

ANÁLISE TERMODINÂMICA E EXPERIMENTAL DA FORMAÇÃO DA FASE SIGMA EM UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX SAF 2205 *

Ana Carolina Martins Silva¹

Fabiane Roberta Freitas da Silva²

Wesley Luiz da Silva Assis³

Gláucio Soares da Fonseca⁴

Resumo

Os aços inoxidáveis dúplex ferríticos-austeníticos fazem parte de uma classe de materiais com microestrutura bifásica, composta por uma matriz ferrítica e ilhas de austenita, com frações volumétricas aproximadamente iguais dessas fases. Essa classe de materiais é caracterizada por apresentar interessante combinação de elevadas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão e, por isso, é considerada bastante versátil, sendo utilizados nas indústrias química e petroquímica, de papel e celulose, siderúrgicas, alimentícias e de geração de energia. Este trabalho objetiva caracterizar as microestruturas do Aço Inoxidável Duplex SAF 2205, revelando as fases que se apresentam após tratamento térmico a 800°C, em diferentes tempos, estudar a relação entre a dureza do material e a precipitação da fase sigma, além de determinar a cinética de precipitação dessa fase. Após obtidos os dados experimentais, dados de VV e composição de equilíbrio da fase sigma foram obtidos via Thermo-Calc. Ao final do trabalho, os resultados experimentais e de simulação são comparados e conclui-se que a nucleação da fase sigma é por difusão de Cromo na matriz.

Palavras-chave: Aço Inoxidável duplex; fase sigma; cinética; Thermo-Calc.

THERMODYNAMIC AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF THE SIGMA PHASE TRAINING IN A STAINLESS STEEL DUPLEX SAF 2205

Abstract

Ferritic-austenitic duplex stainless steels are part of a class of material having a two-phase microstructure, comprised of a ferritic matrix and austenitic islands, with the volumetric fractions approximately the same in these phases. This class of material is characterized by the presentation of an interesting combination of high mechanical properties and corrosion resistance and is therefore considered quite versatile, being used in the chemical, petrochemical, pulp & paper and food industries, as well as in steel foundries and energy power plants. This study aims to characterize the microstructure of duplex stainless steel SAF 2205, revealing the phases that appear after heat treatment at 800°C, in different times, study the relationship between the hardness of the material and the precipitation of sigma phase in this steel, and determine the precipitation kinetics. After obtaining the experimental data, VV data and sigma phase equilibrium composition were obtained by Thermo-Calc. At the end of the work, the experimental and simulation results are compared and it is concluded that the nucleation of the sigma phase is by diffusion of Chromium in the matrix.

Keywords: Stainless steel duplex; sigma phase; kinetics; Thermo-Calc.

¹ Engenheira Metalúrgica, Engenheiranda, Aluna da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda da UFF, Volta Redonda, R.J., Brasil.

² Engenheira Metalúrgica, Mestre e Doutora em Engenharia Metalúrgica, Professora do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda da UFF e do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), Volta Redonda, R.J., Brasil.

³ Engenheiro Químico, Mestre e Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor do Departamento de Ciências Exatas da Escola de Eng. Industrial Metalúrgica de Volta Redonda da UFF, Volta Redonda, R.J., Brasil.

⁴ Engenheiro Químico, Mestre e Doutor em Engenharia Metalúrgica, Professor do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda da UFF e do Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica (PPGEM), Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis tradicionais não apresentam a combinação adequada de resistências: mecânica e à corrosão por pite, necessárias em uma série de aplicações, como nas indústrias químicas, petroquímicas, nuclear e de óleo e gás (principalmente na presença de água do mar, como é o caso de equipamentos utilizados nas plataformas "offshore"). Uma categoria de aços inoxidáveis, relativamente nova, denominada duplex e super duplex reúne essas características de forma satisfatória. Esses materiais surgiram na década de 70 nos Estados Unidos e na Europa e somente a partir da década de 90 vem sendo utilizada no Brasil [1]. Eles possuem microestrutura ferrítico-austenítica em que as duas fases são inoxidáveis, ou seja, apresentam teores de cromo de pelo menos 13% em peso. Com isso combinam alta resistência a corrosão e alta resistência mecânica aliada a uma boa tenacidade.

Apesar de esses aços apresentarem um bom desempenho em serviço, quando são utilizados em processos que requerem altas temperaturas, podem precipitar fases intermetálicas que prejudicam as propriedades do mesmo. Uma fase bastante prejudicial que pode ser formada é a fase sigma, que é uma fase dura, frágil e rica em cromo, que reduz de forma acentuada a tenacidade do material.

