

# SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE AUSTENITA SECUNDÁRIA NA MICROESTRUTURA DE SOLDAGEM DO AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S32304<sup>1</sup>

Carlos Mario Garzón Ospina<sup>2</sup>

João Gomes<sup>2</sup>

Sergio Duarte Brandi<sup>3</sup>

Antonio J. Ramirez<sup>2</sup>

## Resumo

Usando-se algoritmo de cálculo baseado no método Calphad como também resultados de caracterização microstructural, estudou-se a cinética de precipitação de austenita secundária na microestrutura de soldagem de passes múltiplos do aço inoxidável dúplex UNS S32304. A simulação numérica foi realizada usando-se os programas computacionais comerciais Thermocalc e Dictra e as bases de dados Fedata e Mob2. O trabalho experimental consistiu de simulação física, usando-se simulador termomecânico Gleeble, dos ciclos térmicos estabelecidos na ZACTE (Zona afetada pelo calor a alta temperatura) durante a soldagem de passes múltiplos bem como de caracterização microestrutural das amostras obtidas. Estudaram-se ciclos térmicos com temperatura máxima entre 900 e 1200 °C. As microestruturas com maior fração de austenita secundária foram obtidas após ciclos térmicos com temperatura máxima aproximadamente de 1050 °C. A austenita secundária apresentou composição química quase homogênea quando a temperatura máxima foi entorno de 900 °C e muito heterogênea quando a temperatura máxima foi entorno de 1200 °C.

**Palavras-chave:** Calphad; Difusão; Termodinâmica computacional; Transformações de fase; Aços inoxidáveis dúplex; Microscopia eletrônica de transmissão.

## NUMERICAL MODELING OF GROWTH KINETICS OF SECONDARY AUSTENITE IN THE WELDING MICROSTRUCTURE OF A DUPLEX STAINLESS STEEL UNS S32304

### Abstract

The thermodynamic and kinetic assessment of secondary austenite ( $\gamma_2$ ) growth in the welding microstructure of a duplex stainless steel UNS S32304 during reheat cycles, between 900 and 1200 °C, was made. Calphad-based numerical simulation and analytical electron microscopy characterization analysis were performed. A non-monotonic relationship between proportion of  $\gamma_2$  and reheating temperature was observed, being the maximum  $\gamma_2$  fraction attained at  $\sim 1050$  °C.  $\gamma_2$  formed at higher reheating temperatures (above  $\sim 1100$  °C) displayed an outer shell rich in chromium and nitrogen and a core region depleted in these alloying elements; contrary to  $\gamma_2$  formed at lower reheating temperatures (under  $\sim 1000$  °C), which displayed almost homogeneous chemical composition.

**Key words:** Plasma nitriding; Tool steels; Computational thermodynamics.

<sup>1</sup> Trabalho a ser apresentado no 61º congresso anual da ABM, Julho 24 a 27 de 2006, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS – Campinas, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – EPUSP – São Paulo, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex são materiais estruturais que exibem uma elevada combinação de limite de escoamento e tenacidade, além de possuírem elevada resistência à corrosão, quando comparados com os outros tipos de aços inoxidáveis.<sup>(1-3)</sup> Dentre os fatores responsáveis pelas excelentes propriedades mecânicas e químicas destes materiais, destacam-se a microestrutura bifásica balanceada, o fino tamanho de grão e a distribuição homogênea de elevados teores de elementos de liga que melhoram a resistência à corrosão. No entanto, esta microestrutura ótima vê-se seriamente afetada quando ditos materiais são soldados, e conseqüentemente as suas propriedades vem-se danificadas.<sup>(1-3)</sup> Em particular, a tenacidade e a resistência à corrosão da região afetada pelo calor são menores que as mesmas propriedades no material solubilizado ou laminado.

