

CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE FASE SIGMA ENTRE 750°C E 900°C NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX UNS S32750 (SAF 2507)¹

Rodrigo Magnabosco²
Raquel Romana³

Resumo

Estudar a cinética de precipitação da fase sigma é de extrema importância para que a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas do aço UNS S32750 sejam preservadas. Este trabalho analisou as transformações de fase que ocorrem neste aço após tratamentos térmicos de envelhecimento em temperaturas entre 750°C e 900°C, avaliando a dureza e as frações volumétricas das fases presentes em função do tempo de envelhecimento. Após as análises realizadas é possível concluir que a dureza aumenta com o tempo de envelhecimento, mas tende a estabilização, provavelmente relacionada ao término da formação de sigma, que consumiu praticamente toda a ferrita da estrutura. Mesmo após a estabilização da dureza do material, pequenas alterações na fração de fase sigma formada são notadas a 850°C, indicando o possível crescimento de sigma a partir da austenita.

Palavras-chave: UNS S32750; SAF 2705; Fase sigma; Aço inoxidável dúplex.

KINETICS OF SIGMA PHASE PRECIPITATION BETWEEN 750°C AND 900°C ON SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL UNS S32750 (SAF 2507)

Abstract

It is extremely important to study the kinetics of sigma phase precipitation to preserve the corrosion resistance and mechanical properties of UNS S32750 Stainless Steel. This study analyzed the phase transformations of this steel after aging heat treatments between 750°C and 900°C, analyzing hardness and volume fractions of the present phases as a function of time at aging temperature. It was found that hardness increases proportionally to time of aging up to a maximum value, probably related to maximum sigma precipitation, which consumed all the ferrite phase inside the steel structure. Even after the stabilization of hardness, few changes on the fraction of sigma phase can be observed at 850°C, showing a possible growth of sigma from austenite phase.

Key words: UNS S32750; SAF 2705; Sigma phase; Duplex stainless steel.

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

² Professor Titular do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrmag@fei.edu.br

³ Mestranda em Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, kelromana@hotmail.com.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Revisão Bibliográfica

Quando exposto a temperaturas entre 600°C e 1.000°C por um período de tempo determinado, precipitados indesejáveis podem surgir na estrutura dos aços inoxidáveis dúplex. Estes precipitados podem ser as fases sigma (σ), chi (χ) e pi (π), além de carbonetos e nitretos.⁽¹⁾ Porém, são os carbonetos, nitretos e a fase sigma que mais deterioram a tenacidade e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis, pois surgem mais facilmente graças a sua rápida formação.⁽²⁾

A fase sigma é não-magnética, termodinamicamente estável e apresenta estrutura tetragonal. É encontrada no sistema ternário Fe-Cr-Ni, na parte mais enriquecida de cromo, como resultado da transformação eutetóide da fase ferrita em austenita e sigma.⁽³⁾

O estudo da precipitação de sigma é extremamente importante, pois esta é a fase que apresenta o volume mais considerável quando comparado ao das demais fases intermetálicas observadas nas estruturas dos aços inoxidáveis dúplex. Por isso, em muitos casos, é comum que outras fases precipitadas nestes aços sejam desconsideradas nas análises das propriedades do material, elegendo-se a fase sigma como a principal responsável pela degradação de tais propriedades.⁽⁴⁾

A presença de sigma diminui significativamente a tenacidade e a resistência à corrosão devido ao empobrecimento em cromo da ferrita.⁽⁵⁾ Porém, há um efeito positivo quando há sigma na estrutura do aço, que é o aumento significativo da resistência mecânica.

Quanto mais baixa a temperatura de precipitação de sigma, mais frágil fica o material. Com pequenas deformações, é possível verificar fratura frágil nas partículas de sigma devido a sua estrutura tetragonal. Se a temperatura de precipitação de sigma for elevada (por volta de 950°C), as chances de obter-se fratura dúctil são maiores,⁽³⁾ devido à morfologia encontrada.

Magnabosco e Alonso-Falleiros⁽⁶⁾ detectaram através de experimentos que a presença de sigma na estrutura do aço diminui significativamente a resistência à corrosão após polarização potenciodinâmica no aço UNS S31803 (SAF 2205). Portanto, concluiu-se que quanto maior a fração volumétrica da fase sigma, menor é a resistência à corrosão do aço.

Esta é a principal fase intermetálica responsável pela degradação e efeitos prejudiciais nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis dúplex e superdúplex, por isso é de extrema importância entender sua cinética de precipitação e crescimento para evitar sua formação.

