

ESTUDO CINÉTICO DA PRECIPITAÇÃO DE FASE SIGMA EM UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 ENVELHECIDO ISOTERMICAMENTE A 750°C, 800°C E 850°C*

Darlan Vale Bayão¹
Geraldo Lúcio de Faria²
Emiliana Cristina Marques Arthuso³
José Rogério de Oliveira Júnior⁴
Sidney Nicodemos da Silva⁵
Ivete Peixoto Pinheiro⁶

Resumo

A fase sigma (σ) é conhecida por afetar negativamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex (AIDs). Dessa forma, a exposição da liga a temperaturas elevadas durante os processos de produção, soldagem ou tratamentos térmicos devem ser realizadas de maneira cautelosa a fim de se evitar a precipitação da mesma. Assim sendo, modelos adequados para prever a precipitação da fase σ são ferramentas muito úteis. Entre os numerosos modelos, a relação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) é um dos modelos mais comumente utilizadas para descrever a cinética das transformações isotérmicas de fases em muitos sistemas regidos pelos mecanismos de nucleação e crescimento. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo cinético baseado na aplicação do modelo JMAK, da precipitação da fase σ em um AID UNS S31803 envelhecido isotermicamente nas temperaturas de 750°C, 800°C e 850°C. Concluiu-se que a cinética de precipitação da fase σ na liga obedeceu ao modelo JMAK, pois foi obtida uma boa correlação entre dados experimentais e os simulados. Observou-se que o aumento da temperatura de envelhecimento de 750°C para 850°C acelerou a cinética de precipitação de σ . A energia de ativação determinada (182,4 kJ/mol) para precipitação da fase σ neste sistema, sugere que a difusão do Cr na ferrita seja o principal mecanismo envolvido na formação dessa fase.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Fase sigma; Cinética de precipitação; Modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

KINETIC STUDY OF SIGMA PHASE PRECIPITATION IN A UNS S31803 DUPLEX STAINLESS STEEL AGED ISOTHERMICALLY AT 750°C, 800°C AND 850°C

Abstract

The sigma phase (σ) is known to negatively affect the mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels (DSSs). Thus, exposure of the alloy to elevated temperatures such as during production processes, welding or heat treatments should be performed in a cautious manner in order to avoid precipitation of σ . Thus, suitable models to predict the precipitation of the σ phase are very useful tools. Among the numerous models, the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) relationship is one of the most commonly used models to describe the kinetics of isothermal phase transformations in many systems governed by nucleation and growth mechanisms. Therefore, the present work aimed to conduct a kinetic study based on the JMAK model of the σ phase precipitation in a UNS S31803 DSS isothermally aged at 750°C, 800°C and 850°C. It was concluded that the precipitation kinetics of the σ phase in the alloy followed the JMAK model, since a good correlation was obtained between experimental and simulated data. It was observed that increasing the aging temperature from 750°C to 850°C accelerated the σ phase precipitation kinetics. The determined activation energy (182,4 kJ/mol) for σ phase precipitation in this system suggests that the diffusion of Cr in ferrite is the main mechanism involved in the formation of this phase.

Keywords: Duplex stainless steel; Sigma phase; Precipitation kinetics; Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model

- ¹ *Graduação em Engenharia Metalúrgica (Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP), Especialização MBA em Gestão da Qualidade integrada ao Meio Ambiente (Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais - PUC Minas), MSc. em Engenharia de Materiais (Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG), Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*
- ² *Graduação em Física aplicada a Ciência dos Materiais (Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP), MSc. e Dr. em Engenharia de Materiais (Rede Temática em Engenharia de Materiais – REDEMAT), Professor adjunto, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMAT), Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil.*
- ³ *Graduação em Engenharia de Materiais (Centro Universitário do Leste de Minas Gerais – Unileste), MSc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG), Metalurgista Inox, PMI - Metalurgia de Inox, APERAM South America, Timóteo, Minas Gerais, Brasil.*
- ⁴ *Graduação em Engenharia Metalúrgica (UFMG), MSc. em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (UFMG), Pesquisador, PPD – Centro de Pesquisa, APERAM South America, Timóteo, Minas Gerais, Brasil.*
- ⁵ *Graduação em Física Bacharelado (UFMG), MSc. e Dr. em Engenharia Metalúrgica e de Minas (UFMG), Professor efetivo, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*
- ⁶ *Graduação em Engenharia Química (UFMG) e em Engenharia Metalúrgica (UFMG), MSc. e Dr. em Engenharia Metalúrgica e de Minas (UFMG), Professora titular, Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAT), Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.*

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os aços inoxidáveis duplex (AIDs) têm sido vastamente aplicados em diversas áreas, principalmente devido à combinação atrativa de propriedades mecânicas e resistência à corrosão que o material oferece. O excelente desempenho da liga é atribuído à sua composição química (CQ) e à microestrutura duplex composta por frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita (α) e austenita (γ) [1].

Nos AIDs, as transformações de fase no estado sólido desempenham um papel importante no balanço de sua microestrutura e, conseqüentemente, nas propriedades finais da liga. Transformações difusionais, principalmente, fenômenos de precipitação são um importante campo de pesquisa para o qual deve ser dada especial atenção [2].

No entanto, fenômenos de precipitação ocorrem quando os AIDs são expostos a temperaturas (T) na faixa de 600°C e 1000°C. Dentre os precipitados, a fase σ é a mais estudada devido à sua precipitação em maior fração volumétrica em relação às demais fases deletérias e em razão da sua rápida cinética de precipitação. Um ciclo térmico inadequado pode causar a precipitação de σ e, uma vez formada, esta fase pode afetar negativamente as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos AIDs, podendo afetar severamente a qualidade e a confiabilidade dos produtos fabricados pela liga duplex [3, 4].

