

MODELAGEM DA PRECIPITAÇÃO DE FASES DELETÉRIAS DURANTE TRATAMENTOS ISOTÉRMICOS NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX¹

Juan Manuel Parda²
Sérgio Souto Maior Tavares³
Maria P. Cindra Fonseca³
José Adailson de Souza⁴
Vanessa S. Moura⁵
Elineudo P. Moura⁶

Resumo

O comportamento da precipitação de fases deletérias no aço inoxidável superduplex (AISD) UNS S32750 foi investigada. Tratamentos isotérmicos no intervalo entre 800°C e 950°C em tempos de até 240 minutos foram efetuados. Nestas condições, quantificações de fases deletérias por microscopia ótica foram realizadas com o intuito de modelar a precipitação destes componentes deletérios. Uma equação do tipo sigmoidal, similar à desenvolvida por Johnson-Mehl-Avrami, foi ajustada em todas as condições analisadas. A velocidade de precipitação foi modelada em todas as condições de tratamento de modo a avaliar comparativamente a cinética das fases deletérias. As energias de ativação para precipitação destas fases em aços com diferentes tamanhos de grão foram calculadas a partir do ajuste da equação de Arrhenius. Análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para complementar o entendimento do comportamento da cinética de precipitação.

Palavras chave: Aços superduplex; Quantificação de fases; Modelagem.

MODELING OF DELETERIOUS PHASE PRECIPITATION DURING ISOTHERMAL TREATMENTS IN SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL

Abstract

The deleterious constituents σ , χ and eutectoid γ_2 can precipitate during hot forming and welding operations in superduplex stainless steels (SDSS). In this study the precipitation of these phases in superduplex UNS S32750 was investigated. Two materials with similar composition but quite different grain sizes were used. Isothermal treatments were carried out within a temperature range of 800°C - 950°C for times up to 240 minutes. At these conditions, quantification of deleterious phases by light optical microscopy (LOM) was carried out in order to model the kinetic precipitations of these deleterious constituents. A sigmoidal equation, similar to the one developed by Johnson-Mehl-Avrami was applied to all the analyzed temperatures. The velocity of precipitation was evaluated in order to compare the kinetics of deleterious phases in the two materials. The activation energies for precipitation were calculated using Arrhenius equation.

Key words: Superduplex steel; Phase quantification; Modeling.

¹ Contribuição técnica ao 64º Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

² Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFF.

³ Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica UFF.

⁴ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da UFF.

⁵ Aluna de iniciação científica do Departamento de Engenharia Química da UFF.

⁶ Professor do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFC.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) possuem atualmente uma vasta aplicabilidade em diversos segmentos industriais, destacando-se pelos altos valores de resistência mecânica e resistência à corrosão por pites. Estas características são atribuídas à sua microestrutura bifásica composta por quantidades semelhantes de austenita (γ) e ferrita (δ) e aos elementos de liga Cr, Mo e N.⁽¹⁾ Porém, em faixas de temperaturas típicas de alguns processos de fabricação mecânica pode acontecer a precipitação de fases deletérias. No intervalo de temperaturas de 800°C a 950°C, além da intensa precipitação da fase sigma (σ), acontece a precipitação da fase chi (χ), assim como também de carbonetos de cromo ($M_{23}C_6$) e nitretos de cromo (Cr_2N). Assim sendo, tal como a fase σ , estes compostos precipitados interagem em detrimento da resistência mecânica⁽²⁾ e resistência à corrosão.⁽³⁾ Ocorre também a precipitação de austenita secundária (γ_2) de baixa resistência à corrosão como consequência da decomposição eutetóide da ferrita, além da precipitação de diversos tipos de γ_2 nas temperaturas estudadas.⁽⁴⁾ O intervalo de temperaturas e cinética na precipitação de compostos deletérios é função da composição química do material⁽⁵⁾ e do tamanho de grão da microestrutura.⁽⁶⁾

Cortie e Jackson⁽⁷⁾ observaram, em um AID, que a cinética de precipitação da fase σ é característica de uma função sigmoide. Uma função desta família foi utilizada neste trabalho de modo a simular, através de tratamentos isotérmicos, a cinética de precipitação das fases deletérias.

O cálculo da energia de ativação para a precipitação de fases deletérias através da equação de Arrhenius apresentou resultados interessantes em função do tamanho do grão (TG) da microestrutura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram estudados dois tipos de AISD atendendo à designação UNS S32750, sendo os mesmos identificados como “SD-A” e “SD-B”. A Tabela 1 apresenta a composição química dos materiais de estudo, observando-se composições similares em ambos os casos.

Tabela 1. Composição química dos AISD analisados

Material	Composição química (% em peso). Fe balanço.										
	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	Cu	W	C	P	S
SD-A	24,57	6,68	3,75	0,83	0,34	0,28	0,25	---	0,02	0,03	0,000
SD-B	24,80	6,75	3,79	0,78	0,54	0,27	0,10	0,04	0,02	0,03	0,001

Amostras de aproximadamente 15x10x4,5 mm foram retiradas dos materiais como-recebidos para estudo. Posteriormente foram tratadas isotermicamente a 800°C/850°C/900°C e 950°C em tempos de 5 minutos/15 minutos/30 minutos/45 minutos/60 minutos/90 minutos/120 minutos e 240 minutos, utilizando água como meio de resfriamento.

O estudo metalográfico foi realizado em um microscópio ótico modelo NEOPHOT 32, avaliando as microestruturas das amostras tratadas termicamente, atacadas com o reagente KOH.⁽⁶⁾ As quantificações das fases δ e γ , assim como também das fases deletérias foram realizadas através do programa *Image Tools*

v.3.0, com média de 20 imagens por condição de tratamento e com diferentes aumentos metalográficos.