Ainda segundo Magnabosco,⁽⁷⁾ existem quatro tipos de reações através das quais se verifica a formação da fase sigma a partir da ferrita:

- precipitação contínua: $\alpha \Rightarrow \sigma + \alpha_{\text{pobre em Cr e Mo}}$
- precipitação descontínua: $\alpha \Rightarrow \sigma + \alpha_{\text{pobre em Cr e Mo}}$
- eutetóide lamelar: $\alpha \Rightarrow \sigma + \gamma_{\text{nova}}$
- eutetóide divorciada: $\alpha \Rightarrow \sigma + \gamma_{\text{nova}}$

A precipitação contínua e a reação eutetóide divorciada aparecem após envelhecimento do aço a 900°C, enquanto que a precipitação descontínua e a reação eutetóide lamelar surgem em temperaturas entre 700°C e 800°C. A fase γ_{nova} , também conhecida por austenita secundária (γ_2), tem composição química diferente da austenita solubilizada.⁽⁷⁾

Aparentemente, a reação eutetóide é a principal na formação de sigma, que nucleia inicialmente nos contornos de grãos ferríticos e nas interfaces entre a ferrita e a austenita, gerando também austenita secundária. Após o consumo da ferrita para a formação de sigma, inicia-se o processo de formação desta fase a partir da austenita, o que ocorre no envelhecimento a 850°C após 100 h de tratamento.⁽⁸⁾

A precipitação de sigma inicia com nucleação em regiões de defeitos microestruturais, como: contornos de grãos, pontos triplos de grãos, discordâncias e aglomerados de lacunas.⁽⁹⁾ Estes núcleos formam-se, predominantemente, nos contornos entre ferrita-ferrita e ferrita-austenita, em temperaturas entre 600°C e 950°C.⁽¹⁰⁾

A cinética de precipitação de sigma inclui nucleação e crescimento. Esta fase é rica em cromo e molibdênio, elementos que apresentam mobilidade superior na estrutura da ferrita do que na austenita. Durante a precipitação desta fase, há difusão dos elementos Cr e Mo da ferrita para sigma, causando, conseqüentemente, a transformação de ferrita em austenita. A quantidade de Cr na estrutura da ferrita diminui lentamente durante a precipitação de sigma, enquanto que a queda do volume de Mo é marcante. Devido à lenta difusão de Mo da matriz de ferrita quando comparado ao Cr, pode-se afirmar que este elemento é o responsável pelo equilíbrio na formação de sigma.⁽¹¹⁾

1.2 Objetivo

Este trabalho tem por objetivo descrever a cinética de precipitação da fase sigma no aço inoxidável SAF2507 após tratamento térmico de envelhecimento em temperaturas entre 750°C e 900°C, por tempos de até 1.032 h. Com isso será possível obter-se um maior conhecimento da cinética de formação da fase sigma, frágil e rica em cromo e molibdênio, permitindo a determinação de ciclos térmicos para evitar que as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão deste aço sejam prejudicadas pela formação desta fase.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O aço utilizado neste estudo é o aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF 2507), que apresenta a seguinte composição química:

Tabela 1. Composição química (% em massa) do aço inoxidável em estudo

%Cr	%Ni	%Mo	%N	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Fe
24,950	6,910	3,790	0,260	0,015	0,430	0,263	0,017	0,001	balanço

Este material foi fornecido em forma de barras de 20 mm de diâmetro solubilizadas a 1.100°C por 30 minutos, com posterior resfriamento em água. As barras foram cortadas transversalmente com espessuras de 10 mm, produzindo-se 52 amostras, divididas em 4 séries para tratamento de envelhecimento térmico nas temperaturas 750°C, 800°C, 850°C e 900°C, os quais foram interrompidos com resfriamento rápido em água. Para cada temperatura, 13 amostras foram tratadas em tempos diferentes entre 10 minutos e 1.032 horas. Para todas as séries de tratamento térmico utilizou-se forno tubular (variação de temperatura de 1°C) no qual se realizou vácuo e na seqüência introdução de nitrogênio (99,9% N₂) para evitar oxidação e perda de nitrogênio das amostras, em procedimento usual do Centro de

Desenvolvimento de Materiais Metálicos da FEI (CDMatM-FEI), de eficiência comprovada em outro trabalho.⁽⁷⁾ Após esta etapa, todas as amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), ficando a sua seção longitudinal exposta para análise.

Foram feitas medidas de dureza Vickers com 0,5 kgf de carga em todas as amostras para análise da influência da precipitação de sigma na dureza deste aço. Para isto, foram realizadas dez impressões ao longo de cada amostra no microdurômetro Shimadzu do CDMatM-FEI.

