

ANÁLISE DE TRANSFORMAÇÕES DE FASES EM CONDIÇÕES NÃO ISOTÉRMICAS DE UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX*

Gabrielle Cristine Lemos Duarte Freitas¹

Gláucio Soares da Fonseca²

Luciano Pessanha Moreira³

Duílio Norberto Ferronato Leite⁴

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex são conhecidos por sua alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão, propriedades que fundamentam sua crescente aplicação em setores químicos e petroquímicos. Tais propriedades estão associadas à microestrutura, que possui frações volumétricas semelhantes de ferrita e austenita, por meio de adições de elementos de liga como Cr, Mo e Ni. Entretanto em processos térmicos a altas temperaturas, este aço pode sofrer alterações microestruturais importantes, onde elementos de liga antes dispostos em solução sólida na matriz dão origem a precipitados intermetálicos, que geralmente são nocivos às propriedades de tenacidade e resistência à corrosão. Este trabalho tem por objetivo o estudo de transformações de fases decorrentes em ciclos não isotérmicos de resfriamento em um aço inoxidável duplex SAF 2205. O experimento contempla uma sequência de quatro ciclos térmicos simulados na Gleeble 3500[®]. Com o propósito de investigar o processo de precipitação de fases, fez-se o uso da técnica dilatométrica, onde foi possível determinar as temperaturas de transformação de fase nas amostras. Esta informação é validada através dos resultados obtidos no estudo microestrutural via microscopia óptica. Através da correlação entre a fração volumétrica da fase transformada e ensaio de dureza realizado também foi possível garantir a influência das fases encontradas nas propriedades do material.

Palavras-chave: Aço Inoxidável Duplex; Transformações de Fases; Tratamentos Anisotérmicos; Gleeble.

ANALYSIS OF PHASE TRANSFORMATIONS IN NON-ISOTHERMAL CONDITIONS OF STAINLESS STEEL DUPLEX

Abstract

Duplex stainless steels are known for their high mechanical strength and high corrosion resistance, properties that justify their development and application in chemical and petrochemical sectors. These properties are associated to the microstructure, which has similar volumetric fractions of ferrite and austenite, through additions of alloying elements such as Cr, Mo and Ni. However, in thermal processes at high temperatures, important microstructural changes can occur, where alloying elements previously arranged in solid solution in the matrix form intermetallic precipitates, which are usually deleterious to the properties of toughness and corrosion resistance. The objective of this work is to study phase transformations resulting in non-isothermal cooling cycles in a stainless duplex SAF 2205. The experiment contemplates a sequence of four simulated thermal cycles in Gleeble 3500[®]. In order to investigate the phase precipitation process, the dilatometric technique was used, where it was possible to determine the phase transformation temperatures in the samples. This information is validated through the results obtained in the microstructural study using optical microscopy. Through the correlation between the volumetric fraction of the transformed phase and the

hardness test performed it was also possible to guarantee the influence of the phases found in the properties of the material.

Keywords: Duplex Stainless Steel; Phase transformations; Anisothermic Treatments; Gleeble.

- ¹ *Engenheira Metalurgista, Mestranda Engenharia de Metalúrgica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (PPGEM-UFF), Volta Redonda, RJ, Brasil.*
- ² *Engenheiro Químico, Mestre e Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor do Departamento de Engenharia Mecânica (EEIMVR-UFF) e do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM-UFF) da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.*
- ³ *Engenheiro Mecânico, Mestre e Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor do Departamento de Engenharia Mecânica (EEIMVR-UFF) e do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM-UFF) da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.*
- ⁴ *Engenheiro Mecânico, Mestre em Engenharia Mecânica, Doutorando em Engenharia Metalúrgica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (PPGEM-UFF), Volta Redonda, RJ, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeno-ferríticos, ou como são comumente denominados aços inoxidáveis duplex possuem uma microestrutura bifásica de frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita (α) e austenita (γ), as quais conferem a essa classe de aços excelentes propriedades mecânicas e anticorrosivas [1]. Em vista disso, apresenta sua aplicabilidade em indústrias de petróleo e gás, químicas, usinas offshore e de dessalinização [2].

