

AVALIAÇÃO DA FASE SIGMA E DE LAVES EM UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENO-FERRÍTICO MODIFICADO COM NIÓBIO POR MEIO DO SOFTWARE FACTSAGE*

André Itman Filho¹

Karen Farias Cirilo²

Pedro Henrique Lauret do Espirito Santo²

Felipe Fardin Grillo³

Rosana Vilarim da Silva⁴

Resumo

O objetivo dessa pesquisa foi avaliar o efeito do nióbio em um aço inoxidável austeno-ferrítico convencional e modificado com 0,5% de nióbio na condição solubilizada e após aquecimento a 650 °C durante uma hora. Foram feitas observações das microestruturas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As composições químicas de sigma e Laves foram determinadas qualitativamente via energia dispersiva de raios X (EDS). É importante ressaltar a dificuldade em identificar os diferentes precipitados formados no resfriamento dos austeno-ferríticos com microscópios óticos e eletrônicos convencionais. Nesse contexto e para determinar as fases formadas nesses aços foi utilizada a simulação termodinâmica computacional com o software FactSage. Os resultados mostram que a simulação termodinâmica permite identificar vários precipitados. Com relação às análises microestruturais é possível observar a presença da fase sigma no austeno-ferrítico convencional somente após aquecimento, enquanto Laves aparece no modificado com nióbio nas duas condições. Fica evidente o efeito do nióbio na formação dessa fase com relação à sigma, pois o elemento tem pouca solubilidade na austenita. Conforme a literatura, sigma e Laves proporcionam um acréscimo na dureza da matriz e o nióbio nos inoxidáveis austeno-ferríticos é recomendável, quando a resistência ao desgaste é um fator importante a ser considerado.

Palavras-chave: Nióbio nos aços inoxidáveis; FactSage; Fase de Laves; Fase Sigma.

EVALUATION OF SIGMA AND LAVES PHASE IN AN AUSTENITIC-FERRITIC STAINLESS STEEL MODIFIED WITH NIOBIUM USING FACTSAGE SOFTWARE Abstract

The objective of this research was to evaluate the effect of niobium on a conventional austenitic-ferritic stainless steel and modified with 0.5% niobium in the solubilized condition and after heating at 650 °C for one hour. Observations of the microstructures were made using scanning electron microscopy (SEM). The chemical compositions of sigma and Laves were determined qualitatively by energy dispersive X-rays (EDS). It is important to emphasize the difficulty in identifying the different precipitates formed in cooling of austenitic-ferritic stainless steel, by conventional optical and electron microscopes. In this context, to determine the phases formed in these steels, computational thermodynamic simulation with the FactSage software was used. The results show that the thermodynamic simulation allows identifying several precipitates. The microstructural analyzes show sigma phase in the conventional austenitic-ferritic stainless steel only after heating, while Laves appears in the niobium-modified stainless steel in both conditions. The effect of niobium on the formation of this phase with respect to sigma is evident, as the element has little solubility in austenite. According to the literature, sigma and Laves provide an

increase in matrix hardness and niobium is recommended in austenitic-ferritic stainless steels, when wear resistance is an important factor to be considered.

Keywords: Stainless Steel containing niobium, FactSage, Laves phase, Sigma phase.

- ¹ *Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PROPEMM, IFES, Vitória-ES, Brasil.*
- ² *Graduando(a) em Engenharia Metalúrgica, Instituto Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, Brasil.*
- ³ *Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PROPEMM, IFES, Vitória-ES, Brasil*
- ⁴ *Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais, Professora do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Sustentáveis – PPGTECS, IFES, Vitória-ES, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeno-ferríticos, ou duplex, estão sendo utilizados em substituição aos inoxidáveis austeníticos em diversas aplicações, tais como a indústria química, petroquímica e geração de energia. Nas plataformas fixas e flutuantes que operam em profundidades de 2000 m abaixo do nível do mar e em componentes fundidos como as bombas que injetam água salgada no subsolo marítimo, a resistência à corrosão e mecânica são importantes [1,2].