Após preparação metalográfica em poltriz semi-automática do CDMatM-FEI de marca Struers Abramin, utilizou-se ataque de Behara modificado durante 1 min para revelação da microestrutura das amostras, com composição de 20 mL de ácido clorídrico em 80 mL de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfito de potássio; a esta solução de estoque, são adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, para que o ataque possa, então, ser conduzido.

Antes de todas as amostras serem atacadas quimicamente para caracterização microestrutural, foram polidas com sílica coloidal (10%) por três minutos, com força de 120 N para seis amostras.

Através de um ferritoscópio Fischer foi possível mensurar a fração volumétrica de ferrita, com limite mínimo para detecção de 0,1%. Em cada amostra foram executadas 10 medidas, tirando-se a média e o desvio padrão destas análises.

Para medição da fração volumétrica de sigma utilizou-se estereologia quantitativa sobre superfícies preparadas com ataque eletrolítico em KOH (2,0V_{cc} por 1 min) seguido de análise em microscópio óptico *Leica*, com o auxílio do software *Metallurgy*.

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Foram levantadas as medidas de dureza e as frações de ferrita e sigma nas amostras tratadas a 750 °C, 800 °C, 850 °C e 900 °C de temperatura, como mostram as Figuras 1 a 12. Da análise destas figuras, é possível verificar que após 1 hora de tratamento de envelhecimento as amostras tratadas em diferentes temperaturas apresentam comportamentos semelhantes, assim como proporções similares de fases em suas estruturas. Tratamentos efetuados por menos de meia hora nas temperaturas de 750 °C e 800 °C não estimularam a precipitação de sigma nas amostras (Figuras 9 e 10). Porém, a 850 °C e 900 °C é possível encontrar volumes significativos desta fase (Figuras 11 e 12).

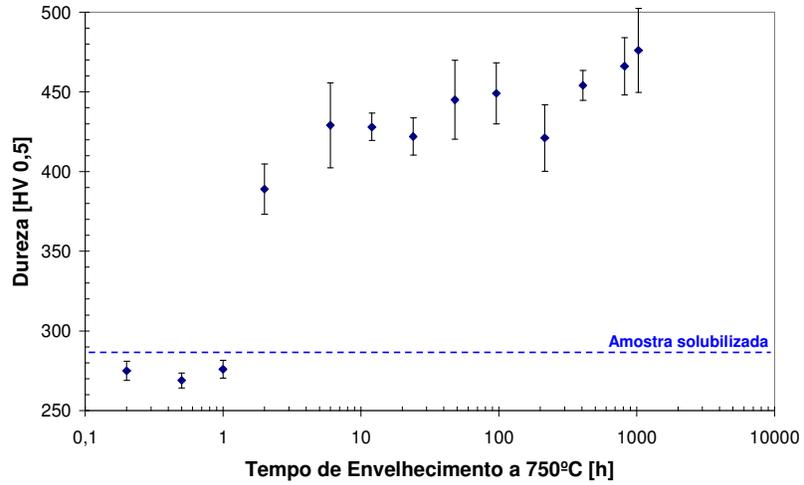


Figura 1. Dureza pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 750°C.

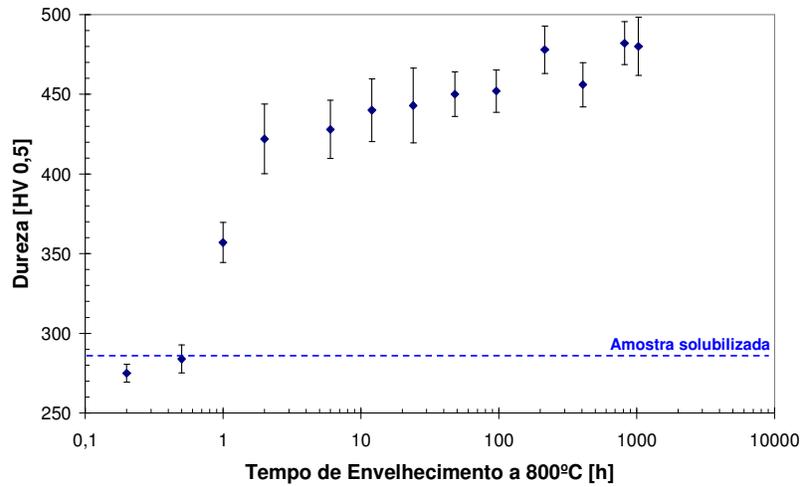


Figura 2. Dureza pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 800°C.

