

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Lóren Kelly de Paula Inácio

**AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO ESPINODAL EM AÇOS DUPLEX SEM
DEFORMAÇÃO E COM DEFORMAÇÃO PLÁSTICA**

Belo Horizonte

2024

Lóren Kelly de Paula Inácio

**AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO ESPINODAL EM AÇOS DUPLEX SEM
DEFORMAÇÃO E COM DEFORMAÇÃO PLÁSTICA**

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 título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientador: Prof. Dr. Dagoberto Brandão Santos

Área de concentração: Metalurgia Física e de Transformação

BELO HORIZONTE

2024

I35a

Inácio, Lóren Kelly de Paula.

Avaliação da decomposição espinodal em aços duplex sem deformação e com deformação plástica [recurso eletrônico] / Lóren Kelly de Paula Inácio. – 2024.

1 recurso online (85 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Dagoberto Brandão Santos.

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

Bibliografia: f. 81-85.

1. Engenharia metalúrgica – Teses. 2. Resistência de materiais – Teses. 3. Aço inoxidável – Teses. 4. Método de decomposição – Teses. 5. Aço – Deformação – Teses. I. Santos, Dagoberto Brandão. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ENGENHARIA - COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA MATERIAIS E DE MINAS - SECRETARIA

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Às 09h30 do dia 9 de outubro de 2024, na sala 2240 do Bloco II do Prédio da Escola de Engenharia da UFMG, realizou-se a sessão pública de defesa de mestrado da aluna **LOREN KELLY DE PAULA INÁCIO**, para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, na área de concentração de Metalurgia Física e de Transformação. O presidente da sessão, Prof. Dagoberto Brandão Santos, orientador da aluna, apresentou a comissão examinadora, composta pelos seguintes membros: Prof^a Berenice Mendonça Gonzalez, Dr^a (UFMG), Prof. Adilson Vitor Rodrigues, Dr. (IFSP) e o pelo próprio Prof. Dagoberto Brandão Santos, Dr. (UFMG). Na sequência, a aluna realizou a apresentação de sua dissertação de mestrado, intitulada "**AVALIAÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO ESPINODAL EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX SEM DEFORMAÇÃO E COM DEFORMAÇÃO PLÁSTICA**". Após a apresentação, os examinadores procederam à arguição da aluna. Concluída essa etapa, a comissão reuniu-se em caráter reservado, sem a presença da candidata e do público, e decidiu por **APROVAR** a dissertação de mestrado. O resultado final foi comunicado publicamente à aluna pelo presidente da sessão. Não havendo mais nada a tratar, o presidente encerrou a sessão e lavrou a presente ata, que, após lida, foi assinada pelos membros da comissão examinadora e pelo coordenador do Programa.

Belo Horizonte, 09 de outubro de 2024.

Assinatura dos membros da banca examinadora:



Documento assinado eletronicamente por **Dagoberto Brandão Santos, Professor do Magistério Superior**, em 16/10/2024, às 14:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Adilson Vitor Rodrigues, Usuário Externo**, em 16/10/2024, às 19:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Berenice Mendonca Gonzalez, Professora do Magistério Superior**, em 17/10/2024, às 10:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Henrique Martins Nunes, Coordenador(a) de curso de pós-graduação**, em 14/11/2024, às 12:27, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3597041** e o código CRC **D49A953F**.

À minha família e amigos, tudo o que
conquistei é reflexo do que me
ensinaram.

Agradecimentos

Dedico esta dissertação aos meus pais, Neile e Valter, por sempre acreditarem em mim e me proporcionarem o apoio incondicional ao longo de toda a minha vida. Ao meu irmão, Marcos, e à sua esposa, Jhuly, por estarem presentes em todos os momentos, e ao meu sobrinho e afilhado Henrique, que trouxe luz e renovação no meio dessa caminhada. Ao meu namorado Matheus, cuja paciência, amor e presença constantes, desde o colégio, me guiaram por cada fase da minha vida, especialmente neste mestrado, onde sua companhia foi mais do que um apoio, foi um pilar.

Aos meus amigos, que cito com carinho enorme Lays, Denri, Mari, a toda turma Gramadinho e Inhonhim que torceram, apoiaram e compartilharam comigo as dificuldades e vitórias desta jornada. Aos meus antigos companheiros que me incentivaram a encarar esse desafio, Stumpf, Leticia, Damas. Cada palavra de incentivo, cada gesto de carinho, significou mais do que posso expressar.

Não posso deixar de mencionar o laboratório de metalografia do DEMET, meu orientador Prof. Dagoberto Brandão e todas as pessoas que ali conheci. Foram parte fundamental no meu crescimento acadêmico e pessoal.

Enfrentar o desafio de conciliar o mestrado com um trabalho em uma área tão inovadora quanto a automação e tecnologia industrial foi, sem dúvida, desafiador. A experiência na TAGNA, em um ambiente tão diferente do esperado para alguém da metalurgia, foi um teste diário de adaptação e aprendizado. Agradeço imensamente aos meus líderes, Yuri, Adaís, Deborah e Leandro e colegas, Bia, Gabi, Rô por me darem o espaço e a compreensão necessários para equilibrar o desenvolvimento deste trabalho com minha carreira.

Por fim, deixo aqui um aprendizado: ao longo de toda a trajetória, que mesmo em meio às mudanças, incertezas e novos desafios, é essencial nunca perder de vista quem somos, de onde viemos e o que nos molda. Que esta dissertação seja um lembrete do caminho percorrido, das raízes que me sustentam e de todos que fizeram parte desta conquista.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo investigar o fenômeno da decomposição espinodal em amostras de aços inoxidáveis duplex 2304 e 2205, nas condições como fornecidas (não deformadas), laminadas a frio e submetidas a um processo de envelhecimento a 500°C por 24 h e 48 h. A decomposição espinodal é um processo microestrutural relevante que afeta as propriedades mecânicas desses materiais. Para alcançar esse objetivo, foram realizadas análises detalhadas das amostras por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Essas técnicas permitiram a observação das mudanças na microestrutura das amostras, incluindo a formação de fases precipitadas decorrentes da decomposição espinodal. A avaliação das propriedades mecânicas das amostras foi conduzida por meio de ensaios de tração, para determinar como o envelhecimento térmico afeta a resistência e a ductilidade dos materiais. Os resultados deste estudo forneceram *insights* valiosos sobre a relação entre a decomposição espinodal e as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis duplex 2304 e 2205, especialmente quando sujeitos a diferentes condições de processamento, envelhecimento. Essa compreensão é fundamental para o desenvolvimento e aprimoramento desses materiais em aplicações que exigem alta resistência mecânica e resistência à corrosão.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis duplex; decomposição espinodal; envelhecimento; microscopia eletrônica de transmissão; ensaio de tração

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate the phenomenon of spinodal decomposition in samples of duplex stainless steels 2304 and 2205, in the as-supplied (undeformed) and cold rolled conditions, subjected to a thermal ageing process at 500°C for 30 min, 2 h, 24 h and 48 h. Spinodal decomposition is a relevant microstructural process that affects the mechanical properties of these materials. To achieve this goal, detailed analysis of the samples was carried out using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). These techniques made it possible to observe changes in the samples microstructure, including the formation of precipitated phases resulting from spinodal decomposition. The mechanical properties of the samples were evaluated using tensile tests to determine how ageing affects the strength and ductility of the materials. The results of this study provide valuable insights into the relationship between spinodal decomposition and the mechanical properties of 2304 and 2205 stainless duplex steels, especially when subjected to different processing conditions, mainly, in the present case, aging. This understanding is fundamental for the development and improvement of these materials in applications requiring high mechanical strength and corrosion resistance in low temperature usage.

Keywords: Duplex stainless steels; spinodal decomposition, ageing, transmission electron microscopy; tensile test

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Comparação entre alguns tipos de aços duplex e aços austeníticos quanto ao seu limite de escoamento e resistência a corrosão. (Adaptado de [1,2]).....	20
Figura 3.2. Micrografia típica de um LDX2101 com frações iguais de ferrita e austenita [3].....	21
Figura 3.3. Aplicações de aços duplex na indústria [4].....	25
Figura 3.4. Novas classes de aços duplex projetados com aumento do teor de nitrogênio. (Adaptada de [5]).....	27
Figura 3.5. (a) duplex 2205 envelhecido a 850°C por 300s e (b) envelhecido a 850°C por 86.400 s [6].....	29
Figura 3.6. Efeito dos elementos de liga na formação de precipitados e fases (Adaptado de [7]).....	31
Figura 3.7. Microscopia eletrônica de varredura de um (a) Aço austenítico como recebido sem deformação; (b) aço austenítico com deformação 30-40% [8].....	32
Figura 3.8. Mapa de fases EBSD para (a) amostra como fornecida e (b) amostra aquecida a 475°C e envelhecida por 255 h [9].....	34
Figura 3.9. Resultados de dureza das amostras A) duplex (2205) e B) lean duplex (2304) e C) comparação de seus resultados (adaptada de [10]).....	36
Figura 3.10. A lacuna de miscibilidade no sistema Fe-Cr (mostrada esquematicamente). Dentro da zona de espinodal, a decomposição ocorre por meio de decomposição espinodal. Fora da zona de espinodal, a decomposição pode ocorrer por meio de nucleação e crescimento [11].....	38
Figura 3.11. Reconstrução tridimensional das redes α - α' e o precipitados da fase G [12].....	39
Figura 3.12. Microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra 7Mo-PLUS recozida 500°C for 2000 h [13].....	40
Figura 3.13. Micrografia eletrônica de transmissão de uma amostra de grão de ferrita sem deformação [11].....	41
Figura 3.14. Observação do aspecto modular da decomposição espinodal em duas amostras envelhecidas e deformadas [11].....	42
Figura 3.15. Comparação dos testes de tensão por dobramento e o número de ciclos até a fratura para as amostras como fornecida e envelhecidas [14].....	44

Figura 3.16. Visualização dos resultados do filtro de busca para artigos e citações sobre “cold worked duplex steel spinodal decomposition”. (Google Scholar)	47
Figura 4.1. Diagrama de fases calculado no Thermo-Calc™ para A) AID 2304 e B) AID 2205.....	51
Figura 5.1. Difractogramas de raios-X para as amostras sem deformação plástica nas condições analisadas. Estão representadas as fases α e γ com seus respectivos planos cristalográficos.....	55
Figura 5.2. Imagens obtidas por elétrons secundários da amostra 2304 com ataque de reativo Behara A) como fornecida e B) após tratamento térmico a 500°C por 24 h; em C) após tratamento térmico a 500°C por 48h e ataque eletrolítico com NaOH.....	56
Figura 5.3. Imagem da amostra 2205 A) obtida por elétrons secundários com ataque de reativo Behara para condição como fornecida; B) obtida por elétrons retroespalhados após tratamento térmico a 500°C por 24 h; em C) obtida por elétrons secundários com ataque de reativo Behara para condição após tratamento térmico a 500°C por 48h.....	56
Figura 5.4. Micrografias obtidas no MEV com técnica de elétrons retroespalhados das amostras, atacadas com reativo Behara, A) AID 2304, laminada a frio, recozida a 500°C por 24 h; B) AID 2205 laminado a frio, recozida a 500°C por 24 h.	57
Figura 5.5. Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra AIDL 2304, ataque com reativo Behara, marcada com as fases austenita (γ) e ferrita (α).	58
Figura 5.6. Zoom do aspecto sombreado na microestrutura ferrítica (α) da amostra do AIDL 2304, atacada com reativo Behara e imagem obtida por elétrons retroespalhados.....	58
Figura 5.7. Microscopia eletrônica de varredura da amostra AID 2205 sem deformação a frio, envelhecido por 24 h, imagem obtida por elétrons retroespalhados e ataque com reativo de Beraha.....	59
Figura 5.8. Microscopia eletrônica de varredura da amostra AID 2205 sem deformação a frio, envelhecido por 48 h. imagem obtida por elétrons secundários e ataque com reativo de Beraha.....	59
Figura 5.9. Imagem de microscopia eletrônica obtidas por A) técnica de elétrons secundários e ataque eletrolítica com ácido oxálico para as amostras AIDL 2304 recozida a 500°C por 24 h e B) recozida a 500°C por 48 h; e C) técnica de elétrons	

retroespalhados para a amostra AID 2205 laminado a frio, recozida a 500°C por 24 h e D) recozida a 500°C por 48 h, as amostras foram atacadas com reativo Behara.....	60
Figura 5.10. Comparação das imagens obtidas do MEV em A) utilizado ataque com reativo Behara e técnica de elétrons retroespalhados para a amostra 2304 como fornecida e em B) utilizado ataque oxálico e técnica de elétrons secundários para a amostra laminada a frio após tratamento térmico a 500°C por 24 h.....	61
Figura 5.11. Comparação das imagens obtidas do MEV para a amostra 2205 atacada com reativo Behara para A) como fornecida, imagem por elétrons secundários e B) laminada a frio após tratamento térmico a 500°C por 24 h, imagem por elétrons retroespalhados.	62
Figura 5.12. Micrografia obtida via MET da amostra 2304 laminada a frio com 74%. Observa-se a presença de (a) ripas de e blocos de martensita α' alternadas com austenita. (b) Padrão de difração de elétrons da área central de (a). O eixo de zona para a martensita α' é (001) e para a austenita ($1\bar{1}0$) [15].	62
Figura 5.13. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 2304 envelhecida a 500°C por 24 h. Em (a) a subestrutura de α/α' (bcc) e de γ (fcc) é ilustrada. Em (b) tem-se um detalhe com maior ampliação da região α indicada em (a), onde se nota a subestrutura modulada na ferrita devido a precipitação espinodal.....	63
Figura 5.14. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 2205 envelhecidas a 500°C por 24 h. Em (a) a subestrutura grãos de α com o aspecto modular. Em (b) tem-se um detalhe com maior ampliação da região α indicada, onde se nota a subestrutura modulada na ferrita devido a precipitação espinodal.	65
Figura 5.15. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 2205 envelhecidas a 500°C por 48 h. Em (a) a subestrutura grãos de α com o aspecto modular. Em (b) tem-se um detalhe com maior ampliação da região α em (a).	65
Figura 5.16. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 2304 envelhecidas a 500°C por 48 h. Em (a) a subestrutura dos grãos com o aspecto da decomposição espinodal no contorno. Em (b) tem-se um detalhe com maior ampliação da região.	66
Figura 5.17. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 2304 envelhecidas a 500°C por 48 h. Em (a) nota-se a presença da fase R, com o formato globular, indicada pelos círculos. Em (b) observa-se detalhes da região de (a).	67
Figura 5.18. Ensaio de microdureza das amostras AID 2205 e AIDL 2304 A) como fornecido e B) laminado a frio nos tempos de 30 min, 24 h e 48 h.	68

Figura 5.19. Médias dos valores de microdureza das amostras como fornecida e laminada a frio em (a) AID 2304 e (b) 2205.....	69
Figura 5.20. Correlação da decomposição espinodal e martensita- α' para o AID 2205.....	73
Figura 5.21. Correlação da decomposição espinodal e martensita- α' para o AIDL 2304.....	73
Figura 5.22. Curvas Tensão x Deformação da amostra AID 2205 na condição como fornecida e envelhecida e laminada a frio e envelhecida.....	74
Figura 5.23. Curvas Tensão x Deformação da amostra AIDL 2304 (a) como fornecida e envelhecida e (b) laminada a frio e envelhecida.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Tipos de Aço Duplex e suas composições usuais.....	18
Tabela 3.2. Tipos de Aço Duplex conhecidos em 1997 e sua composição química.....	19
Tabela 3.3. Comparação entre as propriedades de diferentes classes de aços inoxidáveis.....	22
Tabela 3.4. Comparação das propriedades das amostras UNS S32304 e UNS S32205 como fornecidas e após envelhecimento.....	36
Tabela 3.5. Quantidade de artigos publicados sobre aços duplex deformados a frio e decomposição espinodal pesquisados no dia 02/12/2023.	46
Tabela 4.1. Composição química (% em massa) do aço inoxidável duplex 2205.....	48
Tabela 4.2. Composição química (% em massa) do aço inoxidável duplex 2304.....	48
Tabela 4.3. Plano de Passes de Laminação do Aço Inoxidável Duplex 2205.....	49
Tabela 4.4. Plano de Passes de Laminação do Aço Inoxidável Duplex 2304.....	50
Tabela 5.1. Fração volumétrica (%) de cada fase para as amostras processadas obtidas por difração de raios-X.....	54

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

α Fase Ferrita

α' Fase rica em Cromo

γ Fase Austenita

AID Aço Inoxidável Duplex

AIDL Aço Inoxidável Duplex Lean

δ Fase

σ Fase Sigma

χ Fase Chi

MEV Microscopia eletrônica de varredura

MET Microscopia eletrônica de transmissão

AIDL Aço inoxidável duplex lean

CNC Controle Numérico Computadorizado

γ_2 Austenita secundária

NC Nucleação e crescimento

DE Decomposição espinodal

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo geral	17
2.2. Objetivos específicos	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1. Aços Inoxidáveis Duplex	18
3.2. Decomposição Espinodal	38
4. METODOLOGIA	49
4.1. Materiais	49
4.2. Laminação a Frio	49
4.3. Tratamento Térmico	51
4.4. Preparação Metalográfica	52
4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	53
4.6. Difração de raios-X (DRX)	53
4.7. Análise via difração de elétrons retroespalhados (EBSD)	53
4.8. Comportamento mecânico	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1. Análise Microestrutural	55
5.1.1. Difratomia de raios-X	55
5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	56
5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Decomposição Espinodal	58
5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão	63
5.2. Análise das Propriedades Mecânicas	69
5.2.1. Microdureza Vickers	70
5.2.2. Ensaio de Tração	74
6. Conclusões	78
7. Estudos Futuros	80
8. Referências	80

1. INTRODUÇÃO

O aço inoxidável duplex é um tipo de aço que possui uma microestrutura composta por aproximadamente partes iguais de austenita e ferrita. Essa combinação confere a esse material propriedades importantes como alta resistência mecânica, boa resistência à corrosão e boa soldabilidade. O aço inoxidável duplex é amplamente utilizado em aplicações que requerem boa resistência à corrosão, como tubulações para transporte de produtos químicos, equipamentos para indústria alimentícia e peças para a construção naval.

O processamento desse material é complexo e envolve várias etapas. A primeira etapa é a fusão dos componentes do aço, em seguida, o material é vazado em lingotes, que são posteriormente laminados em chapas ou barras. Depois da laminação, o material pode passar por um tratamento térmico de recozimento para melhorar a ductilidade e a resistência à corrosão. Durante o processamento do aço inox duplex algumas variações podem causar a formação de novas fases ou uma decomposição de outras. Por exemplo, a decomposição espinodal é um fenômeno que pode ocorrer em materiais com microestrutura heterogênea.

Esse fenômeno é caracterizado pela formação de regiões enriquecidas em um dos componentes da microestrutura, que se separam em regiões distintas com o tempo. No caso dos aços inoxidáveis duplex 2205 e 2304, a decomposição espinodal pode levar à formação de regiões enriquecidas em ferrita ou austenita. Algumas dessas regiões são deletérias ao processo, como o caso da formação da fase sigma ou a fase chi, que podem comprometer a resistência à corrosão e a ductilidade do material. Além disso, a formação de precipitados pode afetar a usinabilidade e a soldabilidade do aço inoxidável duplex. A decomposição espinodal também pode afetar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, o que pode ter um impacto significativo em suas aplicações práticas.

A usinabilidade, por exemplo, pode ser afetada pela decomposição espinodal porque o material pode se tornar mais duro e menos dúctil. E a formação da decomposição pode levar a problemas como quebras ou desgaste excessivo de ferramentas de usinagem. A soldabilidade também pode ser afetada pela decomposição espinodal, pois o material pode se tornar mais propenso a trincas.

A decomposição espinodal usualmente ocorre durante o envelhecimento do material, que é um processo de tratamento térmico usado para melhorar as propriedades mecânicas e de corrosão do aço inoxidável duplex, ou seja, uma etapa de seu processamento. Durante o envelhecimento, o material é aquecido a uma temperatura específica e mantido lá por um período determinado, permitindo que as fases se reorganizem e mudem. Se o material for mantido nessas condições por muito tempo, a decomposição espinodal pode ocorrer, resultando em uma microestrutura heterogênea e na perda de propriedades mecânicas e de corrosão.

Entender a relação entre o processamento, a microestrutura e a decomposição espinodal é fundamental para garantir que o aço inoxidável duplex atenda aos requisitos de desempenho exigidos em diferentes aplicações. O estudo da microestrutura dos aços inoxidáveis duplex e o desenvolvimento da decomposição espinodal são, portanto, de grande importância na indústria. Compreender como ocorre a decomposição espinodal em aços inoxidáveis duplex e como ela pode ser afetada pelo processamento é essencial para prever e controlar as mudanças na microestrutura desses materiais ao longo do tempo, garantindo assim a qualidade e a confiabilidade do produto. Além de garantir a qualidade e a durabilidade desses materiais, que compõem produtos de indústrias petroquímicas, de papel e celulose, alimentícias, entre outras.

As pesquisas sobre decomposição espinodal em aços inox duplex têm se concentrando na caracterização da microestrutura e das propriedades mecânicas desses materiais, com o objetivo de entender melhor o comportamento desses aços em diferentes condições de processamento e uso; ou então, demonstrando que a decomposição espinodal pode ter um impacto significativo na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos aços inox duplex, afetando a resistência à corrosão, a tenacidade e a ductilidade desses materiais. Outra tendência é verificar como ela pode ser influenciada por diferentes fatores, como temperatura de processamento, tempo de envelhecimento, taxa de deformação, composição química e tipo de tratamento térmico.

Mesmo com isso, ainda há uma falta de esclarecimento sobre o impacto da laminação e consequente deformação na decomposição espinodal da ferrita no aço inoxidável duplex, tópicos que serão abordados nesta dissertação.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

- Identificar a decomposição espinodal nas amostras AID 2205 e AIDL 2304 em decorrência das condições de processamento aplicadas.
- Comparar a decomposição espinodal dos aços inox duplex 2304 e 2205 como recebido e após laminação a frio e envelhecimento estático.

2.2. Objetivos específicos

- Caracterizar a influência do envelhecimento térmico nas propriedades do material, principalmente dureza e resistência mecânica.
- Determinar a influência da deformação após laminação nas propriedades do material, principalmente dureza e resistência mecânica.
- Identificar e analisar as fases secundárias e decomposições originadas da laminação e envelhecimento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços inoxidáveis duplex representam uma classe importante de materiais de engenharia com excelente resistência à corrosão e propriedades mecânicas superiores. São ligas de ferro que possuem uma microestrutura composta por quantidades iguais de austenita e ferrita. Esses aços têm ganhado destaque na indústria devido à sua excelente combinação de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão em ambientes agressivos [4]. Os AID (aço inoxidável duplex) têm sido amplamente aplicados em diversas indústrias, como a química, petróleo e gás e marinha, onde os materiais são expostos a ambientes agressivos [16].

A história dos AID remonta ao início do século 20, quando foi introduzido pela primeira vez na Suécia na década de 1930 para a fabricação de equipamentos de manufatura da indústria de papel, e os primeiros estudos foram conduzidos pela Krupp Steel na Alemanha. No entanto, foi na década de 1970 que os aços inoxidáveis duplex começaram a ser comercializados, principalmente na Noruega, em aplicações offshore devido às suas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. O desenvolvimento dos AID tem continuado ao longo dos anos, com um aumento significativo nas atividades de pesquisa durante as décadas de 1970 e 1980 [16].

Nas décadas de 1970 e 1980, com o desenvolvimento de novas ligas e a melhoria das técnicas de processamento, os estudos avançaram significativamente. A compreensão da microestrutura e das propriedades dessas ligas aumentou, possibilitando a expansão do seu uso em diversas indústrias [7]. Os aços duplex inoxidáveis foram inicialmente divididos em quatro tipos: lean duplex, standard 22% Cr, high alloy e super duplex, conforme demonstrado na Tabela 3.1 a seguir [7].

Tabela 3.1 Tipos de aços inoxidáveis duplex e suas composições usuais % em peso.

Tipo de Aço Duplex	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	N (%)	Mn (%)	Si (%)	Cu (%)	P (%)	S (%)	C (%)
Lean	17-21	1,0-2,5	0,1-0,6	0,05-0,20	≤ 2,0	≤ 1,0	≤ 0,5	≤ 0,04	≤ 0,02	≤ 0,03
22% Cr	21-23	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,20	≤ 2,0	≤ 1,0	≤ 0,5	≤ 0,04	≤ 0,02	≤ 0,03
High Alloy	24-26	6,0-9,0	3,0-5,0	0,20-0,30	≤ 2,0	≤ 1,0	≤ 0,5	≤ 0,04	≤ 0,02	≤ 0,03
Super Duplex	24-26	6,0-8,0	3,0-4,0	0,20-0,30	≤ 2,0	≤ 1,0	≤ 0,5	≤ 0,04	≤ 0,02	≤ 0,03

O surgimento dos “super aços” inoxidáveis duplex (AISD) no final da década de 1980 marcou um outro momento importante na história dos AID. Os AISD contêm maiores quantidades de cromo, molibdênio e nitrogênio que os AID convencionais, proporcionando ainda maior resistência e resistência à corrosão [7].

Desde então, uma ampla gama de AID foi desenvolvida, com várias composições, microestruturas e propriedades, para atender a diferentes requisitos de aplicação [16]. O primeiro congresso internacional sobre aços duplex foi realizado em 1984, evidenciando a crescente importância dessas ligas no cenário industrial [7]. A Tabela 3.2 a seguir mostra algumas composições químicas de tipos de aço duplex conhecidos e citados por Gunn R. em 1997 [7].

