

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

**INFLUÊNCIA DA MARTENSITA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO E SEU
PROCESSO DE REVERSÃO NO DESEMPENHO MECÂNICO DO AÇO
INOXIDÁVEL LEAN DUPLEX 2304**

Autora: Renata Mangini Santos
Orientador: Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos

Maio 2022

Renata Mangini Santos

Influência da martensita induzida por deformação e seu processo de reversão no desempenho mecânico do aço inoxidável lean duplex 2304

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Metalurgia Física

Orientador: Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos

Belo Horizonte
Universidade Federal De Minas Gerais
Escola de Engenharia
2022

Santos, Renata Mangini.

S237i

Influência da martensita induzida por deformação e seu processo de reversão no desempenho mecânico do aço inoxidável lean duplex 2304 [recurso eletrônico] / Renata Mangini Santos. – 2022.

1 recurso online (60 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Dagoberto Brandão Santos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia física - Teses. 3. Aço inoxidável - Teses. 4. Martensita - Teses. I. Santos, Dagoberto Brandão. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A dissertação intitulada "**Influência da Martensita Induzida Por Deformação e Seu Processo de Reversão No Desempenho Mecânico do Aço Inoxidável Lean Duplex 2304**", área de concentração: Metalurgia Física e de Transformação, apresentada pela candidata **Renata Mangini Santos**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Dr. Dagoberto Brandão Santos
Orientador (UFMG)

Dr. Witor Wolf
(UFMG)

Dra. Karina Aparecida Martins Barcelos Gonçalves
(CIT-SENAI)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 25 de maio de 2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador, professor Dagoberto Brandão Santos, pela instrução, profissionalismo e bom humor, tão necessário em tempos difíceis como o que passamos na pandemia.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e Minas da UFMG, seu corpo docente e técnico, em especial à Patricia Azevedo, pelo apoio e disponibilidade nas análises.

À equipe do Laboratório de Metalografia pela amizade, trabalhos realizados juntos e conhecimentos compartilhados, em especial a Malu, Loys, Carol, Davi e Pedro.

Ao FAPEMIG pela bolsa de mestrado concedida. À CAPES-PROEX pelo suporte financeiro. À Aperam South America pela contribuição no fornecimento do material de estudo.

Aos meus pais Fábio e Valquiria, por me apoiarem na concretização de meus sonhos, por serem meu exemplo e minha base. Sem vocês nada disso seria possível.

Paraphrasing John Ruskin: A maior recompensa pelo desafio não é o que se ganha, mas o que se torna através dele.

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex pertencem a uma categoria cuja microestrutura predominante é formada pelas fases ferrita (α) e austenita (γ), que conferem ao material bom desempenho mecânico e em corrosão sendo, portanto, amplamente utilizado em aplicações industriais severas, como tanques de estocagem e indústria de papel e celulose. Entretanto, em função do tratamento termomecânico a que é submetido novas fases podem ser formadas, o que interfere diretamente nas propriedades do material. A martensita α' se forma quando o aço é submetido a uma deformação plástica, onde a austenita é parcialmente transformada em martensita e, durante a etapa de recozimento, esse processo se reverte, gerando refino de grão no material. Essa fase, martensita α' , aumenta a resistência mecânica do material, mas diminui sua tenacidade. O material de estudo foi o aço inoxidável lean duplex, do tipo 2304, fornecido pela empresa APERAM, laminado a frio nos laboratórios do DEMET-UFMG com redução de espessura de 74%. Após a laminação à frio as amostras foram submetidas a tratamento térmico de recozimento nas temperaturas de 400°C, 500°C, 550°C e 600°C por 30 min e resfriadas ao ar, onde foi estudada a influência dos tratamentos termomecânicos na formação da fase martensita α' , sua reversão e a seus efeitos na textura cristalográfica e nas propriedades mecânicas do material. Após laminação à frio, foi identificado via DRX aproximadamente 53% de martensita α' , que começou sua reversão a 550°C, atingindo 45% de martensita α' . Um aumento de dureza foi notado na amostra recozida a 400°C, justificado por um aumento da porcentagem de martensita α' . A fase α' rica em cromo, conhecida como Fragilização à 475°C, pode ter ocorrido em pequena porcentagem, devido ao curto tempo de recozimento. No ensaio de tração todos os corpos de prova apresentaram fratura frágil, o que indica a presença de fases deletérias e que o recozimento até 600°C por 30 min não foi suficiente para reverter toda martensita α' .

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Martensita induzida por deformação; Recozimento a baixas temperaturas; Análise microestrutural.

ABSTRACT

Duplex stainless steels belong to a category whose predominant microstructure is formed by the ferrite (α) and austenite (γ) phases, which give the material good mechanical and corrosion performance and, therefore, are widely used in severe industrial applications. However, due to the thermomechanical treatment to which it is subjected, new phases can be formed, which directly interferes in the materials properties. The α' -martensite, for example, is formed when the steel is subjected to a high degree of deformation, where the austenite is partially transformed into martensite and, during the annealing step, this process is reversed, generating grain refining in the material. This α' -martensite phase increases the mechanical strength of the material but decreases its toughness. The study material is a type 2304 lean duplex stainless steel, supplied by the company APERAM, cold-rolled at UFMG laboratories with a 74% thickness reduction. After annealing at temperatures of 400°C, 500°C, 550°C and 600°C for 1800 s, the influence of thermomechanical treatments on the formation of the α' -martensite phase, its reversion and their effects on material texture and mechanical performance were studied. After cold rolling, approximately 53% of α' -martensite was identified through X-ray diffraction (DRX), which began its reversion at 550°C, reaching 45% of α' -martensite. An increase in hardness was noticed during annealing at 400°C, justified by an increase in the percentage of α' martensite. The chromium-rich α' phase, known as Embrittlement at 475°C, may have occurred in a small amount, due to the short annealing time. In the tensile tests, all specimens showed brittle fracture aspects, which indicates the presence of deleterious phases and that annealing up to 600°C for 30 min was not sufficient to reverse all the α' -martensite.

Keywords: Duplex stainless steel; Strain induced martensite; Low annealing temperature; Microstructural analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Micrografia de um aço inoxidável duplex.	3
Figura 3.2 – Desenho esquemático da rota industrial de processamento para o aço inoxidável duplex.	5
Figura 3.3 – Diagrama TTT mostrando a precipitação de σ (sigma), α' Cr (ferrita alto cromo) e outras fases em aços inoxidáveis duplex.	7
Figura 3.4 – Diagrama temperatura versus tensão aplicada.	8
Figura 3.5 – Representação de como se forma a fase martensita α' a partir da austenita e sua reversão após recozimento.	11
Figura 3.6 – (a) Material sem orientação preferencial dos grãos (sem textura), (b) Material com orientação preferencial dos grãos (com textura).	12
Figura 3.7 – (a) Representação típica das bandas de Kikuchi em um mapa de EBSD. (b) Padrão de difração indexado de acordo com os índices de Miller.	14
Figura 3.8 – Representação de (a) Figura de polo inversa (IPF) e (b) Triângulo estereográfico de referência.	15
Figura 3.9 – ODF da fase ferrítica na seção $\phi_2 = 45^\circ$ em um AID (a) homogeneizado e (b) laminado a morno a 625°C com 90% de redução em espessura. Figuras de polo da fase austenítica em um AID (c) homogeneizado e (d) laminado a morno a 625°C com 90% de redução em espessura.	16
Figura 3.10 – Representação de três componentes de orientação S (123)[634] (a) no espaço de Euler.	17
Figura 3.11 – Representação das fibras importantes para materiais CFC.	18
Figura 3.12 – Localização das componentes de textura importantes para os metais CCC.	19
Figura 3.13 – ODF do AID 2304 para amostras como recebida, laminada a frio com 62% de redução e recozidas à 1055°C por 20 s.	20
Figura 3.14 – Comparação qualitativa do potencial de pite em meio agressivo em relação ao PREN para alguns aços ferríticos, austeníticos e duplex.	22
Figura 3.15 – Limite de escoamento e limite de resistência dos aços inox.	23

Figura 3.16 - Gráfico de dureza da amostra solubilizada e envelhecidas à 475°C. O tempo de 0,01h representa a amostra solubilizada a 1200°C por 1h.	24
Figura 4.1 – Diagrama de fases calculado no Thermo-Calc™ para o AID lean 2304. .	27
Figura 5.1 – Difrátograma de raios-X para as condições como fornecida, laminada e frio e recozidas.	31
Figura 5.2 – MEV nas condições (a) como fornecida (b) laminado a frio 74% (c) recozida a 400°C (d) recozida a 550°C.	33
Figura 5.3 – MEV de amostras após ataque eletrolítico com ácido oxálico das condições recozidas (a) 400°C (b) 500°C (c) 550°C (d) 600°C.	35
Figura 5.4 – Valores de PREN para ferrita e austenita em função das temperaturas de recozimento.	37
Figura 5.5 – IQ da amostra como fornecida.	38
Figura 5.6 – Imagem de EBSD (IQ) (a) Laminado a frio 74% (b) Recozido 400°C (c) Recozido 550°C (d) Recozido a 600°C.	39
Figura 5.7 – Mapa de fases da condição CF.	40
Figura 5.8 – Mapa de fases (a) Laminado a frio (b) 400°C (c) 500°C (d) 550°C (e) 600°C.	41
Figura 5.9 – ODF da ferrita nas condições (a) CF (b) LF (c) 400°C (d) 500°C (e) 550°C (f) 600°C (g) intensidade.	42
Figura 5.10 – ODF da austenita nas condições CF, LF, 400°C, 500°C, 550°C, 600°C e a legenda com a intensidade correspondente.	44
Figura 5.11 – Micrografia obtida no MET em (a) campo claro e (b) difração de elétrons da amostra laminada a frio 74% com presença de martensita α'	45
Figura 5.12 – Micrografia obtida no MET (a) em campo claro com presença de martensita no AID recozido a 600°C por 1800 s. (b) Padrão de difração de elétrons indicando estrutura CCC	46
Figura 5.13 – Presença de precipitados na amostra recozida a 600°C/30 min.	47
Figura 5.14 – EDS (a) precipitado 4 (b) precipitado 5.	47

Figura 5.15 – Evolução da microdureza em função da temperatura.	49
Figura 5.16 – Curvas tensão versus deformação de engenharia para as diferentes condições de tratamento termomecânico.	50
Figura 5.17 – Fractografias das amostras AID 2304 recozidas por 30 min a (a) 400°C (b) 500°C (c) 550°C (d) 600°C.	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Composição química do aço inoxidável lean duplex UNS 32304	4
Tabela 3.2 – Componentes de textura em metais CFC laminados	18
Tabela 3.4 – Componentes de textura em metais CCC	19
Tabela 4.1 – Composição química do aço inoxidável lean duplex 2304	25
Tabela 4.2 – Plano de passes de laminação a frio	26
Tabela 5.1 – Fração volumétrica dos componentes CCC e CFC	32
Tabela 5.2 – Fração volumétrica de martensita e porcentagem de reversão da martensita para austenita	32
Tabela 5.3 – EDS da condição recozida a 400°C para fase clara e fase escura	33
Tabela 5.4 – EDS da condição como fornecido (CF) e do ponto 2 da condição recozida a 500°C	35
Tabela 5.5 – Composição química média de ferrita e austenita para cálculo do PREN. 36	
Tabela 5.6 – Fases e precipitados presentes em aços inoxidáveis	47
Tabela 5.7 – Composição química dos precipitados 4 e 5	48
Tabela 5.8 – Microdureza Vickers do AID 2304	48

LISTA DE NOTAÇÕES

AID – Aços inoxidáveis duplex

AISI – Instituto Americano de Ferro e Aço (*American Iron and Steel Institute*)

CCC – Cúbico de corpo centrado

CFC – Cúbico de face centrada

DL – Direção de laminação

DL-EPR – Reativação potenciocinética de ciclo duplo

DN – Direção normal à direção de laminação

DT – Direção transversal a direção de laminação

EBSD – Difração de Elétrons Retroespalhados (*Electron Backscatter Diffraction*)

EFE – Energia de falha de empilhamento ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

IPF – Figura de polo inverso (*Inverse Pole Figure*)

LE – Limite de escoamento

LRT – Limite de resistência à tração

MET – Microscópio Eletrônico de Transmissão

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MO – Microscópio Óptico

Mi – Temperatura de Início da Transformação Martensítica

ODF – Função de Distribuição de Orientações (*Orientation Distribution Function*)

OIM – Microscopia por Orientação de Imagem (*Orientation Image Microscopy*)

SIM – Transformação martensítica induzida por deformação plástica (*Strain Induced Martensite*)

SIMRT – Reversão da martensita induzida por deformação (*Strain Induced Martensite Reverse Transformation*)

TCC – Tetragonal de Corpo Centrado

UNS – Sistema de Numeração Unificado (*Unified Numbering System*)

α' – Martensita induzida por meio da deformação

γ – Austenita

ε - Matensita hexagonal

σ_b – Tensão que marca o início da transformação martensítica induzida por deformação

ϕ_1, ϕ e ϕ_2 – Ângulos de Euler

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	OBJETIVOS.....	16
	2.1 Objetivo Geral	16
	2.2 Objetivos Específicos	16
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
	3.1 Aço Inoxidável Duplex.....	17
	3.1.1 Aço inoxidável lean duplex	18
	3.2 Processamento dos Aços Inoxidáveis Duplex	19
	3.3 Precipitações de fases intermetálicas nos AID	20
	3.4 Transformação martensítica induzida por deformação	22
	3.5 Reversão da martensita induzida por deformação	25
	3.6 Textura.....	26
	3.6.1 EBSD	28
	3.7 Corrosão em Aço Inoxidável Duplex	34
	3.8 Desempenho Mecânico	36
4.	METODOLOGIA.....	39
	4.1 Materiais	39
	4.2 Métodos	39
	4.2.1 Laminação à frio	39
	4.2.2 Recozimento	41
	4.2.3 Análise Microestrutural	41
	4.2.4 Ensaios de Tração	43
	4.2.5 Microdureza Vickers.....	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
	5.1 Difractometria de Raios-X	45
	5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
	5.3 Difração de Elétrons Retroespalhados - EBSD	52
	5.3.1 Qualidade de Imagem	52
	5.3.2 Mapa de fases.....	53
	5.3.3 Função de distribuição de orientações (ODF)	55
	5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	59
	5.5 Desempenho Mecânico	62

5.5.1 Microdureza Vickers.....	62
5.5.2 Ensaio de tração	63
6. CONCLUSÕES.....	67
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
REFERÊNCIAS.....	69

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) começaram a ter sua microestrutura estudada na década de 30 na França, mas o grande avanço em sua produção deu-se por volta dos anos 70, devido à demanda por alto desempenho mecânico e em resistência à corrosão em um mesmo material.

Possuem microestrutura bifásica, ferrita e austenita, estando em proporções aproximadamente iguais. Este é o seu diferencial em relação aos inox austeníticos e ferríticos, pois combina as propriedades de ambos: a boa ductibilidade dos ferríticos com a boa resistência à corrosão dos austeníticos.

Porém, o desempenho final depende diretamente das etapas de fabricação, como a laminação à frio e recozimento, na qual, a depender da porcentagem de deformação, do tempo e temperatura de encharque, pode-se obter mudanças microestruturais significativas.

Uma delas a formação de novas fases, como a martensita α' , foco do estudo deste trabalho. A presença da fase alfa linha na microestrutura leva a um aumento da resistência mecânica, mas também à diminuição da tenacidade por dificultar a mobilidade das deslocamentos. Além disso, a precipitação desta fase leva a uma diminuição da resistência à corrosão do material. Portanto a % α' na microestrutura deve ser controlada de maneira precisa.

No presente trabalho ocorre simultaneamente a formação da fase α' rica em cromo e a martensita α' , sendo essa situação pouco abordada na literatura, já que é mais comum a detecção de α'_{Cr} em aço inoxidável ferrítico e a reversão da martensita α' mais estudada em aços inoxidáveis austeníticos.

Foi avaliada também a evolução da microestrutura e microtextura cristalográfica do aço inoxidável duplex 2304 após laminação a frio e recozimento, e a sua influência nas propriedades mecânicas. Para isso, o efeito do processamento termomecânico na morfologia das fases presentes no AID e as transformações de fases resultantes da deformação foram determinadas via difração de elétrons retroespalhados (EBSD), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Enquanto o comportamento mecânico dos aços foi avaliado por meio de ensaios de microdureza Vickers e ensaios de tração.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da transformação martensítica induzida por deformação, sua reversão e a formação de fases intermetálicas no desempenho mecânico e na evolução da textura cristalográfica do aço inoxidável lean duplex 2304.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a formação e reversão da fase martensita α' , após laminação à frio e recozimento, através de quantificação de fração volumétrica das fases via difração de raios-X;
- Identificar em qual temperatura se inicia a reversão de martensita α' para austenita a partir do tratamento térmico de recozimento;
- Avaliar o efeito da reversão da martensita na textura cristalográfica;
- Estudar o efeito da reversão da martensita e a presença da fase α'_{Cr} no desempenho mecânico do aço inoxidável lean duplex 2304.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Aço Inoxidável Duplex

Os aços inoxidáveis duplex são aços de alta liga desenvolvidos a partir do sistema ferro, carbono, cromo (mínimo 10,5% em peso) e níquel. Outros elementos metálicos podem ser adicionados a fim de melhorar o desempenho em determinada propriedade do material, sendo eles os elementos de liga alfa-gênicos (Mo, Ti, Nb, Si, Al) e os elementos gama-gênicos (Ni, Mn, C, N) [1,2].

Os AID são caracterizados por apresentar estrutura bifásica constituída por frações volumétricas de aproximadamente 50% de austenita (γ) e 50% de ferrita (α), conforme mostrado na Figura 3.1. Essa proporção depende diretamente da composição química do material e do tratamento termomecânico utilizado na sua fabricação [3]. A microestrutura dos aços inoxidáveis duplex (AID) conhecida hoje foi inicialmente descrita por Bain e Griffiths em 1927, porém, o grande avanço em seu desenvolvimento deu-se por volta dos anos 70, devido à demanda de alto desempenho mecânico e elevada resistência à corrosão [1,4].

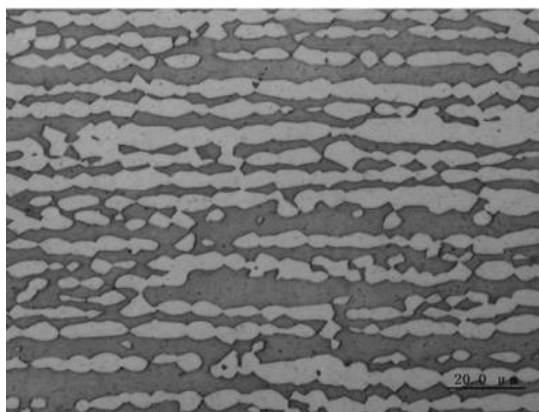


Figura 3.1 – Micrografia de um aço inoxidável duplex [5].

O elemento de liga cromo é fundamental nesta categoria de aços, pois garante proteção em meios corrosivos devido à formação de uma fina película de óxido de cromo (Cr_2O_3) fortemente aderida à superfície do material, também chamada de camada passiva.

Outros dois componentes essenciais são o carbono e nitrogênio, pois quando se combina baixos teores de carbono (<0,03%) compensado com adição de nitrogênio, se obtém melhorias na soldabilidade do material. Além disso, o teor de carbono está diretamente ligado à resistência à corrosão dos AID [2,6,7].

Os aços inoxidáveis são classificados em quatro tipos: austenítico, ferrítico, martensítico e duplex, sendo que o último combina as propriedades dos dois primeiros, já que possui uma proporção aproximadamente igual de ferrita e austenita. Com isso obtém-se, para os AID, elevada resistência à corrosão, elevada resistência mecânica e boa soldabilidade, se comparado com os outros tipos.

3.1.1 Aço inoxidável lean duplex

De acordo com a composição química, os duplex podem ser classificados em três grupos: lean duplex, duplex e superduplex. O lean apresenta menor quantidade de elementos de liga (Ni e Mo), sendo, portanto, mais barato que os demais, com teor de molibdênio na faixa de 0,1% e 0,6% ou inexistente. O grupo duplex, de média liga, contém os aços mais utilizados dessa classe de aços inox e possuem maiores teores dos elementos, onde o teor de Mo varia de 1% a 4%. Já os aços inoxidáveis superduplex são de alta liga e muito resistentes à corrosão [1,8,9].

