

# ESTUDO DA SOLIDIFICAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDUPLEX 2507 MODIFICADOS COM BORO CONFORMADOS POR SPRAY\*

Thiago Pama Lopes<sup>1</sup>  
Cláudio Shyinti Kiminam<sup>2</sup>  
Walter José Botta Filho<sup>2</sup>  
Claudemiro Bolfarin<sup>2</sup>

## Resumo

O presente trabalho teve como objetivo estudar a formação de fases em um aço inoxidável superduplex 2507, com adição de diferentes teores de boro, por meio do software termodinâmico Thermo-Calc, versão 4.0, avaliando a formação de boretos, considerando condições de equilíbrio e segundo o modelo de Scheil na solidificação. Os resultados foram comparados com experimentos realizados utilizando-se um aço inoxidável superduplex de uma classe ligeiramente inferior (menor PREn) ao utilizado neste trabalho, com 3,7% em massa de boro. Verificou-se a formação de boretos primários do tipo  $(Fe,Cr)_2B$  tanto nos cálculos termodinâmicos quanto na microestrutura do aço fundido. Conforme se aumenta o teor de boro, de um modo geral, a temperatura Liquidus aumenta, assim como também a fração da fase  $(Fe,Cr)_2B$ . Por conta da presença de um teor mais elevado de nitrogênio no AISD 2507, foram formadas duas novas fases, identificadas como BN e  $Cr_2N$ . Portanto, verificou-se que o software termodinâmico proporcionou uma boa previsibilidade, pois os resultados apresentaram-se em boa conformidade com experimentos.

**Palavras-chave:** Thermo-Calc; Aço inoxidável; Conformação por spray; Solidificação

## STUDY OF SOLIDIFICATION SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL MODIFIED WITH BORON SPRAY-FORMED

### Abstract

This work aimed to study the formation of phases in a superduplex stainless steel 2507, with the addition of different contents of boron through the thermodynamic software Thermo-Calc, version 4.0, evaluating the formation of borides, taking into consideration the balance condition and according to the Scheil model in solidification. The results were compared with experiments carried out using superduplex stainless steel of one slightly inferior category (lower PREn) than the one used in this work, with 3,7% of boron mass. It was verified the formation of primary borides type  $(Fe,Cr)_2B$  both thermodynamic calculations as in the cast steel microstructure. As the boron content is increased, in general, the Liquidus temperature rises as well as the fraction of phase  $(Fe,Cr)_2B$ . Due to the presence of a higher content of nitrogen in the AISD 2507, it was formed two new phases identified as BN and  $Cr_2N$ . Therefore, it was verified that the thermodynamic software provided a good predictability, as the results showed in good conformity with the experiments.

**Keywords:** Thermo-calc; Stainless steel; Spray forming; Solidification.

<sup>1</sup> Engenheiro de Materiais. Estudante de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), SP, Brasil.

<sup>2</sup> Engenheiro de Materiais. Professor Titular do Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

As ligas especiais vêm se tornando cada vez mais importantes na tecnologia para extração de petróleo no pré-sal, pois o ambiente marinho é muito agressivo para os materiais, que precisam apresentar boas propriedades mecânicas, além de elevadas resistências à corrosão e ao desgaste visando aumentar o tempo de vida dos equipamentos. Os aços inoxidáveis são bons candidatos para suprirem tais necessidades e no geral apresentam boas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, mas não possuem uma boa resistência ao desgaste. Em busca de uma rota que implique na melhoria da resistência ao desgaste desses materiais, foram realizados diversos estudos no grupo do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos, que envolveram a adição de boro a ligas inoxidáveis ferríticas, duplex e supermartensíticas por meio da conformação por spray [1-3,5].

Em um trabalho inédito realizado em nosso grupo, 3,7%B em peso foi adicionado a um aço inoxidável superduplex de uma classe ligeiramente inferior ao 2507 (menor PREn), e houve a formação de boretos de ferro e cromo que aumentaram significativamente a resistência ao desgaste do material sem deteriorar expressivamente a resistência a corrosão [1]. Essa adição foi processada pela conformação por spray que proporciona microestruturas homogêneas, com grãos equiaxiais relativamente pequenos e a presença de precipitados finos [4]. Nos trabalhos realizados por Zepon [2] e Nascimento [3], estudando a adição de boro a aços inoxidáveis supermartensíticos, os boretos também proporcionaram aumentos significativos na resistência ao desgaste.