Os aços inoxidáveis duplex começaram a ganhar espaço, tomando lugar por exemplo dos aços austeníticos, que eram favoritos no início do século 20 [7]. Entre as diferenças das duas ligas pode-se citar composição química e microestrutura, o que reflete em suas propriedades e aplicações. Os aços inoxidáveis duplex possuem uma composição química balanceada de austenita e ferrita, resultando em uma melhor resistência à corrosão sob tensão e à corrosão por pites. Já os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma estrutura 100% austenítica, o que lhes confere uma excelente resistência à corrosão em ambientes agressivos [3,17].

Tabela 3.2. Tipos de aços inoxidáveis duplex conhecidos em 1997 e sua composição química em % em peso. (Adaptado de [3])

Tipo de Aço Duplex	Cr%	Ni%	Mo%	N%	Mn%	Si%	C%	Cu%	P%	S%
SAF 2205	22.0	5.7	3.1	0.17	1.0	0.8	0.03	-	0.03	0.02
SAF 2507	25.0	7.0	4.0	0.27	1.2	0.7	0.02	-	0.03	0.01
SAF 2304	23.0	4.5	0.3	0.10	2.0	1.0	0.02	-	0.04	0.01
Z100	25.5	6.5	3.5	0.25	1.5	0.7	0.03	0.75	0.04	0.01
Z3CN20.09	20.0	3.5	1.5	0.20	2.0	1.0	0.03	-	0.04	0.02
Zeron 100	25.0	7.0	4.0	0.27	1.2	0.7	0.02	-	0.03	0.01
LDX 2101	21.5	1.5	0.3	0.22	5.5	1.4	0.03	-	0.03	0.02
SAF 2205 Plus	22.5	5.5	3.2	0.16	1.1	0.6	0.03	-	0.03	0.01
SAF 2205E	22.0	5.7	3.2	0.17	1.0	0.8	0.02	-	0.03	0.02
SAF 2507 HP	25.0	7.0	4.0	0.28	1.2	0.7	0.02	-	0.03	0.01
LDX 2404	24.0	1.5	0.4	0.20	4.5	1.5	0.03	-	0.03	0.02

Os aços inoxidáveis duplex ganharam então popularidade em aplicações que requerem resistência à corrosão em ambientes agressivos, onde os aços austeníticos não são mais suficientes. A resistência superior dos aços duplex à corrosão sob tensão e à corrosão por pites é particularmente importante em ambientes marinhos e petroquímicos. Além disso, os aços inoxidáveis duplex também apresentam maior resistência à fadiga e melhor tenacidade que os aços austeníticos [4].

No entanto, os aços inoxidáveis austeníticos ainda são amplamente utilizados, pois são mais facilmente usináveis que os aços inoxidáveis duplex, o que os torna uma opção mais viável em algumas aplicações [7].

Ambas as ligas se encontram na classe dos inoxidáveis, mas competem por mercados parecidos. A Figura 3.1 a seguir traz uma breve comparação sobre o limite de escoamento e resistência a corrosão de quatro tipos de aços duplex – 2101, 2304, 2205 e 2507 – e os aços austeníticos mais utilizados no mercado.

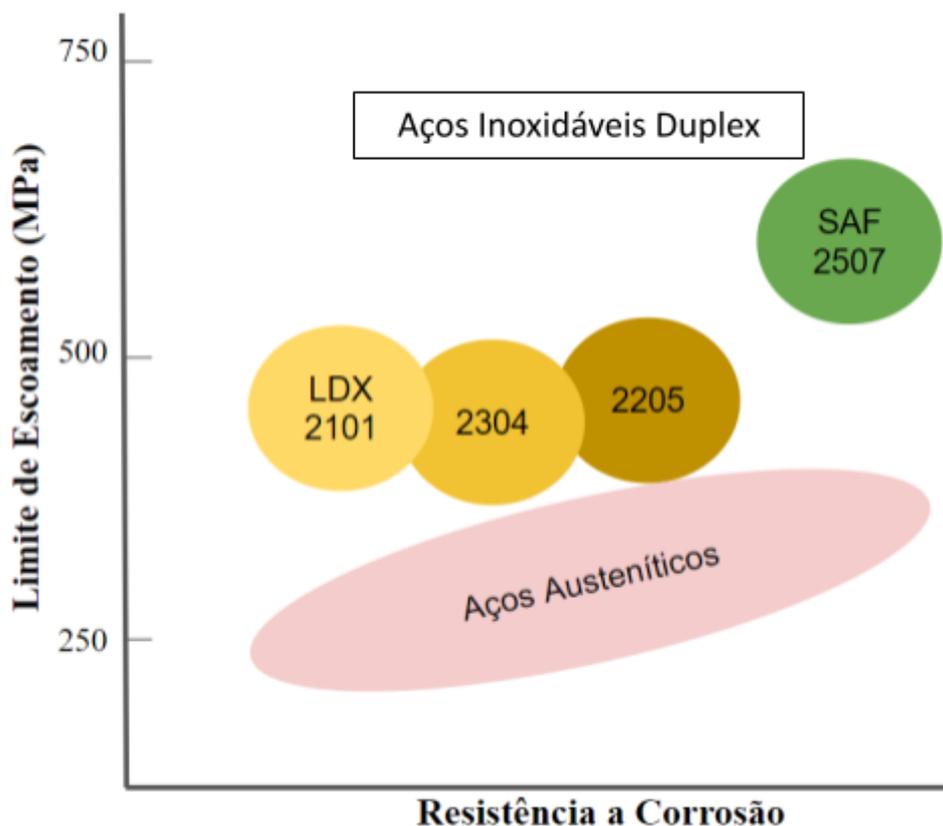


Figura 3.1. Comparação entre alguns tipos de aços duplex e aços austeníticos quanto ao seu limite de escoamento e resistência a corrosão. (Adaptado de [1,2]).

Um dos desafios na produção de AID é a obtenção de um equilíbrio adequado entre as fases austenita e ferrita durante o processo de fabricação, o que afeta suas propriedades e desempenho. A figura 3.2 abaixo demonstra uma micrografia típica de um aço duplex, com frações aproximadamente iguais de ferrita e austenita. O uso de tecnologias avançadas, como solidificação rápida e metalurgia do pó, tem sido explorado para melhorar a microestrutura e as propriedades mecânicas de AID. Além disso, o desenvolvimento de novas técnicas de soldagem e metais de adição tem sido crucial para garantir a integridade de estruturas AID durante a fabricação e serviço [4].

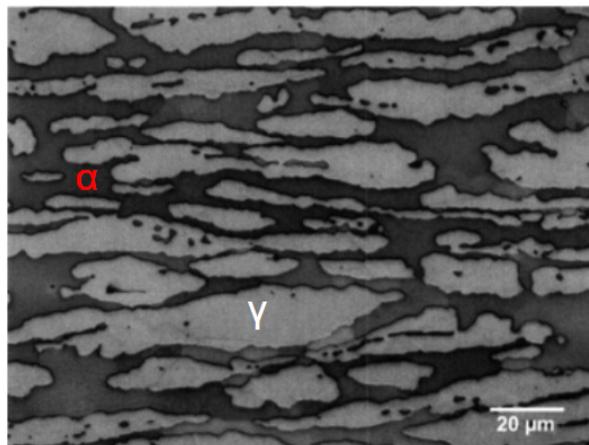


Figura 3.2. Micrografia típica de um LDX2101 com frações iguais de ferrita (α) e austenita (γ) [3].

Outra dificuldade no processamento dos aços inoxidáveis duplex é a formação de óxidos durante o tratamento térmico e o processamento mecânico. Esses óxidos podem atuar como pontos de corrosão localizada, reduzindo a resistência à corrosão do material. Portanto, é necessário adotar medidas para evitar a formação de óxidos, como o uso de atmosferas controladas durante o aquecimento e a usinagem [7].

Apesar das vantagens dos AID, seu uso em certas aplicações ainda é limitado devido ao seu alto custo em comparação com outras ligas metálicas. Portanto, esforços têm sido feitos para reduzir os custos de produção de AID usando matérias-primas alternativas e otimizando os processos de fabricação. Além disso, o estudo da microestrutura e transformações de fases de AID sob diferentes condições de processamento pode fornecer informações importantes sobre os mecanismos responsáveis por suas propriedades, possibilitando o projeto de novas ligas com desempenho aprimorado [4].

Outra maneira de melhorar a aplicabilidade dos aços duplex é a descoberta de diferentes composições e tipos, por exemplo os aços lean duplex e os super duplex e hiper duplex, outras categorias dentro dos aços duplex com propriedades e microestrutura diferentes. Os aços lean têm uma composição química diferente, com um menor teor de elementos como cromo, níquel e molibdênio. Isso os torna uma opção mais acessível em comparação com os aços super duplex e hiper duplex, além de apresentar uma boa combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão [4].

Os aços inoxidáveis lean duplex têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações, incluindo a indústria de petróleo e gás, construção naval e indústria química.

Eles são especialmente adequados para aplicações que requerem alta resistência à corrosão em ambientes agressivos, mas que não exigem a alta resistência mecânica dos aços super duplex e hiper duplex. Os aços inoxidáveis lean duplex também oferecem uma alternativa mais econômica aos aços duplex convencionais [4]. A Tabela 3.3 abaixo exemplifica de maneira comparativa as propriedades de limite de escoamento, resistência a tração e alongamento entre as diferentes classes de aços inoxidáveis - austeníticos, lean duplex, standard, duplex, super duplex.

Tabela 3.3. Comparação entre as propriedades de diferentes classes de aços inoxidáveis [4].

Tipo	Classificação	Nome Genérico	Limite de Escoamento (MPa)	Resistência a tração (MPa)	Alongamento (%)
Austenítico	S31603	316L	170	485	40
Austenítico	N08904	904L	220	490	35
Austenítico	S31254	6%Mo	310	655	35
Lean Duplex	S32304	2304	400	630	25
Lean Duplex	S32101	2101	450	650	25
Lean Duplex	S82011	2102	450	650	25
Lean Duplex	S32202	2202	450	650	25
Lean Duplex	S32003	2003	450	655	25
Standard	S32205	2205	450	655	25
Duplex	S32750	2507	550	750	25
Superduplex	S32760	Z100	550	750	25

Entre os aços duplex lean, destaca-se o aço inoxidável duplex (AIDL) 2304, que apresenta uma boa combinação de propriedades para ambientes ácidos e salinos. O AIDL 2304 apresenta um comportamento superior em relação a outros aços inoxidáveis duplex em ambientes com altos teores de cloretos. Especialmente o AIDL 2304, apresenta uma excelente combinação de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, além de um custo mais baixo em comparação com outras ligas [3].

O aço AIDL apresenta diversas vantagens em relação aos outros aços inoxidáveis duplex, principalmente no que diz respeito à soldabilidade e à resistência à corrosão. O aço AIDL é mais resistente à corrosão sob tensão que o aço 2205, além de apresentar

um menor risco de trincas a quente durante a soldagem e um comportamento superior ao aço 2205 em testes de fadiga e de resistência à corrosão em ambiente salino [3].

Além disso, o AIDL apresenta uma combinação equilibrada de propriedades mecânicas e custo mais baixo em relação aos AID convencionais. Essa combinação de propriedades o torna atraente para aplicações em diferentes setores, como petroquímico, construção civil e transporte. Outra vantagem é a possibilidade de produção em larga escala, já que os elementos de liga usados na sua fabricação são mais comuns e de menor custo em comparação aos utilizados em aços inoxidáveis duplex convencionais [3].

Apesar das suas vantagens, os AIDL também apresentam algumas limitações. Eles podem ser mais sensíveis à corrosão em determinadas condições, como altas temperaturas e altas concentrações de ácido clorídrico [4].

A sua produção também apresenta alguns desafios. Um dos principais é a necessidade de manter um equilíbrio adequado entre os elementos de liga para garantir a obtenção das propriedades desejadas, como resistência à corrosão e resistência mecânica. Além disso, a microestrutura do aço inoxidável lean duplex é crítica para o desempenho do material, e a formação de fases indesejadas, assim como em outros materiais, pode comprometer sua qualidade [3].

A redução do teor de elementos de liga, como o cromo e o molibdênio, pode afetar a estabilidade da fase ferrita e austenita dos AIDL [4]. E a microestrutura do aço pode variar ao longo do material, dependendo do tamanho e da geometria da seção. Portanto, é necessário um controle rigoroso do processo de produção para garantir uma microestrutura homogênea e propriedades consistentes em toda a peça [3].

Outros pontos a serem considerados é que a redução do teor de elementos de liga nos AIDL pode aumentar a susceptibilidade à formação de precipitados indesejados durante a soldagem e o processo de tratamento térmico. Esses precipitados podem afetar negativamente as propriedades dos AIDL, como a resistência à corrosão e a tenacidade. E a dificuldade na seleção adequada dos parâmetros de processamento, como temperatura e velocidade de resfriamento, para garantir uma microestrutura equilibrada. Isso é especialmente crítico durante a fundição de AIDL, pois a solidificação rápida pode levar à formação de segregação e microestruturas heterogêneas [4].

O AIDL é menos conhecido e menos utilizado do que os aços duplex convencionais e super duplex, então mesmo que existam todas as vantagens citadas, há menos experiência e conhecimento disponíveis sobre sua produção e uso [3]. Isso pode tornar mais difícil a identificação e correção de problemas durante o processo de produção e o desenvolvimento de aplicações para o material.

Também deve-se citar os aços inoxidáveis super duplex (AISD). Essas ligas são uma evolução das ligas duplex, que combinam as características dos aços austeníticos e ferríticos. As ligas inoxidáveis super duplex são compostas por quantidades maiores de cromo, molibdênio e nitrogênio, e apresentam alta resistência à corrosão em ambientes agressivos, como os encontrados em aplicações offshore [18]. O AISD possui uma combinação superior de propriedades mecânicas e de resistência à corrosão em comparação com as ligas duplex convencionais [16].

As principais vantagens dos aços super duplex são resultantes da combinação de uma microestrutura bifásica - austenita e ferrita - e de uma composição química com teores elevados de cromo, molibdênio e nitrogênio. O alto teor de cromo e molibdênio confere aos AISD uma excelente resistência à corrosão em ambientes ácidos, alcalinos e de cloretos [18].

Já o nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pite e aumenta a solubilidade de elementos de liga como o molibdênio. Além disso, a microestrutura duplex confere maior resistência mecânica e à fadiga, bem como maior tenacidade, o que os torna adequados para aplicações em ambientes marinhos, como estruturas de plataformas de petróleo e gás [18].

Outras vantagens dos AISD incluem boa soldabilidade, que permite a produção de estruturas e equipamentos com alta integridade, e boa usinabilidade, o que os torna adequados para processamento em máquinas CNC, boa resistência mecânica e processabilidade [18]. Isso torna os AISD uma opção atraente para uma ampla gama de aplicações em ambientes corrosivos e exigentes.

Alguns desafios da sua produção envolvem o controle de temperatura e resfriamento durante o processamento para garantir uma microestrutura homogênea e livre de defeitos. Além disso, os métodos de soldagem e tratamento térmico utilizados nas ligas super duplex podem afetar significativamente suas propriedades. A seleção adequada da liga super duplex depende das condições do ambiente de serviço, e que a escolha de um material inadequado pode resultar em falhas prematuras [18].

O desenvolvimento de aços inoxidáveis duplex foi importante para atender às demandas de novos setores da indústria, como a exploração de petróleo e gás em águas profundas e o uso de materiais mais leves e resistentes em estruturas de construção [16]. O uso de AID tem crescido, especialmente nas indústrias química, de petróleo e gás e marítima, devido ao seu desempenho superior em ambientes agressivos. Além disso, o desenvolvimento de aços inoxidáveis lean duplex expandiu seu potencial uso em aplicações estruturais, onde a redução de peso e economia de custos são fatores-chave [4]. A Figura 3.3 ilustra algumas de suas aplicações industriais e o tipo de aço utilizado.



Figura 3.3. Aplicações de aços duplex na indústria [4].

Uma limitação para o uso de AID em algumas aplicações é o alto custo em relação a outras ligas metálicas, mas esforços estão sendo feitos para reduzir os custos de produção, como o uso de matérias-primas alternativas e a otimização dos processos de fabricação. Além disso, o desenvolvimento de novas técnicas de soldagem e metais de adição é crucial para garantir a integridade das estruturas de AID durante a fabricação e o serviço [4].

Variações como aços inoxidáveis duplex mais leves tem expandido seu potencial de uso em aplicações estruturais, onde a redução de peso e a economia de custos são fatores-chave. E o estudo da microestrutura e das transformações de fases de AID sob diferentes condições de processamento pode fornecer informações valiosas para o projeto de novas ligas com propriedades melhoradas [4].

Os avanços recentes no campo dos AID têm se concentrado no desenvolvimento de novas ligas com propriedades aprimoradas e maior economia. A utilização de novos elementos de liga, como cobre, tungstênio e silício, tem sido explorada para melhorar as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos AID. Além disso, o desenvolvimento de aços inoxidáveis duplex leves expandiu o seu potencial de aplicação nas indústrias de construção e transporte, onde a redução de peso e economia de custos são fatores cruciais [16].

O futuro dos AID parece promissor, com esforços contínuos para otimizar suas propriedades e reduzir os custos de produção, possibilitando sua utilização mais ampla em diversas indústrias. As pesquisas mais recentes envolvem também a área de nanotecnologia e sua aplicação no desenvolvimento de novos aços inoxidáveis duplex com propriedades ainda mais avançadas [16].

O estudo de Charles J. [5] fornece um resumo dos avanços recentes na pesquisa, desenvolvimento e aplicação de aços inoxidáveis duplex. O artigo destaca que o AID é uma classe importante de materiais que oferece uma combinação única de resistência à corrosão, alta resistência mecânica e excelente ductilidade [5].

Na Figura 3.4 são destacados alguns dos desenvolvimentos acerca da adição de nitrogênio nos aços duplex. Foram desenvolvidas novas classes de aço para complementar a classe 2205. A primeira família de aços, a conhecida duplex lean, possui menor adição de Mo e Ni. Para alcançar a estabilidade de fase dessas classes, adicionou-se manganês, um elemento gamagênico, além de aumentar o teor de nitrogênio, que melhora a estabilidade austenítica e a resistência à corrosão localizada. O objetivo principal dessas classes de aço é substituir parcialmente as classes austeníticas 316 e até mesmo a 304, dependendo das propriedades de cada liga. Algumas das novas classes ainda possuem alto teor de Mo e Ni, como pode-se observar na Figura 3.4. pelos *highlights* de “Primeiros Desenvolvimentos” e “Usados Atualmente” [5].

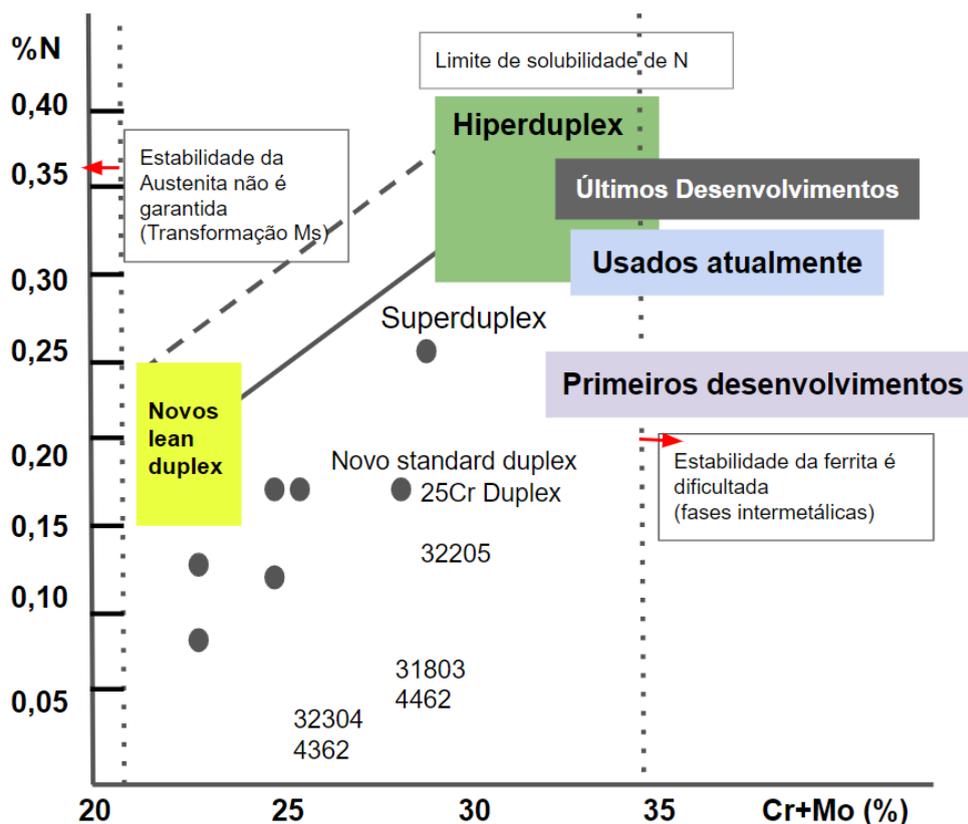


Figura 3.4. Novas classes de aços duplex projetados com aumento do teor de nitrogênio. (Adaptada de [5])

Os AID continuam a ser uma escolha popular em aplicações críticas em setores como petróleo e gás, energia, papel e celulose, processamento químico e de alimentos, e construção naval. Com o desafio contínuo de garantir a qualidade e consistência dos AID, bem como os avanços na produção e soldagem desses materiais, há uma grande necessidade de pesquisas adicionais para otimizar a microestrutura e as propriedades dos AID para aplicações específicas e com exigências mais rígidas [5].

O contínuo desenvolvimento de AID e a otimização de seus processos de fabricação são cruciais para expandir seu uso e reduzir seus custos de produção. O estudo da microestrutura e transformações de fase de AID pode fornecer informações valiosas para o projeto de novas ligas com propriedades aprimoradas, contribuindo para o desenvolvimento de materiais para o século XXI [4].

Efeitos do processamento nos Aços Duplex

O surgimento de fases deletérias nos aços duplex está diretamente relacionado ao processamento. Durante a solidificação do aço, pode ocorrer segregação de elementos, o que leva à formação de fases deletérias, como a fase sigma. Além disso, o tratamento térmico também pode causar a formação de fases deletérias, especialmente se for realizado a temperaturas elevadas [1,9].

O processo de soldagem também pode contribuir para a formação de fases deletérias nos AID. Durante a soldagem, a zona termicamente afetada é exposta a altas temperaturas, o que pode levar à formação de fases deletérias, como a fase sigma e a fase chi. Além disso, a rápida taxa de resfriamento durante a soldagem também pode levar à formação de fases deletérias [9].

Outro fator que pode contribuir para o surgimento de fases deletérias nos AID é a exposição a temperaturas elevadas por um período prolongado. Isso pode ocorrer em equipamentos de processamento químico. Nessas condições, o material pode sofrer envelhecimento a longo prazo, o que pode levar à formação de fases deletérias, como a fase sigma (σ) e a fase chi (χ) [9].

Quanto a isso pode-se citar fontes recentes que avaliaram a evolução da textura da fase sigma em uma amostra 2205 de aço duplex de grão ultrafino [6]. A microestrutura do AID em diferentes condições de processamento pode ser observada apresentada na Figura 3.5. A amostra recebida exibiu uma disposição lamelar típica das fases ferrítica e austenítica. Após laminação a frio, a microestrutura do aço duplex foi severamente deformada e, posteriormente, durante o envelhecimento a 850°C, mesmo por curtos períodos, observou-se uma precipitação intensa de fases e compostos intermetálicos deletérios. A fase χ , carbonetos e, especialmente, a fase σ , com a maior fração de precipitação entre as fases identificadas.

Como pode ser observado na Figura 3.5, a fase σ foi caracterizada por uma morfologia poligonal ou, às vezes, alongada. Pode-se identificar também que para períodos prolongados de envelhecimento, a fase ferrítica é quase completamente consumida pela fase σ [6].

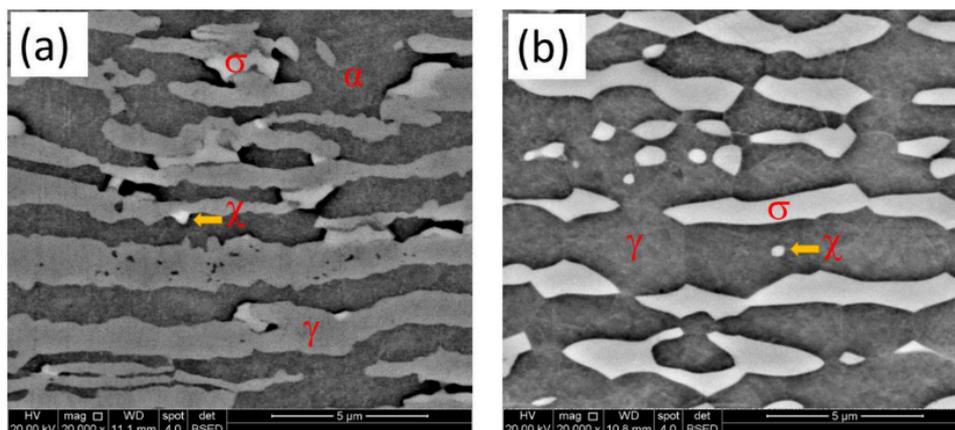
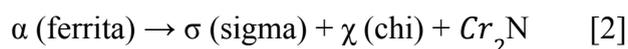


Figura 3.5. (a) duplex 2205 envelhecido a 850°C por 300s e (b) envelhecido a 850°C por 86.400 s [6].