As amostras tratadas termicamente e atacadas, com o reagente eletrolítico KOH, foram caracterizadas por MEV, no modo de elétrons secundários (SE), utilizando um equipamento JEOL modelo 6460LV. Para a realização de estudos específicos na determinação do TG das fases δ e γ , por EBDS, foi usado um MEV da marca PHILIPS®, modelo XL30.

A Tabela 2 sumariza, as proporções de fases assim como tamanho de grão correspondentes à ferrita (δ) e austenita (γ) presentes na condição solubilizada para cada material, conforme obtido por nosso grupo em trabalho recente⁽⁶⁾. Embora a composição química de ambos os materiais sejam similares, as diferenças das fases e tamanhos de grãos precipitados entre o “SD-A” e “SD-B” são atribuídos às distintas formas de processamento destes materiais segundo as normas atendidas em cada caso.⁽⁶⁾

Tabela 2. Proporções de fases e tamanhos de grão (TG) dos AISD estudados

Material	Ferrita (δ)			Austenita (γ)		
	Fração vol.	Tamanho de Grão		Fração vol.	Tamanho de Grão	
	(%)	(μm)	ASTM n°	(%)	(μm)	ASTM n°
SD-A	55,05	29,42	12,1	44,95	24,75	12,3
SD-B	49,95	132,36	9,9	50,05	138,32	9,9

A modelagem foi realizada utilizando a seguinte função sigmoideal:

$$f_{(t)} = f_s \cdot e^{-e^{-n \cdot (t-K)}} \quad (\text{A})$$

Onde:

$f_{(t)}$ - Fração volumétrica de fases deletérias precipitadas.

f_s - Fração volumétrica de fases deletérias precipitadas atingida a saturação, para uma determinada temperatura de tratamento térmico.

n - Constante dependente da temperatura de tratamento relacionada com a taxa de precipitação de fases deletérias (1/h).

t - Tempo de tratamento isotérmico (h).

K - Constante do tempo, dependente do período nucleação e crescimento inicial das fases deletérias (h).

A linearização da equação (A) permite a obtenção das constantes n e K conforme mostrado na equação (B). Na qual, n é a inclinação da linha reta e K a ordenada à origem.

$$\ln \left[-\ln \left(\frac{f_{(t)}}{f_s} \right) \right] = -n \cdot t + n \cdot K \quad (\text{B})$$

A obtenção das constantes n e K foi realizada para todas as condições de tratamento estudadas efetuando, para os valores experimentais obtidos no estágio de precipitação crescente, o ajuste de uma função linear através da representação gráfica de $\ln(-\ln(f(t)/f_s))$ versus t , como indicado na equação (B) e mostrado exemplificativamente, na Figura 1, para a condição de tratamento isotérmico a 900°C para ambos os materiais.

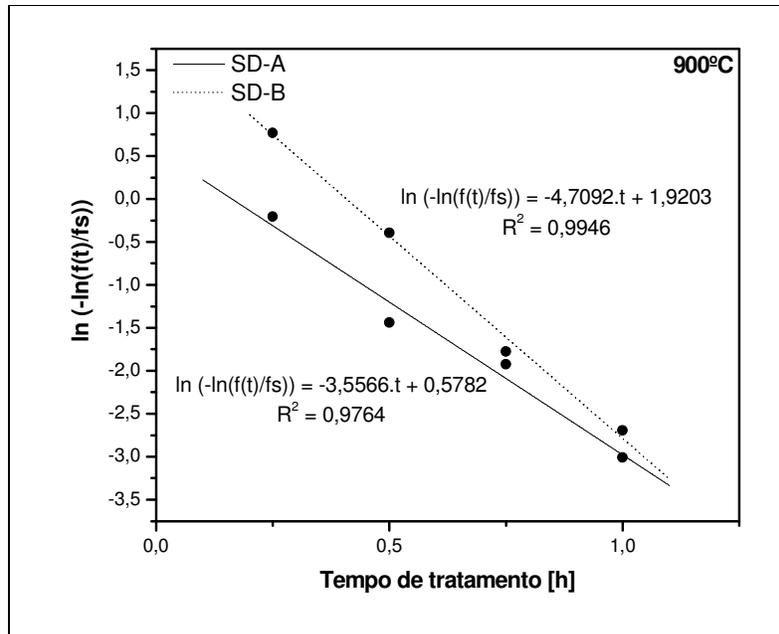


Figura 1. Modelagem da cinética de precipitação a 900°C. Ajuste linear para a obtenção das constantes n e K para os SD-A e SD-B.

A Tabela 3 apresenta os valores das constantes n e K, assim como os coeficientes de correlação obtidos a partir dos valores experimentais para todas as condições de tratamento, em ambos os materiais estudados.

Tabela 3. Valores de n e K obtidos a partir dos valores experimentais para cada condição de tratamento térmico

Temperatura (°C)	SD-A			SD-B		
	n	K	R ²	n	K	R ²
800	1,72	0,66	0,99	1,99	1,20	0,93
850	3,35	0,32	1,00	2,56	0,69	0,94
900	3,56	0,16	0,98	4,71	0,41	0,99
950	3,13	0,01	0,99	4,14	0,32	0,94

A título de exemplo, a Figura 2 mostra, a partir dos pontos experimentais, os respectivos ajustes das funções sigmoidais para a condição de tratamento a 900°C em ambos os materiais estudados. O mesmo procedimento foi realizado para as demais condições de tratamento isotérmico estudadas, levando em consideração os valores de n e K mostrados na Tabela 2.