Com base no estudo apresentado por Beraldo [1], o presente trabalho tem como objetivo estudar a formação de boretos de acordo com a adição de boro (% massa) a um aço inoxidável superduplex 2507 (AISD), que apresenta até 0,3%N em peso na sua composição, por meio do software termodinâmico *Thermo-Calc*, versão 4.0, utilizando a base de dados TCFE7, proporcionando assim um grande incremento em relação ao trabalho anterior [1]. Desse modo, serão estudados os tipos de boretos que poderão ser formados conforme aumento no teor de boro e serão obtidos gráficos que expressam as quantidades de fases formadas em função da temperatura, variando o teor de boro, a solidificação comparativa das ligas pelo modelo de Scheil e por fim a fração de fases pela porcentagem de boro. Serão utilizadas também composições próximas do trabalho de Beraldo [1], para que possa ser comparado os resultados dos cálculos termodinâmicos com os experimentais, verificando a concordância dos resultados. Portanto, além da comparação citada, esse procedimento proporcionará a escolha de uma determinada composição ou faixa, que apresente as melhores condições metalúrgicas, para que então possa ser selecionada para dar sequência a parte experimental, que será prosseguida com a adição de boro ao AISD 2507 por meio da conformação por spray.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A avaliação de adição de boro foi realizada por meio do software termodinâmico *Thermo-Calc*, versão 4.0, utilizando a base de dados TCFE7, que está localizado no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), no departamento da Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A composição química base (% em peso) do AISD 2507 utilizada para avaliação no *Thermo-Calc* é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição Química em % peso do AISD 2507

Fe(%)	Cr(%)	Ni(%)	Mo(%)	N(%)	C(%)
Base	25.0	7.0	4.0	0.3	0.03

Partindo da composição química apresentada do AISD 2507 na Tabela 1, foram realizadas adições de 1, 2, 3, 3.7, 4 e 5% em peso de boro e em seguida foram obtidos três tipos de gráficos referentes aos comportamentos apresentados de acordo com cada valor de adição. O primeiro gráfico obtido foi da solidificação pelo modelo de Scheil [6] em função da fração solidificada da liga modificada. A composição com 3.7%B realizada no programa foi comparada com os resultados de solidificação de Beraldo [1]. Em seguida, foram obtidos gráficos de fração de fases pela temperatura em condições de equilíbrio, com a composição de 3, 3.7 e 5%B, onde mais uma vez relacionou-se os resultados calculados com os experimentais no caso da composição com 3.7% em peso. Por fim, relacionou-se em um gráfico a fração de fases com o teor de boro (variando de 0 a 10% em peso) para que pudesse ser verificado qual seria a influência do aumento de teor de boro, podendo assim estimar qual seria a %B mais interessante, do ponto de vista metalúrgico. O próximo item apresentará os gráficos que proporcionaram os resultados mais interessantes, assim como também os resultados práticos obtidos por Beraldo [1], a título de comparação com a cálculos termodinâmicos.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os primeiros resultados apresentados são em relação a solidificação pelo modelo de Scheil [6] das ligas modificadas AISDM (aço inoxidável superduplex modificado). A Figura 1 exibe a solidificação do AISDM) com 3,7%B em peso.