A fase σ se precipita em temperaturas elevadas através de um processo de difusão dos elementos estabilizadores da α (alfagêneos) na α , como o Cr e o Mo [2]. A precipitação da fase σ ocorre preferencialmente nos contornos de fase α/γ , devido à alta energia interfacial que favorece tal precipitação, e nos contornos de grão α/α crescendo para o interior da α , uma vez que a taxa de precipitação de σ na α é aproximadamente 100 vezes maior do que na fase austenítica em virtude da α possuir menor densidade de empacotamento atômico em comparação com a γ [5].

Em termos de cinética de precipitação da fase σ , alguns estudos propuseram que ela fosse nucleada pela reação eutetóide da α ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$), gerando σ e uma γ empobrecida em Cr e Mo denominada austenita secundária (γ_2), e fosse determinada principalmente pela temperatura e pelo tempo durante o processo de envelhecimento [1].

Vários parâmetros físicos podem afetar a transformação da α para σ nos AIDs, tais como a CQ, a fração volumétrica da α , o pré-tratamento térmico e/ou mecânico prévio, o tamanho de grão ferrítico, além do efeito direto da temperatura e do tempo de encharque de envelhecimento [2].

A precipitação da fase σ é um processo de nucleação e crescimento cuja cinética é controlada pela termodinâmica e pela difusão principalmente do Cr e Mo [1, 6].

Devido ao seu grande efeito nas propriedades finais dos AIDs, a cinética de precipitação da fase σ é amplamente investigada na literatura. Entre os numerosos modelos cinéticos, a relação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), que estabelece uma relação entre a fração volumétrica de uma fase e o tempo de encharque durante o processo de envelhecimento isotérmico, é uma das teorias mais comumente utilizadas para descrever a cinética das transformações de fase em muitos sistemas regidos pelos mecanismos de nucleação e o crescimento [1, 2].

Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo cinético, baseado no modelo JMAK, da precipitação de fase σ em um AID UNS

S31803 envelhecido isotermicamente a 750°C, 800°C e 850°C por períodos de tempo de até 4h.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A liga utilizada no presente estudo trata-se de um aço inoxidável duplex da classe UNS S31803 (2205) que foi fornecido pela empresa APERAM *South America* em forma de chapas com espessura nominal de 4mm, laminadas a quente, recozidas e decapadas. A CQ do material foi fornecida pelo fabricante e é apresentada na Tabela 1 juntamente com a especificação química da liga, conforme expresso na norma A240/A240M – 18 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) [7].

Tabela 1. Comparação da CQ (% em peso) do AID UNS S31803 utilizado no trabalho com a norma A240/A240M – 18 da ASTM.

Fonte: Adaptado de [7].

Aço/Norma	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	W	N* (ppm)
UNS S31803 (2205)	0,01	1,81	0,26	0,02	0,00	22,42	5,43	3,01	0,19	0,02	1527
ASTM A240/A240M – 18	0,03 (máx.)	2,00 (máx.)	1,00 (máx.)	0,03 (máx.)	0,02 (máx.)	21,00-23,00	4,50-6,50	2,50-3,50	-	-	800-2000

Verificam-se, a partir da Tabela 1, que os elementos químicos da CQ da liga estão todos dentro da tolerância determinada pela norma da ASTM para os AIDs da classe UNS S31803.

A partir da CQ do material (Tabela 1), foi gerado um diagrama de fases no equilíbrio para a liga por meio de uma simulação termodinâmica no *software* Thermo-Calc®, utilizando-se a base de dados TCFE6. O objetivo da simulação foi avaliar quantitativamente as frações das fases em equilíbrio termodinâmico em função da temperatura.

As chapas recebidas foram cortadas longitudinalmente em forma de tiras e, em seguida, transversalmente em 15 amostras com dimensões aproximadas de 25mm x 15mm x 4mm.

Após seccionadas, todas as amostras foram submetidas ao tratamento térmico (TT) de solubilização à temperatura de 1050°C por 30min, seguido de resfriamento em água à temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram submetidas aos TTs de envelhecimento isotérmico a 750°C, 800°C e 850°C por diferentes períodos de tempo (10min, 30min, 1h, 2h e 4h) seguidos de resfriamento em água à temperatura ambiente. Posteriormente, secções metálicas do plano de laminação da chapa foram encaminhadas para posterior preparação metalográfica utilizando técnicas padrão de lixamento e polimento mecânico. Destaca-se que, anteriormente ao ataque, a superfície da amostra foi polida utilizando-se pastas de diamante com granulometria de até 1µm.

O reativo Beraha modificado foi selecionado para realização dos ataques químicos, uma vez que a partir de estudos anteriores [8, 9] tal reativo foi considerado como o mais indicado, tanto para o ataque de amostras na condição solubilizada quanto na condição envelhecida. As principais informações sobre o ataque químico utilizando-se o Beraha modificado são exibidas na Tabela 2. **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

Tabela 2. Principais informações sobre o ataque realizado com o reativo Beraha modificado

Fonte: Adaptado de [8, 9]

Reativo	Composição química	Natureza do ataque	Método de ataque	Tempo de ataque
Beraha modificado	20mL de HCl 80mL de H ₂ O 1g de K ₂ S ₂ O ₅ 2g de (NH ₄) HF ₂	Ataque químico	Imersão	25-30s

Em seguida, para se ter representatividade, foram obtidos 20 diferentes campos com ampliação de 400x a partir de áreas distintas de cada uma das amostras utilizando-se um microscópio óptico metalográfico platina invertida da marca Kontrol modelo IM713.