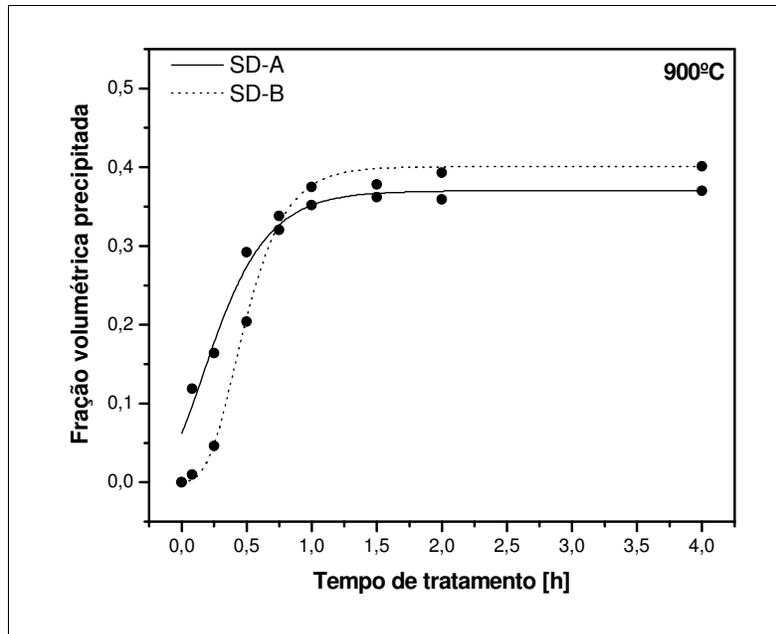


Figura 2. Ajuste das funções sigmóides para a modelagem da cinética de precipitação a 900°C. Curvas de fração volumétrica para o SD-A e SD-B.

A partir do ajuste da função sigmoidal se destacam três estágios na formação de fases deletérias, assim denominados:

- Estágio I: Período de nucleação e crescimento inicial de fases deletérias.
- Estágio II: Intervalo crescente de precipitação de fases deletérias. Neste estágio é atingida a velocidade máxima de precipitação destas fases.
- Estágio III: Intervalo próximo a se atingir a saturação da fase ferrítica (δ).

Derivando (A) em relação ao tempo pode ser obtida uma equação da velocidade da precipitação das fases deletérias, (C), que será também analisada para todas as condições de tratamento em ambos os materiais.

$$\frac{df(t)}{dt} = (n \cdot e^{(-n \cdot (t-K))}) \cdot (f_s \cdot e^{-e^{(-n \cdot (t-K))}}) \quad (C)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 apresenta as curvas correspondentes à fração volumétrica precipitada, assim como a velocidade de precipitação de fases deletérias para ambos os materiais estudados a 800°C. Como esperado, a velocidade máxima para cada condição é atingida quando a função sigmoidal atravessa seu ponto de inflexão, conforme indicado para o SD-A e SD-B, respectivamente.

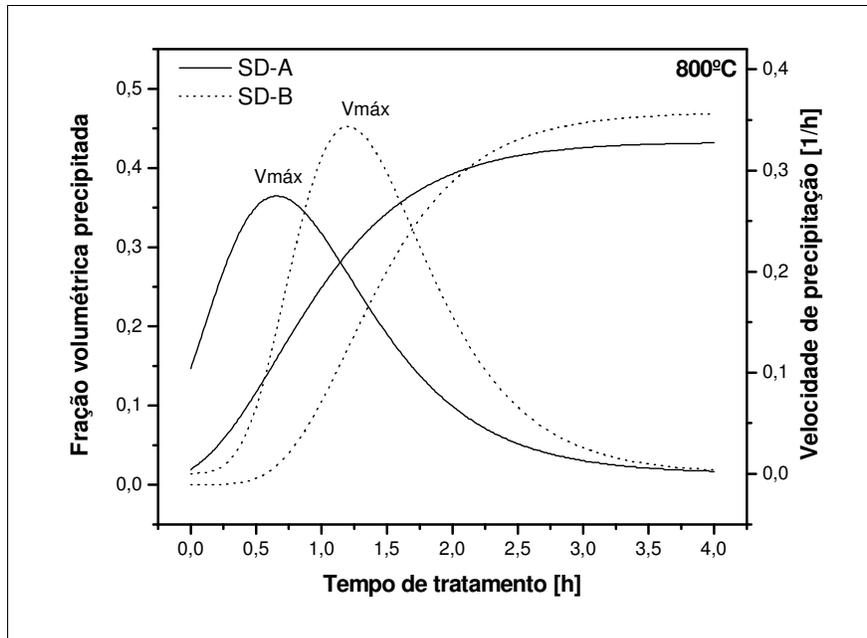


Figura 3. Modelagem da cinética de precipitação a 800°C. Curvas de fração volumétrica e velocidade precipitada de fases deletérias para o SD-A e SD-B.

Através da análise da Figura 3 pode ser considerado que o período de nucleação e crescimento é muito menor para o caso do material de granulação fina corroborando o exposto por Pardal et al.⁽⁶⁾ Entretanto, alcançado o estágio II, a cinética torna-se mais intensa no SD-B de tamanho de grão maior, fato que pode ser facilmente verificado pelo maior valor de n , em relação ao SD-A. Este fenômeno pode ser em parte atribuído à maior concentração de Cr e Mo na fase δ deste material em relação ao SD-A, já que apesar das composições químicas serem similares, a proporção da fase δ é um pouco menor no SD-B conforme mostrado na Tabela 2. O estágio III, correspondente à saturação de fases deletérias precipitadas na ferrita (δ), se destaca pelo fato do SD-B atingir um valor maior de saturação em relação ao SD-A. Esta característica é devida à maior quantidade de austenita secundária (γ_2) precipitada de modo independente no caso do SD-A em relação ao SD-B⁽⁴⁾. Este fenômeno, também influencia fortemente o estágio II, pois a precipitação de modo independente de γ_2 faz com que a velocidade máxima no caso do SD-B seja maior que aquela obtida para o SD-A.⁽⁴⁾

A Figura 4 mostra a evolução microestrutural das fases deletérias precipitadas, para ambos os materiais, em função do tempo de tratamento a 800°C. As imagens corroboram o comportamento das curvas apresentadas na Figura 3.