A microestrutura da região afetada pelo calor próxima da poça de fusão (zona afetada pelo calor a temperatura elevada - ZACTE) de um aço dúplex submetido a um só cordão de solda consiste numa matriz de grãos ferríticos grosseiros onde há uma dispersão de partículas de austenita (denominada austenita primária ou  $\gamma_1$ ) e de partículas de segundas fases (compostos intermetálicos).<sup>(1-3)</sup> Quando esta microestrutura afetada pelo calor é submetida a subseqüentes ciclos térmicos, como por exemplo múltiplos passes de soldagem ou tratamento térmico pós-soldagem, novas partículas de austenita (denominada austenita secundária ou  $\gamma_2$ ) vão a crescer e ocorrerá, também, crescimento ou dissolução de partículas de segundas fases. Há reportes de que a formação de  $\gamma_2$  se dá com menores teores de Cr, Mo e N que os apresentados pela  $\gamma_1$ . Esta composição de  $\gamma_2$  empobrecida em soluto tem sido associada com uma perda de resistência à corrosão dos aços duplex submetidos a soldagem de passes múltiplos.<sup>(1-3)</sup>

No presente trabalho estuda-se o efeito de ciclos de reaquecimento na cinética de crescimento de  $\gamma_2$  e nos perfis de composição química na microestrutura de soldagem de passes múltiplos de um aço inoxidável dúplex UNS S32304. A metodologia usada consistiu de: (i) simulação física das microestruturas de soldagem de passes múltiplos num simulador termomecânico Gleeble, (ii) caracterização microestrutural por técnicas baseadas na microscopia eletrônica e (iii) simulação numérica das transformações de fase usando-se o método Calphad.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Como material de estudo foi utilizada chapa laminada do aço UNS S32304, com a composição química relatada na Tabela 1.

Amostras com microestrutura de soldagem típica da ZACTE foram obtidas por meio de simulação física em equipamento *Gleeble*<sup>®</sup> 1500. Simulou-se a microestrutura típica como soldada (tratamentos térmicos de ferritização) como também a microestrutura reaquecida, típica de passes múltiplos (tratamentos térmicos de reaquecimento). O ciclo térmico dos tratamentos de ferritização consistiu em aquecimento até 1350 °C, com taxa de aquecimento variando entre 300 e 350 °C/s, em um patamar isotérmico a 1350 °C durante 5 s e em resfriamento rápido, taxa de resfriamento a 800 °C de 46 °C/s. Os tratamentos de reaquecimento, realizados após ferritização, consistiram em patamar isotérmico por 1 o 10 s, realizado entre 900 e 1200 °C, seguido de resfriamento similar ao dos tratamentos de ferritização.

**Tabela 1.** Composição química do aço UNS S32304 usado na pesquisa (%-massa).

Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Cu	C	N
Bal.	22.6	4.8	1.5	0.4	0.3	0.3	0.014	0.10

A microestrutura e composição química das amostras estudadas foram caracterizadas por meio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Um detalhado trabalho de caracterização microestrutural de estas amostras é apresentado em trabalho prévio.<sup>(3)</sup>

Os corpos de prova para análise metalográfica foram preparados por polimento mecânico, seguindo procedimentos convencionais, e por ataque eletrolítico. O ataque eletrolítico foi realizado em duas etapas usando-se uma solução 40 %-vol. de HNO<sub>3</sub> em água destilada; na primeira etapa aplicou-se uma tensão de 1-1,2V por 2 minutos e na segunda aplicou-se uma tensão de 0,7-0,8V durante aproximadamente 7 minutos.

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram realizados num microscópio *CAMBRIDGE Steroscan-440* equipado com sistema de microanálise química por dispersão de comprimento de onda (WDS).

Os ensaios de microscopia eletrônica de transmissão foram realizados num microscópio *JEOL JEM 3010* equipado com sistema de microanálise química por dispersão por energia (EDS) e com capacidade para realizar microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. As laminas finas para microscopia de transmissão foram preparadas por polimento eletrolítico a -20 °C aplicando 30 V. A solução usada foi 70 %-vol álcool etílico, 20 %-vol glicerina e 10 %-vol ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>).

### 3 MODELAMENTO NUMÉRICO

Foi realizada simulação numérica tanto da termodinâmica quanto da cinética de precipitação de austenita e precipitação e/ou dissolução de nitretos durante a soldagem de passes múltiplos do aço UNS S32304. Para tal fim um algoritmo de cálculo foi implementado usando-se os programas computacionais Thermocalc e Dictra bem como as bases de dados Fe-data e Mob2.<sup>(4,5)</sup> Em trabalho prévio<sup>(6)</sup> descreveu-se em detalhe o algoritmo desenvolvido, e no presente trabalho apresentaremos só as suas características mais relevantes.