Os aços inoxidáveis lean duplex (AILD) possuem composição química típica de 20-24% de cromo, 1-5% de níquel, 0,1-0,6% de molibdênio e 0,10-0,22% de nitrogênio. O AILD mais comum é a liga UNS S32304, utilizada neste trabalho, que foi desenvolvida como alternativa à liga austenítica AISI 316L, por possuir o dobro do limite de escoamento e melhor resistência à corrosão sob tensão [10]. Sua composição química, fornecida pela Aperam South America, é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Composição química do aço inoxidável lean duplex UNS 32304 [11]

Elemento	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Cu	Mo	N
%	0,03	2,00	1,00	22,0 24,0	3,5 5,5	0,035	0,015	0,10 0,60	0,1 0,6	0,05 0,20

Valores segundo norma ASTM A240/A240M

O baixo percentual de níquel, que aumenta seu limite de escoamento, favorece a concepção de projetos com espessuras mais finas e com maior resistência à corrosão. São exemplos de aplicação do AID lean 2304: tanques de estocagem, tubos flexíveis, implementos rodoviários, tanques para navios e equipamentos para o segmento químico e de papel e celulose [11].

3.2 Processamento dos Aços Inoxidáveis Duplex

Os AID são processados através da laminação a quente, seguido da laminação a frio e um recozimento final, com o propósito de equilibrar a proporção entre as fases assim como as suas propriedades mecânicas [12]. Um esquema é mostrado a seguir na Figura 3.2.

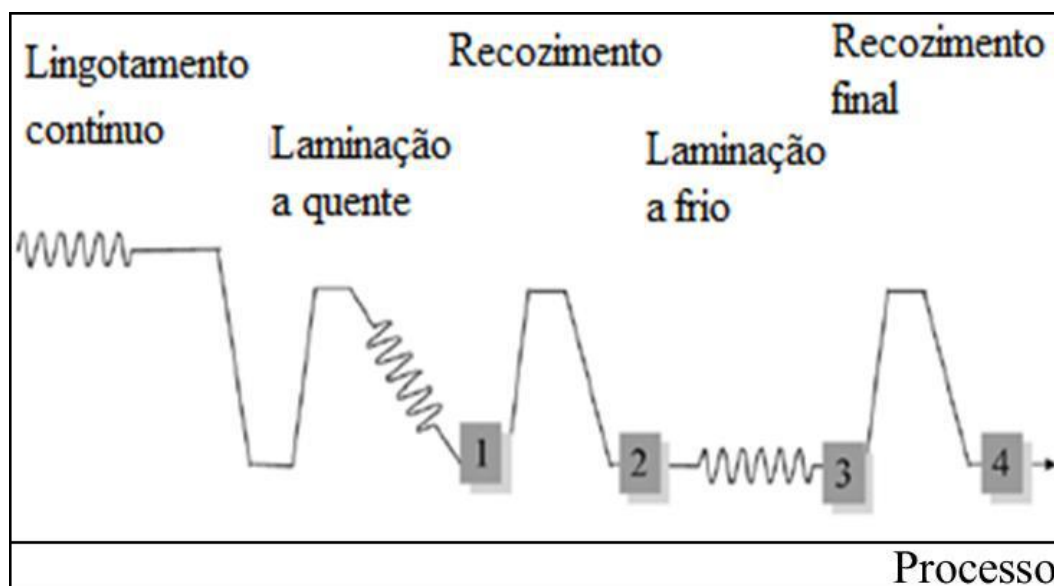


Figura 3.2 – Desenho esquemático da rota industrial de processamento para o aço inoxidável duplex [13].

De forma detalhada, após o lingotamento contínuo a chapa é submetida a vários passes de laminação a quente visando obter grandes reduções de espessura, sendo deformado plasticamente em uma temperatura acima a de recristalização, que pode atingir valores na ordem de 1250°C. Em seguida, o material é recozido para recuperar a ductilidade necessária ao processo subsequente, a laminação a frio (representada na

Figura 3.2 entre os pontos 2 e 3), que tem por objetivo obter um produto com melhor acabamento superficial e tolerância dimensional [13,14].

Na laminação à frio o processamento ocorre em temperaturas relativamente baixas, quando comparadas à temperatura de fusão da liga, e pode-se chegar a reduções de 50% a 90% em espessura. Isso resulta em uma modificação microestrutural com alongamento dos grãos na direção de laminação, além de alteração nas propriedades do material devido ao seu encruamento, com o aumento da resistência e da dureza, e a redução da ductilidade [13,14].

O processo finaliza com o recozimento, visando a recristalização da microestrutura, processo este termicamente ativado. As etapas que serão analisadas nesse trabalho serão do início da laminação a frio até o recozimento em baixas temperaturas (envelhecimento).

3.3 Precipitações de fases intermetálicas nos AID

Durante os processos termomecânicos, os aços inoxidáveis duplex podem apresentar precipitação de fases intermetálicas, na faixa de temperatura de 300 a 1000°C, que leva à degradação de suas propriedades mecânicas e a perda na resistência à corrosão [2,14,15].

As fases intermetálicas possíveis de se formar são: sigma, chi, τ , R, π , nitretos, carbonetos e a fase α' . Segundo Reick, Pohl e Padilha [16], dentre as fases citadas, as que apresentam uma cinética de formação mais favorável e/ou um efeito fragilizante mais acentuado são: nitreto de cromo, fase sigma e a fase α'_{Cr} (ferrita de alto cromo), mostradas na Figura 3.3.

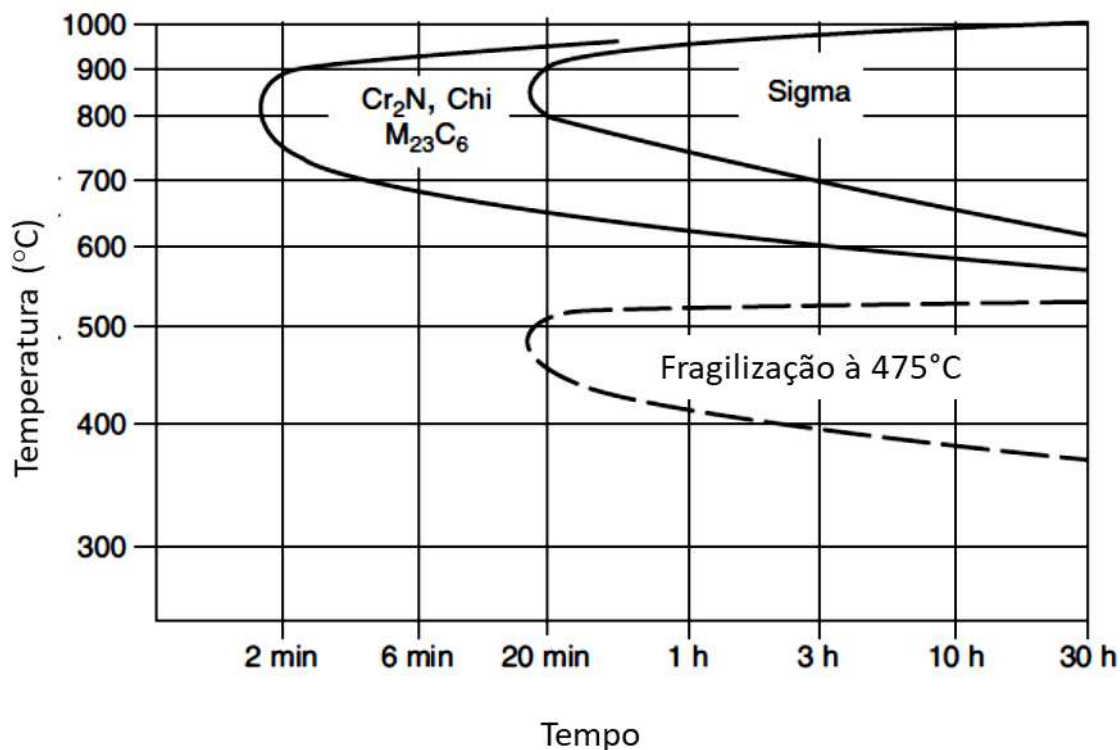


Figura 3.3 – Diagrama TTT mostrando a precipitação de σ (sigma), α' Cr (ferrita alto cromo) e outras fases intermetálicas. Adaptado de [16].

Em temperaturas mais baixas, a solubilidade na ferrita se reduz fortemente, podendo ocorrer segregação de Cr no interior dos grãos de ferrita seguida de decomposição espinodal dessa fase. Essa transformação é conhecida como fragilização a 475°C (ocorre principalmente entre 300°C e 500°C) e resulta na formação da fase α' espinodal, causando endurecimento e fragilização da ferrita [2,3,16].

O tempo de incubação para formação da fase alfa linha é reduzido à medida que o teor de cromo presente no aço aumenta, isto é, as curvas TTT sofrem um deslocamento para tempos mais curtos e intervalos de temperaturas mais ampliados [16].

A fase enriquecida em cromo está finamente dispersa na ferrita, e essa ocorrência é devida ao fato da ferrita nos aços inoxidáveis dúplex apresentar um maior teor de cromo e maior velocidade de difusão do elemento cromo se comparado à austenita. Por apresentar tamanho reduzido, na faixa de 20 a 200 Å, pouco contraste e similaridade estrutural com a matriz ferrítica, a fase alfa linha não é possível ser observada através de

microscopia ótica e é difícil ser observada via microscopia eletrônica de varredura, no entanto pode ser observada por MET após períodos muito longos de envelhecimento [16].

Esta fase, apesar de possuir o mesmo símbolo (α') da martensita induzida por deformação, são fases distintas. Será explicado a seguir, em detalhes, sobre a fase que é o foco deste trabalho, a martensita α' , formada durante a deformação plástica do material. Para melhor distinção iremos denominar a fragilização a 475°C como α'_{Cr} , por ser uma fase rica em cromo. Enquanto para a martensita induzida por deformação será mantido a denominação original (α').

3.4 Transformação martensítica induzida por deformação

A transformação martensítica ocorre de maneira adifusional, ou seja, por cisalhamento através do movimento coordenado e cooperativo dos átomos. Os meios de se obter essa fase são: têmpera ou deformação plástica.

A martensita originada a partir de resfriamento rápido é tetragonal de corpo centrado, enquanto as formadas por deformação são de dois tipos: α' (cúbica de corpo centrado) e ϵ (hexagonal compacta).

Para que a martensita seja formada acima de M_s é necessário a aplicação de uma força motriz externa, para auxiliar a força motriz química. Essa força motriz externa é aplicada por meio da tensão, ou induzida pela deformação. O diagrama tensão versus temperatura, apresentado na Figura 3.4, elucida esse processo.

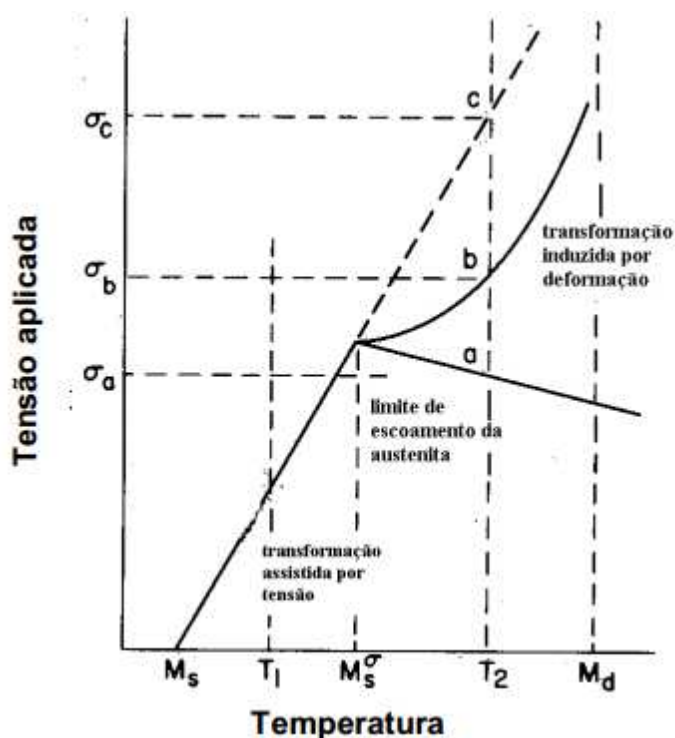


Figura 3.4 – Diagrama temperatura versus tensão aplicada [13].

Em tensões maiores do que σ_b , a transformação martensítica induzida por meio da deformação tem início [5, 13]. Já M_d é a maior temperatura na qual a α' pode se formar. Para tensões menores que σ_a e temperaturas menores que M_s^σ predomina a transformação induzida por tensão.

O mecanismo de formação da fase α' envolve a formação de sítios de deformação, assim como intercessões entre bandas de cisalhamento, que são sítios preferencialmente ativos. Quando a EFE é baixa o suficiente as deslocações $\{111\}\langle 110\rangle$ se dissociam formando deslocações parciais $\{111\}\langle 112\rangle$ e uma falha de empilhamento entre elas. As bandas de deformação são originadas do acúmulo de defeitos planares e sobreposição das falhas de empilhamento no plano $\{111\}$ da austenita durante a deformação. A martensita ϵ , maclas mecânicas, ou falhas de empilhamento mais densas, também podem dar a origem a bandas de deformação [17].

Essas interseções são promovidas pela baixa EFE da fase mãe (austenita) e atuam como embriões para a α' , que pode ser formada por meio de duas vias. A primeira envolve um estágio intermediário, que ocorre em pequenas quantidades de deformação, a martensita hexagonal ϵ , Equação 3.1. Já na segunda via, α' é formada diretamente a partir da austenita, Equação 3.2 [17].



A deformação macroscopicamente homogênea, associada a uma deformação não homogênea em escala microscópica, possibilita a obtenção de uma interface não distorcida com boa acomodação atômica [13]. Dois tipos de deformação são capazes de promover esse ajuste atômico, o escorregamento de planos e a maclação.

Embora a presença de alfa linha na microestrutura aumente a resistência mecânica e a dureza do aço, também leva à diminuição da tenacidade, já que estes precipitados dificultam a mobilidade das deslocamentos.

A visualização dessa fase α' por microscopia óptica e eletrônica de varredura é difícil, por ser extremamente fina. Porém ela pode ser identificada com precisão por microscopia eletrônica de transmissão, tendo a forma de ripas finas [18].

A fase α' começa a se formar após 15% de redução na espessura na laminação. Para o AID 2205 Breda e coautores [20] evidenciam que quase toda a γ se transforma em α' após laminação a frio com 85% de redução na espessura. Já Tavares et al. [21] mostraram que para AID 2204, após uma redução de espessura de 86%, a fração de α' foi cerca de 43%, ou seja, a composição química do aço interfere na formação da martensita induzida por deformação. Portanto, a taxa, porcentagem e direção de deformação, a estabilidade da austenita e a temperatura de trabalho são fatores que determinam a quantidade de martensita α' formada durante a deformação.

A literatura publicada sobre SIM (*Strain Induced Martensite*) é abundante para aços inoxidáveis austeníticos do que para os AID [18], porém o mecanismo de formação da fase α' é semelhante. O que diferencia esses dois tipos de aços é que, para uma mesma porcentagem de deformação, observou-se que se forma menor quantidade de fase α' no AID do que no inoxidável austenítico. Isso é explicado pela diferença entre eles relativa à energia de falha de empilhamento (EFE) da fase austenita (γ), a metaestabilidade desta e devido a composição química distinta [9,12,18]. Estudos comprovam que o teor de molibdênio interfere diretamente na fração de fase α' formada (teor de Mo inversamente proporcional à % α') [21,22]. Segue a fórmula utilizada para cálculo da EFE - equação de Scharmm e Reed [23] (Eq. 3.3).

$$EFE = -53 + 6,3 \times (\%Ni) + 0,7 \times (\%Cr) + 3,2 \times (\%Mn) + 9,3 \times (\%Mo) \quad (\% \text{ em peso}) \quad (3.3)$$

Na Figura 3.5, a seguir, temos um esquema de formação da fase α' a partir da austenita. Esse processo começa a ocorrer durante a laminação à frio do material. Observa-se também que após a etapa de recozimento inicia-se a reversão da martensita. Portanto a reversão da martensita induzida por deformação (SIMRT - *Strain Induced Martensite Reverse Transformation*) é um processo termicamente ativado e será abordado de forma detalhada no próximo tópico deste trabalho.

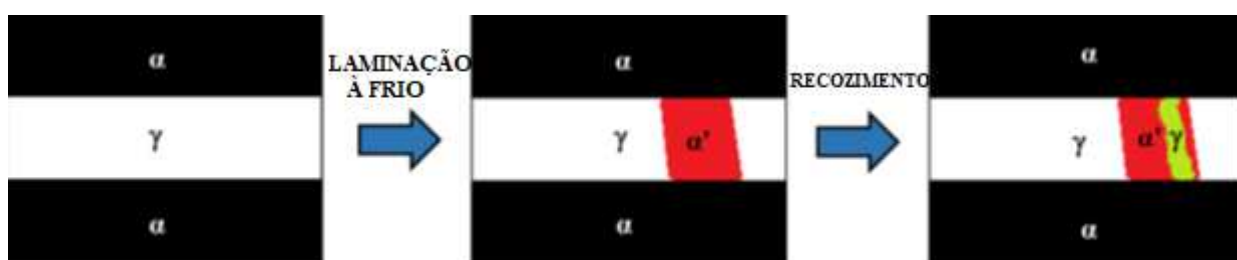


Figura 3.5 – Representação de como se forma a fase martensita α' a partir da austenita e sua reversão após recozimento [19].

3.5 Reversão da martensita induzida por deformação

A reversão da transformação martensítica induzida por deformação ocorre em temperaturas bem abaixo da temperatura de recristalização austenítica e isso se deve pela reversão ocorrer apenas de maneira parcial à medida que é submetido à etapa de recozimento. Um aumento da temperatura do tratamento térmico aumenta a taxa de reversão, logo, em temperaturas mais altas o tempo para reversão é menor [21,24].

Para inox austeníticos, estudos mostram que quando submetidos ao recozimento por 1h a martensita ϵ permanece estável até 200°C, enquanto α' tem sua estabilidade mantida até 400°C. Já as bandas de deformação permanecem em regiões não recristalizadas até 800°C. De maneira geral, pode-se dizer que a martensita é totalmente revertida em austenita em temperaturas próximas a 750°C [19,24].

A SIMRT pode ocorrer por cisalhamento ou por mecanismos controlados pela difusão. A composição química é um dos fatores que determina qual mecanismo prevalecerá, sendo a razão $[\text{Ni}]/[\text{Cr}]$ a principal. Para uma baixa razão entre os elementos

Ni e Cr, a reversão ocorre por cisalhamento e para altas razões (acima de 0,625), por mecanismos difusionais [25].

Durante sucessivos recozimentos, observa-se que o SIMRT provoca refino de grão. Com isso, uma combinação de um elevado limite de escoamento, 1000 MPa, e um alongamento de 30%, podem ser obtidos através de uma otimização entre a quantidade de deformação e a temperatura de recozimento para promover a reversão da fase [25].

3.6 Textura

O estudo da textura cristalográfica é de fundamental importância neste trabalho, já que influencia as seguintes propriedades do material: resistência mecânica, tenacidade, ductilidade, módulo de Young, coeficiente de Poisson, condutividade elétrica e permeabilidade magnética. Sendo, que de 20% a 50% do valor em módulo das propriedades deve-se à orientação preferencial. Esse efeito da textura é explorado no desenvolvimento das ligas para obtenção de características específicas [26].

Em um material policristalino cada grão possui uma orientação cristalográfica específica, que pode diferir em dezenas de graus dos grãos vizinhos. Porém, eles tendem a adquirir uma textura, isto é, orientação cristalográfica preferencial, após determinadas etapas de processamento industrial, tais como: fundição, conformação mecânica e recozimento. Essa distribuição de orientações não aleatórias produzem uma condição de anisotropia no material, com o desenvolvimento de propriedades mecânicas direcionais [27]. A Figura 3.6 ilustra essa definição.

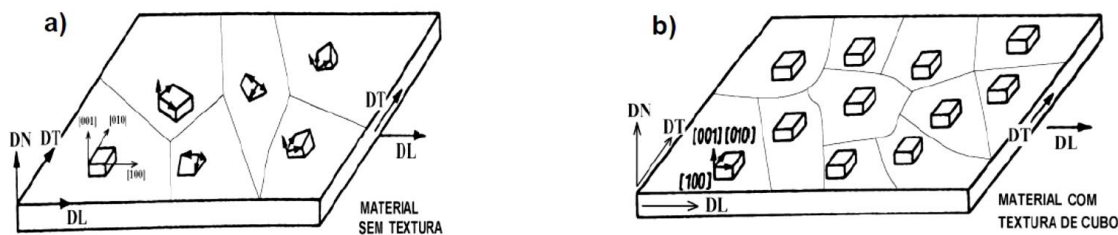


Figura 3.6 – (a) Material sem orientação preferencial dos grãos (sem textura),
(b) Material com orientação preferencial dos grãos (com textura) [28].