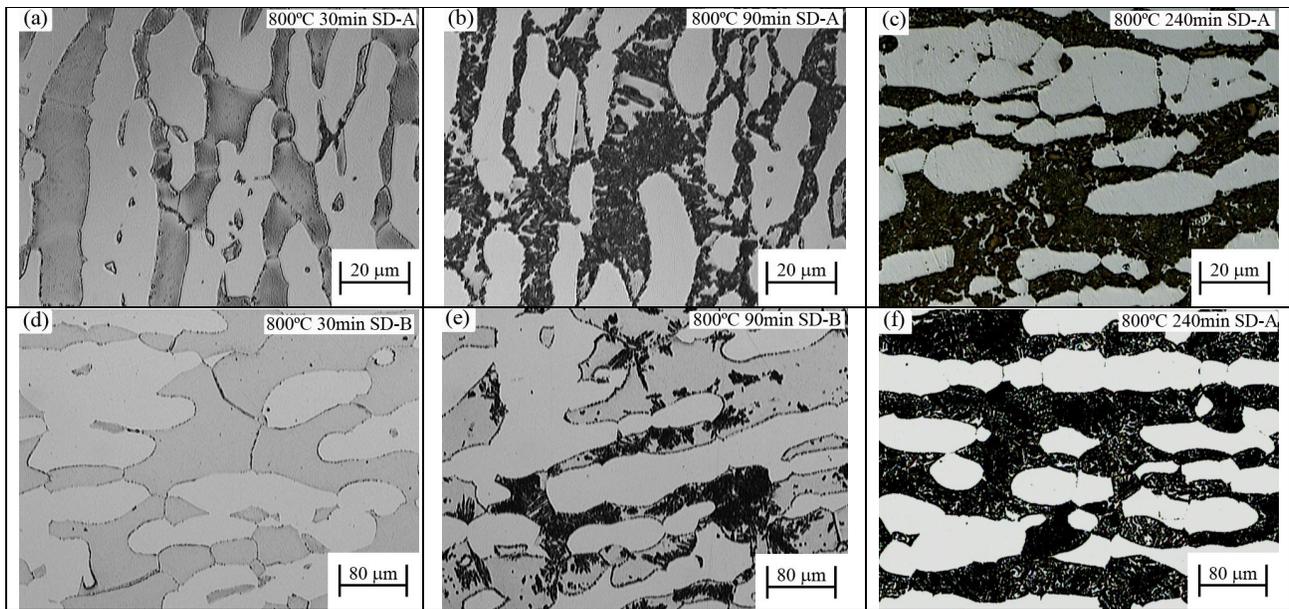


Figura 4. Evolução microestrutural de fases deletérias precipitadas a 800°C.

A Figura 5 apresenta as curvas obtidas na modelagem efetuada com tratamentos isotérmicos a 850°C. Nesta condição, a diferença de todas as condições estudadas, a velocidade máxima de precipitação é maior no SD-A. A saturação da fase ferrítica é atingida mais rapidamente no SD-A, assim como o intervalo para nucleação e crescimento das fases deletérias no estágio I é muito maior para o SD-B. Entretanto, o valor de saturação de fases deletérias precipitadas, a partir da fase ferrítica, é maior no SD-B.

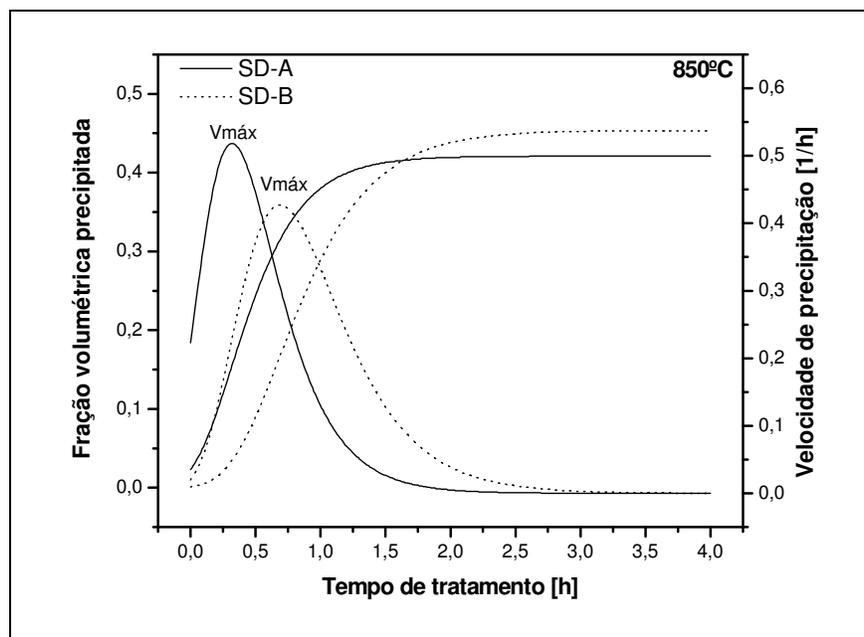


Figura 5. Modelagem da cinética de precipitação a 850°C. Curvas de fração volumétrica e velocidade precipitada de fases deletérias para o SD-A e SD-B.