De uma forma geral, esses aços apresentam ilhas de austenita em uma matriz ferrítica, com frações volumétricas dependentes da composição química e do tratamento térmico. Os principais elementos são o cromo, o níquel, o molibdênio, o cobre e o nitrogênio.

O cromo é responsável pela formação de um filme passivo de óxidos (Cr_2O_3), que protege a liga contra a corrosão, na maioria dos meios onde são utilizadas.

O molibdênio atua como estabilizador da fase ferrítica e possui grande influência na passividade e resistência à corrosão, sobretudo em meios com íons cloretos, no qual a passividade do cromo é pouco estável. No entanto, a presença de altos teores de cromo e molibdênio favorece a formação da fase sigma (σ) e chi (χ) que prejudicam as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão [3,4].

A adição de níquel estabiliza a austenita e favorece a ductilidade, a resistência mecânica e a soldabilidade do aço. Indiretamente favorece a formação de sigma, pois estabiliza a austenita e aumenta a segregação dos elementos alfacênicos na ferrita. O nitrogênio é utilizado para estabilizar a fase austenítica e proporcionar maior resistência à corrosão. No entanto, pode formar nitretos de cromo, que podem reduzir a resistência à corrosão do material [5].

Outro elemento importante quando adicionado aos aços inoxidáveis duplex é o nióbio, pois é o principal responsável pela formação da fase de Laves (Fe_2Nb) onde o ferro pode ser substituído pelo cromo [6,7]. Essa fase possui estrutura hexagonal compacta, com diferentes estequiometrias como, Cr_2Nb , Fe_2Mo , Fe_2Ti , entre outras. A precipitação ocorre na forma de ripas na matriz e está associada à fragilização da liga [8].

Com relação à solidificação dos inoxidáveis duplex, inicia em torno de 1450 °C com a formação da ferrita (α) que dá origem a austenita (γ) próxima a 1300 °C. Além das fases fase sigma e chi a microestrutura bruta de fundição apresenta diversas fases secundárias com influência negativa nas propriedades mecânicas e de corrosão. Sigma é um intermetálico Fe-Cr ou Fe-Cr-Mo de reticulado cristalino tetragonal com 30 átomos na célula unitária, que reduz acentuadamente a resistência à corrosão, a ductilidade e a resistência ao impacto. A precipitação de 1% de fase sigma reduz em 50% a energia absorvida no ensaio Charpy e provoca uma diminuição no teor de cromo na ferrita adjacente com a redução da resistência à corrosão da matriz [9].

Embora não seja tão comum quanto sigma, a fase chi (χ) se precipita na faixa de temperatura entre 600 e 900°C na maioria dos aços inoxidáveis duplex. Essa fase reduz a tenacidade do material, de forma semelhante à fase sigma. A fase chi (χ) se forma na mesma faixa de temperatura da fase sigma, mas em uma fração muito menor. Os carbonetos M_7C_3 com cromo e carbono precipitam em temperaturas na faixa de 950 a 1050°C nos contornos de grão γ/α . Abaixo de 950°C formam-se os carbonetos M_{23}C_6 .

Em razão do elevado teor de nitrogênio nos aços austeno-ferríticos ocorre a precipitação de nitretos nas temperaturas entre 700 e 900 °C. Os nitretos formados diminuem o cromo da matriz e reduzem a resistência à corrosão [10].

Os precipitados de cobre são de difícil identificação. Pohl e Padilha estudaram o aço SEW 410 W.Nr.1.4517 e detectaram a precipitação da fase ϵ contendo cobre depois do tratamento de solubilização em temperaturas acima de 1050 °C. Devido a essa precipitação, a microdureza da ferrita aumenta consideravelmente [11].

A fase alfa linha (α'), formada em temperaturas na faixa de 350 a 550°C, é o resultado da transformação $\alpha \rightarrow \alpha'$. Essa fase, rica em cromo, precipita coerente com a matriz ferrítica e é acompanhada por um aumento na dureza, perda de resistência à corrosão e redução da tenacidade [12].