O tipo de orientação preferencial que se desenvolve depende fortemente do número e tipo de sistemas de deslizamento disponíveis, da orientação inicial dos grãos antes da deformação, da direção de deformação principal e da temperatura durante este processo [28].

Durante a conformação mecânica, a deformação plástica ocorre principalmente por deslizamentos de determinados planos cristalinos, que tendem a se orientar de maneira preferencial na direção de máxima deformação. Nesse processo, o reticulado cristalino sofre rotação, por deslizamento de planos ou por maclação, para orientações favoráveis, estabelecendo a textura de deformação.

Após a laminação, o material passa pelo tratamento térmico de recozimento que pode levar a alterações na textura de deformação. Em temperaturas mais baixas de tratamento, ocorre apenas a ativação do fenômeno de recuperação e pouca ou nenhuma modificação será gerada na textura. Já em temperaturas mais altas, nas quais se tem o processo de recristalização, geralmente ocorre o aparecimento de uma nova textura, diferente da textura de deformação, denominada textura de recristalização. O aumento do tempo de recozimento leva ao crescimento normal de grão, mas este não provoca alterações significativas na textura formada. Mas, caso ocorra a recristalização secundária uma textura diferente das de deformação e recristalização pode ser originada [29].

A análise de textura é subdividida em dois tipos principais: macro e microtextura, sendo a última de maior resolução e, portanto, com maior precisão de detalhes. Para a análise macroestrutural utiliza-se a difração de raios-X, utilizando um goniômetro de textura. Essa técnica mede a intensidade de difração da família de planos $\{111\}$ e $\{0001\}$ [19].

Para determinação de microtextura utiliza-se a difração de elétrons retroespalhados (EBSD – *Electron Backscatter Diffraction*), cuja análise das imagens obtidas levam a seguintes informações: o efeito da variação de orientação nas propriedades, diferença de orientação entre grãos vizinhos, distribuição da geometria do contorno de grão (mesotextura), morfologia e características geométricas dos grãos, a distribuição local dos grãos, relações entre as fases e a função de distribuição de orientação - ODF (*Orientation Distribution Function*), que apresenta um mapa de distribuição de orientações dos grãos [25,29].

3.6.1 EBSD

O EBSD é o método mais utilizado para caracterização cristalográfica e análise de microtextura. A preparação do material é similar à preparação metalográfica, sendo o polimento final realizado com sílica coloidal. A amostra a ser avaliada por meio do EBSD é posicionada na câmara do microscópio eletrônico, com inclinação de 70° a 80° em relação ao feixe de elétrons [28,29].

Sua obtenção se dá através de um sistema acoplado ao MEV que, através da difração de elétrons incididos sobre a amostra, obtém-se o padrão de difração, conhecido por padrão de Kikuchi. O padrão é formado por um par de linhas paralelas, linhas de Kikuchi, observadas após o feixe de elétrons ser difratado pelo material. A distância entre essas linhas paralelas é proporcional à distância interplanar e corresponde a um plano cristalográfico. Essas projeções das relações angulares no cristal são indexadas através da identificação dos índices cristalográficos dos polos, e sua posição relativa de acordo com um referencial. Um exemplo é mostrado na Figura 3.7, a seguir:

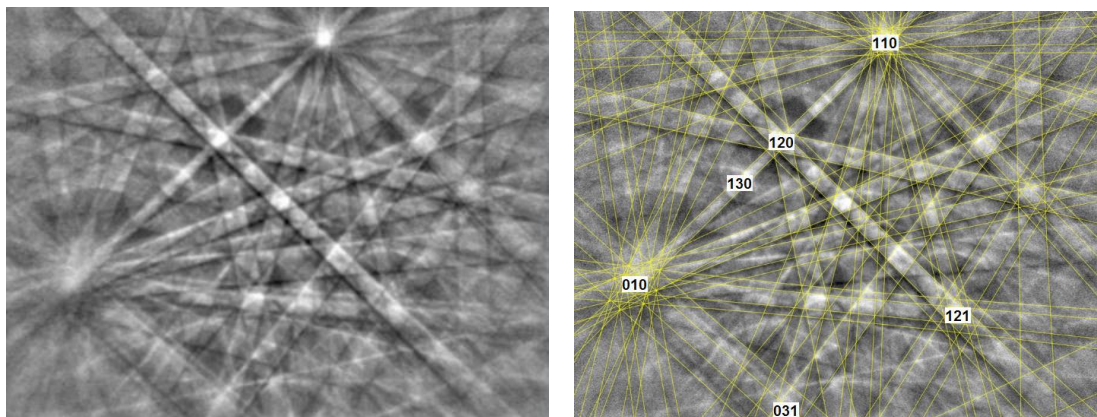


Figura 3.7 – (a) Representação típica das bandas de Kikuchi em um mapa de EBSD. (b) Padrão de difração indexado de acordo com os índices de Miller. Adaptado de [30].

A textura é convencionalmente expressa na seguinte configuração $\{hkl\}\langle uvw \rangle$, onde $\{hkl\}$ se refere à família de planos que estão paralelos a superfície do material e $\langle uvw \rangle$, à direção paralela a direção de laminação.

Um dos softwares utilizados para analisar os dados fornecidos pelo EBSD é o OIM (*Orientation Image Microscopy*). Esse software proporciona várias ferramentas que são capazes de caracterizar a amostra no âmbito cristalográfico. Para análise de textura a ODF e o IPF são as funções mais utilizadas [29].

A IPF é uma projeção estereográfica que exhibe distribuições normais de um plano com relação a um referencial. Na figura de polo estão definidos planos e as direções que estão paralelas à direção de laminação em função de um polo. A IPF é uma boa forma de caracterizar os padrões angulares de uma amostra, já que esses padrões são invariáveis. A IPF pode ser representada por um mapa, no qual as cores estão relacionadas à uma determinada orientação, como mostrada na Figura 3.8 [29,31].

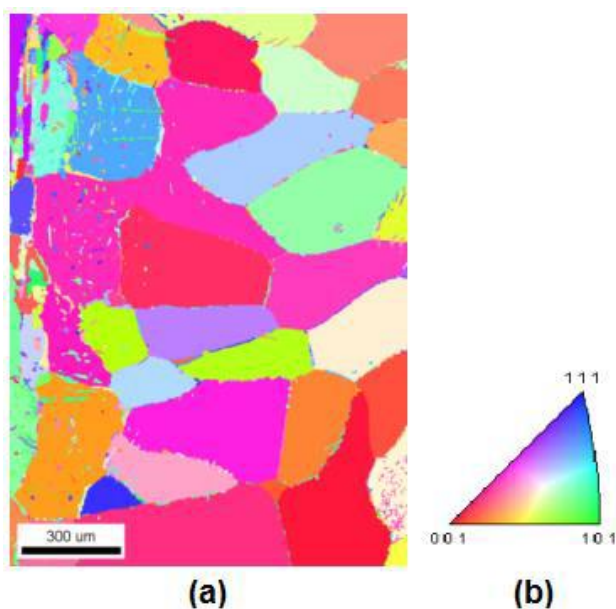


Figura 3.8 – Representação de (a) Figura de polo inversa (IPF) e (b) Triângulo estereográfico de referência [32].

Já a ODF é uma função que representa a densidade de probabilidade de se encontrar um grão com uma determinada orientação, dado uma distância angular. A orientação é definida com base nos ângulos de Euler ϕ_1 ϕ ϕ_2 , os quais representam rotações consecutivas nos eixos x, y, z de uma célula unitária de forma que se tornem coincidentes com a direção de laminação, DL, direção transversal à direção de laminação, DT, e direção normal à direção de laminação, DN [29,31]. A ODF é calculada através das

figuras de polo, podendo ser representada em um mapa por cores diferentes, como mostra a Figura 3.9.

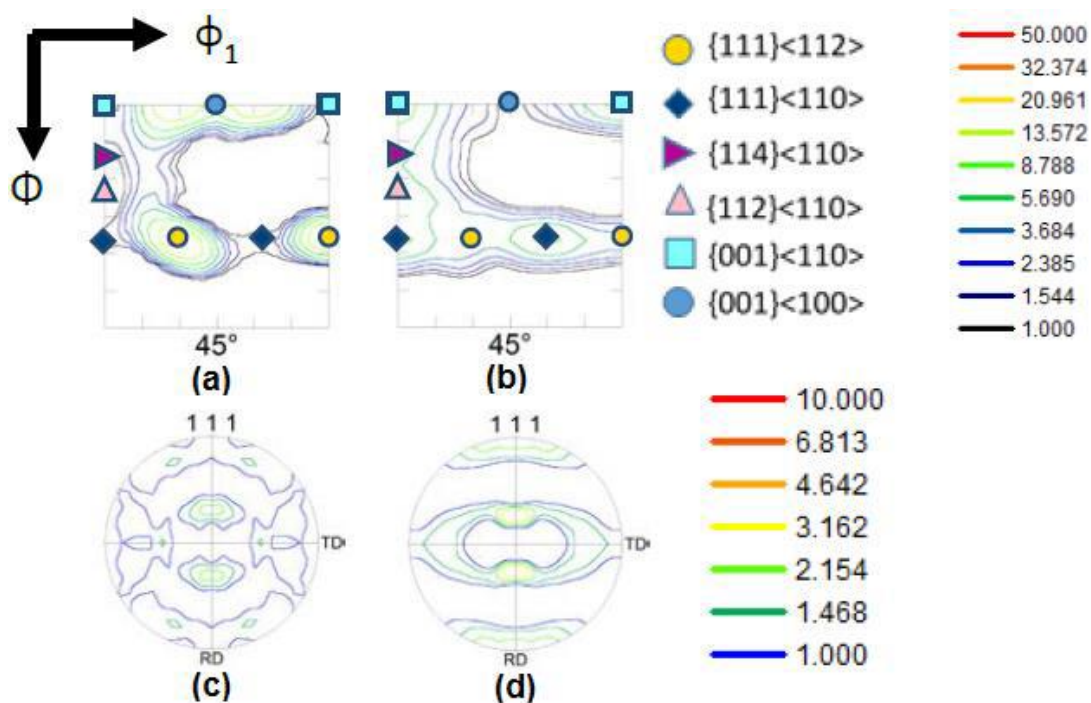


Figura 3.9 – ODF da fase ferrítica na seção $\phi_2 = 45^\circ$ em um AID (a) homogeneizado e (b) laminado a morno a 625°C com 90% de redução em espessura. Figuras de polo da fase austenítica em um AID (c) homogeneizado e (d) laminado a morno a 625°C com 90% de redução em espessura [33].

O sistema de notações mais comumente utilizado foi proposto por Bunge, por meio dos ângulos Φ , ϕ_1 e ϕ_2 (Fig. 3.10). Cada grão em um material pode ser representado por um conjunto específico de ângulos de Euler, que definirão sua respectiva orientação g , onde $g = (\Phi, \phi_1, \phi_2)$. Dessa forma, a função de distribuição de orientação, $f(g)$, estima a densidade e distribuição da textura cristalográfica em um determinado intervalo no espaço, com respeito ao quadro de referências da amostra, de modo que grãos com orientações similares apresentarão cores análogas [29,31].

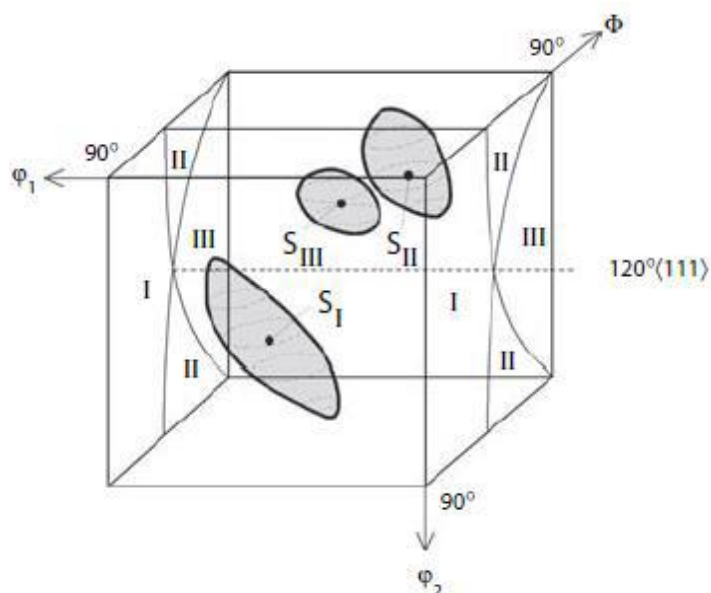


Figura 3.10 – Representação de três componentes de orientação S (123)[634] no espaço de Euler [33].

3.6.1.1 Textura de deformação

A deformação plástica gera mudanças de orientação nos sistemas favoravelmente à direção de laminação através dos mecanismos de escorregamento e maclação. A natureza da textura de deformação depende essencialmente da estrutura do material e de suas características plásticas. Além disso, a energia de falha de empilhamento desempenha um importante papel na determinação da textura de laminação. Em metais CFC com baixa EFE, como os aços inoxidáveis austeníticos, a orientação seguindo a fibra α é a mais estável.

Na Tabela 3.2, a seguir, observa-se as principais componentes associadas à textura dos aços inoxidáveis austeníticos laminados, de estrutura CFC e seus respectivos planos, ângulos e direções.

Tabela 3.2 – Componentes de textura em metais CFC laminados. Adaptado de Humphreys & Hatherly [34]

Componente, símbolo	{hkl}	$\langle uvw \rangle$	ϕ_1	Φ	ϕ_2
Cubo	001	110	0	0	0
Cobre, C	112	111	90	35	45
Latão, B	011	211	35	45	90
Goss, G	011	100	0	45	90
S	123	634	59	37	63
Dillamore, D	4,4,11	11,11,8	0	0	0

Na figura a seguir, temos a representação das quatro fibras importantes associadas à textura dos aços inoxidáveis austeníticos e seus respectivos ângulos de Euler.

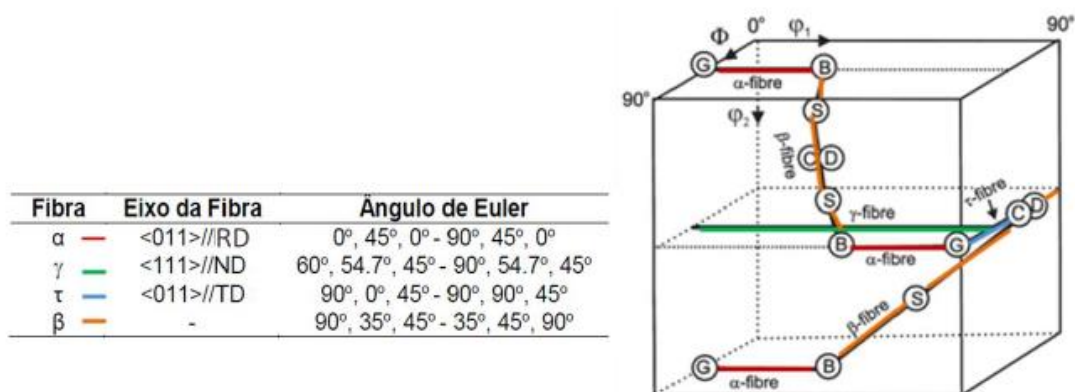


Figura 3.11 – Representação das fibras importantes para materiais CFC. Sendo: fibra α em vermelho, fibra β em laranja, fibra γ em verde e fibra τ , azul. Adaptado de Humphreys & Hatherly e Engler & Randle [34,35].

Já os metais CCC, tem suas principais componentes associadas às fibras α ($\langle 110 \rangle$ paralela à direção de laminação) e γ ($\{111\}$ paralelo à direção normal), conforme ilustra a Figura 3.12. Suas componentes estão descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Componentes de textura em metais CCC. Adaptado de [34]

$\{hkl\}\langle uvw \rangle$	Componente	Φ	φ_1	φ_2
$\{001\}\langle 100 \rangle$	Cubo	0	45	45
$\{001\}\langle 110 \rangle$	Cubo Girado	0	45	0
$\{011\}\langle 100 \rangle$	Goss	90	90	45
$\{110\}\langle 110 \rangle$	Goss Girado	90	0	45
$\{11\ 11\ 8\}\langle 4\ 4\ 11 \rangle$	Taylor	63	90	45

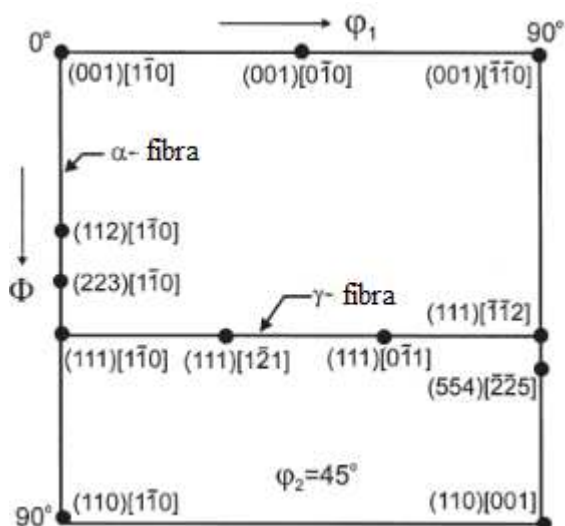


Figura 3.12 – Localização das componentes de textura importantes para os metais CCC [34].

3.6.1.2 Textura de recristalização

Em comparação com as texturas de deformação, as texturas de recristalização são mais complexas, por terem como diferencial a precipitação de segundas fases e que exercem uma forte influência no comportamento do material frente à recristalização.

Em metais CFC com alta EFE, a componente cubo exerce um papel importante durante o tratamento térmico. Já metais com baixa EFE, como os aços inoxidáveis austeníticos, geralmente exibem uma textura de recristalização bem mais discreta, caracterizada pela orientação do tipo latão recristalizado (BR) $\{236\}\langle 385 \rangle$. Em contrapartida, nos metais CCC, o processo de recristalização tende a aumentar a fração volumétrica da fibra $\langle 111 \rangle // ND$ e reduzir a intensidade da fibra $\langle 110 \rangle // RD$, particularmente a componente $\{112\} // \langle 110 \rangle$ [34,35].

Nos metais CCC é comum notar uma diminuição da fibra α [33] e, para a ferrita, uma orientação dos grãos mais aleatória após a recristalização, o que indicaria a ausência de uma relação de orientação preferencial entre as fases [36]. Na Figura 3.13, o AID 2304 laminado à frio com 62% de redução e recozido a altas temperaturas, nota-se um enfraquecimento das fibras α e γ na ferrita. Já para a austenita, observa-se o enfraquecimento do componente latão e um leve aumento do componente cobre.