As curvas da Figura 6, obtidas para tratamentos isotérmicos a 900°C, apresentam as mesmas características daquelas da Figura 3 para 800°C.

Entretanto, os estágios I e II exibem, comparativamente, intervalos de tempo substancialmente menores. Por outro lado, a saturação é atingida com valores de fração volumétrica menores para ambos os materiais em relação à condição de tratamento a 800°C. Estes fatos indicam que quanto maior for a temperatura de tratamento isotérmico maior será a quantidade de γ_2 precipitada, sendo em todos os casos maior no SD-A.⁽⁴⁾ A precipitação de γ_2 acelera inicialmente a precipitação de fases deletérias, porém em intervalos de tempo maiores é exercida uma ação antagônica conforme explicado em Pardal et al.⁽⁴⁾ Merece ainda destaque que a solubilidade do nitrogênio na γ_2 , a estas temperaturas, é maior em relação a aquela γ_2 formada a 800°C. Conseqüentemente, resistência à corrosão por pites da γ_2 é maior sob estas condições do que daquela formada isotermicamente a 800°C.⁽⁸⁾

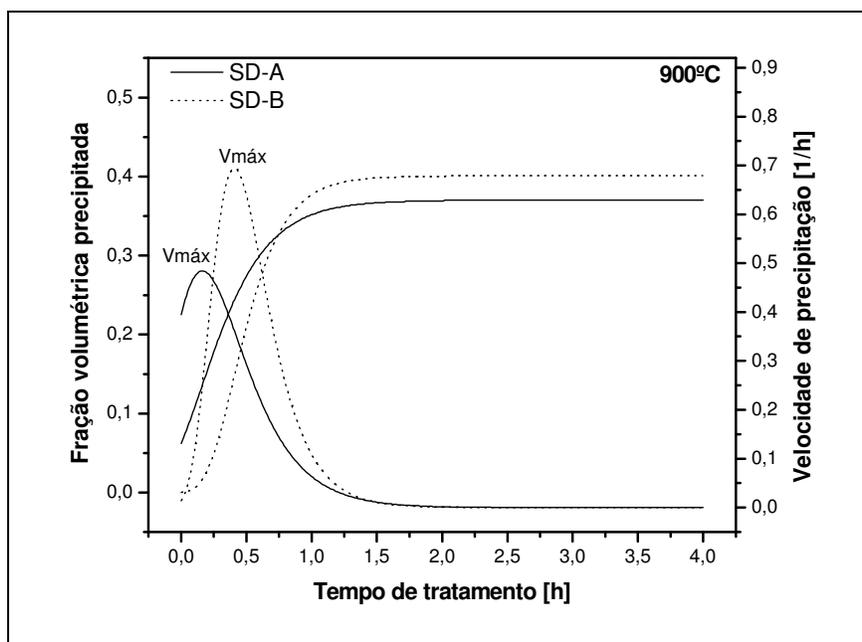


Figura 6. Modelagem da cinética de precipitação a 900°C. Curvas de fração volumétrica e velocidade precipitada de fases deletérias para o SD-A e SD-B.

Na Figura 7 se observam comparativamente as microestruturas, obtidas no MEV, correspondentes às amostras tratadas termicamente a 850 e 900°C durante 60 minutos. Estas imagens justificam o comportamento das curvas modeladas para 850°C e 900°C. A presença da fase χ e da fase σ com morfologia lamelar e de placas grosseiras são observadas nestas condições de tratamento.

Na Figura 8 são apresentadas as curvas obtidas na modelagem da cinética de precipitação a 950°C em ambos os materiais pesquisados. A esta temperatura, os valores percentuais de saturação de fases deletérias são substancialmente menores comparativamente com as outras condições de tratamento avaliadas como conseqüência da precipitação de γ_2 . Na Figura 9 pode ser observada a evolução microestrutural para esta temperatura de tratamento, sendo as microestruturas significativamente diferentes daquelas observadas a 800°C (Figura 4).

