



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**Avaliação quantitativa das fases presentes no aço
inoxidável duplex UNS S32304**

LUCAS SAMUEL NUNES ANSCHAU
MATEUS CRUZ TAMIASSO

VITÓRIA – ES
NOVEMBRO/2009

**LUCAS SAMUEL NUNES ANSCHAU
MATEUS CRUZ TAMIASSO**

**Avaliação quantitativa das fases presentes no aço
inoxidável duplex UNS S32304**

Projeto de Graduação dos alunos Lucas Samuel Nunes Anschau e Mateus Cruz Tamiasso, apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, para obtenção do grau de Engenheiro Mecânico.

Orientador: Prof. Dr. Temístocles Sousa Luz

**VITÓRIA – ES
NOVEMBRO/2009**

LUCAS SAMUEL NUNES ANSCHAU

MATEUS CRUZ TAMIASSO

**Avaliação quantitativa das fases presentes no aço
inoxidável duplex UNS S32304**

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Temístocles Sousa Luz

Orientador

Prof.

Examinador

Prof.

Examinador

Vitória – ES, 07 de Dezembro 2009

Agradecimentos

A Deus, princípio e fim de todas as coisas.

As nossas famílias, que nos deram todo apoio e ensinamentos que serão levados por toda vida.

Ao nosso professor orientador Temístocles Sousa Luz, que nos deu todo suporte para realização desse projeto.

Ao engenheiro mecânico Samuel Deoterônio da Silva, que participou diretamente na realização desse projeto.

Aos professores do departamento de engenharia mecânica Flávio José da Silva e Marcelo Camargo S. de Macêdo, que contribuíram para realização desse projeto.

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex (AID) são conhecidos por possuírem características superiores aos aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos, ou seja, elevada resistência mecânica e resistência à corrosão. Essas propriedades são em grande parte devido à presença na microestrutura de duas fases cristalinas, a ferrita e a austenita. A melhor relação de volume entre essas fases é 1:1. Processos com temperaturas extremas, como soldagem, podem modificar a proporção ideal das fases, daí a necessidade de se estudar técnicas de quantificação para avaliar sua aplicabilidade nos AID.

Neste trabalho foram realizados diversos tratamentos térmicos no AID UNS S32304 com o intuito de avaliar a variação microestrutural, totalizando vinte e uma amostras com diferentes frações de ferrita e austenita. Duas técnicas diferentes foram utilizadas para quantificar as fases: permeabilidade magnética através do equipamento ferritoscópio e através de microscopia ótica.

Palavras-chave: AID, quantificação, ferritoscópio, SVRNA.

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Influência do cromo na corrosão do aço de baixo carbono em meio atmosférico [5].....	11
Figura 2.2 - Diagrama Fe-Ni [8].....	12
Figura 2.3 - Microestrutura de um aço inoxidável duplex UNS S31803 [14]	13
Figura 2.4 - Diagrama Fe-C[16].....	14
Figura 3.1 - Forno tipo Mufla, pertencente ao laboratório de materiais da UFES.....	20
Figura 3.2 - Lixadeira / Politriz pertencente ao laboratório de materiais da UFES	21
Figura 3.3 - Ferritoscópio Fischer FMP30	24
Figura 3.4 - Fatores de correção (espessura da amostra) [23]	25
Figura 3.5 - Microscópio Ótico OLYMPUS BX60M pertencente ao laboratório de materiais da UFES	26
Figura 3.6 - Exemplo de quantificação de duas fases usando o SVRNA [23]	27
Figura 4.1 - Microestrutura do aço UNS S32304 como recebido	28
Figura 4.2 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 600°C durante 1 minuto.	28
Figura 4.3 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 600°C durante 8 horas...	28
Figura 4.4 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 750°C durante 1 minuto.	29
Figura 4.5 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 750°C durante 8 horas...	29
Figura 4.6 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 900°C durante 15 minutos	29
Figura 4.7 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 900°C durante 8 horas...	29
Figura 4.8 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 750°C durante 4 horas	30
Figura 4.9 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 750°C durante 8 horas	30
Figura 4.10 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 900°C durante 4 horas	31
Figura 4.11 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 900°C durante 8 horas	31
Figura 4.12 - Primeira quantificação de ferrita do aço UNS 32304 como recebido ...	33
Figura 4.13 - Primeira quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 600°C durante 1 minuto	33

Figura 4.14 - Primeira quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 600°C durante 15 minutos.....	34
Figura 4.15 - Primeira quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 750°C durante 1 minuto	34
Figura 4.16 - Segunda quantificação de ferrita do aço UNS 32304 como recebido .	35
Figura 4.17 - Segunda quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 600°C durante 1 minuto	35
Figura 4.18 - Segunda quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 600°C durante 15 minuto	36
Figura 4.19 - Segunda quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 750°C durante 1 minuto	36
Figura 4.20 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 600°C durante 8 horas	38
Figura 4.21 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 900°C durante 15 minutos.....	39
Figura 4.22 - Quantificação de ferrita ao longo do tempo.....	39

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – AID UNS S32304: Composição Química.....	19
Tabela 3.2 - Identificação das amostras e seus respectivos tratamentos	20
Tabela 4.1 - Quantificação de ferrita realizada a partir do ferritoscópio	32
Tabela 4.2 – Comparação dos resultados obtidos	40

Sumário

1. Introdução.....	9
2. Revisão Bibliográfica	10
2.1 Aços Inoxidáveis	10
2.2 Efeito dos elementos de liga	11
2.2.1 Efeito do Cromo	11
2.2.2 Efeito do Níquel	12
2.2.3 Efeito do Molibdênio	13
2.3 AID	13
2.4 Metalurgia dos AID.....	15
2.5 Precipitação nos AID.....	15
2.6 Resistência à Corrosão.....	16
2.6.1 Corrosão por pites e o papel do nitrogênio:	16
2.6.2 Corrosão Intergranular:.....	17
2.6.3 Corrosão sob tensão:.....	17
2.7 Aplicações dos AID	17
3. Metodologia:	19
3.1 Material utilizado	19
3.2 Tratamento Térmico.....	19
3.3 Preparação das Amostras.....	20
3.4 Ataque químico	21
3.5 Ferritoscópico	23
3.6 Microscopia ótica	25
4. Resultados e discussão	28
5. Conclusão.....	41
6. Sugestões de trabalhos futuros	42

1. Introdução

Neste trabalho foram analisadas amostras de AID com diferentes frações volumétricas de austenita e ferrita. Vinte e uma amostras foram estudadas utilizando tratamento térmico com diferentes temperaturas (600 °C, 750°C e 900°C) e tempos (1 minuto, 15 minutos, 30 minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas e 8 horas). Duas técnicas diferentes para mediação das frações volumétricas da austenita e ferrita em cada amostra foram aplicadas: permeabilidade magnética através do equipamento ferritoscópio e microscopia ótica, através de um software específico para a quantificação de fases, desenvolvido pela Universidade Federal do Ceará.

No capítulo 2 é apresentado um breve resumo sobre os aços inoxidáveis, destacando os efeitos dos elementos cromo, níquel e molibdênio. Apresenta-se também um breve estudo dos AID, destacando-se a importância da proporção de fases igual 1:1. Por fim, comenta-se sobre a importância da proporção de fases na resistência à corrosão.

No capítulo 3, apresenta-se brevemente o material utilizado, o AID UNS S32304, bem como cada uma das etapas da parte experimental do trabalho.

O capítulo 4 destina-se a expor os resultados obtidos e analisar o significado dos mesmos. Primeiro, mostra-se uma evolução qualitativa através das microscopias óticas, para em seguida avaliar-se quantitativamente as variações da proporção das fases com as diferentes temperaturas e tempos dos tratamentos térmicos.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Aços Inoxidáveis

Um aço é considerado como inoxidável quando contém pelo menos 12% de cromo em peso, o que proporciona resistência à corrosão adequada devido à formação de uma camada muito fina de óxido de cromo que é aderente e protetora. O mecanismo de proteção do aço inoxidável por essa camada de óxido é chamado de “passivação”. O teor de carbono nesses aços é limitado para evitar a formação de carbonetos de cromo. Quanto maior a concentração de cromo melhor é a resistência à corrosão. Existe, porém, um limite de concentração de cromo que uma estrutura de ferro pode suportar. Os elementos molibdênio, níquel e nitrogênio, dissolvidos em solução sólida, expandem a faixa de passividade e tornam o inox mais resistente à corrosão.

O uso dos aços inoxidáveis teve início após 1910 [1] com o desenvolvimento dos aços austeníticos (por exemplo, o V2A com 0,27%C - 22,5%Cr - 9%Ni), martensíticos (V1M com 0,15%C - 14%Cr - 1,8%Ni) e ferríticos (0,007 - 0,015%C e 14 - 16%Cr). Esses aços rapidamente tiveram seu uso popularizado devido a sua melhor resistência à corrosão e à oxidação.

Consiste em grave erro pensar que os aços inoxidáveis são imunes a todos os tipos de corrosão. Sob certas condições severas de serviço (meios agressivos, temperaturas elevadas, presença de tensões trativas, etc.), o filme de cromo pode ser dissolvido ou se romper localmente e não mais se reconstituir. [2]

Os principais tipos de aços inoxidáveis são:

- Martensíticos
- Ferríticos
- Austeníticos
- Duplex (austeno-ferríticos)
- Aços inoxidáveis de transformação controlada

- Ligas austeníticas fundidas de alto níquel e alto cromo para altas temperaturas (aços das séries HK e HP)

2.2 Efeito dos elementos de liga

Os elementos de liga consistem nos elementos que são adicionados a um metal com o objetivo de formar uma liga metálica. Normalmente são acrescentados em proporções mínimas e estas proporções são capazes de adicionar propriedades fantásticas, formando ligas [3].

2.2.1 Efeito do Cromo

Como já descrito anteriormente, cromo é o elemento fundamental dos aços inoxidáveis. Este elemento, em quantidades relativamente pequenas somente aumenta a resistência mecânica; no entanto, em aços com teores de cromo superiores a 11% forma-se uma película superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passiva, protegendo-os de agentes corrosivos, e lhes proporcionando grande resistência à corrosão. [4; 5]. A Figura 2.1 ilustra a influência do cromo na resistência a corrosão.

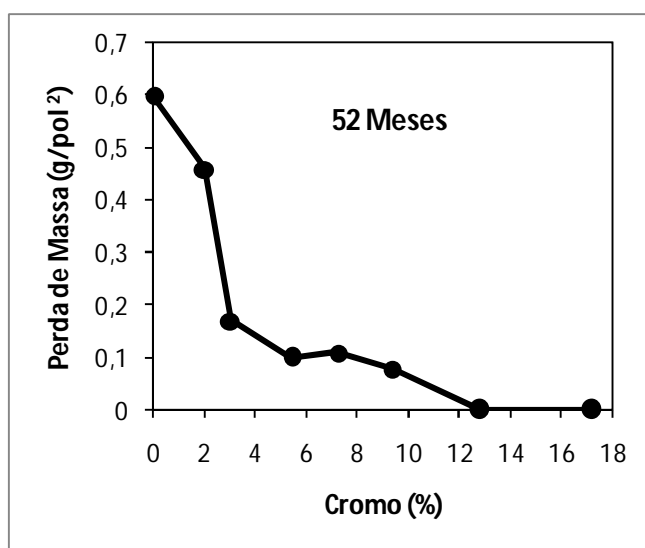


Figura 2.1 - Influência do cromo na corrosão do aço de baixo carbono em meio atmosférico [5].

2.2.2 Efeito do Níquel

O níquel também é um elemento característico dos aços inoxidáveis e que favorece a formação da austenita, aumentando o campo de existência desta fase no diagrama de equilíbrio Fe-Ni, se estendendo à temperatura ambiente em aços que apresentam teores maiores de 24% deste elemento, como mostra a Figura 2.2 [6].

A adição de níquel aumenta a ductilidade, a resistência mecânica e a soldabilidade; e, em associação ao cromo, melhora a resistência à corrosão do aço inoxidável.

