANOQUÍMICOS.....	47
2.6.1	Moagem de alta energia.....	48
2.6.2	Tipos de moinhos de alta energia.....	50
2.6.2.1	Moinho agitador Spex.....	51
2.6.2.2	Moinho de bolas Planetário.....	52
2.6.2.3	Moinho Attritor.....	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.1	MATERIAL UTILIZADO.....	54
3.2	MÉTODO EXPERIMENTAL.....	54
3.2.1	Moagem de alta energia.....	55
3.2.2	Tratamento térmico.....	60
3.2.3	Determinação da porosidade.....	62
3.2.4	Microscopia de força atômica (MFA) e microscopia de força magnética (MFM).....	64

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1	AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS S32520 (UR 52N ⁺) COMO RECEBIDO.....	65
4.2	MOINHO SPEX.....	67
4.3	MOINHO ATTRITOR.....	69
4.4	SPEX 16 h E 32 h × ATTRITOR 48 h × PLANETÁRIO 100 h.....	71
4.5	CURVAS DE COMPRESSIBILIDADE.....	74
4.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).....	76
4.7	ANÁLISES TÉRMICAS POR: CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA).....	78
4.8	DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE.....	84
4.9	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	90
4.10	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA).....	92
4.11	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	94
5	CONCLUSÕES.....	97
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

1 INTRODUÇÃO

No início do século XX os aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos começaram a ser descobertos, sendo que o estudo dos aços inoxidáveis de estrutura dúplex teve início por volta de 1927. Porém, somente no final dos anos 60 e início dos anos 70, com o desenvolvimento dos processos AOD (*Argon-Oxygen Descarburization*) e VOD (*Vacuum-Oxygen Descarburization*), que a produção de aços inoxidáveis melhorou devido ao controle de maior precisão no teor de carbono, oxigênio, enxofre e nitrogênio em suas composições.^{1, 2, 3, 4}

Os aços inoxidáveis dúplex são assim denominados por serem constituídos de uma microestrutura bifásica de austenita (γ) e ferrita (α). Além de possuírem propriedades mecânicas e resistência à corrosão mais elevadas que os aços de estruturas somente austeníticas ou ferríticas.

O problema da estrutura dúplex, como citam Pohl e Padilha¹, é que “durante a deformação à quente (entre 900 e 1200 °C) desenvolve-se uma microestrutura com lamelas alternadas de ferrita e austenita. O fato da energia de interface α/γ ser mais baixa que as energias dos contornos de grãos α/α e γ/γ facilita a formação da microestrutura lamelar”. Essa estrutura provoca uma anisotropia de propriedades. Além disso, esses aços são susceptíveis à fragilização causada pela precipitação de fases σ e α' , dificultando sua utilização na faixa de 350 a 900 °C.

A moagem de alta energia é um processo que envolve forças de impacto compressivas e energéticas sobre uma mistura de pós. Estas forças provocam soldagem a frio sob pressão e a fratura das partículas, promovendo a síntese de ligas de escala nanométrica, compostos metaestáveis, materiais amorfs, ativação mecânica de reações químicas, etc.^{5,6}.

Trabalhos anteriores mostraram a obtenção de um aço inoxidável dúplex por moagem de alta energia a partir de pós elementares de ferro, cromo e níquel⁷, e a caracterização de um aço comercial superdúplex UNS S32520 cuja microestrutura foi obtida através da moagem de alta energia de cavacos usinados e fragilizados⁸.

Os resultados dos estudos de Moinhos⁷ a partir da mistura de pós de ferro, cromo e níquel em um moinho Attritor mostraram a obtenção com sucesso de um aço inoxidável dúplex de composição Fe-19,5Cr-5Ni com microestrutura

homogênea, após tratamento térmico a 1200 °C por 1 hora, como pode ser visto na figura 1.1.

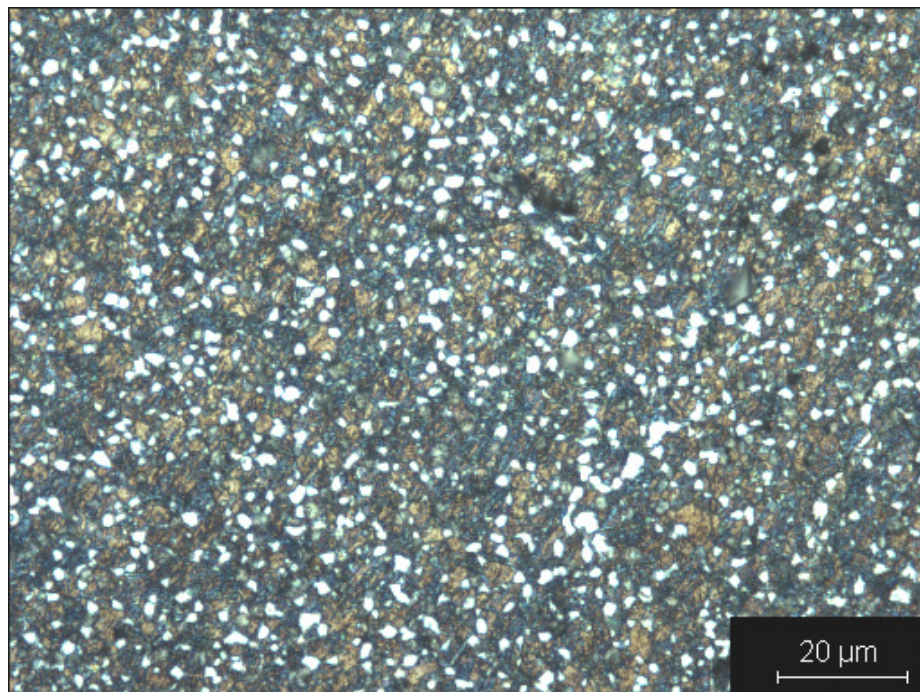


Figura 1.1 – Microscopia ótica da pastilha feita com pó moído por 15h e tratada termicamente a 1200°C por uma hora.
Fonte: MOINHOS, C.⁷

Considerando também os resultados de Aguiar⁸, que utilizando cavacos da chapa de aço inoxidável superdúplex UNS S32520 fragilizados isotermicamente nas temperaturas de 475 °C para a precipitação da fase α' e a 800 °C para a precipitação da fase σ , processados então em moinhos dos tipos Spex e Attritor, observa-se a obtenção de uma microestrutura dúplex com grãos refinados, porém com morfologia menos regular devido à prévia precipitação da fase σ que permaneceu na estrutura funcionando como uma barreira física para o crescimento dos grãos de formato irregular^{9, 10}, como se pode observar na figura 1.2.

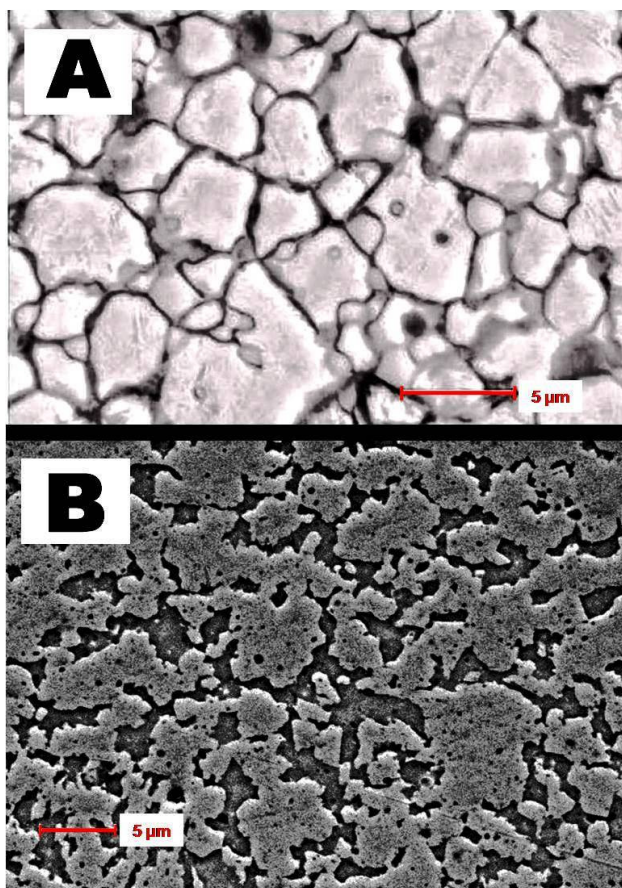


Figura 1.2 – Comparativo entre as imagens de microscopia eletrônica de varredura das estruturas dúplex obtidas pelo processamento em moinho de alta energia. A) a partir de pós elementares [MOINHOS⁷]; B) a partir de cavacos fragilizados por precipitação de fase σ .

Fonte: AGUIAR, D. J. M.⁸

A partir destes resultados, o presente trabalho tem por finalidade obter uma microestrutura de grãos ultrafinos (menores que 1 μm) e equiaxial por um processo alternativo, de moagem de alta energia de uma liga comercial superdúplex do tipo UNS S32520, sem a prévia fragilização dos cavacos.

Combinando a técnica de moagem de alta energia, utilizando-se os moinhos dos tipos: Planetário, Spex e Atritor, este trabalho mostra o estudo de um aço inoxidável superdúplex do tipo UNS S32520 (ou de nome comercial UR 52N⁺), observando-se a microestrutura obtida, partindo de cavacos usinados, sem tratamento térmico prévio de fragilização com o intuito de se obter uma morfologia refinada e regular.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 HISTÓRIA DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são basicamente classificados de acordo com suas microestruturas em: austenítico, ferrítico, martensítico, dúplex, e endurecido por precipitação, sendo que eles começaram a ser desenvolvidos nas primeiras décadas do século XX no Reino Unido e Alemanha.^{2, 3, 4}

De acordo com Padilha, Plaut e Rios², “em 1821, um francês, P. Berthier, observou que quando o cromo (1 a 1,5%) era adicionado ao ferro, ele aumentava a resistência contra o ataque de ácidos e esta aumentava com o aumento do teor de cromo.” Este francês foi possivelmente o primeiro a produzir ferro-cromo e usá-lo na produção de aço (17 a 60% em peso de cromo).

Seguiu-se uma série de publicações envolvendo propriedades de aços contendo cromo, e foi desta forma, no início do século XX, que o problema da resistência à corrosão do ferro começou a ser resolvido, em diferentes países simultaneamente. Em 1911, P. Monnartz publicou o trabalho “Um estudo das ligas ferro-cromo com ênfase na sua resistência química a ácidos”, evidenciando que a partir de 12% de cromo, os aços tornavam-se resistentes ao ataque químico em uma série de meios corrosivos. Estes resultados foram explicados com base na teoria da passivação, reconhecendo-se o efeito deletério do carbono, além de se estudar a estabilização através da adição de elementos formadores de carbeto mais estáveis do que o carbeto de cromo, reconhecendo-se o efeito positivo do molibdênio.²

Na Inglaterra, Harry Brearley descreveu a sua experiência com ligas resistentes à corrosão (12,8% Cr e 0,24% C), observando-se que os reagentes não atacavam ou atacavam lentamente esses aços. Estas ligas que haviam sido descobertas foram chamadas de aço inoxidável martensítico.²

Segundo Padilha, Plaut e Rios², “no United Steels, em 1911, Christian Dantsizen e Frederick Becket começaram suas experiências com ligas contendo de 14 a 16% em peso de cromo e baixos teores de carbono (0,007 a 0,015%), usando ferro-cromo obtido via método aluminotérmico. Descobriram-se, desta maneira, os aços inoxidáveis ferríticos”.

A companhia alemã F. Krupp foi a primeira empresa a comercializar aços inoxidáveis austeníticos e martensíticos, em 1914. O uso e comercialização do aço inoxidável ferrítico começou mais tarde, provavelmente em torno de 1920.²

O aço inoxidável dúplex ferrítico-austenítico foi desenvolvido mais tarde e apresentava uma combinação interessante de propriedades: limite de escoamento duas vezes maior do que dos tipos austenítico e ferrítico, maior plasticidade e tenacidade do que os aços martensíticos e os endurecidos por precipitação, elevada resistência à corrosão intergranular, localizada e devido à tensão.²

A primeira publicação sobre aços dúplex, em 1927 por Bain e Griffiths¹¹, mencionou a existência de um campo bifásico compreendendo austenita e ferrita em um sistema Fe-Cr-Ni. Os primeiros aços inoxidáveis fabricados foram usados na indústria de papel sulfite. Estas classes foram desenvolvidas para reduzir os problemas de corrosão intergranular que ocorriam nos aços inoxidáveis austeníticos. Em torno de 1929 a 1930, a empresa sueca Avesta Jernverk, iniciou o desenvolvimento de duas ligas dúplex, nomeadas 453E (25% Cr - 5% Ni) e 453S (25% Cr - 5% Ni - 1,5% Mo). Os valores com testes de corrosão por água de mar, realizados em 1930, mostraram excelentes resultados em termos de resistência a corrosão intergranular.^{2, 3, 12, 13}

Em 1947, uma nova liga dúplex, de nome comercial UR50 (ou pela norma ASTM, UNS S32404) contendo 21% Cr - 7% Ni - 2,5% Mo - 1,5% Cu - 0,07% N, tornou-se um padrão na Marinha Francesa, com seu limite de escoamento maior que 400 MPa. Naquele tempo, os controles de oxigênio, enxofre e carbono não eram satisfatórios e os produtos feitos de UR50 frequentemente apresentavam trincas e eram frágeis. Entretanto, alguns produtores fabricaram pequenas quantidades de aço dúplex para indústrias químicas, de extração de sal, de refino de petróleo, de alimento, de papel, de farmácia, e de instrumentos de mergulho. Mas somente a partir da década de 1970, quando a fabricação de aço se tornou muito mais precisa em relação ao controle de composição, que aços semelhantes às ligas dúplex de hoje em dia puderam ser produzidas.^{2, 13, 14}

Durante o final dos anos 60 e início dos anos 70, dois fatores importantes ocorreram para o avanço do desenvolvimento e uso das ligas dúplex. Inicialmente, uma carência de níquel fez com que houvesse um aumento do preço dos aços austeníticos, e isso, combinado com o aumento da atividade da indústria de óleo, que necessitava de materiais inoxidáveis para trabalharem em ambientes

agressivos. Além disso, com o desenvolvimento dos processos VOD (*Vacuum-Oxygen Descarburization*) e AOD (*Argon-Oxygen Descarburization*), tornou-se possível a produção em larga escala dos aços inoxidáveis que conhecemos hoje. Estas técnicas possibilitam fornecer aços de menores teores de carbono, enxofre e oxigênio e um bom controle do teor de nitrogênio sem a perda substancial de cromo na escória.^{2, 3, 4, 12, 13}

Conforme Martins¹⁵, “a precisão e a reprodutibilidade da composição química permitiram que a quantidade das fases ferríticas (α) e austeníticas (γ) fossem ajustadas” e, também, “o controle efetivo dos níveis de nitrogênio possibilitou o aumento da resistência à corrosão e a estabilidade em altas temperaturas da estrutura duplex, particularmente nas zonas afetadas pelo calor (ZAC's) dos processos de soldagem”.

Nas duas últimas décadas houve o desenvolvimento dos aços “super” inoxidáveis, com resistência à corrosão mais elevada do que dos aços padrões.¹³

No início dos anos 80, uma segunda geração de aços dúplex foi introduzida com a melhora nas propriedades de soldagem, principalmente com a adição do nitrogênio como elemento de liga, melhorando as propriedades referentes à resistência à corrosão liga. A classe dúplex mais comum e utilizada é o EN 14462 ou 2205 (UNS S31803/ S32205) de composição 22% cromo, 5% níquel, 3% molibdênio, e 0,16% nitrogênio, devido à sua excelente resistência à corrosão e elevada resistência mecânica. Estes aços inoxidáveis dúplex são frequentemente utilizados na forma de tubos soldados ou componentes tubulares, também como chapas forjadas e soldadas em ambientes onde a resistência à corrosão por cloretos é importante.^{12, 13, 16}

O aço superdúplex UNS S32520 tem uma elevada e excepcional resistência à corrosão, e se diferencia da classe 2205 pela adição de cobre, que aumenta a resistência a quente, a cloretos e a ácidos redutores fortes, como o ácido sulfúrico.¹⁶

2.2 OS AÇOS INOXIDÁVEIS E SUA CLASSIFICAÇÃO

Aços inoxidáveis são ligas de ferro com no mínimo 10,5% de cromo. Alguns deles contêm mais do que 30% de cromo ou menos do que 50% de ferro. A característica inoxidável destes aços surge através da formação de um filme de óxido rico em cromo, invisível e aderente sobre a sua superfície, na presença de oxigênio. Pode haver também a adição de outros elementos de liga, que incluem o níquel, molibdênio, cobre, titânio, alumínio, silício, nióbio, nitrogênio, enxofre e selênio.^{4, 17}

Os aços inoxidáveis são geralmente nomeados pelo sistema numérico *American Iron and Steel Institute* (AISI), pelo *Unified Numbering System* (UNS), ou pelo seu nome comercial. O sistema AISI é o mais utilizado mundialmente. Neste, a maioria das classes é formada de três números, sendo que as séries 200 e 300 são aços inoxidáveis austeníticos enquanto que as séries 400 são ferríticos ou martensíticos. Algumas possuem um sufixo de uma ou duas letras que indicam uma modificação particular na composição. Já no sistema UNS, a designação é feita pela letra *S* seguida por um número de cinco dígitos. Para aços inoxidáveis de elevado teor de níquel (aproximadamente 25 a 35% de níquel, chamados superausteníticos) a letra utilizada é o *N* seguido por cinco números.¹⁷

De acordo com Klar e Samal¹⁸, “a *Society of Automotive Engineers* (SAE) usa um sistema de numeração de cinco dígitos, em concordância com os limites de composição dos padrões AISI”. Os últimos três dígitos do sistema de numeração SAE são iguais à designação da liga pelo sistema AISI.

A seleção dos aços inoxidáveis é feita com base na resistência à corrosão, características de fabricação, disponibilidade, propriedades mecânicas em determinadas faixas de temperatura e no custo do produto.

O mecanismo de proteção à corrosão dos aços inoxidáveis ocorre devido à formação de uma barreira de óxidos que separa o metal da atmosfera ao seu redor, como já citado anteriormente. Sendo que o grau de proteção é uma função da espessura da camada de óxido, sua continuidade, coerência e adesão ao metal, e a difusividade de oxigênio e metal no óxido. Entretanto, em baixas temperaturas, forma-se um filme passivo e não uma camada de óxido, ainda não completamente

conhecido, todavia, um mecanismo sugerido é a formação de um filme de óxido hidratado.⁴

2.2.1 Aços inoxidáveis ferríticos

Aços inoxidáveis ferríticos são assim denominados por possuírem uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), são ferromagnéticos e não podem ser endurecidos por tratamento térmico. São ligas ferrosas constituídas essencialmente de cromo (10,5 a 30%), porém, algumas classes podem possuir molibdênio, silício, alumínio, titânio e nióbio. Enxofre ou selênio podem ser adicionados para melhorar a usinabilidade. A principal limitação no uso deste aço está relacionada com sua menor tenacidade, que pode ser agravada em baixas temperaturas e em seções de grande peso, quando é comparado às classes austeníticas. Entretanto, a fundamental vantagem é a resistência à formação de trincas devido à corrosão sob tensão promovida por cloretos, resistência à corrosão atmosférica e oxidação por um custo relativamente baixo.^{4, 17, 19}

Segundo Davis¹⁶, as ligas de baixo teor de cromo (10,5%), por exemplo, as de nomenclatura segundo a ASTM, S40500 e S40900, “têm considerável resistência à corrosão e facilidade de fabricação a baixo custo”. Desta forma, têm sido muito aceitas para uso sistemas de exaustão automotiva.

Já as ligas com teor intermediário de cromo (16 a 18%), como as S43000 e S43400, são usadas em ornamentos automotivos e utensílios de cozinha. Possuem baixa tenacidade e soldabilidade. As de alto teor de cromo (19 a 30%), como as S44200 e S44600, frequentemente citadas como superferríticas, são utilizadas em aplicações que necessitam de um alto nível de resistência à corrosão e oxidação. Estas ligas normalmente possuem alumínio ou molibdênio e têm um baixo teor de carbono.¹⁷

2.2.2 Aços inoxidáveis austeníticos

A classe dos aços inoxidáveis austeníticos é a que possui o maior número de ligas e aplicações. Estes aços têm estrutura cúbica de face centrada (CFC) e austenítica, devido a elementos estabilizadores da austenita, como níquel, manganês e nitrogênio. São não magnéticos, possuem excelente ductilidade, plasticidade, e tenacidade, mesmo a temperaturas criogênicas. Só podem ser endurecidos por encruamento. O teor de cromo varia entre 16 a 26%, de níquel até 35%, e manganês até 15%.^{4, 17}

Basicamente os aços inoxidáveis austeníticos podem ser subdivididos em: ligas cromo-níquel, como a S30400 e S31600, e ligas cromo-manganês-nitrogênio, por exemplo, as ligas S20100 e S24100. O manganês (5 a 20%) aumenta a solubilidade do nitrogênio na austenita e previne a formação de martensita, sendo que o nitrogênio aumenta a resistência destas ligas. As ligas de maior resistência à corrosão, como a N08020, possuem quantidade de níquel suficiente (32 a 38%) para se encaixarem na categoria de ligas a base de níquel. Já as ligas que contêm níquel, molibdênio (em torno de 6%) e nitrogênio (em torno de 0,20%) algumas vezes são denominadas superausteníticas.^{4, 17}

2.2.3 Aços inoxidáveis martensíticos

Os aços inoxidáveis martensíticos são parecidos com as ligas de ferro-carbono que são austenitizadas, endurecidas por resfriamento brusco, e então revenidas para aumentar suas ductilidade e tenacidade. São ligas basicamente compostas de cromo (10,5 a 18%) e carbono (até 1,2%) com uma estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) e são ferromagnéticas.^{4, 17, 20}

A liga mais utilizada desta família é a S41000 (12% Cr e 0,1% C). O teor de cromo e carbono é balanceado de modo a assegurar a estrutura martensítica após a têmpera. Um excesso de carbeto pode estar presente para aumentar a resistência ao desgaste ou para manter arestas de corte afiadas, como no caso de lâminas de

facas. Elementos de liga como nióbio, silício, tungstênio, vanádio, níquel, enxofre e selênio podem ser adicionados para melhorar determinadas propriedades da liga.^{4, 17}

2.2.4 Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação

Os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação são classes cromo-níquel que contêm elementos que promovem o endurecimento por precipitação como o cobre, alumínio ou titânio. Podem ser endurecidos por tratamento de envelhecimento. Essas classes podem ser austeníticas (por exemplo, S66286), semiausteníticas (como S17700), ou martensíticas (tal qual a S17400), dependendo das suas microestruturas provenientes do tratamento térmico de solubilização. As que são austeníticas na condição recozida são transformadas em martensita através de determinadas condições de tratamentos térmicos, às vezes até com tratamentos à temperaturas abaixo de zero.^{4, 17, 20}

Como os aços inoxidáveis martensíticos, podem atingir valores de resistência à tração elevados, de até 1700 MPa (250 ksi), o encruamento prévio, antes do envelhecimento, pode resultar em até valores maiores. Estes aços possuem boa ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão de moderada a boa. Uma melhor combinação de resistência e resistência à corrosão é encontrada nas ligas martensíticas, devido aos maiores teores de cromo, níquel e molibdênio, assim como teores mais restritos de carbono.^{4, 17}

2.2.5 Aços inoxidáveis dúplex

Uma liga dúplex é definida como uma liga que contém uma estrutura de duas fases em quantidades significativas, normalmente estas são aproximadamente iguais na condição de recozido e constituídas de austenita (CFC) e ferrita (CCC), porém pode chegar a conter de 20 a 80% de ferrita. A quantia exata de cada fase é uma função da composição e do tratamento térmico da liga. São constituídas basicamente de cromo (22 a 25%), níquel (5 a 7%) e molibdênio (até 4%)

balanceados de modo a formar uma mistura de austenita e ferrita. Outros elementos que podem ser adicionados para controlar o balanço estrutural e melhorar características de resistência à corrosão são: nitrogênio, cobre, silício e tungstênio.^{2, 4, 17, 20}

A estrutura dúplex resulta em um aperfeiçoamento na resistência à corrosão sob tensão, comparada aos aços inoxidáveis auteníticos, e em uma melhora na tenacidade e ductilidade, comparada aos aços inoxidáveis ferríticos. Algumas classes, com maiores teores de ligas, e maior resistência à corrosão são denominadas aço inoxidáveis superdúplex.^{4, 17, 20}

Uma maneira de quantificar empiricamente a resistência à corrosão por *pitting*, e separar aços inoxidáveis dúplex de superdúplex, é através da resistência equivalente à corrosão por *pitting*. Define-se a resistência à corrosão de classes dúplex através do número equivalente à resistência à corrosão por *pitting*, PRE, determinado pela equação:

$$PRE = \%Cr + 3,3\% Mo + (16 \text{ ou } 30)\% N \quad (2.1)$$

onde as composições são dadas em % em peso.^{2, 13, 21}

Este número não fornece um valor absoluto da resistência à corrosão por *pitting* e não é aplicável em todos os meios ambientes, mas é um bom indicador da resistência relativa à corrosão por cloreto em meios aquosos.^{13, 14}

Algumas ligas contêm tungstênio, outro elemento que age para aumentar a resistência à corrosão por *pitting*. Para estas ligas, o PRE é dada por:¹³

$$PRE = \% Cr + 3,3\% Mo + 1,65\% W + 16\% N \quad (2.2)$$

A norma ASTM G150²² fornece o procedimento para avaliar a resistência à corrosão por *pitting* de aços inoxidáveis.

A classe superdúplex tem um índice PRE maior do que 40, de acordo com a norma ASTM A890/A890M²³, e é especialmente designada para aplicações em engenharia marinha, química e oleodutos, que necessitam tanto de resistência mecânica como resistência à corrosão em meios extremamente agressivos.¹³

Segundo a International Molybdenum Association¹² e Alvarez-Armas¹³, foi desenvolvida uma família de ligas dúplex dividida em quatro grupos baseados nas

suas resistências à corrosão, utilizando-se o valor de resistência à corrosão por *pitting* ou corrosão localizada (PRE), e também o teor de elementos de liga adicionados:

- i. baixa liga: como o aço 2304, com 0,05 - 0,6% Mo e PRE menor do que 30;
- ii. média liga: como o 2205, o prelúdio das classes, correspondendo a mais de 80% do uso de aços dúplex, com PRE entre 30 e 35;
- iii. alta liga: dúplex contendo 25% de Cr, como as ligas 255 e DP-3, PRE entre 35 a 39;
- iv. superdúplex: contendo 25 - 26% Cr e com maior teor de Mo e N comparado com a classe de alta liga, incluindo classes como 2507, Zeron 100, UR52N⁺ e DP-3W, com PRE maior do que 40.

Como cita Alvarez-Armas¹³, “os aços dúplex têm muito em comum com os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, mas têm também muitas vantagens. Esses aços possuem maior resistência à corrosão sob tensão do que a classe austenítica, maior tenacidade do que os ferríticos, e maior resistência do que ambas as classes de aços inoxidáveis”. Além do que, têm a vantagem do “menor teor de níquel comparado às ligas austeníticas, fornecendo uma resistência à corrosão similar”. Por consequência, esta combinação de elevada resistência e baixo teor de níquel faz dos aços inoxidáveis duplex uma alternativa muito atrativa.

Os aços inoxidáveis dúplex não são denominados pelo padrão AISI 200, 300 ou 400. Enquanto a maioria tem números UNS, alguns são também mencionados pelos seus teores de cromo e níquel, como a liga 2205 (22% Cr e 5% Ni).²⁰

Estes aços se solidificam em uma estrutura ferrítica e a austenita se forma no estado sólido. A nucleação da austenita se dá por volta de 1300 °C e se inicia nos contornos de grãos da ferrita e mais tarde dentro destes grãos. Durante o trabalho a quente (900 a 1200 °C) a estrutura é formada de lamelas alternadas de ferrita e austenita, devido à energia de interface α - γ ser menor do que as energias dos contornos de grãos α - α e γ - γ .^{1, 2}

A figura 2.1 mostra uma montagem tridimensional de micrografias ópticas de um aço inoxidável dúplex, onde se observa fases ferrita e austenita alternadas e alongadas na direção da laminação.

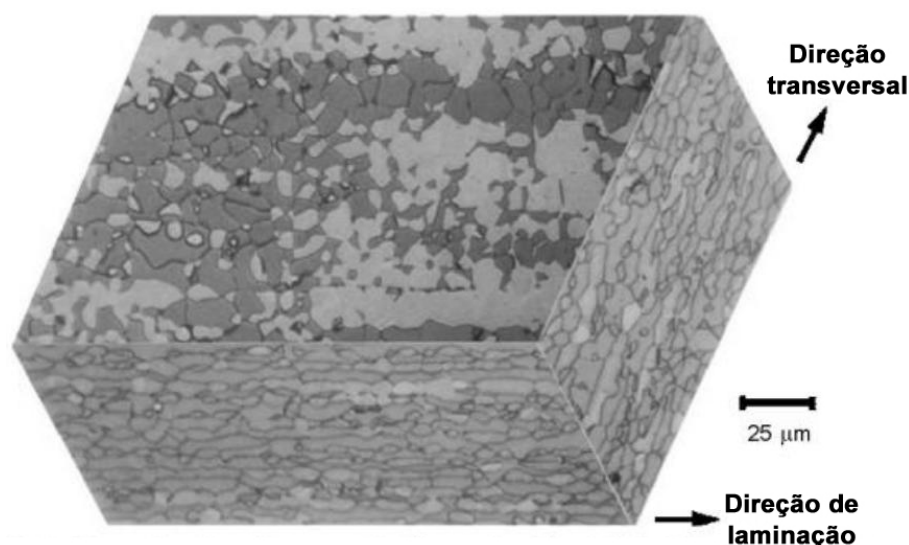


Figura 2.1 – Montagem da micrografia óptica tridimensional de um aço inoxidável dúplex laminado. A ferrita é a fase escura. Ataque químico com reagente Beraha II.
 Fonte: PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R.²

2.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E O PAPEL DOS ELEMENTOS DE LIGA

As microestruturas dos aços dependem, dentre outros fatores, da quantidade de elementos de liga adicionados. Basicamente existem dois grupos de elementos de liga: os estabilizadores da ferrita (Cr, Si, Mo, Ti, Nb) e os estabilizadores da austenita (Ni, C, Cu, N, Mn).