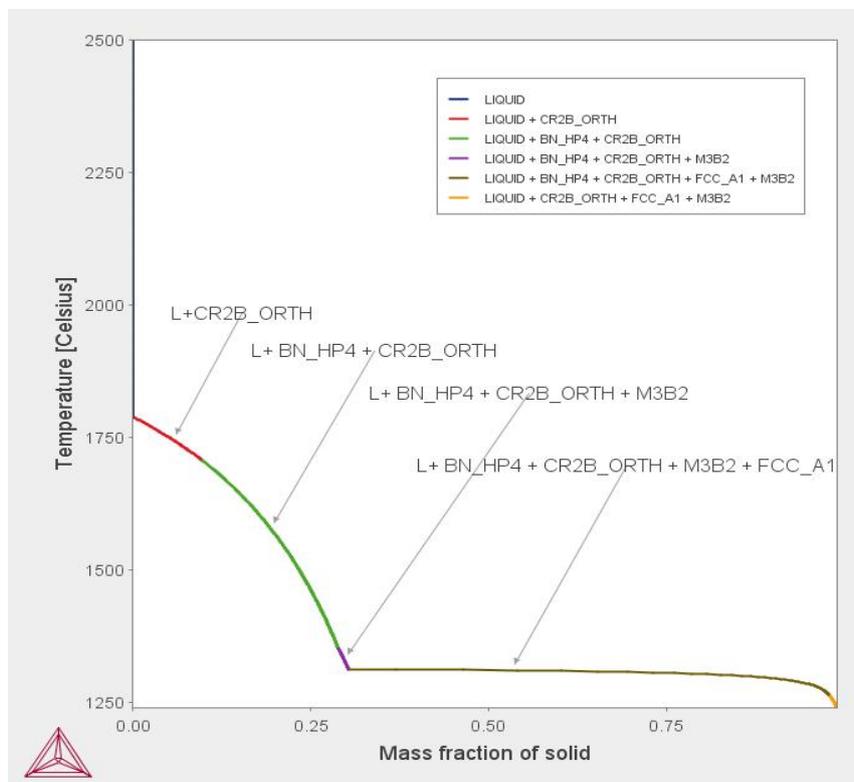
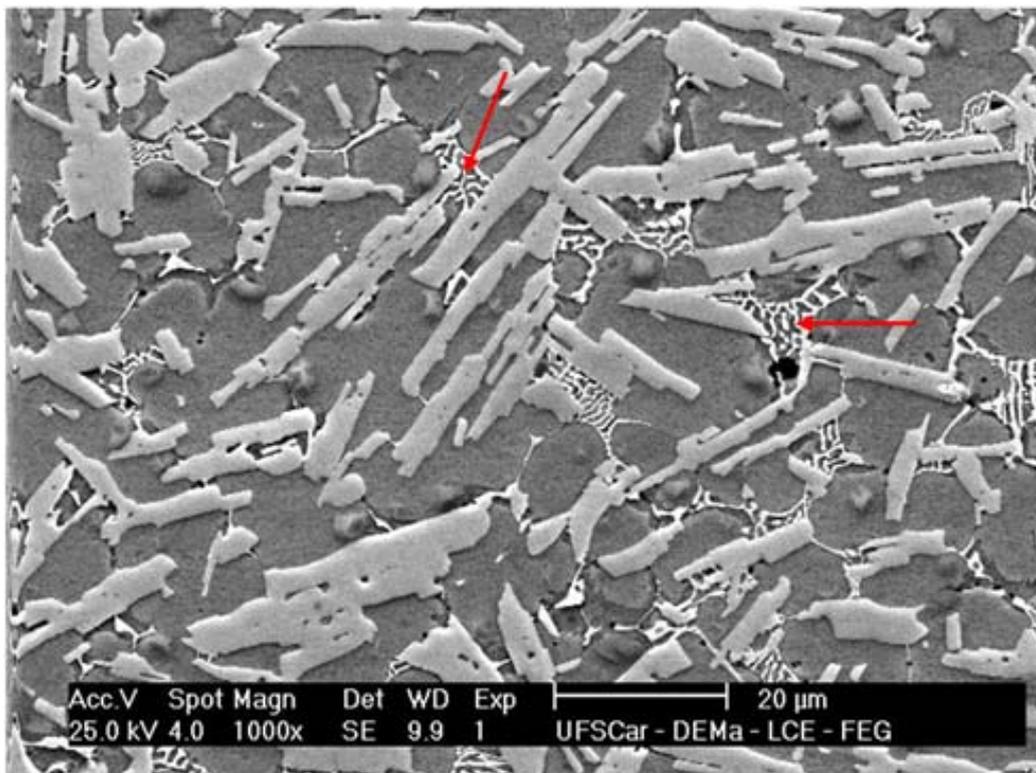


Figura 1. Solidificação pelo modelo de Scheil do AISDM com 3.7% Boro.