A fase sigma é não-magnética, apresenta estrutura tetragonal, e é termodinamicamente estável a partir de aproximadamente 950°C [2]. Ela é rica em Cr e Mo quando comparada a composição nominal da liga, devido a isso, na literatura é encontrado que seu crescimento se dá a partir da fase ferrita (que, por sua vez possui grande quantidade dos elementos citados), na interface ferrita/austenita, ou a partir dos contornos de grãos ferríticos. Sendo assim, a fase sigma é tida como provável resultado da transformação eutetóide da fase ferrita em austenita e sigma [3].

Esta reação eutetóide é aquela em que a fase matriz, em equilíbrio a alta temperatura, decompõe-se em duas novas fases, já que há uma impossibilidade dos átomos da liga se acomodarem numa única célula, assim o método de atingir um equilíbrio, é a formação de duas estruturas cristalinas diferentes da matriz [4].

A cinética favorável à precipitação da fase sigma, se deve ao elevado potencial termodinâmico disponível na ferrita, devido ao seu teor enriquecido de elementos formadores da fase sigma, grande número de interfaces ferrita/austenita (sítios para nucleação) e o fato do crescimento da fase sigma ser favorecido na ferrita, onde a difusão é mais rápida que na austenita [5].

A determinação da cinética global de transformação de fases é dada pela fração volumétrica ou concentração de uma fase específica em função do tempo, sendo obtida então, a velocidade de transformação. Logo, a determinação da fração transformada (V_v) em função do tempo de reação (t) é o ponto principal de estudo da cinética das transformações de fase, em que V_v é a fração volumétrica da fase que se forma ou que se dissolve [6].

Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) desenvolveram uma equação que descreve a taxa de transformação global e a cinética de precipitação da fase sigma pode ser estudada por ela, Equação (1). A teoria JMAK foi desenvolvida considerando nucleação aleatória.

$$V_v = 1 - e^{-kt^n} \quad \text{Equação 1}$$

Esta equação é comumente utilizada em sua forma linearizada, Equação (2), permitindo o cálculo de seus coeficientes, k e n , para um procedimento experimental.

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-V_V} \right) = \ln k + n \ln(t) \quad \text{Equação 2}$$

O presente trabalho tem como objetivo a realização de Tratamentos Térmicos a 800°C em um Aço Inoxidável Duplex SAF 2205, visando a precipitação da fase sigma, para com isso caracterizar as microestruturas, estudar a relação entre a dureza do material e a precipitação da fase, além de determinar sua cinética de precipitação. Além disso, comparar os resultados experimentais com os simulados, obtidos com auxílio do software Thermo-Calc.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado nesse estudo foi o aço inoxidável duplex SAF 2205, com a composição química dada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química SAF 2205

%	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	P	S	N
Mínimo	Balanço	22.0	4.5	3.0						0.14
Máximo		23.0	6.5	3.5	0.030	2.00	1.00	0.030	0.020	0.20

Fonte: steelsino.com

As 12 amostras foram submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento a temperatura de 800°C, e posteriormente resfriadas ao ar para maior precipitação da fase sigma. As amostras foram tratadas em tempos diferentes variando de 30 minutos a 1320 minutos (0,5 a 22 horas), como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Tempo do Tratamento Térmico aplicado

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (min)
1	800	30
2	800	60
3	800	90
4	800	120
5	800	180
6	800	240
7	800	480
8	800	840
9	800	960
10	800	1080
11	800	1200
12	800	1320

Após esta etapa, todas as amostras foram embutidas em baquelite e preparadas metalograficamente (lixamento e polimento).

O ataque químico foi realizado em duas etapas. A primeira para revelar os contornos de grão austeníticos, com solução composta de 10mg de ácido pícrico diluído em 10mL de ácido clorídrico e a segunda, empregando a solução Beraha modificado, feito de 20mL de ácido clorídrico, 80mL de água destilada e 0,3 g de metabissulfito de potássio, para revelação da fase sigma.

2.2.1 Caracterização Mecânica de dureza Vickers

Foram realizados ensaios de microdureza Vickers em algumas amostras (como recebida e as que sofreram 0,5; 4; 16 e 22 horas de tratamento térmico). Esses ensaios foram realizados em durômetro com microindentação, com carga de 0,2 kgF (1,961 N) e tempo de 20s. Os valores de dureza Vickers obtidos estão de acordo com a norma ABNT NBR NM ISO 6507-1:2008.