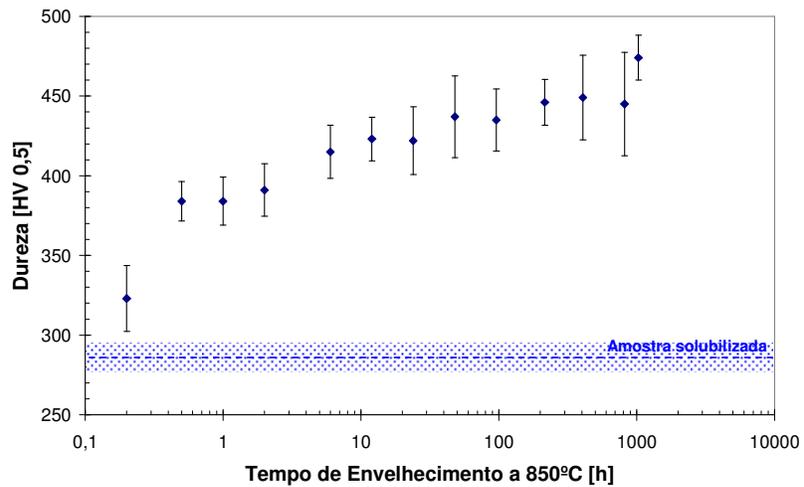


Figura 3. Dureza pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 850°C.

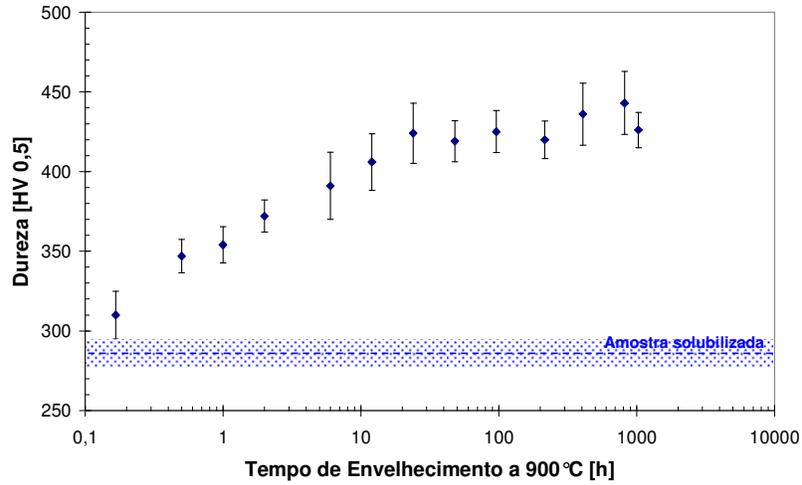


Figura 4. Dureza pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 900°C.

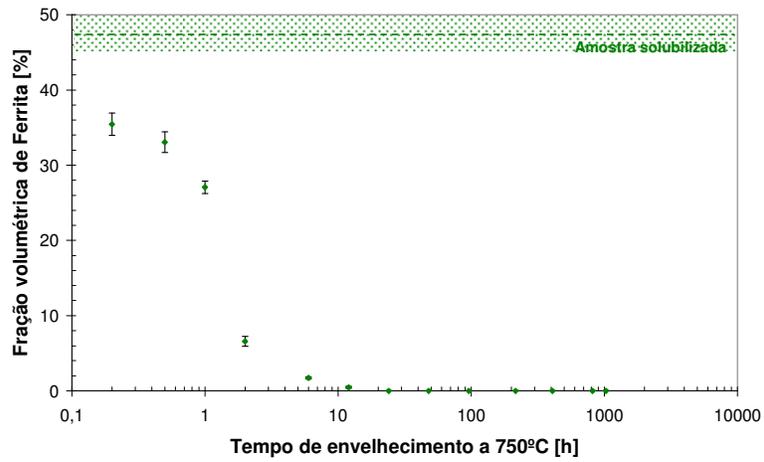


Figura 5. Fração volumétrica de Ferrita pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 750°C.