As fases secundárias podem se formar durante o processo de fabricação e influenciar diretamente na microestrutura e nas propriedades do material. Existe uma influência do tratamento térmico na formação de fases secundárias em aços duplex e como isso afeta o comportamento à corrosão desses materiais. O tratamento térmico pode levar à precipitação de fases secundárias, como a sigma (σ) e a chi (χ), que podem prejudicar a resistência à corrosão dos AID [1,2].

A formação de fases secundárias, como nitretos e carbonetos, pode reduzir significativamente a resistência à corrosão do aço inoxidável duplex. Isso ocorre porque essas fases secundárias são geralmente menos nobres do que a matriz do aço inoxidável e, portanto, podem atuar como sítios preferenciais para a corrosão. Além disso, as fases secundárias podem levar à segregação de elementos de liga e, conseqüentemente, aumentar a suscetibilidade à corrosão intergranular [2].

De maneira geral, a ferrita pode sofrer transformações em fases secundárias através da reação eutetoide:



Embora a fase χ surja antes da fase σ , ela acaba sendo transformada em fase σ após um longo período de envelhecimento. A formação dos precipitados das fases σ e χ resulta na diminuição do cromo e molibdênio na ferrita. Como resultado, a fase ferrita com alto teor de níquel acaba por se tornar instável e transforma-se eventualmente em austenita secundária (γ_2) [2].

As fases sigma e chi são consideradas deletérias, pois têm menor resistência à corrosão do que as fases austenita e ferrita presentes no aço inoxidável duplex. A formação dessas fases secundárias pode levar a uma diminuição da resistência à corrosão intergranular e pitting do aço duplex [1,2,9].

De acordo Gunn R. [7], a quantidade e a combinação de elementos de liga podem afetar significativamente a microestrutura e as propriedades dos aços duplex. Os elementos de liga mais significativos nos aços inoxidáveis duplex são o cromo, o molibdênio e o nitrogênio.

O cromo é o principal elemento de liga que confere resistência à corrosão ao aço duplex, também é o que mais contribui para a formação de fase ferrítica em AID, mas é um elemento que reduz a solubilidade de nitrogênio na fase austenítica. Isso pode levar a uma diminuição na estabilidade da fase austenítica e à formação de precipitados ricos em nitrogênio, como nitretos e carbonitretos [7].

Já o molibdênio melhora a resistência à corrosão sob tensão e à corrosão por pites. Além disso, o molibdênio ajuda a melhorar a resistência ao desgaste e a fadiga do aço inoxidável duplex. Mas, ele também pode afetar a formação de precipitados em AID. Ele aumenta a solubilidade de nitrogênio na fase austenítica e pode levar à formação de precipitados de Mo_xN e Mo_xCN . Além disso, o molibdênio também pode aumentar a estabilidade da fase ferrítica e diminuir a tendência à formação de precipitados de intermetálicos [7].

O nitrogênio, embora seja considerado um elemento de liga secundário, pode ter um efeito significativo na formação de precipitados em AID. Para as propriedades de corrosão ele melhora a resistência à corrosão localizada, à corrosão sob tensão, corrosão por pite, além de resistência a fadiga e à resistência mecânica geral do AID. Mas, ele também pode aumentar a estabilidade da fase austenítica, reduzir a precipitação de intermetálicos e aumentar a formação de precipitados de nitreto e carbonitretos [7].

Os elementos de liga presentes nos AID têm um efeito significativo na formação de precipitados. Portanto, é essencial em várias aplicações evitar a formação de precipitados prejudiciais. A Figura 3.6. abaixo ilustra o comportamento de formação de precipitados relacionando-os com a presença de alguns elementos de liga como Mo, W, Cr, Cu e Si [7].

Pode-se inferir, por exemplo, que as fases χ (chi) e σ (sigma), citadas anteriormente como fases deletérias, serão formadas em tempos menores e em temperaturas abaixo de 1000°C na presença de Cr, Mo, W ou Si, assim como também pode-se formar carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e as fases γ_2 e R.

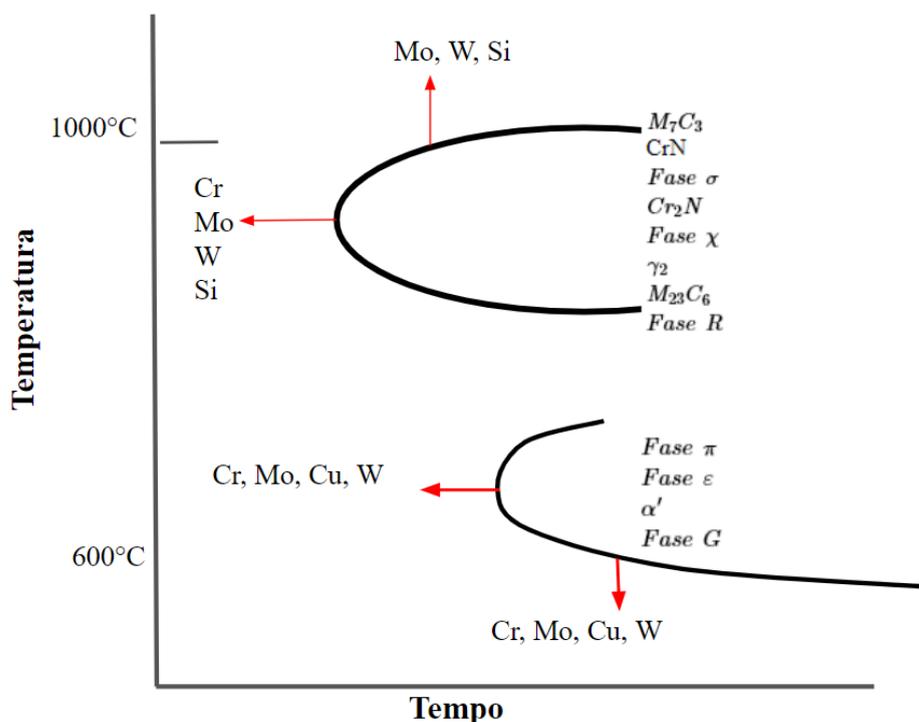


Figura 3.6. Efeito dos elementos de liga na formação de precipitados e fases (Adaptado de [7]).

O processo de conformação plástica, como a laminação a frio, causa uma maior deformação nas microestruturas do material, facilitando a formação de fases secundárias. Por outro lado, o processo de austenitização pode levar à dissolução de fases secundárias existentes, diminuindo sua concentração no material [2].

Também há uma correlação entre o efeito do tratamento térmico na formação de fases secundárias e a corrosão do aço inoxidável duplex. O aumento da temperatura de tratamento térmico leva a uma maior formação de fases secundárias, especialmente nitretos e carbonetos, e a uma maior suscetibilidade à corrosão. No entanto, o tratamento térmico a uma temperatura mais alta, acima de 1050°C, reduz significativamente a corrosão [2].

O processamento dos aços inoxidáveis pode levar a problemas de microestrutura que afetam diretamente as propriedades mecânicas desses materiais. A deformação a frio,

por exemplo, pode resultar em uma microestrutura heterogênea, com diferentes graus de deformação e estruturação, afetando negativamente a ductilidade e a tenacidade de um aço austenítico [8]. Para os aços inoxidáveis duplex, a laminação a frio e diferentes tratamentos térmicos pode afetar significativamente suas propriedades mecânicas e microestruturais, levando a uma diminuição na tenacidade e aumento na dureza [1].

A Figura 3.7. mostra a presença de nucleação de trincas e “voids” (vazios) ao longo da fronteira da fase austenita e da interface austenita-martensita de duas amostras, (a) sem deformação e (b) com deformação (30-40%). Os micros vazios parecem estar alongados na direção de carregamento de tração para a amostra como fornecida (a), enquanto o mesmo parece ser quase esférico para a amostra com deformação (b), indicando menor ductilidade para este último caso. Fica evidente a transição de fratura predominantemente dúctil na amostra recebida para uma fratura mais frágil nas amostras deformadas, indicando os efeitos da deformação a frio em um aço austenítico [8].

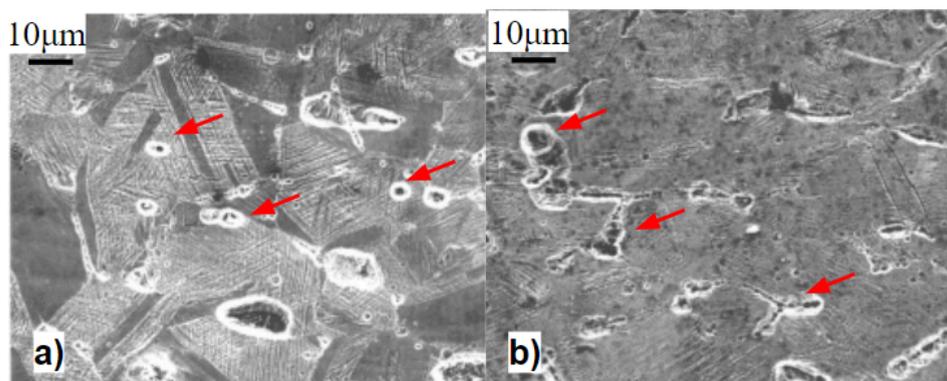


Figura 3.7. Microscopia eletrônica de varredura de um (a) Aço austenítico como recebido sem deformação; (b) aço austenítico com deformação 30-40% [8].

O problema dessas microestruturas também pode surgir devido a um processamento inadequado, como altas taxas de resfriamento ou temperaturas muito elevadas no aquecimento. Isso pode levar à formação de martensita e outros compostos indesejáveis, o que resulta em uma diminuição das propriedades mecânicas do aço. Além disso, a presença de inclusões e segregações pode levar a problemas de fragilização e trincas durante o processamento [8].

A homogeneização da microestrutura pode ser um desafio já que é influenciada por diversos fatores, como a taxa de resfriamento, condições de deformação, composição

química e condições de tratamento térmico. Uma microestrutura homogênea é essencial para garantir propriedades mecânicas uniformes em toda extensão nos aços [8].

O envelhecimento é outro fator muito estudado nos aços duplex, pois ele é capaz de alterar significativamente a microestrutura. Nos estudos de Silva et al. [1] mostrou-se que o tratamento térmico aumentou a fração volumétrica de precipitados intermetálicos, diminuiu a quantidade de austenita e aumentou a quantidade de ferrita. Essas mudanças microestruturais levaram a uma diminuição na tenacidade do material e um aumento na dureza.

Outro estudo, de Ornek et al 2017 [9], discorreu sobre a fragilização por envelhecimento em aços inoxidáveis duplex. É bem conhecido que acima de 400°C de temperatura, o envelhecimento pode causar fragilização por precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis duplex, o que leva a uma redução na ductilidade e tenacidade do material.

O trabalho revelou que o envelhecimento a 475°C levou a um aumento na precipitação de fases sigma e cromo-nitreto, além de uma diminuição na fração volumétrica de ferrita. A formação de fase sigma foi observada mesmo em baixas taxas de deformação plástica, sugerindo que a fragilização não é um processo puramente mecânico [9].

A análise das características de fratura das amostras mostrou que a fragilização por envelhecimento foi associada à formação de micro trincas intergranulares. A Figura 3.8, a seguir, mostra um mapa de LMO para as amostras utilizadas no estudo – como fornecida e após 255 h de envelhecimento. É visível que a amostra (b), envelhecida, possui numerosos *hot spots* visíveis principalmente na ferrita, já na amostra como fornecida algumas leves heterogeneidades de deformação. A explicação para essas microtrincas é que a ferrita e a austenita possuem diferentes coeficientes de expansão térmica e comportamento de deformação. Durante o resfriamento, a austenita pode distorcer mais facilmente do que a ferrita, o que pode levar ao desenvolvimento localizado de deformação na austenita, especialmente em regiões de grãos pequenos. A ferrita não pode suportar grandes tensões térmicas durante o resfriamento, portanto, pequenas distorções dentro do grão podem causar o desenvolvimento localizado de deformação nos contornos de grãos [9].

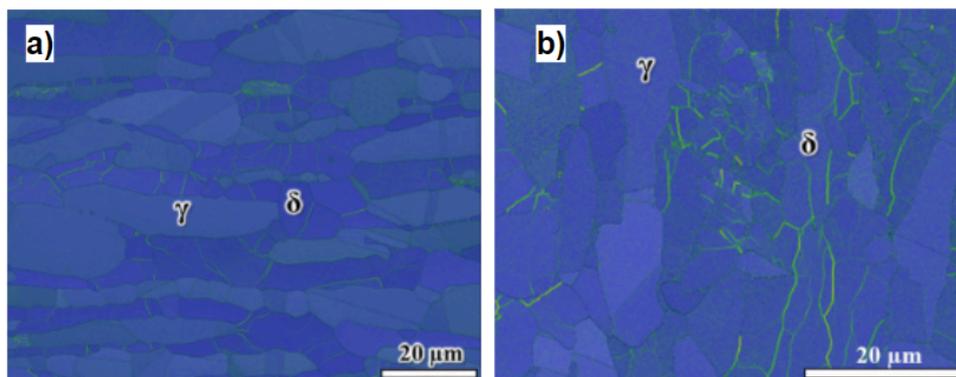


Figura 3.8. Mapa de fases EBSD para (a) amostra como fornecida e (b) amostra aquecida a 475°C e envelhecida por 255 h [9].

Foi observado também que a fragilização foi influenciada pela presença de inclusões de sulfeto, que atuaram como pontos de nucleação para a formação de micro trincas. Além disso, notou-se uma diminuição na quantidade de austenita na microestrutura, que pode afetar negativamente a resistência à corrosão do material. A análise microestrutural também revelou a presença de inclusões de óxido de alumínio e de zircônio, que são conhecidas por contribuir para a fragilização por hidrogênio. Ou seja, o envelhecimento levou à formação de uma microestrutura complexa e heterogênea, que pode afetar negativamente as propriedades mecânicas e de corrosão do AID[9].

Além disso, a laminação a frio, também pode afetar o comportamento do envelhecimento térmico. O material que foi laminado a frio antes do envelhecimento térmico apresentou uma menor fração volumétrica de precipitados e uma microestrutura mais heterogênea em comparação com o material sem laminação a frio. Essa heterogeneidade microestrutural pode ter contribuído para a diminuição adicional da tenacidade do material [1].

Outro fato a ser considerado para processamento de aços inoxidáveis é a deformação a frio. Em aços austeníticos [17], notou-se que ela aumenta a magnitude do efeito de envelhecimento por deformação. O efeito foi mais pronunciado em temperaturas mais baixas, onde foi observada uma diminuição da ductilidade e um aumento da resistência à tração após o envelhecimento. Observou-se que a formação de precipitados de carboneto e nitreto em interfaces de grão e contornos de grão foi um dos principais fatores responsáveis pelo efeito de envelhecimento por precipitação. Além disso, o aumento da densidade de deslocações e o endurecimento por solução sólida também contribuíram para o efeito [17].

O envelhecimento por deformação ocorre quando o material é deformado plasticamente, seguido de um período de envelhecimento que pode aumentar a dureza e reduzir a ductilidade. A formação de defeitos, tais como linhas de deslocações, durante a deformação plástica pode facilitar a nucleação de fases deletérias como o carboneto de cromo e nitreto, que são prejudiciais à resistência à corrosão, principalmente em aços duplex. Além disso, o envelhecimento por deformação aumenta a densidade de deslocações, e como resultado, a nucleação de fases deletérias foi acelerada [17]

Os aços inoxidáveis duplex também exigem cuidados na soldagem. Ao soldar, é fundamental começar com um material que esteja adequadamente tratado termicamente e livre de fases intermetálicas [3]. A formação de fases intermetálicas é algo que prejudica para aplicações que exigem solda pois não há uma fração volumétrica específica da fase sigma definida como aceitável em uma solda ou ZAC na norma ISO 17781, devido à dificuldade de estabelecer e medir facilmente a presença de baixos níveis de fases intermetálicas usando o microscópio óptico [4,5,7].

Em contraponto, a boa avaliação de mecanismos de processamento pode melhorar visivelmente as propriedades de aços duplex. Estudos como o de Wasserman et al. (2021) [10] mostra que o tempo de envelhecimento pode melhorar as propriedades dos aços duplex com amostras de um UNS S32205 e UNS S32304. O envelhecimento a baixa temperatura (150°C) foi realizado em ambos os aços por diferentes períodos (até 10.000 h). O estudo mostrou que o aumento do tempo de envelhecimento levou a um aumento na dureza dos aços, principalmente para o aço UNS S32205, como pode-se observar na Figura 3.9.

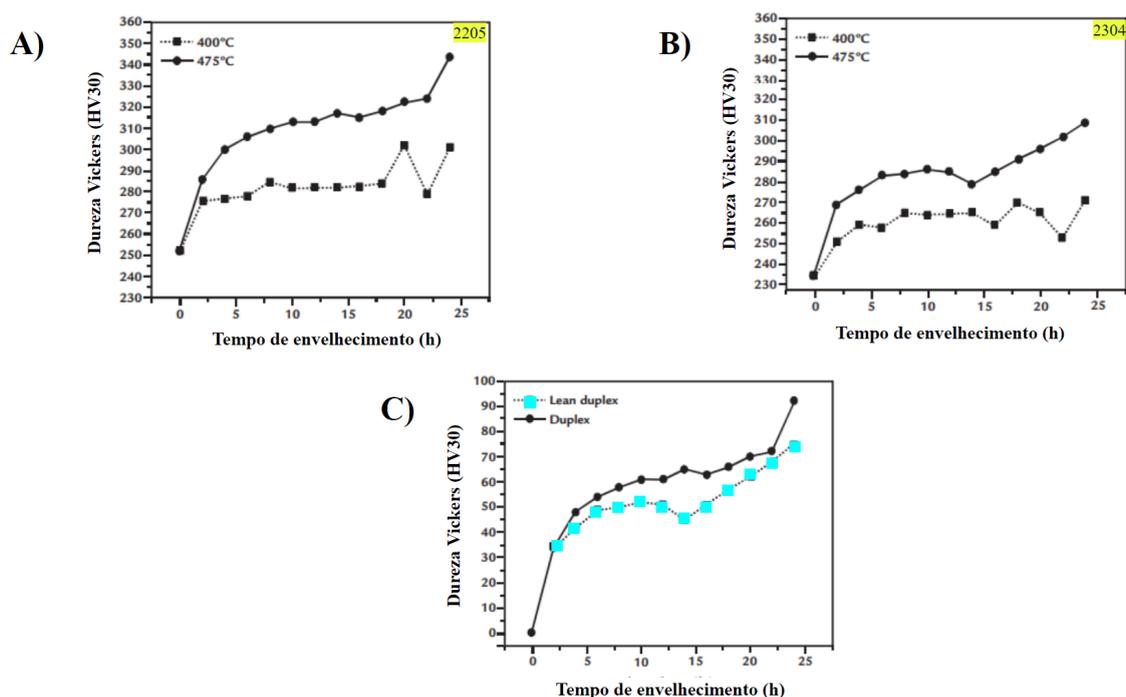


Figura 3.9. Resultados de dureza das amostras A) duplex (2205) e B) lean duplex (2304) e C) comparação de seus resultados (adaptada de [10]).

Além disso, houve um aumento na resistência à corrosão do aço UNS S32205 com o tempo de envelhecimento, enquanto a resistência à corrosão do aço UNS S32304 permaneceu praticamente inalterada. A microestrutura também foi afetada pelo envelhecimento, com a formação de precipitados de fase sigma em ambos os aços após longos períodos de envelhecimento. Ou seja, o envelhecimento a baixa temperatura pode melhorar as propriedades dos aços inoxidáveis duplex UNS S32205 e UNS S32304, mas a melhoria é mais significativa no aço UNS S32205 [10]. Uma comparação das propriedades iniciais e as resultantes após envelhecimento é dada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Comparação das propriedades das amostras UNS S32304 e UNS S32205 como fornecidas e após envelhecimento [10]

Propriedades	<i>Lean Duplex UNS S32304</i>			<i>Duplex UNS S32205</i>		
	Como fornecida	475°C/ 4 h	475°C/ 8 h	Como fornecida	475°C/ 4 h	475°C/ 8 h
Lim. De Escoamento (0,2%) – (Mpa)	534	632	660	573	676	706

Lim. De Tração (MPa)	722	779	803	798	867	891
Dureza (HV)	234	276	284	252	300	310
Alongamento (%)	29.7	27.1	23.9	28.2	24.2	23.5
$\epsilon_{unif.}$	22.2	18.5	17.0	21.1	18.6	18.4
Tenacidade (10^6 J/m ³)	216.0	209.8	203.4	205.5	195.3	182.0

O entendimento do processamento, da deformação e da formação de defeitos traz conclusões sobre como essas variáveis podem afetar a formação de fases deletérias e sua influência nas propriedades mecânicas e de corrosão do aço inoxidável duplex.

Estratégias de processamento, como a escolha de parâmetros de tratamento térmico e a aplicação de deformação controlada, podem ser usadas para minimizar a formação de fases deletérias e melhorar a resistência à corrosão e à fadiga do AID [17]. Outra maneira seria através do controle da composição química, temperatura de tratamento térmico e outras variáveis de processamento para minimizar a formação de fases secundárias [2].

3.2. Decomposição Espinodal

A decomposição espinodal é um fenômeno que ocorre em materiais que apresentam uma miscibilidade limitada em suas fases e materiais com alta energia livre de superfície, como é o caso dos aços inoxidáveis duplex [14].

De acordo com Cahn (1968) [19], o primeiro a relatar cientificamente o conceito de decomposição espinodal, dependendo da supersaturação, um sistema pode se decompor em dois regimes distintos: nucleação e crescimento (NC) e decomposição espinodal (DE). A nucleação clássica é geralmente observada para sistemas com baixa supersaturação, quando a curvatura da curva de energia livre $F(C)$ é positiva. Para uma supersaturação mais alta, a liga se torna instável e a decomposição espinodal é observada. A linha de campo espinodal define os limites entre os regimes NC e DE. Em contraste com o regime de nucleação e crescimento, não há barreira de nucleação a ser superada na decomposição espinodal. A *up hill diffusion* (difusão a favor do gradiente) é observada: pequenas flutuações de concentração presentes inicialmente no material aumentam gradualmente com o tempo de envelhecimento e as interfaces de fases são difusas [19].

Pode ser caracterizada pela formação de estrutura com alternância de camadas finas de uma fase rica em cromo e uma fase pobre em cromo. Este fenômeno é conduzido por flutuações de concentração em escala atômica que ocorrem espontaneamente no material, levando à formação de uma microestrutura com uma alta densidade de interfaces entre as fases, criando áreas com diferentes composições que evoluem para uma estrutura espinodal caracterizada pela presença de fases coexistentes com um comprimento de onda típico. Essa flutuação de composição é causada pelo efeito das interações entre átomos na liga, que podem levar a uma redução da energia livre da liga [12].

A fragilização é uma consequência inevitável de um hiato de miscibilidade no sistema Fe-Cr, dentro do qual a ferrita (α) pode se decompor em uma fase rica em Fe (α) e uma fase rica em Cr (α'), como mostrado esquematicamente na Figura 3.10 e descrito na equação 3.

Dentro do campo espinodal, a decomposição ocorre por meio da decomposição espinodal, enquanto imediatamente fora da linha desse, a decomposição pode ocorrer por nucleação e crescimento [11].

Nesse processo, há uma separação espontânea e desordenada das fases, formando regiões ricas em uma fase e regiões ricas em outra fase. Ocorre a formação de duas fases que se separam de maneira muito refinada, resultando em um material com boas propriedades mecânicas. A decomposição espinodal ocorre quando a energia livre do material é alta, e a diferença de energia entre as duas fases é pequena. Ou seja, resulta em um hiato de instabilidade termodinâmica, que leva a separação das duas fases [14].

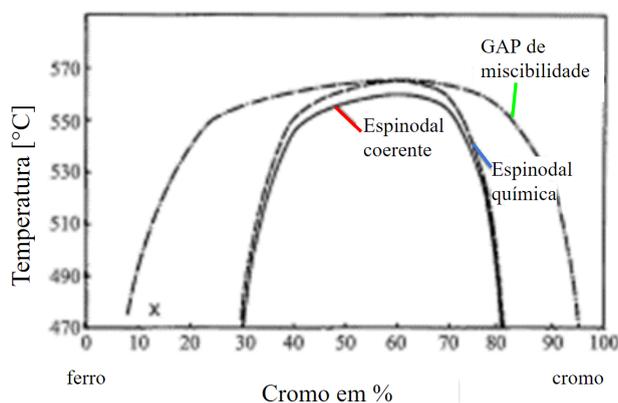
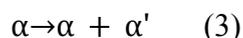


Figura 3.10. O hiato de miscibilidade no sistema Fe-Cr (mostrada esquematicamente). Dentro da zona de espinodal, a decomposição ocorre por meio de decomposição espinodal. Fora da zona de espinodal, a decomposição pode ocorrer por meio de nucleação e crescimento [11].

O tamanho das fases é determinado pelas condições do processo, como a temperatura e a taxa de resfriamento. Quando as fases se separam de maneira fina, o material resultante pode apresentar propriedades mecânicas superiores, como uma maior resistência à fadiga. Esse processo ocorre sem a necessidade de um agente externo, como calor ou deformação plástica, mas pode ser influenciado por eles, e pode ser favorecido pela presença de impurezas e defeitos no material [14].

