AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE COMPOSTOS INTERMETÁLICOS EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX ATRAVÉS DE MODELAMENTO MATEMÁTICO DA DIFUSÃO¹

Resumo

André Luiz Vasconcellos da Costa e Silva² Roberto Ribeiro de Avillez³

Acos inoxidáveis duplex e superduplex encontram cada vez mais aplicação, em especial na produção de petróleo, em função da combinação de elevadas propriedades mecânicas e notável resistência a corrosão. Entretanto, a eventual precipitação de compostos intermetálicos, especialmente as fases sigma e chi, pode comprometer tanto a tenacidade como a resistência a corrosão. Embora a definição da temperatura de solubilização seja feita sem dificuldade, através do emprego da termodinâmica computacional, o estudo da cinética de precipitação de intermetálicos, especialmente durante o resfriamento ou a exposição a temperaturas elevadas ainda depende, em muitos casos, de levantamentos experimentais de curvas de transformação. Neste trabalho, a cinética de precipitação de compostos intermetálicos é modelada com emprego da termodinâmica computacional aliada ao modelamento das transformações difusivas através do software DICTRA. Os resultados assim obtidos são comparados com os dados existentes na literatura para algumas composições de acos duplex, discutindo-se os acertos e limitações do método. Posteriormente, o método é aplicado para prever o comportamento de aços para os quais não existem dados da cinética de precipitação, visando avaliar as melhores condições de processamento, com vistas a prevenção da precipitação da fase sigma, principalmente.

Palavras-chave: Cinética; Precipitação; Fase sigma; Aço inoxidável duplex.

EVALUATION OF THE PRECIPITATION KINETICS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS IN DUPLEX STAINLESS STEELS BY A MATHEMATICAL DIFFUSION MODELLING

Abstract

Duplex and superduplex stainless steels have been more applied, in particular for oil production, due to their excellent mechanical properties together with a superb corrosion resistance. Nonetheless, the precipitation of intermetallic compounds, such as sigma and chi phases, may affect adversely the toughness and the corrosion resistance. Even though the solubility temperature can be easily determined by computational thermodynamics, the study of the intermetallic precipitation kinetics during cooling or exposition to high temperatures requires the experimental determination of transformation curves. This work studies the kinetics of precipitation of intermetallic compounds with computational thermodynamics together with the modeling of diffusional transformations with the software DICTRA. The results are compared with experimental data from the literature for some duplex stainless steel compositions.

Key words: Kinetics; Precipitation; Sigma phase; Duplex stainless steel.

- ¹ Contribuição técnica ao 64 ° Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.
- ² Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, PhD., Diretor Técnico do IBQN, Professor da EEIMVR-UFF.
- ³ Membro da ABM, Engenheiro Metalúrgico, PhD., Professor da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio.

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex e superduplex, com uma composição química balanceada para obter uma microestrutura composta, aproximadamente, por frações volumétricas iguais de ferrita e austenita, encontram cada vez mais aplicação tecnológica, em especial na produção de petróleo, em função da combinação de elevadas propriedades mecânicas e notável resistência à corrosão. Entretanto, os ajustes de composição e temperatura de solubilização, necessários para obter frações volumétricas e resistências à corrosão por pites balancedas, levam a composições químicas complexas, com elevados teores de molibdênio, cromo e nitrogênio. Estas composições podem tornar algumas fases intermetálicas estáveis, a temperaturas mais baixas do que as temperaturas industriais de solubilização. A eventual precipitação destes compostos intermetálicos, especialmente as fases sigma e chi, pode comprometer tanto a tenacidade como a resistência à corrosão dos aços duplex e superduplex.