Elementos como cromo (Cr) e molibidênio (Mo), estabilizadores do campo ferrítico, e nitrogênio (N) e níquel (Ni), estabilizador do campo austenítico, proporcionam a alta resistência à corrosão por pites alinhada a boa tenacidade. Entretanto, para desempenhar tal função, estes elementos devem se encontrar dissolvidos nas fases austenita e ferrita e não em forma de precipitados como compostos deletérios, que são prejudiciais tanto para as propriedades mecânicas quanto corrosivas [3].

A precipitação e quantidade de tais fases em aços inoxidáveis duplex é impulsionada por diversos parâmetros, tais como a influência devido a processos termomecânicos prévios, composição química, quantidade de ferrita presente e seu tamanho médio de grão.

A exposição na faixa de temperatura de 600°C e 1000°C, favorece a formação destes precipitados, caracterizados em fases secundárias como fase sigma (σ) e chi (χ), além de carbonetos e nitretos [4].

Dentre o conjunto, a fase σ é a mais nociva às propriedades presentes nos aços inoxidáveis duplex, caracterizando-se como uma fase dura e frágil, reduzindo de forma acentuada a tenacidade do material [5]. É rica em elementos como cromo e molibidênio, presentes originalmente nas fases matriz. Devido a este fator, a nucleação desta fase ocorre entre os contornos de grão de ferrita-austenita e interseção entre três grãos, já seu crescimento se dá a partir do consumo da ferrita, que possui os elementos de liga em forma majoritária para seu desenvolvimento [2].

Alguns estudos foram realizados a fim de investigar a cinética de formação desta fase mediante a comportamento isotérmicos e estudos recentes em comportamentos anisotérmicos, como a construção de curvas de tempo-temperatura-transformação (TTT) e de curvas de resfriamento contínuo (CCT) [6].

Além disso, técnicas de análise térmica diferencial vem sendo empregadas para a compreensão de transformações microestruturais em aços. A dilatometria é uma metodologia comumente utilizada, onde se é possível constatar as temperaturas onde ocorre determinada transformação de fase através de variações dimensionais na amostra [7] [8].

Através da curva de dilatação versus temperatura são observadas as transformações de fases nos pontos onde a curva se desvia da linearidade (pontos de inflexão). A interpretação destas curvas é baseada nestas inflexões, onde é possível constatar temperaturas de transformação. Para determinar de forma exata estas temperaturas, aplica-se o método da primeira derivada na curva de dilatação versus temperatura. Este procedimento é utilizado, já que onde ocorrem as maiores variações dilatométricas é onde o gráfico atinge um pico mais alto, ou seja, onde ocorre de forma efetiva uma transformação [9].

A proposta do presente estudo é a realização de ciclos não isotérmicos em um aço inoxidável duplex SAF 2205, através do simulador Gleeble 3500®, com objetivo de adquirir dados térmicos, a fim de obter temperaturas de transformação de fase, além de validar o estudo mediante a caracterização de microestruturas, estudar a relação entre a dureza do material e a precipitação da fase.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Aço Inoxidável Duplex SAF 2205

Para o presente estudo foi utilizado um cilindro de dimensões iniciais iguais a 35 mm de diâmetro e 260 mm de altura. O material do cilindro consiste em um aço inoxidável duplex S31803, comumente chamado de SAF 2205. A composição química deste aço está descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Composição Química do aço S31803

Designação UNS	SAF	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu	%N
S31803	2205	0.023	0.320	1.85	0.030	0.001	22.50	5.30	2.90	0.030	0.166

2.2 Simulações CCT na Gleeble 3500®

2.2.1 Experimental

Os corpos de prova do aço duplex SAF 2205 foram usinados conforme as dimensões mostradas na Figura 1 (a). As simulações foram executadas mantendo a câmara da Gleeble 3500®, conforme Figura 1 (b). A pressão na câmara foi mantida entre 10^{-1} a 10^{-2} torr e taxa de aquisição de dados de 2Hz.