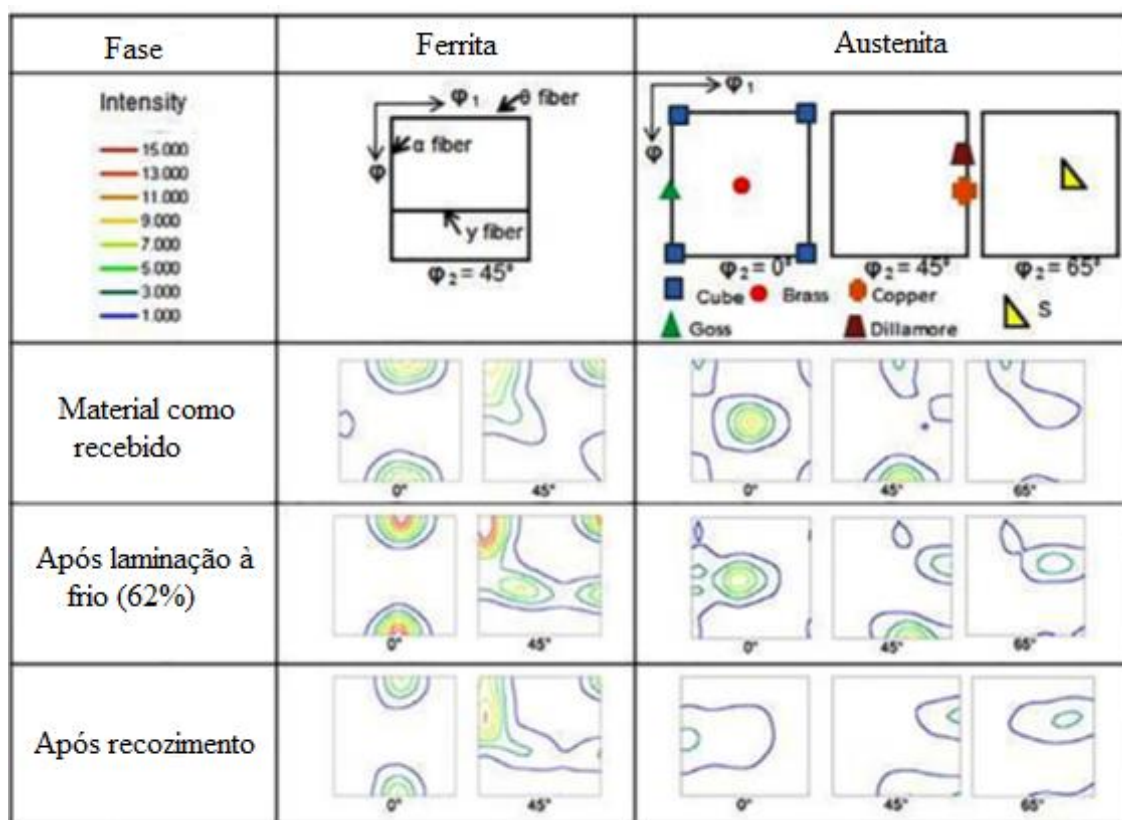


Figura 3.13 – ODF do AID 2304 para amostras como recebida, laminada a frio com 62% de redução e recozidas à 1055°C por 20 s - Adaptada de [37].

3.7 Corrosão em Aço Inoxidável Duplex

A taxa de corrosão nos aços inoxidáveis duplex é influenciada por: composição química, tamanho de grão, distribuição e morfologia das inclusões, precipitação de fases, qualidade da superfície e tipos de meios corrosivos que estão expostos. Os tipos de corrosão mais comuns nos aços inoxidáveis duplex são: corrosão por pite, corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio [15,21,37].

O cromo, o molibdênio e o nitrogênio relativamente altos dos AID lhes conferem uma resistência à corrosão por pite significativa, segundo IMO A (2009). O “*Pitting Resistance Equivalent Number*” (PREN) mostra a influência dos elementos de liga na resistência à corrosão localizada e sua fórmula está mostrada a seguir, na Equação 3.2 [11]. Uma vez que os elementos de liga são particionados entre as duas fases, com a ferrita rica em Cr e Mo e a austenita rica em Ni e N, a resistência à corrosão por pite é determinada pela fase com menor PREN [38,39].

$$PREN = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N) \quad (3.2)$$

Quando há precipitação de fases intermetálicas, que são ricas em elementos de liga, o material fica mais susceptível à corrosão já que as zonas adjacentes aos precipitados ficam empobrecidas em elementos como o cromo e o níquel. Esses elementos são os responsáveis por garantir a passivação do material, cuja porcentagem mínima necessária para ocorrer é de 10,5% de cromo. Essas regiões com quantidades inferiores à faixa citada sofrem dissolução ativa e geralmente corroem a taxas muito próximas àquelas dos aços carbono e do ferro puro [19].

Quanto à influência do meio em que o material é utilizado, observa-se que quando a solução local tiver baixa concentração de oxigênio ou apresentar altas concentrações de íons cloreto, a passivação fica comprometida e o filme passivo torna-se incapaz de reconstruir-se, facilitando dessa maneira a formação do pite. O efeito do íon Cl^- na corrosão aquosa de aços inoxidáveis deve-se ao fato desses íons aumentarem a condutividade elétrica da solução e penetrarem facilmente no filme de óxido protetor [40].

A resistência à corrosão por pite, determinada através de ensaios de polarização cíclica em solução de 3,5% NaCl, também é sensivelmente diminuída pela presença da fase α' , por ser um tipo de precipitado intermetálico [41, 42].

O diagrama fornecido pela Aperam South America, mostrado a seguir na Figura 3.14, compara qualitativamente o potencial de pite em um meio agressivo (3,5% NaCl / pH=8,0) para alguns tipos de aços ferríticos, austeníticos e duplex.

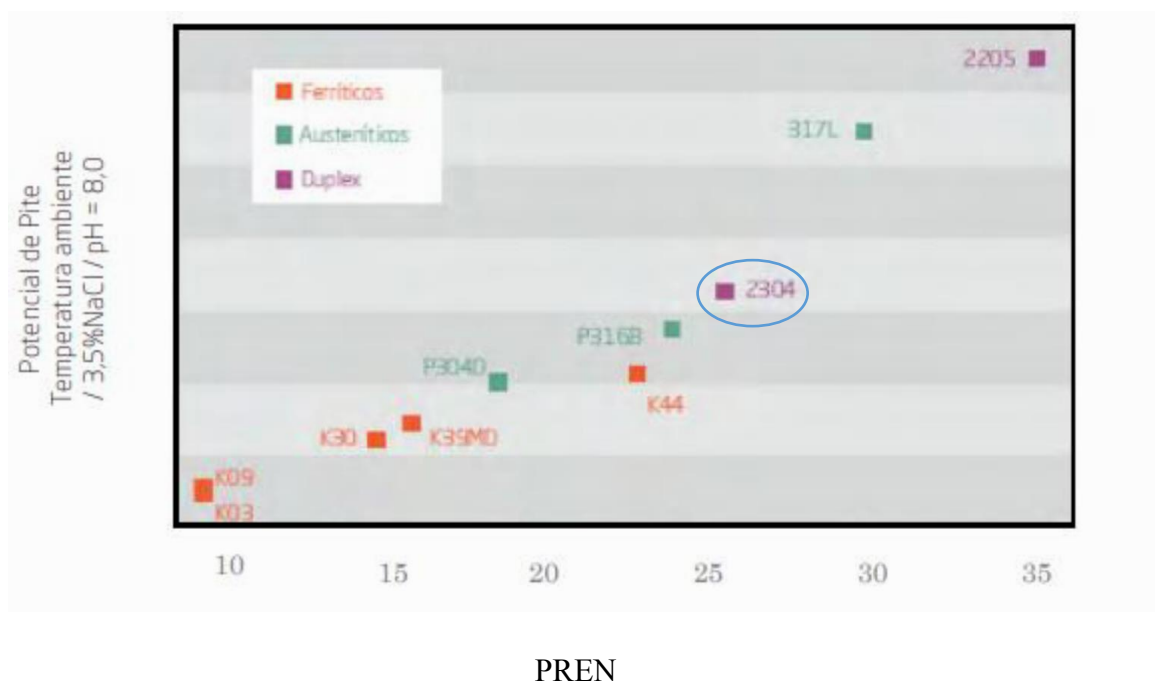


Figura 3.14 – Comparação qualitativa do potencial de pite em meio agressivo em relação ao PREN para alguns aços ferríticos, austeníticos e duplex [11].

Devido ao alto teor de cromo, o aço duplex 2304 apresenta boa resistência geral à corrosão, sendo que, na corrosão por pites, o mesmo apresenta um comportamento melhor que o austenítico AISI 316. Estudos comprovam que o AID 2304 se destaca dentre os aços inoxidáveis austeníticos 304L e 316L em meios contendo cloreto, devido ao alto teor de cromo e baixo teor de níquel [11].

Por ser mais intensa, a corrosão generalizada nos AID é menos reportada na literatura do que a corrosão por pite, e pode ser mensurada em espessura perdida por tempo, por exemplo em mm/ano. Esse tipo de corrosão é considerado menos crítico que a localizada por ser mais visual e facilmente monitorada [19,39].

3.8 Desempenho Mecânico

O ensaio de tração, utilizado para se obter a curva tensão versus deformação ($\sigma \times \epsilon$), nos dá dados importantes como a tensão limite de resistência (LRT) e a tensão limite de escoamento (LE). Ou seja, nos permite analisar se o material tende a um comportamento

mais frágil ou mais dúctil. E também se possui boa tenacidade, que é a área abaixo da curva gerada.

Há dois tipos de curvas: a curva tensão-deformação verdadeira e a de engenharia. A de engenharia é mais simplificada e, portanto, a mais utilizada. Porém, não considera quando há mais de um mecanismo de deformação presente no material, como é o caso dos materiais bifásicos como os aços inoxidáveis duplex.

Na Figura 3.15, temos uma comparação entre o limite de escoamento e de resistência para os inoxidáveis ferríticos, austeníticos e duplex.

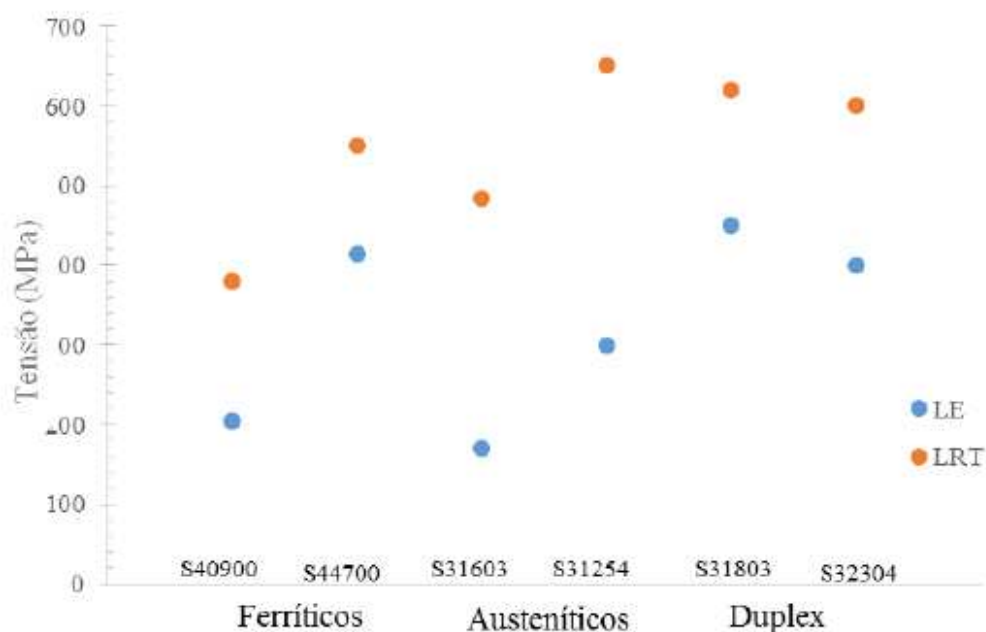


Figura 3.15 – Limite de escoamento e limite de resistência mecânica dos aços inoxidáveis [2].

Observa-se que os aços inox duplex apresentam maior valor de LRT e LE se comparado com os auteníticos e ferríticos. Ou seja, apresentam melhor desempenho mecânico. Nos AID temos: endurecimento por solução sólida substitucional (Cr, Ni, Mo) e intersticial (C, N), refino de grão em razão da presença de duas fases e a possibilidade de formação da martensita induzida por deformação [2,7].

A dureza do aço inoxidável duplex está compreendida entre 28 e 34 HRc, a depender do tipo de liga e de seu processamento mecânico. O comportamento mecânico dos aços duplex possibilita, em determinadas aplicações, a redução da espessura sem prejudicar o seu desempenho [2].

Fontes [18] realizou recozimento à 475°C em diferentes tempos de envelhecimento no aço inoxidável super-duplex UR 52N+ sem laminação a frio, e obteve o gráfico a seguir (Fig. 3.16). Pode-se notar na Figura 3.16 que a dureza do material aumenta gradualmente com o tempo de envelhecimento a 475°C. Isso se dá porque a nova fase de decomposição espinodal atua como barreira, que impede a livre movimentação das discordâncias.

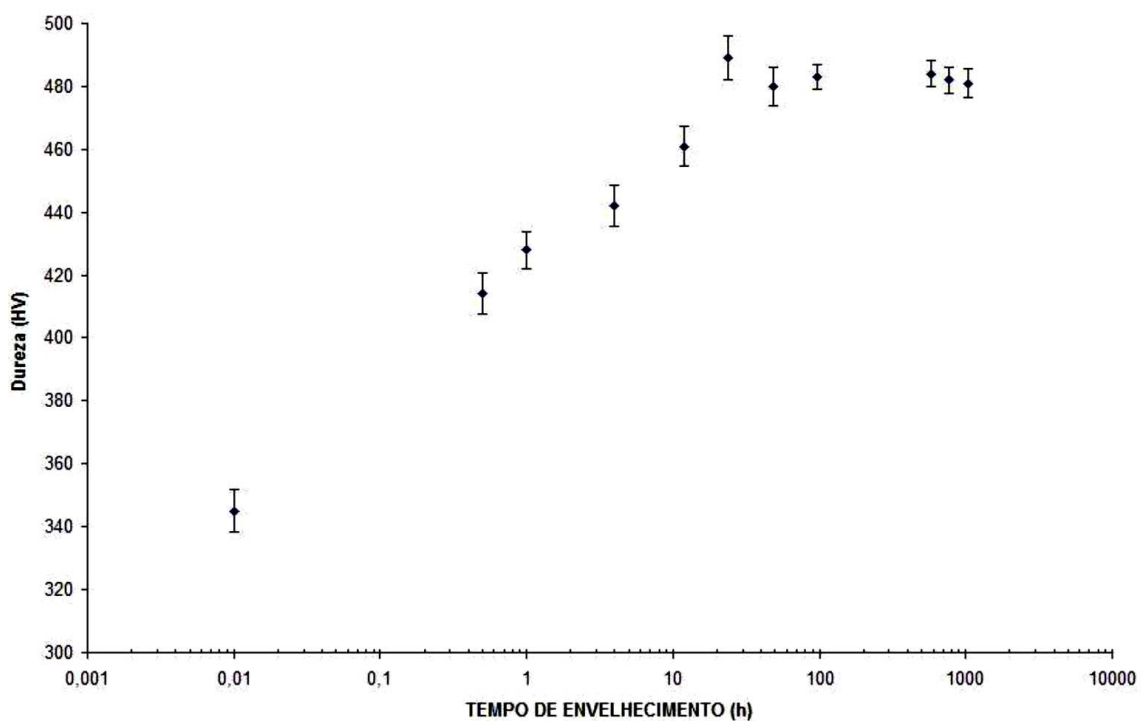


Figura 3.16 - Dureza da amostra solubilizada e envelhecida à 475°C. O tempo de 0,01 h representa a amostra solubilizada a 1200°C por 1 h [18].

Para 0,5h de envelhecimento houve um aumento de aproximadamente 20% na dureza do material em relação à amostra solubilizada, sendo o ponto de máxima dureza em 24h, onde provavelmente a decomposição espinodal se completa [18].

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

O aço inoxidável lean duplex UNS S32304 foi o material utilizado neste trabalho, fornecido pela empresa Aperam South America. Sua composição química é indicada na Tabela 4.1 a seguir. Este aço foi fornecido com 4,08 mm de espessura, resultado de uma laminação a quente seguida de recozimento a 1050°C por 300 s.

Tabela 4.1 – Composição química do aço inoxidável lean duplex 2304 (em % peso)

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	Cu	S	N	Fe
0.011	22.87	4.20	0.275	1.45	0.201	0.02	0.453	0.0004	0.111	bal.

4.2 Métodos

4.2.1 Laminação à frio

A chapa como recebida foi submetida à laminação à frio em um laminador piloto *Fröhling* uma velocidade de 6,5 m/min. A redução de espessura atingida foi de aproximadamente 74%, alcançada em 20 passes de laminação, chegando à espessura final de 1,08 mm, conforme listagem na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Plano de passes de laminação a frio

Passe	Espessura inicial (mm)	Espessura final (mm)	Deformação acumulada (%)
1	4,08	4,03	1,23
2	4,03	3,82	6,37
3	3,82	3,7	9,31
4	3,7	3,65	10,54
5	3,65	3,45	15,44
6	3,45	3,27	19,85
7	3,27	3,15	22,79
8	3,15	2,93	28,19
9	2,93	2,7	33,82
10	2,7	2,46	39,71
11	2,46	2,27	44,36
12	2,27	2,07	49,26
13	2,07	1,86	54,41
14	1,86	1,64	59,80
15	1,64	1,5	63,24
16	1,5	1,38	66,18
17	1,38	1,27	68,87
18	1,27	1,18	71,08
19	1,18	1,12	72,55
20	1,12	1,08	73,53

As chapas laminadas a frio foram fracionadas em amostras de 10 mm largura e 100 mm de comprimento, os quais foram submetidos a recozimento no forno elétrico *Linn Elektro Therm*.

4.2.2 Recozimento

Para a realização do tratamento térmico em condições isotérmicas utilizou-se o forno elétrico *Linn Elektro Therm*, do Laboratório de Tratamentos Térmicos - DEMET/UFMG. As amostras foram recozidas nas temperaturas 400, 500, 550 e 600°C por 30 min cada. Em seguida, resfriadas em água com agitação.

A escolha dessa faixa de temperaturas visou o estudo do início da reversão da martensita α' e a interação com a fragilização a 475°C no desempenho mecânico do material [43, 44].

Para verificar a distribuição das fases presentes na faixa de temperatura escolhida (400 a 600°C), utilizou-se o diagrama da Figura 4.1, que foi calculado a partir a base de dados TCFE4 do Thermo-CalcTM para a composição química dada na Tabela 4.1.

É importante escolher uma faixa de temperaturas que evite a presença de fases deletérias. Nota-se a presença das fases α , γ e σ , sendo a última uma fase indesejada no presente trabalho. No entanto, para o tempo de 30 minutos utilizado e a faixa de temperatura escolhida não se forma a fase sigma (σ) (Figura 3.3) [16].

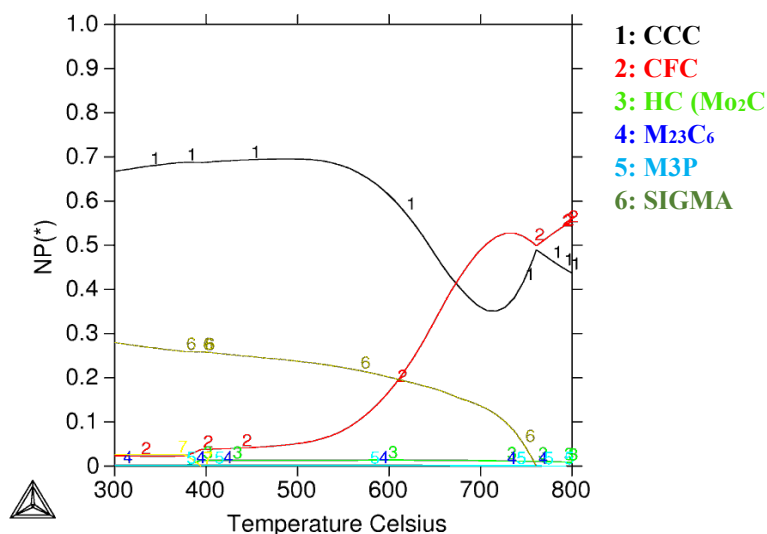


Figura 4.1 – Diagrama de fases calculado no Thermo-CalcTM para o AID lean 2304

4.2.3 Análise Microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (MET) e por difração de raios X, após preparação metalográfica específica para cada análise.

4.2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A etapa de preparação metalográfica se iniciou com o embutimento a quente das amostras com resina termofixa à base de pó de cobre e baquelite, de forma a possibilitar a análise da seção desejada. Em seguida, as amostras foram cuidadosamente lixadas, da lixa #240 a #1200, e polidas com pasta diamante de 9 μm , 3 μm e 1 μm . Enfim, foram embutidas na seção longitudinal.

A separação de fase foi revelada por ataque químico com o reativo Behara (Solução de estoque: 48 g de bifluoreto de amônia; 800 mL de água destilada; 400 mL de ácido clorídrico. Solução de Ataque: 100 mL de solução de estoque e 1 g de bissulfito de potássio), enquanto a fragilização à 475°C pode ser analisada no MEV com ataque eletroquímico utilizando uma solução de ácido oxálico 10% ((COOH)₂.2H₂O) com uma tensão de 5 V aplicada em uma fonte CC por 5 s.

Além disso, no MEV foi realizada a análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), técnica semi-quantitativa para determinação da composição química das fases presentes no AID, a fim de se calcular posteriormente o PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*).