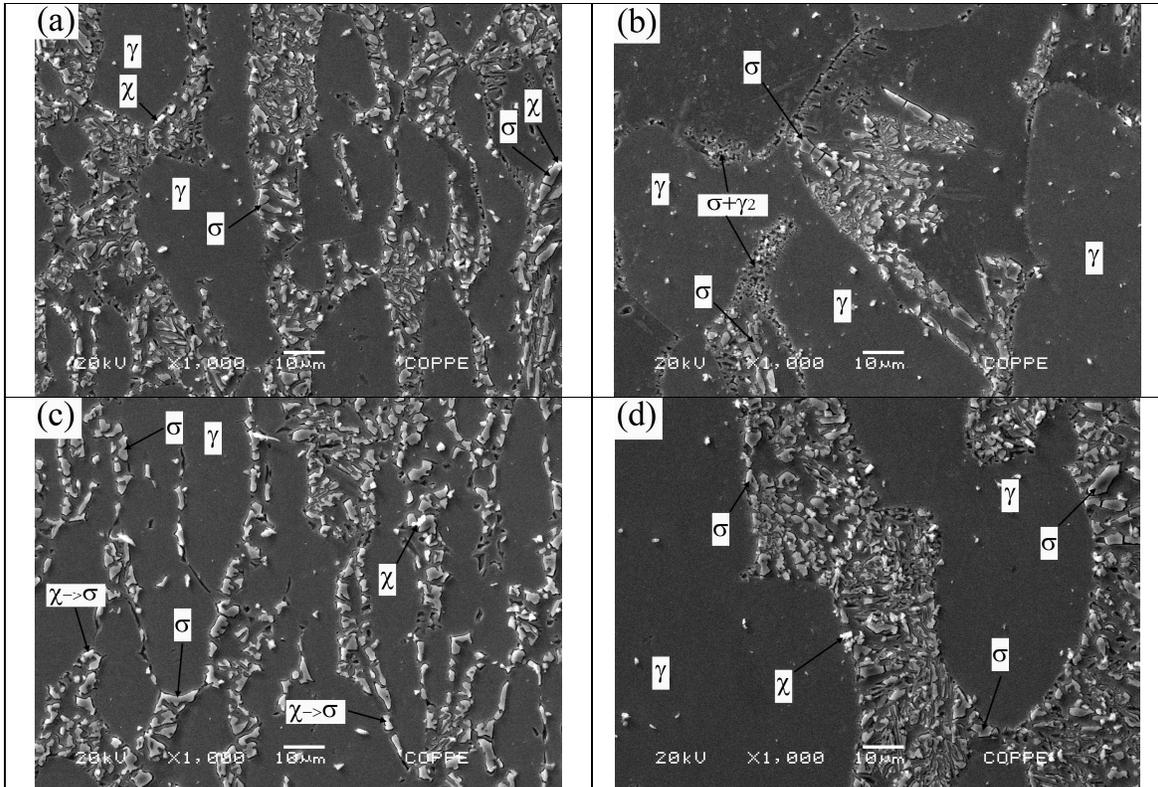


Figura 7. Fases deletérias obtidas através de MEV. (a) SD-A, (b) SD-B: tratamentos a 850°C por 60 minutos. (c) SD-A, (d) SD-B: tratamentos a 900°C por 60 minutos.

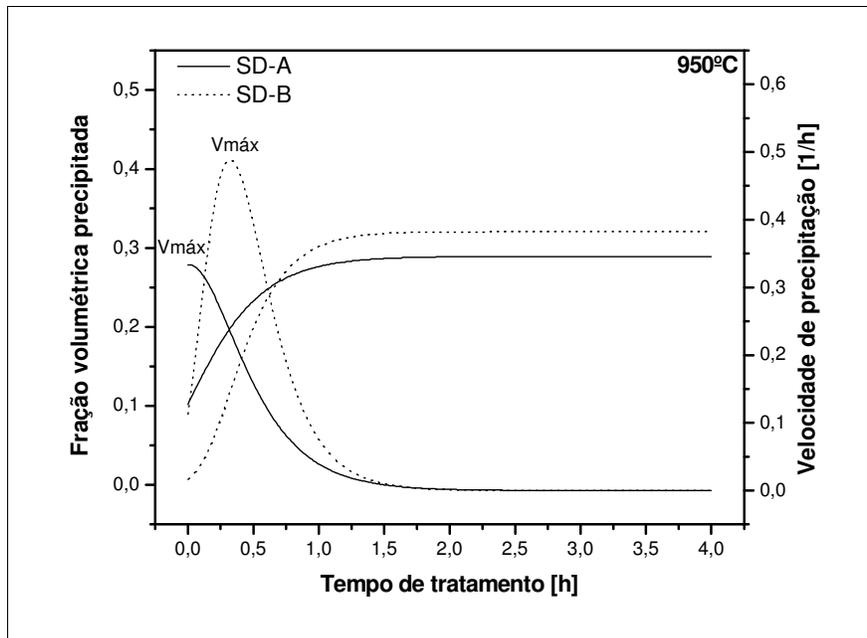


Figura 8. Modelagem da cinética de precipitação a 950°C. Curvas de fração volumétrica e velocidade precipitada de fases deletérias para o SD-A e SD-B.

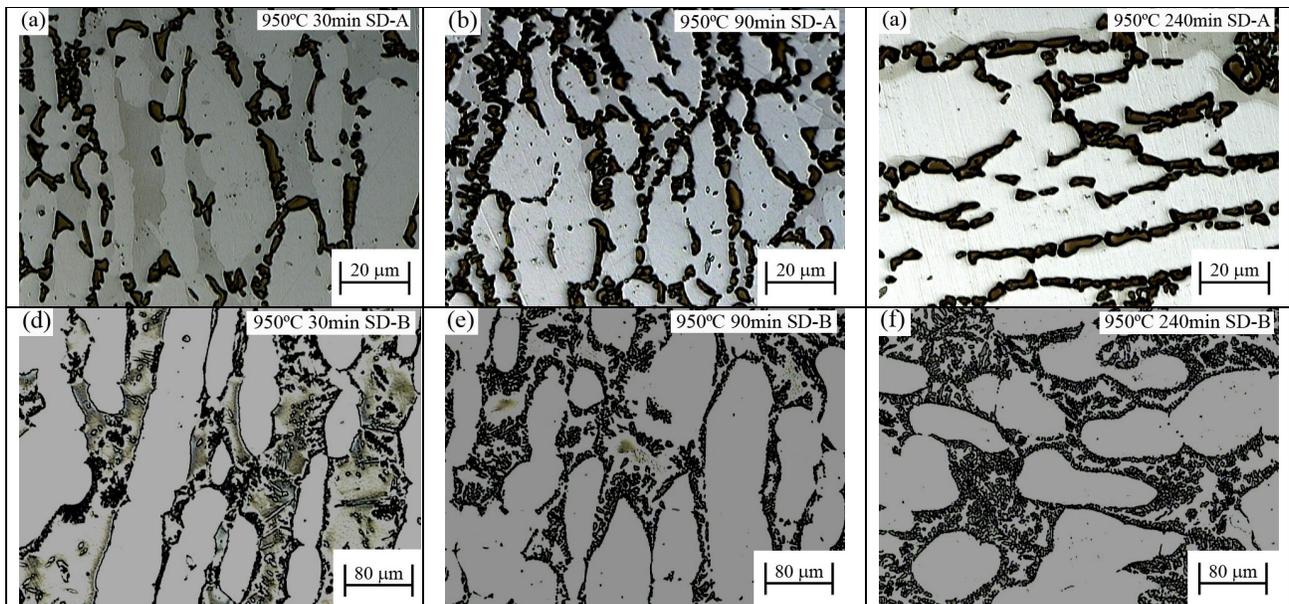


Figura 9. Evolução microestrutural de fases deletérias precipitadas a 950°C.