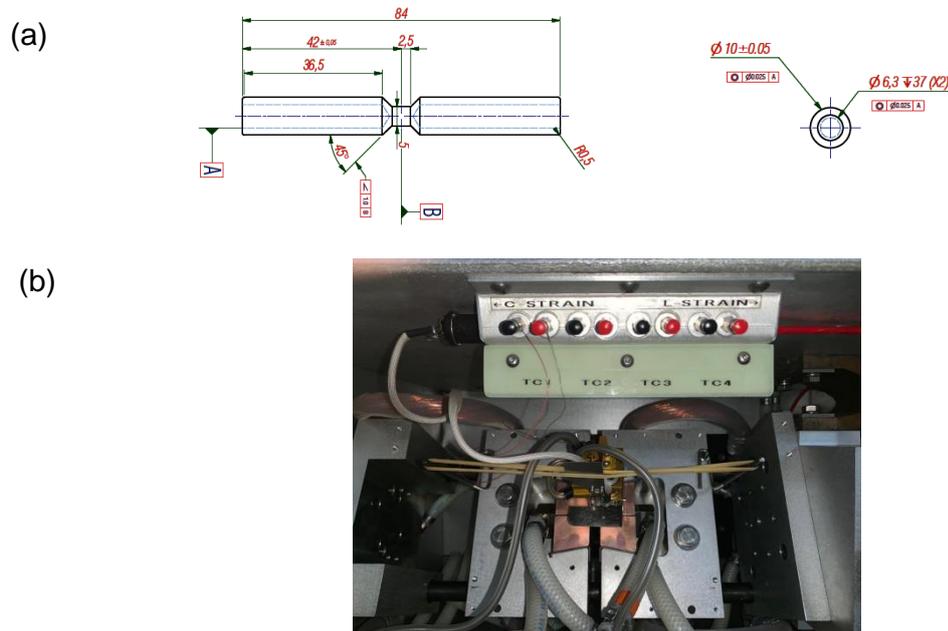


Figura 1. Desenho do corpo de prova do aço SAF 2205 (a) e câmara da Gleeble (b).

2.2.2 Ciclos Térmicos

Foram esquematizados quatro ciclos térmicos, baseados nos referenciais de Kim et. al e Rivolta et. al [6][8]:

Tabela 2. Esquema de Tratamentos Térmicos

Amostras	Aquecimento 1	Aquecimento 2	Homogeneização	Resfriamento 1	Resfriamento 2
1	20°C/s T _{amb} até 500°C	2,5°C/min 500°C até 1100°C	1100° por 30 min	5°C/min 1100°C até 400°C	Têmpera 400°C
2	20°C/s T _{amb} até 500°C	5°C/min 500°C até 1100°C	1100° por 30 min	4°C/min 1100°C até 400°C	Têmpera 400°C
3	20°C/s T _{amb} até 500°C	7,5°C/min 500°C até 1100°C	1100° por 30 min	3°C/min 1100°C até 400°C	Têmpera 400°C
4	20°C/s T _{amb} até 1100°C	-	1100° por 30 min	2°C/min 1100°C até 400°C	Têmpera 400°C

2.3 Análise com Ferritoscópio

Como grande parte das fases precipitadas neste aço após aquecimento são fases paramagnéticas, gerada a partir da ferrita, sua precipitação deve provocar uma queda no sinal de leitura de fase ferromagnética no ferritoscópio. Portanto, a fim de certificar inicialmente a ocorrência de transformações foram realizadas 15 medições por amostra através do ferritoscópio Helmut Fischer®.

2.4 Caracterização Metalográfica

As amostras da seção transversal na condição de como recebido e as amostras simuladas foram preparadas para análises metalográficas, da forma convencional. Foi utilizado o ataque químico com solução Behara modificada (10 ml de HCl, 0,30 gr de K₂S₂O₅ em 70 ml de água destilada) durante aproximadamente 10s. As micrografias do aço duplex SAF 2205 na condição de como recebido e as simuladas foram aquisitadas através do microscópio óptico Olympus Modelo BX51M. O software de domínio público *ImageJ* foi utilizado para o processamento digital das imagens e quantificação de fases, foram realizadas cerca de 15 imagens por amostra.