Além disso, o níquel exerce uma importante ação nas ligas com elevados teores de cromo, sobre a zona de estabilidade da fase sigma, provocando seu deslocamento até regiões com menores quantidades de cromo [7].

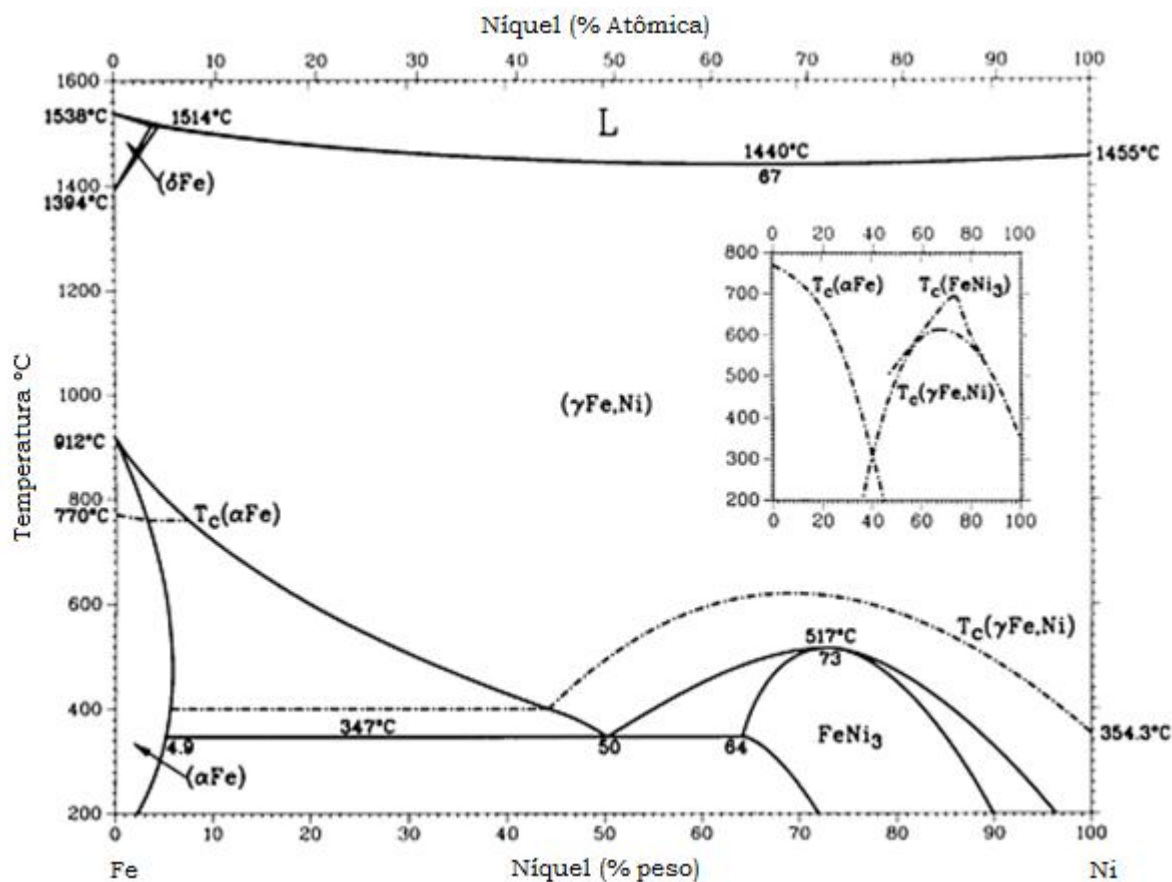


Figura 2.2 - Diagrama Fe-Ni [8].

2.2.3 Efeito do Molibdênio

O molibdênio é um elemento que atua como estabilizador da fase ferrita e possui grande influência na passividade e na resistência química dos aços inoxidáveis, sobretudo na presença de cloretos, à qual a passividade do cromo é pouco estável. Sendo assim, o molibdênio, em associação ao cromo, executa uma grande ação na estabilidade do filme de passivação na presença de cloretos. Sua ação é especialmente importante no aumento da resistência à corrosão por pites e em frestas [7; 9; 10; 11].

2.3 AID

Os AID são aços de baixo teor de carbono, ligados principalmente ao cromo, níquel e molibdênio, e que têm sua composição balanceada de modo a se obter uma microestrutura mista de austenita e ferrita. A presença das duas fases aumenta a resistência mecânica, se comparada a de aços unifásicos, além de refinar o grão austenítico, aumentando ainda mais a resistência mecânica [12; 13]. A Figura 2.3 apresenta uma microestrutura de um AID 1803 aquecido a 1300°C e resfriado em óleo, atacado com reagente de Murakami (10g $K_3Fe(CN)_6$ + 10g KOH + 100ml de H_2O a 90°C).

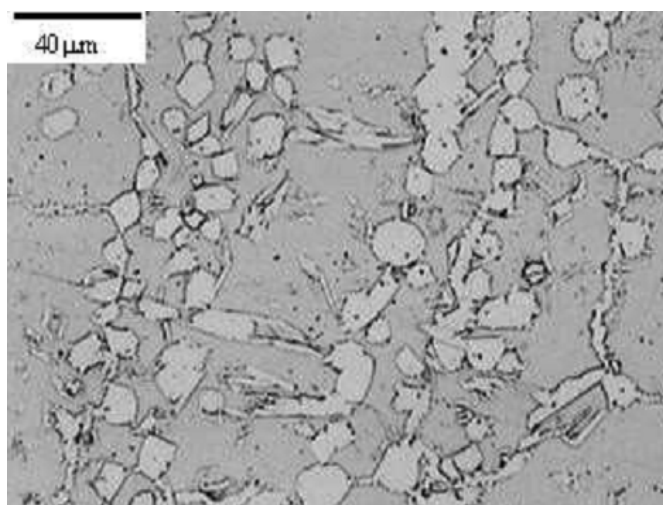


Figura 2.3 - Microestrutura de um aço inoxidável duplex UNS S31803 [14]

Os AID surgem da necessidade de uso em situações onde é exigida, além da resistência à corrosão, uma boa resistência mecânica, alta tenacidade e ductilidade, combinando assim as qualidades dos aços ferríticos e austeníticos [15]. A proporção ideal nos AID é de 1:1. Há alguns elementos que possuem capacidade de aumentar o campo de estabilidade da ferrita (estrutura cristalina cúbica de corpo centrado) no diagrama de fases Fe-C (Fig. 2.4), como o silício, o molibdênio e o próprio cromo; outros elementos atuam como estabilizadores da fase austenita (estrutura cúbica de face centrada), como níquel, nitrogênio, manganês, cobre e carbono; da correta adição destes elementos é possível aumentar a resistência à corrosão, levando ainda a estabilização de uma certa fase, proporcionando diferentes comportamentos mecânicos.

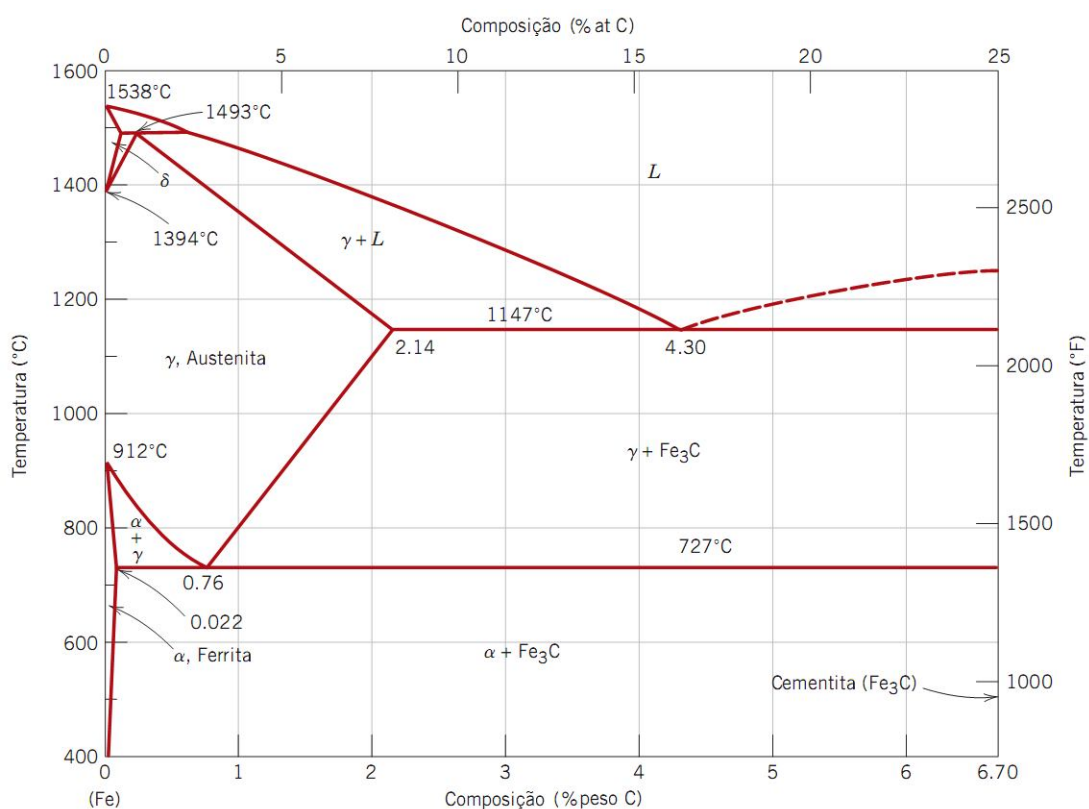


Figura 2.4 - Diagrama Fe-C[16]

Em processos com altos fluxos de calor, tais como tratamentos térmicos, soldagens entre outros, a proporção das fases de 1:1 dificilmente se mantém. Com a maior presença de ferrita a resistência à corrosão do aço diminui. Processos de fragilização também ocorrem porque pouca austenita é incapaz de dissolver o nitrogênio fazendo com que o mesmo se precipite em forma de nitretos de cromo (Cr_2N) [14].

2.4 Metalurgia dos AID

Para os AID, a sequência de transformação de fases é:

LÍQUIDO → LÍQUIDO + FERRITA → FERRITA → FERRITA +AUSTENITA

Como podemos notar na sequência acima, quando os aços duplex solidificam-se, eles têm composição 100% ferrítica. A formação da austenita ocorre em altas temperaturas (da ordem de 1300°C). A austenita começa a nuclear nos contornos dos grãos de ferrita. Como trata-se de um processo lento, um resfriamento muito rápido a partir da fase ferrita resultará em supressão da fase austenítica, prejudicando a qualidade da liga pois, normalmente, as propriedades ótimas são verificadas quando o aço duplex é composto de quantidades iguais de ferrita e austenita. A quantidade de cada fase é controlada pelos elementos de liga: carbono, níquel, nitrogênio e cobre estabilizam a fase austenítica enquanto cromo, molibdênio e tungstênio estabilizam a fase ferrítica. Na realidade, todos esses elementos de liga se difundem de forma substitucional e, portanto, muito lentamente com exceção do nitrogênio, o que o torna o principal responsável pela precipitação de austenita [17].

2.5 Precipitação nos AID

Quando os aços duplex são recozidos entre 1000 e 1150°C, as únicas fases presentes são α e γ . Para impedir a formação de outras fases, deve-se resfriar a liga rapidamente. Para temperaturas abaixo de 1000°C, a estrutura duplex é instável e há formação de carbonetos, fases frágeis ricas em cromo (σ , X e R) e a fase alfa primária (α'). Dois tipos de carbonetos precipitam nos contornos de grão: o M_7C_3 precipita entre 950 e 1050°C e pode ser evitado resfriando-se a liga abaixo desse intervalo de temperatura em um intervalo de tempo inferior a 10 minutos. $M_{23}C_6$ precipita rapidamente abaixo de 950°C. A formação da fase σ é intensificada pelo molibdênio, mas pode ser evitada resfriando-se abaixo de 900°C em um intervalo de 2 a 3 minutos. As fases σ , X e R são extremamente frágeis e prejudicam a resistência do aço, mas podem ser facilmente evitadas, pois seu surgimento ocorre apenas com resfriamento muito lento. A fase α' também torna o aço mais frágil, mas

afeta apenas a fase ferrita. Assim, a liga duplex, de uma forma geral, não é comprometida pela precipitação da fase α' [17].