Nota-se que a partir do líquido a primeira fase a se formar é o  $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ , em  $1770^\circ\text{C}$ , representado na legenda por CR2B\_ORTH (trecho vermelho). Em seguida forma-se a fase BN (BN\_HP4 na legenda), que surgiu pela presença de nitrogênio na composição química do AISD 2507, sendo uma nova fase contendo boro que pode provocar um aumento na resistência ao desgaste. A próxima fase que surgiu foi a de  $\text{M}_3\text{B}_2$  (boretos de molibdênio e ferro), reforçando que as três primeiras fases formadas na solidificação envolvem o elemento boro, que faz com que essa liga modificada comece a solidificar em altas temperaturas. Em seguida a solidificação é completada pela formação da austenita.

Agora, para efeito de comparação do resultado calculado apresentado na Figura 1, serão discutidos os resultados experimentais obtidos por Beraldo [1].



**Figura 2.** Microestrutura do aço superduplex 3,7%B conformado por spray obtida por MEV [1].

O aço superduplex conformado por spray possuía a composição base (% em peso) de 25%Cr, 5%Ni, 4%Mo, 0,2%N, 0,03%C, 1%Si e 1%Mn com a adição de 3,7%B. A microestrutura (Figura 2) apresentava a presença de boretos com morfologia facetada, que é um indicativo de solidificação primária. Esses boretos formados foram caracterizados com a composição de  $(\text{Fe,Cr})_2\text{B}$ . A matriz foi identificada com fase austenítica, fato que é compatível com a formação dos boretos, que possuem em sua composição o elemento cromo e são formados primeiro na solidificação, retirando o cromo do líquido, fazendo com que a nova composição do líquido seja deslocada para o campo austenítico, de acordo com o diagrama de Schaeffler [1]. Quanto a fase BN, não foi identificada na microestrutura do aço, pois poderia ter sido formada em quantidades muito pequenas e seria difícil observar sem um detalhamento muito maior, somado ao fato de que a quantidade de nitrogênio do aço conformado por spray é inferior a utilizada nos cálculos. Verifica-se ainda a presença de boretos de molibdênio e ferro  $(\text{Mo,Fe})_3\text{B}_2$ , fases mais claras na Figura 2

(indicadas pela seta vermelha), obtida por elétrons retroespalhados. Não há uma explicação definitiva para o surgimento dessa fase, sendo então formuladas duas hipóteses: A primeira é que essa fase é um eutético e não apareceu nos cálculos porque é uma porcentagem pequena; a outra seria a possibilidade de a fase ser um resultado da decomposição em estados sólidos da fase formada na solidificação, conforme apontada pelo cálculo, e aparece como um eutetóide, com aparência similar a um eutético. Essas hipóteses devem ser melhores exploradas, assim como um refinamento do cálculo. Evidencia-se uma boa concordância entre os cálculos termodinâmicos e os experimentos para as fases principais  $(Fe,Cr)_2B$  e austenita. Para que possa ser visualizado o efeito da adição de boro durante a solidificação pelo modelo Scheil [6], foram sobrepostas às curvas de cinco composições diferentes de AISDM, com adições de 0, 1, 2, 3 e 4%B em peso. Os resultados são apresentados na Figura 3.