2.5 Ensaio de Dureza

Os ensaios de Microdureza Vickers (HV) foram realizados em todas as amostras de estudo, utilizando o durômetro com microidentação HMV – 2 Shimadzu, com carga de 0,1 kgf (0,9807N), com um tempo de indentação de 20 s. Os valores de dureza Vickers obtidos estão de acordo com a norma ABNT NBR NM ISSO 6507-1:2008.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de ciclos térmicos simulados a partir de dados da Gleeble 3500® podem ser observadas na Figura 2.

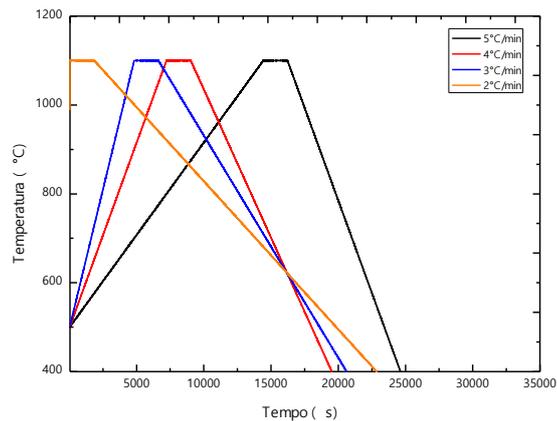


Figura 2. Ciclos Térmicos empregados.

A partir dos dados registrados a curva de expansão da amostra e suas derivadas foram obtidas. A Figura 3 exemplifica a curva dilatométrica obtida com a taxa de resfriamento de 5°C/min juntamente com a sua primeira curva derivativa que é caracterizada pelo início de transformação a temperatura de 728°C, com pico de transformação a 690°C e término em 673°C.

A Figura 4 apresenta as temperaturas de transformação encontradas para cada taxa de resfriamento. Nota-se que diferente das demais taxas de resfriamento, a 5°C/min, a amostra experimenta somente uma transformação. Observa-se que as amostras possuem duas transformações de fase. A primeira surge no range de temperatura entre 900 e 800°C, onde a taxa de resfriamento de 4°C/min apresenta pico de transformação a 712°C e a menor taxa estudada, 2°C/min, apresenta pico de 812°C/min. Por meio da literatura, constata-se que ocorre a nucleação da fase sigma, fase que tem seu surgimento prévio neste aço por apresentar uma rápida cinética de formação. [6] A segunda transformação surge entre as temperaturas de 750 e 650°C, onde é possível relacionar ao surgimento da fase precursora de sigma, a fase chi. Acordando com alguns resultados relatados na literatura técnica [6], com a redução das taxas de resfriamento, os picos negativos identificados são encontrados em temperaturas mais altas, o que pode ser observado na primeira transformação.

Acredita-se que essa análise não pode ser feita na segunda transformação, pois os pontos de início e fim de transformação e picos não são bem definidos, sendo possível somente constatar que houve transformação. Isso pode estar relacionado a quantidade de fração volumétrica desta segunda fase presente, em pequenas frações, não apresenta variação dilatométrica significativa a fim de ser captada pelo simulador de forma correta.

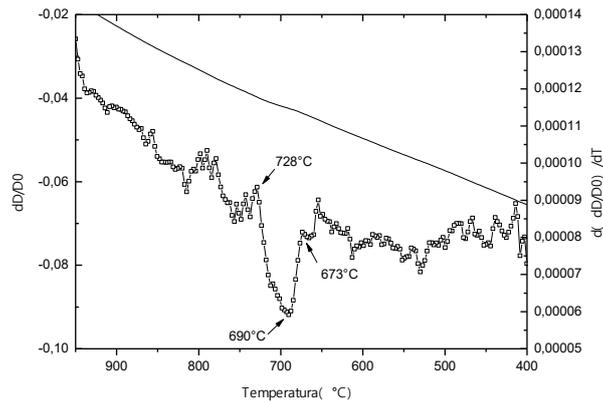


Figura 3. Curvas de expansão térmica e suas derivadas para o teste de resfriamento contínuo a 5°C/min.