Para a quantificação das fases reveladas pelo reativo foi utilizada a estereologia quantitativa utilizando-se o *software* analisador de imagens ImageJ® versão 1.52 e as médias das frações volumétricas experimentais V_{α} , V_{γ} e V_{σ} foram então calculadas.

O estudo da cinética de precipitação da fase σ foi realizada a partir das medidas experimentais das frações volumétricas de σ calculadas pela estereologia quantitativa e das frações de σ calculadas em condições de equilíbrio ($V_{\sigma eq}$) simulados pelo Themo-Calc®, considerando as amostras submetidas aos envelhecimentos a 750°C, 800°C e 850°C. Para isto, foi necessário realizar uma simulação matemática (*software* Origin® 9) baseada na equação de JMAK, mais conhecida como equação de Avrami, que descreve como a extensão da transformação de uma fase em condições isotérmicas de um dado material ocorre em função do tempo de TT e da temperatura.

A aplicação desta teoria à cinética de transformação de fases requer considerar algumas premissas como: a) a transformação ocorre em condições isotérmicas, b) a taxa de nucleação é constante ou é máxima no início da transformação e diminui no final da transformação e c) a nucleação ocorre em sítios aleatórios [5].

Para o cálculo do parâmetro cinético denominado energia de ativação da fase σ (Q_{σ}), inicialmente foi necessário calcular os parâmetros n e k da equação de Avrami, apresentada na Equação 1, a partir de uma simulação matemática realizada no *software* Origin® 9.

$$f = \frac{V_{\sigma}}{V_{\sigma eq}} = 1 - e^{-kt^n} \quad (1)$$

Onde f denota a fração relativa de σ transformada ou experimental (V_{σ}) em relação ao previsto para as condições de equilíbrio ($V_{\sigma eq}$), calculada ($0 < f < 1$) após um tratamento isotérmico por um período de tempo t . O parâmetro n é uma constante denominada expoente de Avrami que varia de acordo com o controle do fenômeno da transformação de fase e k é uma constante de velocidade, que leva em conta os efeitos associados à nucleação e crescimento de fases que pode ser determinada a partir da equação Arrhenius definida pela Equação 2 [6].

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-Q_{\sigma}}{R.T}\right)} \quad (2)$$

Onde A é o fator de frequência, Q_σ é a energia de ativação para a formação da fase σ , R é a constante universal dos gases ($8,31 \frac{J}{mol.K}$) e T é a temperatura absoluta (Kelvin).

As simulações termodinâmicas realizadas pelo Thermo-Calc® consideram o equilíbrio termodinâmico entre as fases, ou seja, o *software* realiza os cálculos das frações de fases considerando que o critério de menor energia livre para o sistema, na temperatura avaliada, seja alcançado. Portanto os valores calculados pela simulação termodinâmica correspondem às frações de σ em equilíbrio ($V_{\sigma eq}$). É importante ressaltar que, para os cálculos foram tomados os valores de $V_{\sigma eq}$ para as temperaturas de 750°C, 800°C e 850°C.

A partir dos dados experimentais (V_σ) e simulados ($V_{\sigma eq}$), foram realizadas regressões não lineares fazendo-se uso do *software* Origin® 9, tomando como base a equação de Avrami, onde foi possível construir curvas para cada temperatura de tratamento, do tipo f em função do tempo. Estas curvas foram ajustadas tomando como base a Equação 1 e, a partir disso, foram calculados os valores dos parâmetros k e n para cada uma das temperaturas de envelhecimento na qual as amostras foram submetidas.

Sabe-se que os parâmetros cinéticos da precipitação de σ descritos na Equação 2 podem ser calculados reescrevendo-se a Equação 3 e utilizando o logaritmo natural (\ln), ou seja:

$$\ln k = \ln A + \left(-\frac{Q_\sigma}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

E, finalmente, por meio dos três pontos determinados por meio das diferentes temperaturas de envelhecimento (750°C, 800°C e 850°C) utilizando-se a Equação 3, realizou-se uma regressão linear e, então, a Q_σ pôde ser calculada a partir do coeficiente angular da reta (termo $-\frac{Q_\sigma}{R}$ da Equação 3) de uma função do 1º grau ($\ln k$ em função de $\frac{1}{T}$).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Simulação termodinâmica

A simulação do diagrama de fases no equilíbrio (*property diagram*), com base na CQ fornecida pela APERAM *South America* (Tabela 1), serviu para auxiliar na previsão quantitativa das fases previstas em condição de equilíbrio termodinâmico e, principalmente, para fornecer a fração volumétrica da fase σ em equilíbrio ($V_{\sigma eq}$) em função da temperatura, conforme apresentado na Figura 1.

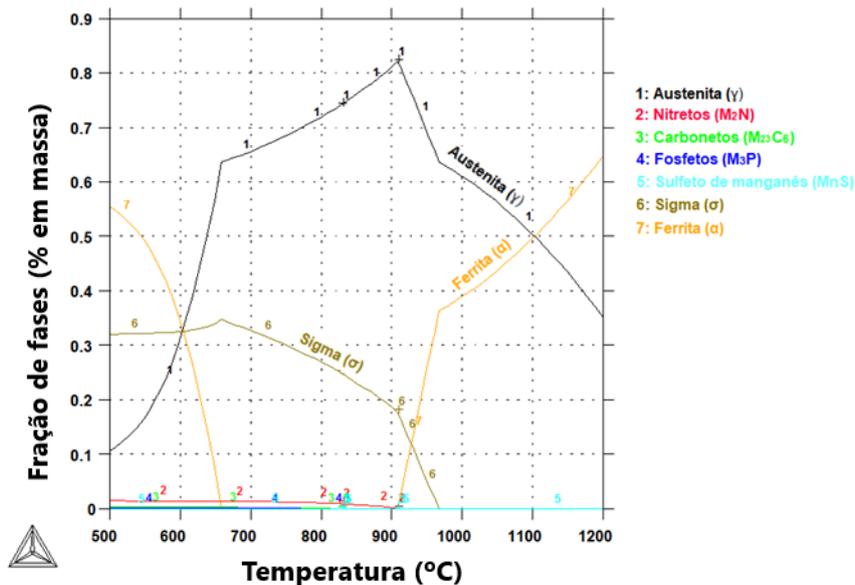


Figura 1. Simulação termodinâmica realizada a partir do software Thermo-Calc® do material estudado no presente trabalho.