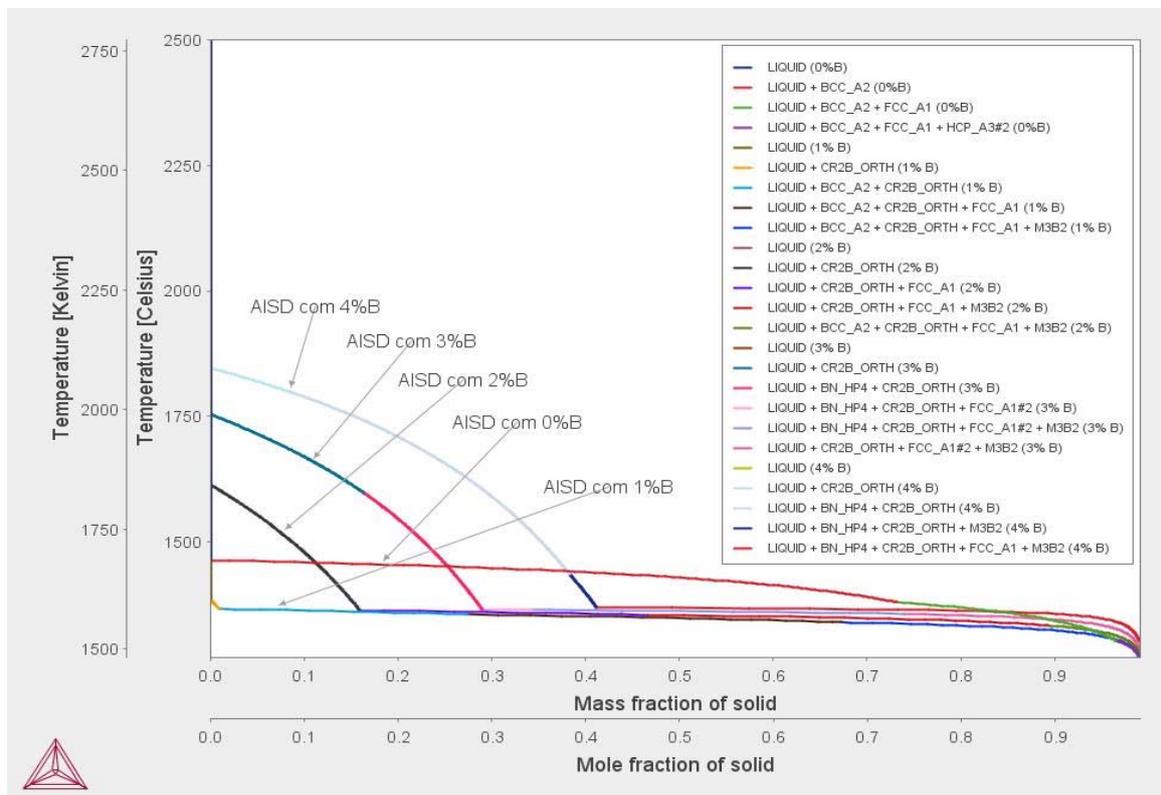


Figura 3. Solidificação pelo modelo de Scheil dos AISD com 0, 1, 2, 3 e 4% Boro.

Conforme aumenta-se o teor de boro há também um aumento na temperatura que de início de solidificação, com exceção da adição com 1%B. Isso pode evidenciar que a composição com 1%B é hipoeutética e as outras hipereutéticas. Embora a temperatura de início de solidificação seja diferente para cada liga modificada, o final da solidificação ocorre em temperaturas bem próximas, principalmente após 40% da massa solidificada. Outro ponto importante é observar que sem boro o AISD 2507 solidifica formando primeiramente a fase ferrita (BCC) e em seguida a fase austenita (FCC) e somente no fim da solidificação surge uma fase de  $Cr_2N$  (apresentada na legenda como HCP\_A3).

Após o estudo do comportamento segundo a solidificação pelo modelo de Scheil, foi realizado o estudo em condições de solidificação em equilíbrio, observando-se a fração de fases do AISDM em função da temperatura, destacando-se as

composições com 3, 3.7 e 5%B. A curva de fração de fases em função da temperatura da composição com teor de 3.7%B é exibida na Figura 4.