Embora a definição da temperatura de solubilização e o ajuste da composição, com vistas as propriedades desejadas, seja feita sem dificuldade através do emprego da termodinâmica computacional,⁽¹⁾ o estudo da cinética de precipitação destes intermetálicos, especialmente durante o resfriamento a partir da solubilização, ou durante a soldagem, ou durante a exposição a temperaturas elevadas, ainda depende, em muitos casos, de levantamentos experimentais de curvas de transformação.^(2,3)

A possibilidade de empregar técnicas de modelamento matemático de difusão, para prever a cinética de transformação de fases que ocorrem, principalmente de forma difusiva, tem sido explorada como alternativa ao levantamento experimental de curvas TTT (ou ITT) e CCT (ou CRC).⁽⁴⁻⁶⁾

Neste trabalho, a cinética de precipitação de compostos intermetálicos, especialmente a fase sigma é modelada com emprego da termodinâmica computacional aliada ao modelamento matemático das transformações difusivas através do software DICTRA.

2 FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Os teores de elementos de liga empregados na formulação das composições de aços duplex e superduplex conduzem à possibilidade de precipitação de compostos intermetálicos. Dois compostos principais são frequentemente identificados nestes aços: a fase sigma (σ) e a fase chi (χ).⁽⁷⁾ A fase sigma é a mais freqüentemente relatada como causa de problemas em aplicações industriais.

A fase sigma é um composto intermetálico presente em diversos sistemas binários. No sistema ferro cromo ocorre, em equilíbrio, entre 44 at% e 51 at%, dependendo da tempertura. Ocorre em diversos sistemas de interesse para aços inoxidáveis (p.ex. Cr-Fe, Cr-Mn, Mo-Fe, Mo-Mn⁽⁸⁾) e, além de ser rica em cromo, é uma fase frágil. A cristalografia de todas as fases sigma parece pertencer sempre ao grupo espacial P4₂/mnm.

Além de desvios de uma composição estequiométrica (como no caso do sistema Fe-Cr), há miscibilidade entre os diversos elementos, nesta fase. O modelo atualmente aceito para a fase sigma, no formalismo Calphad é o modelo da energia dos compostos, adotando a estequiometria $(Cr,Fe,Mn,...)_{10}$ $(Cr,Mo)_4$ $(Cr,Fe,Mn,...)_{16}$,⁽⁹⁾ embora, recentemente, Joubert tenha sugerido o uso de A₄(A,B)₁₈B₈.⁽⁸⁾ Nas temperaturas usuais de solubilização das composições

químicas de aços duplex e superduplex $(1.020 \,^{\circ}\text{C}-1.100 \,^{\circ}\text{C})$ a fase sigma não é estável. Ela se torna estável a partir de temperaturas da ordem de $950 \,^{\circ}\text{C}$ e, em geral, a cinética de precipitação desta fase passa por um máximo na região de $850 \,^{\circ}\text{C}$. A precipitação ocorre por uma reação de decomposição da ferrita, semelhante a uma reação eutectóide binária $\delta \rightarrow \gamma + \sigma$. A fragilidade da fase sigma pode comprometer a tenacidade dos aços inoxidáveis duplex, dependendo da fração volumétrica precipitada. Um dos métodos práticos de determinar a ocorrência da precipitação de intermetálicos estabelecido em norma⁽¹⁰⁾ é, por este motivo, o uso do ensaio de impacto. Adicionalmente, a precipitação de fase sigma remove cromo da matriz, alterando a resistência à corrosão do material. Por estes dois motivos, a precipitação de fases intermetálicas em aços duplex e, em particular, a fase sigma, deve ser evitada.

Uma das primeiras composições químicas desenvolvidas foi a do aço UNS S31803. Posteriormente, o estreitamento de algumas faixas de composição, decorrente do melhor conhecimento do comportamento destes aços levou ao desenvolvimento do UNS S32205. Este é o aço inoxidável mais comumente empregado. Por este motivo, foi escolhido para este estudo. A composição especificada pela norma ASTM A240 é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição dumica especinicada para o aço 2200 comorme ASTM A240 (051000)									
Elemento	С	Ν	Cr	Ni	Мо	Mn	Si	Р	S
Min (%)		0,08	21,0	4,5	2,5				
Max (%)	0,03	0,20	23,0	6,5	3,5	2,0	1,0	0,030	0,020
Sieurin e		0,166	21,46	5,5	2,98	1,46			
Sandstrom ⁽¹¹⁾									