A formação concomitante nas diferentes temperaturas dificulta a caracterização e a determinação dessas fases nos microscópios óticos e eletrônicos convencionais. Nesse contexto e para avaliar as principais fases formadas nos inoxidáveis austeno-ferríticos foi utilizada a simulação termodinâmica computacional por meio do software FactSage. O software é um sistema computacional totalmente integrado com acesso às informações termodinâmicas das soluções metálicas líquidas e sólidas, que permite prever as quantidades, características e temperaturas de formação das fases intermetálicas [13].

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Elaboração dos aços

Para realização dessa pesquisa foram elaborados em um forno de indução com capacidade para 300 kg, na Fundição Grupo Metal em Tietê/SP, os aços inoxidáveis austeno-ferríticos SEW 410 W.Nr. 1.4517 convencional e modificado com 0,5% de nióbio, conforme a Tabela 1. Os aços foram vazados em moldes de areia tipo quilha e resfriados ao ar.

Tabela 1 – Composição química dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos (% em peso).

Aços	C _(max)	Cr	Ni	Mo	Cu	Mn _{max}	Si _{max}	N	P _{max}	S _{max}
SEW	0,026	25,98	6,44	3,22	2,99	1,47	0,84	0,22	0,026	0,014
SEW 0,5% Nb	0,027	25,84	6,30	3,21	3,00	1,40	0,76	0,22	0,026	0,014

2.2 Identificação das fases com o software FactSage

A determinação das fases precipitadas, considerando as composições químicas dos aços em equilíbrio termodinâmico, foi realizada com o software FactSage, versão 8.0 a partir do banco de dados FSteel e variando a temperatura entre 0 a 1500 °C. As principais fases selecionadas no programa foram FCC, BCC, M₂₃C₆, M₇C₃, M₃C₂, M₆C, sigma e Laves. Os resultados das simulações são mostrados nas Figuras 1 a 4.

Na Figura 1, para o inoxidável sem nióbio, é possível observar a quantidade das fases formadas no equilíbrio termodinâmico. Os valores máximos de sigma e de Laves, considerando 100 g do aço, são respectivamente 35,1 g e 6,6 g.

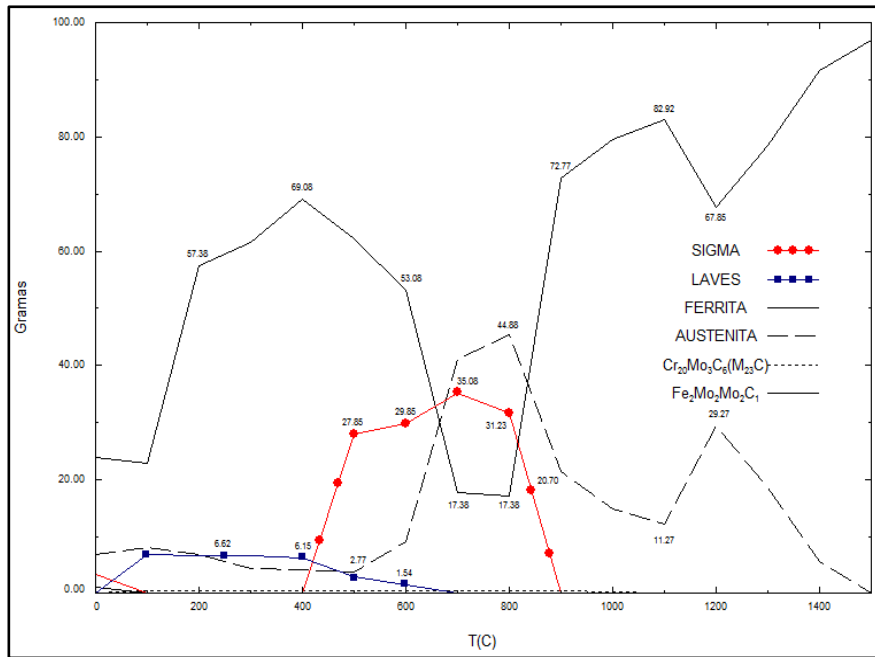


Figura 1. Fases intermetálicas presentes no aço inoxidável sem nióbio (FactSage versão 8.0).