Em alguns estudos [12] pode-se inferir que a decomposição espinodal é um mecanismo para a formação da fase G, muito comum em ligas de níquel. Ela é composta principalmente de níquel e silício e é conhecida por ter propriedades mecânicas e térmicas interessantes, como alta resistência à tração e baixa condutividade térmica. Na Figura 3.11, demonstra-se uma reconstrução tridimensional em que as partículas da fase G se encontram nas interfaces α - α' . Isto pode indicar que a nucleação potencialmente será favorecida pelos fluxos opostos de difusão de Ni e Si através da interface α/α' , elementos que se distribuem em Ni e Si α' durante a decomposição da ferrita. A ausência de partículas no interior dos domínios α ou α' sugere que a decomposição espinodal α - α' é a principal responsável pela precipitação da fase G [12].

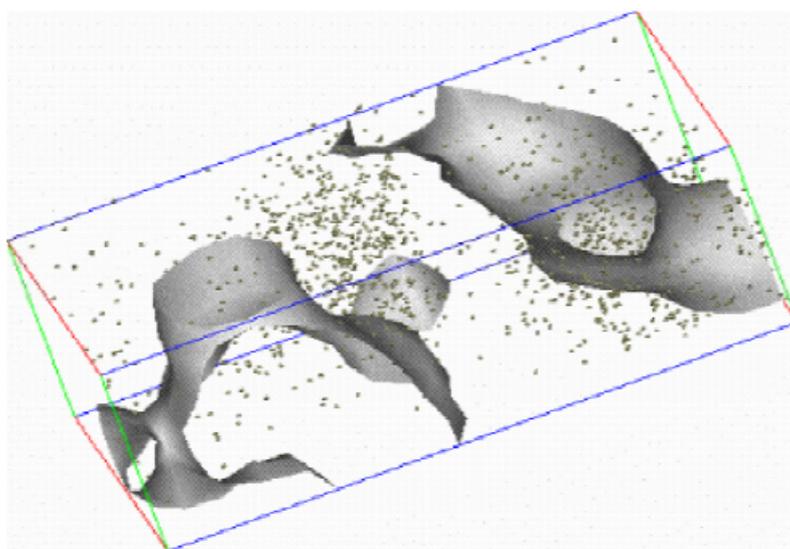


Figura 3.11. Reconstrução tridimensional das redes α - α' e o precipitados da fase G a partir da técnica *3DAP reconstruction* (APFIM) [12].

A decomposição espinodal da ferrita é encontrada em ligas Fe-Cr ferríticas aquecidas a 280-500°C, devido à presença de uma lacuna de miscibilidade no sistema. Os aços inoxidáveis duplex sofrem da "fragilização a 475°C" associada à precipitação da fase α' rica em Cr e da fase α rica em Fe dentro dos grãos ferríticos, ou seja, a decomposição espinodal. O tratamento de envelhecimento de baixa temperatura causa uma redução significativa na resistência ao impacto dos aços inoxidáveis duplex, especialmente a 475°C com tempos de envelhecimento ≥ 1000 min. O tratamento também cria densas regiões de deslocações na fase ferrítica devido a uma diferença no coeficiente de expansão térmica entre os grãos ferríticos e austeníticos. O envelhecimento prolongado leva à formação de uma fase G (cfc; 25% Cr, 25% Ni, 4% Mo) ao longo das deslocações na fase ferrítica [2].

Alguns estudos [13] mostraram que durante o processo de recozimento a temperaturas abaixo de 550°C, a fase de austenita não sofre grandes alterações, enquanto a fase de ferrita sofre a decomposição espinodal. A microestrutura resultante de uma amostra recozida a 500°C por 2000 h é caracterizada por algumas "manchas" ou do inglês "mottled" típico da decomposição espinodal e pela intersecção de discordâncias, mostrando por exemplo na Figura 3.12.

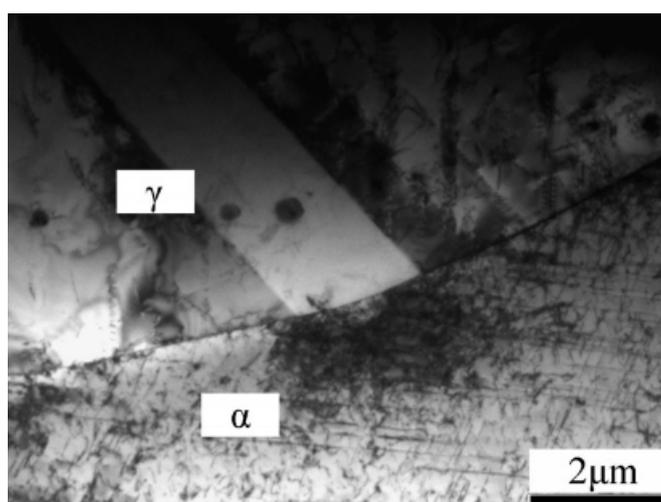


Figura 3.12. Microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra 7Mo-PLUS recozida 500°C for 2000 h [13].

A decomposição espinodal pode ser iniciada em temperaturas abaixo ou acima da temperatura ambiente, dependendo das características da liga. Se a liga estiver em um estado de supersaturação em uma determinada temperatura, a decomposição espinodal pode ocorrer abaixo da temperatura ambiente, enquanto, se a liga estiver em um estado de saturação em uma determinada temperatura, a decomposição espinodal pode ocorrer acima da temperatura ambiente [12].

O mecanismo da decomposição espinodal é amplamente influenciado pelas condições de processamento e pelo envelhecimento térmico, que afetam a estrutura da liga, a energia livre e a composição. A decomposição pode ser acelerada pelo envelhecimento térmico que afeta a energia livre da liga e promovem a formação de fases. Por outro lado, as impurezas e as inclusões presentes na liga podem retardar a decomposição espinodal [12].

Um dos campos não estudados que motivam esta pesquisa é a influência da deformação na decomposição espinodal. Poucos são os autores que discutiram sobre o assunto trazendo conclusões significativas, como por exemplo Hättestrand et al. [11].

De modo geral, as observações realizadas por Hättestrand et al. [11] no material não deformado envelhecido a 500°C indicam que nesse estado de material ocorre a decomposição da ferrita por meio de um mecanismo de nucleação e crescimento. A Figura 3.13 mostra um grão de ferrita na amostra não deformada, envelhecida a 450°C por 240 h onde observa-se a estrutura manchada típica da presença de decomposição espinodal.

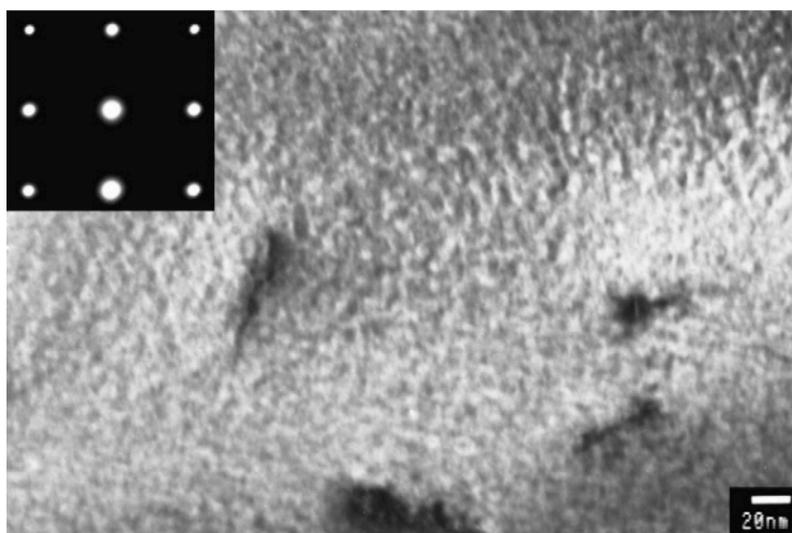


Figura 3.13. Micrografia eletrônica de transmissão de uma amostra de grão de ferrita sem deformação [11].

Em comparação com os resultados de MET do material deformado e envelhecido existem algumas diferenças. Pode ser observado um contraste marmoreado, típico da presença de decomposição espinodal. O contraste marmoreado decorrente da decomposição espinodal também é visível na imediata vizinhança das fronteiras de fases ferrita/austenita. Essas amostras podem ser visualizadas na Figura 3.14. Tais observações indicam claramente que o mecanismo de separação de fases no material deformado envelhecido a 500 °C é a decomposição espinodal [11]

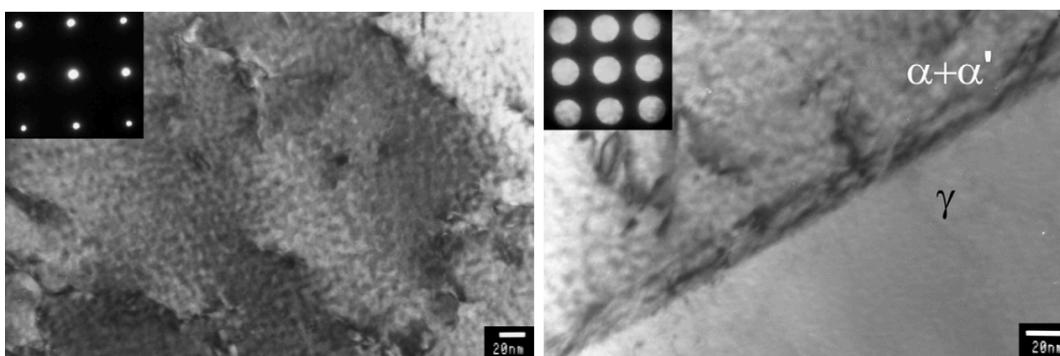


Figura 3.14. Observação do aspecto modular da decomposição espinodal em duas amostras envelhecidas e deformadas [11].

Algumas das vantagens desse mecanismo são o aumento na dureza e resistência mecânica, bem como uma melhoria na resistência à corrosão e à fadiga. Isso ocorre devido ao aumento da densidade de interfaces entre as fases, o que leva a uma maior resistência à propagação de trincas e à formação de defeitos. Além disso, a decomposição espinodal pode ser utilizada para a produção de ligas com diferentes composições e propriedades, permitindo uma maior flexibilidade na fabricação de materiais com desempenhos específicos [12].

A utilização da decomposição espinodal tem a vantagem de melhorar as propriedades mecânicas do material sem a necessidade de adição de outros elementos de liga. No entanto, a aplicação da decomposição espinodal pode ser limitada pela dificuldade de controlar o tamanho das fases resultantes e pela possibilidade de surgimento de defeitos no material [14].

Entre desvantagens que podem ser citadas são a redução na ductilidade e tenacidade do material. Isso ocorre porque a formação de interfaces entre as fases pode atuar como locais preferenciais para o início da fratura, o que pode levar a uma redução na capacidade de deformação plástica para altas tensões. Além disso, o processo de decomposição espinodal pode ser difícil de controlar e requer um conhecimento detalhado das condições de tratamento térmico e das características do material [12].

Outro ponto é a possibilidade de instabilidade estrutural a longo prazo. Isso ocorre porque a decomposição espinodal resulta em uma microestrutura metaestável, que pode evoluir ao longo do tempo. Isso pode resultar em uma perda das propriedades mecânicas do material a longo prazo. Portanto, é importante avaliar cuidadosamente as condições de uso do material antes de aplicar a decomposição espinodal [14].

No geral, a decomposição espinodal é um fenômeno complexo que pode trazer várias vantagens e desvantagens para as ligas metálicas. O seu impacto nas propriedades do material pode ser altamente dependente das condições de tratamento térmico e da composição química da liga, tornando-se um desafio para os engenheiros de materiais e de processos. No entanto, a decomposição espinodal pode ser uma ferramenta poderosa para o desenvolvimento de materiais com desempenho específico, desde que seja utilizado com cuidado e compreensão adequados [12].

Também por isso a decomposição espinodal é um fenômeno importante para o entendimento do comportamento de ligas, pois pode ser utilizada para controlar e melhorar as propriedades mecânicas das ligas. Por exemplo, a decomposição espinodal pode levar ao aumento da resistência mecânica e da tenacidade das ligas, tornando-as mais adequadas para aplicações em que essas propriedades são críticas. Os desafios, no entanto, envolvem a formação de microestruturas heterogêneas, o que pode afetar negativamente outras propriedades da liga, como a resistência à corrosão [12].

A transformação em ferrita espinodal é um mecanismo que pode ser utilizado para melhorar as propriedades mecânicas de aços inoxidáveis duplex. Sua aplicação requer um controle cuidadoso das condições de processo e uma avaliação cuidadosa das condições de uso do material a longo prazo [14]. É um fenômeno importante em aços inoxidáveis duplex, uma vez que esse processo pode melhorar suas propriedades mecânicas [11].

Alguns estudos já exploram a decomposição espinodal como uma forma de aumentar a resistência à fadiga de aços duplex. A decomposição espinodal pode levar à formação de uma microestrutura com uma distribuição mais uniforme de tensões e uma maior resistência à iniciação e propagação de trincas de fadiga. Além disso, a decomposição espinodal pode ser controlada por meio de variações no teor de elementos de liga, temperatura e tempo de tratamento térmico, permitindo a otimização da microestrutura para atender a diferentes requisitos de desempenho [14].

Nos os estudos de Krupp et al. (2016) [14] foi possível observar a diferença da tensão absorvida pelo número de ciclos até a fatura entre a amostra como fornecida e após fenômeno fragilização por envelhecimento e consequente formação de α' , advinda de decomposição espinodal, demonstrado pela Figura 3.15 a seguir.

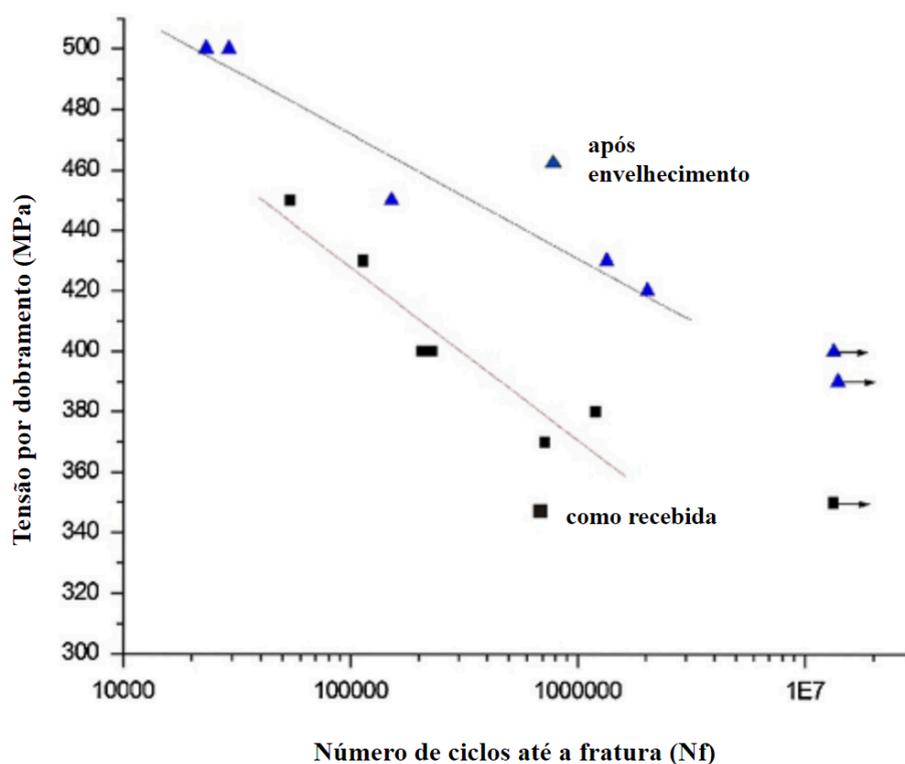


Figura 3.15. Comparação dos testes de tensão por dobramento e o número de ciclos até a fratura para as amostras como fornecida e envelhecidas [14].

A melhoria do comportamento de fadiga em aços inoxidáveis duplex pode ser alcançada ajustando-se as resistências individuais de suas fases, austenita e ferrita, respectivamente. A decomposição espinodal da ferrita, devido ao tratamento térmico a 475°C, resulta em um aumento pronunciado da resistência dos grãos de ferrita, o que pode levar a um aumento na resistência à fadiga de alto ciclo (HCF) [14].

Também podem ser citados outros que observaram que a decomposição espinodal pode ocorrer em diferentes escalas, dependendo das condições de tratamento térmico. Também foi sugerido que a taxa de decomposição espinodal pode ser controlada pela composição química e pelas condições de processamento, o que pode ter implicações importantes para o projeto e a produção de aços inoxidáveis duplex com propriedades específicas [11].

Alguns dos resultados [11] mostraram que a decomposição espinodal da ferrita levou à formação de uma microestrutura fina com uma distribuição homogênea de partículas de cromo na matriz de ferrita. A microestrutura formada após o envelhecimento térmico apresentou um aumento na dureza e resistência à tração, juntamente com uma redução na tenacidade. Os autores também observaram uma diminuição no teor de molibdênio da matriz de ferrita durante a decomposição espinodal [11].

Isto pode indicar que o fenômeno de decomposição espinodal pode ser uma técnica eficaz para melhorar as propriedades mecânicas de AID submetidos a trabalho a frio. Mesmo que ocorra uma redução na tenacidade, que deve ser cuidadosamente avaliada, especialmente em aplicações de alta resistência e com requisitos de resistência à corrosão sob tensão [11].

Uma vez que a decomposição espinodal pode ter um impacto significativo nas propriedades mecânicas dos AID, como por exemplo, formando partículas finas que aumentarão a resistência à tração, a resistência ao impacto e a resistência à fadiga, estudos surgem no intuito de avaliar essa transformação.

Outro tópico discutido em alguns casos é que a decomposição espinodal também pode levar a um aumento da fragilização por hidrogênio, algo que é evitado em todos os AID [11]. Durante o processo de decomposição espinodal, ocorre a formação de uma microestrutura com uma grande quantidade de interfaces, que são consideradas locais favoráveis para a adsorção e difusão de hidrogênio. Isso pode levar a um aumento da concentração de hidrogênio nos locais de interface, o que pode levar à formação de micro trincas e posterior falha do material [12].

Além disso, a decomposição espinodal pode levar à formação de regiões com diferentes concentrações de elementos de liga. Se ocorrer uma diferença significativa nas concentrações desses elementos entre as regiões, pode ocorrer a formação de pilhas

galvânicas, o que pode levar à corrosão localizada e à perda de resistência à corrosão, prejudicando completamente as aplicações dos aços inoxidáveis duplex [11,12].

A decomposição espinodal pode ser controlada por meio da otimização das condições de tratamento térmico ou mecânico. Por exemplo, um aumento na temperatura de envelhecimento pode levar a uma decomposição espinodal mais completa, o que pode levar a uma melhoria das propriedades mecânicas. Além disso, a quantidade de trabalho a frio pode ser controlada para evitar uma separação completa da fase austenítica [11].

A compreensão dos efeitos da decomposição espinodal vem se tornando crucial para a produção e desenvolvimento de aços inoxidáveis duplex. Esse fenômeno pode ser usado para melhorar as propriedades mecânicas dos aços duplex, mas também pode levar a um comprometimento da ductilidade. Em alguns casos pode causar defeitos que causarão grandes prejuízos de aplicabilidade dos AID [11,12,14].

Até o momento da publicação desta tese havia os seguintes números, demonstrados na Tabela 3.5 sobre pesquisas que relacionam a decomposição espinodal em aços inoxidáveis duplex, a deformação a frio e envelhecimento. Para esses números foi utilizado o filtro “*cold worked duplex steel spinodal decomposition*” no Google Scholar.

Tabela 3.5. Quantidade de artigos publicados sobre aços duplex deformados a frio e decomposição espinodal pesquisados no dia 02/12/2023

ANO DE PUBLICAÇÃO	QUANTIDADE DE ARTIGOS
A PARTIR DE 2023	46
A PARTIR DE 2022	168
A PARTIR DE 2019	419
TOTAL ENCONTRADO	1060

Os números já são baixos, porém, se notarmos os resultados das buscas é possível perceber que a ferramenta encontra artigos que possuem uma ou mais palavras utilizadas no filtro, visualizado na Figura 3.16 abaixo, sendo realmente difícil encontrar artigos que relacionem os três tópicos: deformação a frio, aços duplex, decomposição espinodal.

The image shows a Google Scholar search results page. The search query is "cold worked duplex steel spinodal decomposition". The page displays several search filters on the left and a list of search results on the right.

Search Filters:

- A qualquer momento:** Desde 2023, Desde 2022, Desde 2019, Período específico...
- Ordenar por relevância:** Ordenar por data
- Em qualquer idioma:** Pesquisar páginas em Português
- Qualquer tipo:** Artigos de revisão
- incluir patentes
- incluir citações
- Criar alerta

Search Results:

Aproximadamente 1.060 resultados (0,07 s)

[HTML] Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450–500 C
 M Hättestrand, P Larsson, G Chai, JO Nilsson... - Materials Science and ..., 2009 - Elsevier
 ... It was found that cold-deformation of duplex stainless steel ... nucleation and growth to spinodal decomposition. A tentative ... from spinodal decomposition. The observed effect means that ...
 ☆ Salvar Citar Citado por 107 Artigos relacionados Todas as 7 versões

[HTML] Investigation of thermally induced deterioration processes in cold worked SAF 2507 type duplex stainless steel by DTA
 T Berecz, É Fazakas, ER Fábrián, P Jenei, JE Maróti - Crystals, 2020 - mdpi.com
 ... is resulted by the spinodal decomposition of the ferritic phase ... spinodal decomposition zones with different Cr-concentrations are formed by uphill diffusion. The spinodal decomposition ...
 ☆ Salvar Citar Citado por 4 Artigos relacionados Todas as 7 versões

[HTML] Cavitation erosion of a spinodally decomposed wrought duplex stainless steel in a benign environment
 W Ai, KH Lo, CT Kwok - Wear, 2019 - Elsevier
 ... This paper looks into the possibility of using spinodal decomposition (SD) to improve the cavitation erosion (CE) resistance of a wrought duplex stainless steel (DSS) in benign ...
 ☆ Salvar Citar Citado por 13 Artigos relacionados Todas as 3 versões

[HTML] Thermal aging at 475 C of newly developed lean duplex stainless steel 2404: Mechanical properties and corrosion behavior
 R Silva, LFS Baroni, CL Kugelmeier, MBR Silva... - Corrosion ..., 2017 - Elsevier
 ... by spinodal decomposition and that this phenomenon has a stronger impact on the steel's ... The literature also reports that cold work can change the nature of the phase separation in ...
 ☆ Salvar Citar Citado por 36 Artigos relacionados Todas as 2 versões

Figura 3.16. Visualização dos resultados do filtro de busca para artigos e citações sobre “cold worked duplex steel spinodal decomposition”. (Google Scholar)

Observa-se que há artigos que relacionam apenas uma palavra ou outra do filtro e não todas. Entre as referências citadas nesse trabalho foram encontradas somente duas que relacionamento a deformação a frio com a decomposição espinodal em aços duplex. Por isso, se dá relevância a este estudo ao promover a pesquisa acerca destes tópicos.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Os materiais de estudo consistiram no aço inoxidável duplex 2205, fornecido na configuração de tira laminada a quente e recozida, com dimensões de 4,15 mm de espessura e 150 mm de comprimento e 100 mm de largura, sendo fabricada pela Aperam South América. A composição química deste material é detalhada na Tabela 4.1 apresentada a seguir.

Tabela 4.1. Composição química (% em massa) do aço inoxidável duplex 2205

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,0234	1,797	0,0374	0,001	0,278	22,52	5,54	3,246	0,148	0,157

E a amostra do aço inoxidável duplex 2304 foi recebida na forma de tira laminada a quente e recozida, apresentando espessura de 4,08 mm e comprimento de 150 mm e largura de 100 mm. Foi produzida pela Aperam South América. A composição química desta amostra encontra-se detalhada na Tabela 4.2 apresentada adiante.

