



EFEITOS DO NIÓBIO NA TRANSFORMAÇÃO DA FASE SIGMA NO AÇO INOXIDÁVEL AUSTENO-FERRÍTICO SEW 410 NR. 14517¹

Wandercleiton da Silva Cardoso²
 Pedro Gabriel Bonella de Oliveira³
 Andre Itman Filho⁴

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex apresentam predominância das estruturas ferrítica e austenítica com características singulares para aplicações na indústria petroquímica, onde resistência à corrosão e mecânica são importantes. Conforme a literatura o nióbio tem uma grande influência na transformação das fases ferríticas e austeníticas dos aços duplex, além de o refino de grão da microestrutura. A fase sigma, rica em cromo e molibdênio, é formada principalmente durante aquecimento na faixa de temperatura entre 600 a 900°C. A proposta deste estudo é avaliar a influência do nióbio no aço inoxidável austeno-ferrítico SEW 410 Nr 14517 na formação de fase sigma após tratamentos térmicos em temperaturas próximas a 850°C. Testes galvanostáticos foram realizados para observar a influência das quantidades de fases no potencial de pite deste aço em solução salina com 3,5% de cloreto de sódio. Os resultados mostraram que o aumento da fase sigma proporcionou um acréscimo da dureza e redução do potencial de pite.

Palavras-chave: Aço inoxidável austeno-ferrítico; Fase sigma; Nióbio; Tratamento térmico.

EFFECTS OF NIOBIUM ON THE TRANSFORMATION OF SIGMA PHASE IN STAINLESS STEEL AUSTEN-FERRITIC SEW 410 NR. 14517

Resumo

Duplex stainless steels show a predominance of ferritic and austenitic structures with unique characteristics for applications in the petrochemical industry, where corrosion resistance and mechanical are important. According to literature niobium has a great influence on the transformation of ferritic and austenitic phase of duplex steels, and grain refining of the microstructure. Sigma phase rich in chromium and molybdenum, is formed mainly during heating at temperatures ranging from 600 to 900°C. The purpose of this study is to evaluate the influence of niobium in austenitic-ferritic stainless steel SEW 410 Nr 14517 in sigma phase after heat treatments at temperatures around 850°C. Galvanostatic tests were performed to observe the influence of the quantities of phases in the pitting potential of steel in saline solution containing 3.5% sodium chloride. The results showed that the increase in sigma phase provided an increase in hardness and reduction of the pitting potential.

Keywords: Austenitic-ferritic stainless steel; Sigma phase; Niobium; Heat treatment.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Mestrando em Engenharia de Metalurgia e Materiais e Engenheiro de Metalurgia e Materiais – IFES. wcardoso@ifes.edu.br.

³ Graduando em Engenharia de Metalurgia e Materiais – IFES. pgbonella@hotmail.com.

⁴ Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais – IFES. andrei@ifes.edu.br.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidável dúplex pertencem a uma classe de materiais com microestrutura bifásica, composta por uma matriz ferrítica e ilhas de austenita, com frações volumétricas dependentes da composição química e do tratamento térmico.⁽¹⁾ O cromo é o principal responsável pela resistência à corrosão, enquanto a adição de níquel melhora a resistência mecânica à quente. O carbono dissolvido, tem a função estabilizante da austenita, mas prejudica a resistência à corrosão dos austeno-ferríticos. O nióbio que possui afinidade com o carbono e diminui a susceptibilidade à corrosão intergranular e tem uma grande influência na transformação das fases ferríticas e austeníticas dos aços duplex, além de o refino de grão da microestrutura, o cobre melhora a resistência a corrosão em via úmida e o endurecimento por precipitação enquanto o molibdênio é adicionado para evitar a corrosão localizada.⁽²⁾ Nos inoxidáveis duplex a solidificação tem início em torno de 1.450°C com a formação da ferrita (α) que dá origem a austenita (γ) próxima a 1.300°C. Os carbonetos M_7C_3 precipitam em temperaturas na faixa de 950°C a 1.050°C nos contornos de grão γ/α . Abaixo de 950°C formam-se os carbonetos $M_{23}C_6$ nesses aços.⁽³⁾ A fase sigma (σ) formada no estado sólido precipita na faixa de 600 a 950°C com prejuízo da tenacidade.^(4,5) De acordo com Stradomski e Dyja⁽⁶⁾ a composição química da fase sigma (σ) é de Fe30%Cr4%Ni7%Mo e a precipitação é rápida e intensa nas peças obtidas por fundição.⁽⁶⁾ A fase σ nucleia preferencialmente na interface α/γ incoerente com a matriz e é favorecida pela adição do nióbio, cromo, molibdênio e silício.^(3,6)