Com base no diagrama apresentado na Figura 1, pode-se notar que as fases presentes em condições de equilíbrio considerando o intervalo de temperatura de 500°C a 1200°C são: α , γ , σ , carbonetos, nitretos e outras com frações tão baixas que podem ser desprezadas. Os cálculos indicam que a α transforma-se em uma combinação de γ e σ durante o aquecimento e em torno de 660°C, a α desaparece. Entre aproximadamente 660°C e 910°C, a α não existe e σ se transforma parcialmente em γ à medida que a temperatura aumenta. A cerca de 910°C, a α reaparece e σ continua a diminuir até desaparecer completamente a uma temperatura em torno de 970°C. Este resultado está em concordância com trabalhos anteriores de Santos e Magnabosco (2016) e Magnabosco (2009) [10, 11]

Na Tabela 3 é apresentado um resumo com as frações volumétricas da fase σ em equilíbrio ($V_{\sigma eq}$) obtidas a partir da Figura 1.

Tabela 3. Resumo das frações volumétricas da fase σ em equilíbrio ($V_{\sigma eq}$) obtidos pelos cálculos termodinâmicos do *software* Thermo-Calc® para o AID UNS S31803 estudado.

Temperatura (°C)	Fração volumétrica da fase σ em equilíbrio ($V_{\sigma eq}$)
750	30,0%
800	26,3%
850	23,0%
1050	0,0%

A partir da Tabela 3, nota-se que a $V_{\sigma eq}$ diminui com o aumento da temperatura e que o $V_{\sigma eq}$ é igual a 0,0% para temperatura de 1050°C (temperatura do TT de solubilização utilizada), indicando que esta foi dissolvida a partir do TT, considerando-se equilíbrio termodinâmico entre as fases. É importante ressaltar que o valor da $V_{\sigma eq}$ (23,0%) a 850°C é muito próximo ao valor de 24,0% encontrado em trabalhos anteriores [12].

3.2. Quantificação de fases (estereologia quantitativa)

Após analisar as fotomicrografias geradas pela microscopia óptica, obtiveram-se as frações volumétricas da α , γ e σ por meio da técnica de estereologia quantitativa utilizando o *software* ImageJ®. Na Tabela 4 são apresentadas as médias das frações volumétricas (V_α , V_γ e V_σ) presentes na microestrutura das amostras solubilizada e envelhecidas a 750°C, 800°C e 850°C juntamente com seus respectivos desvios padrões.

Tabela 4. Média das frações volumétricas da α , γ e σ e seus respectivos desvios padrões calculadas a partir da técnica de estereologia quantitativa.

Condição	V_α	Desvio Padrão (V_α)	V_γ	Desvio Padrão (V_γ)	V_σ	Desvio Padrão (V_σ)
Solubilizada a 1050°C	45	5	55	5	0	0
750°C por 10min	45	5	55	5	0	0
750°C por 30min	47	5	53	5	0	0
750°C por 1h	36	4	58	4	6	1
750°C por 2h	31	3	63	3	6	2
750°C por 4h	25	3	64	3	11	2
800°C por 10min	51	4	49	4	0	0
800°C por 1h	30	3	61	3	1	1
800°C por 2h	21	1	65	2	14	1
800°C por 4h	18	1	66	2	16	2
850°C por 10min	45	5	55	5	0	0
850°C por 30min	38	4	59	4	3	0
850°C por 1h	33	3	51	4	16	2
850°C por 2h	29	2	51	3	20	2
850°C por 4h	22	3	56	5	22	3

Analisando a Tabela 4, verifica-se que a V_α decresce conforme se aumenta o tempo do envelhecimento. Observa-se ainda que, este decréscimo é mais acentuado quanto maior é a temperatura de envelhecimento. No intervalo de envelhecimento (750°C, 800°C e 850°C) na qual o material foi submetido, a γ é favorecida termodinamicamente e, dessa forma, caso o tempo de TT seja significativo, haverá uma decomposição da α em γ secundária e fase σ ($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$). Devido ao fato desta transformação ser controlada por difusão, a fração de α é estreitamente dependente do tempo de exposição do material ao TT, de forma que a V_α decresce com o aumento do tempo de envelhecimento sendo consumida pela fase σ [10].

3.3. Análise de cinética de precipitação de σ usando o modelo JMAK

Existem diferentes modelos para prever a energia de ativação da fase σ (Q_σ) em condições isotérmicas e, conforme mencionado anteriormente, um dos mais utilizados é o modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK).

Assim sendo, foram realizadas simulações matemáticas, utilizando como ferramenta o *software* Origin® 9, que tiveram como base a equação de Avrami, de acordo com a Equação 1.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados das frações de transformação de σ (f), calculados para cada condição de TT, sabendo-se que as $V_{\sigma eq}$ calculadas pelo

Thermo-Calc® são iguais a 30,0% para 750°C, 26,3% para 800°C e 23,0% para 850°C.