Tabela 4.2. Composição química (% em massa) do aço inoxidável duplex 2304

C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	Cu	N
0,011	1,45	0,0374	0,0004	0,20	22,87	4,2	0,275	0,453	0,1

4.2. Laminação a Frio

Ambas as tiras, 2205 e 2304 no estado original, foram submetidas a um processo de laminação a frio utilizando um laminador piloto Fröhling a uma velocidade de 6,5 m/min. O laminador encontra-se instalado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG. A redução de espessura alcançada foi de aproximadamente 76% nas duas amostras, obtida em 24 passes para o AID 2205 e 14 passes de laminação para o 2304, resultando em espessuras finais de 0,96 mm e 0,94 mm, conforme especificado nas Tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 Plano de passes de laminação a frio do aço inoxidável duplex 2205

	<i>hi (mm)</i>	<i>hf (mm)</i>	<i>Deformação Acumulada (%)</i>
1° passe	4,15	4,05	2,41
2° <i>passe</i>	4,05	3,83	7,71
3° <i>passe</i>	3,83	3,7	10,84
4° <i>passe</i>	3,70	3,5	15,66
5° <i>passe</i>	3,50	3,26	21,45
6° <i>passe</i>	3,26	2,91	29,88
7° <i>passe</i>	2,91	2,6	37,35
8° <i>passe</i>	2,60	2,35	43,37
9° <i>passe</i>	2,35	2,13	48,67
10° <i>passe</i>	2,13	2,01	51,57
11° <i>passe</i>	2,01	1,8	56,63
12° <i>passe</i>	1,80	1,65	60,24
13° <i>passe</i>	1,65	1,5	63,86
14° <i>passe</i>	1,50	1,35	67,47
15° <i>passe</i>	1,35	1,26	69,64
16° <i>passe</i>	1,26	1,2	71,08
17° <i>passe</i>	1,20	1,14	72,53
18° <i>passe</i>	1,14	1,1	73,49
19° <i>passe</i>	1,10	1,07	74,22
20° <i>passe</i>	1,07	1,02	75,42
21° <i>passe</i>	1,02	1	75,90
22° <i>passe</i>	1,00	0,99	76,14
23° <i>passe</i>	0,99	0,97	76,63
24° <i>passe</i>	0,97	0,96	76,87

Tabela 4.4 Plano de passes de laminação a frio do aço inoxidável duplex 2304

	<i>hi (mm)</i>	<i>hf (mm)</i>	<i>Deformação Acumulada (%)</i>
<i>1° passe</i>	4,08	3,67	10,00
<i>2° passe</i>	3,67	3,30	19,04
<i>3° passe</i>	3,3	2,97	27,21
<i>4° passe</i>	2,97	2,67	34,49
<i>5° passe</i>	2,67	2,40	41,10
<i>6° passe</i>	2,41	2,17	46,84
<i>7° passe</i>	2,17	1,95	52,13
<i>8° passe</i>	1,95	1,76	56,99
<i>9° passe</i>	1,76	1,58	61,18
<i>10° passe</i>	1,58	1,42	65,15
<i>11° passe</i>	1,42	1,28	68,68
<i>12° passe</i>	1,28	1,15	71,76
<i>13° passe</i>	1,15	1,04	74,63
<i>14° passe</i>	1,04	0,94	77,06

4.3. Tratamento Térmico

Após o processo de laminação a frio, as amostras foram direcionadas para a etapa de tratamento térmico, em condições isotérmicas, e submetidas a recozimento a uma temperatura de 500°C por 30 min, 24 h e 48 h. Essa operação foi realizada em um forno estacionário do tipo mufla Linn Elektro Therm, localizado no Laboratório de Tratamentos Térmicos do DEMET-UFMG, com o propósito de mitigar os efeitos da deformação ocorrida no processo de laminação.

Para avaliar a distribuição das fases presentes na faixa de temperatura escolhida (500°C), foram empregados os diagramas A e B da Figura 4.1, que foram calculados com base nos dados da TCFE4 do Thermo-Calc™ para a composição química fornecida

nas Tabelas 1 e 2. A escolha da temperatura e do tempo foi alinhada com o diagrama a fim de obter uma fração aproximadamente equivalente de austenita e ferrita, permitindo a observação das fases indesejáveis.

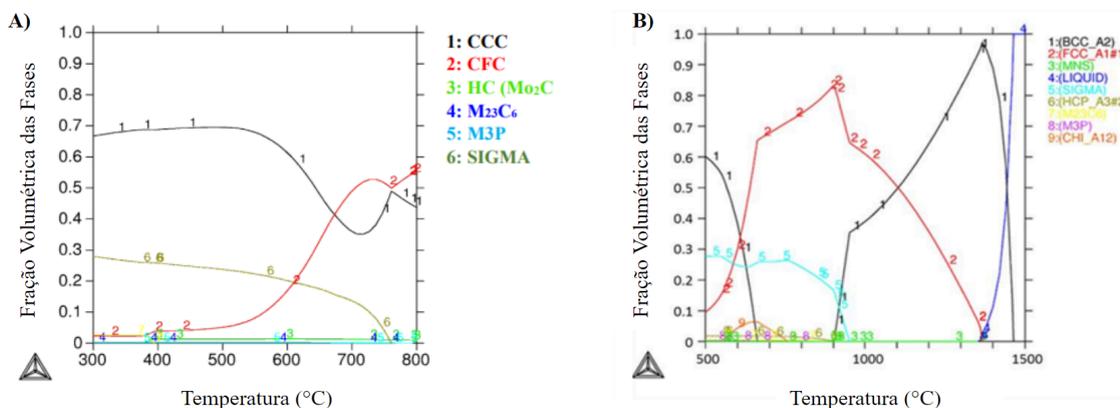


Figura 4.1. Diagrama de fases calculado no Thermo-Calc™ para A) AID 2304 e B) AID 2205.

4.4. Preparação Metalográfica

Conforme o protocolo metalográfico tradicional, as amostras foram preparadas mediante procedimentos que envolvem corte, incorporação a quente utilizando resina termofixa à base de cobre e baquelite. Subsequentemente, foram meticulosamente lixadas com 8 variedades de lixas (#100, # 240, #320, #400, #600, #1000 e #2400) e submetidas a processos de polimento, utilizando pastas de diamante de grãos de 9 µm, 3 µm e 1 µm. Para a revelação da microestrutura dos aços, as amostras foram submetidas a um ataque com um reativo químico Beraha, utilizando uma solução de estoque composta por 48 g de bifluoreto de amônia, 800 mL de água destilada e 400 mL de ácido clorídrico, além de uma solução de ataque composta por 100 mL da solução de estoque e 1 g de bissulfito de potássio. O procedimento de ataque foi executado com um chumaço de algodão, sendo o tempo de aplicação aproximadamente 5 s. A caracterização microestrutural das amostras foi conduzida por meio de micrografias ópticas (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de elétrons retro espalhados (EBSD) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). As amostras foram coletadas na seção longitudinal, orientadas conforme a direção de laminação ao longo da espessura (plano ND-RD).

4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para as análises no microscópio eletrônico de transmissão (MET), as amostras foram submetidas ao desbaste utilizando lixas variando de 100# a 1200# e posteriormente foram polidas com pasta diamantada até atingirem folhas finas, com espessuras inferiores a 80 μm . Em seguida, por meio de estampagem, foram retirados pequenos discos com diâmetro de 3 mm a partir dessas lâminas. Esses discos foram então submetidos a um polimento químico utilizando o equipamento Tenupol-5 da marca Struers. Esse processo envolveu um jato duplo de eletropolimento em uma solução composta por 5% de ácido perclórico e 95% de metanol, sob uma tensão de 20 V e a uma temperatura entre -30 a -20°C. Posteriormente, as lâminas foram examinadas no microscópio Tecnai G2-20 – Super Twin FEI, operando a 200 kV. Ambos os equipamentos utilizados se encontram instalados no Centro de Microscopia da UFMG.

4.6. Difração de raios-X (DRX)

A identificação e quantificação das fases foram conduzidas por meio da difração de raios-X. O procedimento foi realizado utilizando um difratômetro Panalytical, modelo Empyrean, empregando uma radiação Cu K α ($\lambda = 0,15418$ nm). A varredura dos ângulos foi executada no intervalo de 10 a 120°, com um passo de 0,02° e um intervalo de 1 s. Este equipamento encontra-se instalado no laboratório de Difração de Raios-X do DEMET-UFMG.

4.7. Análise via difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

A investigação das orientações cristalográficas por meio da técnica de EBSD (*Electron Back-Scatter Diffraction*) foi conduzida utilizando o microscópio eletrônico de varredura no DEMET da UFMG. Esse procedimento visou examinar a microestrutura e microtextura do material em estudo. As amostras, previamente preparadas, foram analisadas antes do ataque químico com Beraha e após receberem um polimento adicional de sílica coloidal de 0,04 μm , usando uma politriz automática Minimet da marca Büelher, sendo polidas por um período médio de 90 min. As análises foram conduzidas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Inspect S50 da FEI, equipado com difração de elétrons retro espalhados (EBSD) da EDAX-TSL.

4.8. Comportamento mecânico

A avaliação do comportamento mecânico das amostras foi conduzida por meio de ensaios de tração e microdureza Vickers em diferentes condições: na condição de

fornecimento, laminada a frio e recozida. Os testes de microdureza foram executados utilizando o instrumento Future Tech FM700. Com o intuito de assegurar maior precisão nos resultados, foram realizadas 20 indentações ao longo das regiões centrais da seção longitudinal das amostras, aplicando-se uma carga de 2,98 N (0,3 kgf) por um tempo de carregamento de 10 s.

Os ensaios de tração foram empregados para caracterizar as propriedades mecânicas. Corpos de prova subdimensionados foram usinados no plano DL-DT na DL por meio de eletroerosão a fio, conforme a norma ASTM A370-14, e submetidos ao ensaio de tração em triplicata, utilizando uma taxa de deformação de 10^{-3} s^{-1} em uma máquina Instron modelo 5582. O limite de escoamento, limite de resistência e alongamento total foram determinados em todas as condições. Após o ensaio de tração, possíveis alterações microestruturais decorrentes da deformação plástica do material foram observadas, podendo indicar eventual transformação de fases induzida pela deformação no plano de laminação do CP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. 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.

5.1.1. Difratometria de raios-X

Os registros difratométricos, juntamente com a determinação estimada das proporções volumétricas das fases nas condições fornecidas (CF) e após o processo de recozimento a 500°C por 24 horas, são apresentados na Tabela 5.1 e detalhados na Figura 5.1, respectivamente. A análise difratométrica revelou a presença exclusiva das fases ferrita e austenita. Uma observação de particular relevância reside na meticulosa quantificação da fração volumétrica de austenita, obtida por meio da difração de raios-X para as amostras submetidas ao tratamento térmico a 500°C por 24 h, conforme disposto na Tabela 5.1. Destaca-se que os valores atribuídos ao aço 2304 permaneceram inalterados. Contrariamente, para as amostras do aço 2205, testemunhou-se uma alteração substancial, corroborando a ocorrência de um estágio de recuperação em ambas as fases, α e γ , concomitantemente à manifestação de uma reação de decomposição espinodal.

Tabela 5.1. Fração volumétrica (%) de cada fase para as amostras processadas, obtidas por difração de raios-X

Amostra	% Ferrita	% Austenita
Aço 2205 - CF	60,0	40,0
Aço 2205 - 24 h	50,5	49,5
Aço 2304 - CF	65,0	35,0
Aço 2304 - 24 h	68,1	31,9

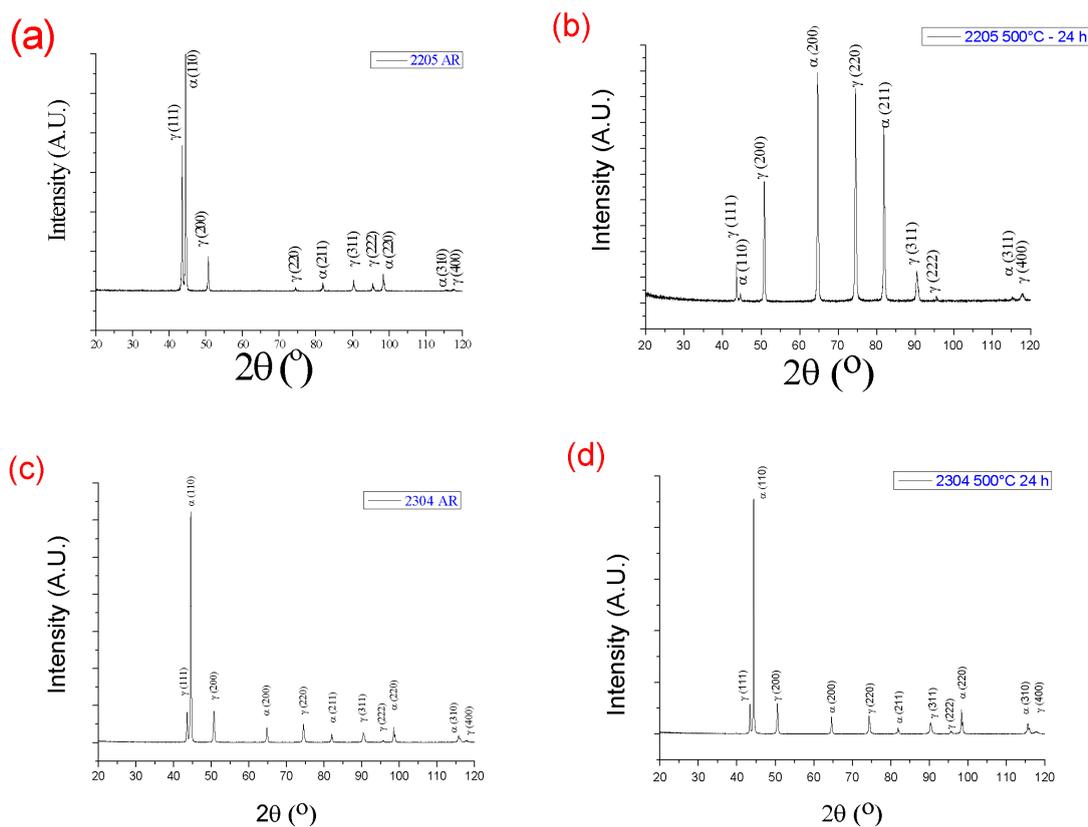


Figura 5.1. Difratoformas de raios-X para as amostras sem deformação plástica nas condições analisadas. Estão representadas as fases α e γ com seus respectivos planos cristalográficos.

5.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para fins comparativos, as primeiras amostras analisadas foram mantidas em sua condição original, isto é, sem deformação plástica. Através da observação microscópica das amostras, foi possível verificar que a amostra AID 2304, em seu estado como fornecida, exibiu a microestrutura característica de aços duplex, evidenciando as fases ferrita e austenita mediante ataque químico com o reativo de Beraha.

Observou-se que, na condição original, a microestrutura já apresentava orientação, alinhada a direção de laminação a quente, notada na Figura 5.2. Isso resultou em um aspecto bandeado na microestrutura, composto por lamelas alternadas de ferrita (α) e austenita (γ). À medida que a espessura foi reduzida durante a laminação, o bandeamento foi intensificado, ocasionando um alongamento dos grãos de ferrita e austenita na direção de laminação a quente. Este fenômeno resultou em uma diminuição do espaçamento lamelar e um aumento nas áreas dos contornos de grão.

O mesmo pode ser dito para o AID 2205 na condição original, pela Figura 5.3. Também é notável sua orientação alinhada a direção de laminação quente, assim como as lamelas alternadas de ferrita e austenita, características de um aço duplex.

Depois do trabalho a frio, em ambas as amostras, as duas fases foram deformadas plasticamente e desenvolveram uma estrutura de bandas alternadas de ferrita e austenita, alinhadas paralelamente ao plano de laminação, sendo chamada de estrutura panquecada. Em virtude da alta deformação aplicada, as lamelas possuem espessura inferior a 1 μm , Figura 5.4.

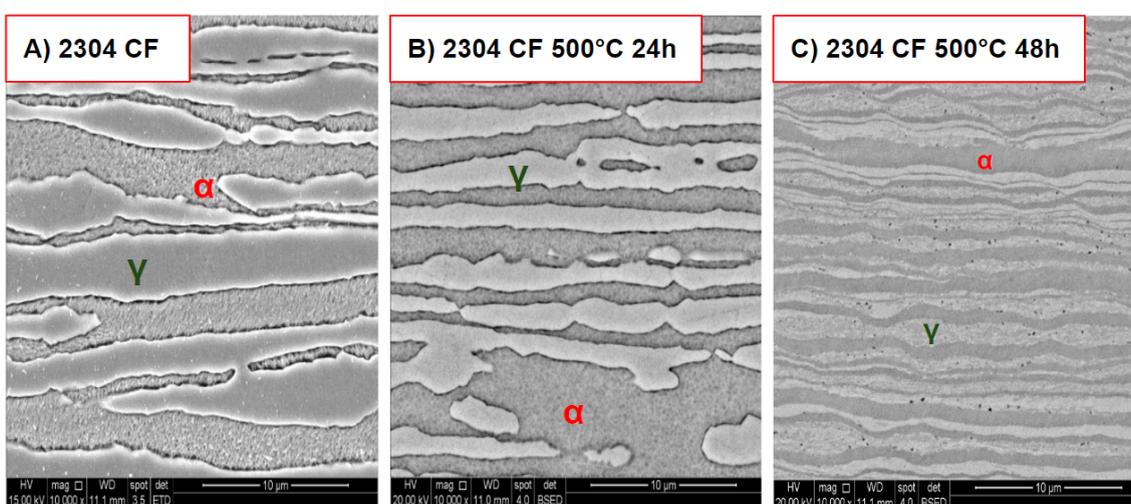


Figura 5.2. Imagens obtidas por elétrons secundários da amostra 2304 com ataque de reativo Behara A) como fornecida e B) após tratamento térmico a 500°C por 24 h; em C) após tratamento térmico a 500°C por 48h e ataque eletrolítico com NaOH.

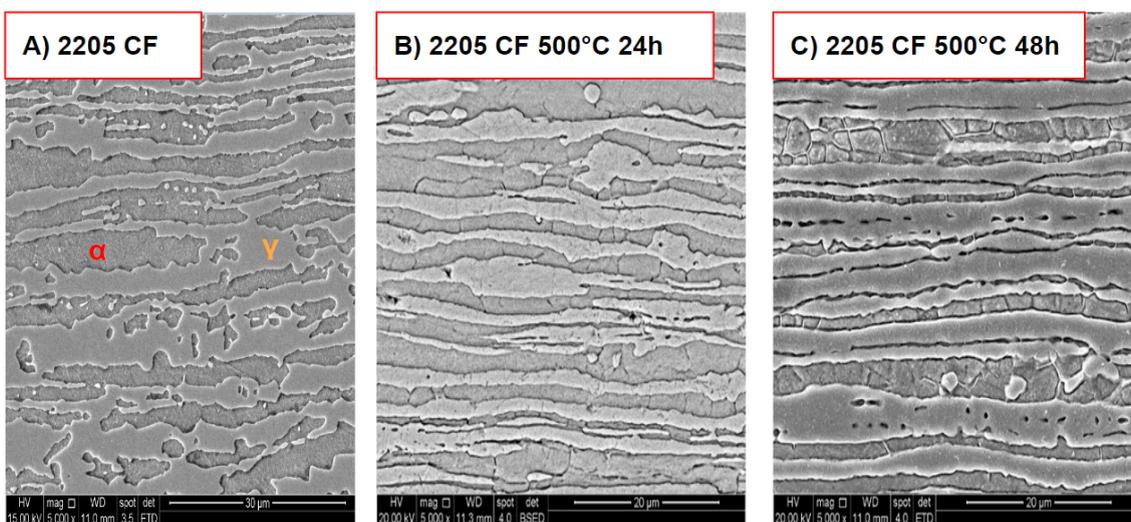


Figura 5.3. Imagem da amostra 2205 A) obtida por elétrons secundários com ataque de

reativo Behara para condição como fornecida; B) obtida por elétrons retroespalhados após tratamento térmico a 500°C por 24 h; em C) obtida por elétrons secundários com ataque de reativo Behara para condição após tratamento térmico a 500°C por 48h.

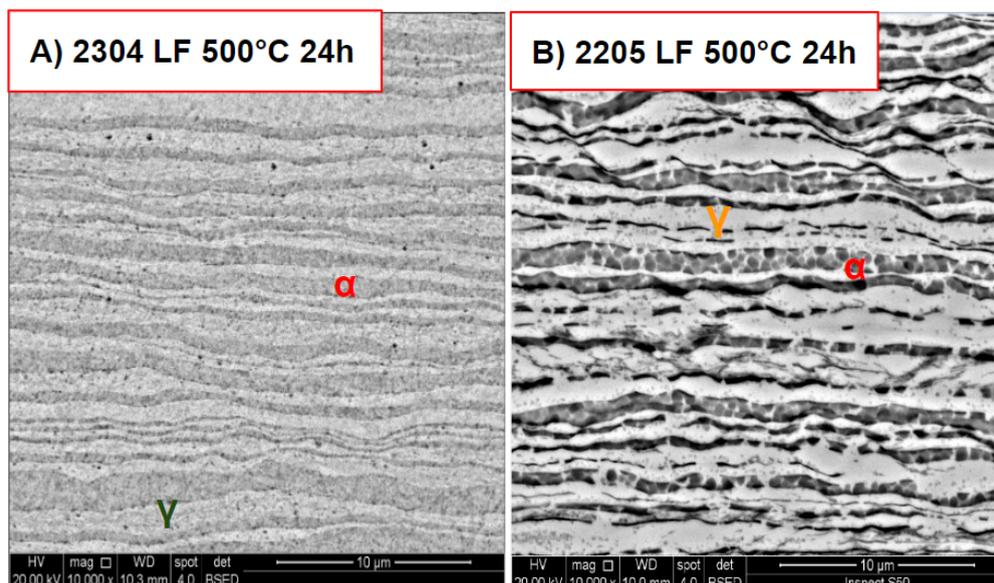


Figura 5.4. Micrografias obtidas no MEV com técnica de elétrons retroespalhados das amostras, atacadas com reativo Behara, A) AID 2304, laminada a frio, recozida a 500°C por 24 h; B) AID 2205 laminado a frio, recozida a 500°C por 24 h.

5.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura e Decomposição Espinodal

Na amostra AIDL 2304, envelhecida a 500°C por 24 h sem deformação advinda da laminação a frio, não se percebe grandes alterações ou formações de fases deletérias, mas um sombreamento não usual aparece na ferrita, conforme mostrado nas Figuras 5.5 e 5.6.

O envelhecimento térmico de aços inoxidáveis duplex resulta em diversas alterações microestruturais na fase ferrítica, incluindo a decomposição espinodal. Com base em comparações sobre os estudos de Hattstrand et al, e também Lach, Timothy G., et al. [11,20], o que caracteriza a decomposição na microscopia eletrônica de varredura é esse aspecto dado como “*mottled*” em inglês, ou manchado em português, visível nas amostras estudadas.

Este mesmo aspecto não pôde ser observado na microestrutura do AID 2205, como fornecido, recozido a 500°C por 24 h ou 48 h, como pode ser visto nas Figuras 5.7 e 5.8 a seguir.

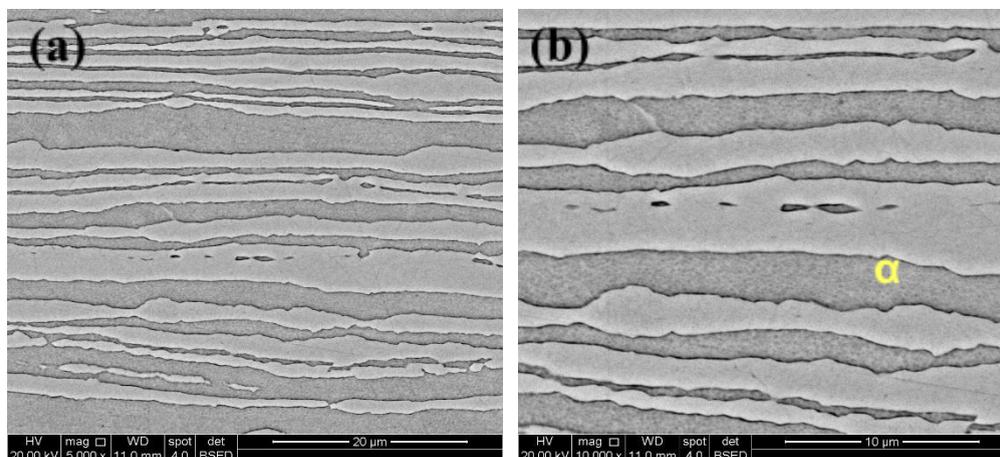


Figura 5.5. Microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra AIDL 2304, ataque com reativo Behara, marcada com as fases austenita (γ) e ferrita (α).

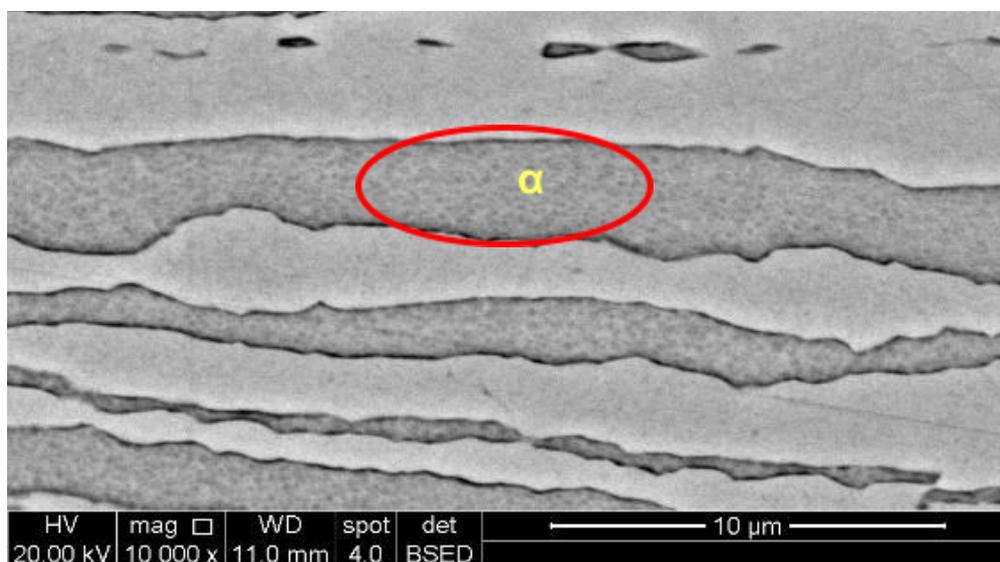


Figura 5.6. Zoom do aspecto sombreado na microestrutura ferrítica (α) da amostra do AIDL 2304, atacada com reativo Behara e imagem obtida por elétrons retroespalhados.