A seguir são descritos os elementos de liga de maior importância na formação dos aços inoxidáveis.

2.3.1 Cromo

O cromo é encontrado primeiramente como minério cromita (FeCr_2O_4). É um elemento muito importante, fornecendo propriedades únicas na resistência à corrosão e resistência à oxidação a temperaturas elevadas, pois é essencial para a formação do filme de passivação. Outros elementos podem influenciar na formação deste filme, mas nenhum deles somente pode criar as propriedades do aço

inoxidável. Além de aumentar a resistência da liga. Adicionalmente, um alto teor de cromo também fornece uma solubilidade muito boa de nitrogênio no material.^{4, 12, 24}

Entretanto, um teor muito elevado de cromo pode afetar as propriedades mecânicas, usinabilidade, soldabilidade, ou a adequação para aplicações a determinadas temperaturas.⁴

2.3.2 Molibdênio

O molibdênio, em combinação com o cromo, aumenta a passividade e é um elemento que melhora notavelmente a resistência à corrosão em meios cloretados e com ácidos redutores. É especialmente efetivo no aumento da resistência à corrosão dos tipos localizada (*pitting*) e galvânica. Além disso, é um importante elemento de liga que ajuda na resistência em materiais utilizados em elevadas temperaturas de serviço. Entretanto, em excesso, o molibdênio em combinação com um alto teor de cromo aumenta a possibilidade de formação de compostos intermetálicos.^{4, 12, 25}

2.3.3 Nitrogênio

O nitrogênio ajuda a aumentar a resistência à corrosão e a estabilidade estrutural, assim como a resistência do material. Nos aços inoxidáveis, ele retarda a formação da fase sigma (σ) e endurece o aço. No aço dúplex, aumenta a fração de austenita, diminui a segregação de cromo e molibdênio e melhora a resistência à corrosão da fase austenítica. Além disso, um alto teor de nitrogênio melhora a formação da austenita após a soldagem, o que assegura boas propriedades em juntas de solda. Porém, sua quantidade pode ser prejudicial às propriedades mecânicas da classe ferrítica.^{4, 12, 24, 26}

Segundo a *International Molybdenum Association*¹², “o teor de nitrogênio tem papel principal na performance do aço inoxidável dúplex por ser um forte formador de austenita e fortemente responsável para o balanço entre as fases, a resistência à corrosão superior e as propriedades de soldagem”.

2.3.4 Manganês

A adição de manganês previne a fragilização dos aços. Geralmente, compostos de ferro e enxofre tendem a se formar nos contornos de grãos e fragilizam o aço a temperaturas elevadas. O manganês quando adicionado, se liga ao enxofre formando um composto estável (sulfeto de manganês) evitando esta fragilização. Também é usado para dar resistência e dureza aos aços.^{24, 26}

De acordo com Washko, Aggen⁴ e Lima²⁶, “o manganês em quantidades moderadas e em associação com o níquel desempenhará muitas funções atribuídas ao níquel. Porém, uma total substituição do níquel pelo manganês não é possível na prática”.

Um modo aparente e frequente para diminuir o custo do aço é reduzir o teor de níquel e compensá-lo com adições de manganês e nitrogênio. O manganês é um importante formador de austenita e aumenta a solubilidade de nitrogênio no aço.^{12, 24}

2.3.5 Níquel

O níquel aumenta a resistência, tenacidade e resistência ao impacto. O teor adicionado em aços inoxidáveis varia de 3,5 a 36% em peso. Em quantidade suficiente, estabiliza a estrutura austenítica, fornecendo uma melhora nas propriedades mecânicas e nas características de fabricação. É efetivo no estímulo da repassivação, principalmente em meios redutores.^{4, 25, 27}

Os aços inoxidáveis ferríticos contêm pouco ou não contêm níquel, os dúplex contêm uma quantia intermediária (4 a 7%) e os austeníticos da série 300 contêm no mínimo 8% de níquel.

2.3.6 Silício

O silício promove resistência à corrosão em temperaturas elevadas. Em ligas que contêm quantidades significativas de ferro, cobalto, molibdênio, tungstênio,

ou outros elementos refratários, a quantidade de silício deve ser cuidadosamente controlada porque esta pode estabilizar carbeto e prejudicar fases intermetálicas. Ele ajuda na desoxidação e melhora do limite de resistência à tração.^{25, 27}

2.3.7 Carbono

O carbono permite o endurecimento através de tratamento térmico, a base da classe martensítica. Promove resistência em aplicações a elevadas temperaturas, porém, em outras aplicações, é prejudicial à resistência à corrosão devido a sua reação com o cromo. Na classe ferrítica, o carbono também é prejudicial à tenacidade.⁴

A tabela 2.1 fornece um resumo dos efeitos da adição dos elementos de liga nas propriedades de aços inoxidáveis.

Tabela 2.1 – Sumário dos efeitos dos elementos de liga nas propriedades de aços inoxidáveis

	C	Cr	Ni	S	Mn	Si	P	Cu	Mo	Se	Ti ou Nb
Resistência à corrosão	-	↑	↑	↓	-	-	↑	-	↑	-	-
Propriedades mecânicas	↑	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	-	↑
Resistência à alta temperatura	-	↑	↑	↓	-	-	-	-	↑	-	↑
Usinabilidade	↓	↓	-	↑	-	-	↑	-	-	↑	-
Soldabilidade	↓	↓	-	↓	↑	-	↓	-	↑	-	↑
Trabalhabilidade a frio	↓	↓	↑	↓	-	-	-	↑	-	-	-

Legenda: ↑ = benéfico; ↓ = prejudicial

Fonte: AALCO.²⁷

A tabela 2.2 mostra as composições de alguns tipos de aços inoxidáveis.

Tabela 2.2 – Composições químicas (% em peso) de alguns aços inoxidáveis

Denominação ^(a)	Denominação UNS	Composição, % ^(b)							
		C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Outro(s)
Aços inoxidáveis austeníticos									
201	S20100	0,15	5,5-7,5	1,00	16,0-18,0	3,5-5,5	0,06	0,03	0,25 N
304	S30400	0,08	2,00	1,00	18,0-20,0	8,0-10,5	0,045	0,03	...
Tipo 216 (XM-17)	S21600	0,08	7,5-9,0	1,00	17,5-22,0	5,0-7,0	0,045	0,030	2,0-3,0 Mo; 0,25-0,50 N
Tipo 316 Ti	S31635	0,08	2,00	1,00	16,0-18,0	10,0-14,0	0,045	0,030	5 x %(C + N) mín. até 0,70 máx. Ti; 2,0-3,0 Mo; 0,10 N
Tipo 332	N08800	0,01	1,50	1,00	19,0-23,0	30,0-35,0	0,045	0,015	0,15-0,60 Ti; 0,15-0,60 Al
Aços inoxidáveis ferríticos									
Tipo 430 Ti	S43036	0,10	1,00	1,00	16,0-19,5	0,75	0,040	0,030	5 x %C mín. até 0,75 máx. Ti
Tipo 441	S44100	0,03	1,00	1,00	17,5-19,5	1,00	0,040	0,040	0,3 + 9 x (%C) mín. até 0,90 máx. Nb; 0,1-0,5 Ti; 0,03 N
406	...	0,06	1,00	0,50	12,0-14,0	0,50	0,040	0,030	2,75-4,25 Al; 0,6 Ti
405	S40500	0,08	1,00	1,00	11,5-14,5	...	0,04	0,03	0,10-0,30 Al
430	S43000	0,12	1,00	1,00	16,0-18,0	...	0,04	0,03	...
Aços inoxidáveis martensíticos									
Tipo 410S	S41008	0,08	1,00	1,00	11,5-13,5	0,60	0,040	0,030	...
403	S40300	0,15	1,00	0,50	11,5-13,0	...	0,04	0,03	...
420	S42000	0,15 mín.	1,00	1,00	12,0-14,0	...	0,04	0,03	...
Tipo 440 F	S44020	0,95-1,20	1,25	1,00	16,0-18,0	0,75	0,040	0,10-0,35	0,08 N
Tipo 440 F Se	S44023	0,95-1,20	1,25	1,00	16,0-18,0	0,75	0,040	0,030	0,15 mín. Se; 0,60 Mo
Aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação									
PH 14-4 Mo	S14800	0,05	1,00	1,00	13,75-15,0	7,75-8,75	0,015	0,010	2,0-3,0 Mo; 0,75-1,50 Al
AM-350 (Tipo 633)	S35000	0,07-0,11	0,5-1,25	0,50	16,0-17,0	4,0-5,0	0,040	0,030	2,5-3,25 Mo; 0,07-0,13 N
AM-355 (Tipo 634)	S35500	0,10-0,15	0,5-1,25	0,50	15,0-16,0	4,0-5,0	0,040	0,030	2,5-3,25 Mo; 0,07-0,13 N
PH 13-8 Mo	S13800	0,05	0,20	0,10	12,25-13,25	7,5-8,5	0,01	0,008	2,0-2,5 Mo; 0,90-1,35 Al; 0,01 N
15-5 PH	S15500	0,07	1,00	1,00	14,0-15,5	3,5-5,5	0,04	0,03	2,5-4,5 Cu; 0,15-0,45 Nb
Aços inoxidáveis dúplex									
329	S32900	0,20	1,00	0,75	23,0-28,0	2,50-5,00	0,040	0,030	1,00-2,00 Mo
DP-3	S31260	0,030	1,00	0,75	24,0-26,0	5,50-7,50	0,030	0,030	2,50-3,50 Mo; 0,20-0,80 Cu; 0,10-0,30 N; 0,10-0,50 W
3RE60	S31500	0,030	1,20-2,00	1,40-2,00	18,0-19,0	4,25-5,25	0,030	0,030	2,50-3,00 Mo
2205	S31803	0,030	2,00	1,00	21,0-23,0	4,50-6,50	0,030	0,020	2,50-3,50 Mo; 0,08-0,20 N
2304	S32304	0,030	2,50	1,0	21,5-24,5	3,0-5,5	0,040	0,040	0,05-0,60 Mo; 0,05-0,60 Cu; 0,05-0,20 N
Uranus 50	S32404	0,04	2,00	1,0	20,5-22,5	5,5-8,5	0,030	0,010	2,0-3,0 Mo; 1,0-2,0 Cu; 0,20 N

(a) XM são denominações ASTM das ligas listadas.

(b) Valores únicos são valores máximos.

Fonte: WASHKO, S. D.; AGGEN, G.⁴

2.4 DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO E FASES TÍPICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

Um aço inoxidável é formado por vários elementos de liga, mas existe certa restrição na existência de diagramas de equilíbrio com quatro ou mais componentes. Desta forma, serão abordados os três sistemas mais importantes, segundo Padilha e Guedes²⁸: Fe-Cr, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-Mo.

2.4.1 Sistema Fe-Cr

A figura 2.2 mostra o diagrama de equilíbrio binário ferro-cromo (Fe-Cr).

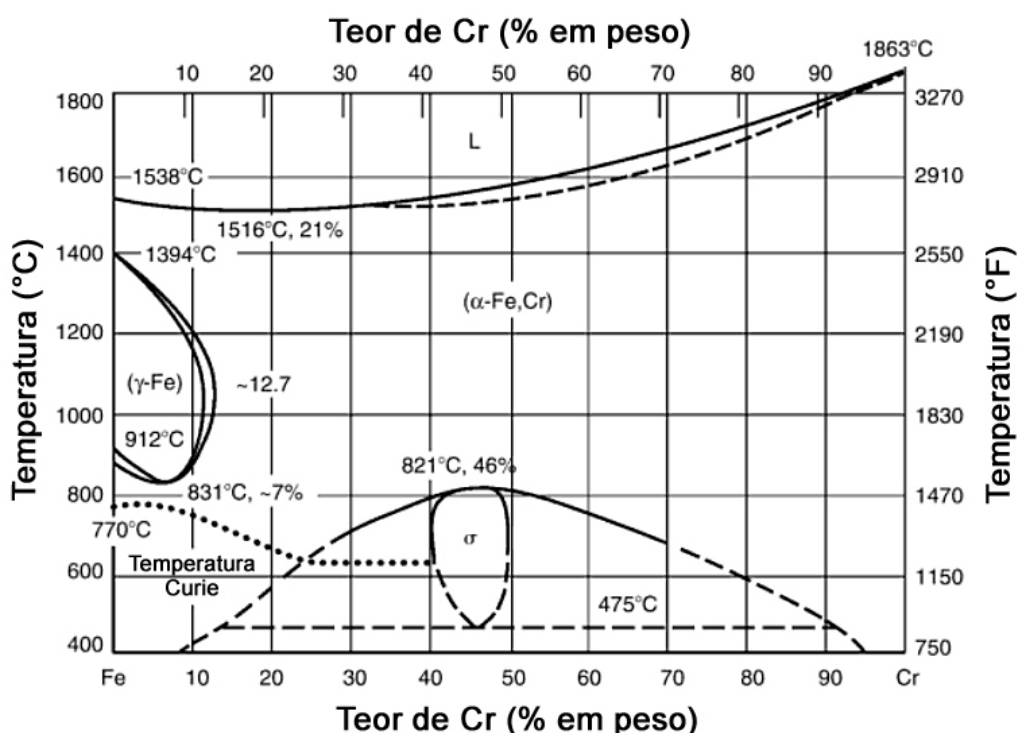


Figura 2.2 – Diagrama de equilíbrio de fase binário ferro-cromo.

Fonte: DAVIS, J. R.¹⁷

Observando-se a figura 2.2, nota-se que para qualquer relação Fe-Cr, a solidificação se inicia com a formação da fase ferrita (α) CFC, e que acima de aproximadamente 12% de cromo, estas ligas binárias não formarão austenita em nenhuma temperatura. Entretanto, a adição de carbono às ligas Fe-Cr aumenta a extensão do teor de cromo na qual a austenita pode ser formada a elevadas temperaturas. Outros elementos, como nitrogênio, níquel, cobre e manganês, também aumentam esta faixa.^{17, 29}

De acordo com Padilha e Guedes²⁹, pode ocorrer formação da fase sigma (σ) em ligas com teores de 15 a 70% de cromo, quando expostas a temperaturas entre 500 a 850 °C. Quando estas ligas são submetidas a temperaturas de 400 a 550 °C ocorre precipitação da fase rica em cromo (α'), coerente com a matriz, também ferrítica, porém rica em ferro (α). Atribui-se à fase α' a ocorrência de fragilização e perda de resistência à corrosão em ligas Fe-Cr a temperaturas próximas a 475 °C. Todavia, este tipo de fragilização pode ser revertida através do aquecimento a temperaturas acima de 550 °C por tempo determinado.

2.4.2 Sistema Fe-Cr- Ni

A figura 2.3 mostra o diagrama ternário Fe-Cr-Ni. Este é o diagrama básico para os aços inoxidáveis. Pode-se notar a presença de três fases sólidas: austenita (γ), ferrita (α) e fase sigma (σ). Quando se tem valores elevados da razão Cr/Ni pode aparecer a fase ferro delta (δ) durante a solidificação e a fase sigma pode aparecer durante o envelhecimento em temperaturas de 550 a 900 °C.³⁰

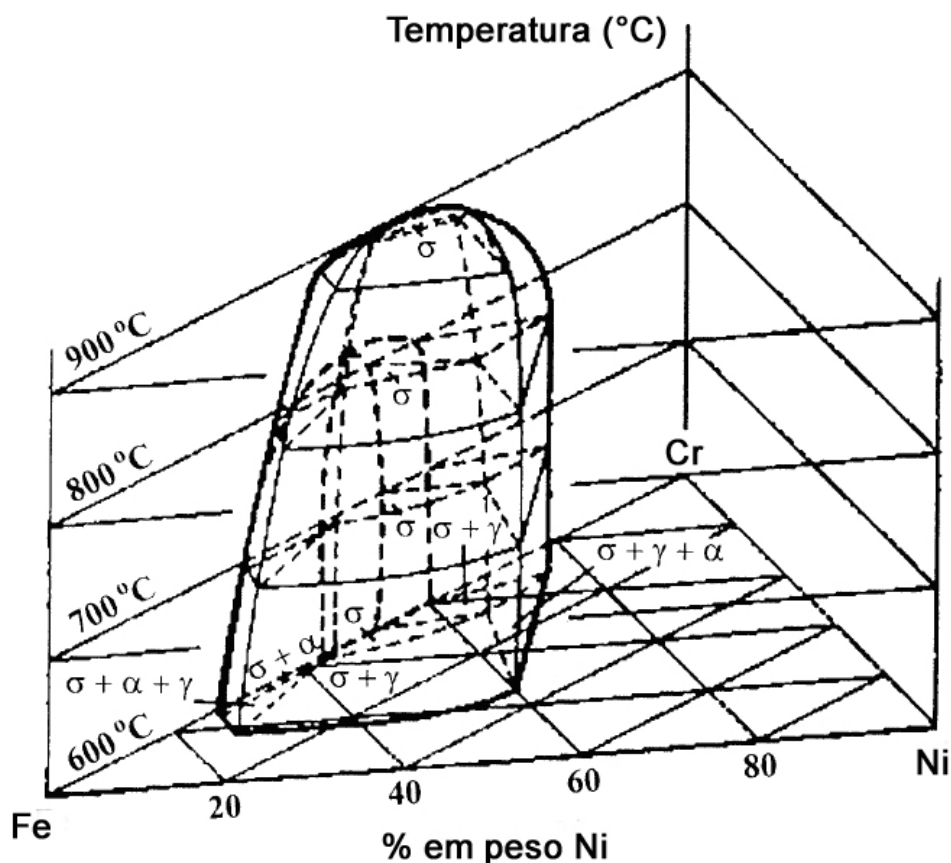


Figura 2.3 – Vista tridimensional do diagrama de equilíbrio ternário ferro-cromo-níquel.
 Fonte: PADILHA, A. F.; RIOS, P. R.³⁰

A figura 2.4 mostra as projeções das linhas *solidus* e *liquidus* do diagrama ternário cromo-ferro-níquel.

Ligas ricas em cromo se solidificam como ferrita e as ricas em níquel se solidificam como austenita. Contudo, muitas ligas Fe-Cr-Ni se solidificam como misturas de fases austenita e ferrita, sendo que o líquido coexiste com ambas durante a solidificação³¹. Estes campos de três fases estão definidos pelas intersecções de planos de ferro constantes pelas linhas em vermelho na figura 2.4.

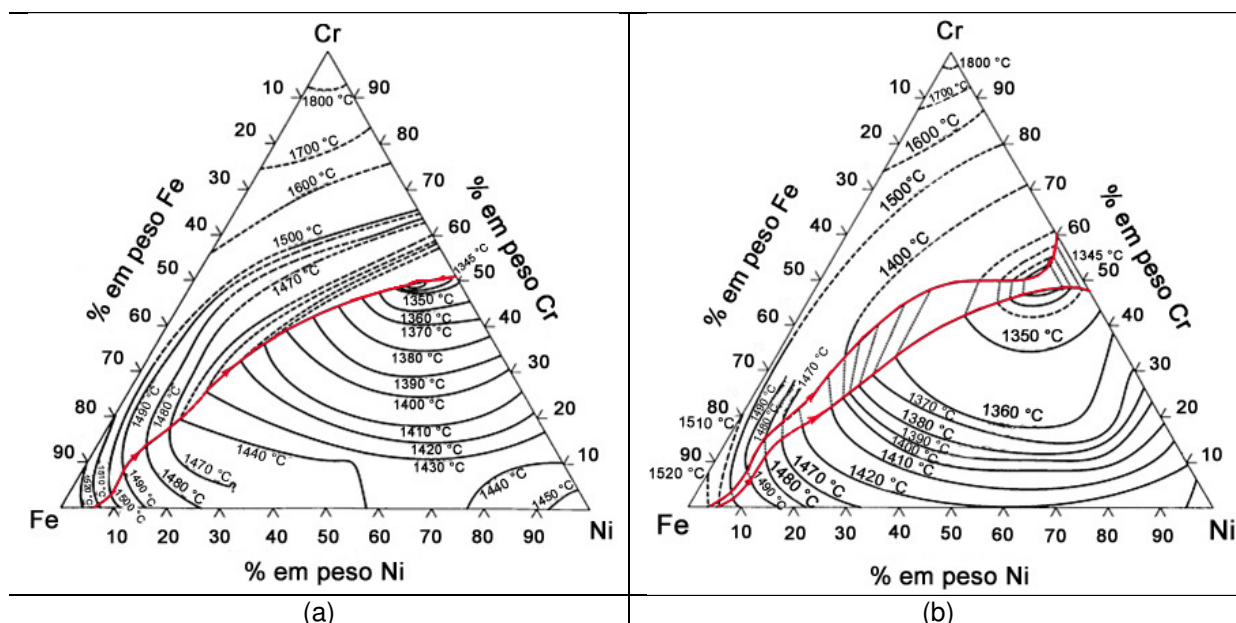


Figura 2.4 – (a) Projeção das linhas *liquidus* e; (b) projeção das linhas *solidus* do diagrama ternário cromo-ferro-níquel.

Fonte: RAYNOR, G. V.; RIVLIN, V.G.³²

As figuras 2.5 (a) e (b) mostram seções isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni a 1300 °C e 1000 °C respectivamente. Nestas, encontram-se as fases ferrita (α) e austenita (γ), sendo que o campo ferrítico se situa nas proximidades das composições ricas em cromo e o campo austenítico nas proximidades das composições que são ricas em níquel. Também se observa um campo onde coexistem as duas fases, que aumenta com a diminuição da temperatura.²⁹

Já nas figuras 2.5(c) e 2.5(d) 800 e 650 °C, respectivamente, das seções isotérmicas do diagrama ternário, encontram-se as fases ferrita, austenita e sigma (σ) cuja composição se encontra próxima a 50% de ferro e 50% de cromo.²⁹

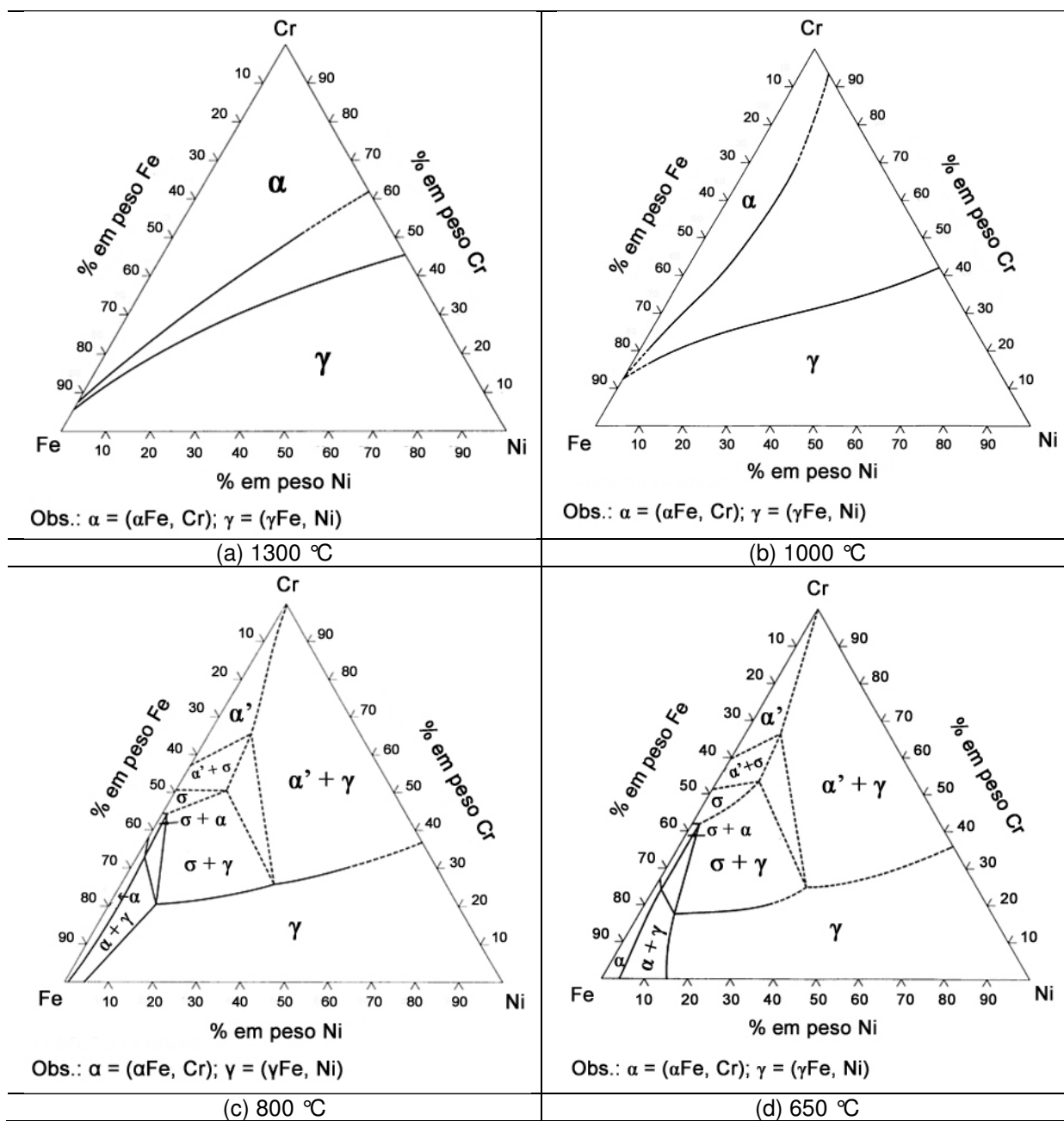


Figura 2.5 – Seções isotérmicas do diagrama ternário cromo-ferro-níquel em diferentes temperaturas: (a) 1300 °C; (b) 1000 °C; (c) 800 °C e (d) 650 °C.

Fonte: RAYNOR, G. V.; RIVLIN, V.G.³²

2.4.3 Sistema Fe-Cr-Ni-Mo

O sistema quaternário Fe-Cr-Ni-Mo com 70% em peso de ferro está representado nas figuras 2.6 (a) e (b). O molibdênio adicionado ao sistema Fe-Cr-Ni, “além de estabilizar a ferrita, provoca o aparecimento de várias fases intermetálicas, sendo que duas delas ocorrem frequentemente nos aços inoxidáveis: a fase de Laves Fe_2Mo (η) e a fase chi (χ), $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ ”.²⁹

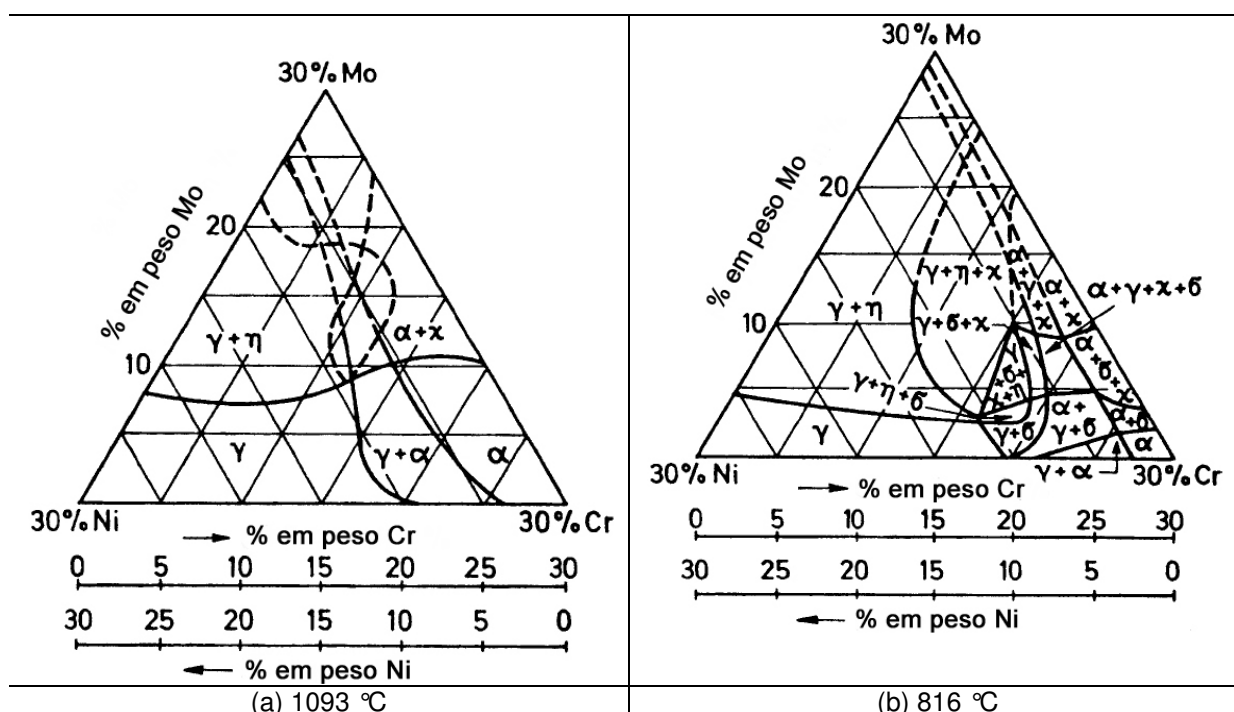


Figura 2.6 – Seções isotérmicas do sistema ferro-cromo-níquel-molibdênio com teor de ferro constante igual a 70% em peso a temperaturas iguais a (a) 1093 °C e (b) 816 °C. α = ferrita, γ = austenita, σ = fase sigma, χ = fase chi, η = fase eta (fase de Laves Fe_2Mo).
Fonte: PADILHA, A. F.; RIOS, P. R.³⁰

De acordo com Padilha, Plaut e Rios², as fases intermetálicas que surgem em aços inoxidáveis podem ser divididas em dois grupos: “(i) fases topologicamente compactas (*topologically close-packed*, TCP), como as fases σ , χ , Laves (η), G, R, e μ e; (ii) fases geometricamente compactas (*geometrically close-packed*, GCP), por exemplo, as fases γ' , γ'' , η - Ni_3Ti , e δ - Ni_3Nb ”.