4.2.3.2 Difração de elétrons retroespalhados

Para o EBSD, além da preparação metalográfica convencional, utilizou-se polimentos finais em suspensão de sílica coloidal na máquina *Authomatic Buehler Minimet 1000*®. A obtenção das imagens se dá através de um detector acoplado ao MEV, de marca FEI e modelo Inspect S50, em áreas de 40 x 120 μm^2 e passe de 0,2 μm . A tensão de aceleração utilizada foi de 20 kV e a distância de trabalho de aproximadamente 20 mm. Os dados foram processados no software OIM Analysis™. Todos os pixels com CI abaixo de 0,1 foram excluídos do conjunto de dados.

Para caracterização, a densidade e a distribuição das orientações cristalográficas foram determinadas por meio de mapas de Função de Distribuição de Orientação (ODF) e Figuras de Polo Inversas (IPF), a fim de se conhecer as microtexturas presentes no aço estudado. Além disso, se obteve o mapa de fases e mapa IQ (*Image Quality*).

4.2.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Para a análise em MET, as amostras com 1,08 mm de espessura foram desbastadas manualmente em lixas de 100 até 1200 mesh e polidas com pasta diamante até chegar a espessuras abaixo de 60 μm . Em seguida, essa folha metálica obtida foi cortada em pequenos discos, com cerca de 3 mm de diâmetro, através do equipamento *SPI Supplies Brand Disc Punch*.

Foram obtidos um total de 13 discos, que foram encaminhados para o Centro de Microscopia da UFMG para realização de polimento eletroquímico através do equipamento Tenupol-5 (marca Struers). A solução utilizada continha 5% de ácido perclórico e 95% de metanol, resfriada com nitrogênio líquido a uma tensão de 20 V.

O microscópio utilizado é do modelo Tecnai G2-20 – SuperTwin, marca FEI, operando a 200 kV, utilizando a fonte de elétrons LaB6, localizado no Centro de Microscopia da UFMG.

4.2.3.4 Difração de Raios-X

As amostras foram cortadas com cerca de 1 cm^2 de área e embutidas a frio em resina acrílica. Em seguida, foi realizada preparação metalográfica convencional na direção do plano de laminação e, por fim, as amostras foram removidas do embutimento acrílico. Na difração de raios-X foi utilizado um difratômetro *Panalytical Empyrean* com radiação $\text{Cu}(K\alpha)$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$), varrendo ângulos de 10° a 120° ao passe de $0,02 \text{ s}^{-1}$.

Através dos resultados do DRX foi possível identificar as fases presentes e seus respectivos planos cristalográficos, correspondentes a cada pico do difratograma. As fases foram identificadas por comparação com padrões de difração disponíveis no banco de dados do ICSD e sua quantificação foi realizada através do software Origin Pro, com base na integração das áreas de cada pico de difração. Os métodos Lorentz e Gaussian foram aplicados para esta análise.

4.2.4 Ensaios de Tração

O ensaio uniaxial de tração foi realizado em triplicata e os corpos de prova utilizados foram usinados por eletroerosão, segundo norma ASTM A370-14. A máquina utilizada foi a Instron 5985, na velocidade de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, em temperatura ambiente. Já o software

para a aquisição de dados foi o *Bluehill 2*. O limite de escoamento, limite de resistência mecânica e o alongamento total foram determinados em todas as condições.

4.2.5 Microdureza Vickers

Os testes de microdureza foram realizados conforme a norma ASTM E92-16 [45], com o auxílio do instrumento Future Tech FM700. A fim de se garantir resultados com maior precisão, foram realizadas 20 indentações, ao longo das regiões centrais das seções longitudinais das amostras, aplicando-se uma carga 500 gf, com tempo de penetração de 10 s.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difratometria de Raios-X

O difratograma apresentado na Figura 5.1 contém as condições estudadas neste trabalho: 400, 500, 550 e 600°C, assim como a condição como fornecida (CF) e laminada à frio (LF). Para a CF tem-se maior intensidade no pico α (110), γ (111) e γ (200), enquanto que para LF os picos de γ (200) e γ (311) desaparecem, o que pode ser associado ao desenvolvimento de textura ou SIM [20,46,47].

Essa diminuição da intensidade dos picos de austenita, se comparado com CF, indica a ocorrência de transformação de fases devido aos processamentos termomecânicos. Os picos de ferrita coincidem com a martensita α' , por ambas possuírem estrutura cúbica de corpo centrado.

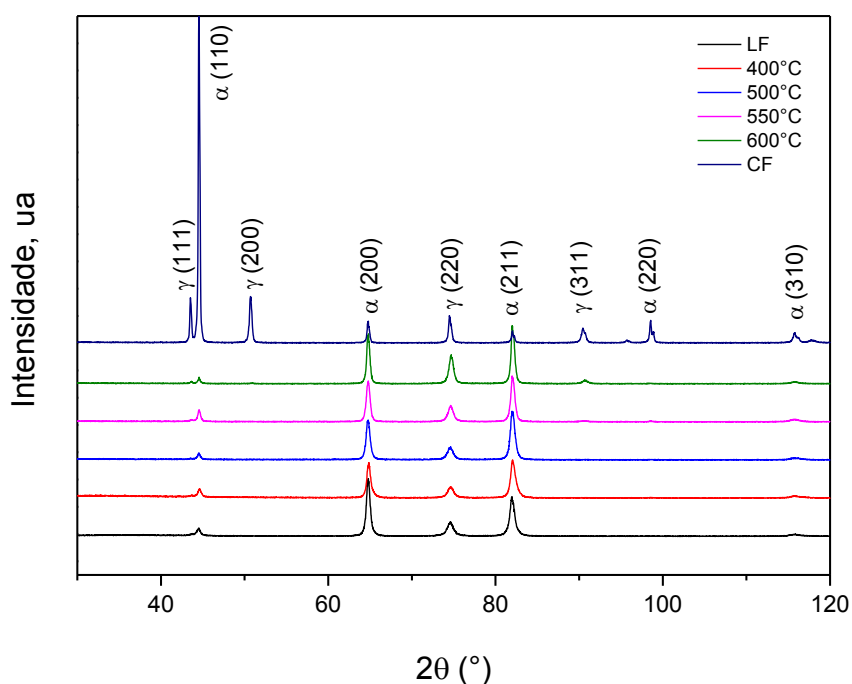


Figura 5.1 – Difrátograma de raios-X para as condições como fornecida, laminada e frio e recozidas.

Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados da análise quantitativa da porcentagem de cada fase, realizada através da integração da área dos picos de difração da Figura 5.1. Para determinar apenas a fração de martensita (SIM), utilizamos a porcentagem de austenita

em CF e LF, pois a subtração entre elas indica a parte que sofreu transformação de fase por deformação plástica, uma vez que a ferrita é estável e sua fração volumétrica não varia significativamente após laminação a frio [48]. Com isso a porcentagem de martensita formada e sua reversão estão indicadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.1 – Fração volumétrica das estruturas CCC e CFC

Fração volumétrica das Fases			
Espessura (mm)	Condição	%CFC	% CCC
4,08	Como fornecida (CF)	65	35
1,08	Laminada à frio 74% (LF)	13	87
1,08	400°C / 30 min	15	85
1,08	500°C / 30 min	14	86
1,08	550° C / 30 min	20	80
1,08	600°C / 30 min	29	71

Tabela 5.2 – Fração volumétrica de martensita e porcentagem de reversão da martensita para austenita

Fração Volumétrica das Fases			
Espessura (mm)	Condição	%SIM	%SIMRT
4,08	Como fornecida (CF)		
1,08	Laminada à frio 74% (LF)	52	
1,08	400°C / 30 min	50	2
1,08	500°C / 30 min	51	1
1,08	550° C / 30 min	45	7
1,08	600°C / 30 min	36	16

Cios et al. [49] determinaram que a SIMRT no aço inoxidável austenítico 304 ocorria por mecanismo de cisalhamento, após recozimento a 600 e 700°C. Já para o lean duplex 2304, desse trabalho, a reversão se iniciou de maneira mais significativa a partir de 550°C, onde a porcentagem de martensita revertida foi de aproximadamente 7% (resultado de 52% LF menos 45% na temperatura 550°C), conforme os dados da Tabela 5.2. Sandim et al [48] encontraram também que a reversão da martensita se inicia para temperaturas superiores a 500°C para AID 2304, laminado a frio com 80% de redução.

Essa reversão influencia diretamente nas propriedades corrosivas, que podem ser analisadas pelo PREN, mostrado no tópico seguinte, calculado a partir de análises químicas por EDS acoplado no MEV.

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias da Figura 5.2 revelam a microestrutura típica de aços duplex, com as fases ferrítica e austenítica, reveladas pelo ataque químico com o reativo Behara. Na representação, ND é a direção normal e RD é a direção de laminação. Foi realizado EDS na fase clara e escura, indicados na Tabela 5.3, para a condição recozida a 400°C. Pode-se identificar qual fase é a ferrita através de maiores teores de elementos alfacêneos, como cromo e molibdênio. Neste caso, a fase escura é a ferrita e a austenita a fase clara.

Tabela 5.3 – EDS da condição recozida a 400°C para fase clara e fase escura

Fase/Composição química (%peso)	Cr	Ni	Mo	Mn
Fase escura	25,6	3,9	1,2	1,7
Fase clara	21,6	6,1	0,6	1,9

Nota-se que, para a condição como fornecida (Fig 5.2a), a microestrutura já se apresentava fortemente orientada, alinhada à direção de laminação à quente. Com isso, a microestrutura continha um aspecto bandeado, constituído por lamelas alternadas de ferrita e austenita. Com a redução em espessura na laminação (Fig. 5.2b) se intensificou o bandamento, tornando os grãos de ferrita e austenita mais alongados na direção de laminação, o que levou a uma redução do espaçamento lamelar e um aumento das áreas dos contornos de grão.

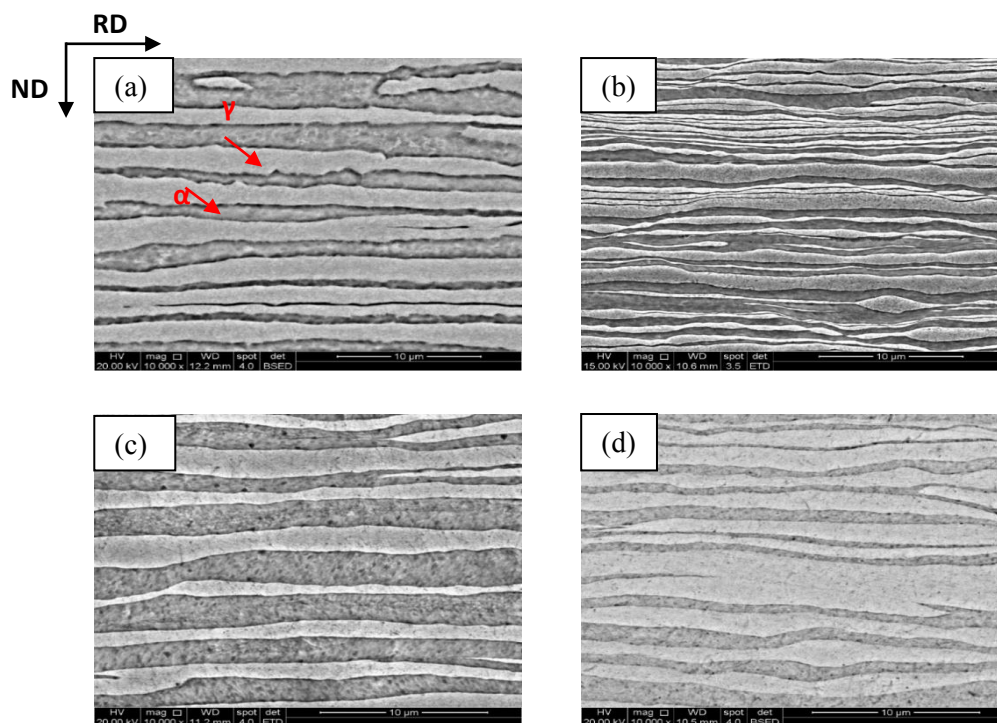


Figura 5.2 – MEV nas condições (a) como fornecida (b) laminado a frio 74% (c) recozida a 400°C (d) recozida a 550°C.

Ao comparar a amostra laminada à frio (Fig. 5.2b) com as recozidas (Fig. 5.2c e 5.2d) nota-se um aumento um aumento da fase clara (austenita) o que está de acordo com as porcentagens de fases calculadas via DRX, que indicam a ocorrência de SIMRT (Tabela 5.2).

Durante o envelhecimento a 475°C ocorre a formação a fase α'_{Cr} , diminuindo a resistência à corrosão da fase ferrita, já que as regiões adjacentes a esta nova fase ficam empobrecidas de cromo [50, 51].

Fontes [18] encontrou que o envelhecimento a 475°C por 30 min no aço inoxidável super-duplex UR 52N+ levou a variação de apenas 0,2% na porcentagem de ferrita ferromagnética. Isto é, a fase α'_{Cr} , que é paramagnética, quando formada gera uma variação na porcentagem de ferrita ferromagnética que pode ser determinada através do ferritoscópio. Apesar de esta técnica possuir baixa sensibilidade na detecção da presença da fase α' , Fontes [18] concluiu que para tempos abaixo de 4 h de recozimento não houve formação significativa de α'_{Cr} (abaixo de 5%) [18].

Os exames realizados no MEV após ataque eletrolítico com ácido oxálico nas amostras recozidas, indicadas na Figura 5.3, revela o ataque preferencial na interface

ferrita/austenita e no interior da fase austenita, uma vez que o ácido oxálico revela os contornos de grão austeníticos e estes estão presentes na interface martensita/austenita.

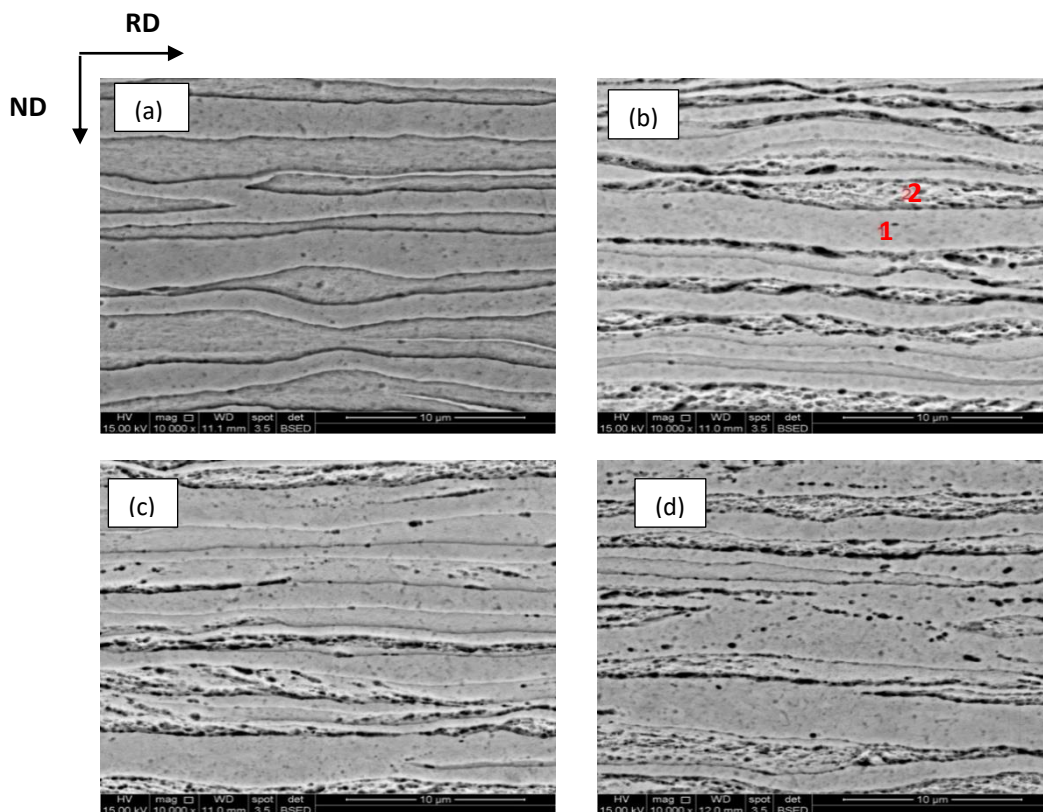


Figura 5.3 – MEV de amostras após ataque eletrolítico com ácido oxálico das condições recozidas (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 550°C e (d) 600°C.

Para verificar se a ferrita possuía menor porcentagem de cromo, conforme mencionado por Tsuchiya et al. [51], foram realizadas análises químicas por EDS nessas regiões, indicado pelo número 1 na Fig. 5.3b. Com isso se obteve as porcentagens em peso apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – EDS da condição como fornecido (CF) e da condição recozida a 500°C.

Condição/Composição química (%peso)	Cr	Ni	Mo	Mn
CF – fase ferrita	25,27	3,94	2,27	2,70
CF – fase austenita	20,04	5,62	0,37	3,14
Ponto 1 – fase ferrita	23,03	4,53	1,20	3,41
Ponto 2 – fase austenita	21,50	5,59	0,68	2,29

Observa-se que o teor de cromo no ponto 1 (ferrita) é, de fato, menor que o teor na condição como fornecida, ou seja, ocorreu difusão de cromo da fase ferrita para a nova fase α'_{Cr} , deixando as regiões adjacentes mais propícias à corrosão por pite [2,16,42]. Para que ocorresse corrosão por pite na matriz ferrítica o teor de cromo deveria ser abaixo de 14% [51]. Apesar de não ser uma depleção de cromo significativa na ferrita, pode-se perceber o início deste processo.

Por meio da composição química, obtida via EDS, pode-se calcular qual a resistência do aço para corrosão por pites, que utiliza os teores de Cr, Mo e N, conforme a Equação 1 [52]. Para fins de comparação, o PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*) de um aço austenítico 304L é de aproximadamente 18. Já para os AID esse valor chega a 35, o que confirma boa resistência à corrosão por pites neste tipo de aço.

$$PREN = Cr + 3,3Mo + 16N \quad [1]$$

Na Tabela 5.5 são apresentados a fração volumétrica de ferrita e austenita (obtida via DRX) e a respectiva composição química de cada fase. Como a técnica de EDS não é sensível ao nitrogênio, foi assumido o valor de saturação deste elemento na ferrita (i.e., 0,05%), com a partição remanescente para austenita [53]

Tabela 5.5 – Composição química média de ferrita e austenita para cálculo do PREN

Temperatura de recozimento (°C)	Fase	Fração volumétrica (%)	Cr	Ni	Mo	N*	PREN
400	Ferrita	85,23	25,55	3,95	1,23	0,05	30,41
	Austenita	14,77	21,6	6,12	0,59	0,463	30,96
500	Ferrita	86,08	25,34	3,69	0,91	0,05	29,14
	Austenita	13,92	22,77	5,3	0,79	0,488	33,19
550	Ferrita	79,58	25,87	3,54	0,83	0,05	29,41
	Austenita	20,42	21,87	5,67	0,61	0,349	29,46
600	Ferrita	70,73	23,89	3,94	1,19	0,05	28,62
	Austenita	29,27	21,49	5,52	1,11	0,258	29,28

* Foi assumido o valor de 0,05 de nitrogênio na fase ferrita devido ao seu valor de saturação e a fração restante para a fase austenita [53].

Os elementos químicos níquel e nitrogênio estão em maior porcentagem na fase austenítica, por serem elementos gamagênicos, enquanto na ferrita tem-se maior

concentração de cromo e molibdênio. A seguir, na Figura 5.4, tem-se os valores de PREN plotados em função da temperatura de recozimento.