Na Figura 2, para o inoxidável com 0,5% de nióbio é possível observar a quantidade das fases formadas no equilíbrio termodinâmico. Os valores máximos de sigma e de Laves considerando 100 g do aço são respectivamente 37,2 g e 6,5 g.

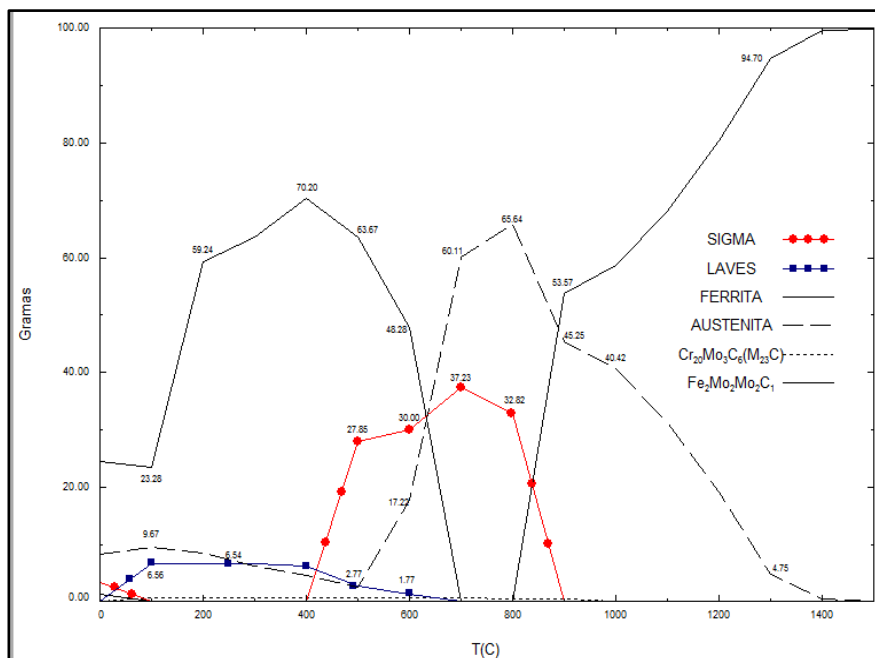


Figura 2. Fases intermetálicas presentes no aço inoxidável com 0,5% de nióbio (FactSage versão 8.0).

É possível observar um pequeno aumento na quantidade de sigma provocada pela adição de nióbio no aço. Esse resultado corrobora com os trabalhos conhecidos na literatura mostrando a influência desse elemento na formação dessa fase [14,15].

2.3 Tratamentos térmicos e caracterização microestrutural

Inicialmente as amostras retiradas da quilha com estrutura bruta de fundição foram aquecidas a 1050 °C e resfriadas em água. Posteriormente foi feito um novo aquecimento a 650 °C com resfriamento em água. O tempo de permanência no forno nos dois aquecimentos foi de uma hora. Após preparação metalográfica convencional e ataque com o reagente Behara, as microestruturas foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Nas fases sigma e Laves foram feitas análises pontuais, via energia dispersiva de raios X (EDS). Os resultados apresentados nas figuras mostram o efeito da temperatura e do teor de nióbio na microestrutura dos aços inoxidáveis.