2.6 Resistência à Corrosão

De uma forma geral, a resistência à corrosão dos aços duplex varia de acordo com as quantidades de cromo, molibdênio e nitrogênio. A resistência à corrosão intergranular dependem principalmente da quantidade e da proporção entre as fases α e γ . Ligas de alto carbono e mais ferrita são suscetíveis à corrosão intergranular e necessitam de recozimento após serem soldadas. A grande maioria das ligas tem baixa quantidade de carbono (menos de 0,03%) e proporções iguais de fases α e γ . Esses aços apresentam boa resistência à corrosão intergranular [17].

2.6.1 Corrosão por pites e o papel do nitrogênio:

A resistência à corrosão por pites dos AID é conferida principalmente pelos elementos cromo, molibdênio e nitrogênio. O PRE (“Pitting Corrosion Equivalent”), ou Índice de corrosão por pites (IP), é o coeficiente que relaciona a resistência à corrosão com a composição química do aço. Ele é dado por: $PRE = \%Cr + 3,3(\%Mo) + 16(\%N)$. Os aços com $PRE > 35$ são chamados de “superduplex”.

Os AID de primeira geração, como o grau AISI 329, não continham nitrogênio como elemento de liga e, por isso, eram bastante susceptíveis à corrosão por pites. Os duplex modernos contém teores de nitrogênio na faixa de 0,1% a 0,35%, o que confere à austenita uma resistência a corrosão por pites comparável à da ferrita. Além disso, o nitrogênio endurece por solução sólida a austenita, promove uma melhor distribuição do cromo entre as fases e melhora a soldabilidade. De fato, a adição de nitrogênio aos aços duplex mais modernos é considerada um dos grandes avanços no desenvolvimento desta família.

2.6.2 Corrosão Intergranular:

A sensitização pode acontecer nos aços inoxidáveis duplex na faixa de 600 a 950° C. Este será um problema bastante crítico nos aços duplex fundidos com alto teor de carbono. Entretanto, mesmo as ligas trabalhadas com %C < 0,03% podem sofrer sensitização. Este é um teor considerado baixo para os aços austeníticos, mas, no caso dos aços duplex, deve-se lembrar que o carbono tende a se concentrar quase que totalmente na austenita. Considerando-se uma relação entre fases de 1:1, o teor de carbono, que na liga seria de 0,03%, na austenita passa a ser significativamente maior (0,05 - 0,06%). A precipitação deve-se dar, então, nesta fase nos contornos γ/γ ou γ/α .

2.6.3 Corrosão sob tensão:

A resistência à corrosão sob tensão nos aços inoxidáveis duplex pode ser considerada como intermediária entre os aços ferríticos e austeníticos. A ferrita, por ser mais resistente a esse tipo de corrosão do que a austenita, confere ao aço um melhor desempenho, principalmente nos meios contendo cloretos [2].

2.7 Aplicações dos AID

Como já foi exposto, os AID apresentam resistência mecânica superior além da elevada resistência à corrosão. Essas características tornam os AID usados. Algumas aplicações dos AID nos segmentos industriais são listadas logo abaixo:

Processamento Químico – Tubulações, bombas, tanques de produtos químicos, serpentinas para fusão de enxofre, centrifugadores, extratores de uréia, reatores, agitadores, trocadores de calor, evaporação salina, sistemas de refrigeração de água do mar, etc.

Polpa e Papel – Digestores, pré-aquecedores, evaporadores, digestores contendo sulfato e sulfito, equipamento de branqueamento contendo cloretos, etc.

Geração de Energia (fóssil e nuclear) – reaquecedores, aquecedores de água de alimentação, tubos de injeção de alta velocidade em poços geotérmicos, trocadores de calor.

Petroquímico – reatores tubulares com revestimento de aço carbono, unidades de dessalinização e destilação, carcaças de bombas de dessulfuração, tubulações para meios contendo Cl e HCl, etc.

Extração de petróleo e gás (on e off-shore) – resfriadores, tubulações e linhas de distensão, estruturas e revestimentos ($\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$), transporte de gás sulfuroso, bombas de injeção de água salgada, separadores, vasos de pressão e blocos de válvulas [14].

3. Metodologia:

Este projeto foi desenvolvido no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica (DEM) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), sendo utilizados os seguintes equipamentos: um forno do tipo Mufla, uma máquina lixadeira / politriz, uma máquina de embutimento, um microscópio ótico e um microdurômetro. Também foram utilizados um ferritoscópio e um software de quantificação de fases.

3.1 Material utilizado

O aço utilizado nesse projeto foi um inoxidável duplex de baixa liga e sem molibdênio: UNS S32304. O material foi recebido em forma de fita com dimensões de 72mm por 1,8mm de espessura, sendo que no processo de fabricação foi laminado a quente com posterior tratamento a 1050°C, seguido de resfriamento ao ar, conforme especificações do fabricante. A Tabela 3.1 apresenta a composição química da liga estudada.

Tabela 3.1 – AID UNS S32304: Composição Química

%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Mo	%Ni	%Ti	%N	%Cu	PRE
0,02	0,27	1,36	0,03	0,001	22,15	0,13	3,55	0,011	0,113	0,4	24,39

3.2 Tratamento Térmico

Com o intuito de mudar a microestrutura das amostras, essas foram submetidas a vinte e um tratamentos térmicos tendo como diferença a variação de tempo e temperatura. Foi utilizado um forno tipo Mufla, mostrado na Figura 3.1. Após o tratamento as amostras foram resfriadas rapidamente em água.

Para cada temperatura de tratamento foram estabelecidas sete condições, sendo cada uma delas um tempo específico de tratamento: 1 minuto, 15 minutos, 30

minutos, 1 hora, 2 horas, 4 horas e 8 horas. As amostras foram identificadas conforme a Tabela 3.2.



Figura 3.1 - Forno tipo Mufla, pertencente ao laboratório de materiais da UFES

Tabela 3.2 - Identificação das amostras e seus respectivos tratamentos

Tratamento	600° C	750° C	900° C
1 minuto	C0	A0	B0
15 minutos	C1	A1	B1
30 minutos	C2	A2	B2
1 hora	C3	A3	B3
2 horas	C4	A4	B4
4 horas	C5	A5	B5
8 horas	C6	A6	B6

3.3 Preparação das Amostras

As peças foram cortadas em pequenas amostras, que foram embutidas em resina termofixa de cura a quente, o baquelite, e em seguida foram devidamente identificadas.

As amostras foram, então, lixadas em três etapas, sendo usadas lixas de 220, 500 e 800, utilizando água como lubrificante e em seguida, foram polidas com pasta de diamante de 6 μ m, 3 μ m e 1 μ m, sendo utilizado lubrificante à base de álcool.



Figura 3.2 - Lixadeira / Politriz pertencente ao laboratório de materiais da UFES

3.4 Ataque químico

A metalografia é o estudo das características estruturais ou da constituição dos metais e suas ligas, para relacioná-los com suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Tem a vantagem de ser bastante simples de ser aplicada, porém bastante demorada devido ao ataque químico que é preciso ser feito para revelar as fases ferrítica e austenítica e ao número elevado de fotos necessárias para que se obtenha uma boa estatística. Outra característica desta técnica é que ela é superficial, ou seja, apenas a superfície da amostra é analisada, logo para acessar as camadas mais internas seria necessário um tratamento de remoção de camadas o que adicionaria mais tempo na obtenção dos resultados. Outra alternativa seria fazer a análise metalográfica na seção transversal da amostra.

Para fazer análise quantitativa por metalografia foi necessário primeiramente realizar um ataque químico que proporcione um contraste entre as diferentes fases

presentes na amostra. Nesse caso o reagente Groesbeck Modificado [18] (30g KMnO_4 + 30g KOH + 100ml H_2O) foi utilizado. Esse reagente foi selecionado por permitir a visualização tanto das fases quanto dos possíveis precipitados [19].

Tradicionalmente o Groesbeck é composto de 4g KMnO_4 + 4g NaOH + 100ml de água destilada, porém os testes com essa composição mostraram-se ineficazes, praticamente não atacando a amostra. Segundo Voort [19], o ataque é recomendado em temperaturas entre 60°C e 90°C e com duração de 1 a 10 minutos, porém verificou-se que no intervalo de temperatura 60 - 70°C, submergindo a amostra durante 3 a 4 minutos obteve-se resultados muito bons para o aço inoxidável AISI 316 [20].

Durante a preparação do reagente observou-se que se trata de um processo bastante exotérmico e com desprendimento de gás supostamente tóxico, sendo a solução de coloração roxa.

Devido à alta temperatura da solução, respeitou-se um tempo de resfriamento banhando a solução em água até que fosse atingida uma faixa de temperatura um pouco acima da ambiente, conforme sugere a literatura.

Assim, utilizando luvas descartáveis de procedimentos, foi atacada a primeira amostra por 60 segundos obtendo-se uma micrografia característica. À medida que as amostras foram sendo submetidas aos ataques do reagente, observou-se que o mesmo sofreu um resfriamento, atingindo a temperatura ambiente. Com isso as micrografias passaram a apresentar menor intensidade no contraste das fases para o tempo de ataque utilizado nas primeiras amostras (60 segundos), o que fez com que fossem adotados maiores tempos (90, 120 segundos,...), para compensar a redução de temperatura, objetivando uma uniformização das micrografias.

Para visualização no microscópio, interrompeu-se o ataque com água corrente e a superfície de observação foi secada através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar quente.

3.5 Ferritoscópio

O ferritoscópio é um equipamento de quantificação da fase ferrita de forma rápida, prática e precisa. Consiste em um dispositivo com visor digital no qual é conectada uma sonda que deve tocar a superfície da amostra. Devem ser realizadas pelo menos cinco medições no material a fim de obter uma média representativa. Seu funcionamento consiste em medir o teor de ferrita, ou seja, o teor de fase ferromagnética. A medida do ferritoscópio é baseada no método da indução magnética. Um campo magnético gerado por uma bobina interage com a(s) fase(s) magnética(s) da amostra. As mudanças no campo magnético induzem uma voltagem proporcional ao conteúdo de fase ferromagnética numa segunda bobina. Essa voltagem é então avaliada. Caso ocorra a precipitação de uma outra fase, gerada a partir da ferrita, que seja paramagnética (como a fase σ , por exemplo), sua precipitação deve provocar uma queda no sinal de leitura de fase ferromagnética no ferritoscópio [21].

Foi usado o equipamento Fischer FMP30, devidamente calibrado, para realizar medidas tanto de porcentagem de ferrita quando do Número de Ferrita (FN), que é um valor padronizado para o teor de ferrita, sendo que em cada amostra foram feitas sete medições com o ferritoscópio.