A microestrutura tridimensional foi simplificada a uma dimensão, conforme esquema mostrado na **Figura 1**. O sistema de análise é unidimensional, multicomponente e polifásico, contendo duas regiões principais, austenítica e ferrítica, que são separadas por interfaces planas e abruptas. Na região ferrítica há presença de uma dispersão de nitretos M<sub>2</sub>N quando localmente a condição de equilíbrio corresponde ao domínio de estabilidade bifásico  $\alpha$ +M<sub>2</sub>N. A composição química e a proporção de nitretos na região ferrítica são assumidas a obedecerem a partição de equilíbrio que estabelece a condição de equilíbrio local em cada ponto da região (por exemplo Engström, Höglund e Ågren).<sup>(7)</sup>

A difusão atômica é assumida a acontecer nas fases ferrita e austenita, e é calculada em conformidade com a teoria da difusão atômica em sistemas multicomponentes, usando-se o formalismo Calphad.<sup>(4,5,7-9)</sup> A difusão volumétrica que ocorre em cada região é calculada por meio da resolução da equação 1. Esta equação é de fato resolvida automaticamente no programa computacional Dictra,<sup>(4)</sup> usando as grandezas termodinâmicas e cinéticas armazenadas nas bases de dados previamente disponibilizadas na etapa de configuração do problema.

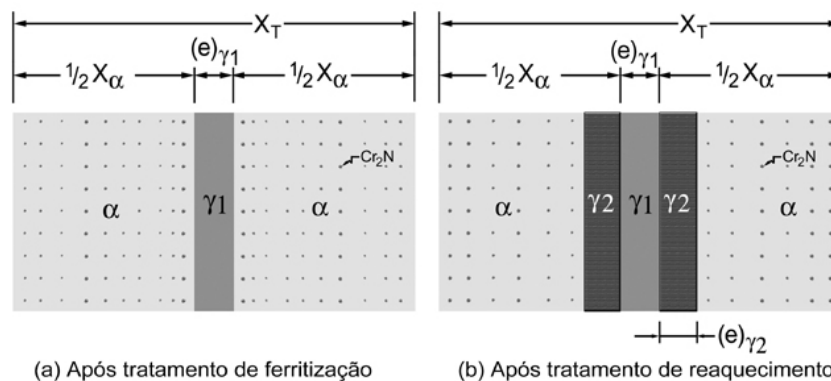
$$J_K = -\sum_{i=1}^n L'_{Ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (\text{eq. 1})$$

onde  $J_K$  é o fluxo difusivo de cada componente  $K$ ;  $X$  é a coordenada espacial;  $\mu_i$  é o potencial químico das várias espécies no sistema, que pode ser expresso em função da composição,  $\mu_i=f(c_1,c_2,..c_i, ..c_n)$ ; e  $L'_{Ki}$  é um fator de proporcionalidade que depende da mobilidade de cada espécie.

A taxa de migração da interface *ferrita - austenita* é calculada assumindo que a migração desta interface é controlada pelo balanço de massa obtido a partir do fluxo difusivo de cada espécie através da mesma (equação 2) e que prevalecem condições de equilíbrio local em esta interface.

$$v^{\alpha/\gamma} (c_k^\alpha - c_k^\gamma) = J_k^\alpha - J_k^\gamma, k = 1,2, \dots, n \quad (\text{Eq. 2})$$

onde  $v^{\alpha/\gamma}$  é a taxa de migração da interface entre a ferrita e a austenita,  $c_k^\alpha$  e  $c_k^\gamma$  são as concentrações de cada componente  $K$  na ferrita e na austenita, respectivamente, perto da interface, e  $J_k^\alpha$  e  $J_k^\gamma$  são os respectivos fluxos difusivos.