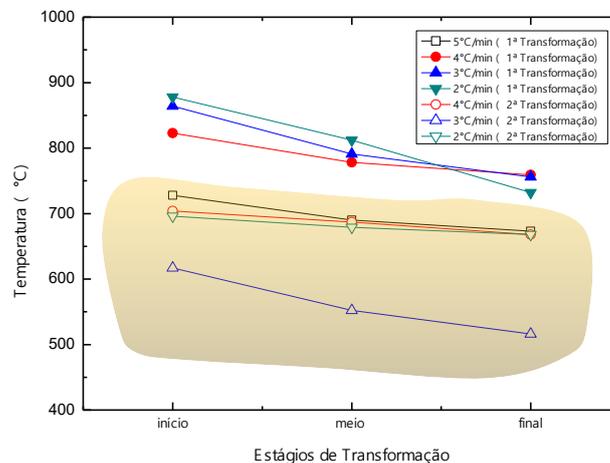


Figura 4. Comparativo taxas de resfriamento vs Estágios de Transformação.

Para constatar de fato as possíveis transformações de fase, em um primeiro momento, foi realizada a medição através do ferritoscópio na amostra como recebida. Constatou-se que os teores de ferrita e austenita estavam desproporcionais segundo ferritoscópio, aproximadamente 64,52±0,98 de fração volumétrica de ferrita.

Para realizar o estudo de forma adequada, fez-se necessário realizar um novo ensaio onde a amostra fosse somente submetida ao tratamento térmico de 1100°C por 30 minutos, já que as amostras partiram deste estado inicial. Neste tratamento térmico foi encontrado o valor de fração volumétrica de ferrita de 54,40±0,46.

O valor de fração volumétrica de fases precipitadas foi calculado com base na diferença entre o valor de fração volumétrica de ferrita do tratamento térmico a 1100°C e o valor de ferrita encontrado na taxa especificada.

Observa-se através da Figura 5 que o decaimento de fração volumétrica de ferrita está ligado ao acréscimo de fração volumétrica das fases precipitadas, constatando que o crescimento destas está diretamente ligado ao consumo da ferrita existente na amostra. Também é possível notar que à medida que as taxas de resfriamento decrescem maior é a fração volumétrica de fases precipitadas. Isso ocorre devido a

menores taxas de resfriamento experimentarem um maior tempo de permanência sobre um range de altas temperaturas, propiciando o aumento destas fases.

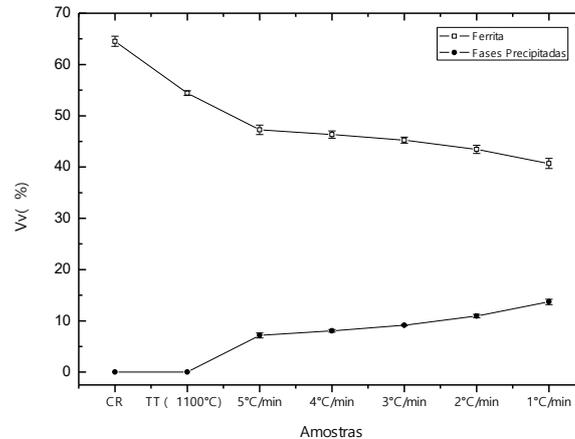
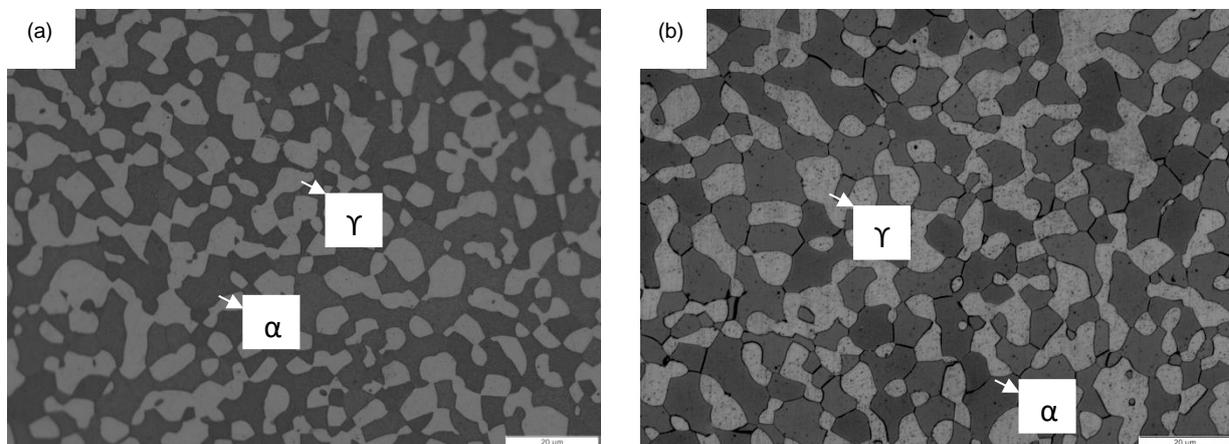