Tabela 1. Composição química especificada para o aço 2205 conforme ASTM A240 (S31803)

Diversos estudos sobre a precipitação de fase sigma no aço 2205 estão disponíveis na literatura. Recentemente, Sieurin e Sandstrom, ao desenvolverem um modelo cinético para este fenômeno, reviram grande parte destes dados,⁽¹¹⁾ Adicionalmente, dados cinéticos recentes são também encontrados para uma liga fundida de composição equivalente.^(3,12,13)

O modelo de Sieurin e Sandstrom aplica teoria clássica de nucleação. seguida de crescimento controlado por difusão. Os resultados se ajustam relativamente bem aos dados experimentais apresentados, depois da definição adequada dos parâmetros de nucleação e assumindo que o crescimento seja limitado pela difusão do molibdênio. Esta premissa é geralmente aceita: há, inclusive, composições desenvolvidas com a substituição de parte do molibdênio por tungstênio, de modo a aproveitar o menor coeficiente de difusão deste elemento, dificultando sua partição e, conseqüentemente, o crescimento da fase sigma.⁽¹⁴⁾ Diversos autores adotam o critério de 1vol% para a precipitação máxima de fase sigma aceitável.^(2,11) Em geral, a formação da fase sigma é observada nos contornos de grão ferrita-austenita, crescendo preferencialmente no grão ferrítico, embora dispersões de sigma na austenita transformada sejam também. freqüentemente observadas, especialmente em aços fundidos.^(15,16) Embora cálculos de equilíbrio termodinâmico indiquem que a sequência de precipitação deva ser sigma (σ), seguida por chi (χ) Calliari et al.⁽³⁾ observam que a sequência de precipitação pode envolver a precipitação metaestável de uma fase "v", que se transformaria em σ . Segundo estes autores isto poderia explicar a aparente inversão de seguência relatada em alguns trabalhos.⁽¹⁴⁾

A comparação de medidas cinéticas é dificultada, por vezes, pelas diferentes composições químicas empregadas nos vários estudos.

3 CÁLCULOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS

A composição do aço modelado por Sieurin,⁽¹¹⁾ mostrada na Tabela 1, foi adotada em todos os cálculos. Para simplificar os cálculos cinéticos, o manganês não foi incluído na simulação. Os cálculos termodinâmicos foram realizados com Thermo-calc,⁽¹⁷⁾ empregando o banco de dados TCFE6.⁽⁹⁾ Os cálculos cinéticos com DICTRA, empregando, adicionalmente, o banco de dados MOB2.⁽⁴⁾ A Figura 1 apresenta a fração volumétrica de fases em equilíbrio, calculada.



Figura 1. Fração volumétrica de fases presentes em equilíbrio, a cada temperatura, para a composição química usada no modelamento (Tabela 1).

Observa-se que a precipitação da fase sigma se inicia a cerca de 960°C. A fase chi, eliminada do gráfico, inicia a precipitação a cerca de 710°C. Os resultados de equilíbrio calculados se aproximam muito dos resultados experimentais observados.⁽⁷⁾

Adotou-se, para todos os cálculos de difusão, a temperatura de solubilização de 1.050°C. A composição química e a fração volumétrica das fases presentes, em equilíbrio, nesta temperatura, foram calculadas e usadas como condições iniciais dos cálculos de difusão.

Assumiu-se uma camada de ferrita de 2 µm de espessura, com uma face em contacto com uma camada de austenita com 2,66 µm de espessura, de forma a obter a fração volumétrica de equilíbrio a 1.050°C. Assumiu-se que a fase sigma se forma na outra face da camada de ferrita. Não foi introduzida qualquer barreira de nucleação nos cálculos.