As fases TCP possuem camadas compactas de átomos que são separadas por distâncias interatômicas relativamente grandes. Estas camadas são desarranjadas uma da outra por grandes átomos que ficam entre elas, o que as fazem desenvolver uma característica topológica. Já as fases GCP são compactas em todas as direções.²

Na tabela 2.3 estão representadas fases que podem estar presentes nos aços inoxidáveis.

Tabela 2.3 – Estruturas cristalinas e composição de fases que podem ocorrer em aços inoxidáveis

Fase	Célula unitária	Átomos por célula	Composição
<i>Fases intermetálicas</i>			
Sigma (σ)	TCC	30	$(\text{Fe}, \text{Ni})_x(\text{Cr}, \text{Mo})_y$
Chi (χ)	CCC	58	$\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$; $(\text{Fe}, \text{Ni})_{36}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_4$
Laves (η)	Hexagonal	12	Fe_2Mo ; Fe_2Nb ; Fe_2Ta ; Fe_2Ti ; Fe_2W
G	CFC	116	$\text{Ni}_{16}\text{Nb}_6\text{Si}_7$; $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$; $(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr})_{16}(\text{Nb}, \text{Ti})_6\text{Si}_7$
R	Hexagonal	53 (159)	$\text{Fe}_{22}\text{Mo}_{18}\text{Cr}_{13}$; $(\text{Fe}, \text{Ni})_{10}\text{Cr}_5\text{Mo}_3\text{Si}_2$
Mu (μ)	Romboédrica	13	$(\text{Fe}, \text{Cr})_7(\text{Mo}, \text{W})_6$; $(\text{Cr}, \text{Fe})_7(\text{Mo})_2$; $(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo})_4$
γ'	CFC	4	$(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr})_3(\text{Al}, \text{Ti})$
γ''	TCC	8	Ni_3Nb
η	Hexagonal	8	Ni_3Ti
δ	Ortorrômbica	8	Ni_3Nb
β	CCC ord.	2	NiAl
<i>Carbetos</i>			
M_{23}C_6	CFC	116	$(\text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo})_{23}\text{C}_6$; $(\text{Cr}_{16}\text{Fe}_5\text{Mo}_2)\text{C}_6$
MC	CFC ord.	8	$(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{V})\text{C}$
M_6C	CFC	112	$(\text{Fe}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Cr})_6\text{C}$
M_7C_3	Pseudo Hex.	40	$(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$
<i>Nitretos</i>			
MN	CFC ord.	8	ZrN ; TiN ; NbN , VN
M_2N	Hexagonal	9	$(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{N}$
Fase-Z	Tetragonal	6	CrNNb
<i>Boretos</i>			
M_2B	Ortorrômbica	48	$\text{Cr}_{1,04}\text{Fe}_{0,96}\text{B}$
M_3B_2	Tetragonal	10	FeMo_2B_2
<i>Sulfetos</i>			
$\text{M}_4\text{C}_2\text{S}_2$	Hexagonal	8	$\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$; $\text{Zr}_4\text{C}_2\text{S}_2$

Fonte: PADILHA, A. F.; RIOS, P. R.³⁰

2.4.4 Precipitação de fases secundárias

Durante o tratamento térmico ou durante o envelhecimento isotérmico pode ocorrer a formação de fases secundárias indesejáveis na faixa de temperatura de 300 a 1000 °C devido à instabilidade da fase ferrita. As fases observadas, como algumas já citadas anteriormente são: fase σ , Cr, N, CrN, austenita secundária, fase χ , fase R, fase π , M_7C_3 , $M_{23}C_6$, Cu, e fase τ . Em temperaturas entre 300 a 500 °C também pode ocorrer decomposição espinodal da ferrita.³³

A figura 2.7 indica as fases que podem ser formadas nos aços inoxidáveis, a faixa de temperatura aproximada em que elas podem ser formadas, e os efeitos dos elementos de liga nas cinéticas de transformação.

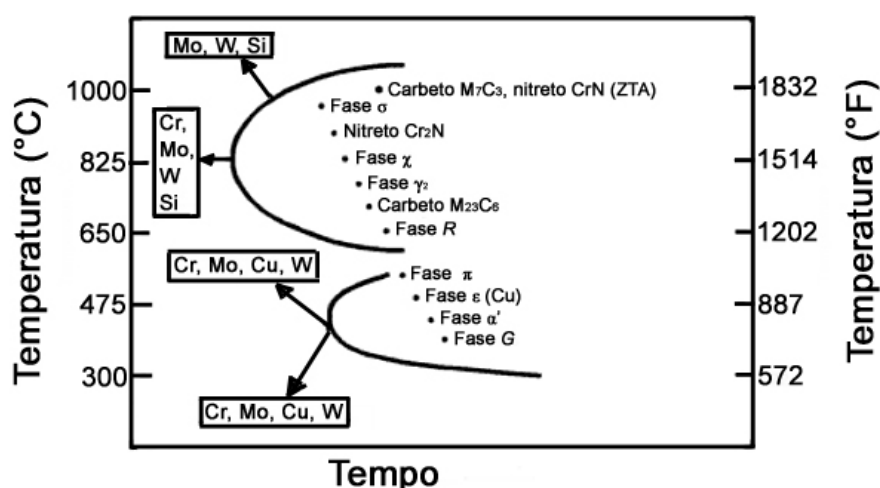


Figura 2.7 – Diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) mostrando o efeito dos elementos de liga nas reações de precipitação em aços inoxidáveis duplex.
Fonte: DAVIS, J. R.¹⁷

Devido à elevada taxa de difusão na fase ferrítica, as precipitações mais relevantes se encontram nela.³⁴

A seguir são descritas as duas fases intermetálicas mais importantes e mais estudadas que se formam nos aços inoxidáveis.

2.4.4.1 Fase σ

A precipitação da fase σ ocorre em aços do tipo austenítico, ferrítico e dúplex. Como pode ser visto na tabela 2.3, é uma fase intermetálica Fe-Cr-Mo com uma estrutura tetragonal e 30 átomos por célula unitária, não magnética, dura e frágil, geralmente formada entre 600 a 950 °C com formação cinética rápida. Sua presença provoca perda de tenacidade e resulta em uma matriz pobre de cromo e molibdênio e ocorre predominantemente nos contornos de grãos, especialmente em pontos triplos.^{2, 34, 35}

Como o aço inoxidável superdúplex é rico nestes elementos, ele é inerentemente mais sensível que os aços dúplex convencionais, e, portanto necessita de um resfriamento rápido.³³

A velocidade com que ocorre a formação deste composto intermetálico depende da composição do aço e aumenta com o aumento do teor de cromo e molibdênio. No aço inoxidável dúplex pode consumir toda a estrutura ferrítica em poucas horas sendo que a precipitação se inicia na interface α - γ e depois avança para dentro dos grãos de ferrita.^{2, 33, 36} Em aços inoxidáveis austeníticos, de acordo com Padilha e Guedes²⁹, sua cinética de precipitação é lenta, “pois ela tem dificuldade de nucleação e de crescimento (depende da baixa difusividade dos elementos substitucionais). Como ela não dissolve elementos intersticiais, há necessidade do empobrecimento prévio da matriz nestes elementos para sua posterior precipitação”.

A adição de alumínio e nióbio retarda a precipitação da fase σ , enquanto que titânio e zircônio favorecem sua formação. Sendo que o comportamento da precipitação é influenciado também pelo tratamento térmico e pela taxa de resfriamento do aço.^{2, 33}

Segundo Padilha, Plaut e Rios², já em 1907, mesmo antes da descoberta dos aços inoxidáveis, Treischke e Tamman da Alemanha, já haviam proposto a existência de um intermetálico com 30 a 50% de cromo, e em 1927, Bain e Griffiths¹⁰ observaram uma fase dura e frágil. Mas somente em 1936, esta fase foi chamada fase σ e em 1951 ela foi observada através da cristalografia.

A precipitação da fase σ nos aços dúplex, que pode ser vista na figura 2.8, ocorre em tempos mais curtos, a temperaturas mais elevadas e em maiores frações volumétricas comparado com os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.²

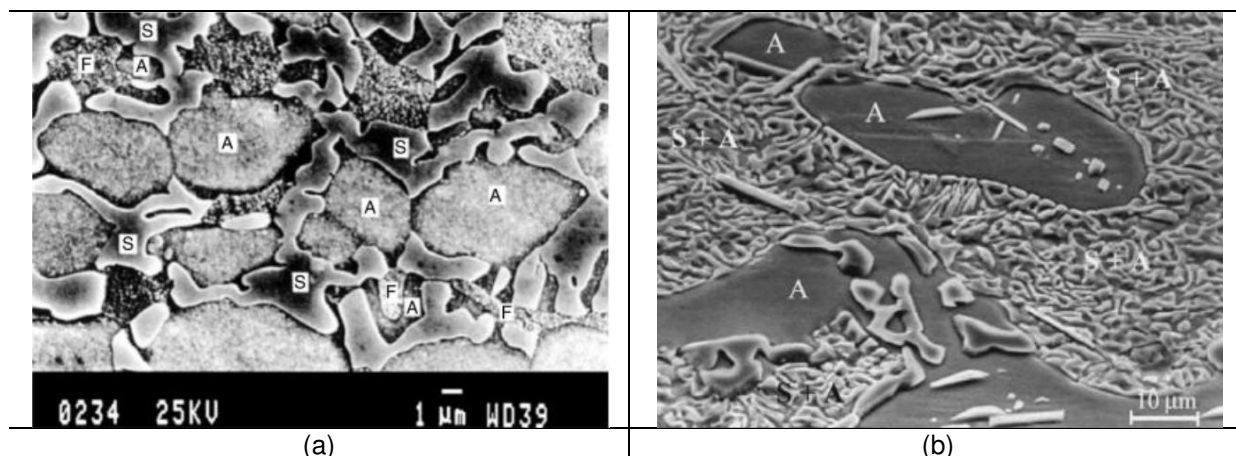


Figura 2.8 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários mostrando a precipitação de fase sigma (σ) em aços inoxidáveis dúplex. Ataque com V2A-Beize. A = austenita; F = ferrita; S = fase σ . (a) Aço inoxidável dúplex de baixo carbono W. Nr. 1.4462. (b) Aço inoxidável dúplex de alto teor de carbono W. Nr. 1.4464.
Fonte: PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R.²

Segundo Pohl, Storz e Glogowski³⁴, a fase σ é uma fase termodinamicamente estável e seu mecanismo de precipitação é uma transformação eutetóide de ferrita em austenita e fase σ .

De acordo com Martins e Casteletti³⁷, no aço inoxidável superdúplex o tempo para a precipitação desta fase é em torno de 5 minutos entre 850 a 900 °C. Estes pesquisadores estudaram a influência da temperatura de tratamento térmico de 900 a 1100 °C, com aumento de 20 °C, na microestrutura e dureza de um aço inoxidável superdúplex A890 GR 6A, e observaram que, sendo a dureza do material um indicativo de fase σ na microestrutura, a dureza do material é inversamente proporcional à temperatura de tratamento térmico. Em temperaturas maiores do que 1060 °C, a dureza é determinada pela porcentagem volumétrica de ferrita e austenita, devido à inexistência da fase σ .

Este provavelmente é o composto intermetálico mais estudado e indesejável na estrutura do aço inoxidável. A grande maioria dos pesquisadores mostra resultados de estudos sobre a influência de precipitados, principalmente da fase σ ,

que ocorre durante a soldagem ou tratamento térmico, nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis. Sempre se concluindo que a fase σ e não somente ela, mas todos os precipitados de fases intermetálicas, provocam diminuição da ductilidade e da resistência à corrosão.^{36, 38, 39, 40, 41, 42, 43} Shek *et al.*⁴⁴ analisaram as propriedades de fluência com a formação de fase σ , notando que a resistência à ruptura por fluência melhorava devido a formação de interfaces σ/γ_2 (austenita que sofre perda de cromo) que impedem o movimento das discordâncias. Há também muitos estudos de observação experimental com variações nos parâmetros dos tratamentos térmicos que levam a precipitação das fases.^{45, 46} Wong *et al.*⁴⁷, monitoraram curvas de análises térmicas (DTA) determinando características da transformação da fase σ e Souza Jr. *et al.*⁴⁸ analisaram a precipitação da fase σ a 800 °C pela técnica de EBSD.

Martins *et al.*⁴⁹ estudaram os aços CD4MCu e CD4MCuN, em relação a aplicação de tratamento térmico de alívio de tensão e as propriedades de impacto resultantes. Observou-se o grande impacto que o nitrogênio fornece à tenacidade ao impacto. O nitrogênio aumenta a concentração da fase austenita (CFC) na microestrutura, aumentando a capacidade de absorção de energia no teste de impacto Charpy, promovendo uma fratura predominantemente dúctil, com regiões fibrosas. Já o aço CD4MCu apresentou superfície de fratura facetada.

Outra pesquisa muito interessante foi realizada por Villanueva *et al.*⁵⁰ em que se fez uma comparação da precipitação de fase σ em três tipos de aços inoxidáveis: austenítico (AISI 316L), superferrítico (DIN W. Nr. 1.4575) e dúplex (DIN W. Nr. 1.4462 ou UNS S31803). Notando-se que a tendência de precipitação da fase intermetálica ocorre na seguinte seqüência: dúplex, superferrítico e austenítico; e que a influência da composição química é maior, relacionando-se a fração volumétrica de fase σ formada, quando comparada com a cinética de precipitação e a composição química da fase σ .

2.4.4.2 Fragilização a 475 °C (885 °F)

Esta fragilização é observada em aços ferríticos e dúplex em temperaturas em torno de 475 °C. Ela é causada pela presença da fase alfa primária (α') na faixa entre 300 a 550 °C, de estrutura CCC e coerente com a ferrita. Os precipitados de α' têm tamanho entre 20 a 200 Å, são ricos em cromo e ferro, cujos átomos são muito parecidos em tamanho atômico. Devido ao tamanho e a semelhança dos átomos, há uma dificuldade para a observação e identificação desta fase.^{2, 33}

A presença da fase α' aumenta a dureza, o limite de escoamento e o limite de resistência à tração, enquanto que o alongamento e a resistência ao impacto diminuem. Conforme descrevem Padilha, Plaut e Rios², “a ferrita sem α' apresenta linhas de deslizamento onduladas devido a numerosos sistemas de deslizamento na estrutura CCC e sua elevada energia de falha de empilhamento (EDE), que facilitam as discordâncias a deslizar transversalmente”. A presença de α' restringe o deslizamento para poucos planos cristalinos. A resistência à corrosão também é afetada pela presença desta fase.

A formação de α' não é totalmente estabelecida, se ocorre por decomposição espinodal ou por nucleação e crescimento. Análises da literatura por Padilha, Plaut e Rios² mostram que a formação através de decomposição espinodal parece ocorrer em ligas com teor de cromo maior do que 20% em peso. Já em ligas com teor de cromo entre 14 a 18%, a fragilização da ferrita ocorre devido à precipitação de α' em discordâncias.

Cromo, molibdênio e cobre promovem à fragilização a 475 °C. Níquel também tem efeito na decomposição espinodal, porém indiretamente, promovendo a divisão de cromo e molibdênio para a ferrita.³³

Silva *et al.*⁵¹ observaram que através da análise termomagnética, estudando-se a fragilização a 475 °C de um aço UNS S31803, a temperatura Curie aumentava com o tempo de envelhecimento, enquanto que a tenacidade diminuía e a dureza aumentava.

Os aços inoxidáveis dúplex e superdúplex, são utilizados frequentemente em ambientes que necessitam de elevada resistência à corrosão e desta forma, existem muitos estudos na literatura relacionados a esta propriedade^{52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59},

sendo que ela é afetada principalmente pela precipitação das fases intermetálicas e também está diretamente relacionada à resistência mecânica do material. Normalmente o ataque tem seu início nos contornos de fase α - γ , e segue para a fase α . Esse ataque seletivo pode ser explicado da maneira seguinte. A fase α tem maior dureza que a fase γ , sendo que esta é isotrópica e de menor sensibilidade à taxa de deformação do que a estrutura CCC e conforme a taxa de deformação aumenta, a resposta da fase α ao fluxo de material se torna difícil e como resultado aumenta-se a tendência de fratura frágil da fase α que é atacada seletivamente.⁶⁰

Outro tópico relacionado aos aços inoxidáveis dúplex que também é muito investigado é a soldagem^{61, 62, 63, 64}, fortemente influenciada pelo problema dos precipitados.

A norma ASTM A 923⁶⁵ prescreve os testes de vulnerabilidade das ligas ao ataque corrosivo que ocorrem devido à precipitação de fases intermetálicas perniciosas.

2.5 O AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS S32520 (UR 52N⁺)

O aço estudado de nome comercial URANUS[®] 52N⁺ (UR 52N⁺) é fabricado pela Usinor Industeel. É um aço inoxidável superdúplex com 25% de cromo e um valor do número equivalente à resistência por *pitting* (PRE_N) maior do que 40 com limite de elasticidade mínimo de 550 MPa. A adição de molibdênio e nitrogênio foi adequada para a obtenção de elevada resistência à corrosão.⁶⁶

A elevada resistência mecânica e à corrosão vêm da ferrita, enquanto que a fase austenita influencia a ductilidade e a resistência à corrosão uniforme.³⁵

As seguintes nomenclaturas são utilizadas para o aço inoxidável superdúplex utilizado no presente trabalho:

- EURONORM: 1.4507 – X2 Cr Ni Mo Cu N 25.6.3;
- AFNOR: Z3 CNDU 25.07 AZ;
- DIN: W. Nr 1.4507;
- ASTM: UNS S32550/ S32520.^{65, 67}

2.5.1 Composição química, propriedades mecânicas e físicas

A tabela 2.4 mostra os valores típicos em porcentagem em peso dos elementos químicos constituintes e a tabela 2.5 indica as propriedades mecânicas e físicas do aço UNS S32520 (UR 52N⁺).

Tabela 2.4 – Composição química do aço UR 52N⁺ (os valores são dados em % em peso de cada elemento)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Cu
Máx. 0,03	1,5	0,8	0,035	0,02	24,0 - 26,0	3,0 - 5,0	5,5 - 8,0	0,2 - 0,35	0,5 - 3,0

Fonte: LYKKEGAARD A/S.¹⁶

Tabela 2.5 – Propriedades mecânicas e físicas típicas do aço UR 52N⁺

Limite de resistência à tração a 20 °C	770 MPa
Limite convencional de escoamento a 0,2% de deformação a 20 °C	550 MPa
Alongamento	25%
Densidade	7,810 g/cm ³
Módulo de elasticidade a 20 °C	200 GPa
Resistividade elétrica a 20 °C	0,085 x 10 ⁻⁶ Ω.m
Condutividade térmica a 20 °C	17 W/m.K
Módulo de cisalhamento a 20 °C	75 GPa
Expansão térmica de 20 a 200 °C	13,5 x 10 ⁻⁶ m/m.K

Fonte: FERSTAHL⁶⁶

Elevados valores de limite de escoamento nos aços inoxidáveis dúplex são resultados de: presença de ferrita, tamanho de grão pequeno, formação de austenita secundária de elevada dureza e endurecimento por solução sólida intersticial e substitucional.⁶⁸

2.5.2 Tratamento térmico

O aço UR 52N⁺ comercial sofre tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água (1080/1120 °C). Sua composição química é otimizada de forma a se obter uma microestrutura 50% α e 50% γ . Outros tratamentos térmicos, principalmente com tempo de retenção ou com resfriamento lento entre 300 °C a 1000 °C devem ser evitados.⁶⁷

Os aços inoxidáveis dúplex têm ganhado lugar na indústria química, petroquímica, de polpa e papel, de energia, de óleo e gás. Além de biomateriais para implantação em corpo humano devido à biocompatibilidade e elevados valores de números equivalentes à resistência por *pitting* (PRE).³³

2.6 PROCESSOS MECANOQUÍMICOS

O processo mecanoquímico é aquele no qual se aplica energia mecânica na forma de moagem e se produz reações químicas no material e mudanças estruturais.^{69, 70, 71} As transformações mecanoquímicas estão intimamente ligadas com o aumento da reatividade química induzida por eventos de impacto, quando partículas de pós são deformadas, soldadas a frio e fraturadas repetidamente.⁷²

No processo mecanoquímico, ocorrem no material os seguintes fenômenos:

- i. aumento da energia superficial em função da redução do tamanho da partícula;
- ii. diferenciação da estrutura superficial em relação à estrutura interna da partícula ao receber a influência da tensão mecânica aplicada e das condições do meio existentes;
- iii. transmissão da distorção da estrutura para o interior da partícula devido à tensão mecânica que, avançando ao extremo, quebra a estrutura com perda da propriedade cristalina da substância;
- iv. devido à tensão mecânica aplicada e dependendo da característica estrutural da partícula, obtém-se sua transformação em outra estrutura cristalina.⁷³

Esses processos são divididos em moagem mecânica (*mechanical milling*, MM), elaboração mecânica de ligas (*mechanical alloying*, MA) e moagem reativa (*reaction milling*, RM). A MM refere-se à moagem de um metal puro ou composto em um estado de equilíbrio termodinâmico no início da moagem. A MA refere-se à formação de ligas a partir de precursores elementares durante o processo em um moinho de bolas, a moagem de alta energia utilizada neste trabalho é um processo de MA. Já a RM usa o processo mecânico para induzir reações químicas.^{70, 71, 74}

2.6.1 Moagem de alta energia

A moagem de alta energia é um processo de mistura homogênea de pós elementares e/ou pré-ligados a seco, em um moinho com esferas e com um controle fino da microestrutura, que foi desenvolvido em torno de 1966 por Benjamin e colaboradores, para a produção de superligas a base de níquel endurecida por dispersão de óxidos. Nesta técnica, a mistura dos pós, sujeitos às forças de impacto compressivas e energéticas, é ativada mecanicamente e induz reações químicas podendo produzir nanocompósitos.^{5, 75, 76, 77, 78, 79}

Neste tipo de moagem ocorre soldagem a frio e fratura repetidas da mistura dos pós metálicos e/ou não metálicos com cargas nas esferas altamente ativadas.^{5, 77} De acordo com Benjamin⁷⁷, deve-se utilizar pelo menos um metal dúctil (exemplos de metais utilizados: níquel, cobre, ferro, alumínio ou até mesmo cromo) que age como um ligante das outras matérias-primas. “Sob o estado de compressão hidrostática extrema que existe quando as partículas de pó são retidas entre as bolas colidindo, materiais frágeis sofrem muitas deformações plásticas antes da fratura”. No caso de processamento de materiais muito dúcteis, utiliza-se um agente de controle de processo (*processing control agent* – PCA) que “diminui o contato metal-metal necessário para a soldagem”. Para que não ocorra oxidação do metal durante a moagem utiliza-se atmosfera inerte de hidrogênio ou de um gás inerte.⁷⁸

A técnica de moagem de alta energia tem sido extensivamente usada para sintetizar pós com fases interdispersas (para materiais dúcteis) e para reduzir o tamanho de grão de materiais frágeis. Também, para formar ligas metaestáveis (por exemplo, amorfos) ou ligas estáveis através da mistura de pós elementares.⁸⁰

A figura 2.9 fornece exemplos de constituintes representativos do pó inicial que pode ser usado na moagem de alta energia e os efeitos que uma colisão esfera-pó-esfera teria nestes materiais puros.

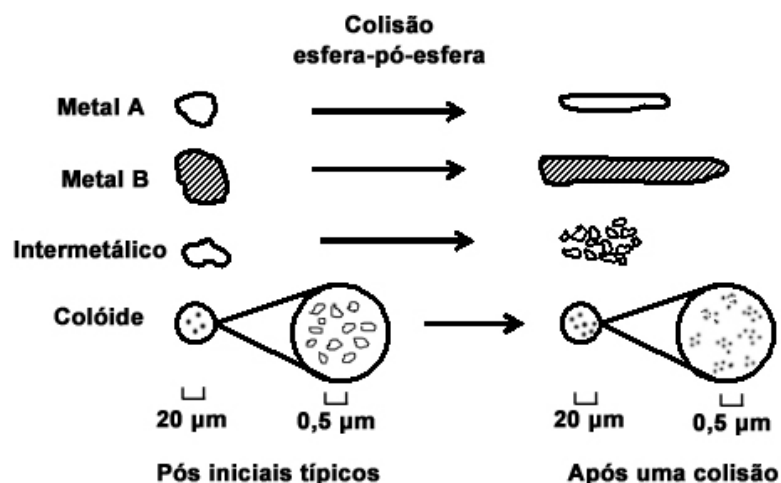


Figura 2.9 – Constituintes representativos dos pós iniciais usados na moagem de alta energia mostrando suas características de deformação.
Fonte: BENJAMIN, J. S.⁷⁷

Segundo Koch e Whittenberger⁸¹, em geral, quanto mais energético o moinho, a produção do produto final será mais rápida. A energia do moinho depende da mecânica interna deste, a força que é fornecida ao processo, a composição, e a distribuição de tamanho das esferas. “Como a energia cinética das esferas é uma função da sua massa e velocidade, materiais densos (aço ou carbeto de tungstênio) fornecem mais energia do que materiais leves (como por exemplo, esferas cerâmicas)”. A quantidade e o tamanho das esferas devem ser otimizadas pois, um empacotamento denso das esferas pode diminuir o caminho livre para o movimento delas.

A figura 2.10 mostra esquematicamente como as partículas da amostra são cercadas entre as esferas durante a moagem e sofrem a deformação e/ou a fratura.

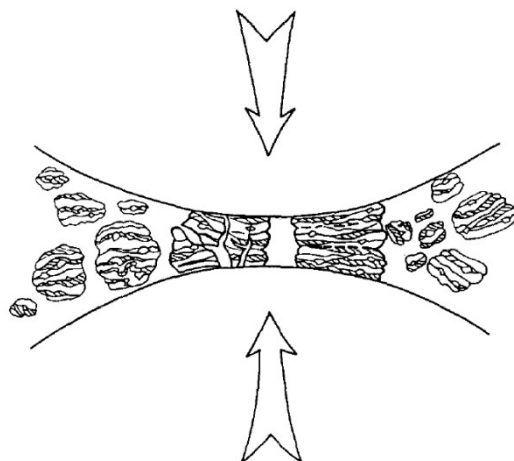


Figura 2.10 – Desenho esquemático da colisão esfera-pó-esfera.
Fonte: KOCH, C. C.; WHITTENBERGER, J. D.⁸¹

Koch e Whittenberger⁸¹ e também Zhang⁷⁹, mostram um estudo teórico para a fabricação de intermetálicos e materiais de estrutura nanométrica utilizando a moagem de alta energia. Nam e Lee⁸² obtiveram um aço inoxidável Fe-18Cr-8Ni por síntese mecano-química. Conforme Suryanarayana e Koch⁸³, materiais nanométricos são aqueles com tamanho de partícula menor que 100 nm (100×10^{-9} m). Enayati e Bafandeh⁸⁴ obtiveram experimentalmente a formação de solução sólida com tamanhos de grãos de aproximadamente 15 nm com as ligas Fe-18Cr-8Ni e Fe-15Cr-15Ni utilizando um moinho Planetário com atmosfera de argônio.

2.6.2 Tipos de moinhos de alta energia

Segundo Suryanarayana⁷⁵, a variedade de moinhos difere em capacidade, eficiência de moagem e combinação adicional de resfriamento, aquecimento, etc. As variáveis do processo de moagem de energia constantemente são estudadas.⁸⁵⁻⁸⁸

A seguir são descritos os três diferentes tipos de moinhos que foram utilizados neste trabalho.

2.6.2.1 Moinho agitador Spex

A figura 2.11 mostra um exemplo de moinho Spex e do jarro utilizado na moagem.



Figura 2.11 – (a) Moinho Spex 8000. (b) Conjunto do jarro de carbeto de tungstênio consistindo de frasco, tampa, gaxeta, e bolas.

Fonte: SURYANARAYANA, C.⁷⁵

O moinho agitador do tipo Spex processa entre 10 a 20 g de pó por vez, sendo mais utilizado em laboratórios. É formado por um frasco onde a amostra e as esferas são colocadas. Este jarro, fixado no equipamento sofre movimentos para frente e para trás, além de movimentos laterais (com movimentos formando a figura do número 8), várias vezes em um minuto, com amplitude em torno de 5 cm e velocidade de cerca de 1200 rpm, a velocidade das esferas é muito elevada, na ordem de 5 m/s. Ocorre durante cada balanço, o impacto das esferas contra a amostra e as paredes do jarro, misturando e moendo o material com uma força de impacto muito grande.⁷⁵

2.6.2.2 Moinho de bolas Planetário

A figura 2.12 mostra um moinho Planetário e uma representação esquemática do movimento das esferas dentro jarro do moinho.