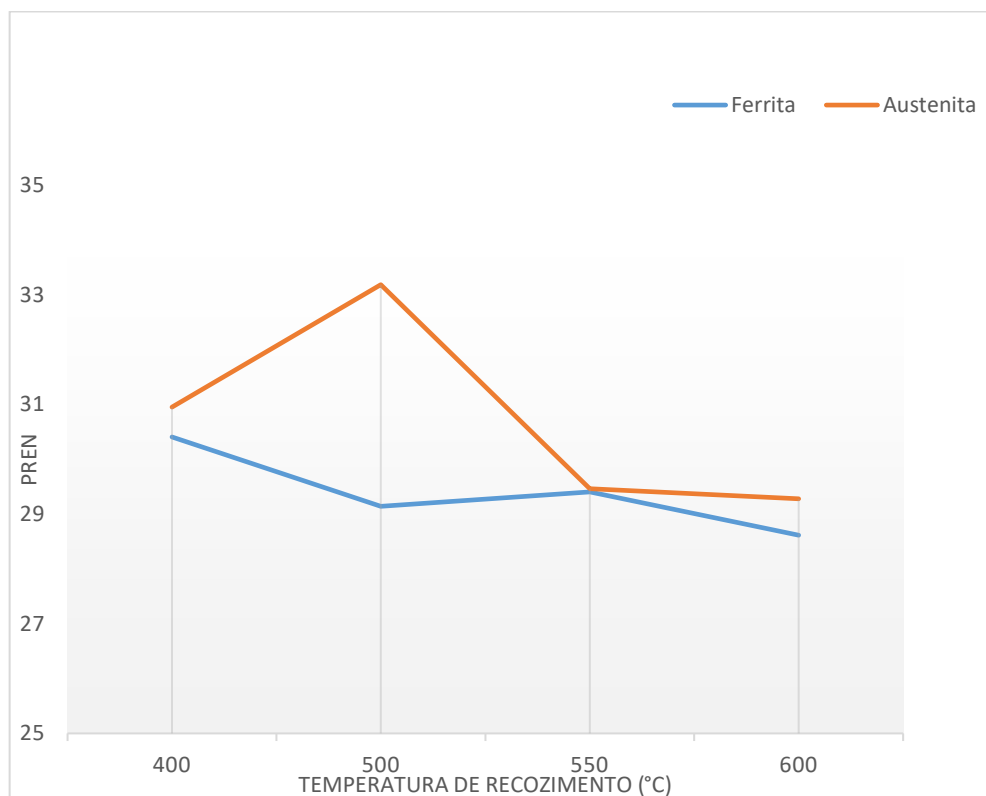


Figura 5.4 – Valores de PREN para ferrita e austenita em função das temperaturas de recozimento.

Observa-se que com o aumento de temperatura de 400 a 500°C o PREN da ferrita diminui enquanto o da austenita aumenta significativamente. Isso se deve pelo aumento do teor de cromo na fase austenita, variando 1,17%. Já para a faixa de 500 a 600°C nota-se uma queda abrupta do PREN da austenita, que se justifica pelo aumento da fração volumétrica dessa fase, ocorrido pelo SIMRT, levando a uma redução do teor de nitrogênio calculado na austenita, que tem peso 16 na Equação 1.

Uma vez que a resistência à corrosão é determinada pela fase mais fraca e não pela liga inteira, a o ataque corrosivo vai ocorrer preferencialmente na ferrita. Essa diferença de resistência de corrosão entre as fases pode levar à formação de par galvânico na interface. Além disso, muitos autores concluíram que a fase α'_{Cr} precipita rapidamente na temperatura de 475°C, o que promove a fragilização em AID. Ou seja, isso justifica o PREN da ferrita ser menor que o da austenita nessa faixa de temperatura [54, 55, 56].

5.3 Difração de Elétrons Retroespalhados - EBSD

5.3.1 Qualidade de Imagem

Com base na técnica EBSD, foram realizadas aquisições de mapas através de MEV para investigação da microestrutura e microtextura do material estudado. A Figura 5.5 obtida no centro do plano ND-RD através da função “*Image Quality*” (IQ) do software OIM™, se refere ao material na condição CF (como fornecido) onde não se nota a presença de grãos alinhados.

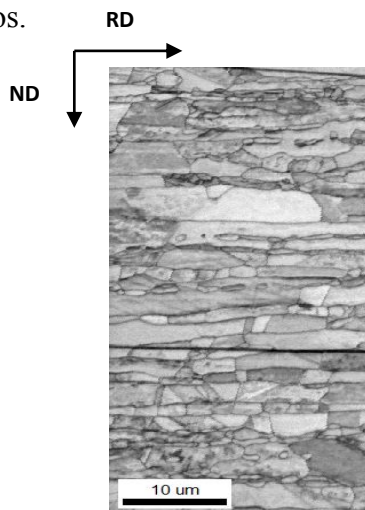


Figura 5.5 – IQ da amostra como fornecida.

Já a Figura 5.6, reforça as características microestruturais apresentadas no MEV, onde nota-se a presença da estrutura do tipo bambu. A partir de 550°C ocorre um aumento da proporção de fase clara, que corresponde à austenita, confirmando os resultados quantitativos encontrados na difração de raios-X (Tabela 5.2).

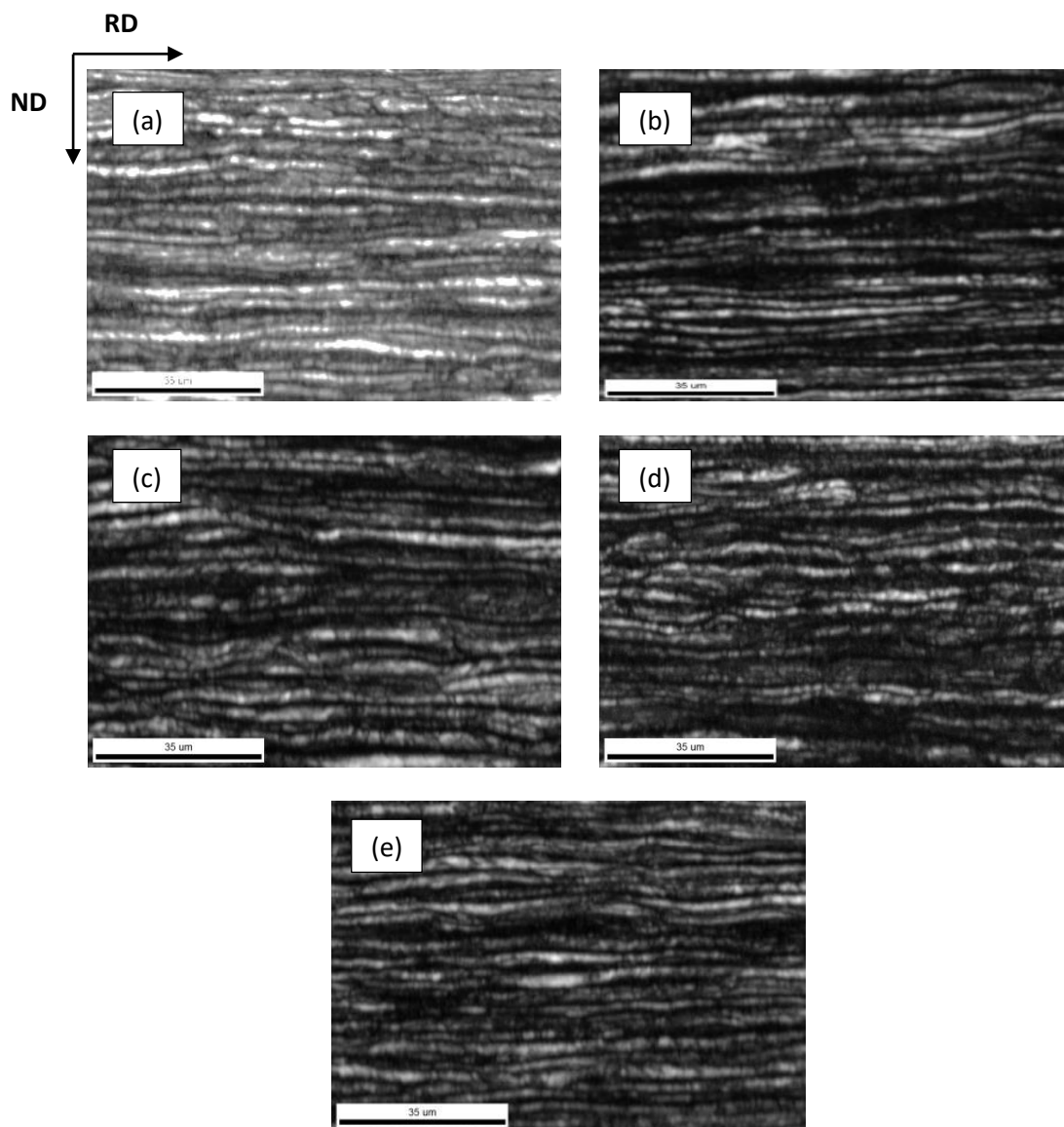


Figura 5.6 – Imagem de EBSD (IQ) (a) Laminado a frio 74% (b) Recozido a 400°C (c) Recozido 500°C (d) Recozido a 550°C (e) Recozido a 600°C por 1800 s.

Além disso, análises realizadas por Herrera *et al.* [57] para AID alto Mn, revelaram diferenças microestruturais expressivas entre ferrita e austenita após a deformação, apresentando uma microestrutura do tipo bambu bem mais pronunciada se comparado à amostra como fornecida.

5.3.2 Mapa de fases

Esta técnica permite a análise semiquantitativa de diferentes fases, como ferrita, martensita α' e austenita. Na Figura 5.7 temos o mapa de fases da amostra como

fornecida, onde se nota frações aproximadamente iguais de ferrita e austenita, estando estas representas pelas cores verde e vermelho, respectivamente.

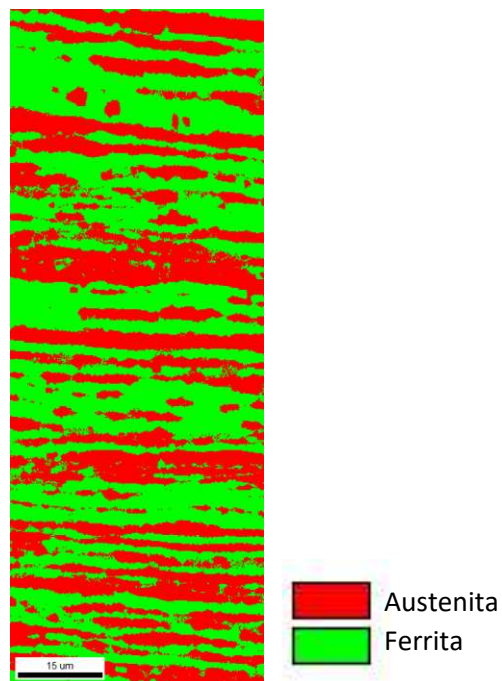


Figura 5.7 – Mapa de fases da condição CF.

Deve-se salientar que a semelhança de estrutura cristalina entre a ferrita e a martensita α' , ambas CCC (cúbica de corpo centrado), dificulta a distinção entre elas. Entretanto, segundo Sandim et al [48], a martensita α' apresenta baixo valor de *pixels* próximo a contornos de grão, o que leva a uma baixa indexação dos pontos, permitindo assim, identificá-la entre a fase-mãe austenita. Na Figura 5.8 tem-se a fase ferrita em verde e a austenita em vermelho. Portanto, quando há formação de martensita nota-se um padrão verde escuro, que na verdade são pontilhados verdes, de estrutura CCC, na matriz austenítica (vermelha).

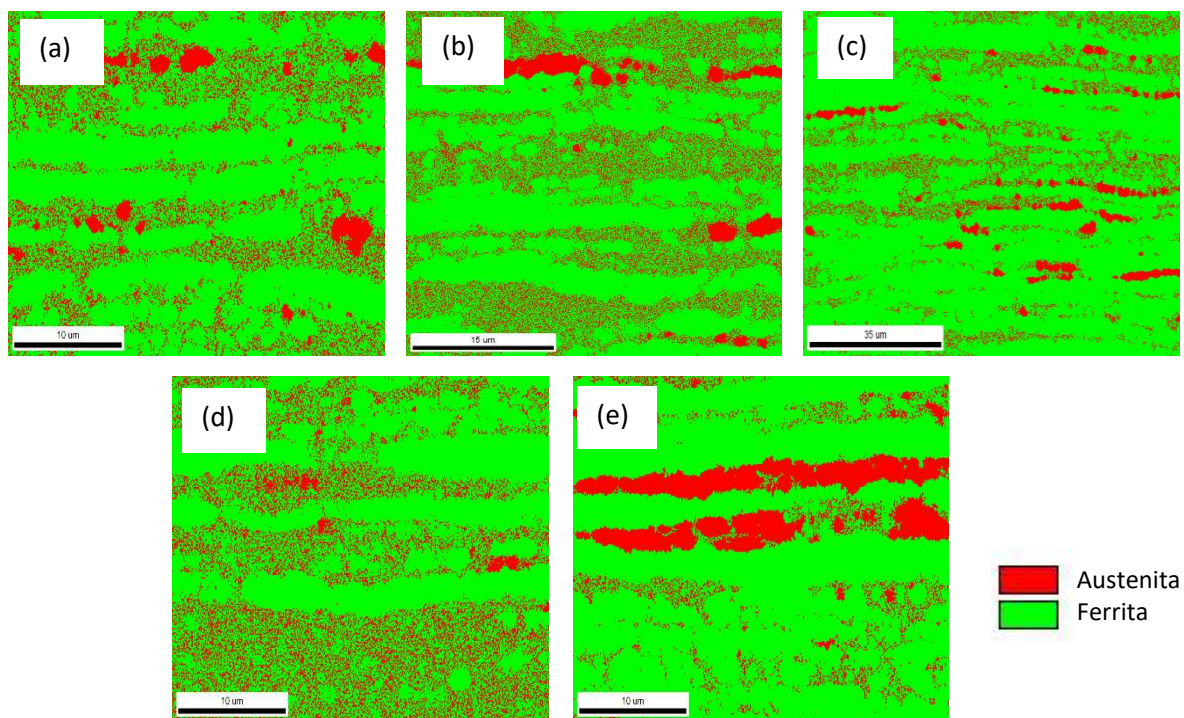


Figura 5.8 – Mapa de fases (a) Laminado a frio (b) 400°C (c) 500°C (d) 550°C (e) 600°C.

O padrão observado nas imagens MEV, onde se tem lamelas alternadas de ferrita e austenita, se repete nesses mapas de fases obtidos via EBSD. Porém, quando se compara a condição como fornecida (Fig. 5.7) e a condição laminada a frio (Fig. 5.8a) nota-se que a fase austenítica (vermelha) torna-se descontínua, isto é, com uma coloração verde escura, o que caracteriza a presença da fase martensita α' .

Com o aumento de temperatura a reversão da martensita leva a um aumento da fase vermelha, o que é mais evidente na temperatura de 600°C (Fig. 5.8e), onde a porcentagem de austenita aumenta 16%, se comparada com a condição de laminação a frio (Tabela 5.2).

5.3.3 Função de distribuição de orientações (ODF)

As microtexturas, na forma de ODF, das amostras nas condições analisadas são mostradas na Figura 5.9 e 5.10. Para a avaliação da textura na fase austenítica, foram avaliadas seções com o ângulo φ_2 fixado em 0°, 45° e 65°, enquanto para a ferrita, as análises foram feitas apenas para $\varphi_2 = 45^\circ$, já que tais ângulos ilustram de forma representativa a orientação cristalográfica desenvolvida nos grãos das respectivas fases.

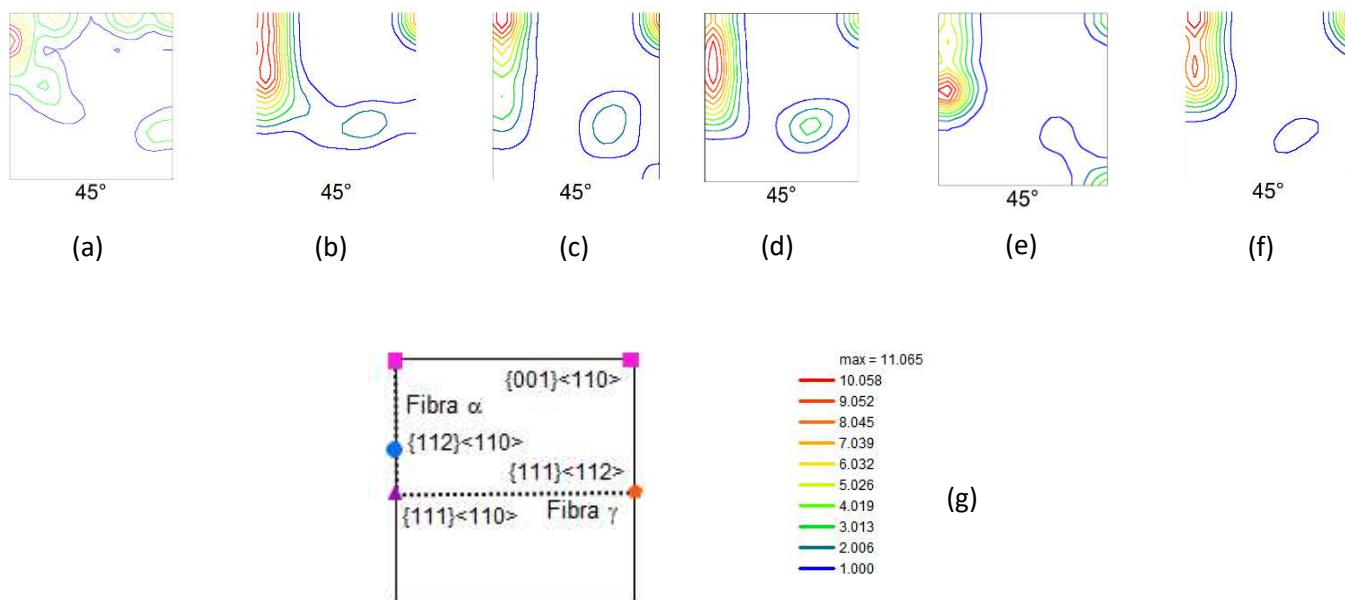


Figura 5.9 – ODF da ferrita nas condições (a) CF, (b) LF, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 550°C, (f) 600°C e (g) intensidade.

Metais com estrutura cúbica de corpo centrado, como é o caso da ferrita, quando submetidos ao processo de laminação a frio e recozimento, desenvolvem uma textura fortemente dependente da textura inicial do material, ou seja, na condição laminada a quente [58]. Este fato pode ser comprovado nos mapas de ODF das condições como fornecida e laminada a frio, onde se observa que a textura predominantemente desenvolvida na fase ferrítica é caracterizada pela fibra α ($\langle 011 \rangle // RD$) em todas as condições estudadas, inclusive após recozimento. Este resultado está coerente, visto que a fibra α é a fibra de maior estabilidade na laminação a frio da ferrita.

Em todas as condições de processamento, pode-se observar a presença da componente cubo girado $\{001\}\langle 110 \rangle$, típica de textura de deformação, o desenvolvimento ocorre, principalmente, na componente $\{112\}\langle 110 \rangle$.

O mecanismo de nucleação orientada para a ferrita se baseia no fato de que as componentes de deformação $\{001\}\langle 110 \rangle$ e $\{112\}\langle 110 \rangle$ da fibra α são associadas a uma menor quantidade de energia quando comparadas a fibra γ , o que favorece a nucleação preferencial dos grãos relativos a essa fibra, de orientação $\{111\}\langle uvw \rangle$ [59]. Além disso, após laminação à frio, Figura 5.9b, a fibra γ ($\langle 111 \rangle // ND$) vai enfraquecendo à medida que se aumenta a temperatura de recozimento.

Na Figura 5.10 tem-se a ODF para fase a austenita, onde se observa a presença da componente latão $\{001\}\langle 112\rangle$, característica de uma textura de deformação, desde a amostra como recebida. Entretanto, na temperatura de 550°C ocorre uma diminuição da intensidade deste componente e um aumento da componente cobre $(112)\langle 111\rangle$, o que coincide com o início da reversão da martensita α' para austenita (Tabela 5.2). A diminuição da componente latão associada com o aumento da componente cobre também foi observada por Tavares et al. (2018) [59].

As componentes Goss $\{110\}\langle 001\rangle$ e latão, usualmente encontradas na austenita com alta deformação, possuem alta intensidade em todas as condições, exceto em 550°C , quando a componente Goss desaparece.

Para a seção de $\varphi_2=65^{\circ}$ podemos observar a presença da componente S $\{123\}\langle 634\rangle$ em todas as amostras, característica de metais CFC. Essa componente se mostrou estável durante o processamento, e mais intensa na temperatura de 550°C , devido ao início da SIMRT, onde temos o aumento da fase austenita e, portanto, do componente CFC.

Portanto, o início da reversão da martensita α' , que gera a austenita secundária, modifica a textura cristalográfica, ainda que de modo discreto, conforme observado nas componentes latão $(110)\langle 112\rangle$, Goss $(110)\langle 001\rangle$ e S $(123)\langle 634\rangle$.