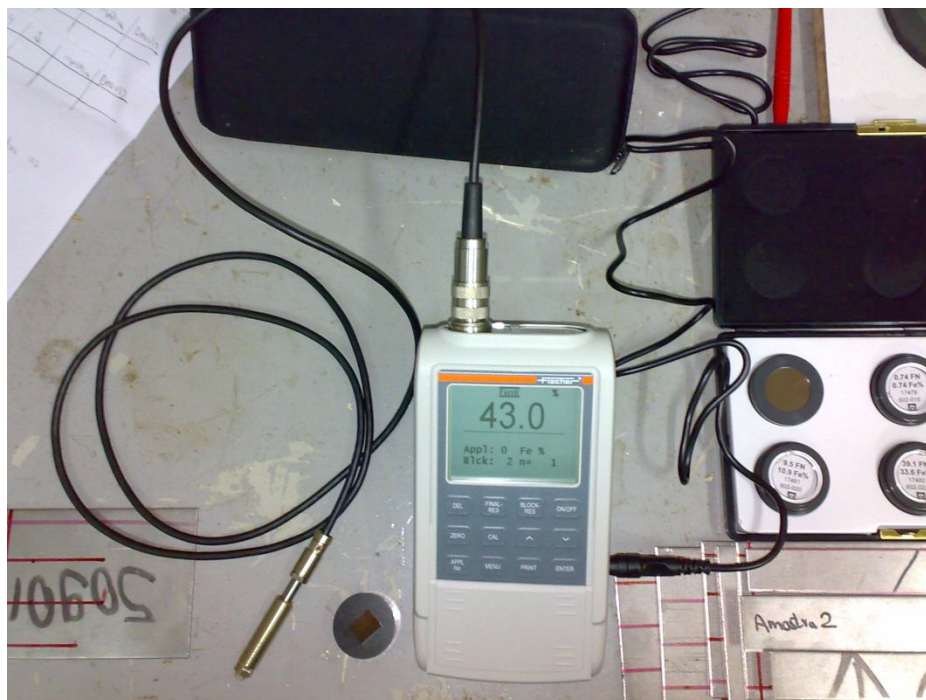


Figura 3.3 - Ferritoscópio Fischer FMP30

O ferritoscópio possui a desvantagem de apresentar imprecisão, caso a espessura da amostra seja inferior a 2mm. O valor corrigido (real) para FN passa a ser o valor retornado pelo equipamento multiplicado pelo fator de correção, conforme a Figura 3.4. Uma vez que os valores para FN medidos nas amostras do presente projeto foram todos maiores que 45 (Tabela 4.1) e as amostras, após lixamento e polimento, apresentaram espessura média de 1,7mm, a imprecisão devida à espessura tornou-se desprezível, sendo desnecessário o uso do fator de correção.

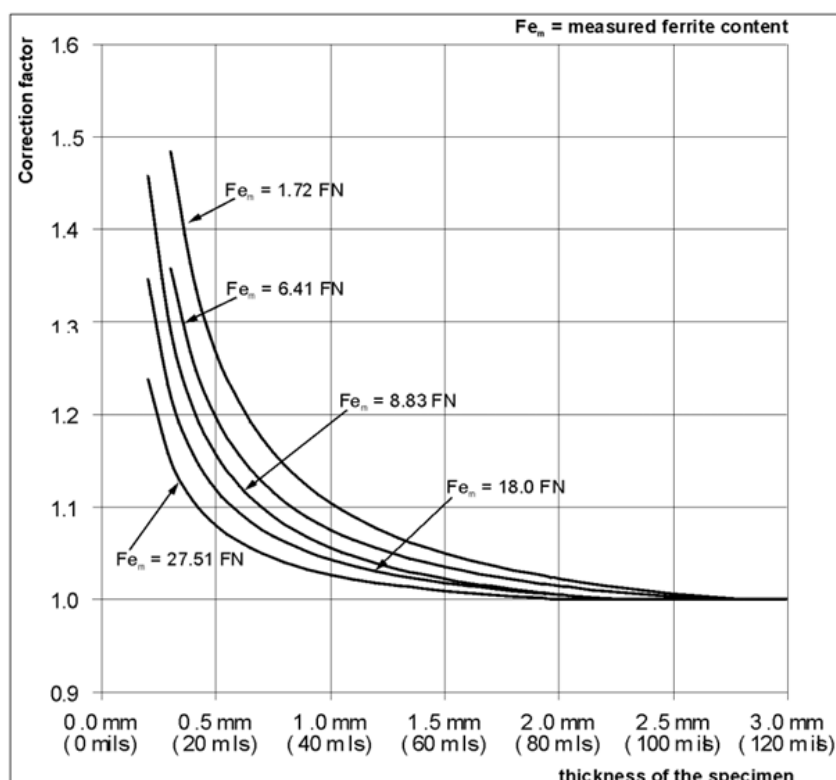


Figura 3.4 - Fatores de correção (espessura da amostra) [23]

3.6 Microscopia ótica

Após o ataque as peças foram visualizadas com auxílio de Microscópio Ótico. Foram utilizados aumentos de 200, 500 e 1000 vezes. Para obtenção de imagens mais precisas, foram tiradas fotos, que após reveladas foram digitalizadas, possibilitando melhor visualização e quantificação das fases através do programa SVRNA [23].

O SVRNA (Segmentação Via Rede Neural Artificial) é um software de segmentação de imagens para quantificação de microestruturas em metais utilizando redes neurais artificiais, desenvolvido por pesquisadores da Universidade Federal do Ceará, que recebe uma imagem e, a partir de parâmetros definidos pelo usuário, retorna os valores desejados. Apresenta a desvantagem de condicionar a precisão do resultado à quantidade de pontos a serem marcados na imagem, o que gera mais trabalho, além da incerteza quanto ao número suficiente de marcações para se obter um resultado satisfatório, o que varia de amostra para amostra.



Figura 3.5 - Microscópio Ótico OLYMPUS BX60M pertencente ao laboratório de materiais da UFES

No presente trabalho, essa desvantagem não foi um agravante, uma vez que o equipamento utilizado para a quantificação das amostras foi o ferritoscópio, sendo o SVRNA utilizado apenas em algumas amostras com o intuito de verificar a precisão da medida dada pelo ferritoscópio.

A Figura 3.7 apresenta uma imagem a partir da micrografia distinguindo as fases em função da definição das cores de cada uma delas pelo usuário.

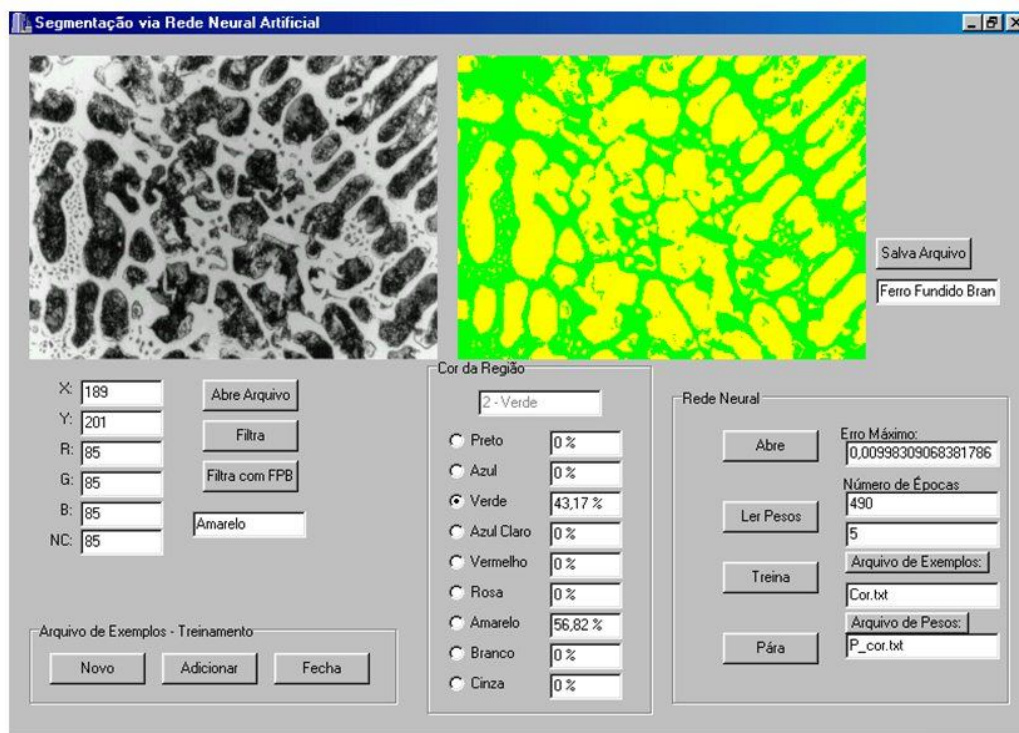


Figura 3.6 - Exemplo de quantificação de duas fases usando o SVRNA [23]

4. Resultados e discussão

As micrografias revelaram uma redução da quantidade de ferrita gradativa em função do tempo nas peças que foram submetidas aos tratamentos térmicos de 600°C e 750°C. Já nas peças que foram tratadas a 900°C observou-se um decréscimo da quantidade de ferrita até os 30 minutos de aquecimento, porém com o decorrer do tempo houve um aumento significativo dessa quantidade de ferrita.



Figura 4.1 - Microestrutura do aço UNS S32304 como recebido

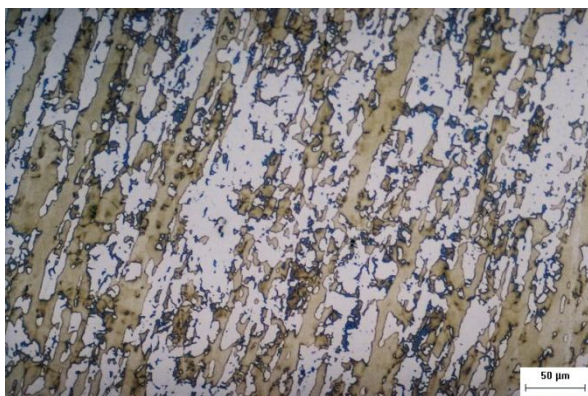


Figura 4.2 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 600°C durante 1 minuto

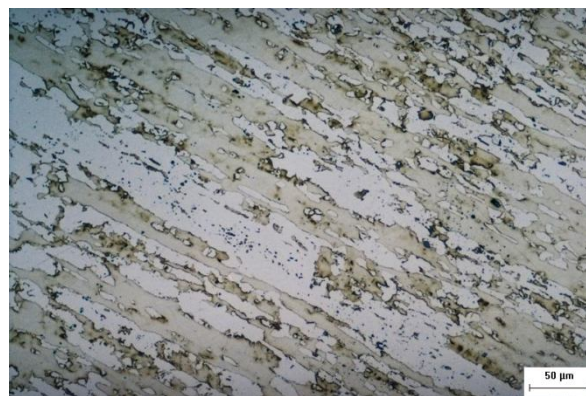


Figura 4.3 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 600°C durante 8 horas

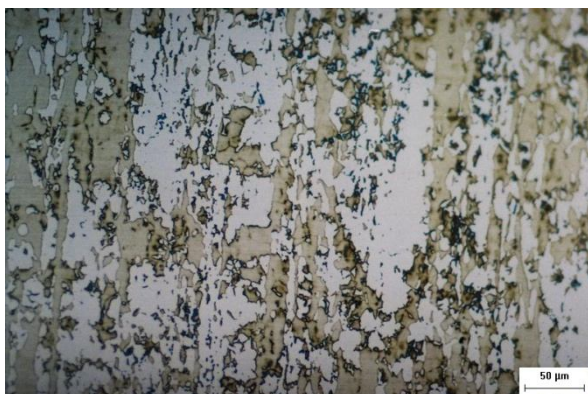


Figura 4.4 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 750°C durante 1 minuto



Figura 4.5 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 750°C durante 8 horas



Figura 4.6 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 900°C durante 15 minutos



Figura 4.7 - Microestrutura do aço UNS S32304 tratado a 900°C durante 8 horas

As Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam o resultado obtido da quantificação de algumas amostras a partir do software SVRNA, onde é possível observar que a porcentagem de ferrita encontrada é muito próxima do valor medido através do ferritoscópio, conforme a Tabela 4.1.

Para essa primeira quantificação foi adotado que os pontos pretos (BLACK) correspondem à ferrita e os pontos brancos (WHITE) à austenita.