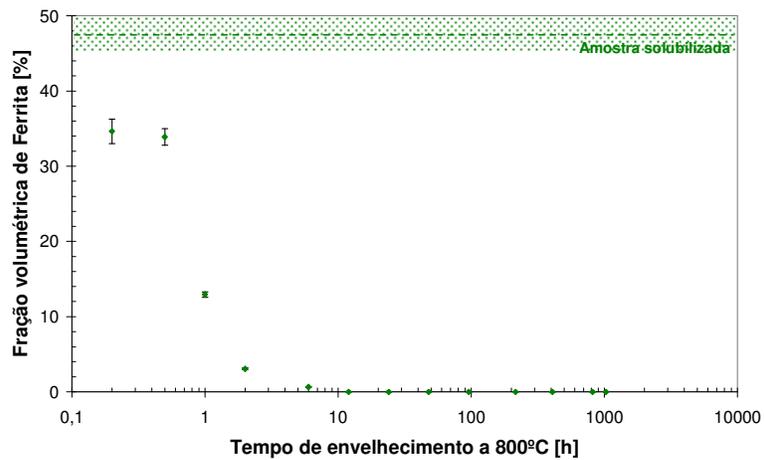


Figura 6. Fração volumétrica de Ferrita pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 800°C.

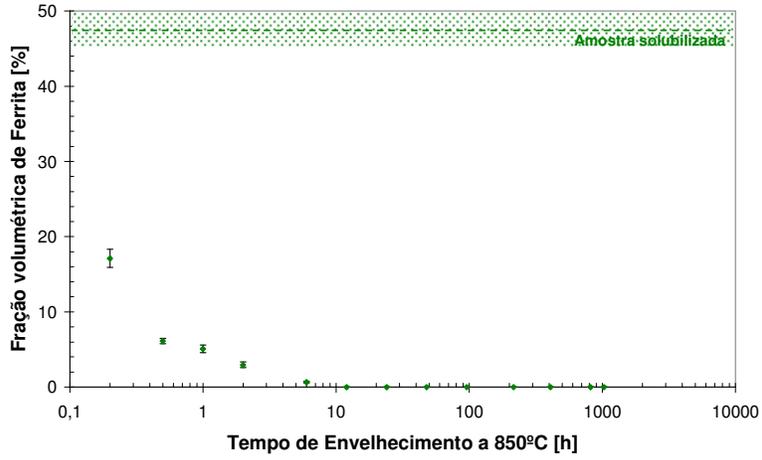


Figura 7. Fração volumétrica de Ferrita pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 850°C.

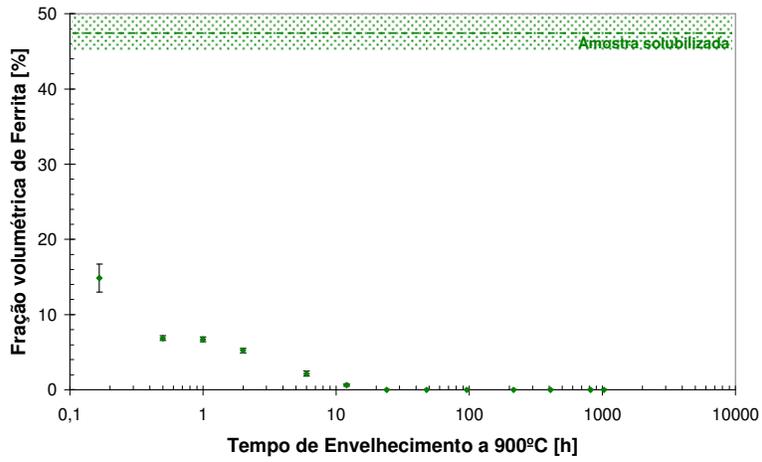


Figura 8. Fração volumétrica de Ferrita pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 900°C.

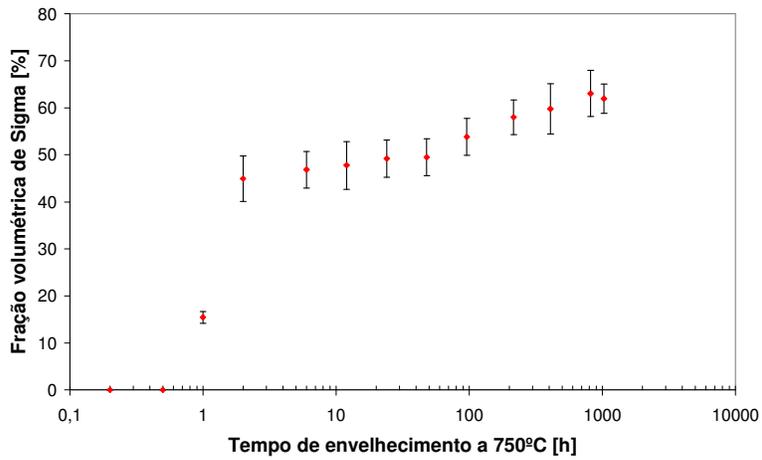


Figura 9. Fração volumétrica de Sigma pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 750°C.