Tabela 5. Resultados das frações relativas de σ (f)

Condição	% σ (experimental)	$f = \frac{V_{\sigma}(\text{experimental})}{V_{\sigma\text{eq}}(\text{Thermo - Calc®})}$
Solubilizada	0	0,00
750°C por 10min	0	0,00
750°C por 30min	0	0,01
750°C por 1h	6	0,18
750°C por 2h	6	0,21
750°C por 4h	11	0,36
800°C por 10min	0	0,01
800°C por 1h	10	0,36
800°C por 2h	14	0,53
800°C por 4h	16	0,60
850°C por 10min	0	0,01
850°C por 30min	3	0,12
850°C por 1h	16	0,72
850°C por 2h	20	0,85
850°C por 4h	22	0,96

Após os cálculos das frações relativas de σ (f), foram realizadas as simulações no software Origin® 9. Os resultados para os TTs realizados a 750°C, 800°C e 850°C, estão exibidas na Figura 2 (a), (b) e (c).

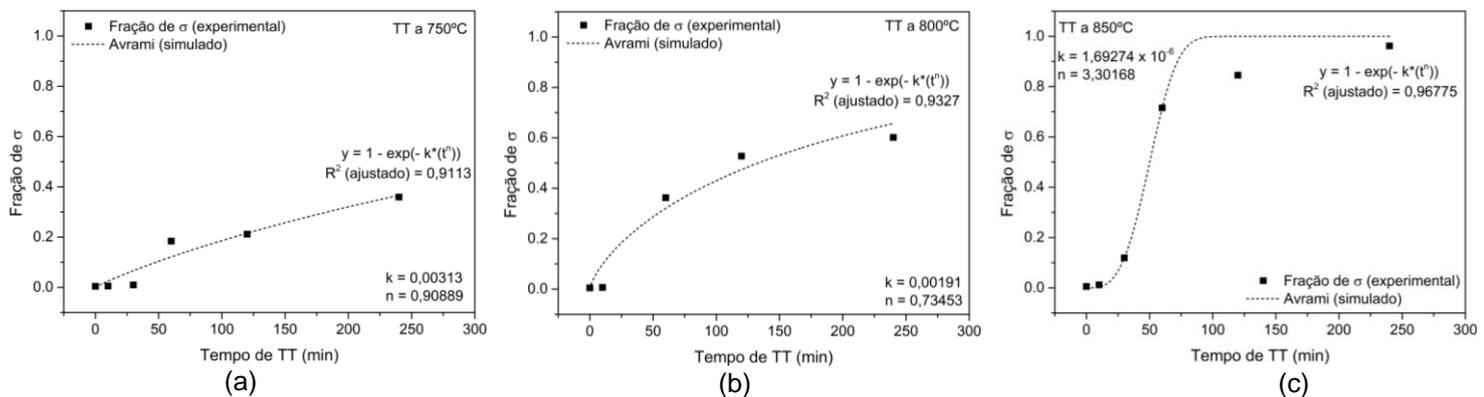


Figura 2. Fração de σ experimental e simulada, a partir da equação de Avrami, em função do tempo de envelhecimento (até 240min). (a) TT a 750°C; (b) TT a 800°C; (c) TT a 850°C.

A partir da Figura 2 (a) e (b), observa-se que os tempos de TT para o estudo da cinética de precipitação da fase σ não foram suficientemente longos para que as frações relativas de σ (f) atingissem os valores previstos para o equilíbrio (valores próximos de 1,0) quando comparado com os TTs realizados a 850°C (Figura 2 (c)). Teoricamente, usando o modelo de JMAK e os dados da fração volumétrica da fase σ (V_{σ}) obtida pelo envelhecimento de curto prazo, é possível extrapolar o valor de V_{eq} e o tempo necessário para alcançá-lo [12]. Devido a isso, conforme mostrado na Figura 3 (a), (b) e (c), foram simuladas curvas para tempos mais longos (2500min, ou seja, aproximadamente 42h - tempo necessário para que a fração relativa de σ alcançasse valores próximos a 1,0 para os TTs realizados a 750°C, devido à sua cinética de formação de fase σ mais lenta).

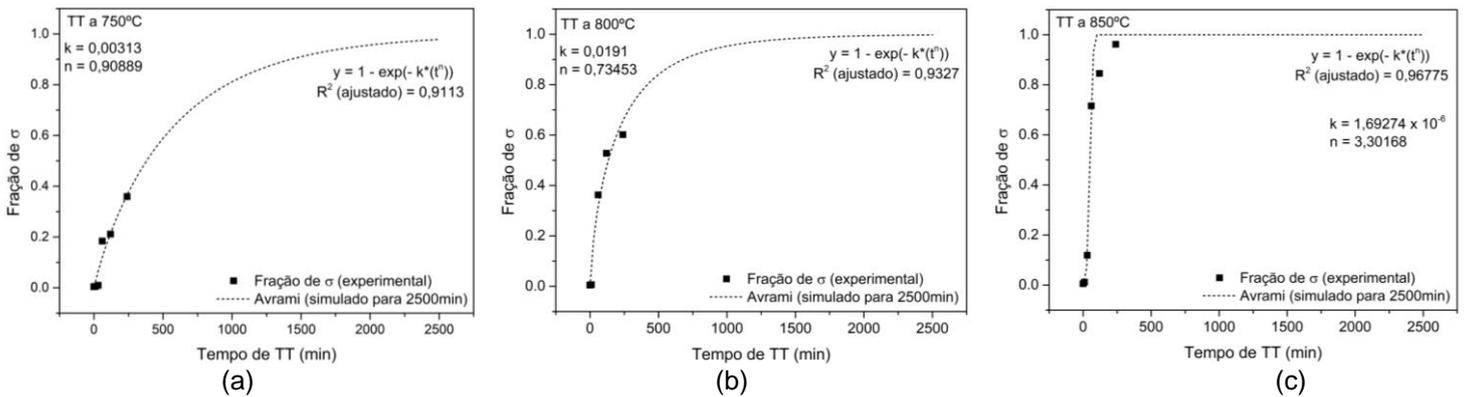


Figura 3. Fração de σ experimental e simulada, a partir da equação de Avrami, em função do tempo de envelhecimento (até 2500min). (a) TT a 750°C; (b) TT a 800°C; (c) TT a 850°C

A partir da Figura 3 (a), (b) e (c) observa-se que, na simulação para o tempo de 2500min, a fração relativa da fase σ atingiu valores próximos a 1,0 para as três temperaturas de envelhecimento.