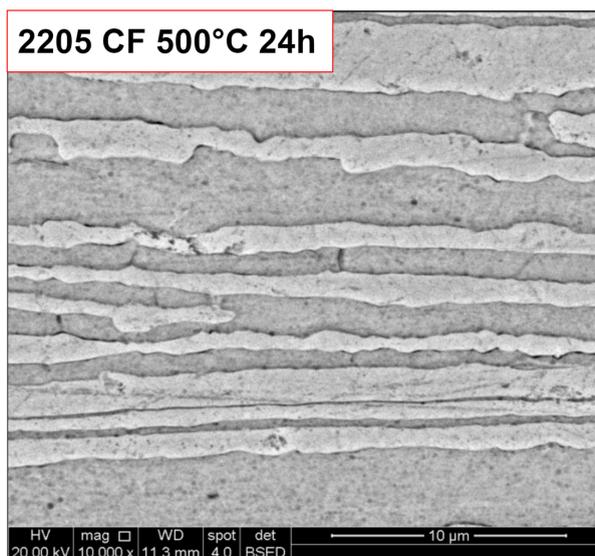


Figura 5.7. Microscopia eletrônica de varredura da amostra AID 2205 sem deformação a frio, envelhecido por 24 h, imagem obtida por elétrons retroespalhados e ataque com reativo de Beraha.

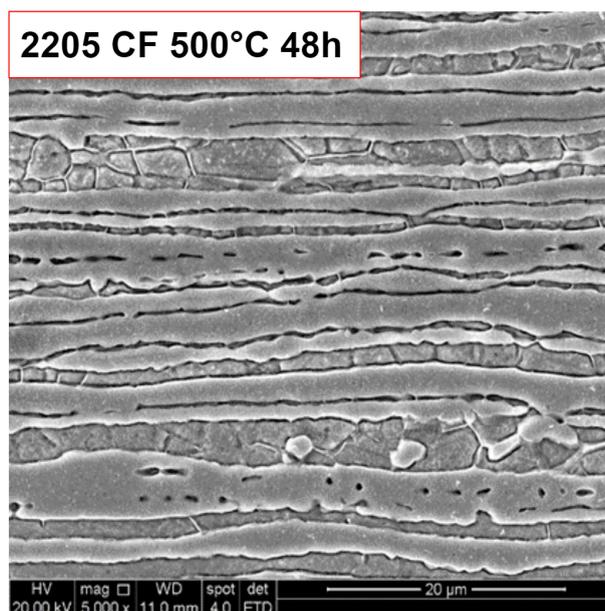


Figura 5.8. Microscopia eletrônica de varredura da amostra AID 2205 sem deformação a frio, envelhecido por 48 h. imagem obtida por elétrons secundários e ataque com reativo de Beraha.

Segundo os estudos de Matt Hattestrand et al. [11] a deformação a frio tem influência no mecanismo de decomposição espinodal. As observações feitas nos estudos indicam que a deformação a frio pode alterar o mecanismo de decomposição da ferrita de nucleação e crescimento para decomposição espinodal no material envelhecido a 500°C,

tanto no estado deformado, quanto no não deformado. A estrutura muito mais fina resultante da decomposição espinodal, em comparação com a nucleação e crescimento, pode causar uma fragilização mais severa. Este efeito da deformação a frio é de grande relevância prática, pois indica que a deformação pode tornar o material mais vulnerável à fragilização durante tratamentos térmicos subsequentes ou exposição ao calor em serviço. Para as amostras laminadas a frio, o aspecto manchado está visível em ambos os aços nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura, Figura 5.9.

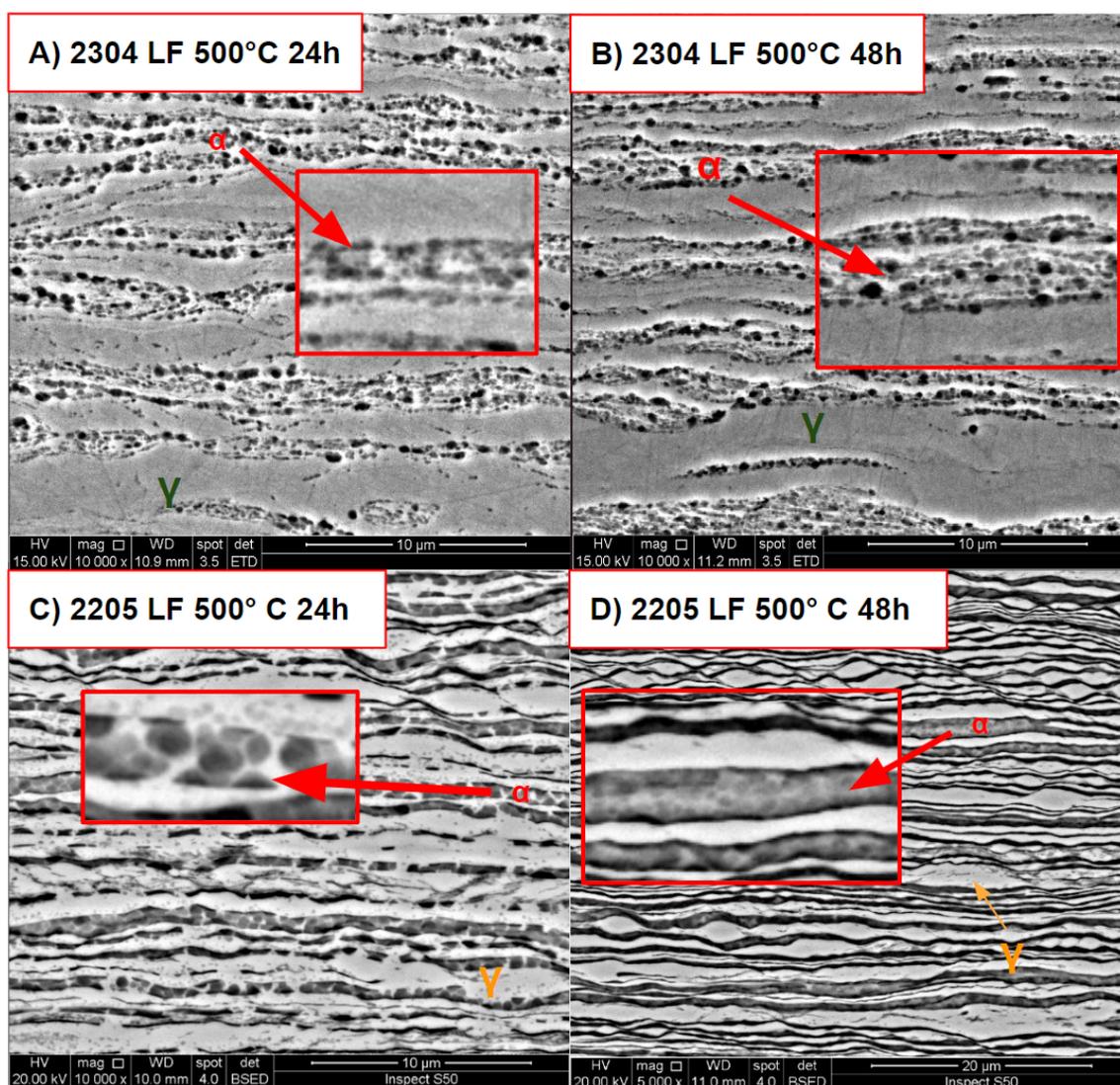


Figura 5.9. Imagem de microscopia eletrônica obtidas por A) técnica de elétrons secundários e ataque eletrolítico com ácido oxálico para as amostras AIDL 2304 recozida a 500°C por 24 h e B) recozida a 500°C por 48 h; e C) técnica de elétrons retroespalhados para a amostra AID 2205 laminado a frio, recozida a 500°C por 24 h e D) recozida a 500°C por 48 h, as amostras foram atacadas com reativo Behara.

É possível observar que há maior contraste e maior distribuição do aspecto manchado pelas amostras com o aumento do tempo de envelhecimento. Esta característica foi analisada por outros trabalhos [13,21–23], confirmando-se com Shek et al. [21] que as regiões ricas em cromo e ferro continuam a se desenvolver mesmo após 10.000 h de recozimento a 500°C num outro aço inoxidável duplex. Isso sugere que a segregação de átomos de cromo e ferro em regiões distintas persiste mesmo após um longo período de envelhecimento a 500°C, conforme inferido por Kuwano e Imanasu [22] e Pareige et al. [23], e continuaria na amostra utilizada no presente estudo pelo tempo de 48 h.

Por comparação, pode-se constatar com a ajuda da microscopia eletrônica de varredura na Figura 5.10, que as amostras do aço 2304 tem uma disposição ao aspecto manchado da decomposição espinodal em tempos de recozimento de 24 h, com ou sem deformação plástica. Entretanto, a disposição das manchas é menos uniforme após deformação, causando aglomerações em alguns pontos da imagem analisada.

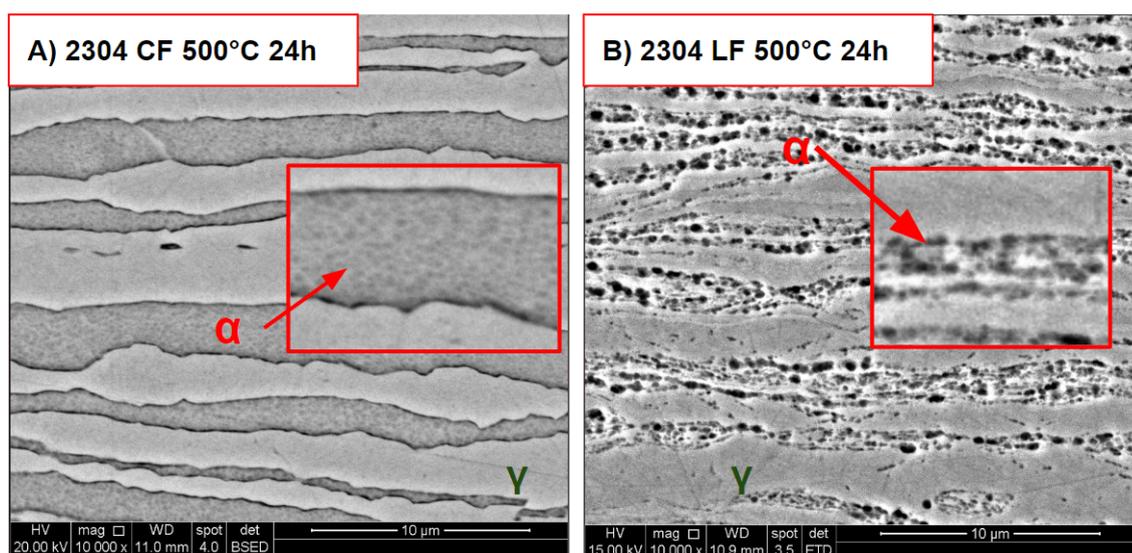


Figura 5.10. Comparação das imagens obtidas do MEV em A) utilizado ataque com reativo Behara e técnica de elétrons retroespalhados para a amostra 2304 como fornecida e em B) utilizado ataque oxálico e técnica de elétrons secundários para amostra laminada a frio após tratamento térmico a 500°C por 24 h.

Já na mesma análise com a amostra 2205, não foi observada o aparecimento do aspecto manchado característico da decomposição espinodal nas amostras como fornecidas, mas, a partir do envelhecimento térmico nota-se o surgimento das manchas. Seu aspecto de uniformidade se assemelha ao apresentado na amostra 2304 como fornecida, já que após laminação as manchas aglomeram-se no contorno de fases.

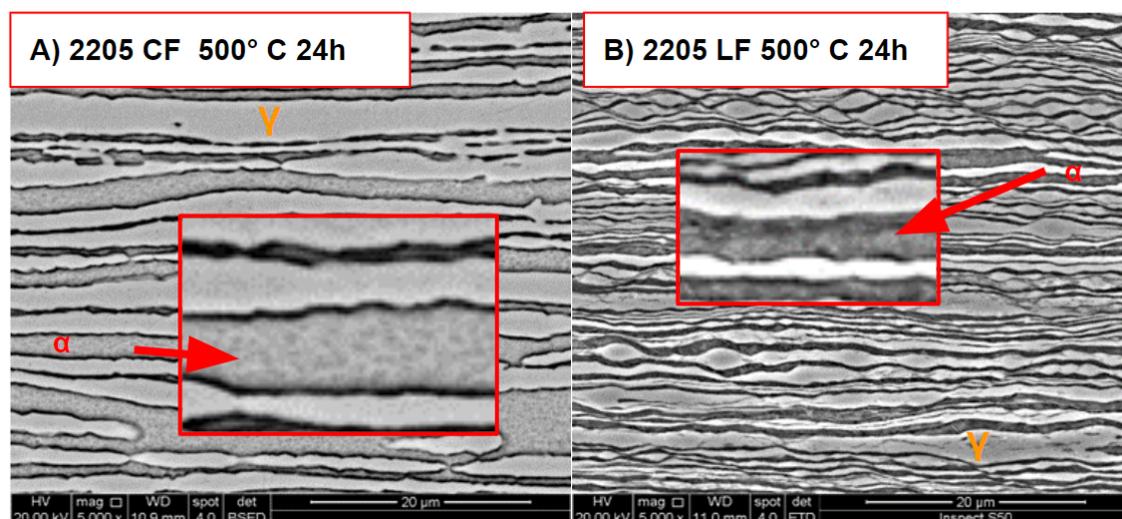


Figura 5.11. Comparação das imagens obtidas do MEV para a amostra 2205 atacada com reativo Behara para A) como fornecida, imagem por elétrons secundários e B) laminada a frio após tratamento térmico a 500°C por 24 h, imagem por elétrons retroespalhados.

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 5.12 mostra uma micrografia obtida por MET para amostra 2304 na condição laminado a frio com 74% de redução e sem tratamento térmico. A martensita α' aparece em forma de blocos e ripas, destacadas como regiões escuras na imagem. O padrão de difração de elétrons correspondente a essas áreas é apresentado na Figura 5.12b, que também destaca as subestruturas de ferrita (α) e austenita (γ). A análise das Figuras 5.12a e 5.12b revela que a martensita α' induzida por deformação foi formada na região austenítica, seguindo a relação de orientação de Nishiyama-Wasserman (N-W) $\langle 110 \rangle (\alpha') // \langle 001 \rangle (\gamma)$ [23].

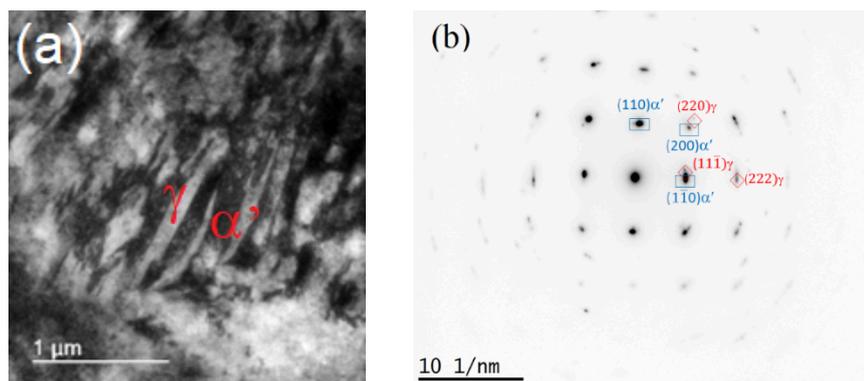


Figura 5.12. Micrografia obtida via MET da amostra 2304 laminada a frio com 74%. Observa-se a presença de (a) ripas de e blocos de martensita α' alternadas com austenita. (b) Padrão de difração de elétrons da área central de (a) obtido via Digital Micrograph™ Gatan® Microscopy Suite Software. O eixo de zona para a martensita α' é (001) e para a austenita ($\bar{1}10$) [15].

Tal característica de formação da martensita α' após laminação já era esperada, como também pode ser notado nos estudos de Maria et al. [24], observou-se a formação de martensita α' no aço inoxidável duplex lean 2304 (LDSS). Comparando a fração volumétrica de fases entre as amostras como fornecidas e as laminadas a frio, constatou-se um aumento de 24% na fase α , indicando que parte da fase γ se transformou em martensita α' , devido à transformação induzida por deformação (SIM). Tavares et al. [25] também estudaram a formação de martensita α' e relataram uma fração volumétrica da fase α de aproximadamente 20% após 60% de laminação a frio no 2304 LDSS.

Também foram analisadas as amostras envelhecidas por 24 h do AIDL 2304 e do aço 2205 e seus resultados podem ser observados nas Figuras 5.13 e 5.14.

A decomposição espinodal é comumente caracterizada em outros estudos pelo aspecto manchado em micrografias obtidas no MET [12,14,19,20,26] e pode ser observada nos resultados deste trabalho. Nos aços ferríticos com alto teor de cromo e nos aços inoxidáveis duplex, é amplamente conhecido que partículas enriquecidas com Ni-Si-Mn se precipitam principalmente nas interfaces α/α' durante o envelhecimento térmico a temperaturas moderadas, levando à degradação das propriedades mecânicas [23,27–34]. A cinética da decomposição espinodal pode ser acelerada pela temperatura ou pela

composição, com a temperatura elevada aumentando a difusão e certos elementos de liga, aumentando a força motriz para a decomposição [20].

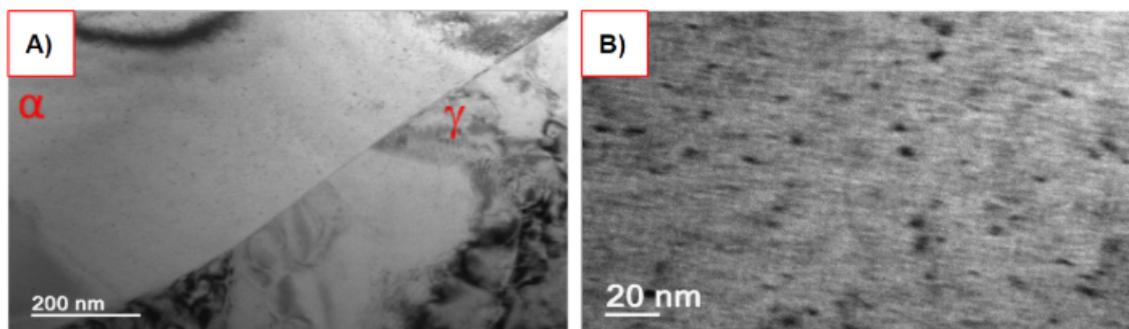


Figura 5.13. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 2304 envelhecida a 500°C por 24 h. Em (a) a subestrutura de α/α' (bcc) e de γ (fcc) é ilustrada. Em (b) tem-se um detalhe com maior ampliação da região α indicada em (a), onde se nota a subestrutura modulada na ferrita devido a precipitação espinodal.

Conforme esperado, as amostras de aços inoxidáveis duplex exibem o aspecto característico da decomposição espinodal após laminação a frio e envelhecimento, como também foi visto por Hättestrand et al. [11]. As observações feitas em MET indicam que a deformação a frio pode alterar o mecanismo de decomposição da ferrita de nucleação e crescimento para decomposição espinodal no material envelhecido a 500°C.

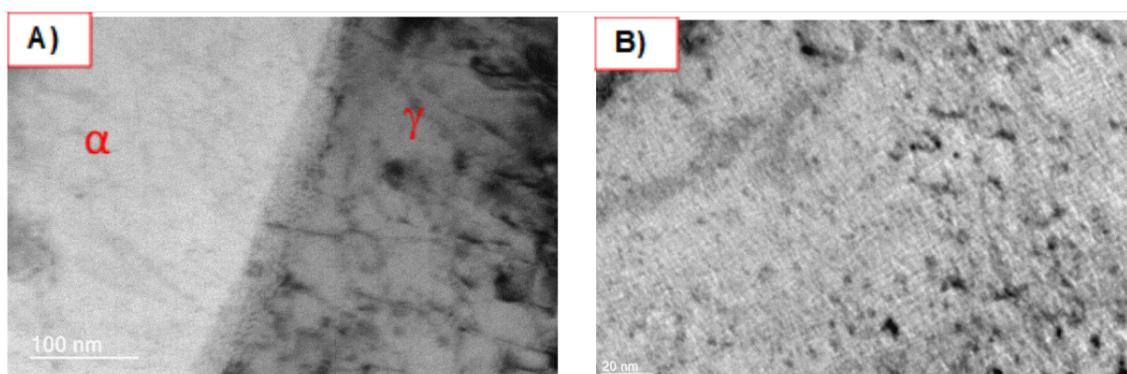


Figura 5.14. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 2205 envelhecidas a 500°C por 24 h. Em (a) a subestrutura grãos de α com o aspecto modular. Em (b) tem-se um detalhe com maior ampliação da região α indicada, onde se nota a subestrutura modulada na ferrita devido a precipitação espinodal.

Os autores não identificam uma razão para a mudança no mecanismo de separação de fases devido à deformação a frio e ao aumento da densidade de deslocações. Uma

hipótese deste fenômeno é que durante a decomposição espinodal ocorre um desenvolvimento gradual de flutuações composicionais, resultando eventualmente na estrutura binária $\alpha+\alpha'$. As tensões de coesão (*coherence strain*) atuam como uma barreira para este processo, diminuindo a temperatura na qual a decomposição espinodal pode ocorrer [11].

Isto também foi notado por Thompson e Voorhees [35], que demonstraram que a energia elástica em um sistema, provocada por tensão ou compressão aplicada, pode aumentar ou diminuir a coerência espinodal, ou seja, a curva de energia para sua ocorrência. Sugerindo que os campos de tensões gerados por deslocamentos podem interagir de forma significativa com as tensões de coerência causadas pela decomposição espinodal, caso a densidade de deslocamentos seja suficientemente alta, é uma teoria apoiada pelos autores citados [11,35,36] para justificar a ocorrência de decomposição espinodal influenciada pela laminação a frio.

A condição do aspecto modular aumenta consideravelmente para a amostra 2205 com o envelhecimento a 48 h, e pode ser visto na Figura 5.15.

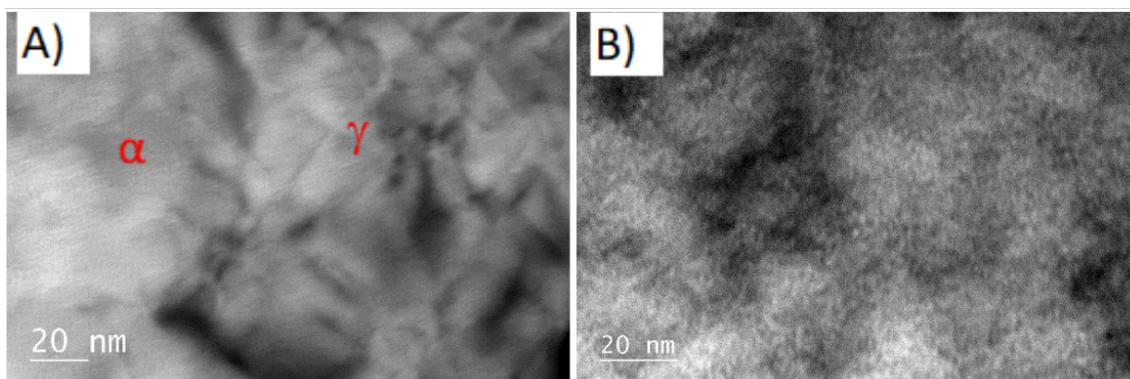


Figura 5.15. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 2205 envelhecidas a 500°C por 48 h. Em (a) a subestrutura grãos de α com o aspecto modular. Em (b) tem-se um detalhe com maior ampliação da região α em (a).

O aumento da decomposição espinodal com maior tempo de envelhecimento está de acordo com estudos anteriores. Estudos com maiores tempos de envelhecimento, fornecem a correlação do tempo com a decomposição espinodal, como feito por Shi S. et al. [37] em suas amostras. Na primeira etapa de até quatro meses de envelhecimento observou-se a formação inicial de fases α' ricas em Cr e α ricas em Fe, acompanhada pelo aumento na densidade de deslocamentos na ferrita. A partir do quinto mês essa

decomposição continuou resultando em uma distribuição mais refinada das fases α' e na presença de precipitados de Cr_2N em forma de agulha nos contornos de grão e dentro da ferrita. E até o oitavo mês as fases α' e R (Fe_2Mo) cresceram e assumiram uma morfologia mais globular, enquanto os precipitados de Cr_2N se tornaram ainda mais esbeltos. Houve também mudanças na estrutura de deslocações na ferrita, com as linhas de deslocação encurtando devido à interação com a fase α' . Essa evolução complexa ilustra o processo dinâmico da decomposição espinodal e suas consequências nas propriedades [37].

Um contraponto a estas evidências ocorreu com o aço 2304 envelhecido a 48 h que não possuiu um aspecto modular proeminente. A decomposição espinodal é notada por um leve contraste modular presente nas imagens, como visto na Figura 5.16.

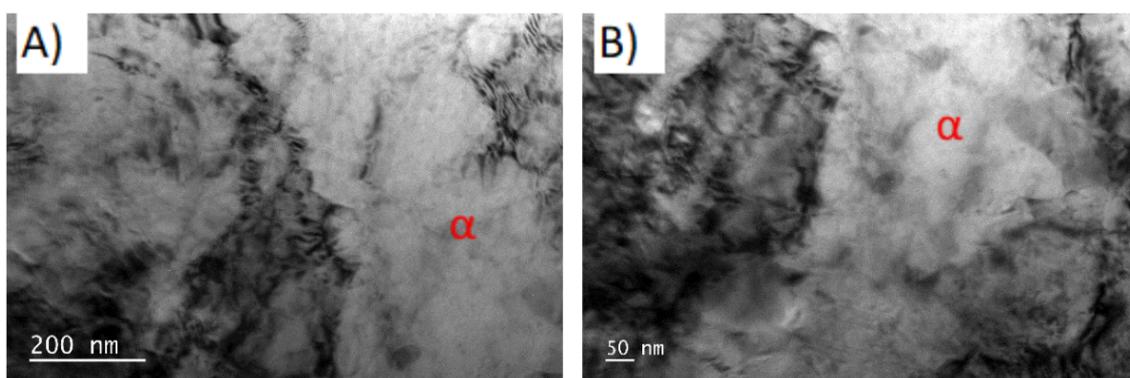


Figura 5.16. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 2304 envelhecidas a 500°C por 48 h. Em (a) a subestrutura dos grãos com o aspecto da decomposição espinodal no contorno. Em (b) tem-se um detalhe com maior ampliação da região.