Atualmente, os aços inoxidáveis austeno-ferríticos, ou duplex, estão sendo utilizados em substituição aos inoxidáveis austeníticos nas aplicações industriais, onde as exigências para resistência à corrosão e mecânica são maiores⁽³⁾. Na indústria petrolífera, estes aços são utilizados em plataformas fixas e flutuantes que operam em profundidades de 2.000 m abaixo do nível do mar, onde os componentes fundidos como as bombas que injetam água salgada no subsolo marítimo para aumentar a pressão local, expulsando o gás e o óleo.⁽⁴⁾ A modificação destes aços com o nióbio, que tem grande influência na transformação das fases e no refino de grão da microestrutura, pode representar uma importante aplicação de novos materiais com grande interesse comercial para o Brasil, que detém 70% das reservas mundiais do elemento.⁽³⁾

1.1 Objetivos

1.2

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do nióbio no tratamento térmico no aço inoxidável duplex SEW 410 Nr. 1.4517 com relação à transformação de fases.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram utilizadas amostras do aço inoxidável duplex SEW 410 Nr. 1.4517 e modificadas com teores de 0,2; 0,5 e 1,5% de nióbio, solubilizadas a 1.050°C durante 60 minutos. O efeito da influência do nióbio foi observado após tratamento térmico de envelhecimento na temperatura de 850°C durante 15 minutos, 30 minutos e 60 minutos em todas as amostras. Estas amostras na forma de discos com 12,7 mm de diâmetro e 4 mm de espessura foram lixadas e polidas conforme preparação metalográfica convencional.

A microestrutura foi revelada utilizando ataque químico por imersão entre 10 segundos e 60 segundos, no reagente Behara (25 ml HCl, 3 g de bifluoreto de amônia, 125 ml de H₂O, 0,1 a 0,4 g de metabissulfito de potássio). Para avaliar o efeito da transformação das fases nas amostras foram feitas medidas de microdureza antes e após os tratamentos térmicos. Posteriormente foram obtidas as curvas de polarização para determinação do potencial de pite em uma solução salina com 3,5% de cloreto de sódio. As medidas do potencial foram obtidas com varredura igual a 1,0 mV/s em um potenciostato-galvanostato IVIUM acoplado a um microcomputador para aquisição e tratamento dos dados em um analisador de imagens, para contagem das fases presentes. Foram utilizados 60 campos diferentes com o aumento de 100X para cada amostra analisada.

3 RESULTADOS

A composição química do material foi determinada através do espectrômetro de emissão ótica. A Tabela 1 apresenta a porcentagem dos elementos químicos presente no aço estudado.

Tabela 1 - Composição química dos aços inoxidáveis em estudo (% em peso)

% em peso	Cr	Ni	Mo	Cu	Nb	Mn	Si	C	N	P	S
0,2% Nb	25,84	6,50	3,21	2,94	0,203	1,34	0,72	0,027	0,214	0,026	0,014
0,5% Nb	25,84	6,30	3,21	3,00	0,553	1,40	0,76	0,027	0,216	0,026	0,014
1,5% Nb	25,37	6,21	3,20	2,88	1,582	1,34	0,76	0,028	0,218	0,027	0,015

As Figuras 1 a 4 mostram as microestruturas das amostras do aço em estudo com teores iguais a 0,2; 0,5 e 1,5%Nb em peso.