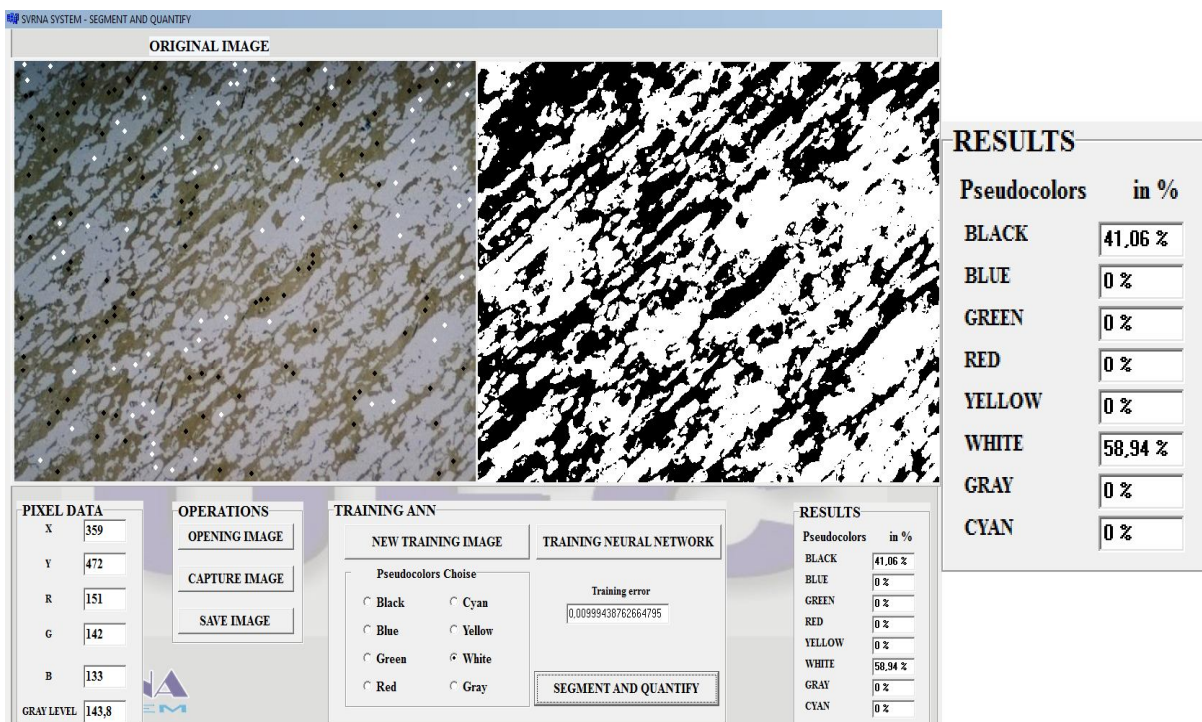


Figura 4.8 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 750°C durante 4 horas

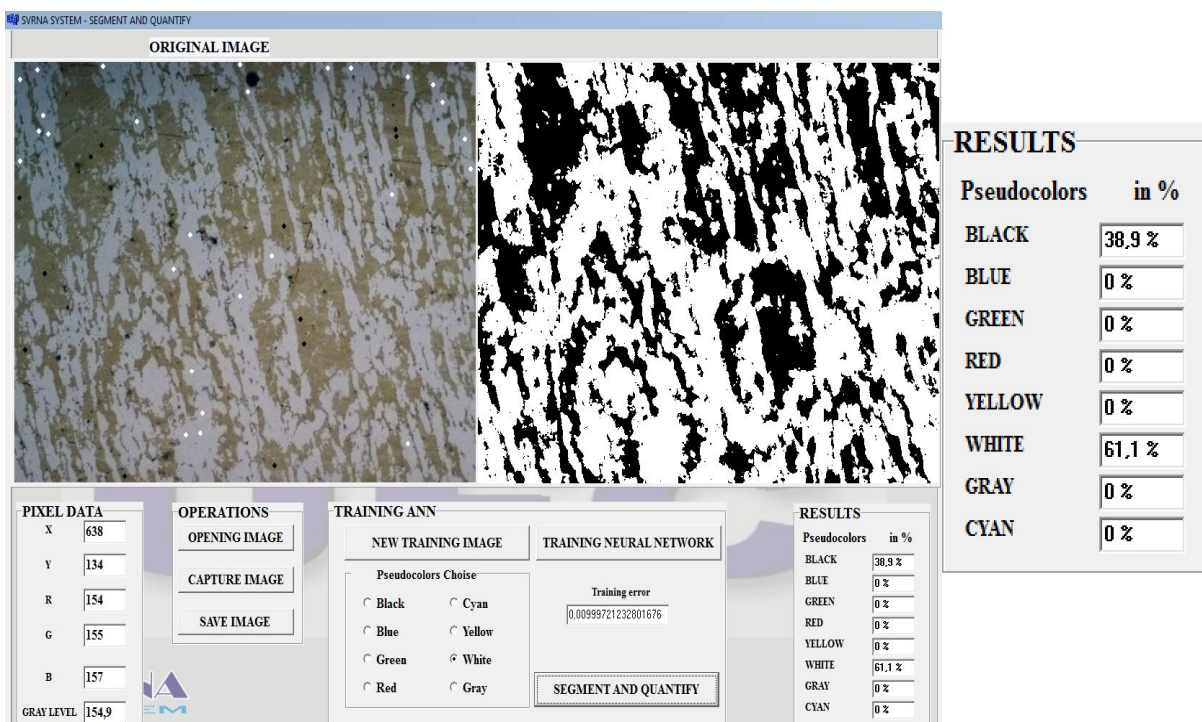


Figura 4.9 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 750°C durante 8 horas

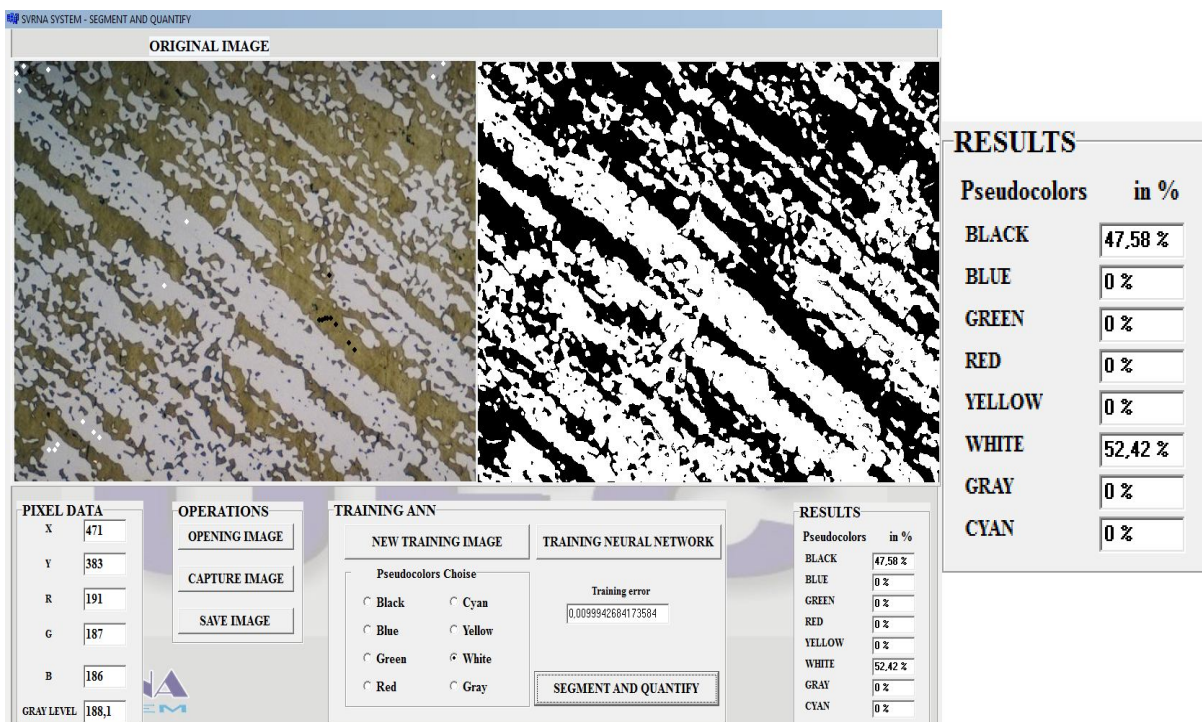


Figura 4.10 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 900°C durante 4 horas



Figura 4.11 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 900°C durante 8 horas

Tabela 4.1 - Quantificação de ferrita realizada a partir do ferritoscópio

Amostra		% Ferrita	S (%)	FN	S (FN)
Como Recebido		52,6	1,3	71,7	1,4
600°C	C0	52,1	0,9	69,4	1,8
	C1	47,0	0,4	60,2	1,2
	C2	46,6	0,5	58,9	1,3
	C3	47,7	0,4	60,5	1,0
	C4	45,6	0,5	57,4	0,8
	C5	42,2	0,3	51,6	0,8
	C6	42,6	0,5	52,4	1,1
750°C	A0	50,1	2,2	64,4	5,9
	A1	41,7	0,6	50,4	0,8
	A2	41,6	0,5	50,4	1,1
	A3	41,2	0,8	49,7	1,4
	A4	40,0	0,9	48,2	1,6
	A5	40,6	0,8	48,9	1,5
	A6	38,8	0,5	45,5	0,8
900°C	B0	44,4	0,7	55,1	1,0
	B1	43,8	0,9	54,0	1,4
	B2	43,0	0,6	52,7	0,7
	B3	44,0	0,4	54,3	0,8
	B4	45,4	0,4	57,3	1,1
	B5	48,8	0,9	63,0	1,6
	B6	53,6	1,8	72,8	3,4

Um fato que chamou a atenção no desenvolvimento do projeto foi a diferença observada entre as micrografias. Enquanto algumas, como por exemplo, as quatro anteriores (Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11) apresentaram um padrão de duas fases bem definidas, outras - conforme se mostrará à frente – mostraram na fase escura (ferrita) uma variação de cor, proporcionando a idéia de que teria se formado uma terceira fase. Isso fez com que na quantificação dessas amostras fosse observada diferença considerável entre a quantificação a partir do software SVRNA e do ferritoscópio. As Figuras 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 apresentam o resultado.

Por isso, uma segunda quantificação foi feita com o SVRNA, dessa vez segmentando três fases: austenita, ferrita e a possível terceira fase presente. As Figuras 4.16, 4.17, 4.18, 4.19 mostram os resultados.