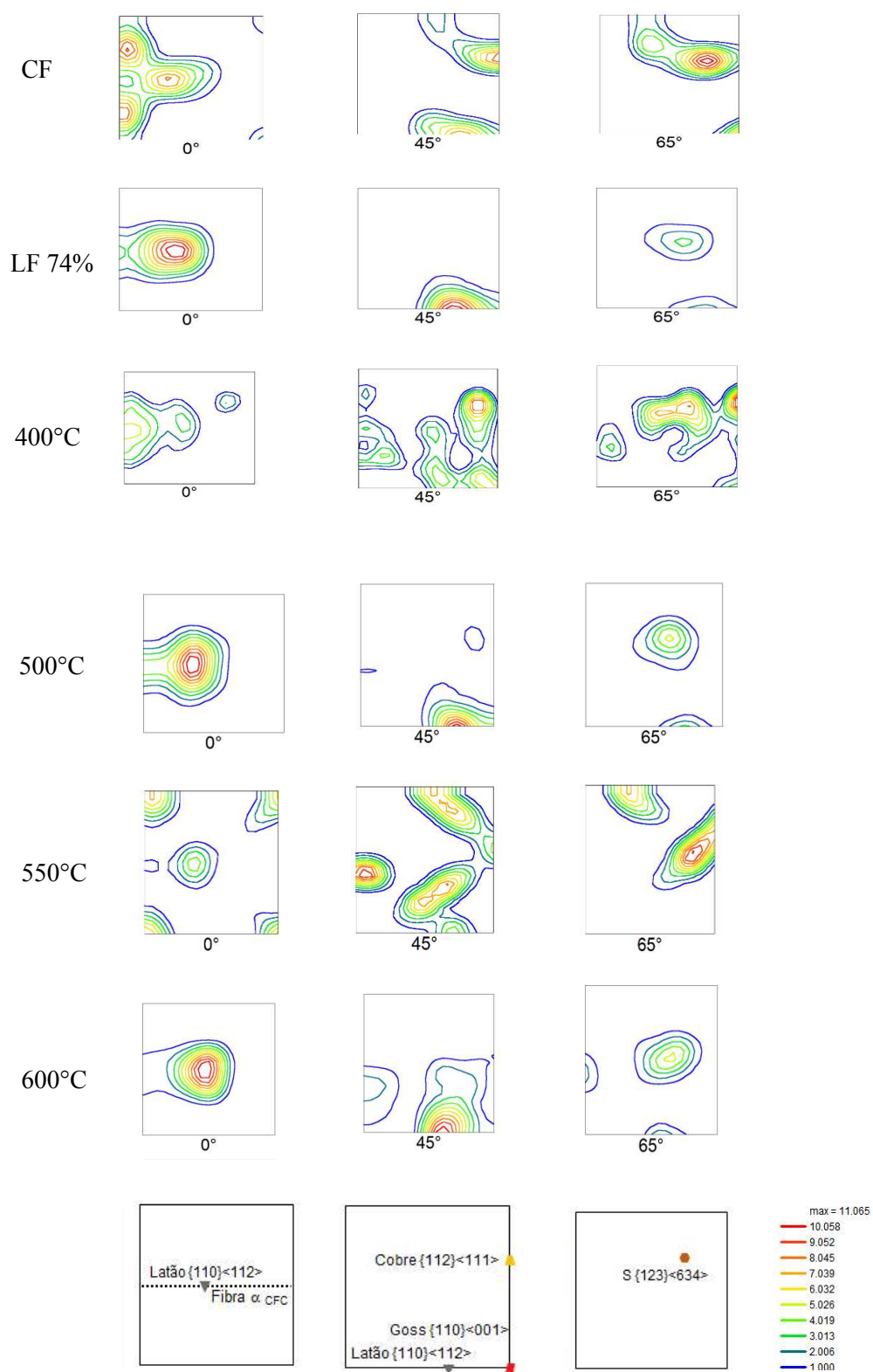


Figura 5.10 – ODF da austenita nas condições CF, LF, 400°C, 500°C, 550°C, 600°C e a legenda com as intensidades correspondentes.

5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Do ponto de vista energético, mecanismos de deformação por maclação mecânica, transformação de fases induzida e formação de bandas de cisalhamento podem ocorrer, uma vez que são gerados quando as condições para a deformação por escorregamento de planos não são favoráveis [60].

Entretanto, não há nenhuma evidência de maclação como mecanismo de deformação dominante no interior de seus grãos, por conta da composição química do aço avaliado, em que a austenita pode ser considerada uma fase metaestável com um valor médio de EFE. Contudo, a instabilidade da fase e as tensões exercidas pela matriz ferrítica existentes ao redor podem promover transformações martensíticas induzidas por deformação durante o processamento.

Na Figura 5.11 tem-se a micrografia obtida via MET para a condição laminada a frio, sem tratamento térmico. Observa-se a presença de martensita α' com morfologia de ripas na cor escura, e na cor cinza claro tem-se a austenita. Quando o aço foi submetido a recozimento a 600°C por 30 min já ocorreu o fenômeno SIMRT, porém ainda se tem a martensita α' , como mostrado na Figura 5.12.

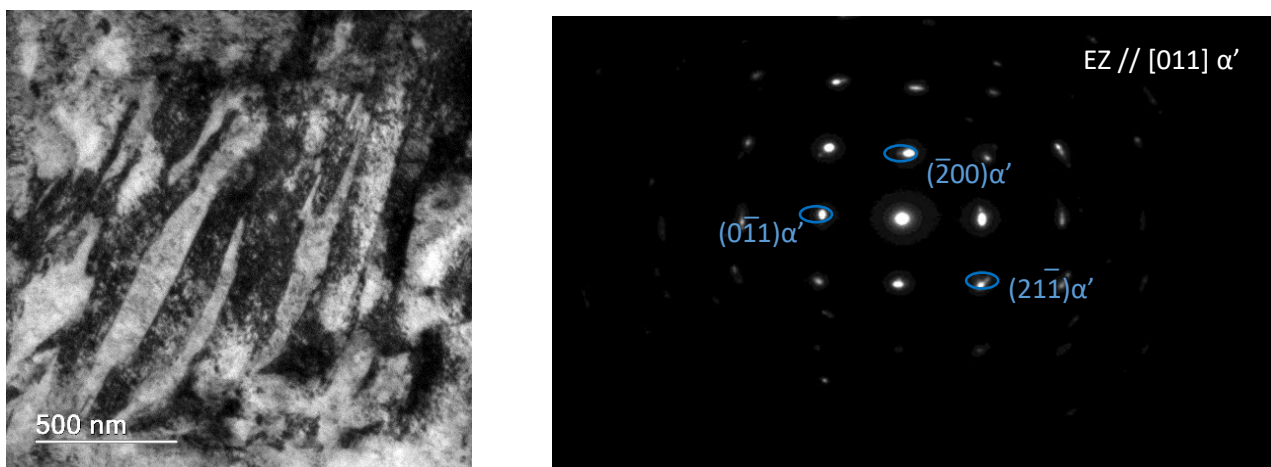


Figura 5.11 – Micrografia obtida no MET em (a) campo claro e (b) difração de elétrons da amostra laminada a frio 74% com presença de martensita α' .

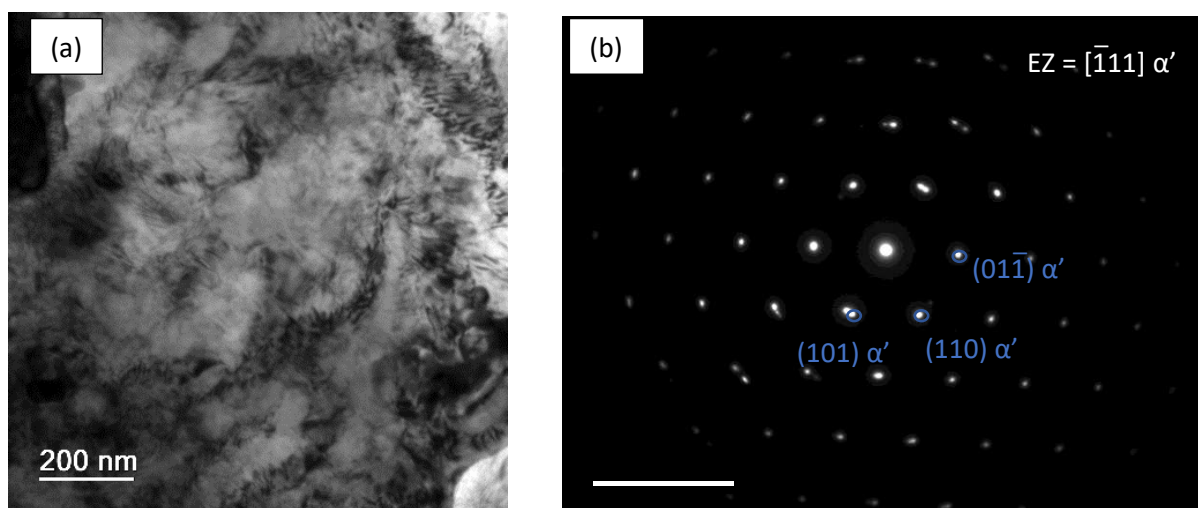


Figura 5.12 – Micrografia obtida no MET (a) em campo claro com presença de martensita no AID recozido a 600°C por 1800 s. (b) Padrão de difração de elétrons indicando estrutura CCC.

A análise de campo escuro com difração de área selecionada (*selected area diffraction pattern* – SADP) via MET revelou que a martensita α' induzida por deformação apresenta eixo de zona $[\bar{1}11]$, para a condição recozida a 600°C e eixo de zona $[011]$ para a condição laminada a frio.

Os precipitados de fases intermetálicas prováveis de ocorrer nas condições de tratamento térmico utilizadas (600°C / 30 min) são listados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Fases e precipitados presentes em aços inoxidáveis. Adaptado de Lo et al. [61].

Fase	Fórmula Química	Estrutura	Temperatura de formação (°C)
α' Cr	--	CCC	300 - 525
R	Fe-Cr-Mo	Trigonal	550 - 650
π	Fe ₇ Mo ₁₃ N ₄	Cúbico	550 - 600
τ	--	Ortorrômbico	550 - 650
M ₂₃ C ₆	--	CFC	600 - 950

Na Figura 5.13 temos identificados dois precipitados, numerados em 4 e 5, de morfologia globular. Visando a identificação desses foi realizado EDS, mostrado na Figura 5.14.

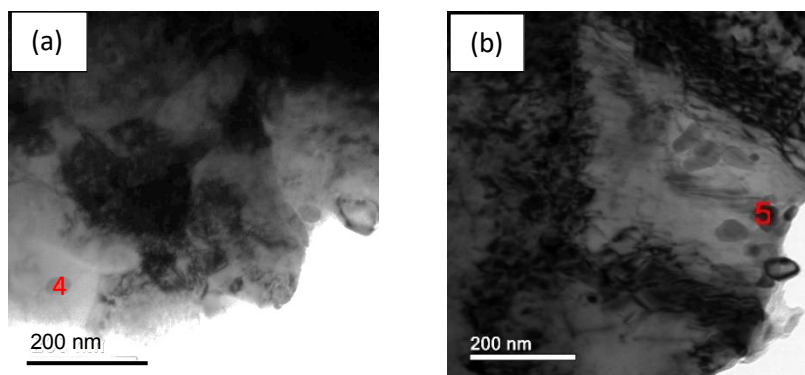


Figura 5.13 – Presença de precipitados na amostra recozida a 600°C/30 min.

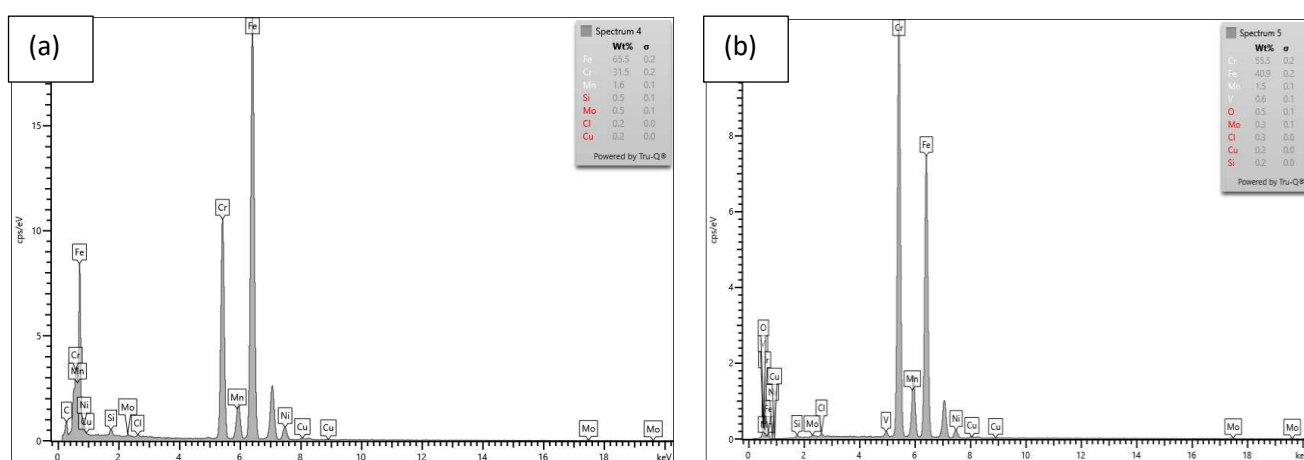


Figura 5.14 – EDS (a) precipitado 4 (b) precipitado 5.

A composição química, obtida via EDS, é apresentada na Tabela 5.7 a seguir:

Tabela 5.7 – Composição química dos precipitados 4 e 5

Elemento químico	Precipitado 4 (%peso)	Precipitado 5 (%peso)
Fe	65,5	40,9
Cr	31,5	55,5
Mn	1,6	1,5
Mo	0,5	0,3

De acordo com a morfologia dos precipitados 4 e 5, e considerando a faixa de temperatura que ocorre a precipitação dessas fases, Tabela 5.7, pode-se inferir que provavelmente ambos correspondam a carbonetos [61].

5.5 Desempenho Mecânico

5.5.1 Microdureza Vickers

Através do ensaio de microdureza foi possível analisar a variação de seu valor à medida que se realiza tratamentos termomecânicos. Na Tabela 5.8 a microdureza do material laminado a frio é bem maior do que a do como fornecido, devido ao encruamento que ocorre no material durante a deformação plástica, gerando deslocamentos e as armazenando na estrutura cristalina [62]. Além disso, a formação de fases duras como a martensita α' , anteriormente detectada via análises microestruturais, contribuem para esse aumento de microdureza [59].

Tabela 5.8 – Microdureza Vickers do AID 2304

Microdureza Vickers (HV)						
Condição	CF	LF 74%	400°C	500°C	550°C	600°C
Média	249	403	454	440	349	354
Desvio Padrão	13	10	16	11	9	9

Esses dados foram plotados na Figura 5.15, onde se percebe que a microdureza para 400°C é maior que a condição laminada a frio, apesar do aumento de temperatura. Era esperado que devido ao processo de recozimento, que gera a aniquilação e rearranjo dessas deslocamentos em uma configuração de menor energia, levaria ao amaciamento do material e conseqüente redução da resistência e da dureza.

Porém, muitos autores concluíram que a precipitação da fase intermetálica α'_{Cr} , que ocorre entre 400 e 1000°C, leva a um aumento de dureza e à fragilização do material [54-56]. Fontes [18] encontrou, para aço inoxidável super-duplex UR 52N+, para pequenos tempos de envelhecimento (30 minutos a 475°C), um aumento de dureza em torno de 20% em relação à amostra solubilizada. Portanto, sugere-se que a presença da α'_{Cr} na faixa de temperatura entre 400 e 500°C levou ao aumento de dureza.

Outro fenômeno interessante que ocorre para aços inoxidáveis austeníticos laminados a frio é que para recozimento na faixa de 300 a 400°C ocorre aumento da porcentagem de martensita α' , o que leva a um aumento de dureza [63-67]. Tal comportamento é devido mecanismos de recuperação, o que permite o crescimento adicional de ripas, antes da reversão [68]. Sandim et al. [48] encontraram, para AID 2304, que em temperaturas superiores a 500°C se inicia a reversão da martensita, levando à diminuição da dureza.

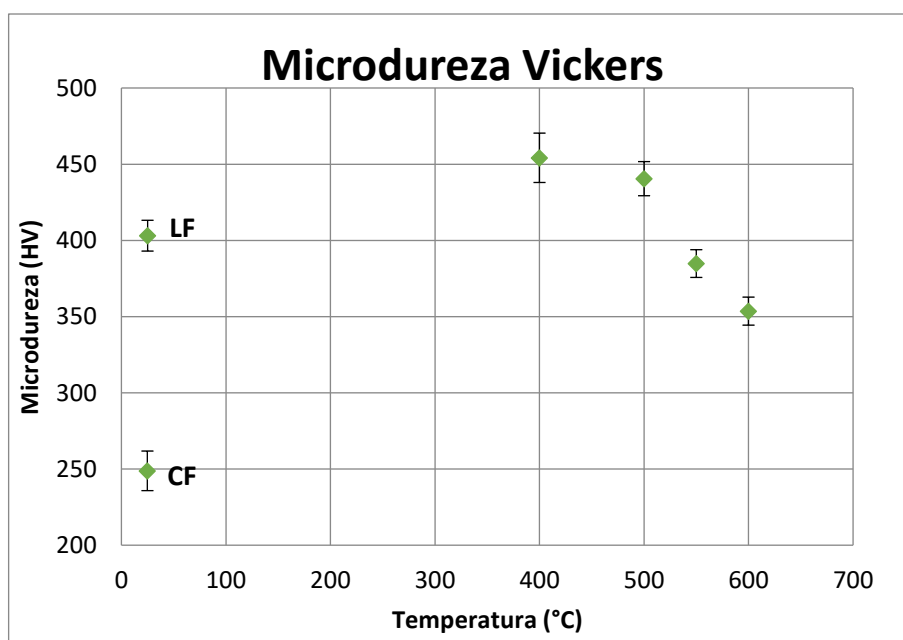


Figura 5.15 – Evolução da microdureza em função da temperatura.

Para valores de temperatura a partir de 500°C observa-se uma gradual diminuição da dureza, devido ao processo de reversão da martensita e consequente formação de austenita secundária, constatada na difração de raios-X (Tabela 5.2) e análises de mapa de fases no tópico 5.2.2.

5.5.2 Ensaio de tração

O ensaio de tração, utilizado para se obter a curva tensão versus deformação ($\sigma \times \epsilon$), nos dá dados importantes como a tensão limite de resistência e a tensão limite de escoamento, isto é, a análise de tendência a um comportamento mais frágil ou mais dúctil.

Na Figura 5.16 temos as curvas das condições CF, LF e os demais tratamentos térmicos realizados. Para recozimento a 400°C não houve alteração significativa da curva, se comparado ao laminado a frio. Isso indica que o tempo de recozimento de 30 min e/ou a temperatura utilizada foram insuficientes para ocorrer recuperação cristalográfica e a reversão da martensita α' , o que está de acordo com a fração volumétrica das fases calculada por DRX (Tabela 5.1 e Tabela 5.2).

Jeong et al. [69] encontrou que, para inoxidável austenítico 304, o tratamento de envelhecimento de aços laminados a frio na faixa de temperatura de 200-450°C, aumenta a tensão de fluxo e diminui o alongamento total, assim como observado no presente trabalho. Enquanto a resistência à tração aumenta continuamente até uma temperatura de envelhecimento de 450°C, e depois diminui devido à transformação reversa da martensita em austenita [70].

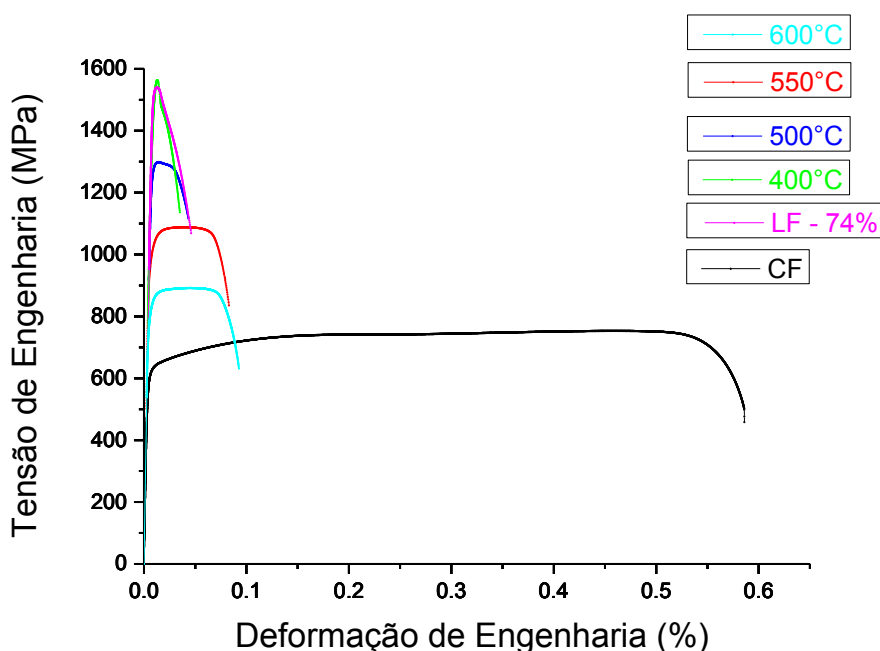


Figura 5.16 – Curvas tensão versus deformação de engenharia para as diferentes condições de tratamento térmico.