Figura 5. Fração volumétrica das fases via ferritoscópio

A micrografia obtida através de microscopia óptica permite a compreensão da evolução microestrutural, onde se observa o crescimento das fases ao longo dos ciclos térmicos empregados. Na amostra como recebida e a do tratamento térmico a 1100°C, Figura 6(a) e (b), apresentam uma microestrutura bifásica formada por uma matriz ferrítica (α) e austenítica (γ). Com o ataque utilizado, α apresenta coloração escura e γ coloração clara. Esse ataque colore fases ricas em Cr e Mo na cor branca, não sendo possível distinguir as fases precipitadas (FP), σ ex, nessa etapa de microscopia, avaliando somente então o crescimento conjunto das fases em relação as taxas empregadas.

Nota-se que na amostra com taxa de resfriamento de 5°C/min é possível observar a precipitação de uma fase de forma pontual, ainda em quantidade pouco significativa, nas interfaces de grãos ferríticos, conforme a Figura 6(c). A partir dos ciclos subsequentes, as amostras apresentam fases precipitadas em suas microestruturas de maneira considerável, consumindo a ferrita a partir dos contornos de grãos ferríticos e austeníticos, como visto na Figura 6 (d), (f) e (g). Logo, observa-se que quanto menor a taxa de resfriamento, maior será o consumo da ferrita e crescimento de fases precipitadas na amostra.