**Figura 1.** Representação esquemática do sistema usado para a simulação numérica.

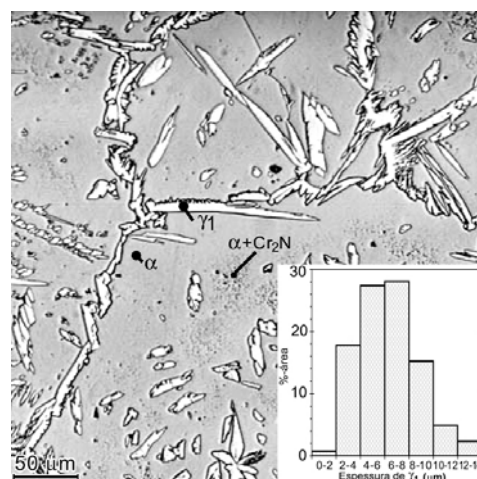
Para calcular o crescimento de grãos austeníticos (denominados austenita primária) durante o ciclo de ferritização, assumiu-se a existência de um núcleo de austenita, com 1 nm de espessura, que começa a crescer durante o resfriamento nas temperaturas de 1200, 1100, 1000 ou 900 °C. A composição química de este núcleo de austenita foi assumida como a mesma que corresponde para a condição de equilíbrio na temperatura de início de crescimento (que representa grosseiramente a temperatura de precipitação). Por outro lado, para calcular o crescimento de austenita (denominada austenita secundária) durante os ciclos de reaquecimento, assumiu-se que a austenita secundária cresce no formato de camadas sobre os grãos austeníticos prévios. Na simulação do crescimento de austenita secundária, um parâmetro de entrada usado nos cálculos foi a espessura dos grãos de austenita primária, valor que foi medido nas amostras obtidas por simulação física. Os valores médios da composição química e do tamanho da região ferrítica remanescente no sistema representativo da microestrutura após ferritização foram tomados como pontos de partida para as simulações dos ciclos de reaquecimento.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Material Ferritizado

A Figura 2 mostra uma micrografia óptica de uma amostra ferritizada, bem como a distribuição de espessuras dos grãos austeníticos na microestrutura do material ferritizado. As amostras exibiram aproximadamente  $16 \pm 2$  vol-% de austenita primária, que precipitou como aliotromorfos em contorno de grão bem como placas laterais de austenita ao interior dos grãos ferríticos. Os resultados de microscopia eletrônica de transmissão revelaram que ocorreu precipitação de nitretos de cromo  $\text{Cr}_2\text{N}$  no interior das regiões ferríticas bem como nas interfaces ferrita-austenita. A espessura média de  $\gamma_1$  foi de aproximadamente  $7 \mu\text{m}$ . Notou-se que em torno de 70% dos grãos de  $\gamma_1$  tiveram espessura entre 4 e  $10 \mu\text{m}$ .

Nas simulações numéricas observou-se que os teores de Cr, N e Ni em  $\gamma_1$  praticamente não variaram com as diferentes temperaturas de precipitação, estando sempre próximos de 22,4 % Cr, 4,8 % Ni e 0,31 % N (%-massa). Com estes valores calculados para a composição química de  $\gamma_1$ , combinados com a composição química inicial do aço e a fração volumétrica de ferrita (84% do sistema), se obteve a composição química das fases  $\alpha$  e  $\gamma$  relatadas na Tabela 2, onde os resultados numéricos são comparados com medidas experimentais obtidas por WDS.



**Figura 2.** Micrografia óptica de uma amostra ferritizada bem como distribuição de espessuras dos grãos de austenita primária na microestrutura.

**Tabela 2.** Composição química das fases ferrita e austenita no material ferritizado. Valores determinados experimentalmente por WDS e valores calculados (VC) são comparados.

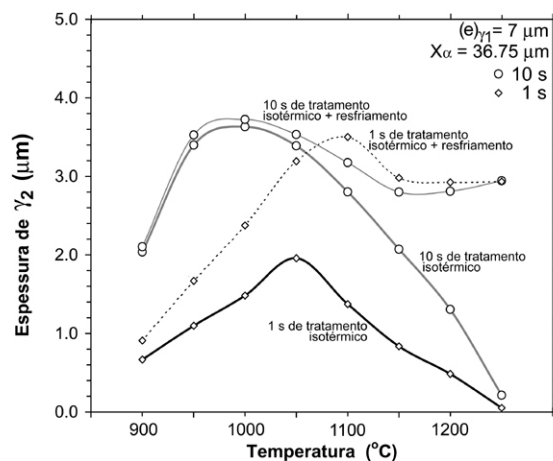
	Descrição	Cr	Ni	C	N
$\alpha$	WDS	24.0	4.6	N.M	N.M
	VC	22.7	4.8	0.009	0.06
$\gamma_1$	WDS	23.3	4.9	N.M	0.48
	VC	22.4	4.8	0.039	0.31

N.M.: Valor não medido por ser menor que o limite de detecção da técnica WDS.