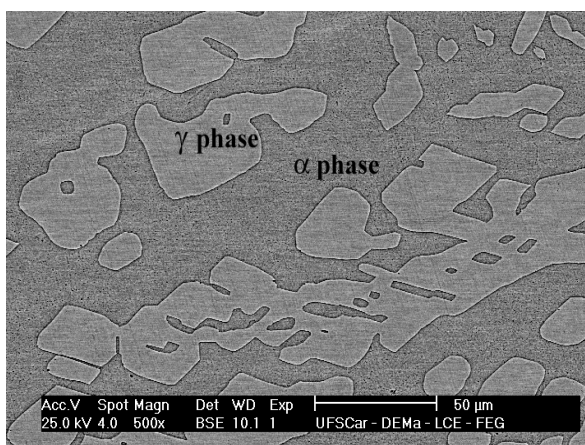


Figura 3. Aço inoxidável sem nióbio solubilizado.

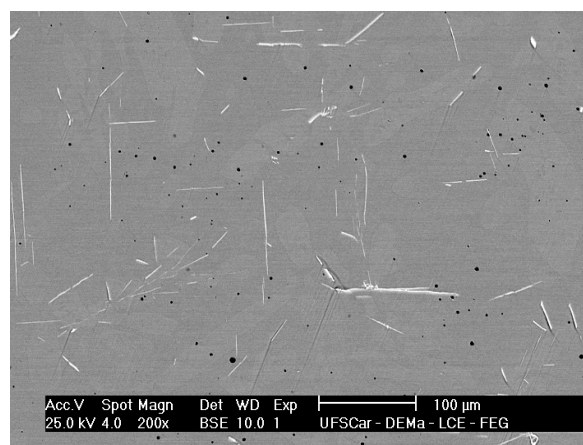


Figura 4. Aço inoxidável 0.5% nióbio solubilizado.

A Figura 3 mostra que a solubilização a 1050 °C eliminou os diferentes precipitados do aço inoxidável austeno-ferrítico, bruto de fusão sem nióbio. Nesse caso, somente as fases austenítica e ferrítica estão presentes. No entanto, conforme observado na Figura 4, a adição de nióbio favorece a formação e a permanência da fase de Laves, mesmo após o tratamento térmico realizado a 1050 °C. Laves $Fe_2(CrNb)$ pode dissolver carbono e é favorecida com relação à sigma, pelo nióbio, pois o elemento tem pouca solubilidade na austenita [16].

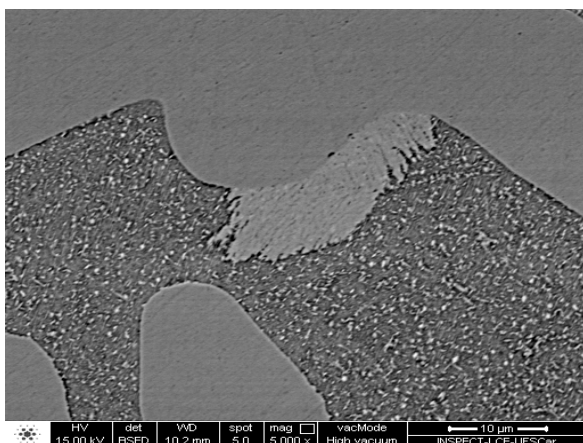


Figura 5. Aço inoxidável sem nióbio 650 °C.

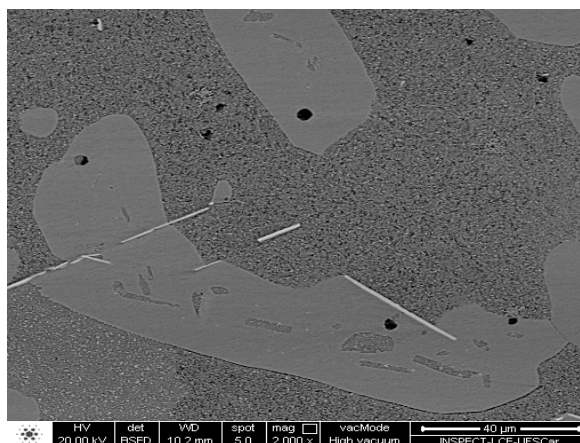


Figura 6. Aço inoxidável 0.5% nióbio 650 °C.