Analisando os valores de n verifica-se que, para as temperaturas de 750°C e 800°C o valor do expoente é um número tendendo a 1, estando em concordância com os resultados de outros autores [3, 11] o que é coerente para esse tipo de sistema, pois o parâmetro n está associado ao mecanismo de nucleação da nova fase.

Segundo a literatura [13] quando o parâmetro n tende a 1, pode-se interpretar que o precipitado se forma após a saturação, onde seu crescimento é controlado por uma interface (contorno de grão) que é o caso da precipitação da fase σ , ou seja, nucleação no contorno de grão após saturação. Conforme mostrado na Figura 4 (a) (b) e (c), a suposição da saturação do sítio de nucleação é válida para as condições na qual o material foi submetido, considerando as microestruturas encontradas nos estágios iniciais da formação de σ .

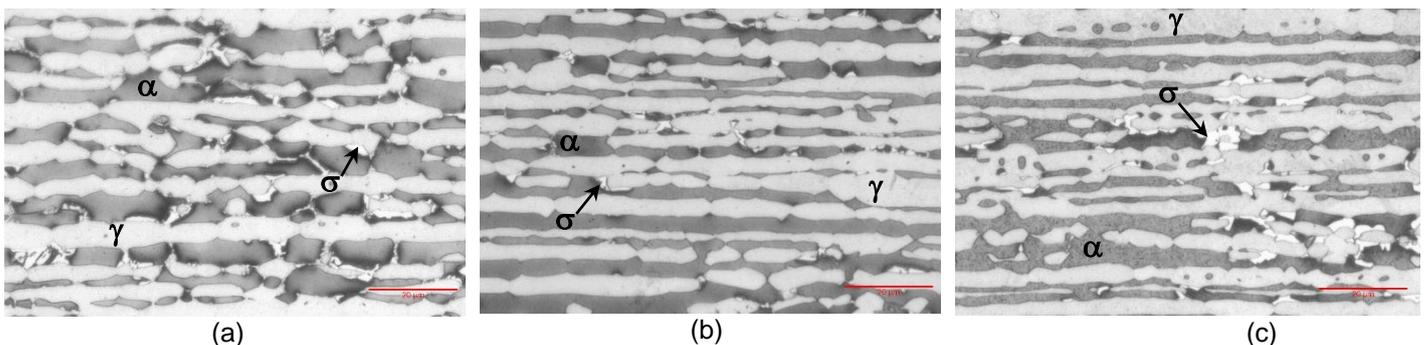


Figura 4. Fotomicrografias evidenciando os estágios iniciais da nucleação de σ (a) TT a 750°C por 2h; (b) TT a 800°C por 30min e (c) TT a 850°C por 30min. Ataque: Beraha modificado.

De acordo com a Figura 4 (a), (b) e (c), verifica-se que σ forma-se preferencialmente nos contornos de fase α/γ e contornos de grão α/α , durante os primeiros estágios da transformação e, em seguida, cresce para o interior da α por meio de um mecanismo envolvendo difusão, estando de acordo com estudos anteriores [4].

Na Tabela 6 são mostrados os valores de n de acordo com cada condição de nucleação.

Tabela 6. Valores de n para a equação de Avrami ($f = 1 - e^{-kt^n}$)
Fonte: Adaptado de [13]

Condições	n
aumento da taxa de nucleação	>4
taxa de nucleação constante	4
taxa de nucleação decrescente	3-4
taxa de nucleação zero (saturação dos sítios de nucleação)	3
nucleação na aresta de grão (<i>grain edge</i>) após saturação	2
nucleação no contorno de grão (<i>grain boundary</i>) após saturação	1

Portanto, analisando a Tabela 6, principalmente em função da literatura [13], da física do sistema (termodinâmica e mecanismos de nucleação de σ) e do pequeno volume de dados experimentais de quantificação de fase σ realizadas no presente trabalho os valores de n foram considerados igual a 1. Assim sendo, os valores de k foram recalculados, conforme descrito na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros calculados para realização da simulação e da regressão linear ($n = 1$).

T (°C)	T (K)	k (s ⁻¹)	n
750	1023	0,00196	1
800	1073	0,00521	1
850	1123	0,01352	1

A partir dos valores recalculados de k e $n=1$, foram plotados os gráficos exibidos na Figura 5 (a), (b) e (c).