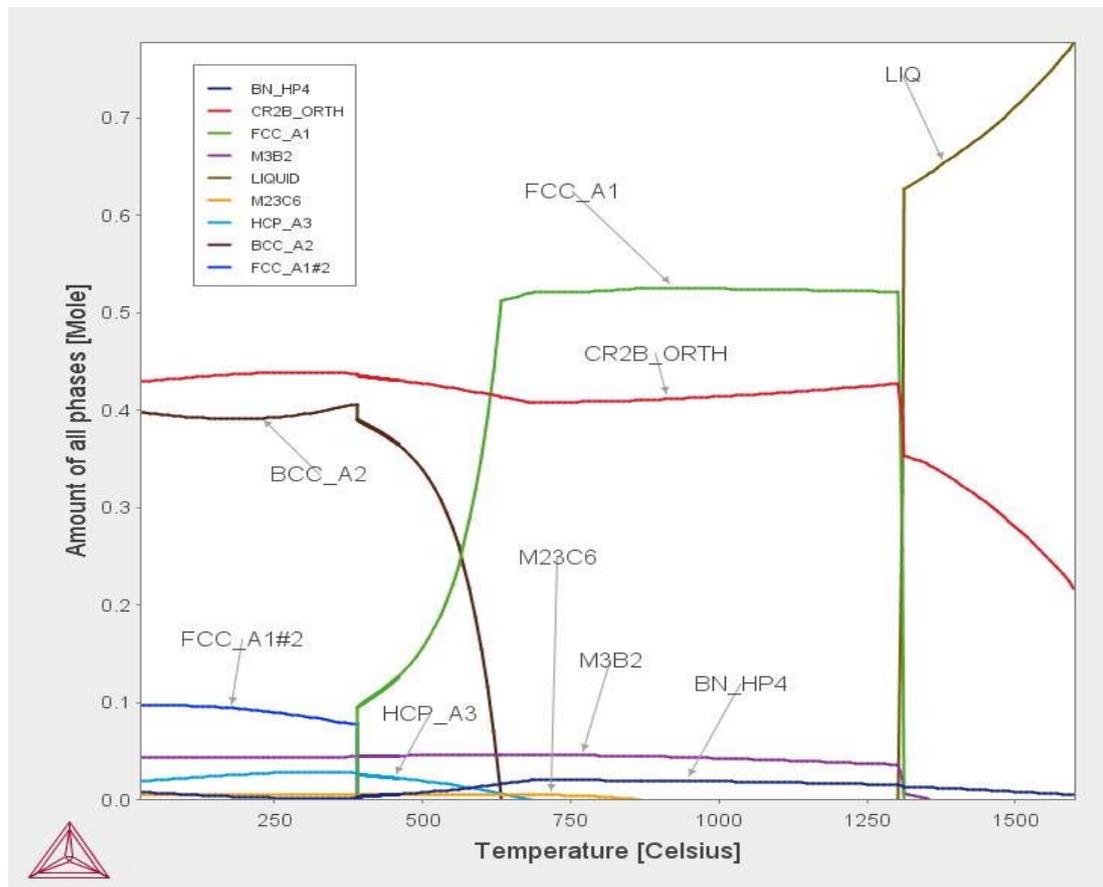
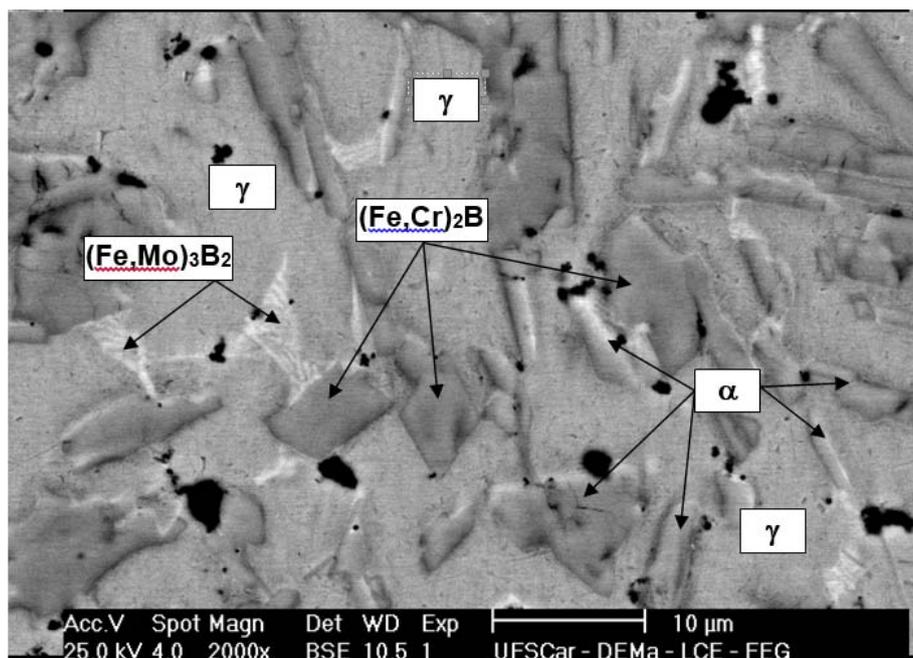


Figura 4. Fração de fases em função da temperatura com AISDM com 3.7%B.