2.2.2 Metalografia Quantitativa

O Software de domínio público Image J permitiu calcular a fração volumétrica de cada fase por fração de pontos. A análise foi feita a partir de uma grade de pontos colocada sobre a micrografia pelo software (7). Foram analisadas 10 imagens de cada amostra.

2.2.3 Thermo-Calc

Foram realizadas análises de equilíbrio da fase sigma e sua composição para comparação com os resultados obtidos de forma experimental. O banco de dados utilizado foi o TCFE8, com os parâmetros: Pressão (Pa)=100000; Tamanho do sistema (mol)= 1,0.

2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram observadas com os mesmos ataques metalográficos em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca EVO MA 10 da Carl ZEISS, equipado com um detector de EDS (dispositivo de espectroscopia de energia dispersiva de raios X).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A evolução microestrutural, obtida através de microscopia ótica, permite observar o crescimento da fase sigma após os tratamentos térmicos. Na amostra como recebida, têm-se uma microestrutura bifásica formada uma matriz α com grãos γ , após 1,5 horas de tratamento a 800°C, já é possível observar a precipitação da fase sigma, ainda em quantidade muito pequena, ao redor dos grãos austeníticos, figura 1.

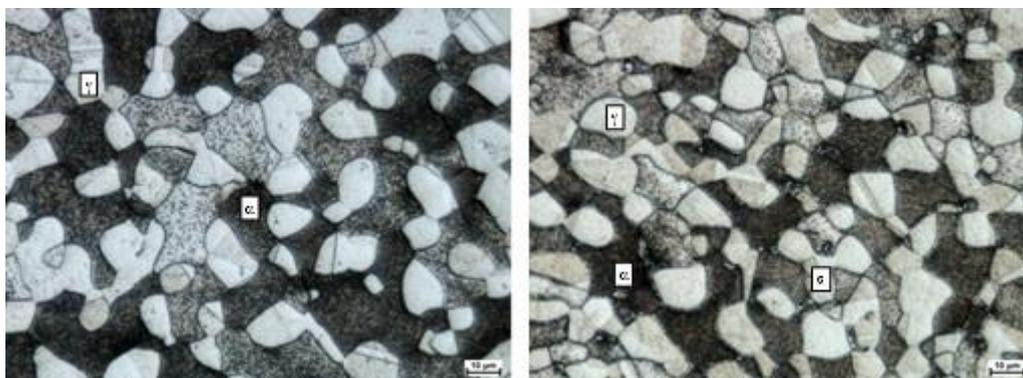


Figura 1. Evolução microestrutural. Na sequência, da esquerda para direita, amostra como recebida e com 1,5 horas de tratamento térmico, onde α corresponde à fase ferrita e γ austenita.

A partir de 8 horas de envelhecimento o aço apresenta fase sigma em sua microestrutura de maneira substancial, consumindo a ferrita a partir dos contornos de grãos austeníticos. Quanto maior o tempo de tratamento, maior será o consumo da ferrita, e no presente trabalho o consumo máximo foi observado após 22 horas de tratamento, como mostrado na figura 2.

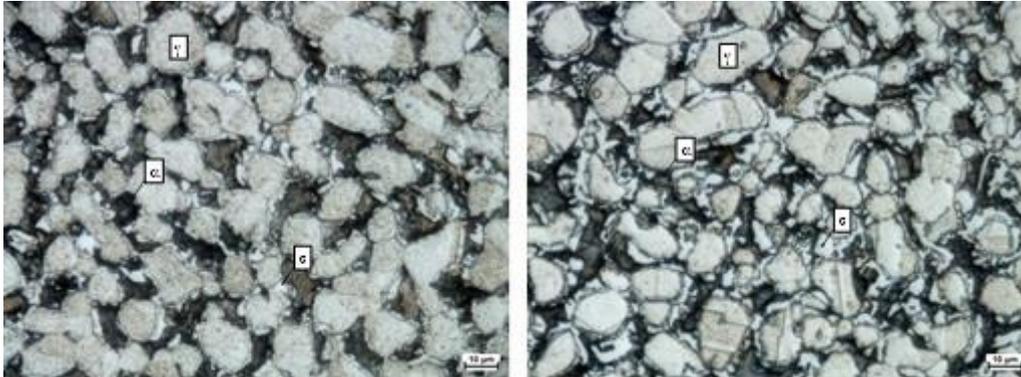


Figura 2. Evolução microestrutural. Na sequência, da esquerda para direita, amostras com 8 e 22 horas de tratamento térmico, respectivamente.