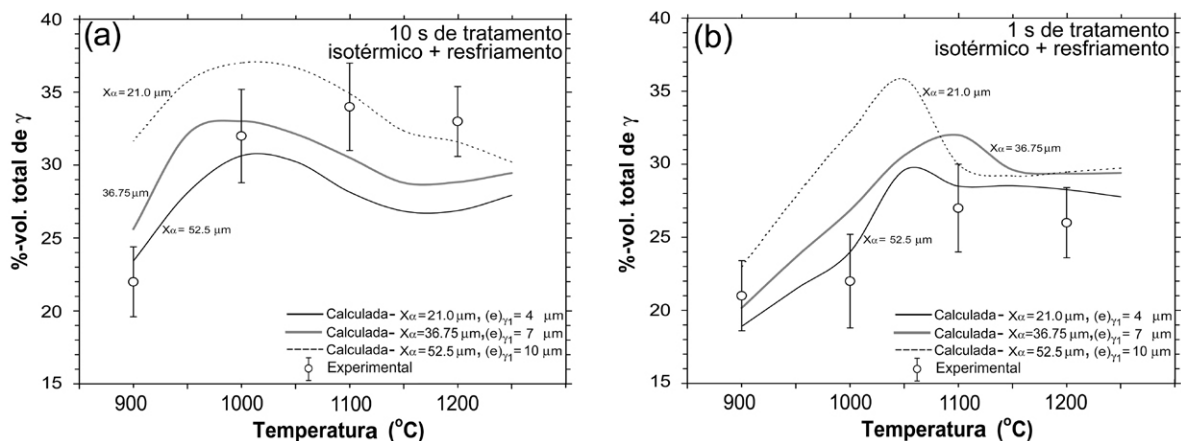
## 4.2. Material Reaquecido

A Figura 3 mostra a fração volumétrica de austenita em função da temperatura máxima do ciclo térmico de reaquecimento, calculada para tratamentos com patamar isotérmico de 1 s ou 10 s. Mostram-se tanto os valores calculados antes da etapa de resfriamento, quer dizer, final do patamar de reaquecimento, como também após resfriamento, quer dizer final do tratamento térmico. Na Figura 4 os valores calculados são comparados com resultados experimentais. Observou-se que a fração de austenita secundária que precipita durante o patamar isotérmico varia não monotonicamente com a temperatura pico do ciclo térmico; a fração máxima de austenita é atingida em temperaturas intermediárias com relação ao intervalo estudado. Isso se deve a que a fração de equilíbrio de austenita diminui com o aumento da temperatura porém a mobilidade atômica varia em sentido contrario. Isso leva, também,

No interior das regiões ferríticas, bem como nas interfaces ferrita-austenita, das amostras reaquecidas a 900 °C observou-se intensa precipitação de nitretos de cromo (Figura 5), porém nas amostras reaquecidas a 1200 °C observou-se virtualmente ausência de nitretos Cr<sub>2</sub>N. Os cálculos numéricos estiveram em concordância com estas observações. No centro dos grãos ferríticos calculou-se que a fração de nitretos Cr<sub>2</sub>N é: 0,61 %-vol (amostra ferritizada), 0,51 %-vol (amostra reaquecida a 900 °C por 10 s) e 0,0 %-vol (amostra reaquecida a 1200 °C por 10 s).