Observa-se que com a diminuição da temperatura o boreto  $(Fe,Cr)_2B$  é a primeira fase a ser formada, concomitantemente com a fase BN e depois pelo  $M_3B_2$  (boreto de molibdênio e ferro). Por conta do teor mais elevado de nitrogênio na composição química dos AISD 2507, há possibilidade de formação de nitretos, como o BN (BN\_HP4) e o  $Cr_2N$  (HCP\_A3), como pode-se identificar pelo gráfico da Figura 4. Essas duas fases não são identificadas no trabalho de Beraldo, conforme já discutido nos resultados da Figura 2. Ressalta-se ainda que após a solidificação dos boretos primários, o restante do líquido solidifica-se em uma temperatura quase constante (em torno de  $1300^\circ C$ ), característica de temperatura eutética, formando a austenita e os boretos de cromo e ferro e de molibdênio e ferro.

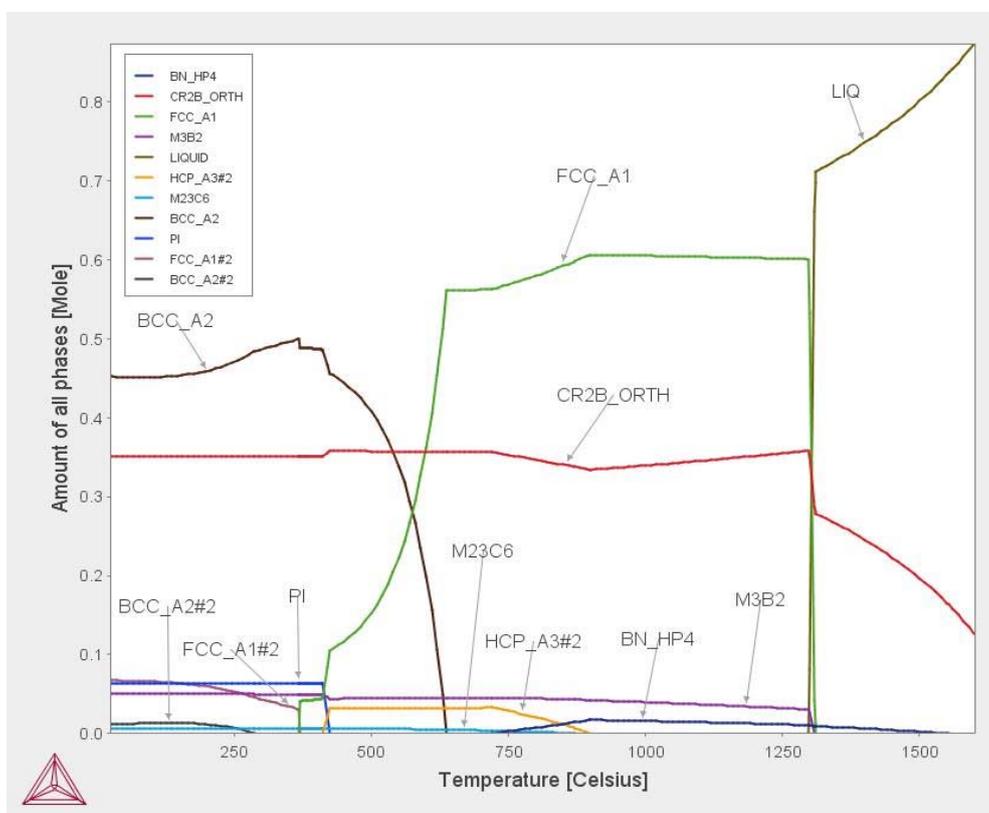
A Figura 5 apresenta o resultado prático obtido por Beraldo, sendo possível a identificação das fases austenita ( $\gamma$ ), ferrita ( $\alpha$ ),  $(Fe,Cr)_2B$  e  $(Mo,Fe)_3B_2$ .



**Figura 5.** Microestrutura do aço superduplex 3,7%B conformado por spray obtida por MEV com aumento de 2000x e fases identificadas [1].

As quatro fases que aparecem indicadas na Figura 5 são encontradas na curva de fração de fases nas condições de equilíbrio, reforçando assim que os resultados apresentaram uma boa concordância.