A Figura 10 apresenta como o valor da constante K diminui com o aumento da temperatura em tratamentos isotérmicos, observando-se para todas as condições que a condição de grão fino (SD-A) tem um período de nucleação e crescimento inicial muito menor em comparação ao SD-B.

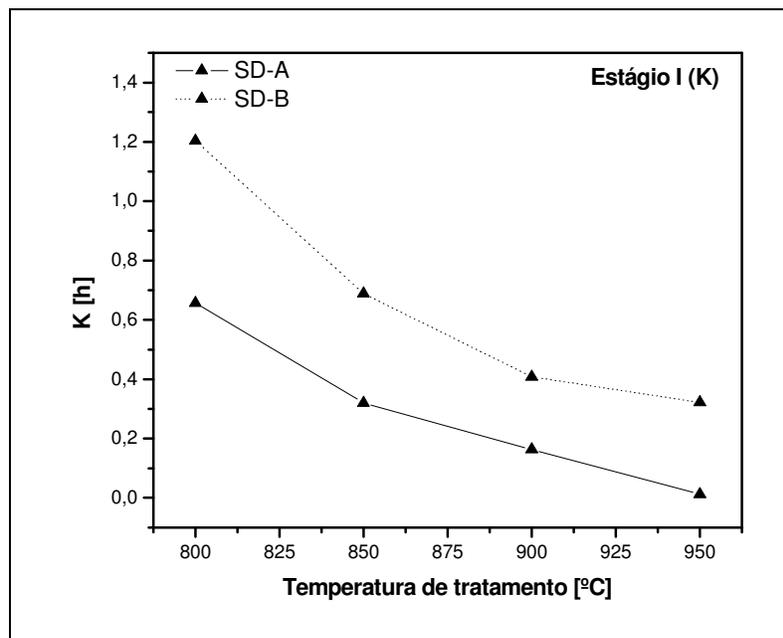


Figura 10. Valores da constante K em função da temperatura de tratamento térmico.

A Figura 11 apresenta a correlação existente entre o valor da constante n obtida para cada condição isotérmica e os valores de velocidade máxima de precipitação, correspondentes ao estágio II de precipitação. A exceção do tratamento a 850°C, as demais condições indicam que a velocidade no estágio II é maior no SD-B.

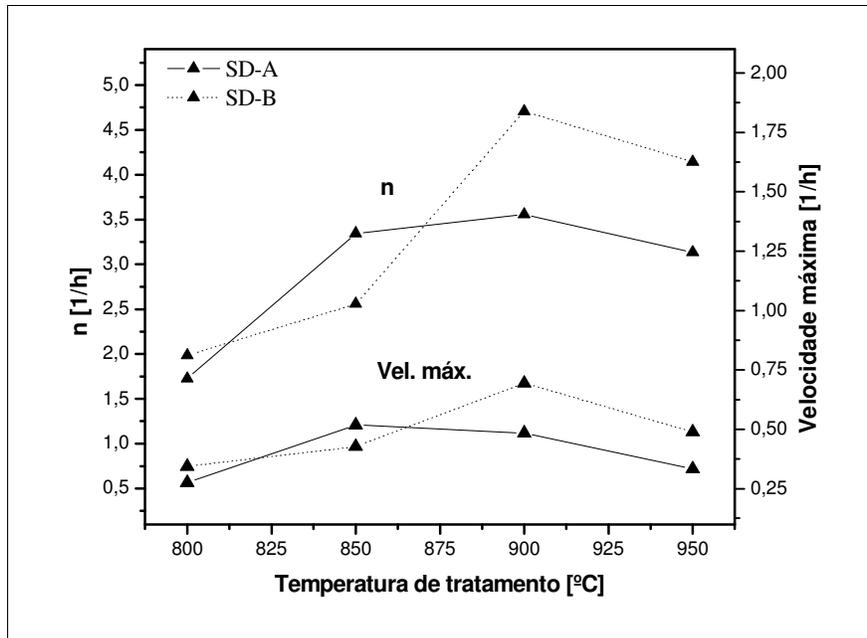


Figura 11. Comparativo entre os valores de n e da velocidade máxima em função da temperatura de tratamento.

A energia de ativação para precipitação de fases deletérias nos AISD pode ser obtida através da representação gráfica do logaritmo do tempo para o qual é atingida a máxima velocidade de precipitação de fases deletérias versus $1/T$. Os resultados podem ser ajustados por meio da equação de Arrhenius:

$$\ln(t) = \frac{Q}{RT} + \text{Cte.} \quad (D)$$

Onde:

Q – Energia de ativação para a precipitação de fases deletérias [kJ/mol].

t – Tempo no qual é atingida a velocidade máxima de precipitação para cada temperatura de tratamento [h].

R – Constante universal dos gases (0,008314 kJ/mol.K).

T – Temperatura de tratamento [K]

As energias de ativação de 162,04 kJ/mol e de 98,37kJ/mol foram obtidas através da inclinação da reta ajustada, mostrada na Figura 12, para os materiais SD-A e SD-B, respectivamente. Corroborando o nosso estudo, apesar do estágio I ser mais prolongado no SD-B, uma menor velocidade e volume final precipitado de fases deletérias do SD-A têm como resultado uma maior energia de ativação para a precipitação de fases deletérias. Este fato é em grande parte atribuído à precipitação independente de γ_2 provendo em estágios intermediários um papel antagônico no crescimento de fases deletérias. Embora, a maior concentração de elementos, tais como Cr e Mo, na fase ferrítica (δ) no SD-B também auxiliem neste processo de transformação.