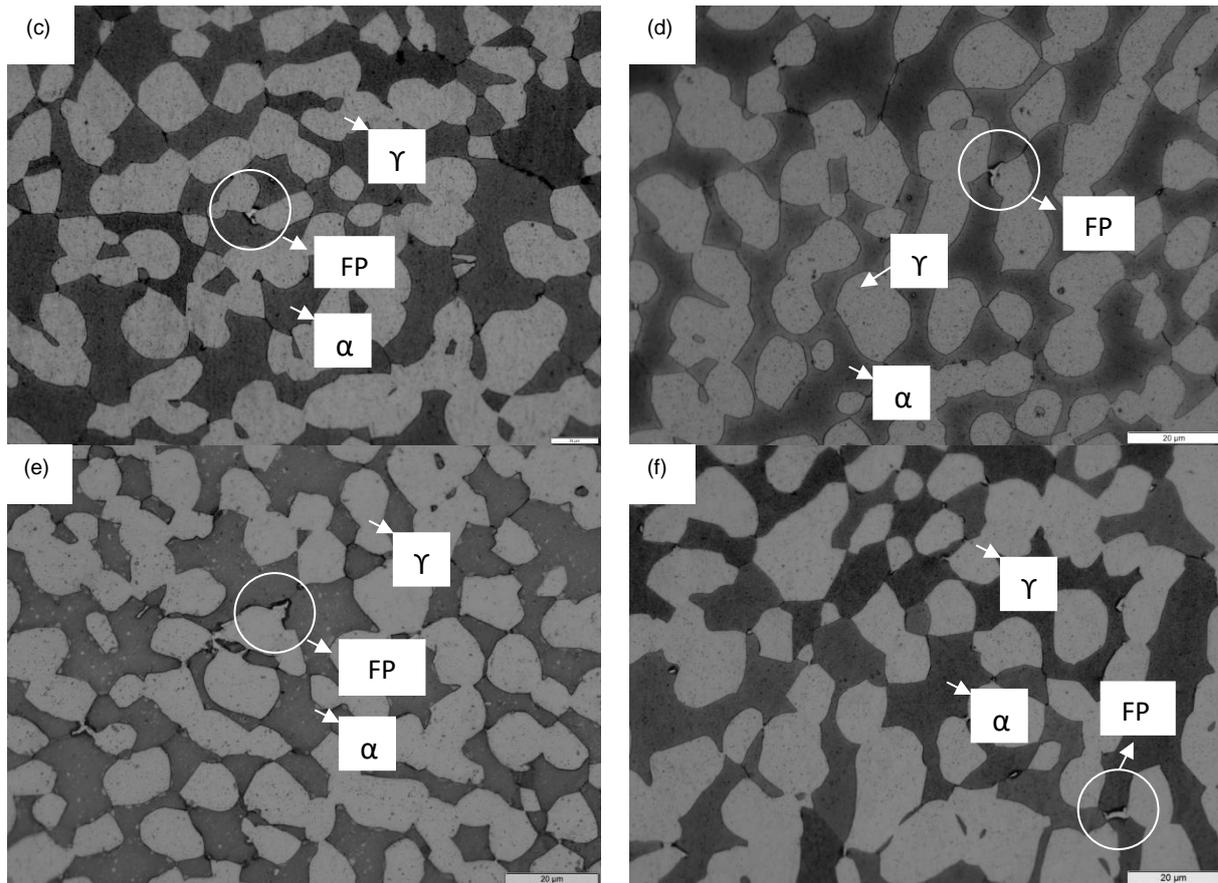


Figura 6. Micrografias: (a) Como Recebido (b) Tratamento Térmico a 1100°C (c) Resfriamento a 5°C/min (d) Resfriamento a 4°C/min (e) Resfriamento a 3°C/min (f) Resfriamento a 2°C/min.

A fim de confirmar os valores de fração volumétrica obtidos pelo ferritoscópio, foi realizado um comparativo de quantificação de fase por meio de metalografia quantitativa. Constata-se através da Figura 7 que ambos os métodos possuem frações volumétricas de ferrita e fases precipitadas aproximadas. Portanto, avalia-se que o método via ferritoscópio é capaz de realizar medições consistentes relacionadas as fases formadas.

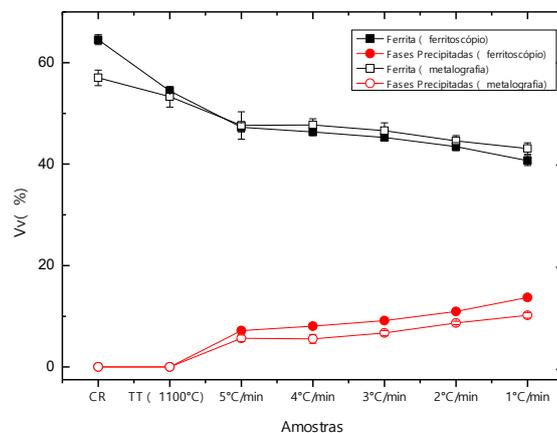


Figura 7. Gráfico comparativo de frações volumétricas de ferrita e sigma via ferritoscópio e metalografia quantitativa.

Mediante ao ensaio de Microdureza Vickers, a amostra como recebida do aço SAF 2205 apresentou uma dureza inicial de 250 HV. Após as simulações aplicadas, as amostras desse aço tiveram suas durezas aumentadas em função da taxa, em razão do acréscimo de fração volumétrica das fases, como pode ser constatado na Figura 8.

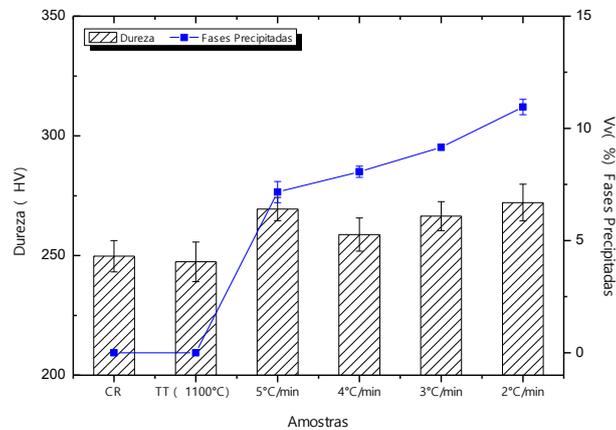


Figura 8. Gráfico de relação entre a fração volumétrica de sigma e microdureza vickers nos tratamentos térmicos realizados.