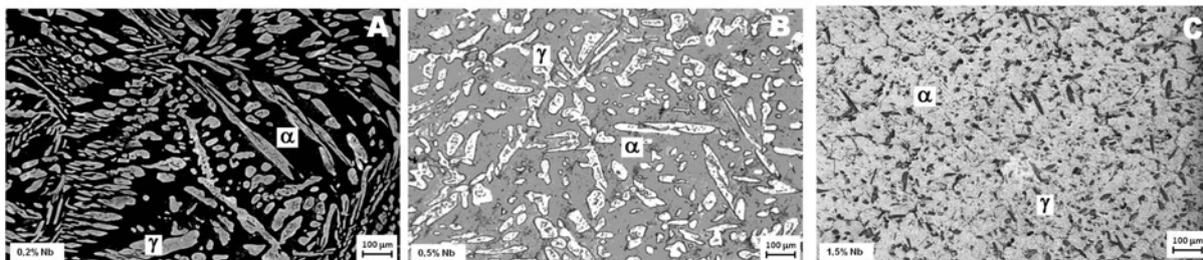


Figura 1 – Microestruturas da amostra do aço SEW 410 após tratamento térmico de solubilização. (A) 0,2%Nb em peso; (B) 0,5%Nb em peso; (C) 1,5%Nb em peso; (α) fase ferrita; (γ) fase austenita e (σ) fase sigma.

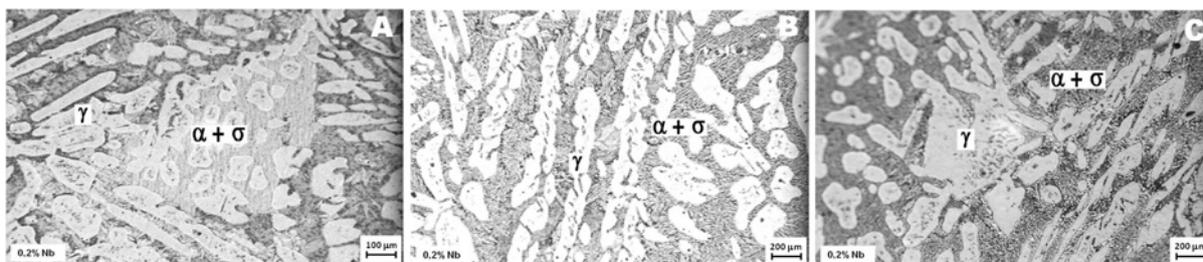


Figura 2 – Microestruturas da amostra do aço SEW 410 com teor de 0,2%Nb em peso após tratamento térmico de envelhecimento. (A) 15 minutos de tratamento; (B) 30 minutos de tratamento e (C) 60 minutos de tratamento; ($\alpha+\sigma$) fase ferrita e sigma; (γ) fase austenita.

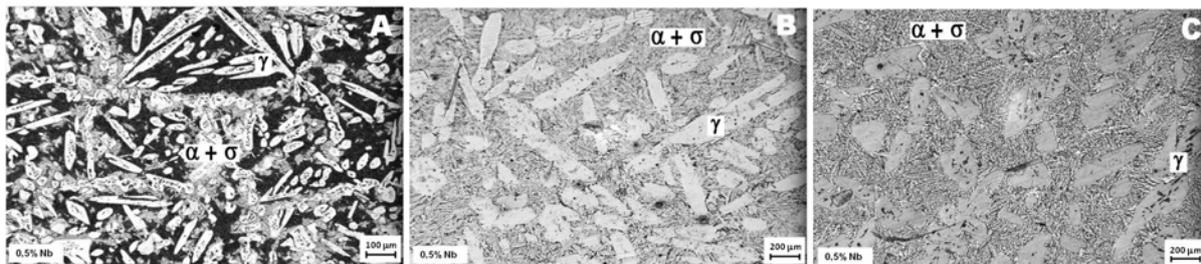


Figura 3 – Microestruturas da amostra do aço SEW 410 com teor de 0,5%Nb em peso após tratamento térmico de envelhecimento. (A) 15 minutos de tratamento; (B) 30 minutos de tratamento e (C) 60 minutos de tratamento; ($\alpha+\sigma$) fase ferrita e sigma; (γ) fase austenita.