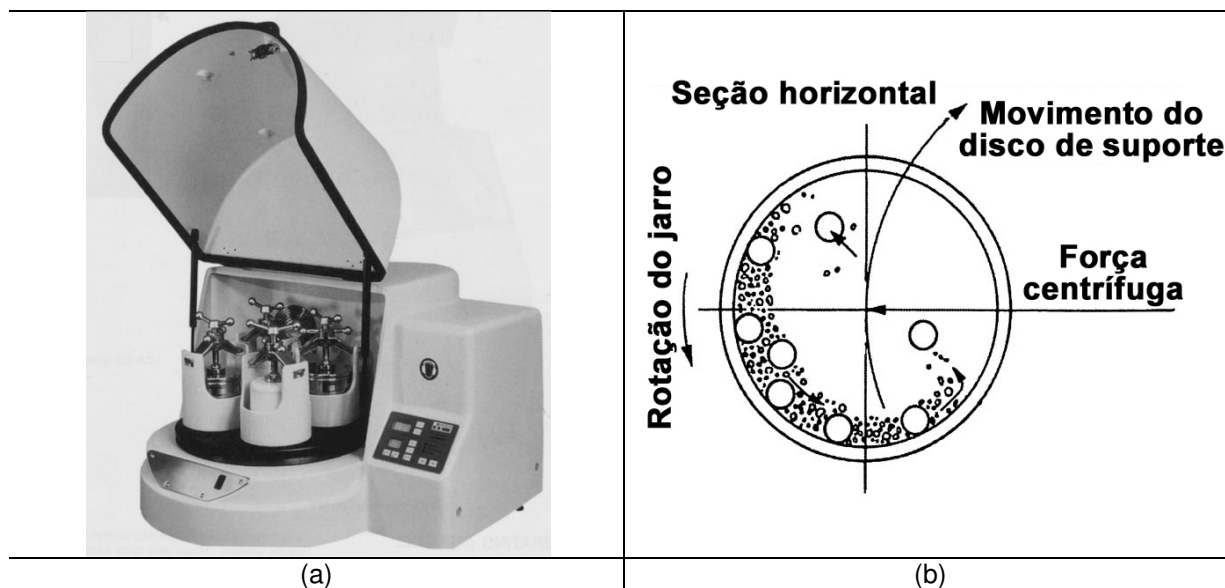


Figura 2.12 – (a) Moinho de bola Planetário da marca Fritsch Pulverisette, modelo P-5.
 (b) Representação esquemática do movimento de esferas dentro do moinho.
 Fonte: SURYANARAYANA, C.⁷⁵

Este moinho é chamado Planetário devido ao movimento dos seus jarros, que sofrem um movimento de rotação e de translação, como os planetas. Os frascos e o disco de suporte rotacionam em direções opostas, de forma que as esferas de moagem chocam-se às paredes do frasco. O efeito de fricção e o deslocamento vertical das esferas e da amostra colidindo com as paredes do frasco, promovem forças de impacto que moem o material.⁷⁵

A velocidade linear das esferas é maior no moinho Planetário comparado com o Spex, porém a frequência de impactos é muito menor.⁷⁵

2.6.2.3 Moinho Attritor

A figura 2.13 mostra um moinho do tipo Attritor e uma representação esquemática da haste dentro do moinho.

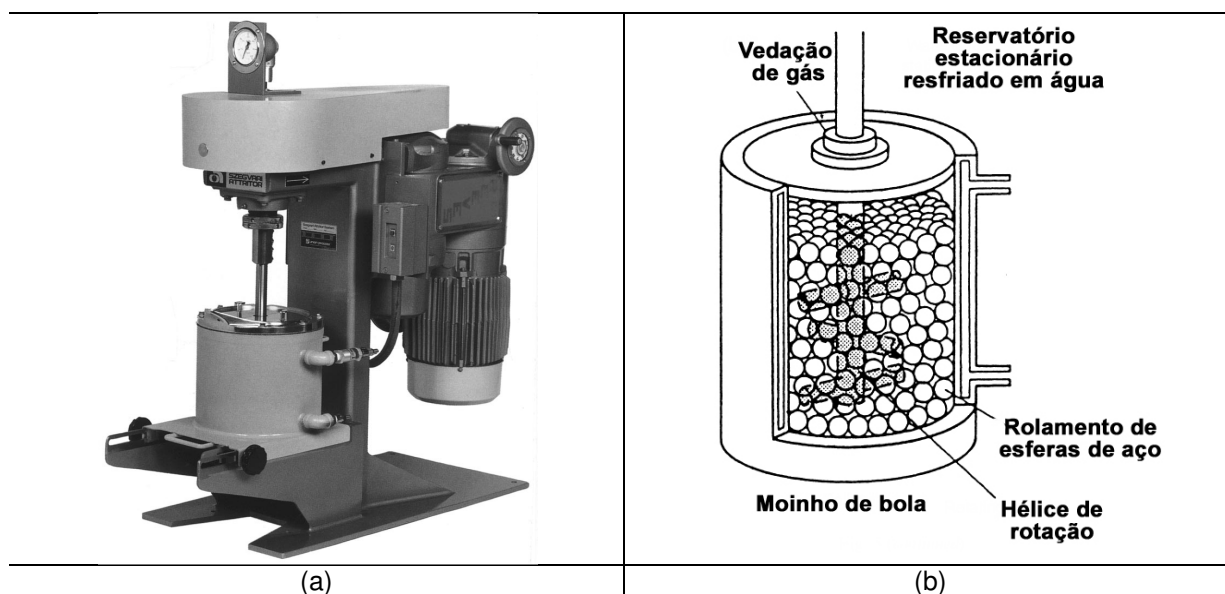


Figura 2.13 – Tipo de moinho Attritor 1-S. (b) Arranjo dos braços de rotação em uma haste no moinho de bolas de atrito.
Fonte: SURYANARAYANA, C.⁷⁵

Este tipo de moinho é constituído de um cilindro, esferas de aço e uma haste constituída de vários braços, em diferentes ângulos, que rotacionam a uma velocidade em torno de 250 rpm e servem de impulsos, energizando as cargas das esferas. Ocorre então uma promoção da redução do tamanho do pó devido ao impacto entre as esferas, entre as esferas e a parede do cilindro, e entre esferas, haste de agitação e impulsos.⁷⁵

Todos os tipos de moinho Attritor têm o cilindro revestido por uma outra camada responsável pelo seu resfriamento ou aquecimento.⁸⁹

O Attritor pode moer grandes quantidades de material por vez, de 0,5 a 40 kg, e pode ser encontrado em escala industrial, porém, a velocidade média das esferas é bem menor do que nos moinhos Planetário e Spex, e conseqüentemente a energia é menor.⁷⁵

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Neste trabalho foram utilizados cavacos feitos a partir de uma chapa de aço inoxidável superdúplex laminada UNS S32520, cujo nome comercial é URANUS® 52N⁺ (abreviatura: UR 52N⁺) fabricada pela empresa francesa *Usinor Industeel*, sendo que suas características e propriedades estão descritas no item 2.5 da revisão bibliográfica. Sua composição química é dada na tabela 2.4.

Para a realização das moagens utilizou-se como agente de controle de processo (ACP), ácido esteárico puríssimo, de composição $C_{18}H_{36}O_2$. Agentes de controle de processo são também chamados de lubrificantes ou surfactantes e são adicionados à mistura de pós durante a moagem, com o objetivo de reduzir o efeito de soldagem a frio, que acontece com as partículas de pós, principalmente quando estes são dúcteis, devido à elevada deformação plástica que ocorre durante a moagem de alta energia.⁷⁵

3.2 MÉTODO EXPERIMENTAL

A figura 3.1 mostra o fluxograma dos procedimentos utilizados neste trabalho.

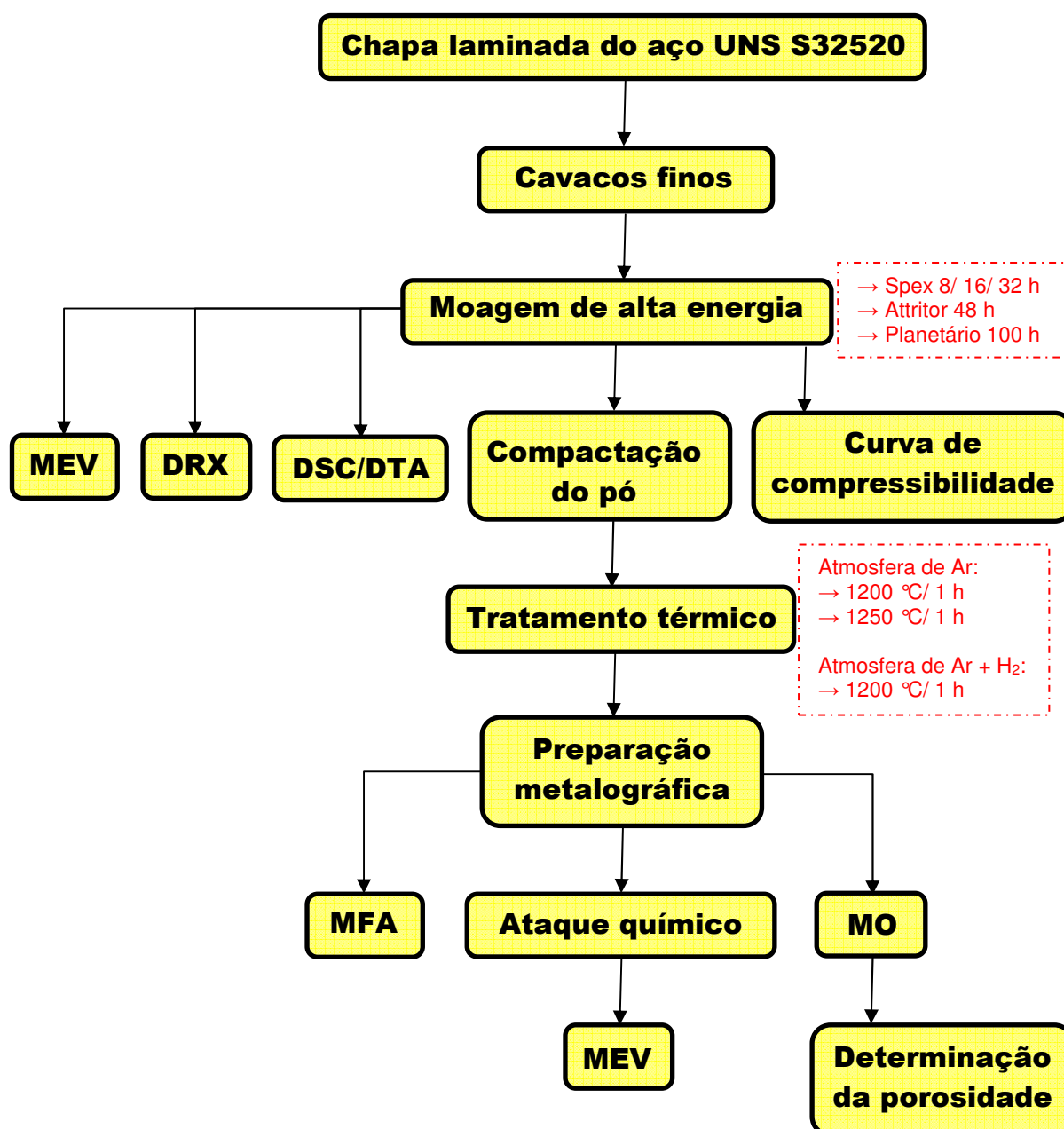


Figura 3.1 - Fluxograma do processo utilizado na preparação e análise das amostras.

3.2.1 Moagem de alta energia

Inicialmente foram feitos cavacos bem finos de uma chapa de aço inoxidável superdúplex UNS S32520 (UR 52N⁺) com a ajuda de uma fresa mecânica, pertencente ao Laboratório de Usinagem do Departamento de Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Os cavacos foram processados por moagens nos moinhos do tipo:

- i. Spex, figura 3.2, localizado no laboratório de moagem de alta energia do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Marca: SPEX Certiprep, modelo: 8000M Mixer/Mill. Jarro de aço ferramenta com volume útil de 40 mL e esferas de aço cromo AISI 52100 (2 esferas de 12,7 mm e 4 esferas de 6,35 mm de diâmetro).

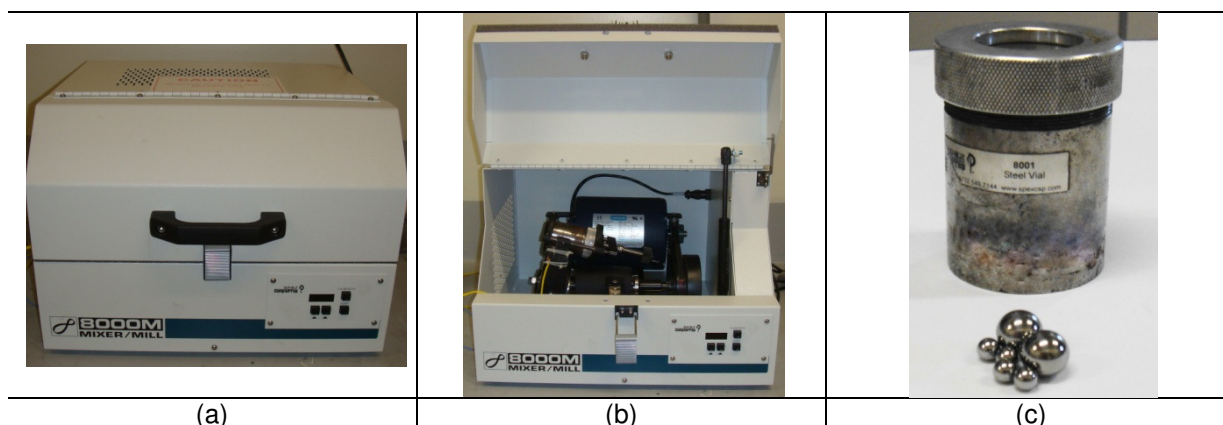


Figura 3.2 – Moinho SPEX Certiprep, modelo 8000M Mixer/Mill, que se encontra na UEPG. (a) Moinho fechado; (b) moinho aberto; (c) jarro e esferas do moinho. Fotografias por A. E. Yonekubo.

- ii. Planetário, figura 3.3, localizado no laboratório de moagem de alta energia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica de São Paulo (EPUSP). Marca: Fritsch, modelo: Pulverisette 6. Jarro de aço inoxidável com volume útil de 500 mL e esferas de aço inoxidável da série AISI 420 (150 esferas de 10 mm de diâmetro).

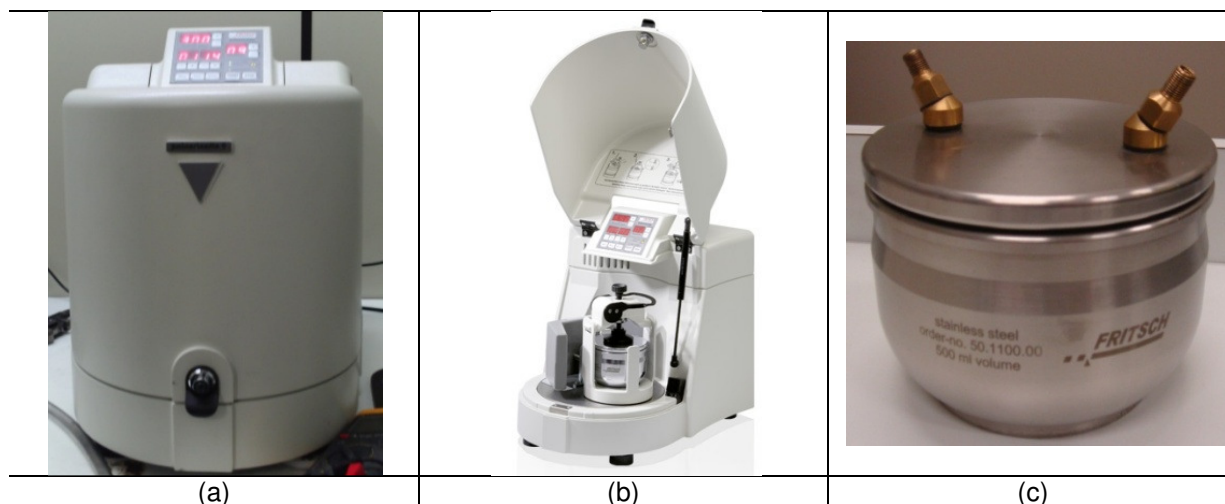


Figura 3.3 – Moinho Planetário da marca Fritsch, modelo Pulverisette 6. (a) Moinho fechado*; (b) moinho aberto (fonte: Fritsch⁹⁰); (c) jarro do moinho*.

* Moinho Planetário que se encontra na EPUSP, fotografias por M. C. Gabriel.

iii. Attritor, figura 3.4, localizado no laboratório de moagem de alta energia do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Marca: Union Process, modelo: 01-HD. As moagens foram realizadas em jarros com volume aproximado de 700 mL e haste, fabricados em aço inoxidável. Esferas de aço cromo AISI 52100 (2 kg de esferas de 6,35 mm e 4,76 mm de diâmetro).

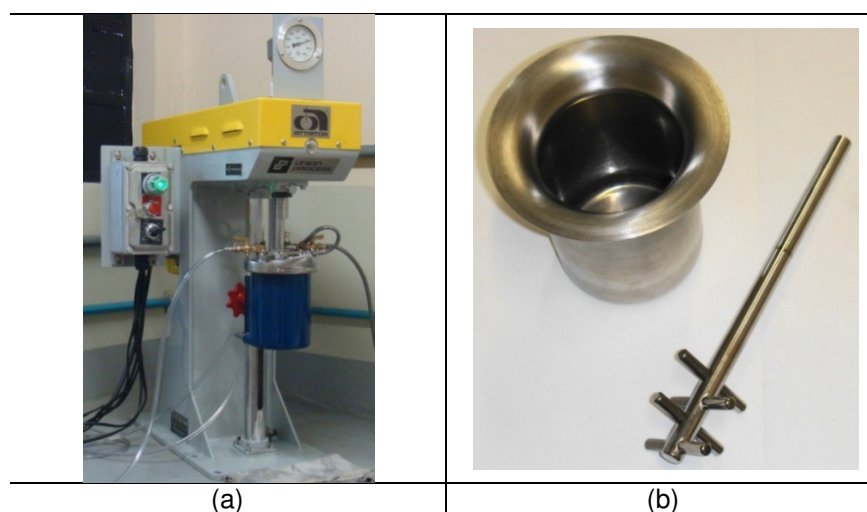


Figura 3.4 – Moinho Attritor que se encontra na UEPG, marca Union Process, modelo 01-HD. (a) moinho em funcionamento; (b) jarro e haste do moinho. Fotografias por A. E. Yonekubo.

Os parâmetros de cada moagem são dados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Parâmetros de moagens utilizados

Tipo de moinho	Marca/ modelo do moinho	Quantidade de esferas de aço utilizadas	Poder de moagem (PM)*	Agente de controle de processo	Tempo de moagem	Rotação de moagem	Atmosfera de moagem
Spex	Certiprep/ 8000M	2 esferas de 12,7 mm e 4 de 6,35 mm de diâmetro	5:1	1% de ácido esteárico	8 h	-	Nitrogênio
Spex	Certiprep/ 8000M	2 esferas de 12,7 mm e 4 de 6,35 mm de diâmetro	5:1	1% de ácido esteárico	16 h	-	Nitrogênio
Spex	Certiprep/ 8000M	2 esferas de 12,7 mm e 4 de 6,35 mm de diâmetro	5:1	1% de ácido esteárico	32 h	-	Nitrogênio
Planetário	Fritsch/ Pulverisette 6	150 esferas de 10 mm de diâmetro	16:1	1% de ácido esteárico	100 h (mudança de lado de rotação a cada 2 h)	300 RPM	Argônio
Attritor	Union Process/ 01- HD	2 Kg de esferas 6,35 e 4,762 mm de diâmetro	40:1	1,5% de ácido esteárico	48 h	600 RPM	Argônio

* Poder de moagem (PM) é a razão entre a massa das esferas de moagem e a massa do material a ser moído.

Para cada moagem realizada no moinho Spex utilizou-se 4,17 gramas de cavaco do aço UNS S32520 e 0,0417 grama de ácido esteárico. Fez-se atmosfera de nitrogênio com nitrogênio líquido, dando-se o intervalo para a sua vaporização.

A moagem no moinho Planetário foi a mais difícil de obter, devido à menor energia que do Spex, conforme Suryanarayana⁷⁵. Utilizaram-se 37,6 gramas de cavaco e 0,376 grama de ácido esteárico a uma rotação de 300 rpm, sendo que a cada 2 horas mudava-se automaticamente o sentido de rotação do jarro. Anteriormente foram feitas várias tentativas com mudanças dos parâmetros rotação, porcentagem de ácido esteárico e tempo de moagem e muitas destas foram perdidas porque o material ficava grudado no jarro.

No moinho Attritor utilizou-se em cada moagem, 50 gramas de cavaco do aço e 0,75 grama de ácido esteárico. A obtenção de pós finos ocorreu no tempo de moagem de 48 horas. Inicialmente foram feitas moagens por 15 e 25 horas, porém estes tempos não foram suficientes para o alcance do tamanho de partículas necessário.

Os pós obtidos foram então, analisados por:

- i. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-550 pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).
- ii. Difração de raios x (DRX) para a determinação das fases presentes no aço antes e após as moagens. Equipamento pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Marca: Shimadzu, modelo: LabX XRD 6000. Utilizada radiação de $\text{CuK}\alpha$, com comprimento de onda igual a 0,154 nm. Foram efetuadas varreduras com ângulo 2θ entre 35° e 90° ($35^\circ < 2\theta < 90^\circ$) e com velocidade de varredura de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.
- iii. Calorimetria exploratória diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* – DSC), no equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-60 pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, cuja temperatura máxima de operação é 600°C .
- iv. Análise térmica diferencial (*Differential Thermal Analysis* – DTA), feita somente com o pó obtido da moagem que forneceu a melhor microestrutura após todo o processo de tratamento térmico e análise microestrutural, com o aparelho da marca Netzsch, modelo STA 409 cell, localizado no laboratório de moagem de alta energia do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica de São Paulo (EPUSP). Com o emprego da temperatura máxima de 1500°C .
- v. Curvas de compressibilidade, onde os pós foram sujeitos a cargas uniaxiais crescentes aplicadas e aliviadas sucessivamente, automaticamente por um programa computadorizado⁹¹. Com os valores de tensões e densidades determinadas foram construídas as curvas das diferentes moagens realizadas. Utilizou-se uma matriz de aço ferramenta AISI D2, lubrificada com solução de etanol e ácido esteárico e uma máquina de ensaios universal, situado no Laboratório de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Marca: Shimadzu, modelo: AG-I 300 kN. Com este equipamento também foram compactados os pós em pastilhas de aproximadamente 8 mm de diâmetro, 3,5 mm

de altura e 1 g de massa com uma carga de 2 toneladas (equivalente a uma tensão de 390 MPa) para posterior tratamento térmico.

3.2.2 Tratamento térmico

As pastilhas obtidas foram tratadas termicamente nas temperaturas de 1200 e 1250 °C por 1 hora em atmosfera de argônio, com resfriamento em temperatura ambiente, utilizando um forno tubular com 2 kVA de potência com atmosfera controlada por gás argônio, pertencente ao laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). A figura 3.5 mostra o sistema de tratamento térmico.

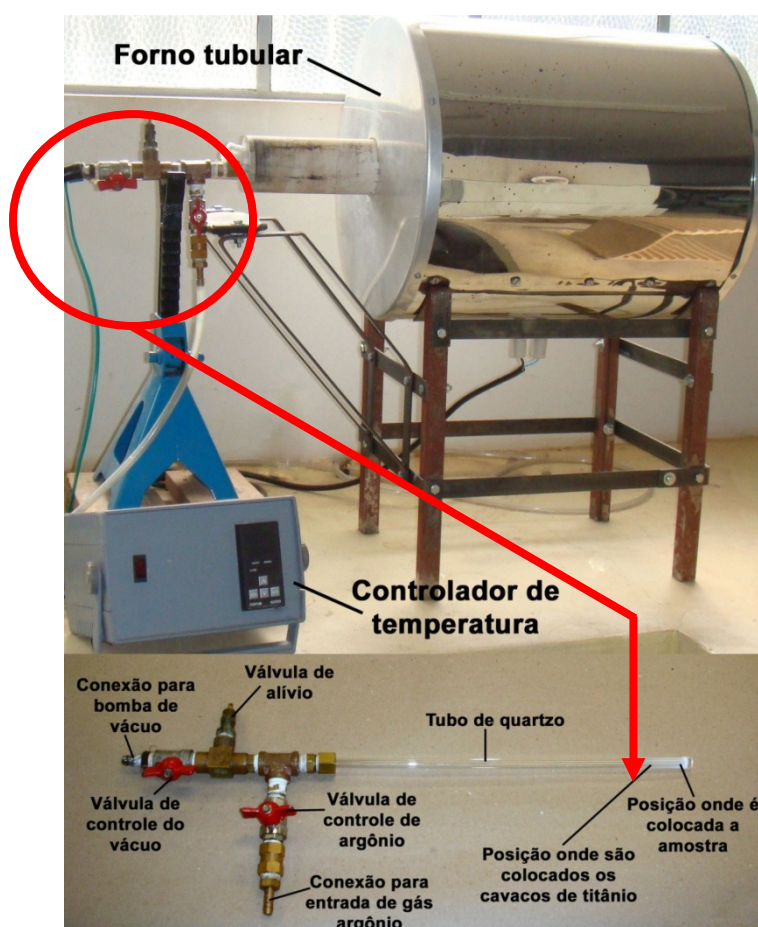


Figura 3.5 – Sistema para tratamento térmico com atmosfera controlada por argônio do DEMA/UEPG. Fotografias por A. E. Yonekubo.

Cada amostra foi colocada no fundo do tubo de quartzo de 10 mm de diâmetro e a frente desta, cavacos de titânio, como uma forma de aumentar a proteção do aço contra efeitos de oxidação que podem ocorrer devido a temperaturas elevadas.

Outras pastilhas também foram tratadas termicamente nas temperaturas de 1200 °C por 1 hora em atmosfera de gás argônio e gás hidrogênio, com resfriamento em temperatura ambiente, utilizando um forno tubular da marca Carbolite, conforme mostra a figura 3.6, pertencente ao laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). Neste caso, cada amostra foi colocada no tubo de quartzo de 10 mm de diâmetro, de forma que esta ficasse no centro do forno.



Figura 3.6 – Forno para tratamento térmico com atmosfera controlada por argônio e hidrogênio do DEMA/UEPG. Fotografias por A. E. Yonekubo.

Após os tratamentos térmicos foram realizadas a preparação metalográfica utilizando-se: lixas d'água de granulometria 200, 320, 400, 600 e 1200; poltriz (marca: Arotec, modelo: Aropol S); pasta diamantada de granulometria 6 e 1 μm ; sílica coloidal com granulometria de 0,05 μm ; álcool etílico; reagente para ataque

químico (reagente Beraha modificado) cuja composição é dada na tabela 3.2 e equipamento para embutimento a quente com baquelite

Tabela 3.2 – Composição do reagente metalográfico Beraha modificado

Componente	Quantidade
Água destilada	80 mL
Ácido Clorídrico (HCl)	20 mL
Metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_5$)	1 g para cada 100 mL de solução

Fonte: BERAHA, E.; SHPIGLER, B.⁹²

3.2.3 Determinação da porosidade

Após os tratamentos isotérmicos e a preparação metalográfica, sem ataque químico, determinou-se a porcentagem de porosidade encontrada nas amostras (imagens de microscopia óptica) seguindo as especificações da norma ASTM E 562-02.⁹³ Utilizou-se microscópio da marca Olympus, modelo BX-51 do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Para quantificar a proporção de porosidade, utilizou-se uma rede de 100 pontos sobreposta a uma determinada área da microestrutura. O total de pontos incididos sobre a área de interesse (porosidade) dividido pelo total de pontos da rede, fornece a fração de pontos incididos sobre os poros (P_P), como mostra a Equação 4.1.^{93, 94}

$$P_P = \frac{P_i \times 100}{P_T} \quad (3.1)$$

sendo:

P_P a porcentagem de pontos incididos sobre o microconstituente (poros) e P_i o total de pontos incididos e P_T o total de pontos da rede.

Determinaram-se os valores de P_P para n campos diferentes de cada microestrutura, onde a média aritmética desses valores forneceu uma estimativa da fração volumétrica da fase de interesse, dada pela Equação 4.2.⁹³

$$V_V = \bar{P}_P \pm 95 \% CI \quad (3.2)$$

onde:

V_V é a fração volumétrica da fase (porosidade), expressa em porcentagem;

$\bar{P}_P$ é a média aritmética de P_P para n campos da microestrutura e

95% CI é o intervalo de confiança dado pela Equação 4.3.

$$95 \% CI = \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad (3.3)$$

onde:

t é um fator multiplicativo proporcional ao número de campos analisados;

s é o desvio padrão das medidas, dado pela equação 4.4 e

n é o número de campos avaliados.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (P_i - \bar{P}_P)^2}{n-1}} \quad (3.4)$$

O processo deve ser repetido em diferentes regiões da amostra, para que a medida seja estatisticamente representativa.^{93, 94} Neste trabalho realizou-se a contagem em cada microestrutura em 5 campos diferentes. De acordo com a norma ASTM E 562-02⁹³, para n igual a 5, o valor correspondente de t é igual a 2,776.

A Figura 3.7 mostra o exemplo de uma malha de 100 pontos utilizada, sobreposta em uma microestrutura obtida após tratamento isotérmico.