É sabido que após o recozimento, ocorre uma transformação de reversão na qual a martensita α' se converte em fase γ [38,39]. Essa mudança acontece através de dois mecanismos distintos durante o recozimento: transformações atômicas e controladas por difusão [38,40]. Estudos anteriores indicam que a reversão por cisalhamento não causa alterações bruscas na microestrutura, ao contrário do processo difusional [41]. A técnica de reversão é comumente empregada para produzir estruturas ultrafinas em aços inoxidáveis austeníticos (ASS). Pesquisadores demonstraram que é possível alcançar alta resistência à tração, cerca de 1000 MPa, e um alongamento de 30% otimizando a porcentagem de deformação e o tratamento térmico de reversão das fases [42]. Em aços de alto teor de manganês e ASS metaestáveis, praticamente toda a microestrutura é

transformada em martensita α_0 após a deformação. Em contrapartida, os aços inoxidáveis duplex mostram apenas uma transformação parcial da austenita em martensita, mesmo após reduções significativas na laminação a frio, como 85% [24,43].

Entretanto, assim como Shi S. et al. [37] as imagens de microscopia eletrônica de transmissão forneceram caracterização da precipitação da fase R, Fe_2Mn , que possuem uma forma globular em razão da formação de aglomerados (*clusters*) formada na superfície da fase ferrítica. Como pode ser observada na Figura 5.17.

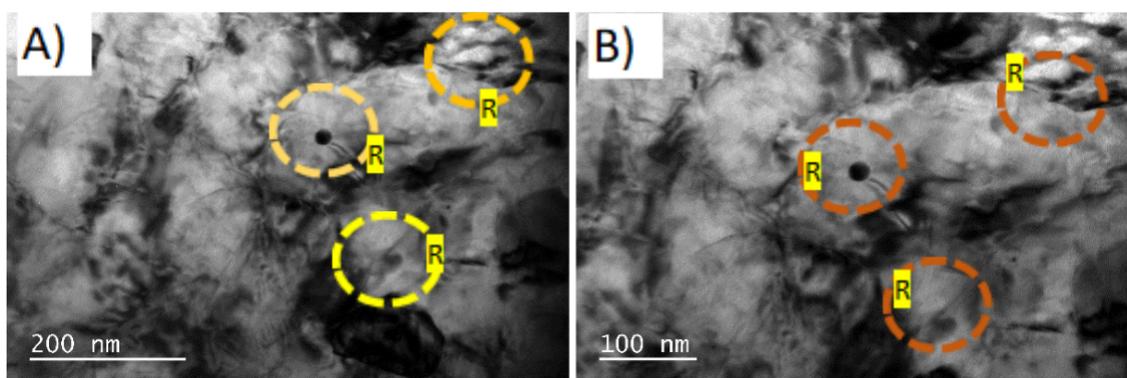


Figura 5.17. Micrografias eletrônicas de transmissão da amostra 2304 envelhecidas a 500°C por 48 h. Em (a) nota-se a presença da fase R, com o formato globular, indicada pelos círculos. Em (b) observa-se detalhes da região de (a).

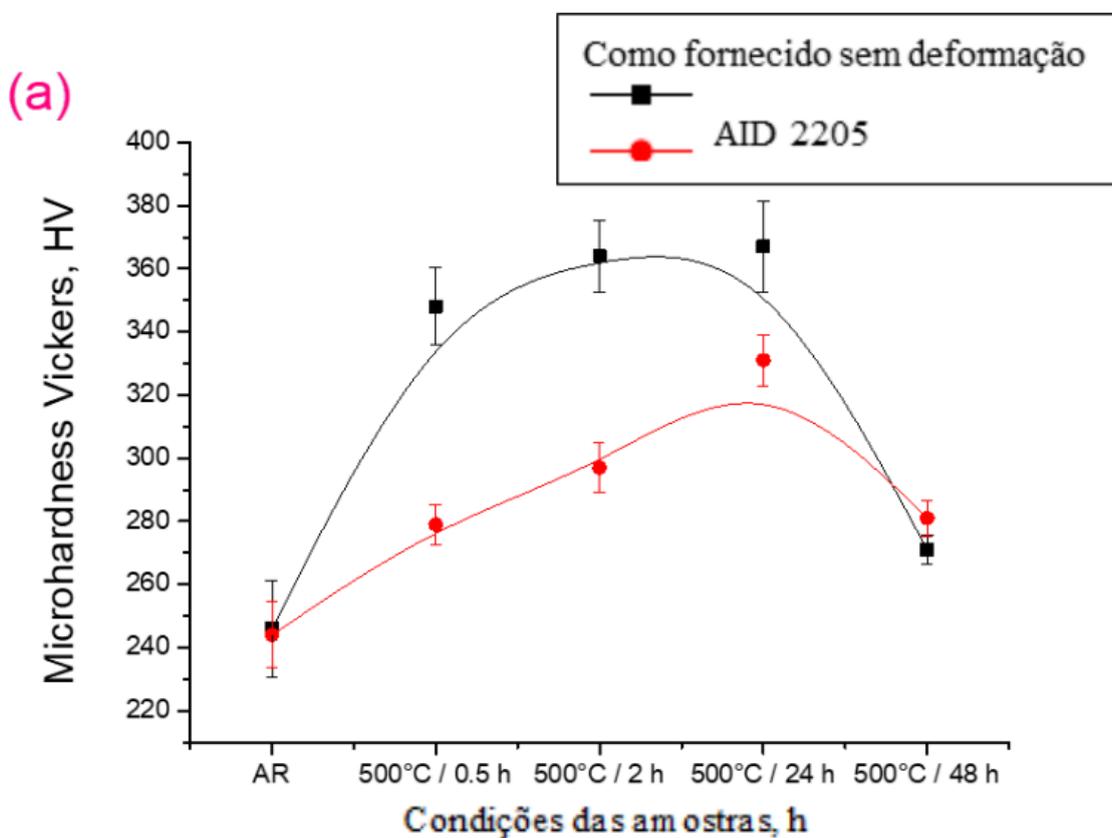
A fase R em ligas metálicas surge durante o tratamento térmico isotérmico de aços inoxidáveis duplex na faixa de 550 a 650°C [44,45]. A análise detalhada por microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons feita por A. Redjaimia et al. [45] revelou que os precipitados da fase R nucleiam em deslocamentos na matriz ferrítica, adotando uma morfologia lenticular alongada ao longo de direções específicas. Foi observado também defeitos planares nas partículas da fase R, indicando uma estrutura complexa associada ao empilhamento de poliedros. Esses estudos elucidam a formação e estruturação da fase R como uma supercélula na matriz ferrítica, influenciando significativamente as propriedades das ligas estudadas.

5.2. Análise das Propriedades Mecânicas

5.2.1. Microdureza Vickers

As medidas de microdureza Vickers mostram uma tendência diferente entre as amostras do AID 2205. Para o estado como recebido houve um aumento da dureza com o aumento do tempo de envelhecimento. No entanto, após a laminação a frio a tendência é contrária, as medições mostram que quanto maior o tempo de envelhecimento menor é a dureza.

Mesmo com a redução da dureza em relação as amostras com menor tempo de envelhecimento, os valores obtidos na amostra laminada a frio e envelhecida por 48 h são maiores do que a amostra como fornecida em qualquer condição analisada. A mesma correlação pode ser estabelecida para o AIDL 2304. As amostras como fornecidas e envelhecidas apresentaram maior dureza à medida que se aumentam os tempos de envelhecimento, enquanto as amostras laminadas a frio registram uma queda na dureza com o envelhecimento a 24 h, Figura 5.18.



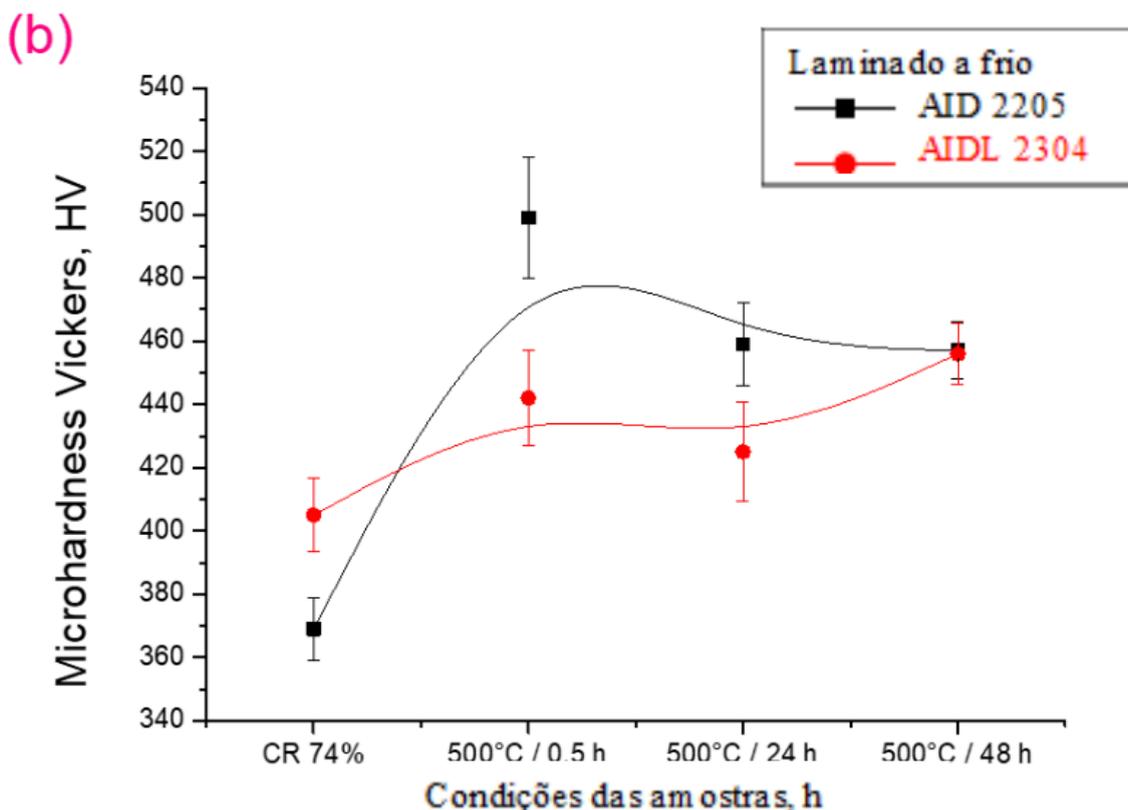


Figura 5.18. Ensaio de microdureza das amostras AID 2205 e AIDL 2304 A) como fornecido e B) laminado a frio nos tempos de 30 min, 24 h e 48 h.

Esses resultados já eram esperados, como realizado no estudo de Hatterstrand et al. [11], no qual houve variação da dureza da ferrita em relação ao tempo de envelhecimento em materiais sujeitos a diferentes tratamentos de deformação e envelhecimento, já que o aumento na dureza decorrente do envelhecimento reflete a natureza das transformações de fases nos materiais.

Outro ponto a ser observado, é que o aumento da dureza é correlacionado ao fenômeno de fragilização a 475° C de aços duplex [9,36,46,47]. Hosseini V. et al. [48] observou um aumento na dureza da ferrita indicando a ocorrência de separações de fases que causaram o fenômeno de fragilização a 475°C durante o tratamento térmico de 600 min. Nesse caso, a ausência de outras fases frágeis conhecidas, como G, χ , R, carbonetos e nitretos sugere que a decomposição espinodal é o principal mecanismo responsável pela fragilização precoce a 475°C.

Como foi observado anteriormente com o auxílio do MET, nas amostras AIDL 2304 com tempo de envelhecimento de 48 h a 500°C foi observada a formação de precipitado, Fe_2Mn , da fase R, e estes também influenciam na dureza. Shi S. et al. [37]

observaram em seus estudos com o aço 2205 um significativo aumento na dureza da ferrita durante os diferentes estágios de envelhecimento. Este aumento de dureza foi atribuído principalmente à precipitação da fase α' rica em Cr, resultante da decomposição espinodal. No entanto, a partir de cinco meses de envelhecimento, observou-se uma diminuição na dureza da ferrita devido ao coalescimento da fase R, que reduziu o efeito de encruamento. Esses resultados são consistentes com estudos anteriores que relataram o papel crítico da decomposição espinodal e da precipitação da fase R na modificação das propriedades mecânicas das ligas de aço inoxidável duplex [37,49–52].

Para as amostras utilizadas neste estudo o incremento na dureza após laminação a frio foi relevante, houve um aumento de cerca de 50% para o AID 2304 e aumento de 42% para o AID 2205, como é possível observar na Figura 5.19.

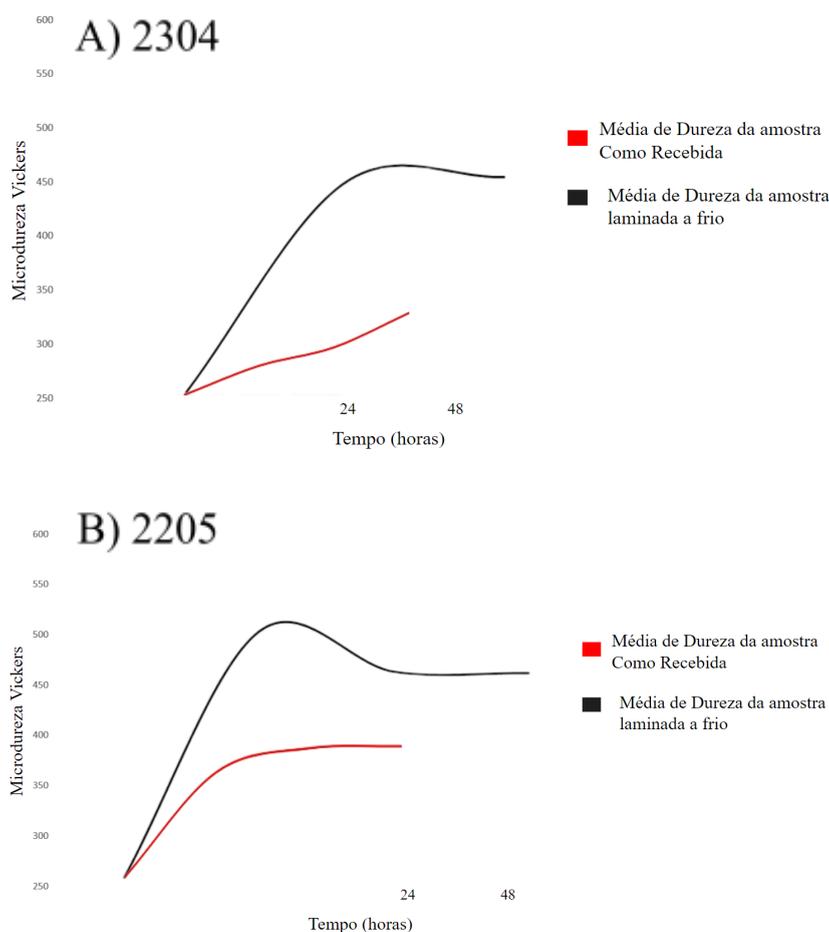


Figura 5.19. Médias dos valores de microdureza das amostras como fornecida e laminada a frio em (a) AID 2304 e (b) 2205.

Assim como há a influência da decomposição espinodal na dureza das amostras, há uma influência da deformação a frio. Uma das hipóteses sobre este aumento de dureza também pode ser implícita quanto a formação e quantidade de martensita α' . [17]. A presença de uma maior fração de martensita em ligas de aço inoxidável laminadas a frio resulta em um endurecimento mais significativo durante o envelhecimento, em comparação com amostras que contêm uma fração menor de martensita.

Hattestrand M. et al. [11] identificou com base que em um duplex não deformado e deformado envelhecido a 500 °C, que a deformação a frio pode alterar o mecanismo de decomposição da ferrita, de nucleação e crescimento para decomposição espinodal. Isso é evidenciado pelo leve aumento na dureza durante o envelhecimento a 500°C do material não deformado, indicando uma estrutura mais fina resultante da decomposição espinodal em comparação com a nucleação e crescimento das partículas α' . A influência da deformação a frio sugere que o material pode se tornar mais suscetível à fragilização durante tratamentos térmicos, devido às interações complexas entre deslocamentos induzidas e decomposição espinodal.

Esta coexistência de dois mecanismos de influência na propriedade mecânica de dureza foi exemplificada nas Figuras 5.20 e 5.21 para os dois aços utilizados neste estudo.

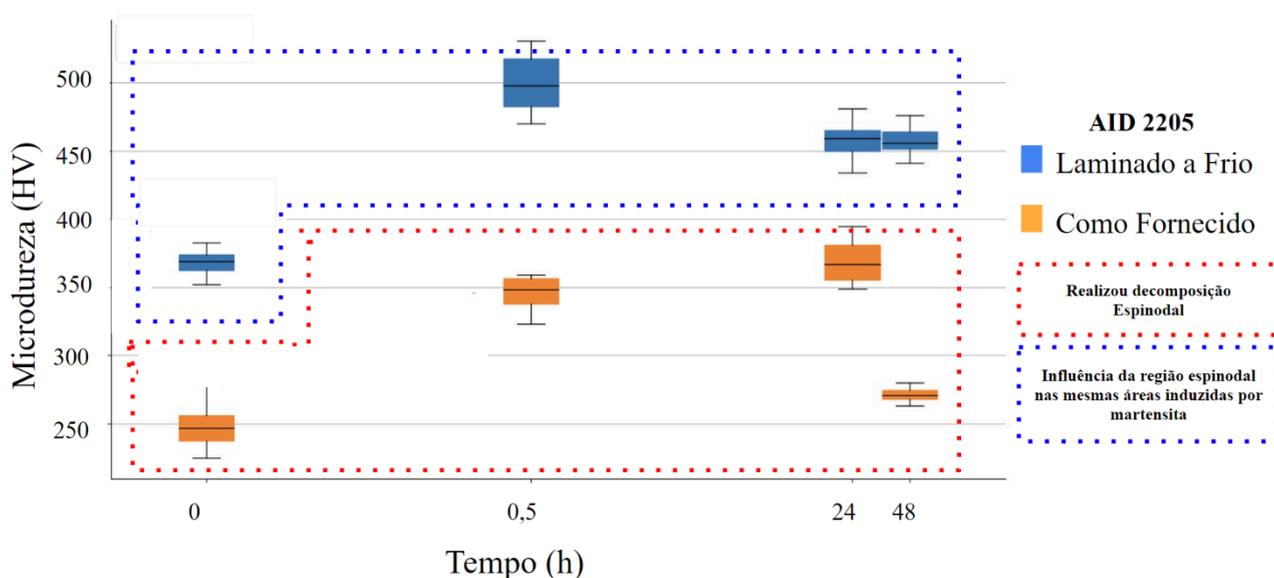


Figura 5.20. Correlação da decomposição espinodal e martensita- α' para o AID 2205.

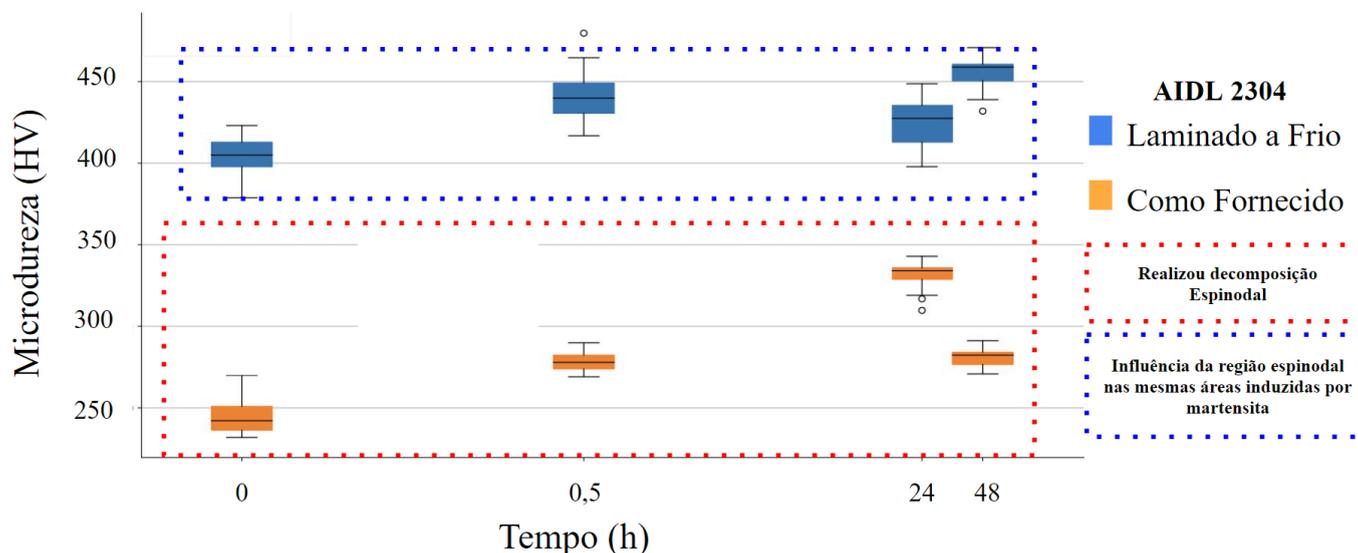


Figura 5.21. Correlação da decomposição espinodal e martensita- α' para o AIDL 2304.

5.2.2. Ensaio de Tração

Os resultados obtidos nos ensaios de tração para a amostra 2205 demonstraram uma perda de tenacidade após a laminação a frio. Assim, como o aumento da resistência a tração e escoamento. Avaliando os diferentes tempos de envelhecimento, tem-se que na amostra como fornecida o melhor desempenho em resistência é da amostra de 30 min, enquanto no laminado a frio é a amostra envelhecida por 24 h. Estes resultados podem ser vistos Figura 5.22.

Tal condição de aumento de resistência e perda de alongamento foi observada por Zhang e Hu [53] que verificaram que a transformação gradual de γ em martensita ϵ contribui para melhorar a plasticidade do material. Nesse contexto, a formação de martensita α' pode ser vista como um mecanismo adicional para acomodar a carga externa, permitindo que a estrição ocorra em níveis mais altos de deformação, ou seja, aumentando a tensão de escoamento, como foi observado.

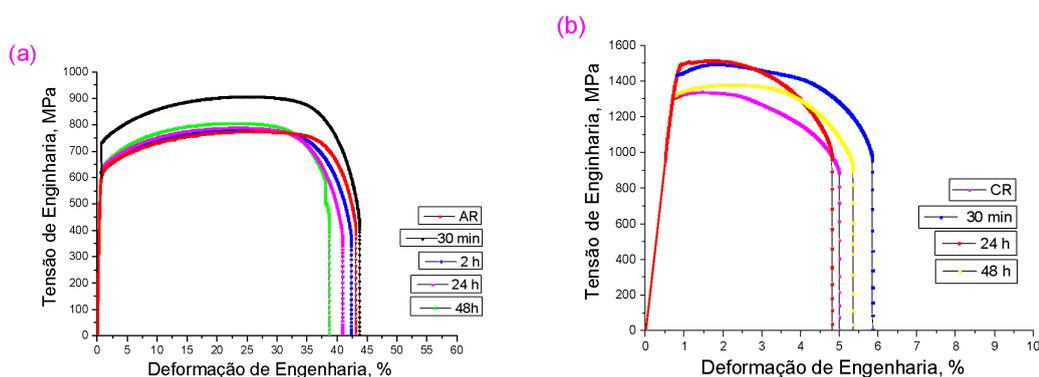


Figura 5.22. Curvas Tensão de Engenharia x Deformação da amostra AID 2205 na condição como fornecida e envelhecida e laminada a frio e envelhecida (AR, Como recebida e CR, laminada a frio).

Outros autores [54–57] demonstraram que os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma barreira energética, dependente de diversas propriedades do material, que determina a existência do efeito TRIP (*transformation-induced plasticity*). Durante os testes de tração, a deformação plástica atua como uma força motriz para ativar esse mecanismo. A transformação parcial da austenita em martensita α' resulta em um aumento da resistência mecânica e da dureza do aço. Nos aços inoxidáveis duplex, quando esses mecanismos secundários não são suficientes para acomodar a deformação externa imposta, um processo dinâmico de recuperação começa a governar a deformação na fase ferrita antes da estrição [57,58].

A perda de ductilidade pode ser resultado da formação de martensita α' e outras mudanças na microestrutura induzidas pelo processo de laminação a frio, como bandas de cisalhamento e deformação [59].

Para a amostra AID2304, observa-se uma perda nos parâmetros de tenacidade após a laminação a frio. Também pode ser identificado que a amostra com melhor desempenho em resistência a tração na condição como fornecida foram as amostras envelhecidas por 24 h e 48 h. Já para após a laminação a frio, o melhor desempenho mecânico é realizado com a amostra sem tratamento térmico.

Estes resultados podem ser observados na Figura 5.23.