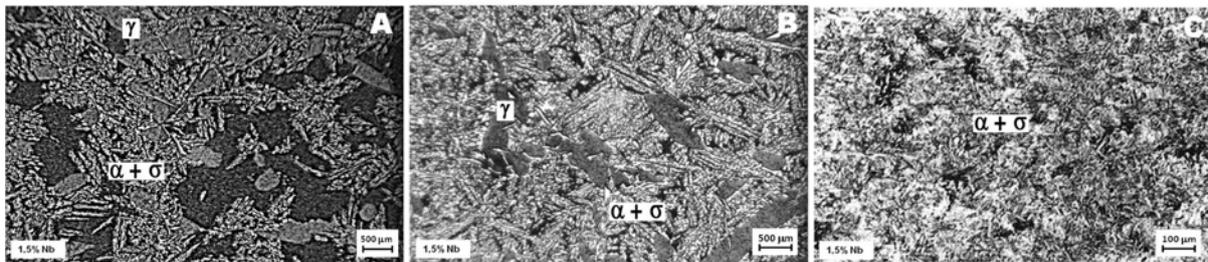


Figura 4 – Microestruturas da amostra do aço SEW 410 com teor de 1,5%Nb em peso após tratamento térmico de envelhecimento. (A) 15 minutos de tratamento; (B) 30 minutos de tratamento e (C) 60 minutos de tratamento; ($\alpha+\sigma$) fase ferrita e sigma; (γ) fase austenita.

A metalografia quantitativa para determinação das porcentagens de cada uma das fases presentes na microestrutura das amostras solubilizadas e envelhecidas estão ilustradas nas Tabelas 2 a 5.

Tabela 2 – Porcentagem volumétrica das fases presentes no aço solubilizado a 1.050°C durante 60 minutos

% em peso	Ferrita (α) %	Austenita (γ) %	Sigma (σ) %
0,2% Nb	68 ± 2	32 ± 1	-
0,5% Nb	73 ± 2	27 ± 1	-
1,5% Nb	81 ± 4	19 ± 1	-

Tabela 3 – Porcentagem volumétrica das fases presentes no aço envelhecido a 850°C durante 15 minutos

% em peso	Ferrita (α) %	Austenita (γ) %	Sigma (σ) %
0,2% Nb	58 ± 1	31 ± 2	11 ± 3
0,5% Nb	41 ± 2	27 ± 2	32 ± 1
1,5% Nb	38 ± 2	19 ± 1	43 ± 1

Tabela 4 – Porcentagem volumétrica das fases presentes no aço envelhecido a 850°C durante 30 minutos

% em peso	Ferrita (α) %	Austenita (γ) %	Sigma (σ) %
0,2% Nb	28 ± 2	37 ± 2	35 ± 1
0,5% Nb	29 ± 3	32 ± 4	39 ± 3
1,5% Nb	17 ± 4	21 ± 2	62 ± 4

Tabela 5 – Porcentagem volumétrica das fases presentes no aço envelhecido a 850°C durante 60 minutos

% em peso	Ferrita (α) %	Austenita (γ) %	Sigma (σ) %
0,2% Nb	15 \pm 5	36 \pm 1	49 \pm 7
0,5% Nb	8 \pm 3	35 \pm 1	57 \pm 2
1,5% Nb	5 \pm 7	21 \pm 1	74 \pm 9

Na Tabela 6 são apresentadas as medidas dos potenciais de pite obtidas após ensaio de polarização

Tabela 6 – Medidas do potencial de pite do aço inoxidável SEW 410

% em peso	Solubilizada 1050°C/60min	Envelhecida 850°C/15min	Envelhecida 850°C/30min	Envelhecida 850°C/60min
0,2% Nb	1,30 \pm 0,02V	1,16 \pm 0,01V	0,92 \pm 0,10V	0,55 \pm 0,05V
0,5% Nb	1,21 \pm 0,05V	1,12 \pm 0,01V	0,65 \pm 0,05V	0,22 \pm 0,03V
1,5% Nb	0,40 \pm 0,05V	0,30 \pm 0,04V	0,25 \pm 0,00V	-0,30 \pm 0,01V

As Tabelas 7 e 8 apresentam os valores de microdureza Vickers determinados nas diferentes fases das amostras em estudo.

Tabela 7 – Medidas do microdureza vickers (HV) das amostras solubilizadas a 1.050°C durante 60 minutos e envelhecidas a 850°C durante 15 minutos

% em peso	Solubilizada 1050°C/60min		Envelhecida 850°C/15min	
	Ferrita (α)	Austenita (γ)	Ferrita + Sigma ($\alpha+\sigma$)	Austenita (γ)
0,2% Nb	305 \pm 4 HV	260 \pm 1 HV	362 \pm 10 HV	277 \pm 7 HV
0,5% Nb	314 \pm 2 HV	263 \pm 6 HV	468 \pm 2 HV	276 \pm 13 HV
1,5% Nb	331 \pm 7 HV	286 \pm 7 HV	579 \pm 9 HV	411 \pm 14 HV