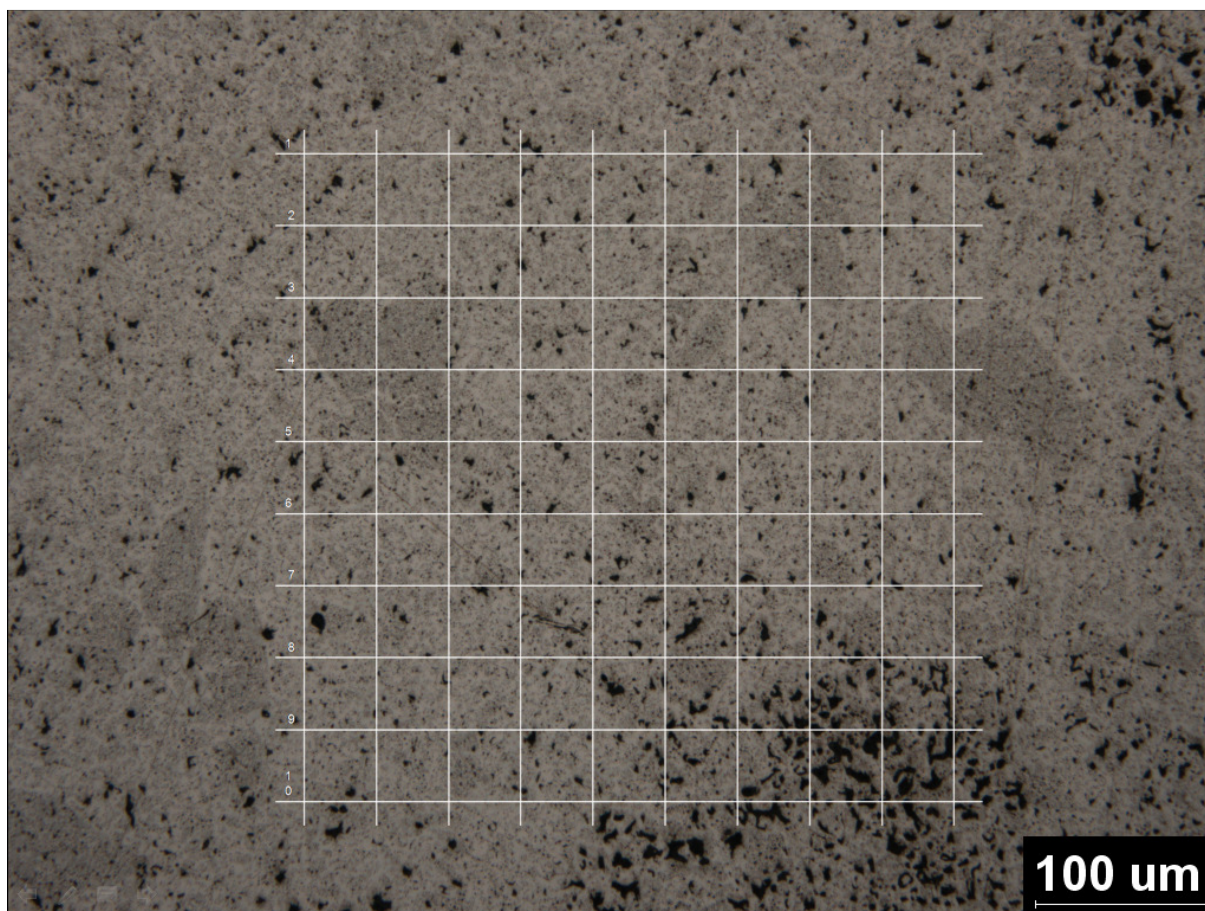


Figura 3.7 – Exemplo da malha de 100 pontos utilizada para determinar a fração volumétrica da porosidade por metalografia quantitativa. Microscopia óptica da amostra de aço inoxidável superdúplex UNS S32520 processado no moinho Spex por 32 h e tratado termicamente a 1200 °C por 1 h em atmosfera de argônio.

3.2.4 Microscopia de força atômica (MFA) e microscopia de força magnética (MFM)

As amostras foram novamente lixadas, polidas e limpas em banho ultrassônico com álcool etílico, então as imagens topográficas e magnéticas MFA/MFM foram realizadas utilizando-se um equipamento da marca Shimadzu, modelo SPM-9600, pertencente ao Laboratório Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa. Utilizou-se *cantilever* de silício revestido com cobalto modelo MFMR-10 da marca Nano World, e taxa de varredura de 1 Hz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS S32520 (UR 52N⁺) COMO RECEBIDO

A figura 4.1 mostra uma montagem tridimensional das micrografias ópticas da chapa de aço inoxidável superdúplex UNS S32520 laminada, como recebida. Nota-se nitidamente a microestrutura de grãos alongados e com as fases ferrita (fase escura) e austenita (fase clara) alternadas.

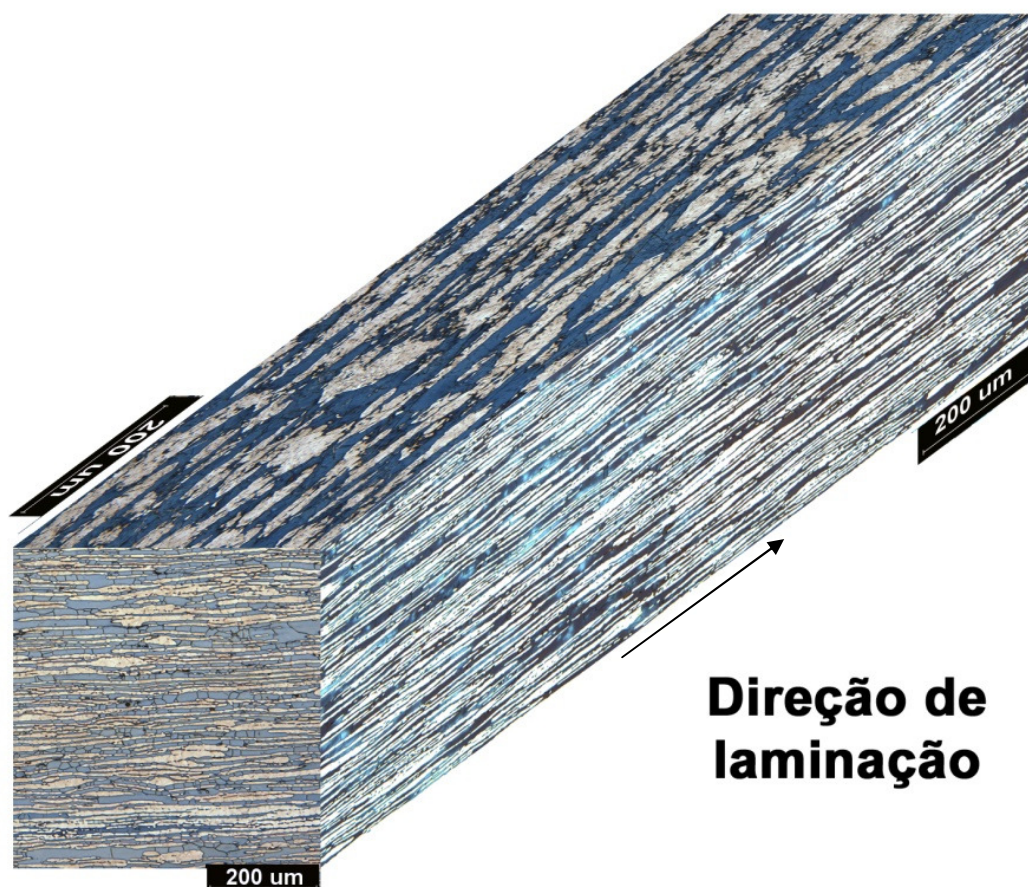


Figura 4.1 – Microscopia óptica tridimensional da chapa do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 laminada, como recebida. A ferrita é a fase escura. Ataque químico com reagente Beraha. Microscopia e montagem de imagens de M. J. Pontes.

Na figura 4.2 observa-se a microestrutura de grãos alongados e alternados de ferrita e austenita do aço como recebido utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

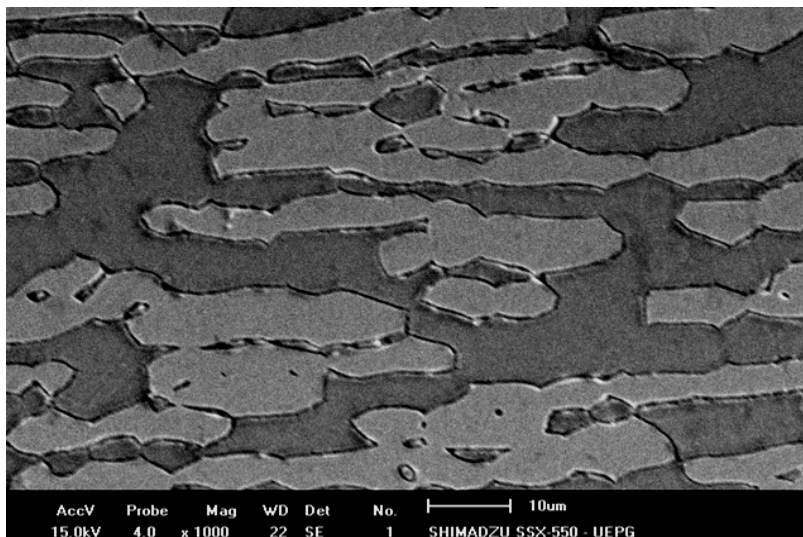


Figura 4.2 – Microscopia eletrônica de varredura da chapa do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 laminada na direção longitudinal, como recebida. Ataque eletrolítico em solução aquosa de NaOH.

Fonte: AGUIAR, D. J. M.⁸

Para tornar possíveis as moagens foi necessário transformar a chapa de aço inoxidável superdúplex em cavacos pequenos e finos, como mostra a figura 4.3, com a ajuda de uma fresa mecânica.



Figura 4.3 – Cavacos feitos a partir da chapa de aço inoxidável superdúplex UNS S32520 laminada. Fotografia por A. E. Yonekubo.

Estes cavacos foram processados nos moinhos e os resultados obtidos através das moagens estão descritos nos tópicos a seguir.

4.2 MOINHO SPEX

Pode-se ver na figura 4.4 as microscopias eletrônica de varredura dos pós obtidos após as moagens utilizando-se o moinho de alta energia do tipo Spex em diferentes tempos: (a) 8 horas, (b) 16 horas e (c) 32 horas. Os aumentos são dados pelas barras de escala nas imagens.

Observa-se que houve uma redução no tamanho das partículas, considerando a moagem de 16 horas em comparação com a moagem de 8 horas. A moagem de 32 horas não forneceu uma diminuição de tamanho muito grande comparando com a de 16 horas. Nas imagens de maior ampliação nota-se que as partículas possuem suas superfícies com muitas fraturas e até mesmo com partículas equiaxiais menores aderidas a elas, devido aos impactos que são gerados dentro do moinho em funcionamento. Sendo que se tem a formação de aglomerados de grãos e não de partículas isoladas, o que torna mais difícil a determinação da distribuição granulométrica dos pós após as moagens.

Aguiar⁸ utilizou tempo de moagem de 10 horas, porém, neste trabalho devido a não fragilização por tratamento térmico prévio do material, o que o torna mais dúctil, foram necessários maiores tempos de moagem para obtenção de pós finos suficientes para as análises.

É importante observar que devido à utilização de nitrogênio líquido para a realização de uma atmosfera inerte durante a moagem, pode-se ter ocorrido alguma fragilização dos cavacos, facilitando a moagem, porém sem a formação de fase sigma.

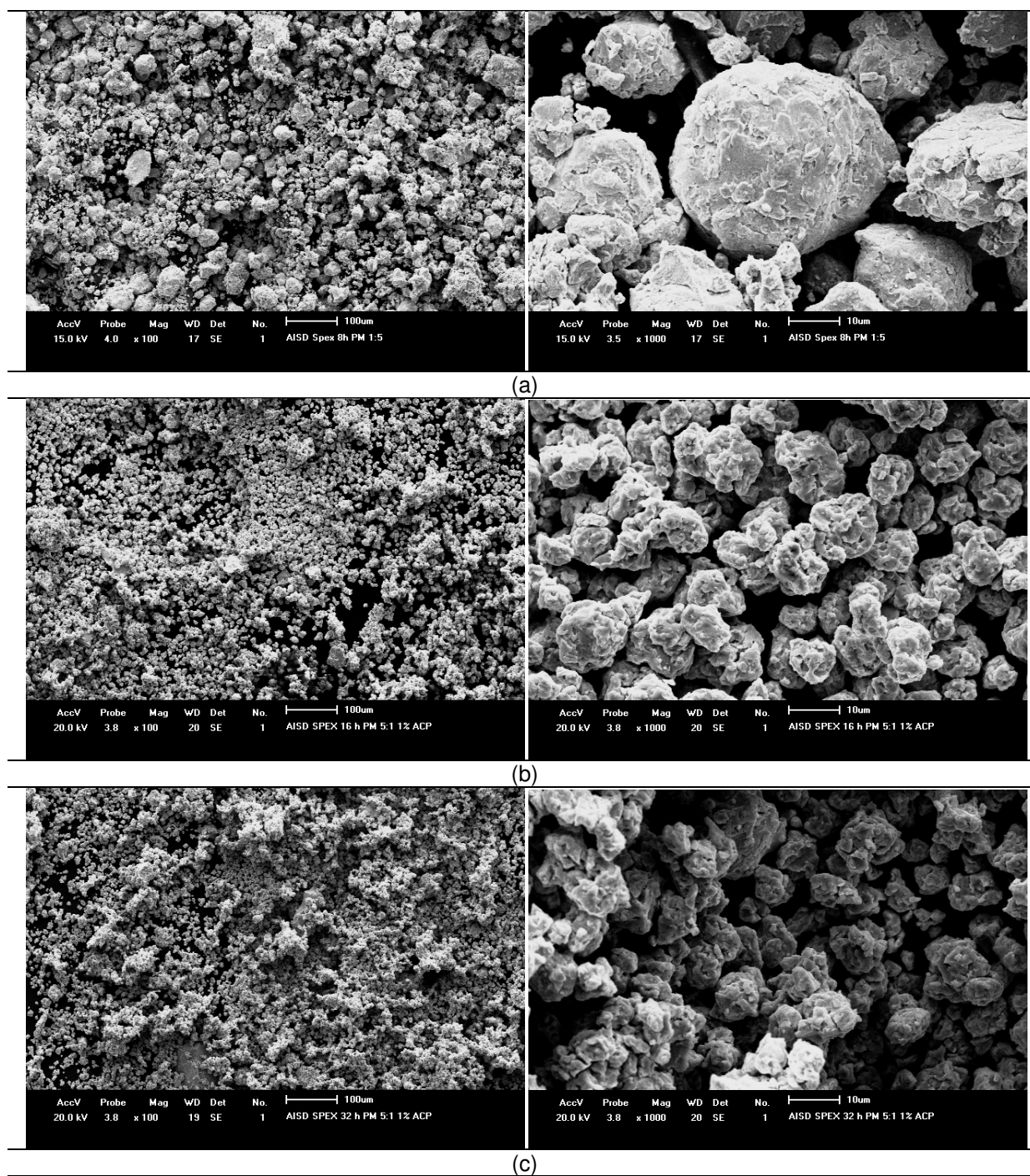


Figura 4.4 – MEV do pó do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, processado no moinho Spex por (a) 8 horas, (b) 16 horas e (c) 32 horas. Poder de moagem de 5:1, 1% de agente de controle de processo (ácido esteárico) em atmosfera de nitrogênio.

4.3 MOINHO ATTRITOR

A figura 4.5 apresenta a microscopia eletrônica de varredura do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 processado no moinho do tipo Attritor por (a) 15 horas, (b) 25 horas e (c) 48 horas em atmosfera de argônio.

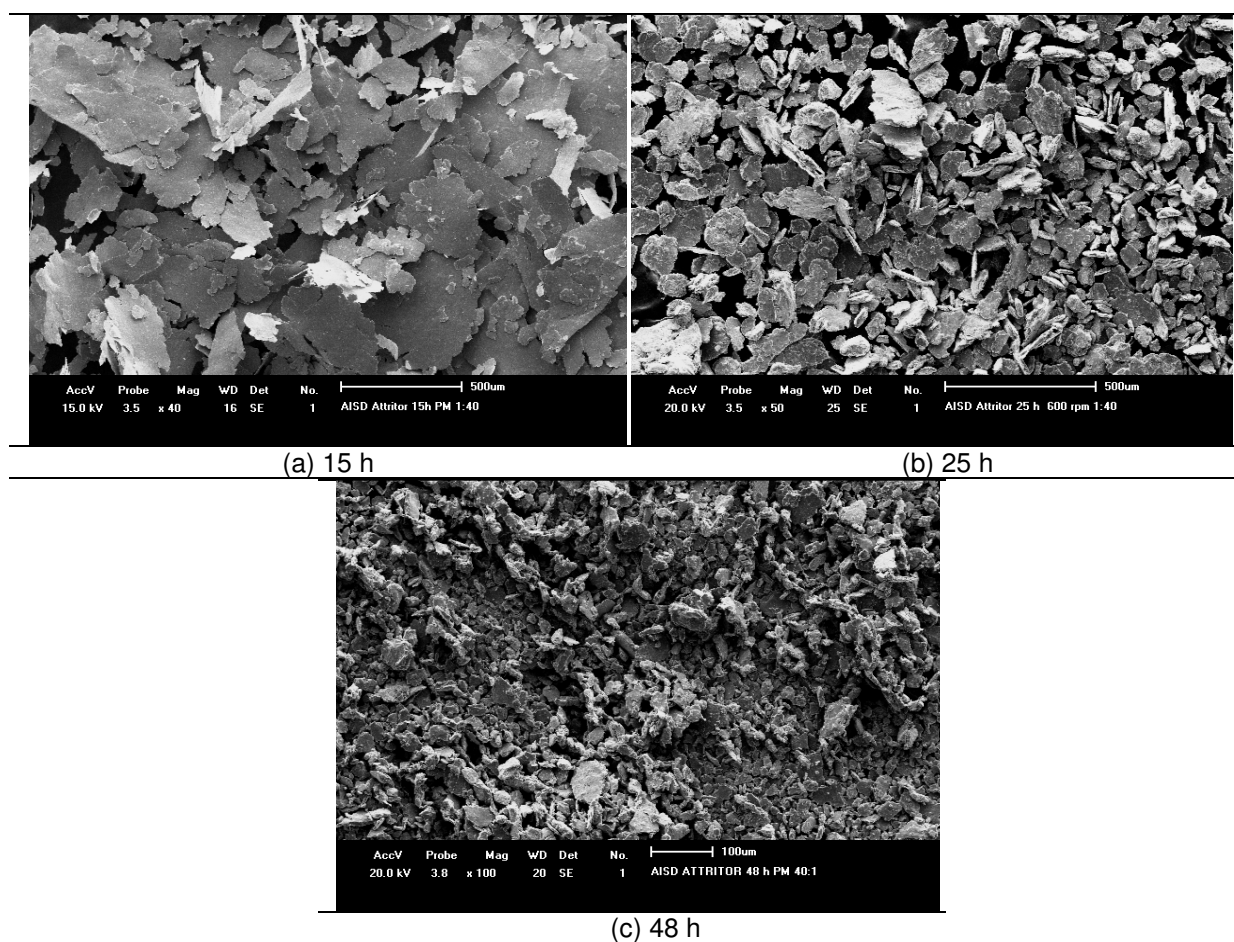


Figura 4.5 – MEV do pó do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, processado no moinho Attritor por (a) 15 horas, (b) 25 horas e (c) 48 horas com poder de moagem de 40:1, rotação de 600 rpm e 1,5% de agente de controle de processo (ácido esteárico) em atmosfera de argônio.

O moinho do tipo Attritor por ser menos energético do que o do tipo Spex⁷⁵ necessitou de tempos de moagens mais longos, sendo que nas tentativas, os tempos de 15 e 25 horas não foram suficientes para que os cavacos do aço inoxidável superdúplex virassem partículas pequenas, esféricas e equiaxiais.

Como descrevem Suryanarayana⁷⁵ e Nowosielski⁹⁵, no início da moagem, as partículas colidem com as esferas, as paredes do jarro e entre elas mesmas, as partículas frágeis são fragmentadas e as dúcteis tornam-se mais lamelares (ou com formato de *flakes*) por um processo de microforjamento. As partículas lamelares sofrem soldagem, enquanto as partículas frágeis são distribuídas na superfície das mais moles, aumentando seus tamanhos. Conforme a deformação continua, as partículas tornam-se encruadas e ocorre a fragmentação e a redução de tamanho das mesmas. Com o decorrer da moagem, ambos os fenômenos, soldagem e fratura, entram em equilíbrio e o tamanho de partícula segue praticamente constante. A figura 4.6 mostra estes estágios de moagem descritos em uma liga tântalo-níquel.

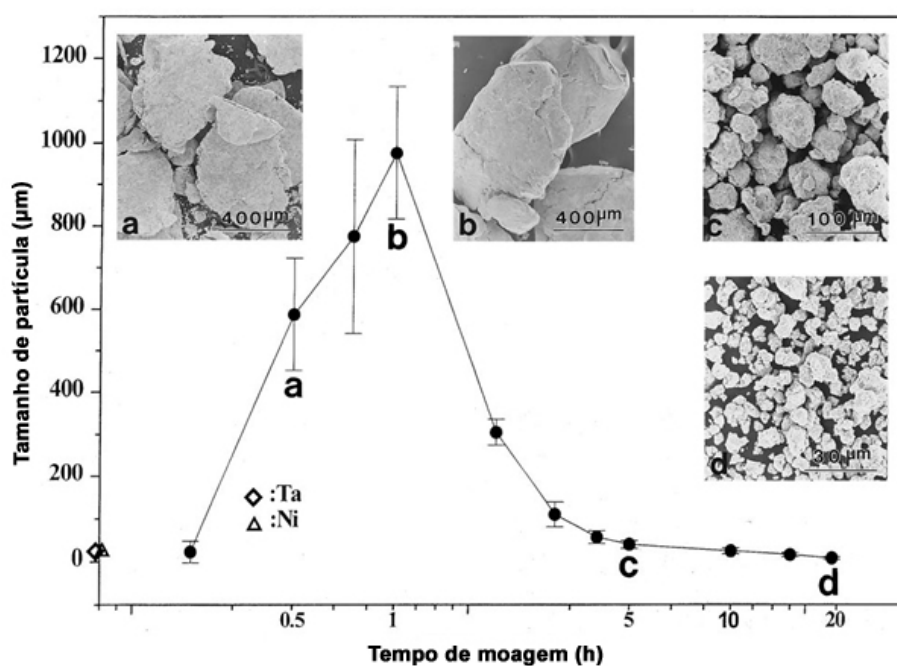


Figura 4.6 – Variação do tamanho de partícula em função do tempo de moagem para uma liga tântalo-níquel.

Fonte: SURYANARAYANA, C.⁷⁵

Observando a figura 4.6 pode-se notar que as moagens de 15 e 25 horas encontram-se nos estágios (a) e (b), onde as partículas tornam-se achatadas e soldam-se umas as outras.

Na figura 4.7 foram medidas as espessuras dos *flakes* do aço inoxidável obtido após as moagens por (a) 15 horas e (b) 25 horas.

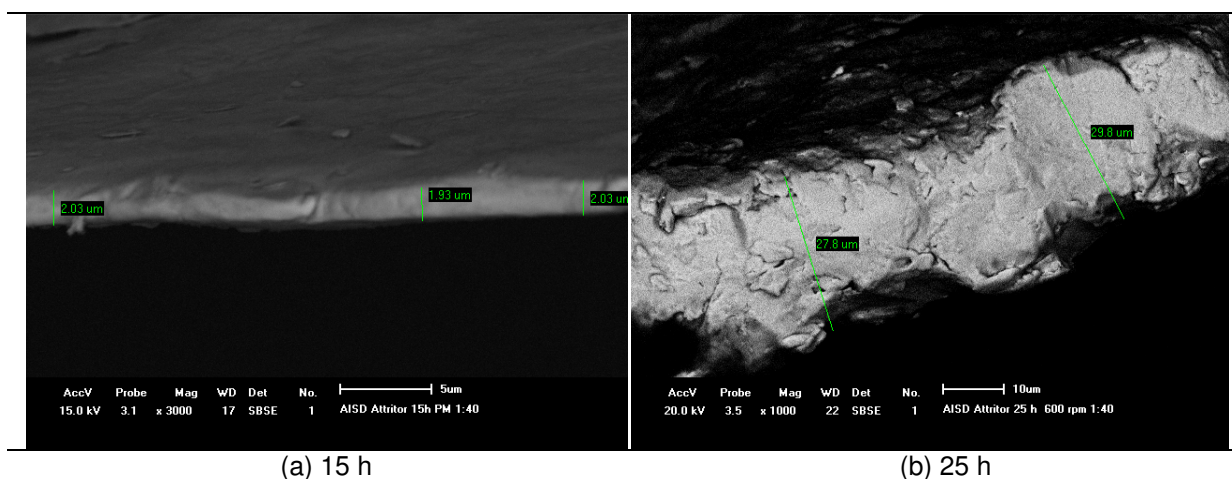


Figura 4.7 – MEV do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, processado no moinho Attritor por (a) 15 horas e (b) 25 horas. Poder de moagem de 40:1, rotação de 600 rpm e 1,5% de agente de controle de processo (ácido esteárico) em atmosfera de argônio.

Após 15 horas de moagem as partículas apresentaram espessura em torno de 2 μm , e após 25 horas, em torno de 28 μm . Primeiramente as partículas dúcteis com as forças dos impactos tendem a se deformar plasticamente ficando com aspecto achatado e então em um segundo estágio começam a se soldar umas sobre as outras, aumentando suas espessuras.

4.4 SPEX 16 h E 32 h $\times$ ATTRITOR 48 h $\times$ PLANETÁRIO 100 h

As moagens nos moinhos do tipo Spex e Attritor, que forneceram os melhores resultados, foram selecionados e comparados entre si e com a moagem no moinho do tipo Planetário.

A determinação dos parâmetros de moagem para a obtenção de pó a partir de cavacos do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 do moinho do tipo Planetário, foi a mais difícil. Foram feitas várias tentativas e ocorria sempre a adesão (soldagem a frio) do material nas paredes do jarro do moinho e das esferas, mesmo

com a utilização de agente de controle de processo (ACP). Somente após 100 horas de moagem e com uma rotação de 300 rpm obteve-se o material necessário para análise.

A figura 4.8 apresenta a micrografia eletrônica de varredura do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 processado no moinho do tipo Planetário por 100 horas, onde se notam partículas equiaxiais resultantes das fraturas.

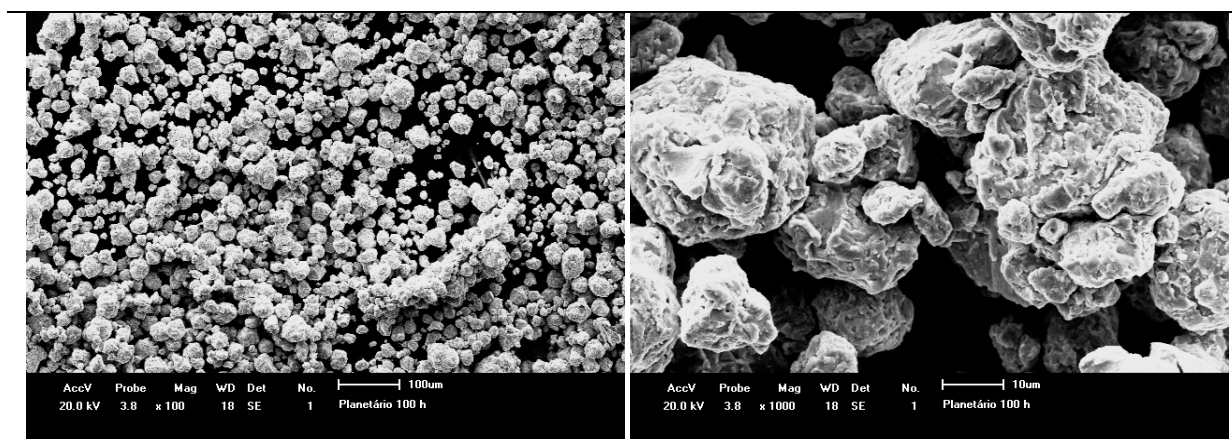


Figura 4.8 – MEV do pó do aço inoxidável superdúplex UNS S32520, processado no moinho Planetário por 100 horas. Poder de moagem de 16:1, 1% de agente de controle de processo (ácido esteárico) em atmosfera de argônio.

A figura 4.9 mostra a micrografia eletrônica de varredura realizada nos pós obtidos após as moagens nos moinhos do tipo (a_I) Spex com tempo de moagem de 16 horas, (a_{II}) Spex com tempo de moagem de 32 horas, (b) Attritor com tempo de moagem de 48 horas e (c) Planetário com tempo de moagem de 100 horas.