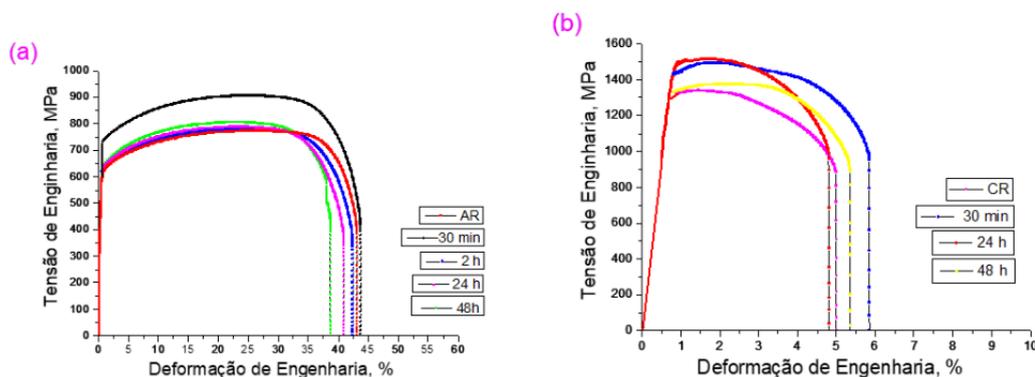


Figura 5.23. Curvas Tensão de Engenharia x Deformação da amostra AIDL 2304 (a) como fornecida e envelhecida e (b) laminada a frio e envelhecida (AR, Como recebida e CR, laminada a frio).

Este fenômeno de perda de tenacidade com o envelhecimento e deformação é consistentemente suportado por Pettersson et al. [60], cujos resultados indicam que um comprimento de onda espinodal de 4 nm e uma amplitude de Cr de 8,6% em peso, correspondendo a estágios muito iniciais em comparação com o tratamento térmico de 600 min, resultou em uma redução de 40% na tenacidade após 6000 h de envelhecimento a 300°C. Tal fato pode ser comparado com as amostras deste estudo, já que foi observado a decomposição espinodal nas amostras como fornecidas e laminadas a frio.

Também se observa a mesma conclusão por Mburu et al. [61], os resultados deste estudo indicam que o envelhecimento a longo prazo dos aços inoxidáveis duplex utilizados resulta em uma evolução microestrutural significativa, particularmente na fase ferrítica. Esta evolução, caracterizada pela decomposição espinodal e precipitação de fases intermetálicas, promove um aumento na dureza e resistência à tração, embora às custas da tenacidade ao impacto. Para este caso, houve a detecção de carbonetos $M_{23}C_6$ nas interfaces heterofásicas, o que contribui para suas maiores propriedades mecânicas em comparação.

No estudo [61] foi identificado que houve um aumento na microdureza Vickers e na resistência à tração, enquanto os valores de tenacidade ao impacto diminuem. O mesmo ocorre nas amostras utilizadas de aço inox duplex 2304 e 2205 neste estudo.

Para as amostras aqui utilizadas pode-se avaliar a interferência dos precipitados da fase R. Como feito por Lee et al. [62], seus resultados indicaram que a fase R, precipitada principalmente na interface das fases α/γ e dentro da fase ferrítica durante o estágio inicial de envelhecimento, inicialmente não afetou significativamente a dureza, a resistência e a elongação do material. Entretanto, com o prolongamento do tempo de envelhecimento, a fase R foi convertida na fase σ e observou-se um aumento na dureza e na resistência com o tempo de envelhecimento, enquanto a elongação diminuiu.

Outro ponto trazido por Krupp et al. [14] é que a decomposição espinodal tem sido explorada como uma estratégia eficaz para o endurecimento por precipitação em ligas metálicas. Esta técnica pode explicar o aumento dos valores em resistência das amostras analisadas de aço 2205 e 2304. Ainda há o contexto de que essa melhoria na resistência causa também à perda de ductilidade, conhecida como "fragilização a 475°C" [1,9,36,46].

O contexto que melhora a resistência mecânica dos aços duplex, nesses casos, é resultado de uma complexa evolução microestrutural. Parte disso, inclui a decomposição espinodal e em outra ocorre a precipitação da fase intermetálica G. O encruamento pode ser correlacionado tanto ao estresse da deformação elástica entre as fases quanto à possível ordenação da composição química e consequente precipitação de partículas da fase G, contribuindo para uma maior resistência mecânica do material [12].

Este aumento significativo na tensão de escoamento e resistência à tração com o aumento da laminação a frio, é atribuído à formação de martensita α' e outras mudanças na microestrutura induzidas pelo processo de laminação a frio, como bandas de cisalhamento e deformação [59]. Talonen e Hänninen [63] mostraram que a formação de martensita α' é sempre precedida pela presença de bandas de cisalhamento.

Além disso, como foi notado nas amostras utilizadas, a presença de martensita α' antes dos testes de tração resultou em uma notável alteração no comportamento mecânico, afetando a capacidade do material de acomodar deformações plásticas. Durante o teste de tração, uma parte da fase γ não transformada se converte em martensita α' e essa transformação é influenciada pela presença de bandas de cisalhamento formadas durante o processo de laminação a frio [59]. No caso de aços inoxidáveis austeníticos, para laminação a frio acima de 40%, a formação de martensita α' durante o teste de tração

diminui, resultando em um aumento significativo na resistência ao escoamento e à tração, e uma redução acentuada no alongamento [64,65].

Existe ainda a influência das componentes de texturas de Brass e Goss na resistência mecânica, que são características comuns em metais cfc com baixa energia de falha de empilhamento, como é o caso do aço inoxidável lean duplex 2304 [64,66].

6. Conclusões

A análise microestrutural realizada por MEV e MET, e a avaliação do comportamento mecânico dos aços inoxidáveis duplex 2304 e 2205, submetidos à laminação a frio e a recozimentos a 500°C por 30 min, 24 h e 48 h, permitiram tirar as seguintes conclusões:

A laminação a frio com 74% de redução resultou na diminuição da espessura das lamelas de α e γ , e identificou-se a formação de martensita induzida por deformação por meio de DRX, ensaios de tração e microdureza.

Devido às condições testadas, não foram encontradas fases deletérias de contribuição significativa nas amostras analisadas por DRX.

As micrografias de MEV revelaram a decomposição espinodal nas amostras de aço 2304, tanto nas condições como fornecida, quanto laminada a frio, em todos os tempos de recozimento. No aço 2205, a decomposição espinodal foi identificada na condição laminada a frio em todos os tempos. Esta caracterização foi baseada no aspecto manchado, "mottled", que se torna mais evidente com o aumento do tempo de envelhecimento após a laminação.

As micrografias de MET revelaram o aspecto manchado da decomposição espinodal assim como foi identificado pela caracterização MEV.

A separação de fases por decomposição espinodal e a formação de martensita induzida pela laminação a frio influenciaram no aumento da dureza das amostras, atingindo valores de 500 HV no aço 2205 e 450 HV no AIDL 2304.

Os ensaios de tração mostraram perda de ductilidade após a laminação e aumento da resistência mecânica. Além disso, a deformação a frio influenciou a separação de fases, sendo que essa correlação entre a ocorrência da decomposição espinodal e o aumento da resistência fez com que fosse superado os valores usuais de resistência para um AID.

Os resultados de microdureza também corroboram a correlação entre a separação de fases por decomposição espinodal antes e após a laminação a frio, i.e., o aumento da dureza.

A perda de tenacidade em troca do ganho em resistência é um fenômeno conhecido nos aços inoxidáveis duplex por “Fragilização a 475° C”, temperatura na qual a formação de fases deletérias prejudica a propriedade do aço. Nas amostras estudadas, a fragilização está associada à precipitação da fase α' rica em Cr e a fase α rica em Fe no interior dos grãos ferríticos, ou seja, a decomposição espinodal. A fragilização pela decomposição espinodal também foi notada e suportada pelos resultados em microdureza.

Com estes pontos foi possível concluir os objetivos iniciais deste projeto. Primeiramente, identificando a decomposição espinodal nas amostras em decorrência das condições de processamento aplicadas. Foi identificada decomposição espinodal pela caracterização microestrutural por MEV, MET, microdureza e testes de tração, tanto nas amostras como fornecidas, como naquelas laminadas a frio.

Também foi possível caracterizar a influência do envelhecimento nas propriedades do material, principalmente dureza e resistência mecânica, resultando em um aumento dessas. Com o efeito da decomposição espinodal, somada ao envelhecimento, essas propriedades ficam acima do esperado para os aços inoxidáveis duplex desse tipo.

Ainda, foi caracterizada a influência da laminação nas propriedades do material, principalmente dureza e resistência mecânica, somadas a decomposição espinodal, e observou-se que há influência do aumento da densidade de deslocamentos nas tensões de coerência. Enquanto, a deformação a frio pode modificar o mecanismo de separação de fases $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ na ferrita, mudando de nucleação e crescimento para decomposição espinodal, o que faz com que os aços estudados possuam uma microestrutura com decomposição espinodal mais pronunciada após laminação a frio, assim como resistência mecânica acentuada.

7. Estudos Futuros

Como foi notada, a evolução da decomposição espinodal nas amostras de aço inoxidável duplex 2205 e aço inoxidável duplex lean 2304 nas condições como fornecidas de envelhecidas a 24 h e 48 h, surgem alguns questionamentos sobre o aparecimento da decomposição espinodal em tempos baixos de envelhecimento.

As amostras estudadas neste trabalho apresentaram decomposição espinodal após laminação a quente na condição como fornecida e após laminação a frio em laboratório. O efeito da laminação a frio combinado com a decomposição espinodal ainda é um campo de estudo com poucas fontes e por isso é um tópico que deve ser aprofundado em novos estudos.

Outro fator, a influência da decomposição espinodal nas propriedades de corrosão destes aços também é um tópico interessante para próximos trabalhos, já que alguns autores citam sua influência, mas não correlacionam com a deformação a frio.

8. Referências

- [1] Silva R, Baroni LFS, Silva MBR, Afonso CRM, Kuri SE, Rovere CAD. Effect of thermal aging at 475 °C on the properties of lean duplex stainless steel 2101. *Mater Charact* 2016;114:211–7. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2016.03.002>.
- [2] Chan KW, Tjong SC. Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels. *Materials* 2014, Vol 7, Pages 5268-5304 2014;7:5268–304. <https://doi.org/10.3390/MA7075268>.
- [3] Liljas M, Johansson P, Liu H-P, Olsson C-OA. Development of a Lean Duplex Stainless Steel. *Steel Res Int* 2008;79:466–73. <https://doi.org/10.1002/SRIN.200806154>.
- [4] Francis R, Byrne G. Duplex Stainless Steels—Alloys for the 21st Century. *Metals (Basel)* 2021;11:836. <https://doi.org/10.3390/MET11050836>.
- [5] Charles J. Duplex Stainless Steels - a Review after DSS '07 held in Grado. *Steel Res Int* 2016;79:455–65. <https://doi.org/10.1002/SRIN.200806153>.
- [6] de Paula Inácio LK, Wolf W, de Leucas BCB, Stumpf GC, Santos DB. Microtexture evolution of sigma phase in an aged fine-grained 2205 duplex stainless steel. *Mater Charact* 2021;171:110802. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2020.110802>.
- [7] Gunn RN. Duplex stainless steels : microstructure, properties and applications. Woodhead publishing; 1997.
- [8] Ghosh SK, Mallick P, Chattopadhyay PP. Effect of Cold Deformation on Phase Evolution and Mechanical Properties in an Austenitic Stainless Steel for Structural and Safety Applications. *Journal of Iron and Steel Research, International* 2012;19:63–8. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(12\)60089-2](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(12)60089-2).
- [9] Örnek C, Burke MG, Hashimoto T, Lim JJH, Engelberg DL. 475°C embrittlement of duplex stainless steel-A comprehensive microstructure characterization study. *Mater Perform Charact* 2017;6. <https://doi.org/10.1520/MPC20160088>.
- [10] Wasserman FG, Tavares SSM, Pardal JM, Mainier FB, Faria RA, Nuns C dos S. Effects of low temperature aging on the mechanical properties and corrosion resistance of duplex and lean

duplex stainless steels UNS S32205 and UNS S32304. *Metallurgy and Materials INOX* 2010;66:193–200. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672013000200009>.

- [11] Hättestrand M, Larsson P, Chai G, Nilsson JO, Odqvist J. Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless-steel cold worked and aged at 450–500 °C. *Materials Science and Engineering: A* 2009;499:489–92. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2008.09.021>.
- [12] Danoix F, Auger P, Blavette D. Hardening of Aged Duplex Stainless Steels by Spinodal Decomposition. *Microscopy and Microanalysis* 2004;10:349–54. <https://doi.org/10.1017/S1431927604040516>.
- [13] Lo KH, Kwok CT, Chan WK, Zeng D. Corrosion resistance of duplex stainless steel subjected to long-term annealing in the spinodal decomposition temperature range. *Corros Sci* 2012;55:267–71. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2011.10.027>.
- [14] Krupp U, Söker M, Giertler A, Dönges B, Christ HJ, Wackermann K, et al. The potential of spinodal ferrite decomposition for increasing the very high cycle fatigue strength of duplex stainless steel. *Int J Fatigue* 2016;93:363–71. <https://doi.org/10.1016/J.IJFATIGUE.2016.05.012>.
- [15] Assumpção RF, de Sousa MLO, da Silva LB, Valentim VS, de Jesus AC, Escobar DP, et al. Effect of Low Aging Temperature and Reversion of α' -martensite on the Fracture Behavior of a 2304 Lean Duplex Stainless Steel. *Metallography, Microstructure, and Analysis* 2023;12:528–44. <https://doi.org/10.1007/S13632-023-00968-W/METRICS>.
- [16] Alvarez-Armas I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys. *Recent Patents on Mechanical Engineering* 2008;1:51–7.
- [17] Lee SH, Lee JC, Choi JY, Nam WJ. Effects of deformation strain and aging temperature on strain aging behavior in a 304 stainless steel. *Metals and Materials International* 2010;16:1 2010;16:21–6. <https://doi.org/10.1007/S12540-010-0021-Z>.
- [18] Nilsson JO. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology* 1992;8:685–700. <https://doi.org/10.1179/MST.1992.8.8.685>.
- [19] Cahn JW. Spinodal Decomposition. The 1967 Institute of Metals Lecture 1968;242:166–80. <https://doi.org/10.1002/9781118788295.ch12>.
- [20] Lach TG, Frazier WE, Wang J, Devaraj A, Byun TS. Precipitation-site competition in duplex stainless steels: Cu clusters vs spinodal decomposition interfaces as nucleation sites during thermal aging. *Acta Mater* 2020;196:456–69. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2020.05.017>.
- [21] Shek CH, Shao YZ, Wong KW, Lai JKL. Spatial fractal characteristic of spinodal decomposition in Fe-Cr-Ni duplex stainless steel. *Scr Mater* 1997;37:529–33. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(97\)00136-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00136-X).
- [22] Kuwano H, Imamasu H. Determination of the chromium concentration of phase decomposition products in an aged duplex stainless steel. *ICAME 2005* 2006:1009–15. https://doi.org/10.1007/978-3-540-49853-7_50.
- [23] Emo J, Pareige C, SAILLET S, Domain C, Pareige P. Kinetics of secondary phase precipitation during spinodal decomposition in duplex stainless steels: A kinetic Monte Carlo model – Comparison with atom probe tomography experiments. *Journal of Nuclear Materials* 2014;451:361–5. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2014.04.025>.

- [24] Maria GGB, Pedroso CAD, Rodrigues DG, Santos DB. Strain-Induced Martensite and Reverse Transformation in 2304 Lean Duplex Stainless Steel and its Influence on Mechanical Behavior. *Steel Res Int* 2019;90:1800437. <https://doi.org/10.1002/SRIN.201800437>.
- [25] Tavares SSM, Pardal JM, Da Silva MR, De Oliveira CAS. Martensitic transformation induced by cold deformation of lean duplex stainless steel UNS S32304. *Materials Research* 2014;17:381–5. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000157>.
- [26] Findik F. Improvements in spinodal alloys from past to present 2012. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.05.039>.
- [27] Guo W, Garfinkel DA, Tucker JD, Haley D, Young GA, Poplawsky JD. An atom probe perspective on phase separation and precipitation in duplex stainless steels*. *Nanotechnology* 2016;27:254004. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/25/254004>.
- [28] Cao X, Zhu P, Wang W, Liu T, Lu Y, Shoji T. Precipitation behavior of stainless-steel weld overlay cladding exposed to a long-term thermal aging. *Mater Charact* 2018;137:77–83. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2018.01.018>.
- [29] Matsukawa Y, Takeuchi T, Kakubo Y, Suzudo T, Watanabe H, Abe H, et al. The two-step nucleation of G-phase in ferrite. *Acta Mater* 2016;116:104–13. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2016.06.013>.
- [30] Schwarm SC, Mburu S, Kolli RP, Perea DE, Ankem S. Effects of long-term thermal aging on bulk and local mechanical behavior of ferritic-austenitic duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A* 2018;720:130–9. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2018.02.058>.
- [31] Zhang Q, Singaravelu ASS, Zhao Y, Jing T, Chawla N. Mechanical properties of a thermally aged cast duplex stainless steel by nanoindentation and micropillar compression. *Materials Science and Engineering: A* 2019;743:520–8. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2018.11.112>.
- [32] Badyka R, Monnet G, SAILLET S, Domain C, Pareige C. Quantification of hardening contribution of G-Phase precipitation and spinodal decomposition in aged duplex stainless steel: APT analysis and micro-hardness measurements. *Journal of Nuclear Materials* 2019;514:266–75. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2018.12.002>.
- [33] Bergner F, Pareige C, Hernández-Mayoral M, Malerba L, Heintze C. Application of a three-feature dispersed-barrier hardening model to neutron-irradiated Fe–Cr model alloys. *Journal of Nuclear Materials* 2014;448:96–102. <https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2014.01.024>.
- [34] Monnet G. Multiscale modeling of precipitation hardening: Application to the Fe–Cr alloys. *Acta Mater* 2015;95:302–11. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2015.05.043>.
- [35] Thompson ME, Voorhees PW. Spinodal decomposition in elastically anisotropic inhomogeneous systems in the presence of an applied traction. *Model Simul Mat Sci Eng* 1997;5:223. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/5/3/003>.
- [36] LAGNEBORG R. Metallography of the 475 C. Embrittlement in An Iron-30 Per Cent Chromium Alloy. *ASM Trans Quart* 1967;60:67–78.
- [37] Shi S, Ma G, Guo B, Fang K, Wang J. The effect of microstructural evolution on hardening behavior of 2205 stainless steel in long-term aging at 500 °C. *J Mater Eng Perform* 2014;23:2043–9. <https://doi.org/10.1007/S11665-014-0978-8/METRICS>.

- [38] Haeßner F, Plaut RL, Padilha AF. Separation of Static Recrystallization and Reverse Transformation of Deformation-induced Martensite in an Austenitic Stainless Steel by Calorimetric Measurements. *ISIJ International* 2003;43:1472–4. <https://doi.org/10.2355/ISIJINTERNATIONAL.43.1472>.
- [39] Takaki S, Tomimura K, Ueda S. Effect of Pre-cold-working on Diffusional Reversion of Deformation Induced Martensite in Metastable Austenitic Stainless Steel. *ISIJ International* 1994;34:522–7. <https://doi.org/10.2355/ISIJINTERNATIONAL.34.522>.
- [40] Nezakat M, Akhiani H, Hoseini M, Szpunar J. Effect of thermo-mechanical processing on texture evolution in austenitic stainless steel 316L. *Mater Charact* 2014;98:10–7. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2014.10.006>.
- [41] Assumpção RF, Ricardo A, Silva AP, Dias FL, Santos DB, Sicupira DC. Influence of Homogenization and Annealing Temperatures on the Microstructure, Mechanical Properties, and Passive Properties of Cold Rolled 2205 Duplex Stainless Steel. *Materials Research* 2022;25:e20220066. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2022-0066>.
- [42] Misra RDK, Nayak S, Venkatasurya PKC, Ramuni V, Somani MC, Karjalainen LP. Nanograined/ultrafine-grained structure and tensile deformation behavior of shear phase reversion-induced 301 austenitic stainless steel. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2010;41:2162–74. <https://doi.org/10.1007/S11661-010-0230-6/METRICS>.
- [43] Breda M, Brunelli K, Grazzi F, Scherillo A, Calliari I. Effects of Cold Rolling and Strain-Induced Martensite Formation in a SAF 2205 Duplex Stainless Steel. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2015;46:577–86. <https://doi.org/10.1007/S11661-014-2646-X/METRICS>.
- [44] I. TAMURA, Y. TOMOTA. *Mechanical Behavior of Materials. Symposium on Mechanical Behaviour of Materials*, Kyoto: Japan Society of Materials Science; 1974, p. 105.
- [45] Redjaïmia A, Morniroli JP, Donnadieu P, Metauer G. Microstructural and analytical study of heavily faulted Frank-Kasper R-phase precipitates in the ferrite of a duplex stainless steel. *J Mater Sci* 2002;37:4079–91. <https://doi.org/10.1023/A:1020023500133/METRICS>.
- [46] Sahu JK, Krupp U, Ghosh RN, Christ H-J. Effect of 475 • C embrittlement on the mechanical properties of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A* 2009;508:1–14. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.039>.
- [47] Iacoviello F, Casari F, Gialanella S. Effect of “475 °C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance 2004. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.06.012>.
- [48] Hosseini VA, Thuvander M, Wessman S, Karlsson L. Spinodal Decomposition in Functionally Graded Super Duplex Stainless Steel and Weld Metal. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2018;49:2803–16. <https://doi.org/10.1007/S11661-018-4600-9/FIGURES/12>.
- [49] Weng KL, Chen HR, Yang JR. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* 2004;379:119–32. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2003.12.051>.
- [50] Sieurin H, Sandström R, Westin EM. Fracture toughness of the lean duplex stainless steel LDX 2101. *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 2006;37:2975–81. <https://doi.org/10.1007/S11661-006-0179-7/METRICS>.

- [51] Chen TH, Weng KL, Yang JR. The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A* 2002;338:259–70. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00093-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00093-X).
- [52] Duprez L, De Cooman BC, Akdut N. Microstructure evolution during isothermal annealing of a standard duplex stainless steel type 1.4462. *Steel Research* 2000;71:417–22. <https://doi.org/10.1002/SRIN.200001338>.
- [53] Zhang W, Hu J. Effect of annealing temperature on transformation induced plasticity effect of a lean duplex stainless steel. *Mater Charact* 2013;79:37–42. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2013.02.003>.
- [54] Perdahcioglu ES, Geijselaers HJM. A macroscopic model to simulate the mechanically induced martensitic transformation in metastable austenitic stainless steels. *Acta Mater* 2012;60:4409–19. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2012.04.042>.
- [55] Perdahcioglu ES, Geijselaers HJM, Groen M. Influence of plastic strain on deformation-induced martensitic transformations. *Scr Mater* 2008;58:947–50. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2008.01.023>.
- [56] Das A, Chakraborti PC, Tarafder S, Bhadeshia HKDH. Analysis of deformation induced martensitic transformation in stainless steels. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2011.07.008> 2011;27:366–70. <https://doi.org/10.1179/026708310X12668415534008>.
- [57] Tavares TB, Rodrigues DG, Santos DB. Effect of Warm Rolling and Annealing on Microstructure, Texture, and Mechanical Properties of a 2205 Duplex Stainless Steel. *Steel Res Int* 2020;91:1900543. <https://doi.org/10.1002/SRIN.201900543>.
- [58] Akdut N, Focit J. Microstructure and Deformation Behavior of High Nitrogen Duplex Stainless Steels. *ISIJ International* 1996;36:883–92. <https://doi.org/10.2355/ISIJINTERNATIONAL.36.883>.
- [59] Rodrigues DG, Maria GGB, Viana NAL, Santos DB. Effect of low cold-rolling strain on microstructure, texture, phase transformation, and mechanical properties of 2304 lean duplex stainless steel. *Mater Charact* 2019;150:138–49. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2019.02.011>.
- [60] Pettersson N, Wessman S, Thuvander M, Hedström P, Odqvist J, Pettersson RFA, et al. Nanostructure evolution and mechanical property changes during aging of a super duplex stainless steel at 300 °C. *Materials Science and Engineering: A* 2015;647:241–8. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2015.09.009>.
- [61] Mburu S, Kolli RP, Perea DE, Schwarm SC, Eaton A, Liu J, et al. Effect of aging temperature on phase decomposition and mechanical properties in cast duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A* 2017;690:365–77. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2017.03.011>.
- [62] Lee BC, Kang CY. Effect of R Phase Formation on the Mechanical Properties of 25Cr-7Ni-2Mo-4W Super Duplex Stainless Steel. *Korean Journal of Materials Research* 2014;24:401–6. <https://doi.org/10.3740/MRSK.2014.24.8.401>.
- [63] Talonen J, Hänninen H. Formation of shear bands and strain-induced martensite during plastic deformation of metastable austenitic stainless steels. *Acta Mater* 2007;55:6108–18. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2007.07.015>.

- [64] De Cooman BC, Estrin Y, Kim SK. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. *Acta Mater* 2018;142:283–362. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2017.06.046>.
- [65] Pérez Escobar D, Silva Ferreira De Dafé S, Brandão Santos D. Martensite reversion and texture formation in 17Mn-0.06C TRIP/TWIP steel after hot cold rolling and annealing. *Journal of Materials Research and Technology* 2015;4:162–70. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2014.10.004>.
- [66] Järvenpää A, Jaskari M, Karjalainen LP. Reversed Microstructures and Tensile Properties after Various Cold Rolling Reductions in AISI 301LN Steel. *Metals* 2018, Vol 8, Page 109 2018;8:109. <https://doi.org/10.3390/MET8020109>.