Após a obtenção de 15 imagens por amostra, foi possível calcular a fração volumétrica, sendo apresentado na figura 3.

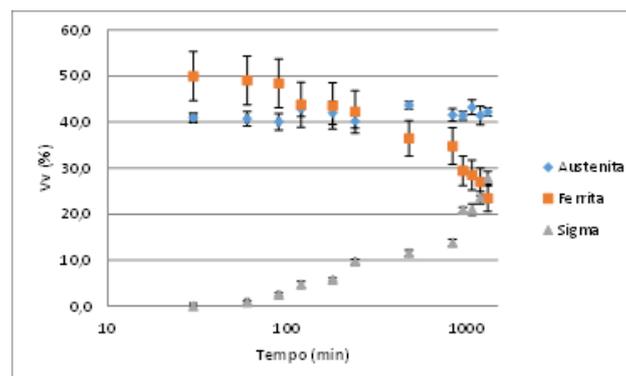


Figura 3. Fração volumétrica das fases em função do tempo de envelhecimento.

Na figura 3 é possível observar que o crescimento da fase sigma está diretamente ligado ao consumo da ferrita existente na amostra.

O tempo de 30 minutos de envelhecimento não foi suficiente para a precipitação da fase sigma. Esta ocorre a partir de 1 hora e continua até 22 horas, que foi o tempo máximo utilizado para este estudo. Foi constatado também que este tempo foi insuficiente para o consumo de toda a ferrita existente.

O SAF 2205 apresentou uma dureza inicial de 255 HV, constatada pelo ensaio de Microdureza Vickers. Ao sofrer Tratamento Térmico, as amostras desse aço tiveram suas durezas aumentadas em função do tempo, em consequência do aumento da fase sigma. Relacionando essas duas variáveis foi observado que o aumento da dureza está diretamente ligado ao aumento da fase sigma, constatado pelo alto valor de R^2 . Este comportamento pode ser observado na figura 4.

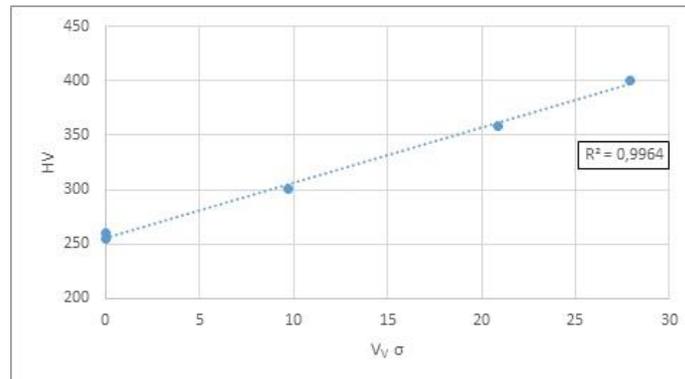


Figura 4. Dureza Vickers versus Fração Volumétrica de fase sigma.

Através dos valores quantificados por estereologia, foi possível obter curvas da fração volumétrica da fase sigma em função do tempo, as quais se linearizadas, conforme a Equação 2, possibilitam encontrar os valores de n e k , constantes da equação de JMAK.

A figura 5 mostra essa curva.

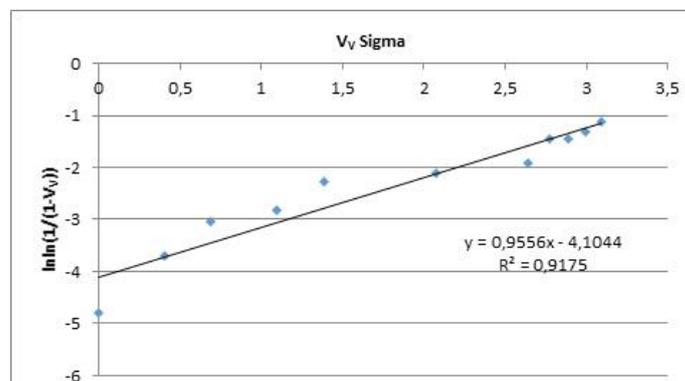


Figura 5. Cinética de precipitação da fase Sigma. Equação JMAK linearizada.

A partir da linearização, chegou-se ao valor dos coeficientes k e n , observados na Tabela 3.