Rathbun et al [71] reportaram, para aço inoxidável austenítico metaestável, um aumento de resistência após envelhecimento de 100 a 400°C sem mudança na fração volumétrica de martensita α' . Como não ocorre envelhecimento na austenita deformada, o aumento da resistência deve estar associado ao endurecimento da α' -martensita contendo alta densidade de discordâncias.

Isto é, o aumento da resistência e a queda na ductilidade com o tempo e a temperatura de envelhecimento seriam decorrentes do ancoramento de deslocações na martensita por átomos de carbono e nitrogênio em solução sólida [72].

A partir de 500°C houve um aumento de ductilidade, e a 550°C o limite de resistência mecânica diminui para 1081 MPa, isto é, 484 MPa a menos que a tensão limite de resistência do laminado a frio. Isso é justificado pela reversão da martensita a partir dessa temperatura, já que essa fase atua como barreira ao movimento de deslocações [48].

Após a ruptura, todas as condições estudadas apresentaram fratura frágil, do tipo clivagem, conforme mostrado nas fractografias da Figura 5.17. Nota-se que em todas as condições não houve estrição e temos a presença de uma trinca principal que atravessa toda a seção transversal, com a ocorrência de pequenas trincas secundárias.

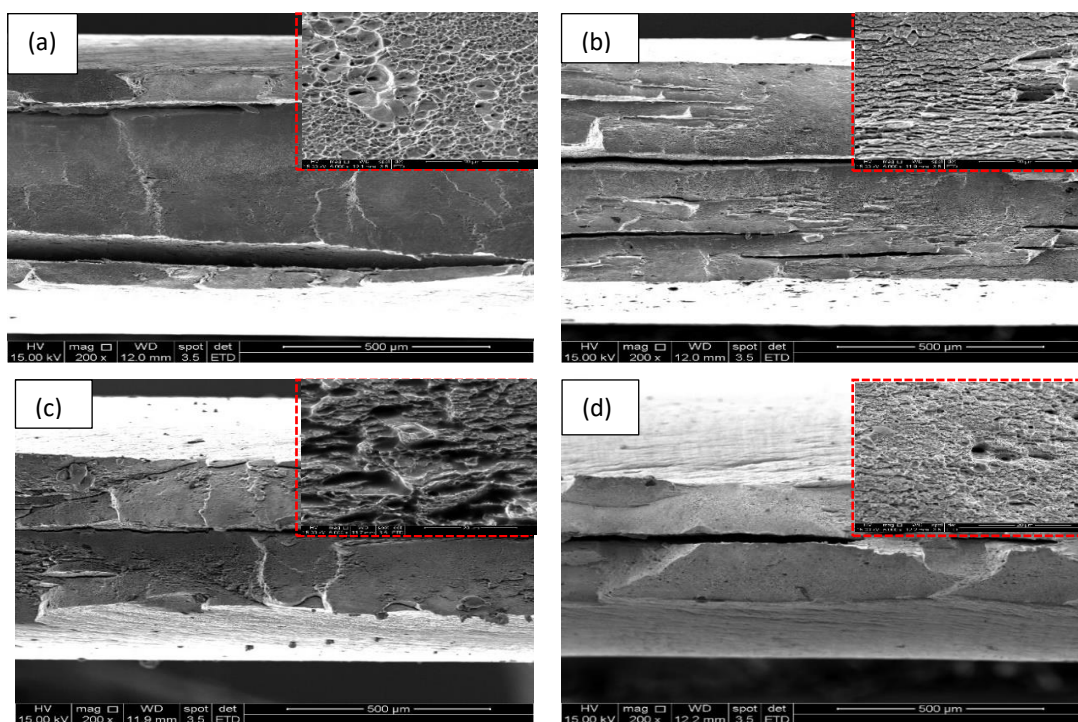


Figura 5.17 – Fractografias das amostras AID 2304 recozidas por 30 min a (a) 400°C (b) 500°C (c) 550°C (d) 600°C.

Segundo Reick et al. [16], em AID de baixo carbono, precipitados da fase sigma dispersos na ferrita e a formação da fase α'_{Cr} (ferrita alto cromo) fragilizam o aço acarretando uma fratura por clivagem. Porém, a fase sigma ocorre, para 30 min de

tratamento térmico, em temperaturas próximas a 800°C e, portanto, não é formada nas condições trabalhadas, sendo a fase α'_{Cr} e a martensita α' causadoras da fragilização [16].

6. CONCLUSÕES

- Após laminação a frio com redução de 74%, a espessura das lamelas α - γ diminuiu e a presença de martensita induzida por deformação (SIM) foi identificada via MET, sendo sua fração volumétrica, obtida por DRX, de aproximadamente 53%;
- Até 500°C houve um aumento da microdureza, se comparado à laminada à frio, devido a possível presença de α' _{Cr} (decomposição espinodal) que também levou à diminuição do PREN da ferrita;
- A quantificação de fases mostrou que o início da reversão da martensita ocorreu em 550°C, levando a um aumento de ductilidade, diminuição da microdureza e modificação da textura cristalográfica;
- Para a faixa de temperatura estudada não ocorreu recristalização, apenas recuperação estática;
- Para todas as condições estudadas houve fratura frágil, devido à baixa reversão de martensita α' e encruamento da microestrutura;
- Houve maior ductilidade nas temperaturas de 550 e 600°C, devido ao início da SIMRT.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aumentar o tempo de recozimento na temperatura de 500°C, visando maior formação de α'_{Cr} de decomposição espinodal;
- Detectar via MET a fase α'_{Cr} através de sua morfologia *mottled* (casca de laranja);
- Calcular o potencial de piti para as temperaturas de recozimento utilizadas visando relacionar com a curva de PREN já obtida;
- Realizar MET para as demais temperaturas de recozimento visando identificação de mecanismos de deformação e a presença de martensita α' ;
- Realizar quantificação da fração volumétrica de martensita através da saturação de magnetização (M_i) utilizada por Sandim et al. [48].

REFERÊNCIAS

1. Alvarez-Armas, I. (2008). Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. *Recent Patents on Mechanical Engineering*, 1(1), 51-57.
2. Gunn, R. (Ed.). (1997). *Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications*. Woodhead Publishing.
3. Charles, J.; Chemelle, P. (2012). The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends. *World Iron & Steel*, 1, 46-57.
4. Wen, S. (2001). Metallurgical evaluation of cast duplex stainless steels and their weldments.
5. Zhang, W.; Hu, J. (2013). Effect of annealing temperature on transformation induced plasticity effect of a lean duplex stainless steel. *Materials characterization*, 79, 37-42.
6. Pleshivtsev, V.; Filippov, G.; Pak, Y.; Livanova, O. (2009). Effect of carbon content and stressed state on the corrosion rate of pipe steel in heating systems. *Metallurgist*, 53. p. 62 – 64
7. Lippold, J. C.; Kotecki, D. J. (2005). *Welding metallurgy and weldability of stainless steels* (p. 376).
8. Oyj, O. (2017). *Handbook of Stainless Steel*. Outokumpu Oyj.
9. Senatore, M.; Finzetto, L.; Perea, E. (2007). Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis dúplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L. *Rem: Revista Escola de Minas*, 60(1), 175-181.
10. Westin, E. M. (2010). *Microstructure and properties of welds in the lean duplex stainless steel LDX 2101* (Doctoral Thesis, KTH).
11. Aperam South America. Duplex UNS 32304 Disponível em: <<https://brasil.aperam.com/wp-content/uploads/2015/11/Duplex-UNS-32304A%C3%A7o-Inoxid%C3%A1vel-Duplex.pdf>> . Acesso em: 24 de janeiro de 2021.
12. Padilha, A. F.; Randle, V.; Machado, I. F. (1999). Microstructure and microtexture changes during solution nitriding to produce austenitic case on ferritic–austenitic duplex stainless steel. *Materials Science and Technology*, 15(9), 1015-1018.

13. Fargas, G.; Akdut, N.; Anglada, M.; Mateo, A. (2008). Microstructural evolution during industrial rolling of a duplex stainless steel. *ISIJ international*, 48(11), 1596-1602.
14. Smallman, R. E.; Bishop, R. J. (1999). *Modern physical metallurgy and materials engineering*. Butterworth-Heinemann.
15. Alvarez-Armas, I.; Degallaix-Moreuil, S. *Duplex Stainless Steels*. (ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc., 2009).
16. Reick, W.; Pohl, M.; Padilha, A. F. (1990, October). Three Types of Embrittlement in Ferritic, Austenitic and Duplex Stainless Steels. In *1st Brazilian Seminar of Stainless Steels* (pp. 46-50).
17. Ghosh, S. K.; Mallick, P.; Chattopadhyay, P. P. (2011). Effect of reversion of strain induced martensite on microstructure and mechanical properties in an austenitic stainless steel. *Journal of Materials Science*, 46(10), 3480-3487.
18. Fontes, T. F. (2009). *Efeito da fase alfa linha nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UR 52N+* (Doctoral Thesis, Universidade de São Paulo).
19. Aguiar, D. J. M. D. (2012). *Estudo da formação e reversão de martensita induzida por deformação na austenita de dois aços inoxidáveis dúplex* (Doctoral Thesis, Universidade de São Paulo).
20. Breda, M.; Brunelli, K.; Grazzi, F.; Scherillo, A.; Calliari, I. (2015). Effects of cold rolling and strain-induced martensite formation in a SAF 2205 duplex stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(2), 577-586.
21. Tavares, S. S. M.; Pardal, J. M.; Da Silva, M. R.; De Oliveira, C. A. S. (2014). Martensitic transformation induced by cold deformation of lean duplex stainless steel UNS S32304. *Materials Research*, 17(2), 381-385.
22. Fox-Rabinovich, G., & Totten, G. E. (Eds.). (2006). *Self-organization during friction: advanced surface-engineered materials and systems design*. CRC Press.
23. Jinlong, L.; Tongxiang, L.; Chen, W.; Limin, D. (2016). Effect of ultrafine grain on tensile behaviour and corrosion resistance of the duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: C*, 62, 558-563.

24. Schramm, R. E., & Reed, R. P. (1975). Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions A*, 6(7), p. 1345.
25. Kisko, A.; Hamada, A. S.; Talonen, J.; Porter, D.; Karjalainen, L. P. (2016). Effects of reversion and recrystallization on microstructure and mechanical properties of Nb-alloyed low-Ni high-Mn austenitic stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*, 657, 359-370.
26. Charles, J. (2008). Duplex Stainless Steels-a Review after DSS '07 held in Grado. *Steel Research International*, 79(6), 455-465.
27. Villanueva, D. E.; Junior, F. C. P.; Plaut, R. L.; Padilha, A. F. (2006). Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. *Materials Science and Technology*, 22(9), 1098-1104.
28. Malta, P. O.; Dias, F. L.; de Souza, A. C. M.; Santos, D. B. (2018). Microstructure and texture evolution of duplex stainless steels with different molybdenum contents. *Materials Characterization*, 142, 406-421.
29. Maria, G. G. B.; Pedroso, C. A. D.; Rodrigues, D. G.; Santos, D. B. (2019). Strain-Induced Martensite and Reverse Transformation in 2304 Lean Duplex Stainless Steel and its Influence on Mechanical Behavior. *Steel Research International*, 90(3), 1800437.
30. Escriba, D. M.; Materna-Morris, E.; Plaut, R. L.; Padilha, A. F. (2009). Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization*, 60(11), 1214-1219.
31. OXFORD Instruments. Phase Identification and Separation in SEM. Disponível em: <http://www.ebsd.com/ebsd-explained/13-solving-problems-with-ebsd#ebsd-pattern-quality>. Acesso em: 01 de fevereiro de 2021.
32. Rosso, M.; Peter, I.; Suani, D. (2013). About heat treatment and properties of Duplex Stainless Steels. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 59, 26-36.
33. Zaid, M.; Bhattacharjee, P. P. (2015, April). Microtexture of constituent phases in a heavily warm-rolled and annealed duplex stainless steel. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 82, No. 1, p. 012046). IOP Publishing.

34. Engler, O.; Randle, V. (2010). *Introduction to Texture Analysis*. 2nd ed. New York: CRC Press - Taylor & Francis Group, 456p.
35. Humphreys, F. J.; Hatherly, M. (2004). *Recrystallization and related annealing phenomena*. ed. Kidlington: Elsevier.
36. International Molybdenum Association. *Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steel*. 2. ed. London, UK: IMO, 2009. 63 p.
37. Gonçalves, K. A. M. B.; Santos, D. B.; Oliveira, T. R. D. (2018). Analysis of the crystallographic microtexture of a UNS S32205 and a UNS S32304 duplex stainless steels after cold rolling and heat treatment. *Materials Research*, 21(4).
38. Perren, R. A.; Suter, T. A.; Uggowitzer, P. J.; Weber, L.; Magdowski, R.; Böhni, H.; Speidel, M. O. (2001). 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*, 43(4), 707-726.
39. Junior, R. C. (2018). *Avaliação da influência da energia de soldagem e da adição de arame frio em soldas SAW com arames geminados em aços inoxidáveis lean duplex UNS S32304* (Doctoral Thesis, Universidade de Federal de Minas Gerais).
40. Wolyneć, S. (2003). *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão* Vol. 49. EDUSP.
41. Park, C. J.; Kwon, H. S.; Lohrengel, M. M. (2004). Micro-electrochemical polarization study on 25% Cr duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 372(1-2), 180-185.
42. Terada, M. (2003). *Estudo da fragilização de 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos DIN W. Nr. 1.4575 (28% Cr-4% Ni-2% Mo-Nb) e Incoloy MA 956 (20% Cr-5% Al-Ti-Y₂O₃)*. Embrittlement at 475°C.
43. Tan, H.; Wang, Z.; Jiang, Y.; Han, D.; Hong, J.; Chen, L.; Li, J. (2011). Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0 M NaCl. *Corrosion Science*, 53(6), 2191-2200.
44. Magnabosco, R. (2001). *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*. São Paulo. Tese de doutorado. 181 p.

45. American Society for Testing and Materials. E92 Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials. Philadelphia, 2016, 27 p.
46. Pramanik, S.; Bera, S.; Ghosh, S. K. (2014). Influence of cold rolling on microstructural evolution in 2205 duplex stainless steel. *Steel research international*, 85(5), 776-783.
47. Júnior, A. F.; Marangoni, J.; Otubo, J.; Donato, G. H. B.; Magnabosco, R. (2016). Reverse strain-induced martensitic transformation of the ferrite to austenite in duplex stainless steels. *Journal of Materials Science*, 51(23), 10452-10463.
48. Sandim, M. J. R.; Souza Filho, I. R.; Mota, C. F. G. S.; Zilnyk, K. D.; Sandim, H. R. Z. (2021). Microstructural and magnetic characterization of a lean duplex steel: Strain-induced martensite formation and austenite reversion. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 517, 167370.
49. Cios, G.; Tokarski, T.; Żywczak, A.; Dziurka, R.; Stępień, M.; Marciszko, M.; Bała, P. (2017). The investigation of strain-induced martensite reverse transformation in AISI 304 austenitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 48(10), 4999-5008.
50. Tavares, S. S. M.; de Noronha, R. F.; Da Silva, M. R.; Neto, J. M.; Pairis, S. (2001). 475 C embrittlement in a duplex stainless steel UNS S31803. *Materials Research*, 4, 237-240.
51. Tsuchiya, S.; Ishikawa, Y.; Ohtaka, M.; Yoshimura, T. (1995). Atom probe study of the aging embrittlement of cast duplex stainless steel. *JSME international journal. Ser. A, Mechanics and material engineering*, 38(3), 384-392.
52. Padilha, A. F.; Plaut, R. L.; Rios, P. R. (2007). Stainless steels heat treatment. *Steel heat treatment handbook*, 2, 695-739.
53. Zhang, L.; Zhang, W.; Jiang, Y.; Deng, B.; Sun, D.; Li, J. (2009). Influence of annealing treatment on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2101. *Electrochimica Acta*, 54(23), 5387-5392.
54. Weng, K. L.; Chen, H. R.; Yang, J. R. (2004). The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*, 379(1-2), 119-132.

55. Tavares, S. S. M.; Terra, V. F.; Pardal, J. M.; Fonseca, M. C. (2005). Influence of the microstructure on the toughness of a duplex stainless steel UNS S31803. *Journal of Materials Science*, 40(1), 145-154.
56. Tavares, S. S. M.; Terra, V. F.; Neto, P. D. L.; Matos, D. E. (2005). 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*, 40(15), 4025-4028.
57. Herrera, C.; Ponge, D.; Raabe, D. (2011). Design of a novel Mn-based 1 GPa duplex stainless TRIP steel with 60% ductility by a reduction of austenite stability. *Acta Materialia*, 59(11), 4653-4664.
58. Raabe, D.; Lüücke, K. (1993). Textures of ferritic stainless steels. *Materials Science and Technology*, 9(4), 302-312.
59. Tavares, T. B.; Silva, A. G. S.; Dias, F. L., Rodrigues, D. G.; Santos, D. B. (2018). Microstructural and Texture Evolution of a Warm Rolled and Annealed UNS S32205 Duplex Stainless Steel. In 23^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu (Vol. 23, p. 5695-5706).
60. Ryś, J.; Zielińska-Lipiec, A. (2012). Deformation of ferrite-austenite banded structure in cold-rolled duplex steel. *Archives of Metallurgy and Materials*, 57, p. 1041-1053.
61. Lo, K. H.; Shen, C. H.; Lai, J. K. L. (2009). *Materials Science and Engineering: R: Reports* 65, p. 39-104.
62. Gottstein, G. (2004). *Physical Foundations of Materials Science*. New York: Springer, 511 p.
63. Montanari, R. (1990). Increase of martensite content in cold rolled AISI 304 steel produced by annealing at 400°C. *Materials Letters*, 10(1-2), 57-61.
64. Mukhopadhyay, C. K.; Jayakumar, T.; Kasiviswanathan, K. V.; Raj, B. (1995). Study of ageing-induced α' -martensite formation in cold-worked AISI type 304 stainless steel using an acoustic emission technique. *Journal of materials science*, 30(18), 4556-4560.
65. Guy, K. B.; Butler, E. P.; West, D. R. F. (1983). Reversion of bcc α' -martensite in Fe–Cr–Ni austenitic stainless steels. *Metal Science*, 17(4), 167-176.

66. Tavares, S. S. M.; Fruchart, D.; Miraglia, S. (2000). A magnetic study of the reversion of martensite α' in a 304 stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*, 307(1-2), 311-317.
67. Lee, S. H., Choi, J. Y., & Nam, W. J. (2009). Hardening behavior of a 304 stainless steel containing deformation-induced martensite during static strain aging. *Materials transactions*, 0903020693-0903020693.
68. Padilha, A. F.; Plaut, R. L.; Rios, P. R. (2003). Annealing of cold-worked austenitic stainless steels. *ISIJ international*, 43(2), 135-143.
69. Jeong, S. W.; Kang, U. G.; Choi, J. Y.; Nam, W. J. (2012). Comparative study of hardening mechanisms during aging of a 304 stainless steel containing α' -martensite. *Journal of materials engineering and performance*, 21(9), 1937-1942.
70. Kumar, B. R.; Mahato, B.; Bandyopadhyay, N. R.; Bhattacharya, D. K. (2005). Influence of strain-induced phase transformation on the surface crystallographic texture in cold-rolled-and-aged austenitic stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 36(11), 3165-3174.
71. Rathbun, R. W.; Matlock, D. K.; Speer, J. G. (2000). Strain aging behavior of austenitic stainless steels containing strain induced martensite. *Scripta Materialia*, 42(9).
72. Sales, L. S. (2006). Envelhecimento na martensita induzida por deformação em aços tipo AISI 304. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. 89 p.