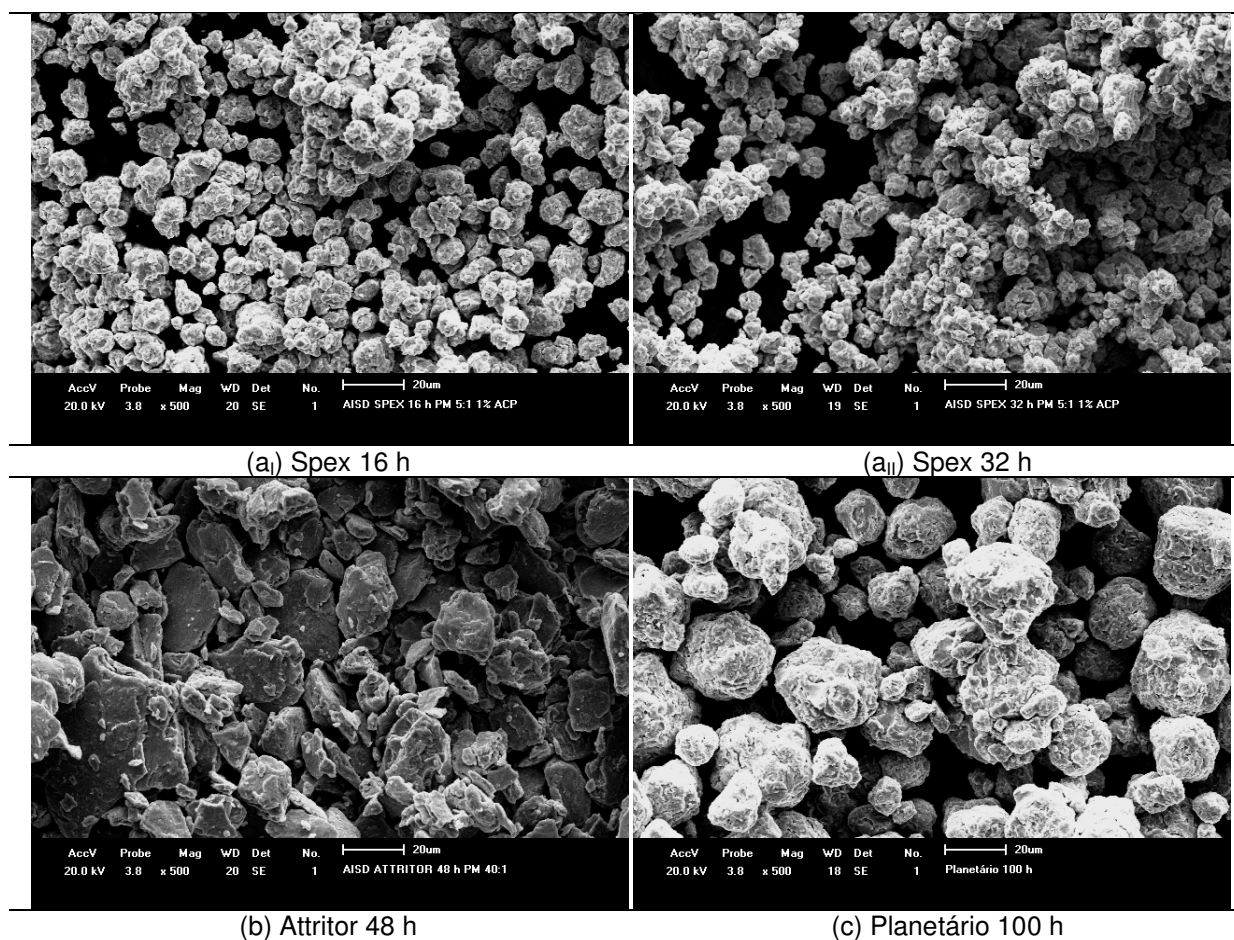


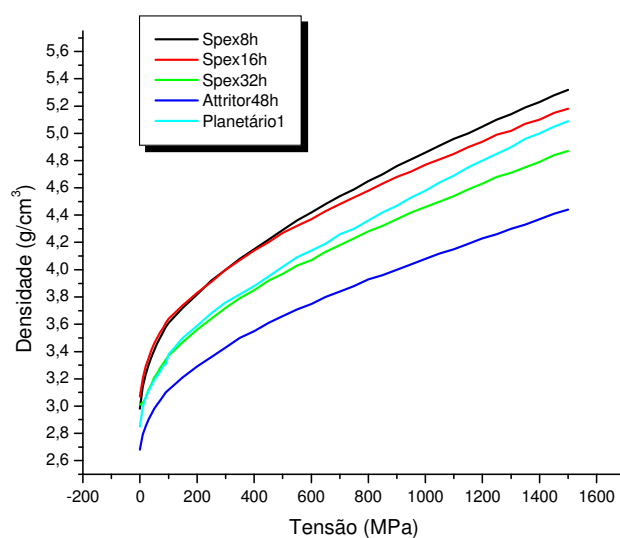
Figura 4.9 – MEV dos pós do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtidos pelo processamento nos moinhos: (aI) Spex por 16 horas, (aII) Spex por 32 horas, (b) Attritor por 48 horas e (c) Planetário por 100 horas.

O moinho Spex por ser o mais energético entre os três estudados gerou um pó mais refinado mesmo a tempos de moagem inferiores ao das outras duas moagens. Em seguida o moinho Planetário forneceu um produto com partículas menores e mais equiaxiais que o moinho Attritor. Este é moinho menos energético e o tempo de moagem não foi suficiente para que houvesse a fratura necessária das partículas para a obtenção de tamanhos menores e mais esféricos.

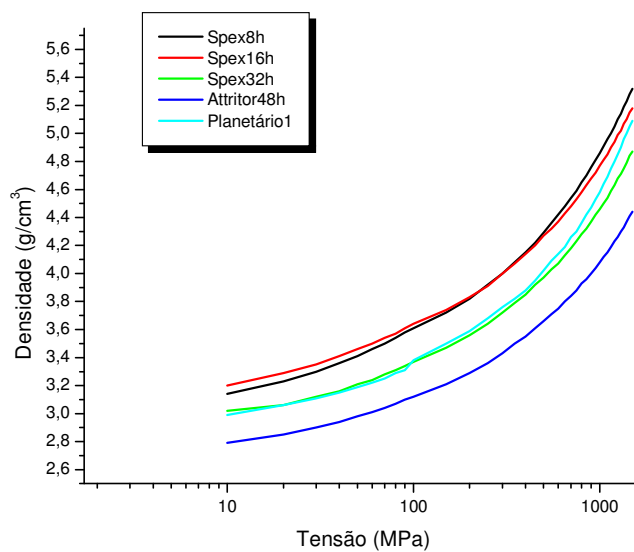
Foi também nas moagens no moinho Spex que as partículas alcançaram tamanhos mais homogêneos. No Attritor e no Planetário houve formação de alguns aglomerados maiores entre os aglomerados menores.

4.5 CURVAS DE COMPRESSIBILIDADE

A figura 4.10 fornece as curvas de compressibilidade do aço inoxidável superdúplex processado nos diferentes tipos de moinhos de alta energia e nos diferentes tempos de moagem.



(a)



(b)

Figura 4.10 – Gráfico de compressão programada mostrando a variação da densidade a verde dos pós obtidos nas diferentes moagens versus a variação de tensão (a) em escala padrão e (b) em escala logarítmica.

Em geral, as curvas indicam o comportamento típico da compressibilidade de pós metálicos, ou seja, a densidade aumenta com o aumento da pressão de compactação.⁹⁶ É importante notar que as características dos pós são influenciadas pelo método de processamento.

Sabe-se que no mecanismo de consolidação de pós metálicos em uma matriz rígida consideram-se quatro estágios, incluindo o deslizamento e rearranjo das partículas, deformação plástica de pós dúcteis, fragmentação dos pós frágeis e deformação elástica dos pós compactados como um todo.⁹⁶

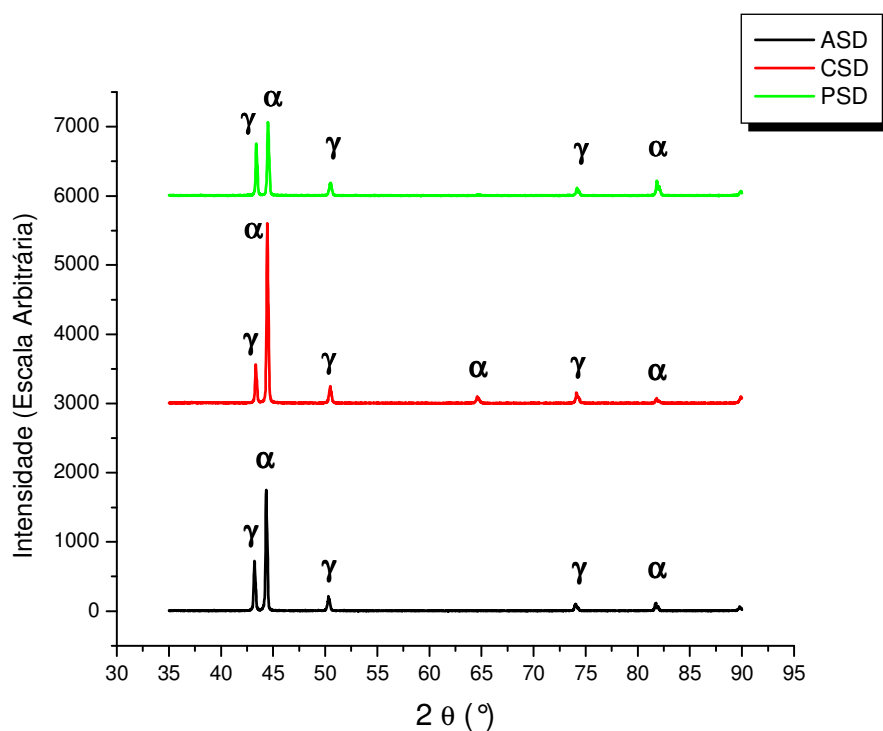
No primeiro estágio da compactação, a tensão aplicada força as partículas moverem-se, ou seja, deslizam umas sobre as outras e preenchem os vazios. É o estágio de rearranjo e acomodação do pó dentro do molde, onde a densificação aumenta abruptamente, sendo que em todas as curvas ocorreram a tensões de até aproximadamente 100 MPa. A deformação plástica também ocorre e a planicidade na superfície das partículas aumenta. Quando a pressão aplicada aumenta, o movimento das partículas é restrito e a energia aplicada é gasta no processo de deformação e perdas por fricção. Consequentemente, a pressões elevadas, a deformação plástica de pós dúcteis torna-se o mecanismo de densificação predominante. Desta forma, com o aumento da pressão aplicada, a densidade do pó aumenta, a porosidade diminui, porém, a taxa de densificação é bem mais baixa.^{96, 97, 98}

Observa-se que o moinho Spex, que possui a maior energia de moagem, por fornecer partículas de pós mais encruadas (efeito de endurecimento), refinadas e homogêneas, apresentou maiores densidades a verde, tendo maior capacidade de empacotamento. Nota-se também que a moagem por 8 horas proporciona maior densidade do que a moagem por 16 horas e esta uma maior densidade que por 32 horas, mostrando que o aumento do tempo de moagem dificulta a compactação da amostra e produz um material com maior porosidade final.

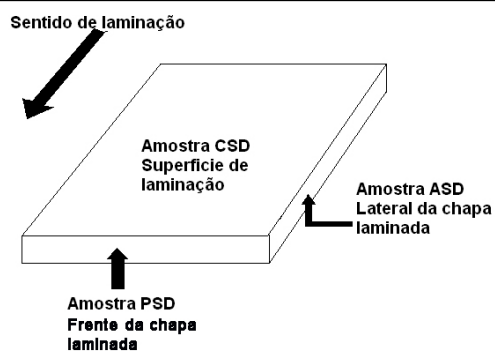
O moinho Attritor por ter produzido partículas mais heterogêneas e menos refinadas, podendo-se dizer mais grosseiras, apresentou menores densidades a verde, ou seja, a densidade foi influenciada pelo encruamento e pelo formato das partículas dos pós. Já o Planetário obteve densidade intermediária entre as moagens no Spex e Attritor.

4.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A figura 4.11 mostra o difratograma das três faces da chapa de aço inoxidável UNS S32520 como recebida, onde é possível observar a presença das fases ferrita (α) e austenita (γ).



(a)



(b)

Figura 4.11 – (a) Difratoograma das três faces da chapa de aço inoxidável superdúplex UNS S32520 como recebida; (b) Esquema da nomenclatura dada às faces da chapa do aço. Picos identificados de acordo com as fichas JCPDS 33-097 (γ) e JCPDS 35-1375 (α). (Figura por M. J. Pontes).

Observam-se na figura 4.11(a) as diferenças na intensidade dos picos de ferrita e austenita em função da orientação das fases, que está indicada pela montagem tridimensional metalográfica (figura 4.1). É importante notar que dependendo da direção de retirada dos cavacos, pode-se haver uma diferença na quantidade das fases ferrita e austenita. Neste caso, os cavacos foram retirados das faces PSD e ASD, de acordo com a figura 4.11.

A figura 4.12 mostra o difratograma obtido pela análise dos pós após as moagens nos moinhos Spex, Attritor e Planetário em diferentes tempos.

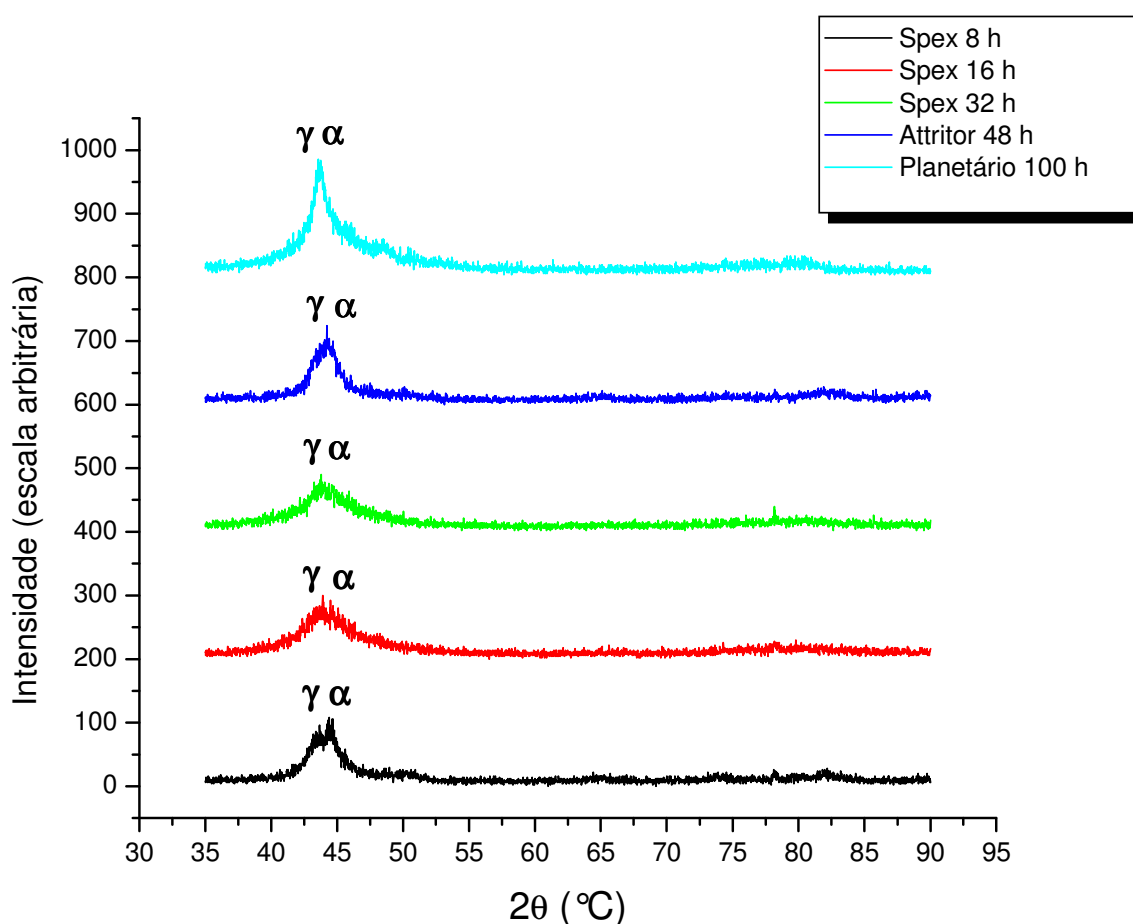


Figura 4.12 – Difratoograma dos pós obtidos após as moagens nos moinhos Spex por 8 h, 16 h e 32 h, Attritor por 48 h e Planetário por 100 h.

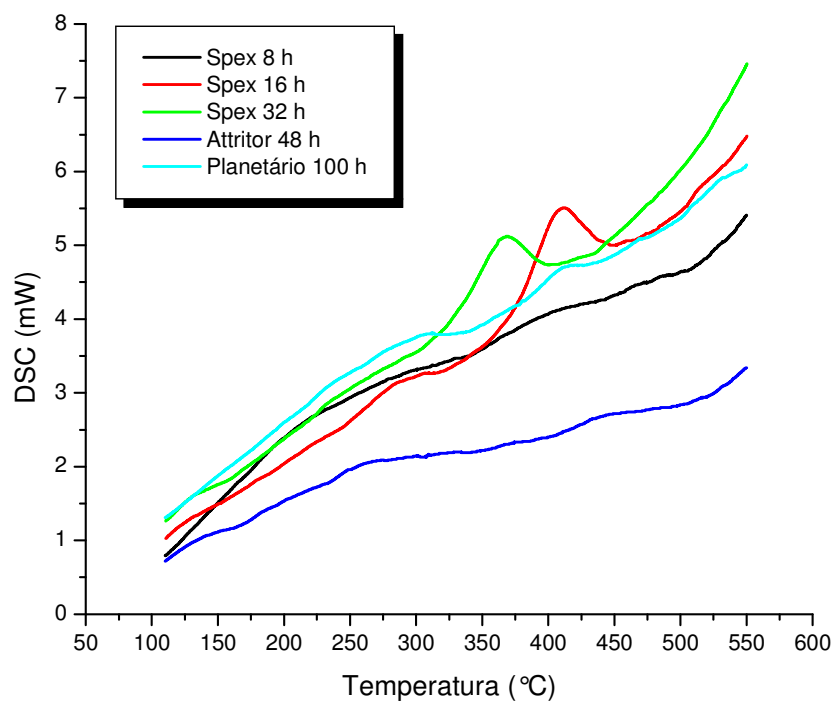
O difratograma revela somente fases ferrita e austenita em torno de 41° a 48° , porém tem-se dificuldade na distinção dos picos destas fases que se encontram muito próximos e com alargamento dos picos. Observa-se também que as moagens no Spex fornecem picos de menores intensidades (como consequência do alargamento) tanto em relação ao Attritor quanto no Planetário e que entre as moagens no Spex, conforme se aumentou o tempo de moagem, o pico tornou-se menos intenso e mais alargado.

Comparando-se os picos da figura 4.12 com os picos da figura 4.11(a) nota-se que após as moagens os picos diminuíram de intensidade e sofreram alargamento. Os picos de DRX apresentam-se alargados devido a efeitos instrumentais, tamanho de partícula pequeno e deformação de rede no material.⁷⁵

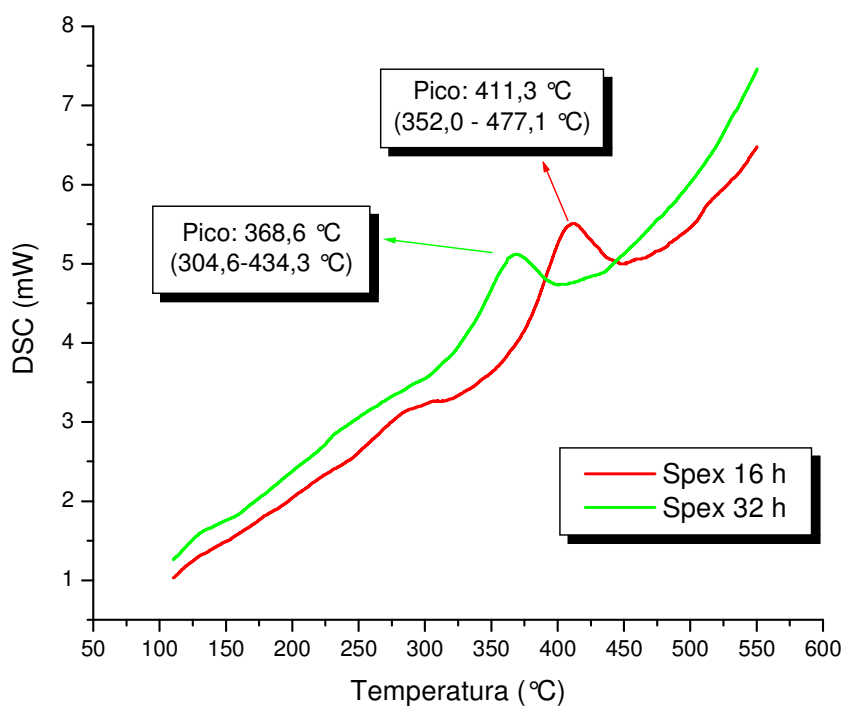
Segundo Nowosielski e Pilarczyk⁹⁵, o alargamento dos picos está diretamente relacionado à redução de tamanho dos grãos de pó, assim como com a presença de tensões consideráveis resultantes da intensa deformação plástica que ocorre durante a moagem de alta energia.

4.7 ANÁLISES TÉRMICAS POR: CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A figura 4.13(a) mostra os resultados da análise por calorimetria exploratória diferencial realizada nos materiais obtidos após as moagens nos moinhos: Spex por 8, 16 e 32 horas; Attritor por 48 horas e Planetário por 100 horas. A figura 4.13(b) mostra somente as curvas obtidas por DSC dos pós moídos no Spex por 16 e 32 horas.



(a)



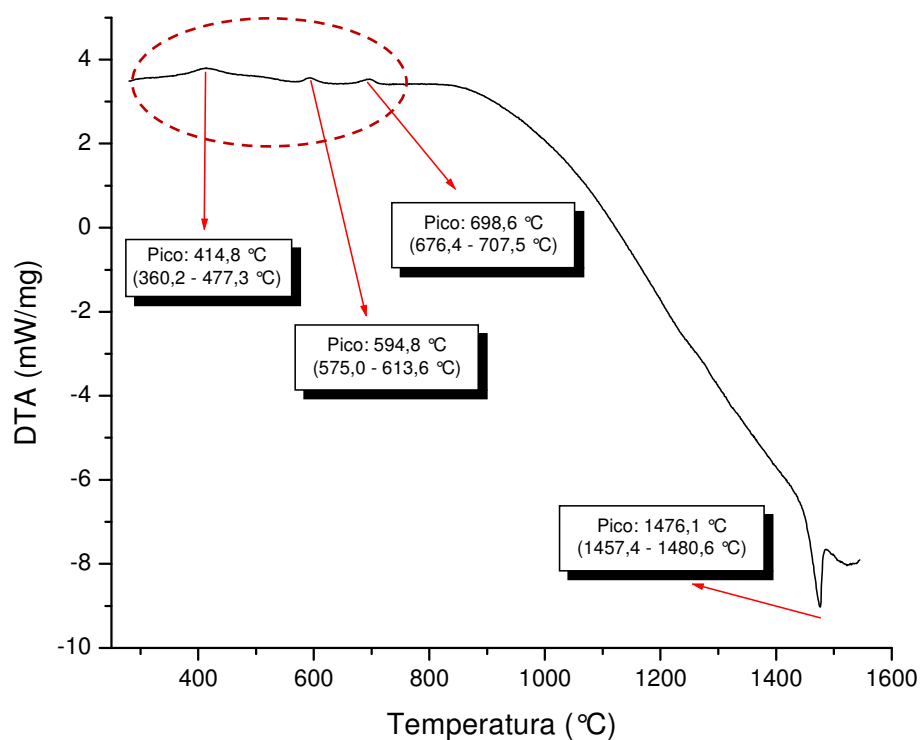
(b)

Figura 4.13 – (a) DSC dos pós do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtidos pelo processamento nos moinhos: Spex por 8 h, 16 h e 32 h; Attritor por 48 h e Planetário por 100 h. (b) DSC dos pós obtidos pelo processamento no moinho Spex por 16 h e 32 h.

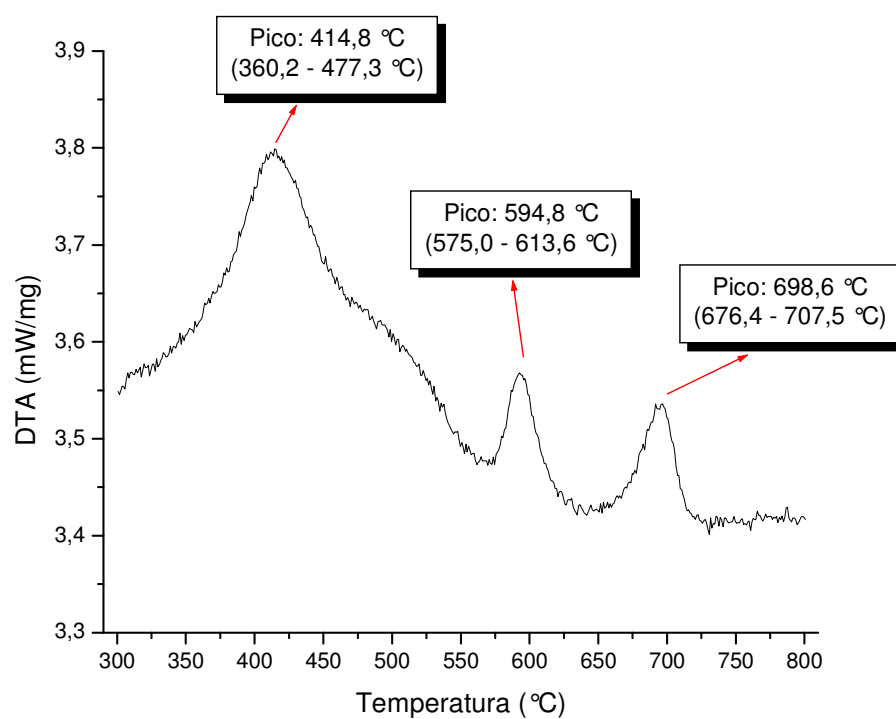
Examinando a figura 4.13(a) que exhibe as curvas de DSC realizado nas temperaturas de 100 a 550 °C, observa-se que nas moagens no moinho Spex por 16 horas e 32 horas formaram-se picos bem evidentes, sendo que na figura 4.13(b) pode-se ver os valores que foram de 411,3 °C e 368,6 °C respectivamente. Na moagem com o moinho Planetário também nota-se um pico na temperatura bem próxima a formada no Spex por 16 horas, porém com uma presença não tão acentuada como nos outros dois citados.

Durante a moagem de alta energia o material sofre trabalho a frio e as deformações que sofrem as partículas podem ser suficientes para que ocorra o aparecimento e a reversão de martensita induzida por deformação em determinadas temperaturas. Os valores encontrados nas curvas de DSC da figura 4.13 se encaixam dentro da faixa de temperatura de formação desta fase, então se analisou o material processado no moinho Spex por 16 horas por DTA, cujo equipamento de análise alcança temperaturas de até 1600 °C, para uma melhor análise destas transformações que ocorrem a temperaturas mais altas do que o equipamento de DSC da Universidade Estadual de Ponta Grossa utilizado pode alcançar.

Considerando que somente as moagens no moinho de alta energia do tipo Spex forneceram picos na análise por DSC e que a moagem por 16 horas produziu a melhor microestrutura após tratamento térmico a 1200 °C por 1 hora, efetuou-se a análise por DTA na amostra com tempo de moagem de 16 horas, como mostra a figura 4.14.



(a)



(b)

Figura 4.14 – (a) DTA do pó do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtido pelo processamento no moinho Spex por 16 h. (b) Ampliação dos picos de (a).

Na figura 4.14(a) a curva de DTA do material processado no Spex por 16 horas exibe três picos importantes que estão ampliados na figura 4.14(b). O pico a 1476,1 °C é referente à temperatura de fusão deste aço inoxidável superdúplex UNS S32520 e o pico a 414,8 °C concorda com o pico encontrado no DSC, figura 4.13, de 411,3 °C.

Durante a deformação plástica de metais e ligas, uma pequena fração entre 1% a 5% de energia do trabalho a frio fica armazenada no material como defeitos cristalinos, principalmente como discordâncias. Esta energia é a força motriz para a recristalização. Em aços inoxidáveis austeníticos, a deformação plástica pode promover o aparecimento de dois tipos de martensita induzida por deformação: α' (CCC, ferromagnética) e ϵ (HC, paramagnética). Dependendo da temperatura estas fases podem ser metaestáveis. De acordo com pesquisadores,⁹⁹⁻¹⁰⁷ o modo de deformação mais provável é a sequência: $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$.

A formação destas fases é um resultado da transformação de fase sem difusão. A fase α' é frequentemente chamada martensita induzida por deformação devido a este fato, dela ser produzida por uma transformação sem difusão. Ela é formada quase que exclusivamente na intercessão de defeitos por maclagem ou bandas de cisalhamento, falhas de empilhamento e na fase ϵ .¹⁰²

Segundo Mészáros e Prohászka¹⁰² e Herrera; Plaut e Padilha¹⁰⁸, a transformação reversa da fase ϵ ocorre na faixa de temperatura de 150-400 °C e a fase α' , mais estável tem sua transformação de inversão da fase $\alpha' \rightarrow \gamma$ ocorrendo entre 400-850 °C. Nyström e Karlsson¹⁰⁹ já citam que a formação de α' ocorre entre 250-500 °C. Considerando estes valores, pode-se relacionar os picos da figura 5.13(b), com valores de 411,3 °C e 368,6 °C e o pico da figura 4.14(b) de valor 414,8 °C como sendo formações de α' e o pico de valor 594,8 °C, da figura 4.14(b), como a reversão da martensita induzida por deformação.

A eficiência desta transformação e a quantidade de austenita transformada em martensita dependem principalmente da composição química do material, da temperatura, da taxa de deformação e do grau de deformação imposto. A transformação da austenita em martensita promove mudanças nas propriedades mecânicas do aço levando a um aumento de resistência.¹¹⁰

Para melhor visualização, os valores dos picos do DSC estão postos na tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1 – Dados do DSC realizado no aço inoxidável superdúplex UNS S32520 processado em moinho do tipo Spex por 16 horas

	Temperatura (°C)	Valores da literatura (°C)	Ocorrência
Pico 1	414,8	250 – 500	Precipitação de α'
Pico 2	594,8	400 – 800	Reversão: $\alpha' \rightarrow \gamma$
Pico 3	698,6	500 – 1100	Recristalização

Conforme Blachowski *et al.*¹¹⁰ a energia de deformação plástica introduzida por laminação a frio ou também por moagem, como se pode comprovar neste trabalho, podem estimular a transição de austenita em martensita (α').