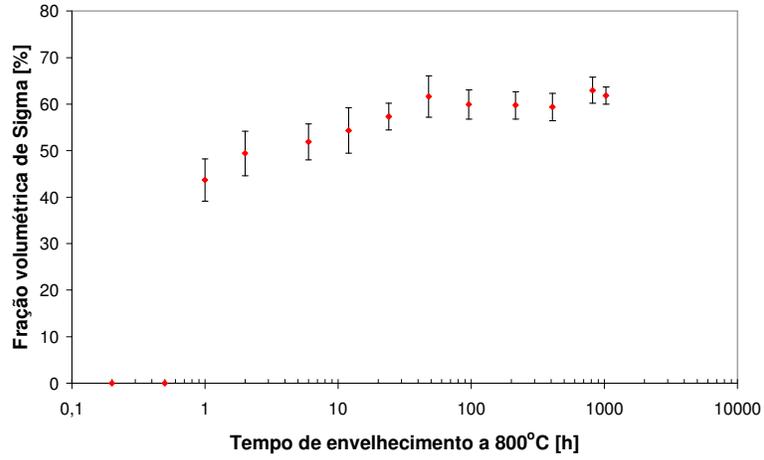


Figura 10. Fração volumétrica de Sigma pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 800°C.

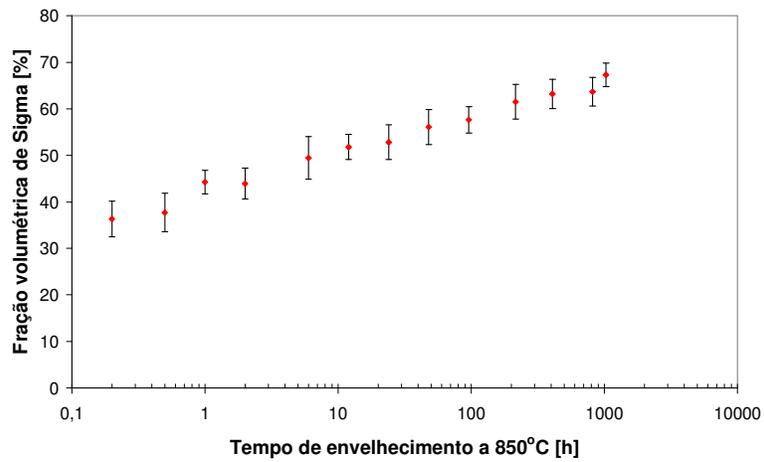


Figura 11. Fração volumétrica de Sigma pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 850°C.

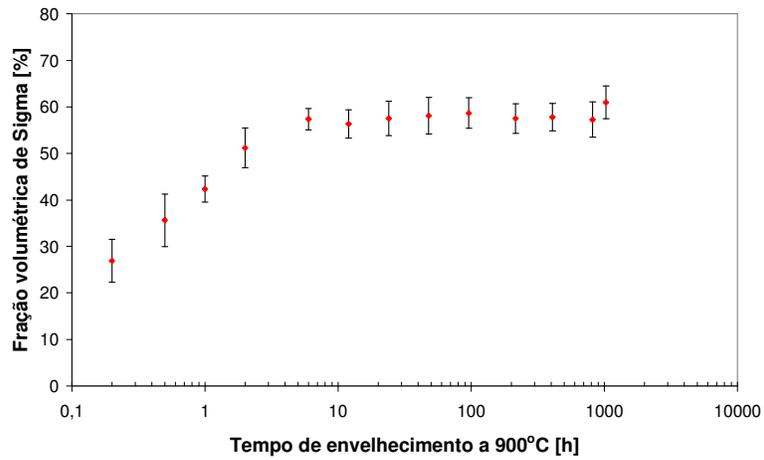


Figura 12. Fração volumétrica de Sigma pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 900°C.

No gráfico da Figura 11 verifica-se que, após 1.032 horas de tratamento térmico, a amostra de 850°C apresenta mais de 65% de volume de sigma em sua estrutura, enquanto que as demais chegaram a valores próximos de 60%, indicando que a fração de equilíbrio de fase sigma neste sistema deve apresentar valores próximos a estes, e valores inferiores aos encontrados em aço dúplex UNS S31803 envelhecido por até 1032h entre 700°C e 850°C, de 54% de fase sigma.⁽¹²⁾

Apesar da fração de ferrita da amostra solubilizada ser de $47,5 \pm 2,5\%$, gerando a microestrutura presente na Figura 13, que contém apenas ferrita e austenita, após 12 horas de envelhecimento não foi encontrada ferrita em nenhuma das amostras analisadas (Figuras 5 a 8), sugerindo o consumo total da ferrita durante a formação de sigma. Também se verifica a estabilização do volume de sigma nas amostras tratadas por tempos superiores a 48 horas (Figuras 9 a 12).