Aquecendo os aços a 650 °C e resfriando ao ar é possível observar nas Figuras 5 e 6 a presença da fase sigma apenas no inoxidável austeno-ferrítico sem nióbio. É possível que a adição desse elemento inibe a formação de sigma, considerando a

permanência de uma hora nessa temperatura. É evidente uma certa divergência dos resultados da simulação com os experimentais, pois somente no aço com nióbio, a fase de Laves aparece e é insolúvel. É provável que na simulação termodinâmica a composição química da fase de Laves é considerada Fe_2Cr no aço convencional e $Fe_2(CrNb)$ com a adição de nióbio, conforme apresentada no espectro de concentração da Figura 8.

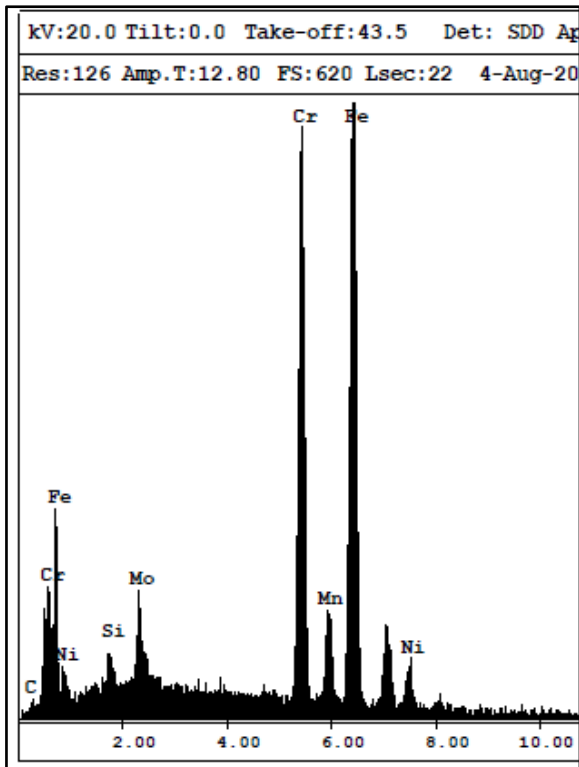


Fig. 7. Espectro da concentração de sigma (EDS).

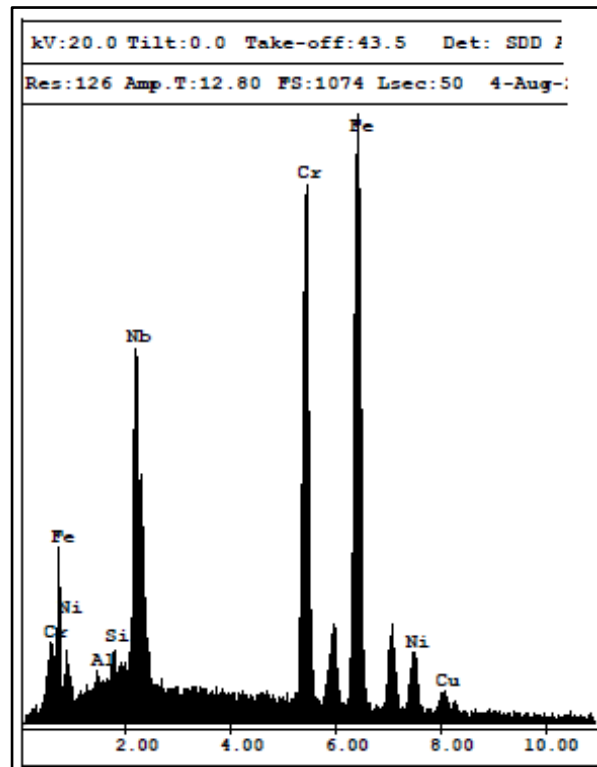


Fig. 8. Espectro da concentração de Laves (EDS).

As Figuras 7 e 8 mostram respectivamente os espectros de concentração da fase sigma com predominância de ferro, cromo e molibdênio, enquanto na fase de Laves, o ferro, cromo e nióbio.