Martins; Plaut e Padilha¹⁰⁰ encontraram em 12 condições diferentes de estudo, variando 2 tipos de aço, 2 tipos de tratamento térmico e 3 níveis de deformação, temperaturas para 50% de reversão de α' na faixa de 550 ± 20 °C sendo que, conforme Haeßer; Plaut e Padilha⁹⁹ a completa reversão da martensita α' em γ pode alcançar temperaturas na ordem de 750 °C. Tavares; Fruchardt e Miraglia¹⁰¹ encontraram para um aço inoxidável comercial AISI 304 deformados por laminação com reduções 18, 29 e 41%, temperaturas iniciais da reversão $\alpha' \rightarrow \gamma$ de 435, 440 e 445 °C e temperaturas finais de 694, 705 e 724 °C respectivamente. Concluindo que a temperatura aumenta com o aumento da deformação. Guy; Butler e West¹¹¹ encontraram temperaturas reversão $\alpha' \rightarrow \gamma$ de 540 a 650 °C e 470 a 610 °C em aços austeníticos e observou que houve um aumento de α' a temperaturas próximas a 400 °C. Reick; Pohl e Padilha¹¹² também encontraram martensita induzida por deformação na fase austenita durante a deformação a frio.

Haeßer; Plaut e Padilha⁹⁹ atribuíram o pico endotérmico encontrado na análise de DSC entre 470-550 °C como sendo a reversão $\alpha' \rightarrow \gamma$ e o pico exotérmico entre 660-850 °C à recristalização.

De acordo com Herrera; Plaut e Padilha¹⁰⁸, a recuperação e recristalização de aços inoxidáveis austeníticos ocorre a uma temperatura em torno de 100-150 °C acima da temperatura de início da reversão da martensita. Valores nesta faixa também foram encontrados em outros estudos.^{103, 113}

Mumtaz *et al.*¹¹³ notaram, através de imagens de microestruturas feitas por MEV em amostras recozidas a temperaturas de 700 e 800 °C, que a temperatura favoreceu o processo de recuperação, devido ao desaparecimento de grãos alongados formados durante a laminação na reversão da martensita, que faz parte do processo de recuperação. Além disso, houve um amolecimento significativo no

recozimento a uma temperatura a partir de 900 °C. O amolecimento de amostras pode ser provocado pela recristalização, que se diz ser ativada pela passagem de discordâncias móveis quando a temperatura é alta e permite essa movimentação.

As temperaturas de recristalização da ferrita e da austenita são próximas, sendo que desta forma, a recristalização que pode ter ocorrido com pico a 698,6 °C pode ser tanto da ferrita quanto da austenita. Wittridge e Knutsen¹¹⁴ estudaram a recuperação e recristalização em um aço inoxidável ferrítico laminado a quente e chegaram a resultados mostrando que a recristalização não ocorreu após a laminação a quente a 920 °C, mas ocorreu após 785 °C e foi completa a 654 °C. Sinclair *et al.*¹¹⁵ e Belyakov; Kimura e Tsuzaki¹¹⁶ também chegaram a temperaturas dentro desta faixa. É importante observar que o pico a 698,6 °C também se situa dentro da faixa de temperatura da reversão da martensita induzida por deformação em austenita.

4.8 DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE

Apesar de ter propriedades superiores a outros aços, os aços inoxidáveis ainda são afligidos por problemas como a oxidação, principalmente quando expostos a elevadas temperaturas, sendo que a porosidade pode ser um resultado destes problemas.

A presença de numerosos poros pequenos e arredondados (intergranulares e transgranulares) encontrados nas microestruturas obtidas também pode ser uma indicação de densificações incompletas durante os processos de deformação, como citam Shanmugasundaram *et al.*¹¹⁷

A porosidade inerente em produtos sinterizados é um dos principais fatores que causam a degradação das propriedades mecânicas das ligas processadas pela metalurgia do pó (P/M). Poros são locais de fraqueza e agem como origem para fraturas.⁹⁸

Como dito anteriormente, a porosidade pode ser resultado de compactação insuficiente, mas neste caso, o mais provável foi durante a sinterização. O oxigênio em contato com a amostra a elevadas temperaturas provoca a corrosão do material.

Conforme Zilnyk e Cintho¹¹⁸, a porosidade de um sinterizado pré-compactado uniaxialmente é proporcional ao tamanho de partícula. Aumentando-se o tempo de moagem, diferentes mecanismos começam a atuar sobre o pó (como a mudança do formato de partículas, soldagens e fraturas), o que promove mudanças no tamanho de partícula juntamente com a diminuição da porosidade.

A prensagem uniaxial utilizada neste trabalho não fornece uma compactação homogênea nas amostras. Para a determinação da porosidade, utilizaram-se as regiões de menor porosidade encontrada em cada uma delas, mostrando que esta menor porcentagem é possível de ser obtida dentro das condições de compactação realizadas. Os resultados das análises quantitativas da porosidade formada em cada moagem e tratamentos térmicos a 1200 e 1250 °C em atmosfera de argônio estão apresentados nas tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente, juntamente com as microestruturas analisadas.

Tabela 4.2 – Análise quantitativa da porosidade encontrada nas amostras submetidas a tratamento térmico de 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio.

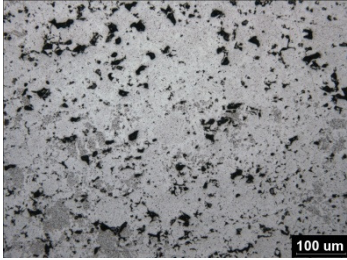
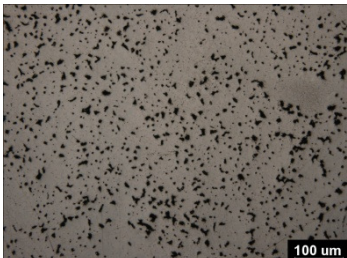
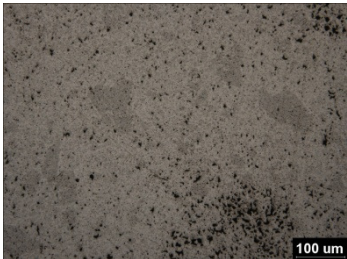
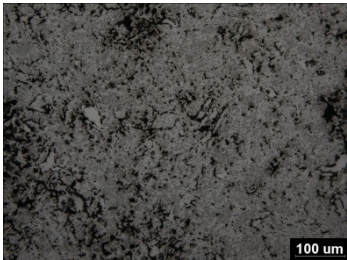
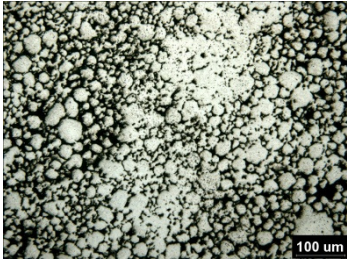
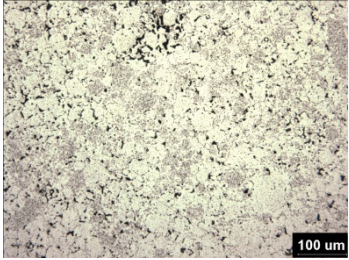
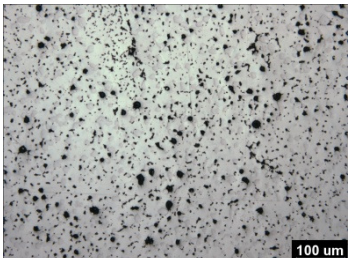
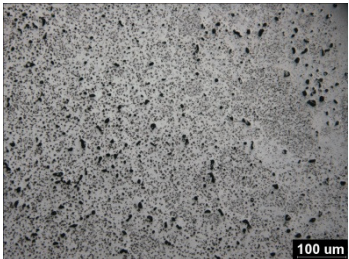
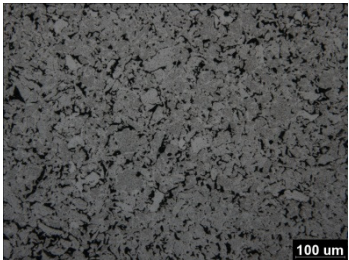
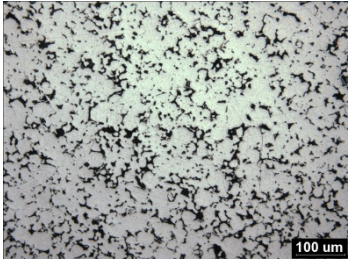
Tipo de moinho/ tempo de moagem	Imagem de microscopia óptica do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 (UR 52N ⁺) Sem ataque químico	% de porosidade ($\bar{P}_p$)	Desvio padrão (s)	Intervalo de confiança (95% CI)
Spex/ 8 h		16,2	1,3	1,6
Spex/ 16 h		10,8	1,7	2,1
Spex/ 32 h		6,7	2,4	3,0
Attritor/ 48 h		23,5	4,1	5,1
Planetário/ 100 h		30,6	2,1	2,6

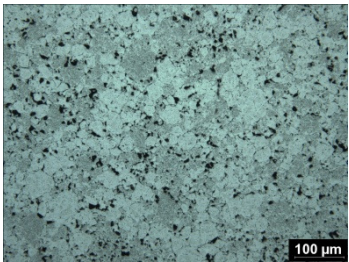
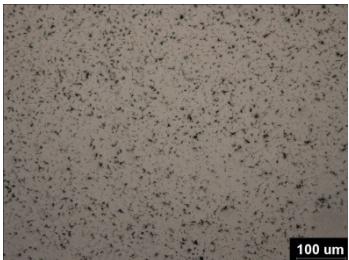
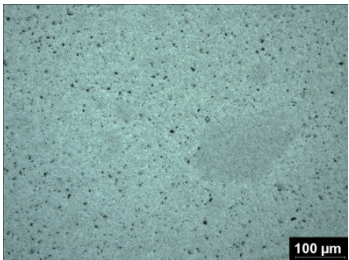
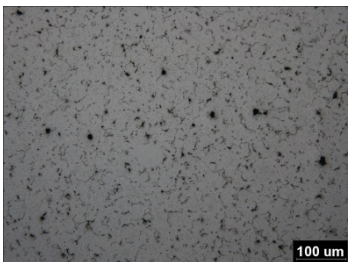
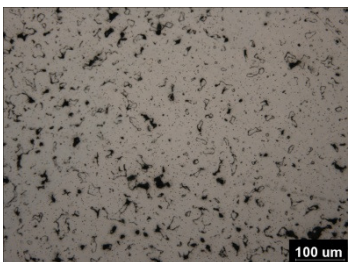
Tabela 4.3 – Análise quantitativa da porosidade encontrada nas amostras submetidas a tratamento térmico de 1250 °C por 1 hora em atmosfera de argônio.

Tipo de moinho/ tempo de moagem	Imagem de microscopia óptica do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 (UR 52N ⁺) Sem ataque químico	% de porosidade ($\bar{P}_p$)	Desvio padrão (s)	Intervalo de confiança (95% CI)
Spex/ 8 h		13,9	2,3	2,9
Spex/ 16 h		12,1	1,6	2,0
Spex/ 32 h		15,4	2,2	2,7
Attritor/ 48 h		19,9	2,5	3,0
Planetário/ 100 h		18,6	2,9	3,7

As amostras processadas no moinho do tipo Spex produziram melhores microestruturas em ambas temperaturas de sinterização. A mudança de temperatura de 1200 °C para 1250 °C diminuiu a porosidade nas amostras processadas no Spex por 8 horas, Attritor 48 horas e Planetário por 100 horas, porém aumentou nas moagens no Spex por 8 e 16 horas. Pode ter ocorrido a evolução de gases aprisionados durante a moagem, ocasionando a maior porosidade. Possivelmente um maior tempo de tratamento térmico eliminaria uma grande quantidade desta porosidade final.

Porém, comparando-se o tratamento térmico realizado sob atmosfera controlada de argônio e hidrogênio (sendo 2% de H_2) a 1200 °C por 1 hora, conforme mostra a tabela 4.4, observa-se uma melhora na microestrutura e diminuição de porosidade conforme esperado, devido à redução dos óxidos na superfície das partículas proporcionada pelo gás hidrogênio.

Tabela 4.4 – Análise quantitativa da porosidade encontrada nas amostras submetidas a tratamento térmico de 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio e hidrogênio.

Tipo de moinho/ tempo de moagem	Imagem de microscopia óptica do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 (UR 52N ⁺) Sem ataque químico	% de porosidade ($\bar{P}_p$)	Desvio padrão (s)	Intervalo de confiança (95% CI)
Spex/ 8 h		15,9	2,5	3,1
Spex/ 16 h		8,8	0,8	1,0
Spex/ 32 h		5,4	1,3	1,7
Attritor/ 48 h		9,1	1,5	1,8
Planetário/ 100 h		9,0	2,7	3,3

4.9 MICROSCOPIA ELETÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A figura 4.15 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura tratadas termicamente a 1200 °C e 1250 °C sob atmosfera de argônio e a 1200 °C sob atmosfera de argônio e hidrogênio.

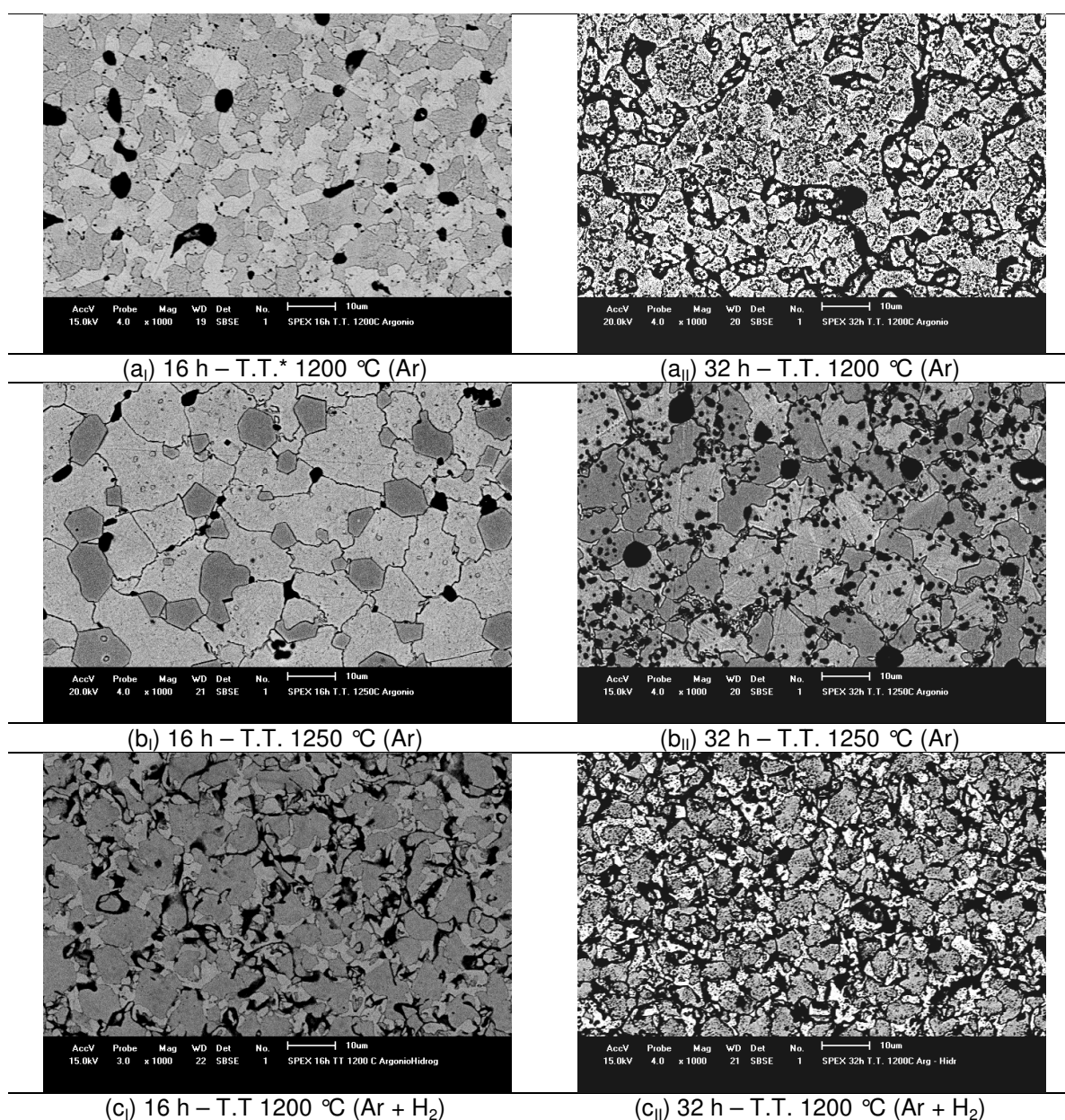


Figura 4.15 - MEV do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtidos por processamento em moinho do tipo Spex por (I) 16 horas e (II) 32 horas com diferentes tratamentos térmicos: (a) a 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio; (b) a 1250 °C por 1 hora em atmosfera de argônio e (c) a 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio e hidrogênio (2%). Ataque químico com reagente Beraha modificado.*T.T = tratamento térmico.

Notam-se claramente os grãos de ferrita (fase clara), austenita (fase escura) e porosidade (em preto) nas microestruturas da microscopia eletrônica de varredura realizada.

O material processado no moinho do tipo Spex evidencia que em todos os tratamentos térmicos realizados, ocorreu um aumento na porosidade com o aumento do tempo de moagem de 16 para 32 horas. Resultado que pode ser justificado pela figura 4.16, que mostra a microscopia eletrônica de varredura sem ataque químico da amostra processado em moinho Spex por 32 horas e tratada termicamente a 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio e hidrogênio, exibindo uma grande quantidade de porosidade fina que não pôde ser vista na microscopia óptica, desta forma, a porosidade final do material na realidade é maior do que a determinada pelo método das malhas em microscopia óptica.

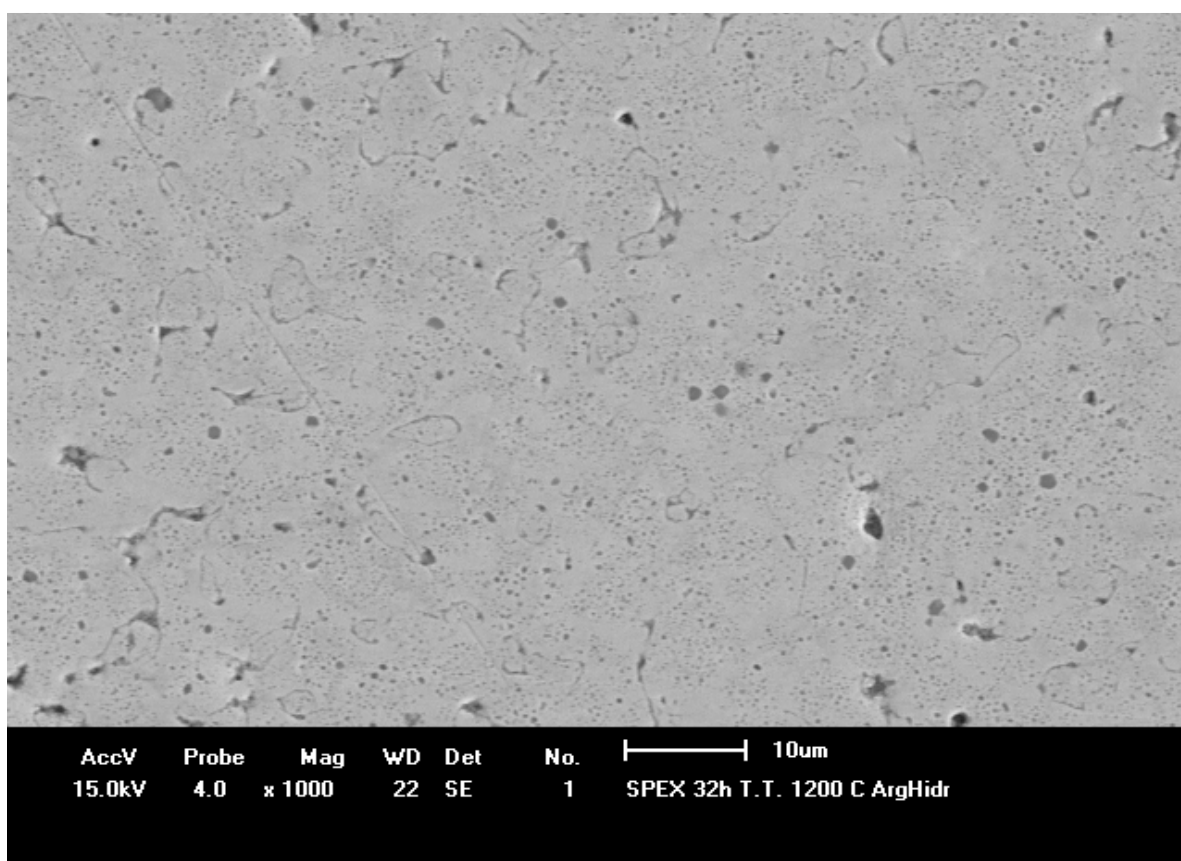


Figura 4.16 - MEV do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtidos por processamento em moinho do tipo Spex por 32 horas em atmosfera de argônio com 2% de hidrogênio (sem ataque químico).

O resultado da porosidade obtido pode ser associado através da densidade final à verde do material encontrado nas curvas de compressibilidade anteriormente citadas, figura 4.10. Observa-se nesta figura que a moagem por 16 horas forneceu uma maior densidade final que a moagem por 32 horas, ou seja, o tamanho do pó obtido no menor tempo de moagem facilitou a compactação das amostras diminuindo a porosidade final, já após 32 horas o pó teve uma maior dificuldade de compactação e conseqüentemente um aumento de porosidade, devido ao maior encruamento das partículas que dificultou a deformação.

4.10 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (MFA)

A microscopia de força magnética (MFM) é um método para a observação de domínios magnéticos. Ideal para diferenciar a fase ferromagnética (ferrita) da fase paramagnética (austenita), e pode ajudar a identificar componentes microestruturais em um aço inoxidável dúplex e fornecer informações complementares em combinação com outras técnicas.¹¹⁹

Neste trabalho, as amostras foram novamente lixadas, polidas e limpas em banho ultra-sônico para a realização da microscopia de força atômica no modo topográfico e magnético, para se tentar observar a diferenciação da ferrita ferromagnética e da austenita paramagnética. O modo de imagem MFM é baseado em MFA sem contato, utilizando uma ponta magnetizada.

A figura 4.17 mostra as imagens do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 processado nos diferentes moinhos de alta energia e tratado termicamente a 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio. As imagens topográficas estão apresentadas nas figuras (a_I), (b_I) e (c_I), onde é impossível a distinção das fases ferrita e austenita sobre a superfície. Nas figuras (a_{II}), (b_{II}) e (c_{II}) têm-se os mapeamentos do comportamentos magnéticos no modo MFM .

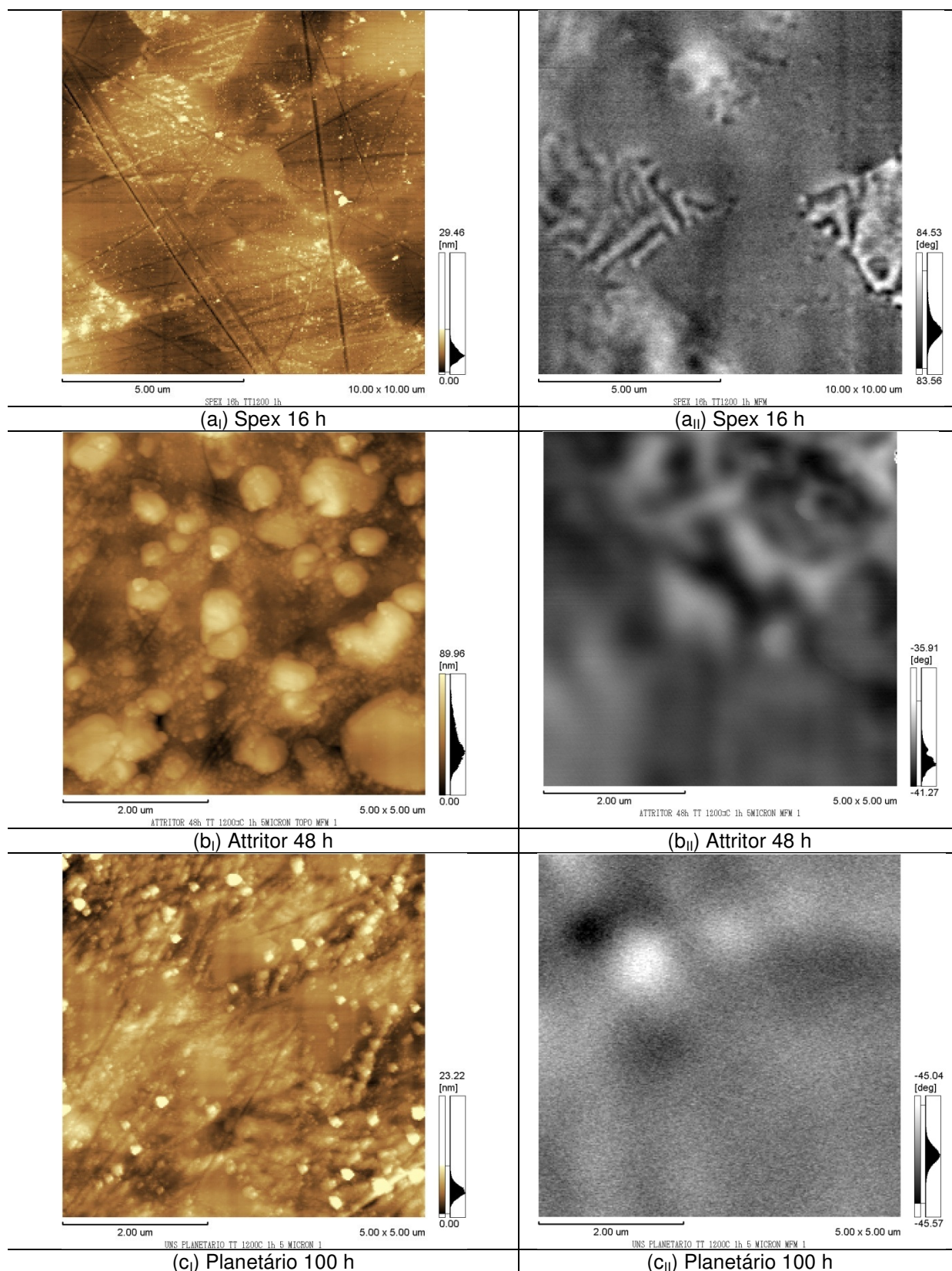


Figura 4.17 – MFA do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 processado nos moinhos do tipo: (a) Spex por 16 horas, (b) Attritor por 48 horas e (c) Planetário por 100 horas e tratados termicamente a 1200 °C por 1 h em atmosfera de Ar. Imagens (a_I), (b_I) e (c_I) mostram superfícies topográficas e imagens (a_{II}), (b_{II}) e (c_{II}) mostram a distribuição dos domínios magnéticos.

Examinando as figuras (a_I), (b_I) e (c_I) observa-se que não há informações sobre as fases presentes na imagem topográfica. Devido ao fato do processo de ataque químico não ter sido aplicado na superfície das amostras, não é possível a identificação das fases austenita e ferrita. Além disso, as amostras polidas apresentam riscos e partículas de contaminação provenientes da preparação metalográfica fazendo com que a diferenciação entre ferrita e austenita seja muito dificultada.¹²⁰

Nas figuras (a_{II}), (b_{II}) e (c_{II}) observam-se que os mapeamentos dos comportamentos magnéticos no modo MFM mostram a distribuição de domínios magnéticos na fase ferrita, caracterizados por ondulações parecidas com ondas sem um perfil de orientação definido. A orientação dos domínios magnéticos depende da orientação cristalográfica da ferrita. Consequentemente, dado a heterogeneidade microscópica dos grãos de ferrita, espera-se que os domínios magnéticos tenham orientações diferentes fornecendo padrões diferentes na imagem de MFM.¹²¹

Resultados parecidos foram apresentados por Gheno; Santos e Kuri¹¹⁹, Dias e Andrade¹²⁰, Fermentia *et al.*¹²¹ e Sathirachinda *et al.*¹²²

A distinção entre os domínios magnéticos e paramagnéticos nas figuras (b_{II}) e (c_{II}) ficaram mais difíceis de visualização em relação à figura (a_{II}) devido à dificuldade encontrada na formação das imagens provocadas pela porosidade produzida nessas amostras após o tratamento térmico. Também devido à varredura ter sido feita em uma região muito pequena, há a grande possibilidade de a imagem estar sobre somente um grão, não se podendo notar as diferenças entre as fases. Seria necessário realizar a imagem de uma maior área para a observação de ferrita e austenita.

4.11 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A figura 4.18 mostra as diferentes morfologias encontradas no:

- (a) aço dúplex obtido a partir de pós elementares no trabalho de Moinhos⁷, processado em moinho do tipo Attritor por 15 horas e tratado termicamente a 1200 °C por 1 hora;

- (b) aço inoxidável superdúplex comercial UNS S32520 obtido a partir de cavacos fragilizados a 800 °C por 6 horas, reprocessados em moinho Spex por 10 horas e tratado termicamente a 1200 °C por 1 hora, no trabalho de Aguiar⁸;
- (c) aço inoxidável superdúplex comercial UNS S32520 obtido a partir da moagem direta dos cavacos em moinho Spex por 16 horas e tratado termicamente a 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio e
- (d) aço inoxidável superdúplex comercial UNS S32520 obtido a partir da moagem direta dos cavacos em moinho Spex por 16 horas e tratado termicamente a 1250 °C por 1 hora em atmosfera de argônio.