A Figura 9 representa a relação entre a variável de propriedade, dureza, e a variável microestrutural, fase sigma. É observado a relação direta entre essas variáveis devido ao alto valor de R^2 , 0,93.

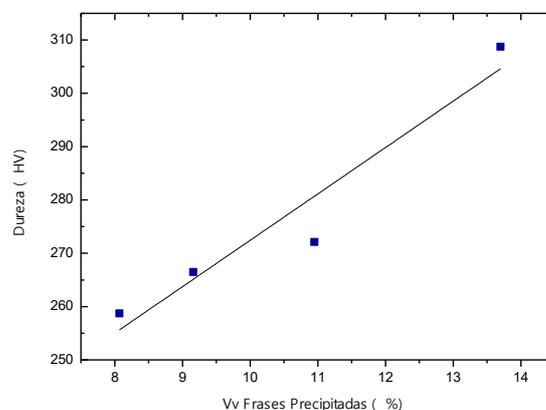


Figura 9. Gráfico de correlação entre dureza e fração volumétrica de fase sigma.

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados presentes neste trabalho, é possível concluir que:

1. Quanto maior a taxa de resfriamento, menor a temperatura de pico encontrada na transformação.
2. De acordo com as temperaturas de transformação encontradas, as fases precipitadas nas amostras são sigma e chi.

3. A ferrita é consumida pelas fases precipitadas nos ciclos térmicos empregados;
4. Os dados obtidos através do ferritoscópio estão em concordância com os dados encontrados por meio de metalografia quantitativa. Mostrando que é um método válido para a quantificação desta fase;
5. Taxas de resfriamento reduzidas demonstram fase sigma e chi aparente na amostra;
6. A dureza aumenta com o aumento das fases precipitadas (sigma e chi) possuem boa correlação;

Agradecimentos

Às agências brasileiras de fomento à pesquisa (CNPq, CAPES e FAPERJ) pelo apoio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

- 1 D. M. Escriba, E. Materna-Morris, R. L. Plaut, A. F. Padilha, “Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel”, *Materials Characterization*, vol. 60, nº11, p. 1214-1219, nov. 2009.
- 2 I. Calliari, M. Zanesco e E. Ramous, “Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205”, *Journal of Materials Science*, vol. 41, nº22, p. 7643–7649, nov. 2006.
- 3 G. S. Fonseca, P. M. Oliveira, M. G. Diniz, D. V. Bubnoff, J. A. Castro, “Sigma Phase in Superduplex Stainless Steel: Formation, Kinetics and Microstructural Path”, *Materials Research*, vol. 20, nº 1, p. 249-255, fev. 2017.
- 4 H. Sieurin e R. Sandström, “Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205”, *Materials Science and Engineering: A*, vol. 444, nº 1-2, p. 271–276, jan. 2007.
- 5 T. H. Chen, K. L. Weng e J. R. Yang, “The effect of high-temperature exposure on the microstructural stability and toughness property in a 2205 duplex stainless steel”, *Materials Science and Engineering*, vol. A338, nº1-2, p. 259 – 270, jan. 2002.
- 6 Y.-J. Kim, L. S. Chumbley e B. Gleeson, “Continuous Cooling Transformation in Cast Duplex Stainless Steels CD3MN and CD3MWCuN”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 17, nº 2, p. 234-239, jun. 2007.
- 7 M. Ramírez e E. Brandaleze, “Obtención de curvas de enfriamiento continuo de aceros de bajo carbono microaleados mediante dilatométrías a diferentes rapidezces de enfriamiento”, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, vol. 7, nº 3, p. 45-54, mar. 2016.
- 8 B. Rivolta, R. Gerosa e F. Tavasci, “The dilatometric technique for studying sigma phase precipitation kinetics in F55 steel grade”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 132, nº 2, p. 869–877, jan. 2018.
- 9 C. G. Andrés, F. G. Caballero, C. Capdevila e L. F. Álvarez, “Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels”, *Materials Characterization*, vol. 48, nº 1, p. 101-111, mai. 2002.