3 CONCLUSÃO

- o nióbio favorece a formação da fase de Laves em detrimento de sigma;
- diferente de sigma, o nióbio é solúvel na fase de Laves;
- a fase de Laves é insolúvel;
- os resultados da simulação termodinâmica podem ser diferentes dos experimentais, pois o efeito do resfriamento nos aços altera as transformações de fase;
- as simulações com o software FactSage apresentam resultados similares com relação à identificação das fases formadas nos inoxidáveis austeno-ferríticos.

Agradecimentos

À FAPES, e ao IFES pela bolsa de iniciação científica da aluna Karen Farias Cirilo referente ao edital PRPPG 02/2022, ao Grupo Metal pelas amostras dos aços e ao Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar pelas imagens da microestrutura.

REFERÊNCIAS

- 1 Francis R and Byrne G. Duplex Stainless Steel - Alloys for the 21st Century. Metals 2021, v 11: 1-23.
- 2 Rossitti SM. Efeito do nióbio na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável superduplex fundido SEW 410 W. Nr. 1.4517. São Paulo: Tese (Doutorado) - USP - Universidade São Paulo, 2000.
- 3 Hui HL, Hong KG, Wei L. The dissolution behavior of σ -phase and the plasticity recovery of precipitation-embrittlement super-ferritic stainless steel. Materials Characterization. 2022, v. 190: 1-14.
- 4 Magnabosco, R. Kinetics of Sigma Phase Formation. Materials Research, 2009, v. 12 (n. 3):v321-327.
- 5 Speidel MO. Nitrogen Containing Austenitic Stainless Steels Matwiss Werkstofftech, 2006, v.3, Nº.10: 875-880.
- 6 Yangyang Z et al. Novel precipitation mechanism of Laves phase in Fe-30Cr-2Mo super ferritic stainless steel: In-situ phase transformation. Materials Letters, 2023: v. 338: 1-4.
- 7 Stein F, Palm M, Sauthoff G. Structure and stability of Laves phases. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. Intermetallics, 2004, v.12: 713-720.
- 8 Keown S. Niobium in ferritic stainless steels. Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Niobium Technical Report. 1986: 73-77.
- 9 Josefsson B, Nilsson JO, Wilson A. Duplex Stainless Steels - Phase Transformation in Duplex Steels and Relation Between Continuous Colling and Isothermal Heat Treatment. S. Lee Ullis, France: Les Éditions de Physique. 1991.
- 10 Herbsleb G, Schwaab, P. Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids. Duplex Stainless Steel Conference, 1983:15-40.
- 11 Pohl M, Padilha A. Aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. Nickel, 1994, v. 3 (n. 8): 7-8.
- 12 Padilha AF, Rios PR. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. ISIJ International (Tokyo), 2002, v.42 (4): 325-337.
- 13 Jung IH and Van Ende MA. Computational Thermodynamic Calculations: FactSage from Calphad Thermodynamic Database to Virtual Process Simulation. Metallurgical and Materials Transactions B. 2020, v. 51B: 1851-1874.
- 14 Denham AW and Silcock JM. Precipitation of Fe₂Nb in a 16Ni16Cr steel, and the effect of Mn and Si additions. Journal of The Iron and Steel Institute. 1969, v.01207: 585-592.
- 15 Itman F^o A, Cardoso WS, Silva RV, Casteletti LC. Effect of niobium in the phase transformation and corrosion resistance of one austenitic-ferritic stainless steel. Materials Research, Jul-Ago 2014: 801-806.

- 16 A, Sathiya P, Arivazhagan B. Laves Phase Formation and Segregation of Nb in Ni–Cr–Mo Superalloy over 316L by Hot Wire (HW) TIG Cladding Process. Arabian Journal for Science and Engineering, 2020, v. 45: 9685–9698.
- 17 Duhaj P, Ivan J, Makovicky E. Sigma-phase precipitation in austenitic steels. Journal of The Iron and Steel Institute. 1968, v. 206: 1245-1251.