Analisando-se os gráficos de dureza e fração de sigma é possível verificar que a 750°C estes valores são menores do que nas demais temperaturas, indicando um provável alívio de tensões combinado a ajuste nas frações de ferrita e austenita, já que a fração de ferrita sofre redução (Figura 6), sem a formação de fase sigma (Figura 9); também não se detecta, por microscopia óptica, outras alterações microestruturais que poderiam levar a esta redução de dureza. Após envelhecimento por uma hora entre 800°C e 900°C, os valores de dureza e fração de sigma são equivalentes, havendo menor fração de fase sigma na amostra envelhecida por uma hora a 750°C, o que pode ser comprovado pelas micrografias apresentadas nas Figuras 14 a 17.

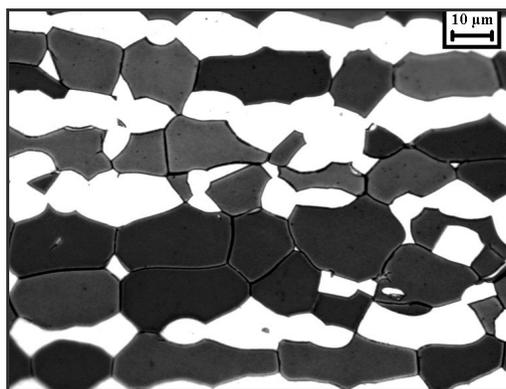


Figura 13. Amostra solubilizada como recebida; Fases presentes: Austenita (branca) e Ferrita (preta)

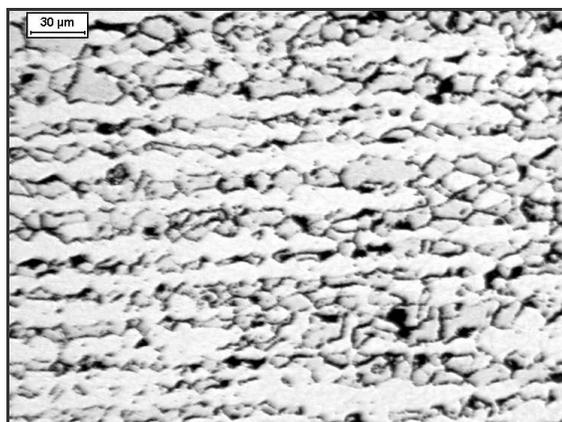


Figura 14. Amostra envelhecida a 750°C por 1 hora (ataque eletrolítico com KOH); Fases presentes: Austenita (branca), Ferrita (cinza) e Sigma (preta)

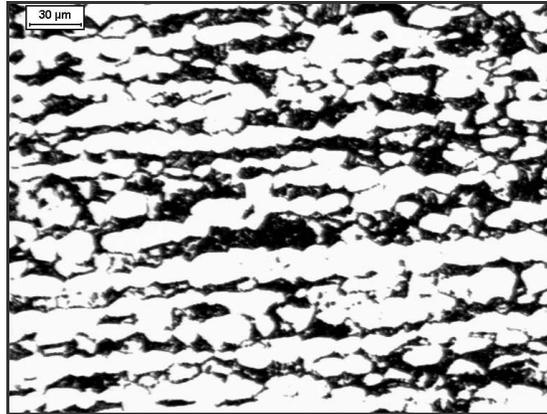


Figura 15. Amostra envelhecida a 800°C por 1 hora (ataque eletrolítico com KOH); sigma é revelada como a fase mais escura.

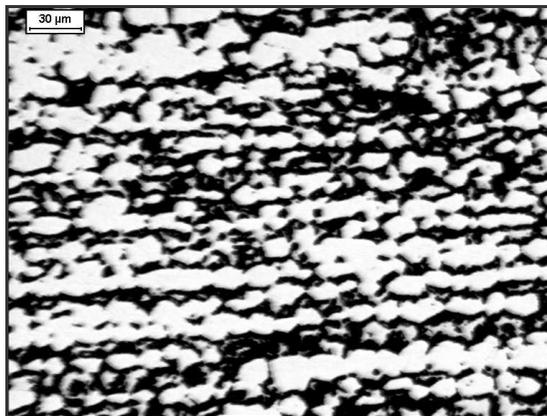


Figura 16. Amostra envelhecida a 850°C por 1 hora (ataque eletrolítico com KOH); sigma é revelada como a fase mais escura.