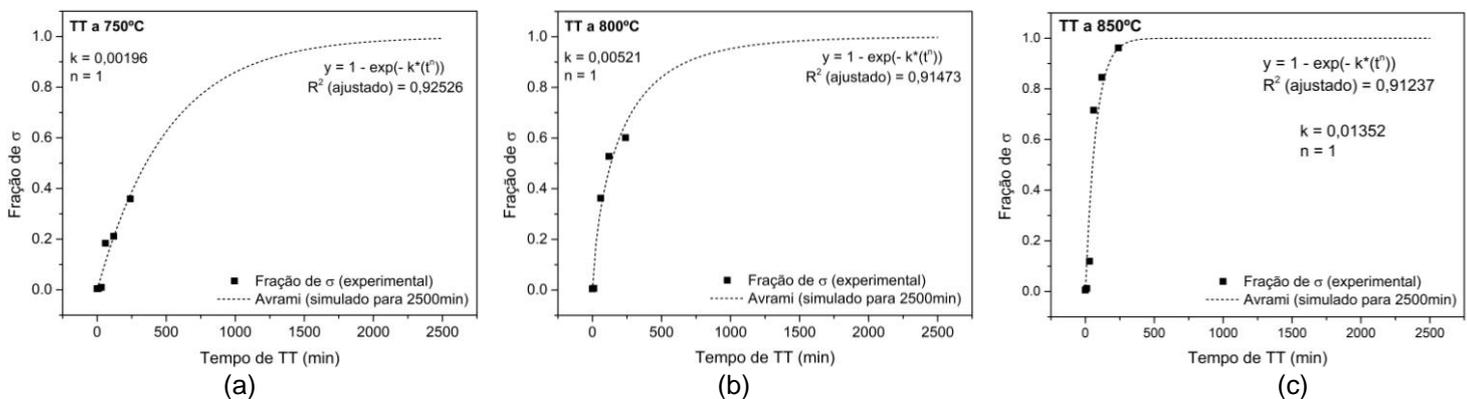


Figura 5. – Fração de σ experimental e simulada, a partir da equação de Avrami, em função do tempo de envelhecimento (até 2500min) com $n = 1$. (a) TT a 750°C; (b) TT a 800°C; (c) TT a 850°C.

Além disso, foi plotado um gráfico englobando as três simulações (750°C, 800°C e 850°C) em um mesmo plano cartesiano, conforme mostrado na Figura 6, com o objetivo de comparar a cinética de precipitação de σ das três temperaturas de envelhecimento.

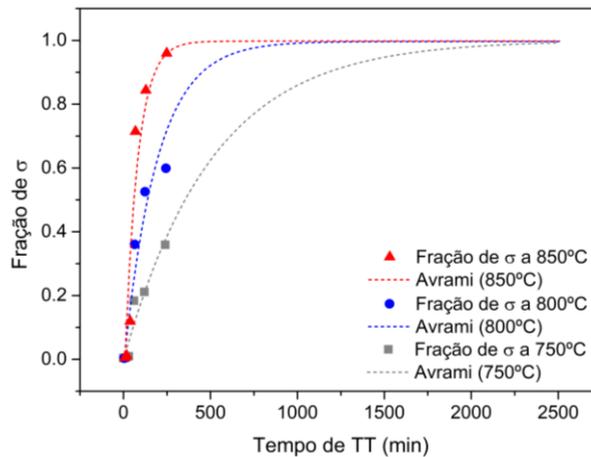


Figura 6. Comparação entre as três simulações (750°C, 800°C e 850°C) das frações de σ experimentais e simuladas, a partir da equação de Avrami, em função do tempo de envelhecimento simulado (2500min) para $n = 1$.

A partir da Figura 6 observa-se que, para a temperatura de 850°C a fração relativa de σ chega próximo do equilíbrio em torno de 500min de TT, já para a temperatura de 800°C por volta de 1000min e, para a temperatura de 750°C aproximadamente em 2500min. Dessa forma, pode-se constatar que a cinética da formação de σ se torna mais acelerada conforme o aumento da temperatura de envelhecimento utilizadas nesse estudo, ou seja, a taxa ou velocidade de transformação de $\sigma_{(750^\circ\text{C})} < \sigma_{(800^\circ\text{C})} < \sigma_{(850^\circ\text{C})}$. Este resultado corrobora com estudos anteriores, uma vez que ambas taxas de nucleação e crescimento de σ são mecanismos termicamente ativados, e a temperatura possui um efeito significativo sobre a cinética da transformação [4].

3.4. Energia de ativação da fase σ

A energia de ativação para nucleação heterogênea de σ (Q_σ), pode ser determinada utilizando-se a Equação 3, traçando-se $\frac{1}{T}$ vs $\ln k$ onde Q_σ pode ser determinado a partir do coeficiente angular da reta.

Com o valor de n igual a 1, proveniente da literatura, e os valores recalculados de k , foram encontrados os valores de x ($\frac{1}{T}$) e y ($\ln k$) para cada temperatura de envelhecimento, conforme descrito na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros calculados para realização da simulação e da regressão linear ($n = 1$).

T (°C)	T (K)	k (s ⁻¹)	n	$1/T$	$\ln k$
750	1023	0,00196	1	0,000978	-6,23481
800	1073	0,00521	1	0,000932	-5,25718
850	1123	0,01352	1	0,00196	-4,30359

Com posse dos resultados de $\frac{1}{T}$ e $\ln k$ descritos na Tabela 8, foi realizada uma regressão linear para se calcular a energia de ativação da fase σ (Q_σ), conforme mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

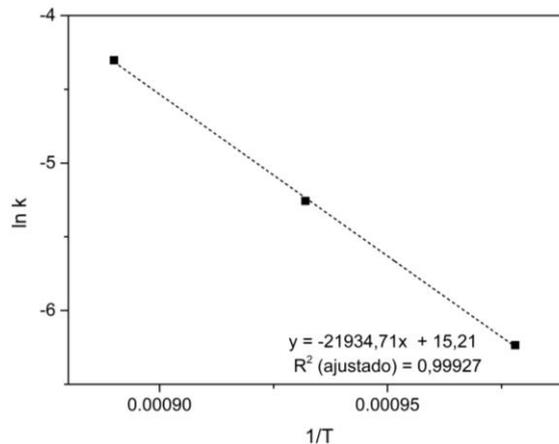


Figura 7. Regressão linear utilizada para energia de ativação de σ .