Tabela 3. Coeficientes da equação JMAK

Valor de n	0,96
Valor de k	0,016

Esse valor de n , em torno de 1, indica que a nucleação da fase sigma é controlada pela difusão [6].

Com auxílio do software Thermo-Calc, foi possível prever a fração volumétrica de fase sigma de acordo com a temperatura, gerando assim o gráfico visualizado na figura 6.

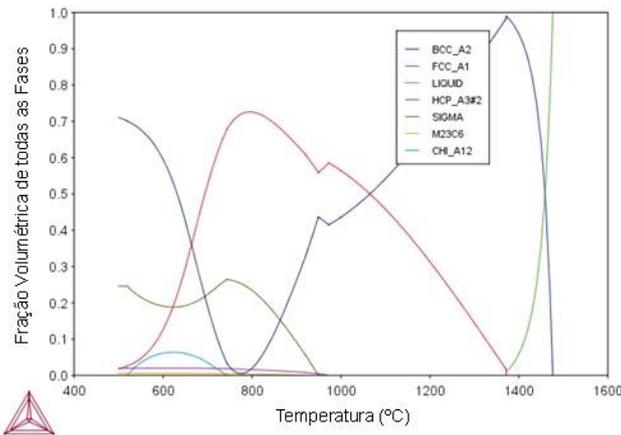


Figura 6. Fração volumétrica de todas as fases versus Temperatura

De acordo com os dados fornecidos pelo programa, a 800°C, a fração volumétrica de fase sigma em equilíbrio é 23,43%, o que se assemelha a fração volumétrica encontrada na amostra 11, tratada termicamente por 20 horas, onde, através de fração de pontos, chegou-se a um valor de $(23,57 \pm 1,33)$ % para a fase sigma. Pode-se afirmar, então, que para o experimento realizado, atingiu-se o equilíbrio de fase sigma a 800°C com 20 horas de tratamento térmico.

O software também auxiliou, fornecendo a composição química da fase sigma em equilíbrio, como mostrado na figura 7.

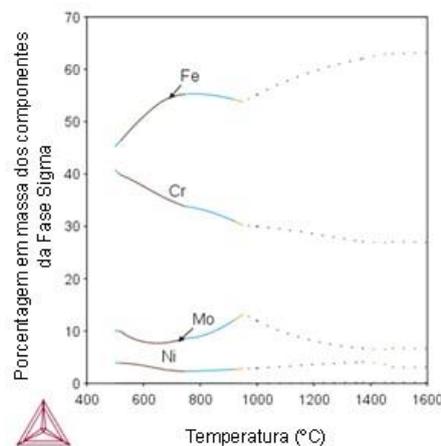


Figura 7. Composição da Fase Sigma versus Temperatura

Conforme os dados da figura 7, a composição da fase sigma a 800°C é dada na Tabela 4.

Tabela 4. Composição da Fase Sigma

Componentes	Fe	Cr	Mo	Ni
% em Massa	55,29	33,29	9,03	2,37

Com o auxílio do MEV, acoplado ao EDS, obteve-se a análise química da fase sigma a título de comparação com os dados fornecidos pelo Thermo-Calc.

Na figura 8, encontram-se duas imagens obtidas a partir do MEV, onde estão assinalados dois lugares onde foi realizada a análise do EDS. A amostra analisada foi a que obteve tratamento térmico por 22h. Pode-se observar os grãos austeníticos

dispersos na matriz ferrítica (fundo mais escuro), agora consumida pela fase sigma principalmente nos contornos de grãos, com coloração mais clara.

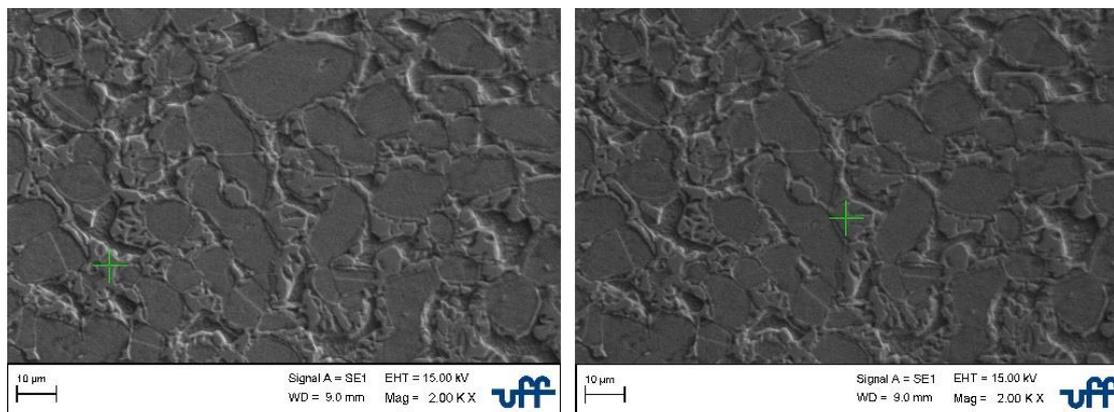


Figura 8. Posições onde foram realizadas as análises EDS.