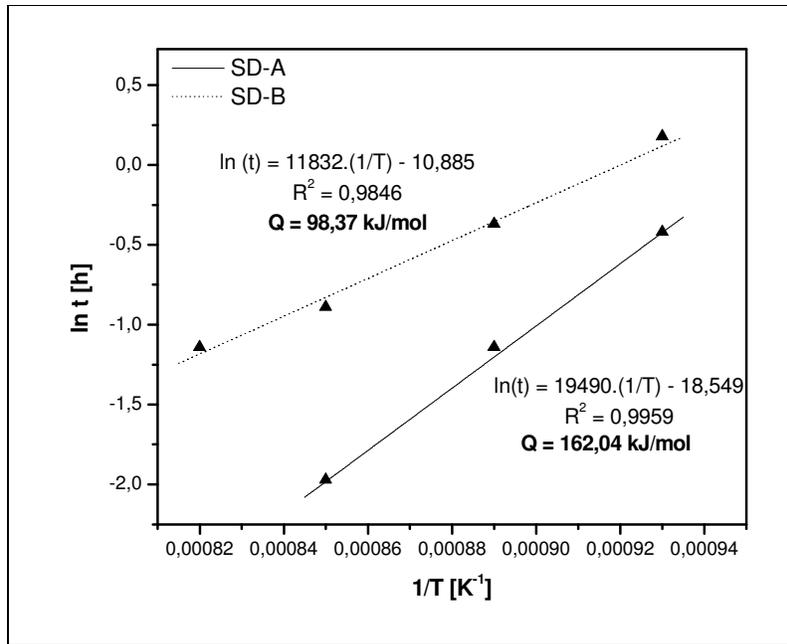


Figura 12. Determinação da energia de ativação para precipitação de fases deletérias no SD-A e SD-B.

4 CONCLUSÕES

O presente estudo permite concluir que:

- Foi efetuada uma modelagem utilizando uma função sigmoideal que descreve a cinética de precipitação de fases deletérias em AISD com diferentes tamanhos de grão no intervalo de 800 a 950°C. Os resultados do modelo apresentam bom coeficiente de correlação com os resultados obtidos experimentalmente. A velocidade de precipitação de fases deletérias foi também modelada para cada condição.
- Foram diferenciados (3) três estágios na evolução de fases deletérias precipitadas. Estágio I: Nucleação e crescimento inicial de fases deletérias. Estágio II: Precipitação de fases deletérias. Estágio III: Saturação da ferrita.
- O período de nucleação e crescimento, caracterizado pela constante K, é menor para o SD-A em todas as condições de tratamento.
- A velocidade máxima de precipitação é maior em todas as condições de tratamento no SD-B, excetuando-se a condição de 850°C. A constante n esta correlacionada com o valor da velocidade máxima calculada, a partir do modelo, para todas as condições de tratamento.
- A γ_2 precipitada de forma independente tem influência na precipitação de fases deletérias acelerando inicialmente a cinética de precipitação de fases deletérias, porém a presença de γ_2 exerce um papel antagônico no estágio II de tratamento.
- Temperaturas elevadas de tratamento, assim como um menor tamanho de grão, induzem a formação de lamelas mais espessas e placas de σ grosseiras, detectando-se também a presença de γ_2 em torno de grandes placas de σ .
- A precipitação de fases deletérias é atingida no SD-B com valores percentuais maiores para todas as condições de tratamento.

- As energias de ativação de 162,04kJ/mol e de 98,37KJ/mol foram obtidas nos materiais SD-A e SD-B, respectivamente. Estes valores são em grande parte atribuídos à precipitação independente de γ_2 provendo em estágios intermediários um papel antagônico no crescimento de fases deletérias.

Agradecimentos

À CAPES, FAPERJ e CNPq pelo suporte financeiro na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 MUTHUPANDI, V.; SRINIVASAN, P. B.; SESHADRI, S. K.; SUNDARESAN, S. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steels welds. *Mat. Sci. and Eng. A*, A358: 9-16, 2003.
- 2 TAVARES, S.S.M.; DA SILVA, M.R.; NETO, J.M. Magnetic property changes during embrittlement of a duplex stainless steel. *J. Alloys and Comp.* 2000; 313: 168-173.
- 3 LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M. Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel. *Corrosion. Sci.* 1999; 41: 1615-1631.
- 4 PARDAL, J.M.; TAVARES, S.S.M; CINDRA FONSECA, M.; SOUZA, J.A.; VIEIRA, L.M.; ABREU, H.G.F. Aceito para Publicação. *CBECIMat.*, 2008.
- 5 RAMIREZ LONDOÑO, A.J. **Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e Fase Sigma por Simulação Térmica da Zona Afetada pelo Calor na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex.** 1997. Dissertação de Mestrado, USP.
- 6 PARDAL, J.M.; TAVARES, S.S.M.; CINDRA FONSECA, M.P.; SOUZA, J.A.; CORTE, R.R.A; ABREU, H.G.F. Aceito para Publicação. *Mat. Charact.*, 2008.
- 7 CORTIE, M.B.; JACKSON, E.M.L.E.M. Simulation of the Precipitation of Sigma Phase in Duplex Stainless Steels. *Metall. and Mat. Trans. A.* 1997, 28A: 2477-2484.
- 8 LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels.* John Wiley & Sons, 2005.