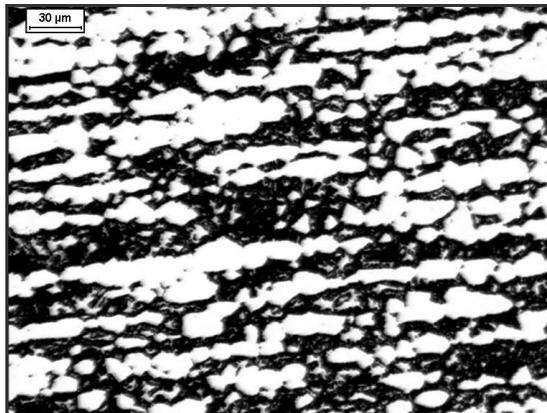


Figura 17. Amostra envelhecida a 900°C por 1 hora (ataque eletrolítico com KOH); sigma é revelada como a fase mais escura.

Analisando-se o gráfico de fração de sigma no material tratado a 850°C (Figura 11), é possível notar que a fase sigma continua sendo formada na estrutura do material após o total consumo de ferrita, que ocorre a 12 h (Figura 7), diferente das amostras nas demais temperaturas, na quais verifica-se certa estabilidade na fração volumétrica de sigma. Como já indicado em trabalho anterior⁽¹²⁾ indica-se que

em 850°C encontra-se o ponto de maior cinética de precipitação e crescimento de sigma, e é possível que após o consumo total de ferrita, iniciou-se o surgimento desta fase a partir da austenita ainda existente na estrutura do material.

4 CONCLUSÃO

Após as análises realizadas é possível concluir que a dureza aumenta com o tempo de envelhecimento, mas tende à estabilização, provavelmente relacionada ao término da formação de sigma, que consome toda a ferrita da estrutura em nos maiores tempos de envelhecimento estudados. Mesmo após a estabilização da dureza do material, é possível perceber pequenas alterações na fração de fase sigma formada a 850°C, indicando o possível crescimento de sigma a partir da austenita. Assim, fica patente que o aumento de dureza deste aço é função apenas da fração de sigma existente na estrutura.

REFERÊNCIAS

- 1 ELMER, J. W.; PALMER, T. A.; SPECHT, E. D. *In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel synchrotron X-ray diffraction*. Materials and Science Engineering A459, 2007, pg 151-155.
- 2 CHEN, T. H.; YANG, J. R. *Effects of Solution treatment and continuous cooling on σ -phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel*. Materials Science and Engineering A311, 2001, pg 28-41.
- 3 POHL, M.; STORZ, O.; GLOGOWSKI, T. *Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel*. Materials Characterization 58, 2007, pg 65-71.
- 4 KARLSSON, L.; RIGDAL, S.; LAKE, F. *Effects of intermetallic phases in duplex stainless steel weldments*. Duplex America 2000 Conference on Duplex Stainless Steel, 2000, pg 257-272.
- 5 GILMAN, J. J. *Hardening of high-chromium steels by sigma phase formation*. Transaction of the A.S.M., vol. 43, 1950, pg 161-192.
- 6 MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. *Sigma phase formation and polarization response of UNS S31803 in sulfuric acid*. The Journal of Science and Engineering – Corrosion. Vol. 61, no. 8, 2005bc, pg 807-814.
- 7 MAGNABOSCO, R. *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, 2001, pg 1-34.
- 8 MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. *Pit morphology and its relation to microstructure of 850°C aged duplex stainless steel*. The Journal of Science and Engineering – Corrosion. Vol. 61, no. 2, 2005a, pg 130-136.
- 9 GIRALDO, C. P. S. *Precipitação de fases intermetálicas na zona afetada pelo calor de temperatura baixa (ZACTB) na soldagem multipasse de aços inoxidáveis dúplex*. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, 2001, pg 3-28.
- 10 MICHALSKA, J.; SOZANSKA, M. *Qualitative and quantitative analysis of σ and χ phases in 2205 duplex stainless steel*. Materials Characterization 56, 2006, pg 355-362.
- 11 SIEURIN, H.; SANDSTRÖM, R. *Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205*. Materials Science and Engineering A444, 2007, pg 271-276.
- 12 MAGNABOSCO, R. *Formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C*. In: 60º Congresso Internacional Anual da ABM, 2005, BELO HORIZONTE. São Paulo : ABM, 2005 (anais em mídia eletrônica).