Estas análises forneceram os gráficos de composição mostrados na figura 9.

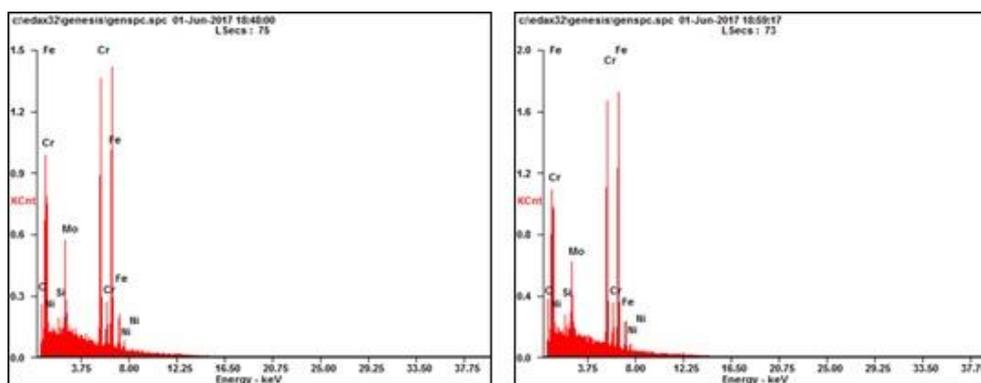


Figura 9. Composição química obtida via EDS.

Os valores médios relativos à composição química são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Composição química em porcentagem em massa.

Elemento	Composição 1 (%)	Composição 2 (%)	Composição Média (%)
Fe	55,26	55,55	55,41
Cr	29,26	29,3	29,28
Mo	5,57	5,11	5,34
Ni	2,79	2,52	2,66

Visto que se trata de um procedimento experimental, pode-se dizer que os valores encontrados via análise EDS estão em concordância com a composição calculada com o software Thermo-Calc.

Como encontrado anteriormente, a nucleação da fase sigma é controlada pela difusão. Principalmente analisando a quantidade de Cromo nas tabelas 4 e 5, pode-se dizer é controlado pela difusão do Cr na matriz.

4 CONCLUSÃO

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

1. A ferrita é consumida pela fase sigma com o tratamento térmico;
2. A dureza aumenta com o aumento da fase sigma;
3. Comparando dados experimentais de VV de fase sigma com dados de VV obtidos via Thermo-Calc, a formação de fase sigma encontra-se em equilíbrio após 20h de tratamento térmico;
4. Com o resultado de VV de fase sigma experimental em adição a composição da fase sigma obtida experimentalmente e por Thermo-Calc, indica-se que a nucleação da fase sigma é controlada pela difusão do cromo na matriz.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao professor André Luiz V. da Costa e Silva pelo auxílio com o software Thermo-Calc.

REFERÊNCIAS

- 1 MARTINS, M.; CASTELETTI, L.C. Obtenção e caracterização dos Aços inoxidáveis dúplex e super dúplex. FS – Fundação e Serviços, v. 17, São Paulo, 2007.
- 2 SILVA, A. L. V. C. e; AVILLEZ, R. R. de. Avaliação da cinética de precipitação de compostos intermetálicos em aços inoxidáveis dúplex através de modelamento matemático da difusão. 64º Congresso Anual da ABM, Belo Horizonte, 2009.
- 3 TAVARES, S. S. M et al. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, no. 322, 2010.
- 4 FERREIRA, R. A. S. Transformação de fase: Aspectos cinéticos e morfológicos. Editora Universitária da UFPE. Recife - PE, 2002.
- 5 LONDOÑO, A. J. R. 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. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 1997.
- 6 RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. Transformações de fase. São Paulo, SP: Artliber, 2007. 215p.
- 7 RUSS, J. C.; DEHOFF, R. T. Practical stereology. New York, NY. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000.