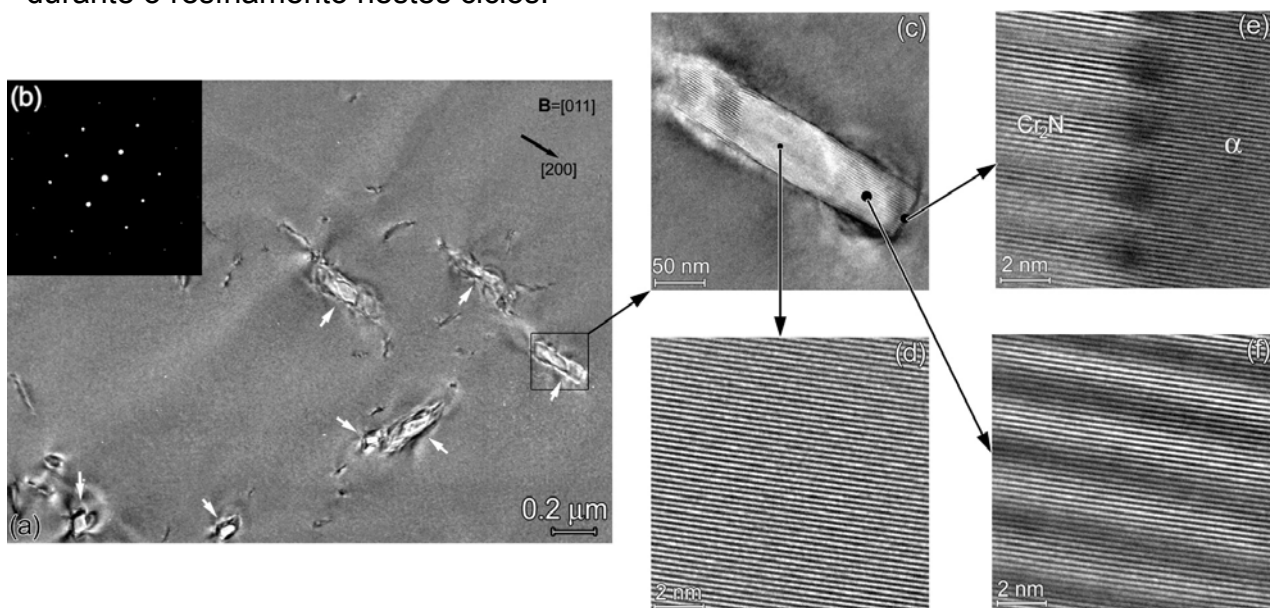


**Figura 3.** Fração volumétrica de austenita, calculada em função da temperatura máxima do ciclo térmico de reaquecimento.

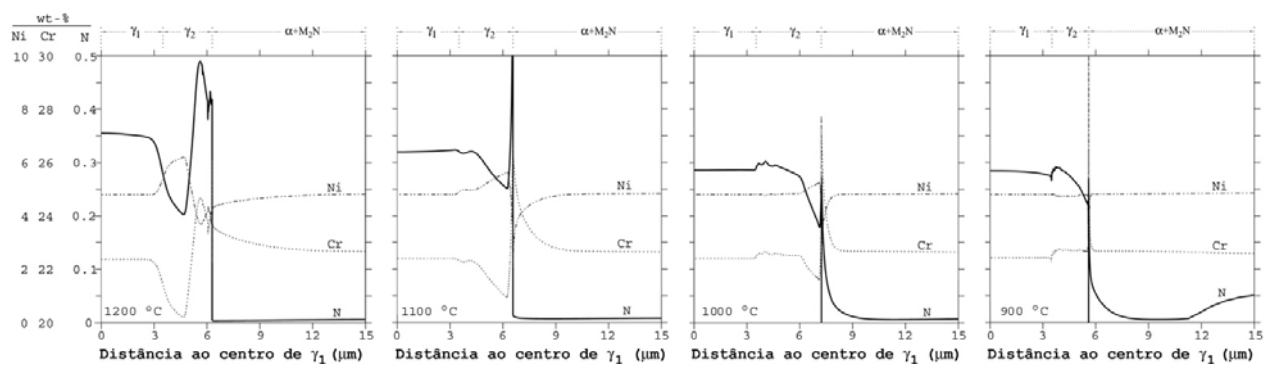


**Figura 4.** Fração volumétrica de austenita, calculada e medida experimentalmente, em função da temperatura máxima do ciclo térmico de reaquecimento.