A Figura 2 apresenta os resultados do cálculo isotérmico a 900°C. A linha superposta ao gráfico indica o comportamento parabólico ideal, no caso de um fenômeno totalmente controlado por difusão. Observa-se um ajuste bastante bom dos dados em função do tempo para o comportamento parabólico. Não se observou comportamento exatamente sigmoidal, como relatado por Cortie e Jackson,⁽¹⁸⁾ por

exemplo; no entanto, o tempo empregado foi muito pequeno e cobriu somente a parte inicial do crescimento, pois a fração volumétrica de equilíbrio de fase sigma nesta temperatura é, aproximadamente, 0,18, conforme pode ser visto na Figura 1.



Figura 2. Simulação do crescimento isotérmico da fase sigma a 900°C. A linha reta indica o comportamento parabólico.

Simulações de resfriamento contínuo foram também realizadas. A Figura 3 apresenta resultados das simulações de resfriamento a 1 K/s, 0,5 K/s e 0,25 K/s, juntamente com os dados experimentais para o mesmo aço. O ajuste aos dados experimentais não é bom. A discrepância entre o calculado e o experimental pode estar nas dimensões empregadas no atual modelo. Uma maior espessura para a fase ferrita irá aumentar o campo difusional efetivo e tenderá a reduzir a quantidade de fase sigma precipitada, para um mesmo tempo.



Figura 3. Resultados de fração volumétrica de fase sigma calculados em resfriamento continuo, comparados com dados experimentais.

A Figura 4 apresenta os perfis de composição química, para os elementos cromo e molibdênio, ao longo do resfriamento contínuo a 0,5 K/s.



Figura 4. Perfis de composição química (% em massa) de cromo e molibdênio em três momentos do resfriamento contínuo a 0,5 K/s (950 °C, 900 °C e 850 °C).

Observa-se que a 950°C a formação da fase sigma ainda não é evidente. Nota-se também que se estabelecem gradientes significativos dos dois elementos na ferrita e que a ferrita é consumida para a formação de sigma e de austenita, como esperado. A redução dos teores de elementos de liga (exemplificados por molibdênio e cromo, na Figura 4) próximo a interface ferrita-sigma é significativa. Em cálculos complementares, observou-se que esta redução é suficiente para tornar a ferrita instável em relação a austenita. Esta hipótese, entretanto, não foi incluída no modelo simplificado adotado neste trabalho que é unidimensional. Assim, durante todo o período de crescimento da fase sigma, o crescimento é limitado apenas pela difusão na ferrita, que é mais rápida do que na austenita. Este pode ser um outro fator que contribui para a discrepância entre os valores experimentais e os valores obtidos na simulação. Além disto, em função dos resultados apresentados na Figura 1, pode-se esperar que, para este modelo, a cinética de precipitação da fase sigma seja bastante sensível às dimensões das fases adotadas no modelo. Embora seja possível incluir barreiras de nucleação no modelo adotado, as dificuldades topológicas oriundas da microestrutura parecem recomendar uma melhor avaliação da topologia da reação eutectóide e de sua simulação em escala unidimensional antes da introdução de fatores de ajuste, no modelo.

4 CONCLUSÕES

A formação de fase sigma em um aço inoxidável duplex foi modelada através de cálculos de termodinâmica computacional envolvendo tanto cálculos de equilíbrio como cálculos cinéticos baseados em um modelo de difusão multi-componente. Os resultados dos cálculos de equilíbrio descrevem bem a realidade observada em tratamentos longos. Os resultados dos cálculos cinéticos simplificados não se ajustaram bem aos dados experimentais, possivelmente em função das simplificações topológicas adotadas no modelo. Foi necessário assumir, neste estagio inicial, que a fase sigma se forma em contacto com a ferrita que se torna metaestável, pois a possibilidade de nucleação de outra região de austenita não é considerada no modelo. Novos cálculos serão realizados visando avaliar outras configurações que possam melhor simular a transformação eutectóide de formação da fase sigma em aços inoxidáveis duplex.

Agradecimentos

RRA agradece ao CNPq pelo apoio atravé do Proc. 306776/2006-5.