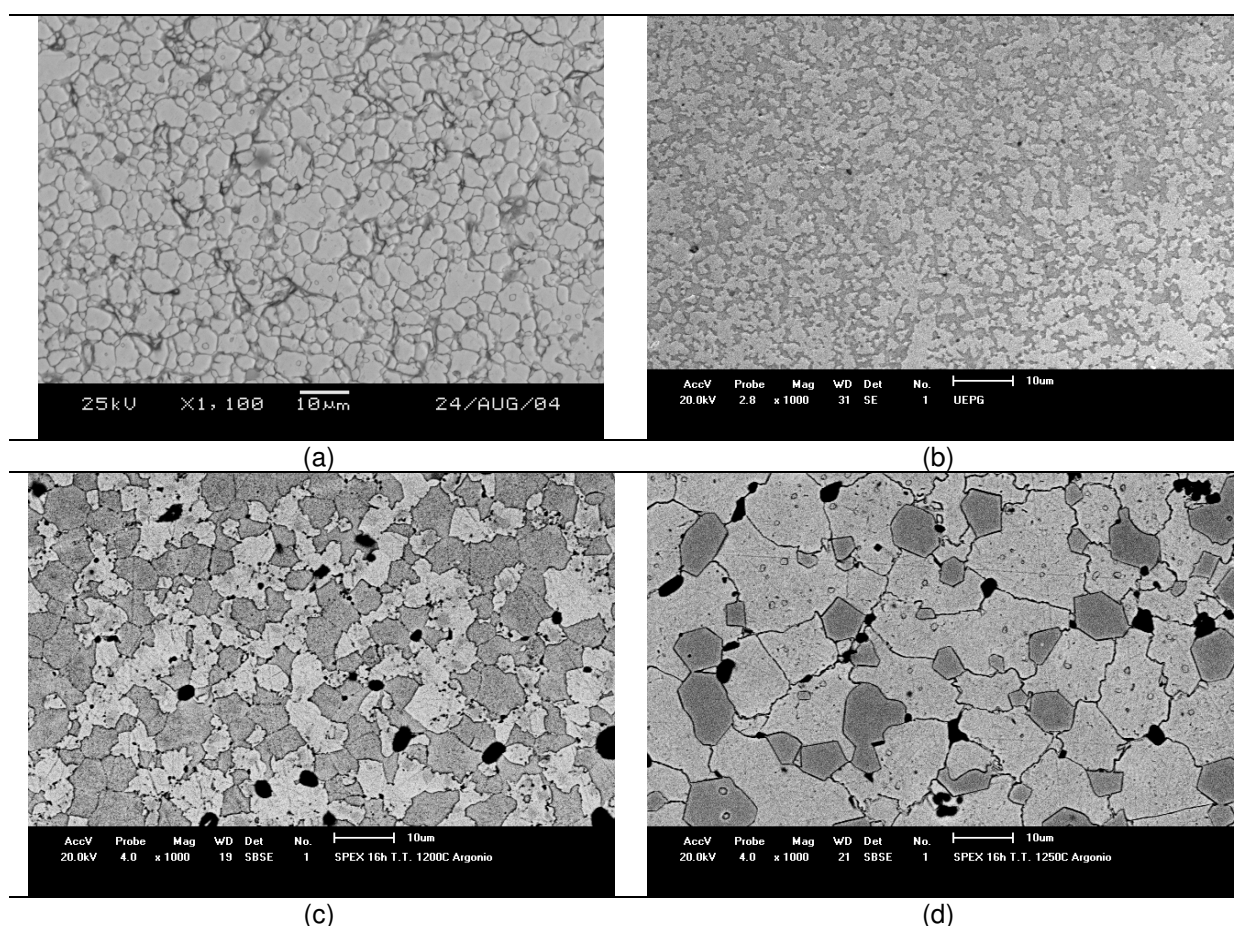


Figura 4.18 – MEV da amostra (a) obtida da mistura dos pós Fe-19,5Cr-5Ni em moinho Attritor por 15 h e tratada termicamente a 1200 °C por 1 h*; (b) do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtido a partir de cavacos fragilizados a 800 °C por 6 h, reprocessados em moinho Spex por 10 h e tratadas termicamente a 1200 °C por 1 h**; (c) do aço inoxidável superdúplex UNS S32520 obtido da moagem direta dos cavacos em moinho Spex por 16 h e tratada termicamente a 1200 °C por 1 h e (d) obtido da moagem direta dos cavacos em moinho Spex por 16 h e tratada termicamente a 1250 °C por 1 h.

Fontes: * MOINHOS, C.⁷

** AGUIAR, D. J. M.⁸

Moinhos⁷ obteve na figura 4.18(a) uma microestrutura com grãos de formato regulares e bem distribuídos, já Aguiar⁸ na figura 4.18(b) obteve grãos de contornos bem irregulares explicado pelo tratamento térmico realizado a 800 °C que promoveu a precipitação da fase σ que possivelmente continuou durante a sinterização a 1200 °C, formando uma barreira para o crescimento regular dos grãos.

Comparando as figuras 4.18(a) e (b) com as (c) e (d) observa-se um maior tamanho de grãos nestas últimas devido a não existência de partículas de fase σ , fato que pode ser observado nos exames de difração de raios x (figura 4.12), e desta forma não houve formação de barreiras de impedimento para o crescimento dos grãos durante o tratamento térmico, fato que promoveu o menor tamanho de partículas na microestrutura obtida por Aguiar⁸.

As microestruturas obtidas na figura 4.18(c) e (d) exibem a microestrutura dúplex obtida pela moagem direta dos cavacos feitos a partir da chapa de aço inoxidável superdúplex UNS S32520 com grãos de formato mais regular a 1250 °C, porém irregulares a 1200 °C, indicando que a maior porosidade encontrada a 1200 °C agiu de certa forma também como uma barreira de impedimento do crescimento regular dos grãos. Observa-se novamente que o aumento da temperatura do tratamento térmico de 1200 para 1250 °C promoveu um crescimento de grãos, o que já era esperado. O tamanho médio de grãos obtidos pelo método dos interceptos de acordo com a norma ASTM E 112-96¹²³ forneceu os valores de 10,9 μm para o tratamento a 1200 °C e 27,8 μm para o tratamento a 1250 °C.

Em todo este estudo observou-se a importância dos parâmetros de moagem, da temperatura e tempo de tratamento térmico que modificam a microestrutura final do material e pôde-se confirmar a possibilidade de obtenção de uma microestrutura refinada a partir da moagem de cavacos do aço inoxidável superdúplex sem prévio tratamento térmico de fragilização, mesmo que com maior dificuldade na determinação dos melhores parâmetros de moagem para o alcance de partículas finas e homogêneas.

5 CONCLUSÕES

Entre as moagens realizadas com melhores resultados, as moagens no moinho do tipo Spex por 16 e 32 horas forneceram menores tamanhos de pós. Seguido pelas moagens no Planetário por 100 horas e Attritor por 48 horas.

A amostra processada no moinho do tipo Spex por 16 horas foi a que forneceu a microestrutura mais refinada após tratamento térmico na temperatura de 1200 °C por 1 hora em atmosfera de argônio e em atmosfera de argônio com 2% de hidrogênio. Somente pelas micrografias realizadas em microscópio eletrônico de varredura foi possível notar a presença de uma fina porosidade, nas amostras processadas por 32 horas, não observada no microscópio óptico, evidenciando que um tempo muito grande de moagem pode prejudicar a compactação das amostras.

Comparando-se o tamanho médio dos grãos obtidos após os tratamentos térmicos a 1200 e 1250 °C, 10,9 µm e 27,8 µm respectivamente, a 1250 °C houve um maior tamanho devido ao crescimento dos grãos em temperatura mais elevada.

O tratamento térmico realizado em atmosfera de argônio e hidrogênio proporcionou uma diminuição da porosidade nas microestruturas quando comparado ao tratamento realizado sob atmosfera de argônio, devido à redução de óxidos superficiais proporcionado pelo gás hidrogênio.

Também foram nas moagens no moinho Spex por 16 e 32 horas que houve formações de picos nas análises de DSC e DTA a temperaturas referentes à reversão da martensita induzida por deformação, por possuir a maior energia de moagem dentre os três tipos de moinhos utilizados. Durante estas moagens de alta energia o material sofre trabalho a frio e as partículas sofreram deformações suficientes para que houvesse o aparecimento desta fase em determinadas temperaturas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para melhorar as microestruturas obtidas neste trabalho:

- melhorar o isolamento da amostra durante o tratamento térmico e o ataque químico para diminuir a porosidade;
- melhorar os parâmetros de moagens nos moinhos dos tipos Attritor e Planetário.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 POHL, M.; PADILHA, A. F. Aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. **Nickel**, v. 3, n. 8, p. 7-8, set. 1988.
- 2 PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Stainless steel heat treatment. In: TOTTEN, G. E. **Steel heat treatment handbook**. 2 ed. Boca Raton, USA: Taylor & Francis, 2007. cap. 12. p. 695-739.
- 3 GUNN, R. **Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications**. Cambridge, England: Abington Publishing, 1997. 216 p.
- 4 WASHKO, S. D.; AGGEN, G. Wrought stainless steels. In: **ASM handbook – properties and selection: irons, steels, and high performance alloys**. ASM International, v. 1, 1998. Metals properties and performance collection CD-ROM.
- 5 BENJAMIN J. S.; VOLIN, T. E. The mechanism of mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 5, p. 1929-1934, ago. 1974.
- 6 COSTA, B. F. O.; LE CAËR, G.; BEGIN-COLIN, S.; MENDES, P. J.; CAMPOS, N. A. de. Characterization of mechanically alloyed Fe-Cr-Sn alloys. **Journal of Materials Technology**, v. 92-93, p. 395-400, 1999.
- 7 MOINHOS, C. **Obtenção do aço inoxidável duplex Fe-19,5Cr-5Ni utilizando moagem de alta energia**. 2005, 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.
- 8 AGUIAR, D. J. M. **Processamento do aço inoxidável super duplex UNS S32520 por moagem de alta energia**. 2008, 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.
- 9 RIOS, P. R. A theory for grain boundary pinning by particles. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 12, p. 2805-2814, 1987.
- 10 RIOS, P. R.; SICILIANO JR., F.; SANDIM, H. R. Z.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Nucleation and growth during recrystallization. **Materials Research**, v. 8, p. 225-238, 2005.
- 11 BAIN, E. C.; GRIFFITHS, W. E. Introduction to the iron-chromium-nickel alloys. **Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers**, v. 75, p. 166-213, 1927.

12 INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION. **Practical guidelines for the fabrication of duplex stainless steels**. Pittsburgh, Pennsylvania, 2001. Disponível em: <<http://www.imoa.info>>. Acesso em 12 dez. 2008.

13 ALVAREZ-ARMAS, I. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. **Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, p. 51-57, 2008.

14 BERGSTROM, D. S.; DUNN, J. J. The use of duplex stainless steels to combat corrosion and strength issues. In: TRI-SERVICE CORROSION CONFERENCE, 2003, Las Vegas. **Anais...** Disponível em: <<http://www.corrdefense.org/ReferenceLibrary.aspx>>. Acesso em 14 jan. 2009.

15 MARTINS, M. **Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A 890M grau 6A**. 2006, 260 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

16 LYKKEGAARD A/S. **Duplex stainless steels properties, fabrication and applications - 2205**. Disponível em: <<http://www.lykkegaard-as.dk>>. Acesso em 10 jan. 2008.

17 DAVIS, J. R. **ASM specialty handbook: stainless steels**. Materials Park, Ohio: ASM International, 1994. 577 p.

18 KLAR, E.; SAMAL, P. K. **Powder metallurgy stainless steels: processing, microstructures, and properties**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2007. 243 p.

19 LULA, R. A. **Toughness of ferritic stainless steels**. Philadelphia: ASTM, 1980. 348 p.

20 DAVIS, J. R. **Alloy digest sourcebook: stainless steels**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2000. 584 p.

21 MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Obtenção e caracterização dos aços inoxidáveis duplex e superduplex. **Fundição e Serviços**, v. 17, p. 108-119, 2007.

22 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G 150-99 - Standard test method for electrochemical critical pitting temperature testing of stainless steels. **Annual Book of ASTM Standards**. v. 03.02. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2004.

23 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A 890/A 890M-99 - Standard specification for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion-resistant, duplex (austenitic/ferritic) for general application. **Annual Book of ASTM Standards**. v. 01.02. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2004.

24 CONGRESS OF THE UNITED STATES. Strategic materials: technologies to reduce U.S. import vulnerability. Washington, DC: DIANE Publishing, 1985. 411 p.

25 DAVIS, J. R. **ASM specialty handbook: nickel, cobalt, and their alloys**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2000. 442 p.

26 LIMA, A. C. **Efeito do envelhecimento a diversas temperaturas na microestrutura de um aço inoxidável superduplex**. 2005. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, 2005.

27 SACHS, N. W. **Practical plant failure analysis: a guide to understanding machinery deterioration and improving equipment reliability**. New York: CRC Press, 2006. 266 p.

28 AALCO. **Stainless Steel Tubular Products Data**. Disponível em: <<http://www.aalco.co.uk>>. Acesso em 10 jan. 2008.

29 PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 1994. 170 p.

30 PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 42, n. 4, p. 325-337, 2002.

31 KRAUSS, G. **Steels: processing, structure, and performance**. Materials Park, Ohio: ASM International, 2005. 613 p.

32 RAYNOR, G. V.; RIVLIN, V.G. Chromium-iron-nickel ternary alloy phase diagrams. In: **ASM handbook – Alloy phase diagrams**. ASM International, v. 3, 1998. Metal treatment, structure and joining collection CD-ROM.

33 NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. **Materials Science and Technology**, London, v. 8, n. 8, p. 685-700, ago. 1992.

34 POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 58, p. 65-71, 2007.

- 35 MICHALSKA, J.; SOZAŃSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel. **Materials Characterization**, v. 56, p. 355-362, 2006.
- 36 PIMENTA JÚNIOR, F. C.; PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L. Sigma phase precipitation in a superferritic stainless steel. **Materials Science Forum**, v. 426-432, p. 1319-1324, 2003.
- 37 MARTINS, M.; CASTELETTI, L.C. Heat treatment influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure. **Materials Characterization**, v. 55, p. 225-233, 2005.
- 38 LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M. Influence of s-phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1615-1631, 1999.
- 39 POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. Effect of sigma-phase morphology on the properties of duplex stainless steels. **Microscopy Microanalysis**, v. 11, n. 2, p. 230-231, 2005.
- 40 MOURA, V. S.; LIMA, L. D.; PARDAL, J. M.; KINA, A. Y.; CORTE, R. R. A.; TAVARES, S. S. M. Influence of microstructure on the corrosion resistance of the duplex stainless steel UNS S31803. **Materials Characterization**, v. 59, p. 1127-1132, 2008.
- 41 FARGAS, G.; ANGLADA, M.; MATEO, A. Influencia de las fases intermetálicas en la conformación de los aceros inoxidable dúplex. **VII Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos**, Gandia, 2002.
- 42 NILSSON, J. O.; KANGAS, P. Influence of phase transformations on mechanical properties and corrosion properties in duplex stainless steels. **Stainless Steel World**, mai. 2007.
- 43 FARGAS, G.; ANGLADA, M.; MATEO, A. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 4, p. 1770-1782, fev. 2009.
- 44 SHEK, C. H.; LI, D. J.; WONG, K. W.; LAI, J. K. L. Creep properties of aged duplex stainless steels containing s phase. **Materials Science and Engineering**, v. 266, p. 30-16, 1999.
- 45 SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. **Materials Science and Engineering**, v. 444, p. 271-276, 2007.

- 46 SCHWIND, M.; KÄLLQVIST, J.; NILSSON, J. O.; ÅGREN, J.; ANDRÉN, H. O. Sigma-phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels. **Acta Materialia**, v. 48, p. 2473-2481, 2000.
- 47 WONG, K. W.; SHEK, C. H.; ZHANG, W.; LAI, J. K.L. σ phase dissolution in duplex stainless steel at elevated temperature studied by thermal analysis. **Materials Letters**, v. 62, p. 3991- 3994, 2008.
- 48 SOUZA JÚNIOR, C. M.; ABREU, H. F. G.; TAVARES, S. S. M.; REBELLO, J. M. A. The σ phase formation in annealed UNS S31803 duplex stainless steel: texture aspects. **Materials Characterization**, v. 5. 09, p. 1301-1306, set. 2008.
- 49 MARTINS, M.; ROSSITTI, S. M.; RITONI, M.; CASTELETTI, L. C. Effect of stress relief at 350 °C and 550 °C on the impact properties of duplex stainless steels. **Materials Characterization**, v. 58, p. 909-916, 2007.
- 50 VILLANUEVA, D. M. E.; JUNIOR, F. C. P.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels - austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Technology**, v. 22, n. 9, p. 1098-1104, 2006.
- 51 SILVA, M. R. da; TAVARES, S. S. M.; FRUCHART, D.; MIRAGLIA, S.; NETO, J. M. The use of thermomagnetic analysis for detection and quantification of 475 °C embrittlement of duplex stainless steel. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 226-230, p. 1103-1105, 2001.
- 52 CHOE, H. C. Effects of nitrogen ion implantation on the corrosion characteristics of Cu-electroless plated and sintered stainless steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 112, p. 299-306, 1999.
- 53 SMUK, O.; HÄNNINEN, H.; LIIMATAINEN, J. Mechanical and corrosion properties of P/M-HIP super duplex stainless steel after different industrial heat treatments as used for large components. **Materials Science and Technology**, v. 20, p. 641-644, mai. 2004.
- 54 PERREN, R. A.; SUTER, T. A.; UGGOWITZER, P. J.; WEBER, L.; MAGDOWSKI, R.; BÖHNI, H.; SPEIDEL, M. O. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method I. precipitation-free states. **Corrosion Science**, v. 43, p.707-726, 2001.
- 55 PERREN, R. A.; SUTER, T. A.; SOLENTHALER, C.; GULLO, G.; UGGOWITZER, P. J.; BÖHNI, H.; SPEIDEL, M. O. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method II. influence of precipitates. **Corrosion Science**, v. 43, p.727-745, 2001.

56 DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M. A.; NEWMAN, R. C. Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in alkaline solution. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2560-2576, 2006.

57 DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M. A.; NEWMAN, R. C. Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in halid solutions. **Corrosion Science**, v. 48, p. 2577-2591, 2006.

58 TAVARES, S. S. M.; TERRA, V. F.; LIMA NETO, P. de; MATOS, D.E. Corrosion resistance evaluation of the UNS S31803 duplex stainless steels aged at low temperatures (350 to 550 °C) using DLEPR tests. **Journal of Materials Science**, v. 40, p. 4025-4028, 2005.

59 CVIJOVIĆ, Z. ; RADENKOVIĆ. Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel. **Corrosion Science**, v. 48, p. 3887-3906, 2006.

60 KWOK, C. T.; MAN, H. C.; CHENG, F. T. Cavitation erosion and damage mechanisms of alloys with duplex structures. **Materials Science and Engineering**, v. 242, n. 1-2, p. 108-120, fev, 1998.

61 HSIAO, W. Y.; WANG, S. H.; CHEN, C. Y.; YANG, J. R.; LEE W. S. Effects of dynamic impact on mechanical properties and microestructure of special stainless steel weldments. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, p. 172-179, 2008.

62 SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. Fracture toughness of a welded duplex stainless steel. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 73, p. 377-390, 2006.

63 BADJI, R.; BELKESSA, B.; MAZA, H.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C. Effect of post weld heat treatment on microstructure and mechanical properties of welded 2205 duplex stainless steel. **Materials Science Forum**, v. 467-470, p. 217-222, 2004.

64 TABAN, E. Toughness and microstructural analysis of superduplex stainless steel joined by plasma arc welding. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 4309-4315, 2008.

65 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A 923-03 - Standard test methods for detecting detrimental intermetallic phase in duplex austenitic/ferritic stainless steels. **Annual Book of ASTM Standards**. v. 01.03. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2004.

66 FERSTAHL. **Austenitisch-ferritische duplex UR 52N+ datasheet**. Disponível em: <<http://www.ferstahl.floatleft.ch/werkstoffe>>. Acesso em 15 jan. 2009.

67 NATIONAL METAL DISTRIBUTORS. **UR 52N+ forming and welding procedures**. Disponível em: <<http://www.nationalmetaldistributors.com>>. Acesso em 19 fev. 2009.

68 SIEURIN, H. **Fracture toughness properties of duplex stainless steels**. 2006, 46 p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia, 2006.

69 FROES, F. H.; TRINDADE, B. The mechanochemical processing of aerospace metals. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 5019-5022, 2004.

70 TAKACS, L. Quicksilver from Cinnabar: The First Documented Mechanochemical Reaction? **JOM**, v. 52, p.12-13, 2000.

71 McCORMICK, P. G.; FROES, F.H. The Fundamentals of Mechanochemical Processing, **JOM**, v. 50 , p. 61-65, 1998.

72 MANAI, G.; DELOGU, F.; SCHIFFINI, L.; COCCO, G. Mechanically induced self-propagating combustions: experimental findings and numerical simulation results. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 5319-5324, 2004.

73 NOBRE, G. H.; YOKOYA, N. Moagem autógena e ativação de partículas. **Brasil Mineral**, v. 13, n. 141, p. 48-51, 1996.

74 YANG, H.; BAKKER, H. Phase transformations in sigma phases by mechanical milling. **Materials Science Forum**, v. 150-151, p. 109-118, 1994.

75 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.

76 BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. **Metallurgical Transactions**, v. 1, p. 2943-2951, 1970.

77 BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying. In: ARZT, E.; SCHULTZ, L. **New Materials by Mechanical Alloying Techniques**. Oberursel, Alemanha: Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, 1989. p. 3-18.

78 BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying. **Scientific American**, v. 234, p. 40-48, 1976.

79 ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, v. 49, p. 537-560, 2004.

80 ATZMON, M. In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying. **Physical Review Letters**, v. 64, n. 4, p. 487-490, 1990.

81 KOCH, C. C.; WHITTENBERGER, J. D. Mechanical milling/alloying of intermetallics. **Intermetallics**, v. 4, n. 5, p. 339-355, 1996.

82 NAM, J. G.; LEE, J. S. Mechano-chemical synthesis of nanosized stainless steel powder. **NanoStructured Materials**, v. 12, p. 475-478, 1999.

83 SURYANARAYANA, C.; KOCH, C. C. Nanocrystalline materials – Current research and future directions. **Hyperfine Interactions**, v. 130, p. 5-44, 2000.

84 ENAYATI, M. H.; BAFANDEH, M. R. Phase transitions in nanostructures Fe-Cr-Ni alloys prepared by mechanical alloying. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 454, n. 1-2, p. 228-232, abr. 2007.

85 SHELEKHOV, E.V.; TCHERDYNTSEV, V.V.; PUSTOV, L.Yu.; KALOSHKIN, S.D.; TOMILIN, I.A. Computer simulation of mechanoactivation process in the planetary ball mill: determination of the energy parameters of milling. **Materials Science Forum**, v. 343-346, p. 603-608, 2000.

86 DALLIMORE, M. P.; McCORMICK, P. G. Distinct element modelling of mechanical alloying in a planetary ball mill. **Materials Science Forum**, v. 235-238, p. 5-14, 1997.

87 BECKER, J. E; UNION PROCESS INC. **Stirred ball mills**. 1990. Disponível em: <<http://www.unionprocess.com>>. Acesso em 14 jan. 2010.

88 COOK, T. M.; COURTNEY, T. H. The effects of ball size distribution on attritor efficiency. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 26, p. 2389-2397, 1995.

89 SCHILLING, R. E.; YANG, M. **Attritor grinding mills and new developments**. Disponível em: <<http://www.unionprocess.com>>. Acesso em 19 fev. 2009.

90 FRITSCH. **Pulverisette 6**. Disponível em: <<http://www.fritsch.de>>. Acesso em 24 fev. 2009.

91 ZYLYNYK, K. D. **Avaliação do processo de compactação uniaxial de pós metálicos por meio de ensaios de compressibilidade de alta resolução**. 2010, 71 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

92 BERAHA, E.; SHPIGLER, B. **Color Metallography**. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1977. 160 p.

93 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E 562-02 - Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count. **Annual Book of ASTM Standards**. v. 03.01. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2005. p. 1-7.

94 PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia - Microestrutura e Propriedades**. São Paulo, Hemus, 1997, 347 p.

95 NOWOSIELSKI, R.; PILARCZYK, W. Structure and properties of Fe-6.67%C alloy obtained by mechanical alloying. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 162-163, p. 373-378, 2005.

96 HESABI, Z. R.; HAFIZPOUR, H. R.; SIMCHI, A. An investigation on the compressibility of aluminum-nano-alumina composite powder prepared by blending and mechanical. **Materials Science and Engineering**, v. 454-455, p. 89-98, 2007.

97 ABDOLI, H.; FARNOUSH, H.; SALAHI, E.; POURAZRANG, K. Study of the densification of a nanostructured composite powder. Part 1: Effect of compaction pressure and reinforcement addition. **Materials Science and Engineering**, v. 486, p. 580-584, 2008.

98 SMITH, L. N.; MIDHA, P. S.; GRAHAM, A. D. Simulation of metal powder compaction, for development of knowledge based powder metallurgy process advisor. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 79, p. 94-100, 1998.

99 HAEßNER, F.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Separation of static recrystallization and reverse transformation of deformation-induced martensite in an austenitic stainless steel by calorimetric measurements. **Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan**, v. 43, n. 9, p. 1472-1474, 2003.

100 MARTINS, L. F. M.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F. Effect of carbon on the cold-worked state and annealing of two 18wt%Cr-8wt%Ni austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 38, p. 572-579, 1998.

101 TAVARES, S. S. M.; FRUCHARDT, D.; MIRAGLIA, S. A magnetic study of the reversion of martensite α' in a 304 stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 307, p. 311-317, 2000.

102 MÉSZÁROS, I.; PROHÁSZKA, J. Magnetic investigation of the effect of α' -martensite on the properties of austenitic stainless steel. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 161, p. 162-168, 2005.

103 SPENCER, K.; EMBURY, J.D.; CONLON, K.T.; VÉRON, M.; BRÉCHET, Y. Strengthening via the formation of strain-induced martensite in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 387-389, p. 873-881, 2004.

- 104 MANGONON JR., P.L.; THOMAS, G. Structure and properties of thermal-mechanically treated 304 stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v. 1, p. 1587-1594, 1970.
- 105 MANGONON JR., P.L.; THOMAS, G. The martensite phases in 304 stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v. 1, p. 1577-1586, 1970.
- 106 LO, K. H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering**, v. 65, p. 39-104, 2009.
- 107 SANTOS, T. F. A.; ANDRADE, M. S. Avaliação dilatométrica da reversão das martensitas induzidas por deformação em um aço inoxidável austenítico do tipo ABNT 304. **Revista Matéria**, v. 13, p. 587-596, 2008.
- 108 HERRERA, C.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. Microstructural refinement during annealing of plastically deformed austenitic stainless steels. **Materials Science Forum**, v. 550, p. 423-428, 2007.
- 109 NYSTRÖM, M.; KARLSSON, B. Fatigue of duplex stainless steel influence of discontinuous, spinodally decomposed ferrite. **Materials Science and Engineering**, v. 215, p. 26-38, 1996.
- 110 BLACHOWSKI, A.; RUEBENBAUER, K.; JURA, J.; BONARSKI, J. T.; BAUDIN, T.; PENELLE, R. Mössbauer study of deformation induced martensitic phase transformation in duplex steel. **Nukleonika**, v. 48, p. 9-12, 2003.
- 111 GUY, K. B.; BUTLER, E. P.; WEST, D. R. F. Reversion of bcc α' martensite in Fe-Cr-Ni austenitic stainless steels. **Metal Science**, v. 17, p. 167-176, 1983.
- 112 REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Determination of stacking fault energy of austenite in a duplex stainless steel. **Steel Research**, v. 67, n. 6, p. 253-256, 1996.
- 113 MUMTAZ, K.; TAKAHASHI, S.; ECHIGOYA, J.; KAMADA, Y.; ZHANG, L. F.; KIKUCHI, H.; ARA, K.; SATO, M. Magnetic measurements of the reverse martensite to austenite transformation in a rolled austenitic stainless steel. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 1997-2010, 2004.
- 114 WITTRIDGE, N. J.; KNUTSEN, R. D. Recovery and recrystallization characterization in ferritic stainless steel by using electron channeling contrast. **Materials Characterization**, v. 37, p. 31-37, 1996.
- 115 C.W. SINCLAIR, J.-D. MITHIEUX, J.-H. SCHMITT, and Y. BRÉCHET. Recrystallization of stabilized ferritic stainless steel sheet. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 36, p. 3205-3215, 2005.

116 BELYAKOV, A.; KIMURA, Y.; TSUZAKI, K. Recovery and recrystallization in ferritic stainless steel after large strain deformation. **Materials Science and Engineering**, v. 403, p. 249-259, 2005.

117 SHANMUGASUNDARAM, D.; CHANDRAMOULI, R.; KANDAVEL, T. K. Cold and hot deformation and densification studies on sintered Fe-C-Cr-Ni low alloy P/M steels. **International Journal of Advanced Manufacturing Technology**, v. 41, p. 8-15, 2009.

118 ZILNYK, K. D.; CINTHO, O. M. Influência da moagem de alta energia na porosidade de produtos da metalurgia do pó. In: ENCONTRO DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA DOS CAMPOS GERAIS, 4., 2008, Ponta Grossa. **Anais eletrônicos...** Ponta Grossa: UEPG, 2008. Disponível em: <www.4eetcg.uepg.br/oral/65_1.pdf>. Acesso em 3 fev. 2010.

119 GHENO, S. M.; SANTOS, F. S.; KURI, S. E. Probing the duplex stainless steel phases via magnetic force microscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 103, 2008.

120 DIAS, A.; ANDRADE, M. S. Atomic force and magnetic force microscopies applied to duplex stainless steels. **Applied Surface Science**, v. 161, p. 109-114, 2000.

121 FEMENIA, M.; CANALIAS, C.; PAN, J.; LEYGRAF, C. Scanning Kelvin probe force microscopy and magnetic force microscopy for characterization of duplex stainless steels. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, p. 274-281, 2003.

122 SATHIRACHINDA, N.; GUBNER, R.; PAN, J.; KIVISÄKK, U. Characterization of phases in duplex stainless steel by magnetic force microscopy scanning Kelvin probe force microscopy. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 11, p. C41-C45, 2008.

123 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E112-96 – Standard test methods for determining average grain size . **Annual Book of ASTM Standards**. v. 03.01. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2004.