Tabela 8 – Medidas do microdureza vickers (HV) das amostras envelhecidas a 850°C durante 30 minutos e 60 minutos

% em peso	Envelhecida 850°C/30min		Envelhecida 850°C/60min	
	Ferrita + Sigma ($\alpha+\sigma$)	Austenita (γ)	Ferrita + Sigma ($\alpha+\sigma$)	Austenita (γ)
0,2% Nb	573 \pm 18 HV	271 \pm 11 HV	608 \pm 3 HV	273 \pm 8 HV
0,5% Nb	625 \pm 8 HV	298 \pm 9 HV	690 \pm 7 HV	290 \pm 12 HV
1,5% Nb	709 \pm 17 HV	416 \pm 7 HV	731 \pm 9 HV	451 \pm 16 HV

4 DISCUSSÃO

O tratamento térmico de envelhecimento proporcionou a formação de fase sigma de forma extremamente elevada conforme descrito na Tabela 5. Na amostra de 1,5%Nb a fase eutetóide predomina praticamente eliminando a ferrita; a austenita em pequena quantidade se confunde sobre a matriz de fase eutetóide. É possível observar correlacionando as Tabelas 2 a 5 com as Tabelas 7 e 8 o efeito da



quantidade de fase sigma no aumento das medidas da microdureza Vickers onde os resultados são pontuais e pode-se evidenciar a diferença de dureza da fase sigma quando comparado com as fases ferríticas e austeníticas. Podemos então confirmar a maior dureza da fase sigma quando comparando-se às outras fases. Analisando os valores do potencial de pite representados na Tabela 6, verifica-se uma diferença significativa nas amostras tratadas durante 30 minutos e 60 minutos, embora com 15 minutos a redução seja pouco significativa para a amostra com 0,2%Nb em peso. Portanto, torna-se necessário a continuidade dos testes galvanostáticos em outras condições eletroquímicas, para avaliar com maior precisão o efeito da fase sigma na resistência à corrosão dos aços austeno-ferríticos. Estes resultados serão importantes para correlacionar a resistência ao desgaste e os valores do potencial de pite destes aços em diferentes ambientes agressivos.

5 CONCLUSÃO

Durante o tratamento de envelhecimento, a ferrita se transforma através de uma reação eutetóide $\alpha \rightarrow \sigma$;

O nióbio favorece a formação de fase sigma (σ) e acelera o início da reação e o final da transformação ocorre mais rapidamente para o material 1,5%Nb.

O teor de austenita presente na microestrutura é reduzido à medida que o teor de Nb aumenta.

O tratamento térmico de solubilização elimina a fase σ e a presença de Nb altera consideravelmente a microestrutura após solubilização.

No material 1,5%Nb, a austenita praticamente desaparece e a estrutura duplex torna-se uma estrutura essencialmente ferrítica.

A fase sigma aumentou a dureza da matriz e o potencial de pite diminuiu com o aumento do teor de fase sigma.

Na amostra de 1,5% a dureza da austenita é maior devido à formação de fase de laves na microestrutura do material.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido da FAPES (processo nº 45413860/09) e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida.

REFERÊNCIAS

- 1 KEOWN, S.R.; PICKERING, F.B. 1986. **Niobium in ferritic stainless steels**. São Paulo, Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, (Niobium Technical report).
- 2 GUNN, R. N. 2001. **“Duplex Stainless Steel: Microstructure, Properties and Applications”**, Abington Publishing, Cambridge-England.
- 3 ROSSITTI, S. M. 2000. **Efeito do nióbio na microestrutura e nas propriedades mecânicas do aço inoxidável superduplex fundido SEW 410 W. Nr. 1.4517**. 2000. Tese (Doutorado) - Universidade São Paulo.
- 4 KAWALLA, R.; CHABBI, L. 2000. **Metallurgical aspects of thermomechanical rolling in γ/α region and influence on the properties**, Proceedings International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials, Las Vegas, USA.
- 5 NORSTRÖM, L. A.; PETTERSSON, S.; NORDIN, S. 1981. **σ -Phase embrittlement in some ferritic-austenitic stainless steels**. Zeitsch Werkstofftech, v.12, pg.229-234.
- 6 STRADOMSKI, Z.; DYJA, D. 2009. **Sigma phase precipitation in duplex phase stainless steels**. Scientific Research No 3, pg.17-18.