A Figura 6 mostra os perfis de composição química na microestrutura, calculados para amostras reaquecidas por 10 s entre 900 e 1200 °C. Na Figura 7 valores calculados para os perfis de cromo nas amostras reaquecidas a 900 e 1200 °C são comparados com resultados experimentais. A austenita secundária formada nos ciclos térmicos com temperatura pico maiores (acima de aproximadamente 1100 °C) exibem uma camada exterior rica em cromo e nitrogênio e um núcleo empobrecido em estes elementos, contrariamente à austenita secundária formada nos tratamentos térmicos com patamares isotérmicos em temperaturas menores, que apresentaram composição química quase homogênea e igual à composição nominal do aço. Os perfis não lisos apresentados nas amostras reaquecidas em temperaturas maiores devem-se ao estabelecimento de partições atômicas diferentes durante o patamar isotérmico e durante o ciclo de resfriamento. Já a ausência de região enriquecida em soluto na superfície de  $\gamma_2$  nas amostras reaquecidas em temperaturas menores deve-se ao negligível crescimento de  $\gamma_2$  durante o resfriamento nestes ciclos.

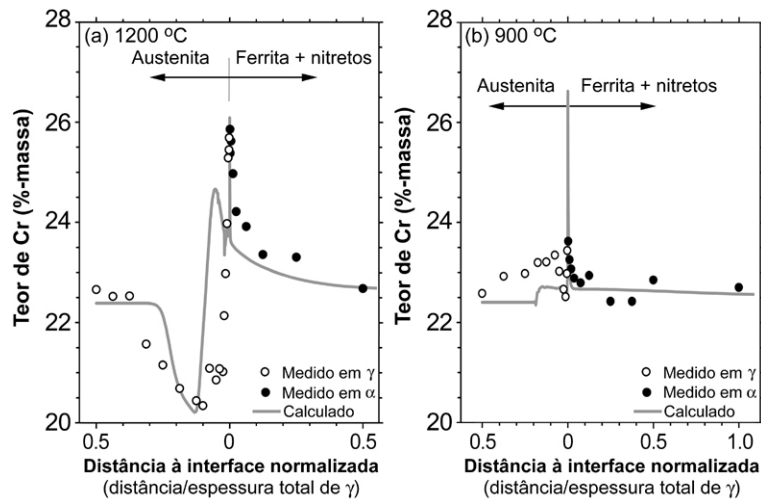


**Figura 5.** Micrografias eletrônicas de transmissão mostrando o detalhe geral como também imagens de resolução atômica da precipitação de nitretos  $\text{Cr}_2\text{N}$  na matriz ferrítica de uma amostra reaquecida a 900 °C por 10 s. As bandas claras-escuras mais grosseiras correspondem aos padrões de Moiré e as mais finas correspondem às imagens de resolução atômica.



(e)  $\gamma_1 = 7 \mu\text{m}$ ,  $X_\alpha = 36,75 \mu\text{m}$ ; tempo do patamar = 10 s.

**Figura 6.** Perfis de Cr, Ni e N (%-massa) como função da distância à interface  $\alpha/\gamma$ , calculados para amostras reaquecidas entre 1200 (esquerda) e 900 (direita) °C por 10 s.



**Figura 7.** Perfís de Cr calculados e experimentais para amostras reaquecidas a 1200 (esquerda) e 900 (direita) °C por 10 s.

## 5 DISCUSSÃO

Observou-se uma correlação razoável entre os resultados experimentais e os valores calculados numericamente; esses resultados indicaram que: (i) durante os ciclos de reaquecimento é possível que precipite austenita secundária tanto durante o patamar isotérmico quanto durante o resfriamento; (ii) a fração de austenita secundária ao final do ciclo de reaquecimento varia não monotonicamente com a temperatura máxima do ciclo térmico, o que se deve à competição entre a força motriz para a precipitação de austenita secundária (que diminui à medida que aumenta a temperatura) e a mobilidade atômica (que aumenta com a temperatura) e (iii) os perfís de composição química dentro da austenita secundária são quase homogêneos ou muito heterogêneos quando a temperatura pico do ciclo térmico é aproximadamente 900 °C ou 1200 °C, respectivamente.