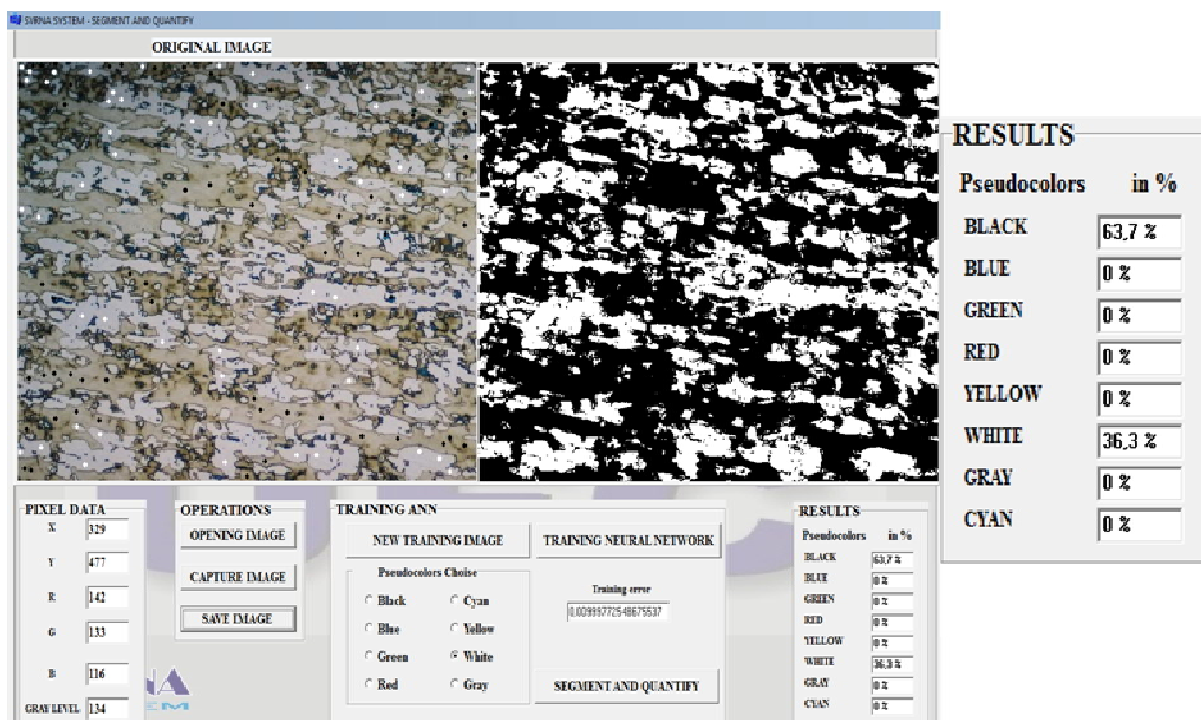


Figura 4.12 - Primeira quantificação de ferrita do aço UNS 32304 como recebido

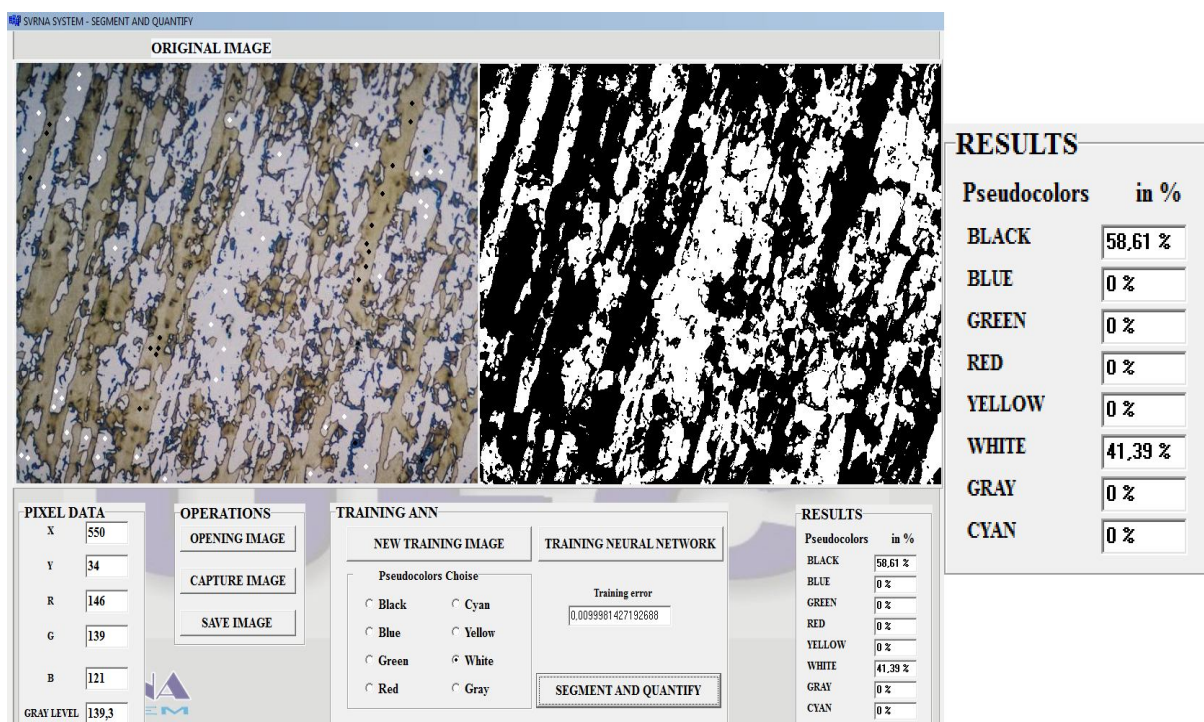


Figura 4.13 - Primeira quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 600°C durante 1 minuto

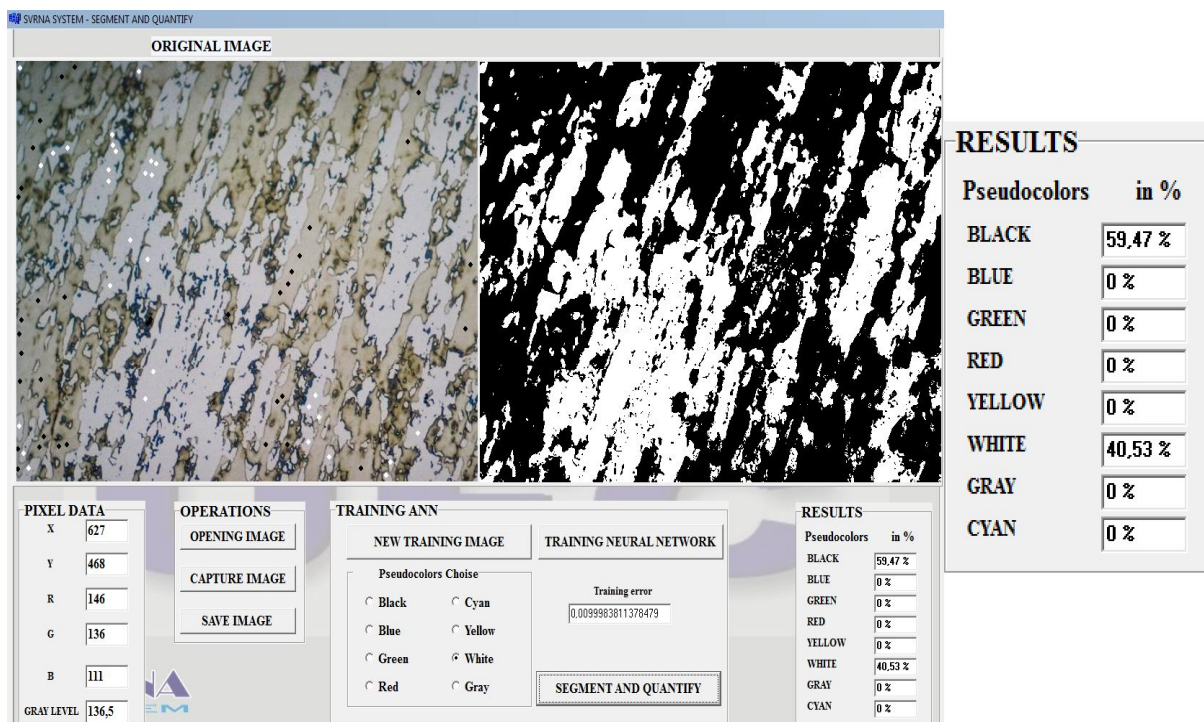


Figura 4.14 - Primeira quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 600°C durante 15 minutos

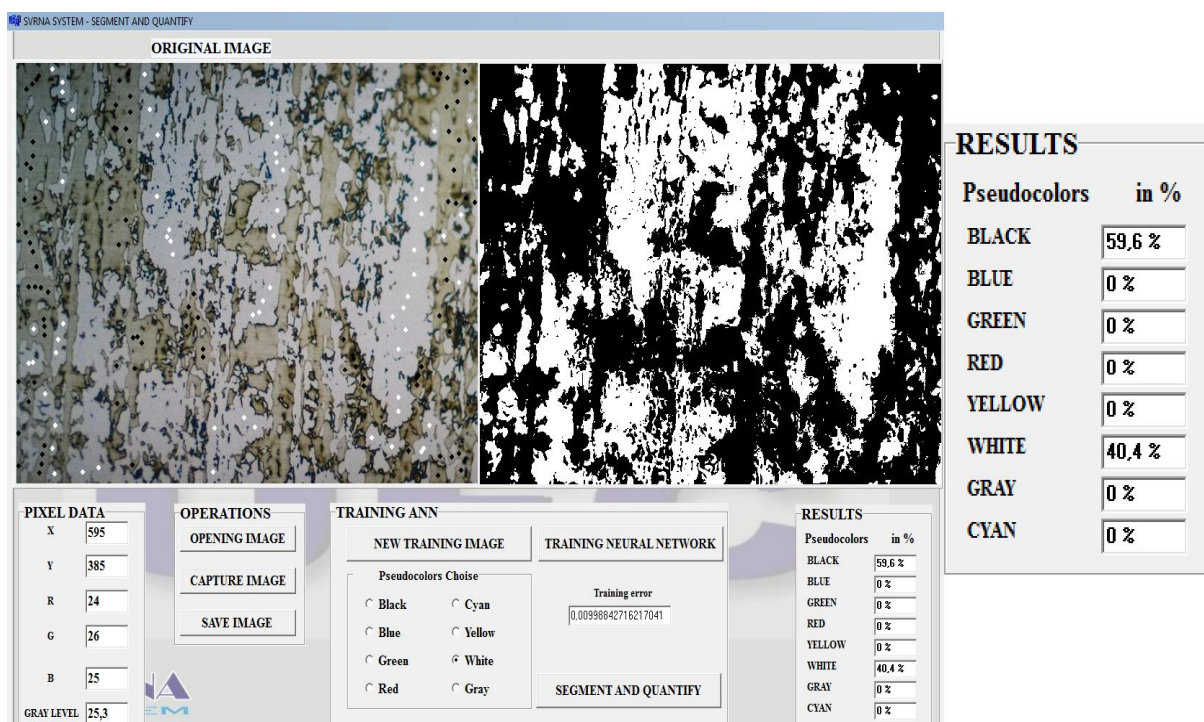


Figura 4.15 - Primeira quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 750°C durante 1 minuto