REFERÊNCIAS

- 1 TCAB, *Thermo-calc Examples, ver. S.* 2008, Stockholm: Thermo-calc Software AB.
- 2 CHEN, T.H. e J.R. Yang, *Effects of solution treatment and continuous cooling on -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel.* Materials Science and Engineering A, 2001. A311, p. 28-41.
- 3 CALLIARI, I., M. Zanesco, E. Ramous, e P. Bassani, *Effects of Isothermal Ageing and Continuous Cooling after Solubilization in a Duplex Stainless Steel.* Journal of Materials Engineering and Performance, 2007. 16 (1): p. 109.
- 4 BORGENSTAM, A., A. Engstrom, L. Hoglund, e J. Agren, *DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys.* Journal of Phase Equilibria, 2000. 21 (3): p. 269-280.
- 5 AVILLEZ, R.R. e A. Costa e Silva. Efeito das adições deTi, Nb e S sobre a decomposição da austenita e a precipitação em aços IF. in 58 CONGRESSO ANUAL DA ABM. 2003. Rio de Janeiro: Anais do 58 Congresso Anual da ABM. São Paulo: ABM, 2003.
- 6 SCHNEIDER, A. e G. Inden, *Computer simulation of diffusion controlled phase transformations*, in *Continuum scale simulation of engineering materials: Fundamentals- Microstructures- Process Applications*, D. Raabe, et al., Editores. 2004, Wiley-VCH Verlag: Weinheim.

- 7 COLPAERT, H., *Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns, revisão técnica A. Costa e Silva*. 4a edição, 2008, São Paulo: Editora Blucher.
- 8 JOUBERT, J.-M., *Crystal chemistry and Calphad modeling of the sigma phase.* Progress in Materials Science, 2008. 53 : p. 528–583.
- 9 TCAB, TCFE6 Database, Thermocalc Program . 2008, Stockholm: TCAB.
- 10 ASTM, Standard Test Method for Detecting Detrimental Intermetallic Phase in Wrought Duplex Austenitic/ Ferritic Stainless Steel. ASTM A 923-01, 2001.
- 11 SIEURIN, H. e R. Sandstrom, *Sigma phase precipitation in duplex stainless steel* 2205. Materials Science and Engineering A, 2007. A444 : p. 271-276.
- 12 LUIZ, F.A.C. e K.S. Borsato. *Cinética de precipitação da fase sigma em aço inoxidável duplex UNS S31803 durante o envelhecimento em diferentes condições de temperatura e tempo*. in *61 Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro*. 2006. Rio de Janeiro: ABM- São Paulo.
- 13 KIM, Y.-J., L.S. Chumbley, e B. Gleeson, *Continuous Cooling Transformation in Cast Duplex Stainless Steels CD3MN and CD3MWCuN.* Journal of Materials Engineering and Performance, 2008. 17 (2): p. 234-239.
- 14 AHN, Y.S. e J.P. Kang, *Effect of aging treatments on microstructure and impact properties of tungsten substituted 2205 duplex stainless steel.* Materials Science and Technology, 2000. 16 (April): p. 382-388.
- 15 MARTINS, M., *Caracterização microestrutural-mecânica e resistência à corrosão do aço inoxidável super duplex ASTM A890 / A890M Grau 6A, Tese de Doutorado*, 2006, Universidade de São Paulo.
- 16 MARTINS, M. and L.C. Casteletti, *Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A superduplex stainless steel microstructure.* Materials Characterization, 2005. 55 : p. 225-233.
- 17 SUNDMAN, B., B. Jansson, and J.-O. Andersson. *Thermo-Calc, a databank for calculation of phase equilibria and phase diagrams*. in *Computer calculation of phase diagrams*. 1986. Orlando: ASM International, Materials Park, OH.
- 18 CORTIE, M.B. and E.M.L.E.M. JACKSON, *Simulation of the Precipitation of Sigma Phase in Duplex Stainless Steels.* Metallurgical and Materials Transactions A, 1997. 28A : p. 2477-2488.