Após a regressão linear, a energia de ativação da fase σ foi calculada a partir da Equação 3, onde encontrou-se um valor de 182,4 kJ/mol, corroborando com resultados encontrados por Magnabosco (2009) (185 kJ/mol) e Ferro (2013) (202 kJ/mol) [11, 14]

Sabe-se ainda que, de acordo com Magnabosco (2009) [11], a energia de ativação da nucleação e crescimento da fase σ ($Q_{\sigma} = 185$ kJ/mol) é próximo à energia de ativação para a difusão do Cr na α (235 kJ/mol para difusão no interior do grão e 218 kJ/mol para a difusão ao longo da linha do contorno de grão na α), e menor do que a energia de ativação para difusão do Cr na γ (278 kJ/mol), indicando que a nucleação e crescimento da fase σ na α depende fortemente da difusão do Cr nos contornos de grão α/α ou nos contornos de fase α/γ . Portanto, a dependência da formação de σ com difusão de Cr na α é prevista, uma vez que a nucleação de σ ocorre preferencialmente nas interfaces α/γ , e seu crescimento é estreitamente relacionado com o consumo da α .

Além do mais, segundo Magnabosco (2009) [11], a difusão do Mo na α apresenta alta energia de ativação (289 kJ/mol) quando comparada com a energia de ativação para a nucleação e crescimento da fase σ na α (185 kJ/mol), indicando que a difusão de Cr é, provavelmente, o principal processo termicamente ativado envolvido na formação da fase σ , porém a difusão do Mo na formação de σ não pode ser desprezada, uma vez que a fase σ contém quantidades consideráveis de Mo [10, 14].

4. CONCLUSÃO

O presente estudo permitiu concluir que:

- A cinética da precipitação da fase σ no AID UNS S31803 estudado obedece ao modelo JMAK.
- Foi obtida uma boa correlação (R^2 ajustado > 0,9) entre dados experimentais e simulados, utilizando-se o modelo JMAK, ainda que utilizando tempos curtos de envelhecimento (4h) em comparação ao tempo necessário para se atingir as condições de equilíbrio para σ .
- O aumento da temperatura de envelhecimento de 750°C para 850°C acelera a cinética de precipitação de σ .
- A energia de ativação da formação de σ foi determinada (182,4 kJ/mol) estando em concordância com outros resultados da literatura.

- Uma comparação do valor encontrado de Q_{σ} (182,4 kJ/mol) com a energia de ativação para difusão de Cr na α (218 kJ/mol) leva a concluir que a difusão de Cr é, provavelmente, o principal processo termicamente ativado envolvido na formação da fase σ .

Agradecimentos

Os autores agradecem a APERAM pelo fornecimento do material utilizado na pesquisa e pela simulação termodinâmica realizada no *software* Thermo-Calc®, o CEFET-MG pela estrutura oferecida e a FAPEMIG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Ma M, Ding H, Misra RDK, Tang ZY, Li HB, Fan GW. A study on precipitation kinetics of sigma phase in a hot-rolled super duplex stainless steel during isothermal aging based on the Johnson–Mehl–Avrami model. *Ironmaking and Steelmaking*.2017;44(4):311-318.
- 2 Badji R et al. Precipitation kinetics and mechanical behavior in a solution treated and aged dual phase stainless steel. *Materials Chemistry and Physics*.2014;148(3):664-672.
- 3 Akisanya AR, Obi U, Renton NC. Effect of ageing on phase evolution and mechanical properties of a high tungsten super-duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*. 2011; 535(?):281-289.
- 4 Elmer JW, Palmer TA, Specht ED. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2007; 38(3):464-475.
- 5 Badji R, Bouabdallah M, Bacroix B, Kahloun C, Bettahar K, Kherrouba N. Effect of solution treatment temperature on the precipitation kinetic of σ -phase in 2205 duplex stainless steel welds. *Materials Science and Engineering A*. 2008; 496 (1-2):447-454.
- 6 Ferro P, Bonollo F. A semiempirical model for sigma-phase precipitation in duplex and superduplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2011; 43(4):1109-1116.
- 7 American Society for Testing and Materials. ASTM A240/A240M-18: standard specification for chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels and for general applications. West Conshohocken–USA, 2018,12p.
- 8 Bayão DV, Faria GL, Arthuso GL, Mota GL, Silva SN, Pinheiro IP. Comparação entre diferentes tipos de reagentes metalográficos utilizados na caracterização microestrutural de um aço inoxidável duplex UNS S31803 por meio da microscopia óptica. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Anais do 23º CBECiMat; 2018 nov 04-08; Foz do Iguaçu, Brasil. São Paulo: Metallum Congressos Técnicos e Científicos; 2018. p. 4412-4424.
- 9 Bayão DV. Influência das transformações de fases nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável duplex UNS S31803 (SAF 2205) envelhecido isotermicamente a 750°C e a 850°C [Dissertação]. Belo Horizonte: CEFET-MG; 2019.
- 10 Santos DC, Magnabosco R. Kinetic study to predict sigma phase formation in duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2016;47(4):1554-1565.
- 11 Magnabosco R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. *Materials Research*. 2009; 12(3):321-327.
- 12 Ferro P, Fabrizi A, Nilsson, JO. Intermetallic phase precipitation in duplex stainless steels: considerations on the use of Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov equation. *Research and Reports on Metals*. 2017; 1(2):1-6.
- 13 Christian, JW. The theory of transformations in metals and alloys. Kidlington: Pergamon Press; 2002.
- 14 Ferro P. A dissolution kinetics model and its application to duplex stainless steels. *Acta Materialia*. 2013; 61(9):3141-3147.