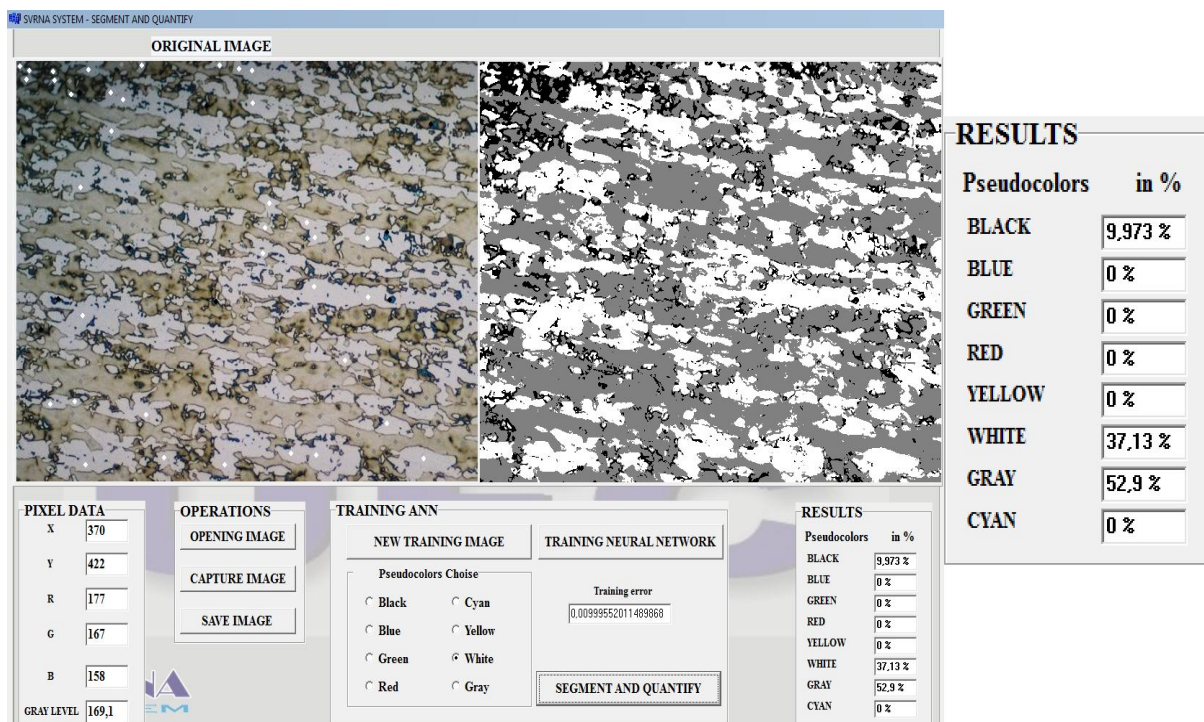


Figura 4.16 - Segunda quantificação de ferrita do aço UNS 32304 como recebido

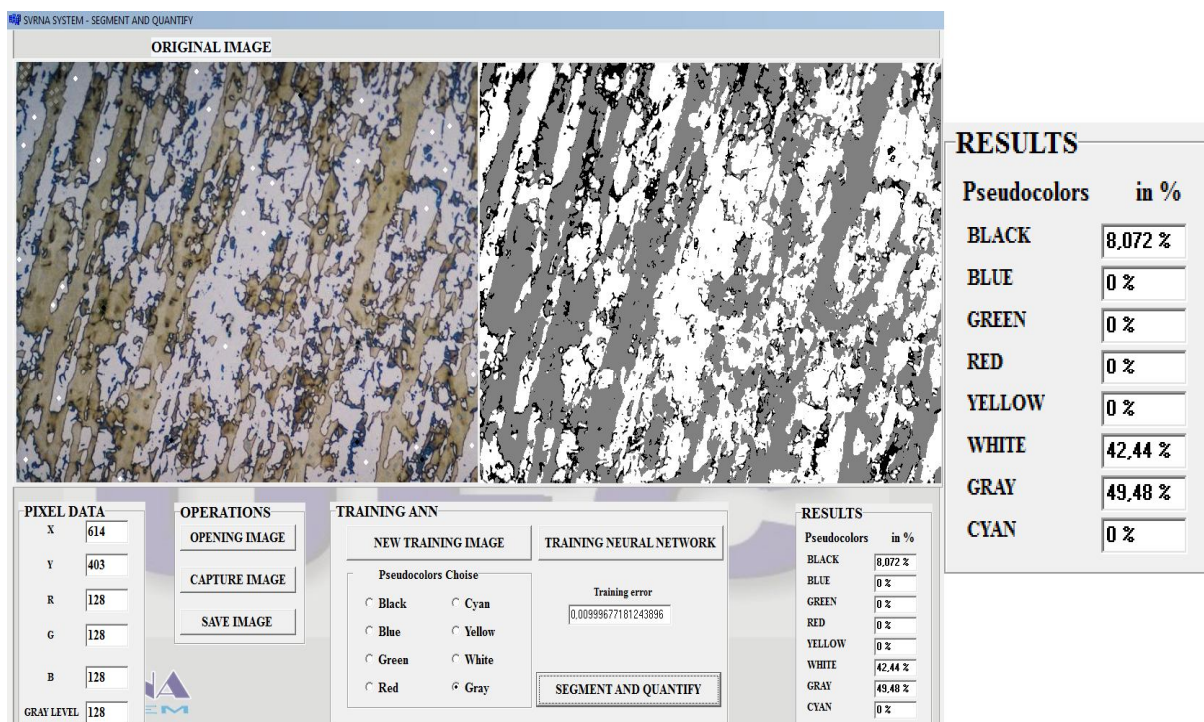


Figura 4.17 - Segunda quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 600°C durante 1 minuto

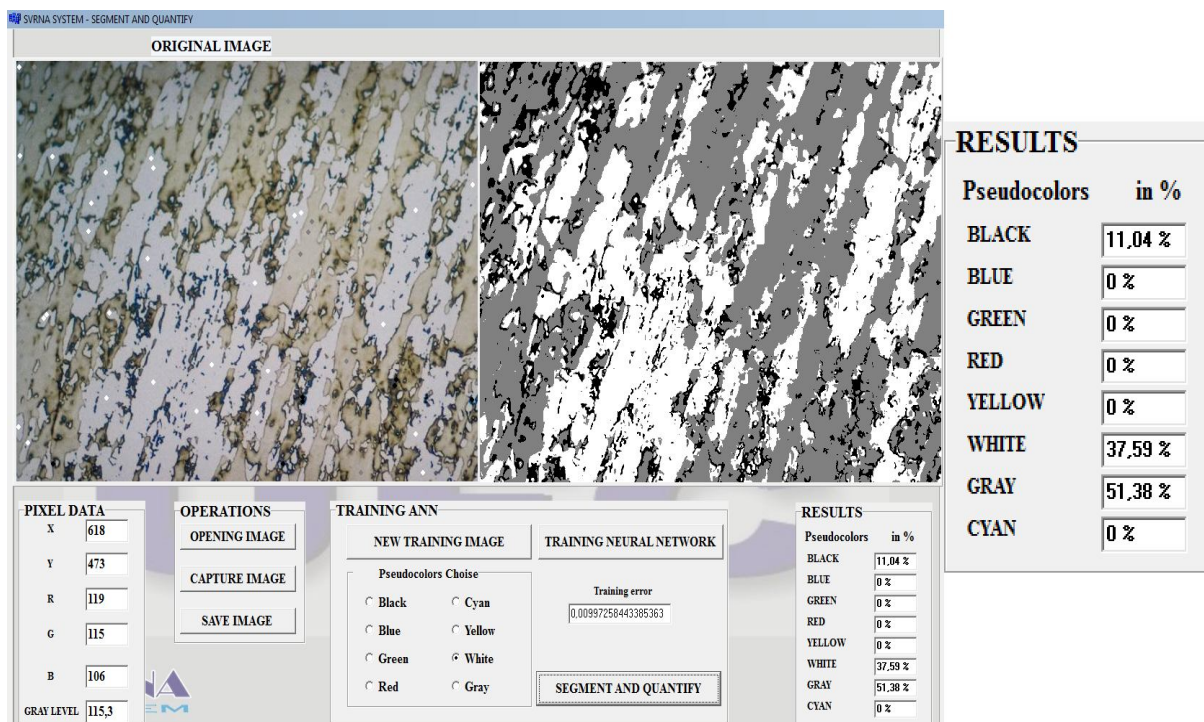


Figura 4.18 - Segunda quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 600°C durante 15 minutos

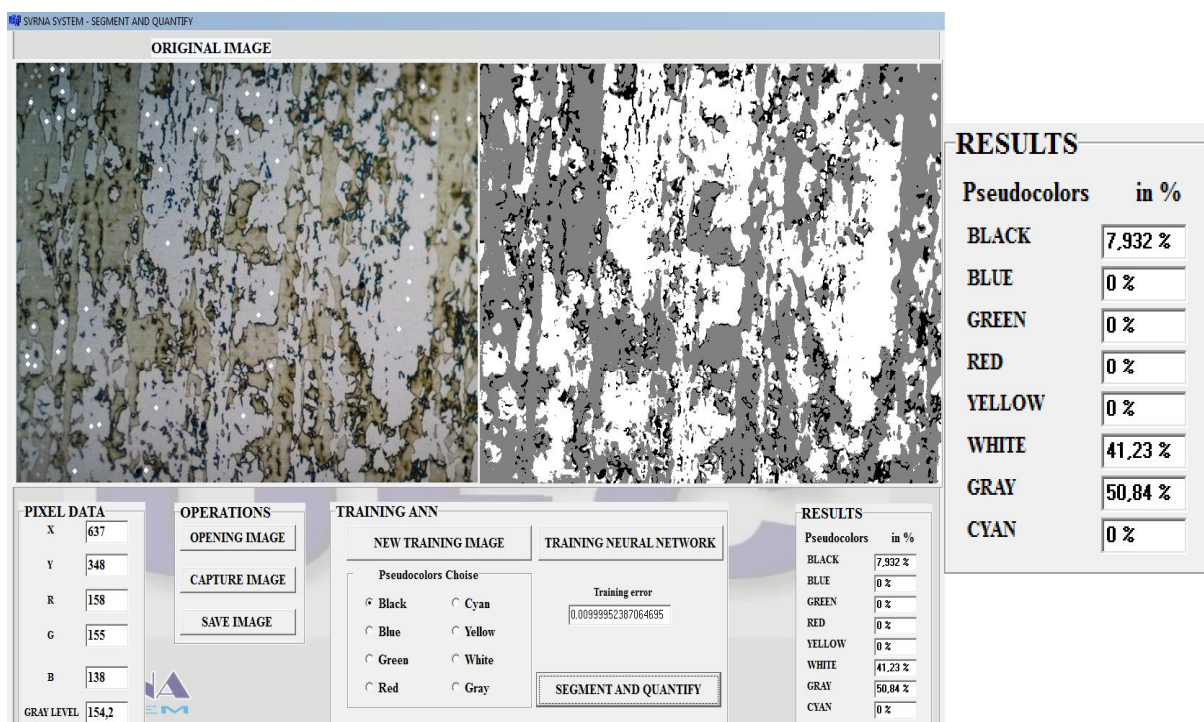


Figura 4.19 - Segunda quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 750°C durante 1 minuto

Para essa segunda quantificação foi adotado que os pontos cinzas (GRAY) correspondem à ferrita, os pontos brancos (WHITE) à austenita e os pontos pretos (BLACK) aos precipitados.

Inicialmente, levantou-se a hipótese de que essa possível terceira fase fosse composta por precipitados. Essa idéia, porém, não resistiu a uma análise mais aprofundada, pelos seguintes motivos:

- 1) A amostra como recebida apresenta o padrão de três fases, conforme mostra a Figura 4.1. Ora, a amostra como recebida é tratada por solubilização, o que elimina possíveis precipitados presentes;
- 2) Algumas amostras como, por exemplo, a de 750°C e 1 minuto, apresentam este mesmo padrão. Não é razoável supor que com 1 minuto tenha tido qualquer precipitação;
- 3) Na sequência de amostras tratadas a 750°C, observou-se que as de menores tempos de tratamento apresentaram o padrão de três fases, enquanto que as de tempos superiores apresentaram o outro padrão, ou seja, o de apenas duas fases bem distintas. Uma vez que o tempo de tratamento é maior era de se esperar que tivesse maior precipitação, quando aconteceu exatamente o contrário.

Dessa forma, foi levantada a idéia de que o ataque químico possa ter influenciado em tais resultados, uma vez que:

- 1) Não se utilizou o reagente padrão para o ataque, visto que esse não proporcionou resultados visuais, e sim um bem mais concentrado e com pouco embasamento na literatura;
- 2) Houve dificuldade nos ataques, devido à questão da temperatura, conforme anteriormente explicado (Metodologia), o que fez com que as amostras fossem atacadas em temperaturas e tempos diferentes, com o intuito de padronizar as micrografias, o que acabou não ocorrendo.

Dessa forma, é possível que algumas micrografias tenham sofrido ataque excessivo, o que fez com que surgisse a “terceira fase”, que provavelmente trata-se de um ataque nos contornos de grão que devido a maior duração ou até mesmo concentração do ataque, acabou maquiando parte da austenita, o que explica a maior porcentagem de ferrita obtida via SVRNA em relação ao ferritoscópio utilizando o primeiro método de visualização via SVRNA.

Além dessas amostras quantificadas via SVRNA, duas outras amostras foram submetidas à quantificação sem sucesso. Primeiramente a amostra tratada a 600°C durante 8 horas, apresentado grande diferença de resultados devido à falta de efetividade do ataque acarretando em um contraste ruim entre as fases, conforme a Figura 4.20. A outra amostra foi a tratada a 900°C durante 15 minutos, Figura 4.21, que apresentou um resultado com cerca de 7 por cento diferença para o quantificado via ferritoscópio. Nesse último podemos observar que a coloração mais escura da fase ferrita, sendo esse um indício de que o tempo de ataque tenha sido muito prolongado, fazendo assim com que a fase ferrita tenha sido identificada juntamente com parte da austenita que foi maquiada por esse ataque.