Dos desvios observados entre os resultados experimentais e os valores simulados numericamente os dos mais relevantes foram: (i) a relação entre a fração de austenita precipitada e temperatura máxima do ciclo térmico de reaquecimento (Figura 4) e (ii) a relação entre o teor de cromo e a distância à interface  $\alpha/\gamma$  (Figura 7). A não correta descrição por parte do modelo numérico da fração de austenita após reaquecimento provavelmente deva-se, principalmente, a que assumiram-se distâncias de difusão constantes. Cabe salientar que na microestrutura há precipitação de novos grãos de austenita durante o ciclo térmico de reaquecimento, como também, há grandes heterogeneidades na distribuição de microconstituintes e na morfologia dos mesmos. Por outro lado, a não correta descrição por parte do modelo numérico dos perfís de cromo na região austenítica perto da interface  $\alpha/\gamma$  provavelmente deva-se, principalmente, a que não todas as partículas de austenita secundária crescem como camadas que envolvem os grãos austeníticos prévios ( $\gamma_1$ ), pois é provável a precipitação de grãos de austenita secundária no interior dos grãos ferríticos e longe das austenitas primárias, isso como consequência da supersaturação em nitrogênio nessas regiões e das longas distâncias de difusão até as regiões contendo austenita primária. Desafortunadamente, o presente modelo unidimensional não pode ser usado para simular o crescimento competitivo de austenita secundária nas regiões ricas em austenita primária e de austenita secundária longe de ditas regiões.



## 6 CONCLUSÕES

6.1. Nos tratamentos de reaquecimento com patamar isotérmico entre 900 e 1200 °C observou-se que a fração volumétrica de  $\gamma_2$  que cresce durante o resfriamento é maior quanto maior é a temperatura máxima do ciclo térmico. Por outro lado, a fração total de  $\gamma_2$  precipitada durante o ciclo térmico inteiro varia não monotonicamente com a temperatura máxima do ciclo térmico: a máxima fração é atingida em tratamentos com patamar isotérmico entre 1000 e 1050 °C.

6.2. A austenita secundária apresentou composição química quase homogênea quando a temperatura máxima foi entorno de 900 °C e muito heterogênea quando a temperatura máxima foi entorno de 1200 °C.

6.3. A precipitação de nitretos de cromo foi explicada em termos da supersaturação de nitrogênio no interior dos grãos ferríticos, que por sua vez depende da precipitação de austenita secundária e da partição atômica entre a austenita secundária e a ferrita. Quanto maior foi a temperatura máxima dos ciclos de reaquecimento, menor foi a fração de nitretos presentes ao final do tratamento.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da *FAPESP* e do *CNPq* e o apoio financeiro e estrutural do *LNLS*.

### REFERÊNCIAS

- 1 Nilsson, J.-O., Karlsson, L., Andersson, J.-O. – “Secondary austenite formation and its relation to pitting corrosion in duplex stainless steel weld metal” - *Materials Science and Technology*, 1995. pp. 276-283.
- 2 Lippold J. C., Al-Rumaih A. M. – “Toughness and pitting corrosion of duplex stainless steel weld heat-affected zone microstructures containing secondary austenite” – *Stainless Steel World*, 1997. pp. 1005-1010.
- 3 Ramirez A.J., Lippold J.C., Brandi S.D. – “Relationship between Chromium Nitride and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steels” - *Metallurgical and Materials Transactions- A*, 2003. pp. 1575-1597.
- 4 Borgenstam A., Engström A., Höglund L., Ågren J. – “*Dictra a tool for simulation of diffusional transformations in alloys*” - *J. of Phase Equilibria*, 2000. pp 269-280.
- 5 Andersson J-O., Helander T., Höglund L., Shi P. Sundmand B. – “*Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science*” - *Calphad* 2002. pp. 273-312.
- 6 Garzón C.M., Ramirez A. – “Growth Kinetics of Secondary Austenite in the Welding Microstructure of a Duplex Stainless Steel UNS S32304” – *Acta Materialia*, no prelo (aceito na versão definitiva).
- 7 Engström A., Höglund L., Ågren J. – “*Computer simulation of diffusion in multiphase systems*” – *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1994. pp 1127 – 1134.
- 8 Andersson J.O., Ågren J. – “*Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases*” - *J. Appl. Phys.* 1992. pp 1350-1355.
- 9 Kirkaldy J.S., Young, D.J.- “*Diffusion in the condensed state*” – Institute of metals, Londres, 1987.