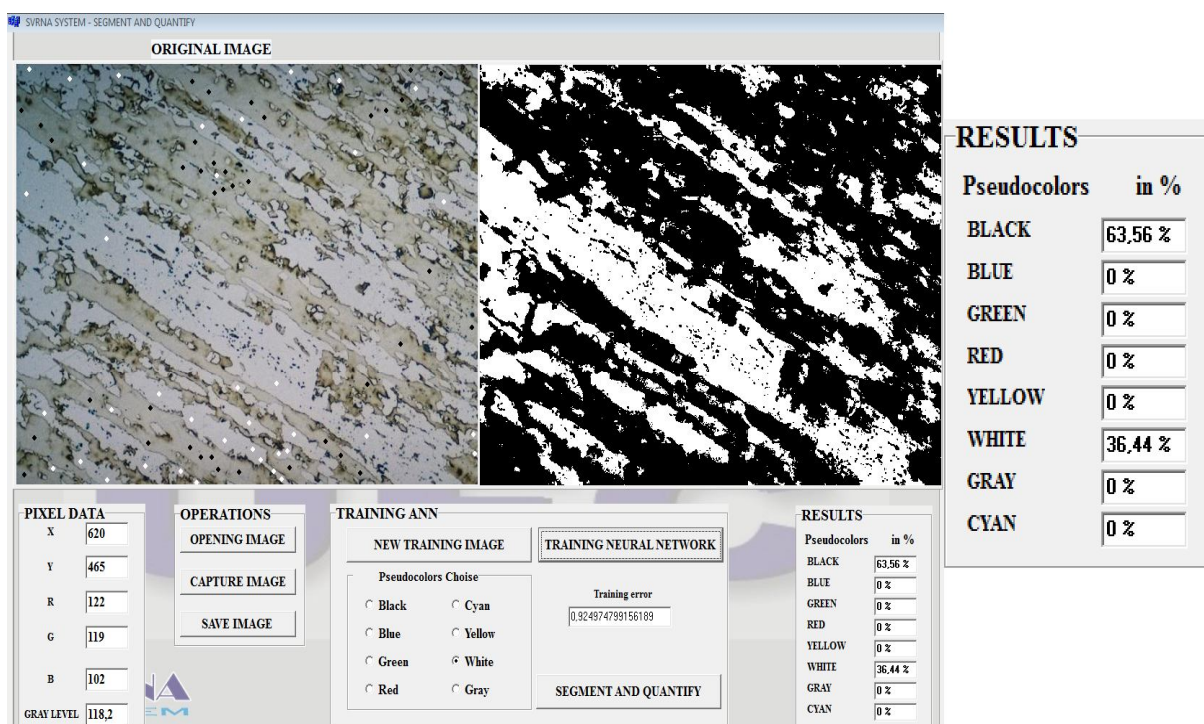


Figura 4.20 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 600°C durante 8 horas

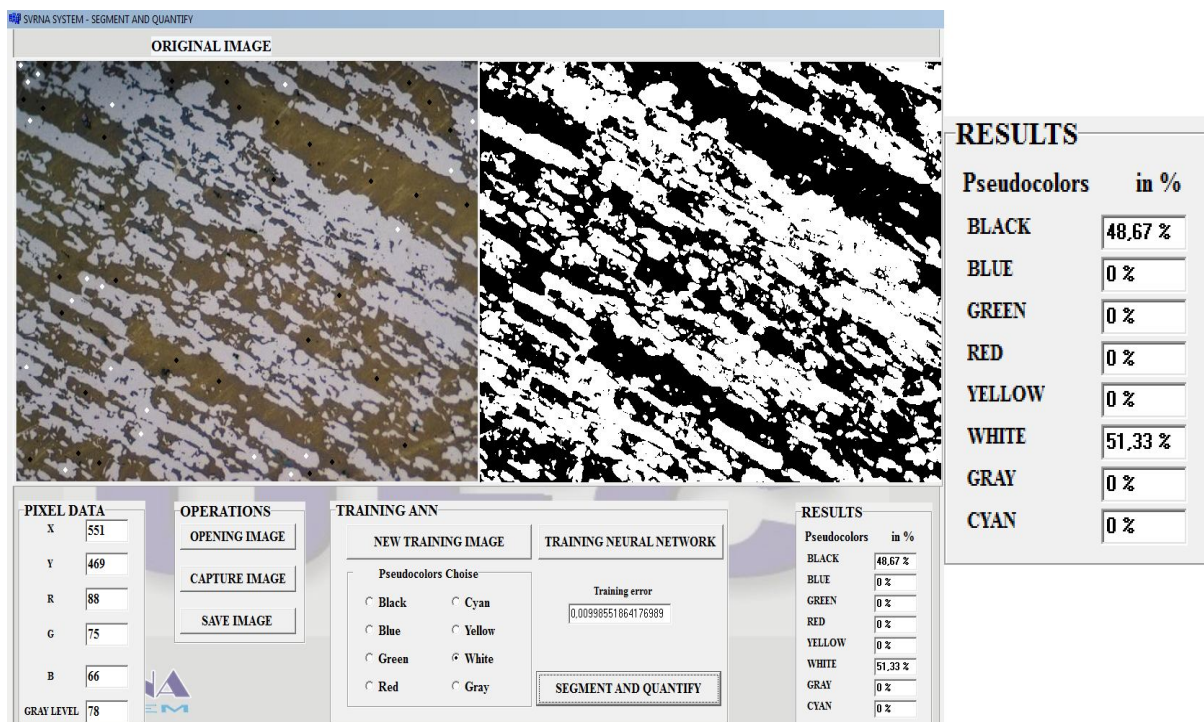


Figura 4.21 - Quantificação de ferrita do aço UNS 32304 tratado a 900°C durante 15 minutos

A Figura 4.22 apresenta o gráfico da quantificação de ferrita via ferritoscópio em função do tempo para as três temperaturas de tratamento térmico.

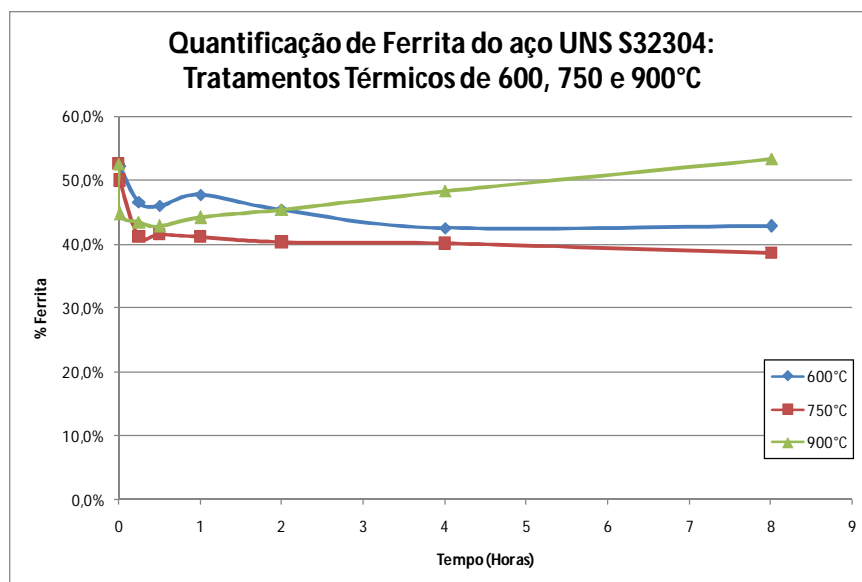


Figura 4.22 - Quantificação de ferrita ao longo do tempo

A Tabela 4.2 apresenta os resultados comparativos entre as amostras que foram quantificadas tanto no ferritoscópio quanto no SVRNA, em qualquer um dos métodos.

Tabela 4.2 – Comparação dos resultados obtidos

Amostra		% Ferrita		
		Ferritoscópio	SVRNA (2 fases)	SVRNA (3 fases)
Como Recebido		52,6	63,7	52,9
600°C	C0	52,1	58,61	49,48
	C1	47	59,47	51,38
	C6	42,6	-	
750°C	A0	50,1	59,6	50,84
	A5	40,6	41,06	
	A6	38,8	38,9	
900°C	B1	43,8	48,67	-
	B5	48,8	47,58	
	B6	53,6	53,98	

5. Conclusão

Os tratamentos térmicos, associados aos métodos de quantificação, permitiram inferir algumas conclusões a respeito da manutenção da relação 1:1, desejada para os AID.

Para os quatro casos analisados em que se observou 2 fases distintas (Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11), foi possível detectar que para a temperatura de 750°C a relação 1:1 não se manteve para os tempos de 4 e 8 horas. Já para o tratamento a 900°C e mesmos tempos observou-se uma relação muito próxima do valor desejado.

Já nos casos onde se observou o padrão de três fases, o método SVRNA só obteve resultados coerentes com os do ferritoscópio a partir do momento em que foi utilizada a separação da terceira fase.

Dessa forma, para os quatro casos em que quantificou-se com o SVRNA pelo segundo método foi possível perceber que a relação 1:1 manteve-se para todos os casos, como já era esperado pelas medições via ferritoscópio, diferentemente do que havia sido medido através da primeira quantificação, inclusive a amostra de material como recebido, onde era esperado essa proporção.

Quanto ao ataque através do reagente Groesbeck, acredita-se que a principal fato pela diferença apresentada pelas micrografias seja mesmo devido as variações de tempo e temperatura de ataque, causando assim o ataque excessivo em alguns casos, e a falta de ataque em outras.

6. Sugestões de trabalhos futuros

- Estudos sobre a corrosão no aço inoxidável duplex UNS S32304;
- Efeitos da soldagem na microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S32304;
- Estudos sobre a efetividade do reagente Groesbeck no aço inoxidável duplex UNS S32304, e parâmetros para ataque;
- Métodos para calibração do ferritoscópio, e desenvolvimento de padrões para calibração de diferentes aços.

Referências bibliográficas

- [1] KRAINER, H. (1962). 50 Jahrenichtoestender Stahl, TechnischeMitteilungen, Krupp, 20:165-179.

- [2] TAVARES,S.S.M. O maravilhoso mundo dos aços inoxidáveis. Apostila do departamento de Engenharia Mecânica UFFR, Rio de Janeiro – RJ, 1997

- [3] <http://www.metalmundi.com/si/site/0501> Acessado 19/11/2009

- [4] COLUMBIER, R. Aceros Inoxidables. Aceros Refractarios Ediciones Urmo1965 2ªed p.27-46

- [5] SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. John Wiley 2 ed. 1996 p.47-53

- [6] PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas v.2 1ªed 1993 p.387

- [7] ASM METALS HANDBOOK v.1 Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys 10ªed 1990 ASM International p.841-42, 871-72

- [8] ASM METALS HANDBOOK v.3 Alloy Phases Diagrams 10ªed 1992

- [9] CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering* John Wiley& Sons 4ªed 1996 p.270

- [10] FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. Corrosion EnginneringInternational Student Edition 2ªed 1978 p.179

- [11] PARRISH, A. Mechanical Engineer's Reference Book Bullerworths& Co (Publishers) Ltd 1973 11ªed p.5-68, 98

- [12] DAVIS, J. R. (ed) ASM specialty handbook – stainless steels. ASM : Metals Park 1994 p. 51-4.
- [13] KRAUSS, G. Steels: Heat Treatment and Processing Principles ASM International 1989 1ªed p.351-395
- [14] MIRANDA, M. A. R. Quantificação das fases austeníticas e ferríticas no aço inoxidável duplex submetido a vários tratamentos térmicos. Tese (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza - CE, 2004
- [15] MAGNABOSCO, R. Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço SAF 2205. Tese (Doutorado em Engenharia) - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, 2001. 181 p.
- [16] OIYE, L. E. Microdureza de fase sigma em aço inoxidável duplex SAF 2205. Iniciação científica – Departamento de Engenharia Mecânica, FEI, São Bernardo do Campo – SP, 2003
- [17] <http://www.ebah.com.br/inox-duplex-pdf-a569.html> Acessado em 08/12/2009
- [18] http://books.google.com/books?id=OrIG98AHdoAC&pg=PA441&lpg=PA441&dq=tint+etching+%2BNAOH&source=bl&ots=hsQHUBDcBk&sig=sOeUlyxrZhed5OPTtA_FRDXFfbkl&hl=pt-BR&ei=3rPDSuKWJMfBtwe2waz3BA&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=2#v=onepage&q=tint%20etching%20%2BNAOH&f=false Acessado em 30/09/2009
- [19] VOORT, G.V. Metallography: Principles and Practice, McGraw-Hill, Inc., 1984
- [20] TANG, X. Sigma Phase Characterization in AISI 316 Stainless Steel , 2005

[21] TAVARES, S. S. M.; CASTRO, J. L. G.; CÔRTE, R. R. A.; SOUZA, V. M.; PARDAL, J. M. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. ENGEVISTA, v. 8, n. 2, p. 77-82, dezembro 2006

[22] HELMUT FISCHER Operators manual FERITSCOPE® FMP30, 2008

[23] ALBUQUERQUE, V.H.C.;CORTEZ, P.C.; ALEXANDRIA, A.R.; AGUIAR, W.M.; SILVA, E.M. Revista Matéria, v. 12, n. 2, pp. 394 – 407, 2007.