Agora, utilizou-se a composição com o teor de 3%B, obtendo-se também as frações de fases presentes em função da temperatura, que são exibidas na Figura 6.



**Figura 6.** Fração de fases em função da temperatura com AISDM com 3%B.

Nota-se que uma presença elevada de  $(Fe,Cr)_2B$ , mas em fração menor que a ferrita na temperatura ambiente. Na solidificação, depois da formação inicial dos boretos, surge a fase austenita, em uma faixa de temperatura reduzida, que fica estável até abaixo de 700°C e em seguida, vai se decompondo em favor da formação da ferrita. Pelos resultados apresentados, pode ser uma composição bem interessante, já que também pode apresentar boretos de molibdênio e ferro, além do nitreto de boro, que são estáveis em temperatura ambiente. A adição de 5% de boro ao AISD 2507 é apresentada na Figura 7. Essa é a última curva de fração de fases por temperatura que terá os resultados discutidos.

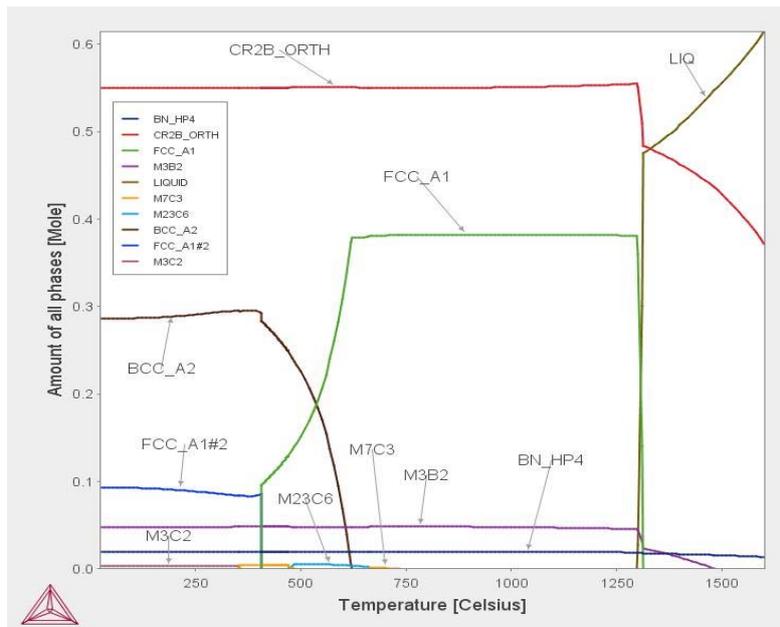


Figura 7. Fração de fases em função da temperatura com AISDM com 5%B.

Observa-se que há três fases em maiores quantidades, que são a CR2B\_ORTH (boreto de ferro e cromo), a BCC (ferrita) e FCC (austenita), de acordo com a legenda do gráfico. Há uma grande fração de  $(Fe,Cr)_2B$  presente na faixa de altas temperaturas até a temperatura ambiente. Pelos resultados apresentados, pode-se considerar que uma possibilidade nessa situação seria da matriz ser formada pelo boreto de ferro e cromo, enquanto que a ferrita (BCC) possui uma fração de fases menor que do  $(Fe,Cr)_2B$  e tem sua fração de fases crescendo no resfriamento a partir da temperatura de 630°C, enquanto a austenita vai sendo consumida, verificando-se um decaimento de sua fração de fases iniciando nessa mesma temperatura. Mas, analisando mais criticamente essa fase pode não ser a matriz pois estaria, como fase primária, envolvida pelo líquido, que se decompõe em austenita,  $(Fe,Cr)_2B$  e  $M_3B_2$  com uma fração expressiva de austenita, está podendo ser a matriz da microestrutura. Os resultados de solidificação pelo modelo de Scheil e em condições de equilíbrio apresentaram-se próximos, pois nos dois casos identificou-se a formação do boreto de cromo e ferro, seguido pelo nitreto de boro e boreto de ferro e molibdênio, antes da formação da austenita. Por fim, avaliou-se a influência da fração de fases pela adição de boro desde 0 até 10% em peso, a 25°C (temperatura ambiente) no equilíbrio, observando quais fases são mais afetadas com esse incremento.

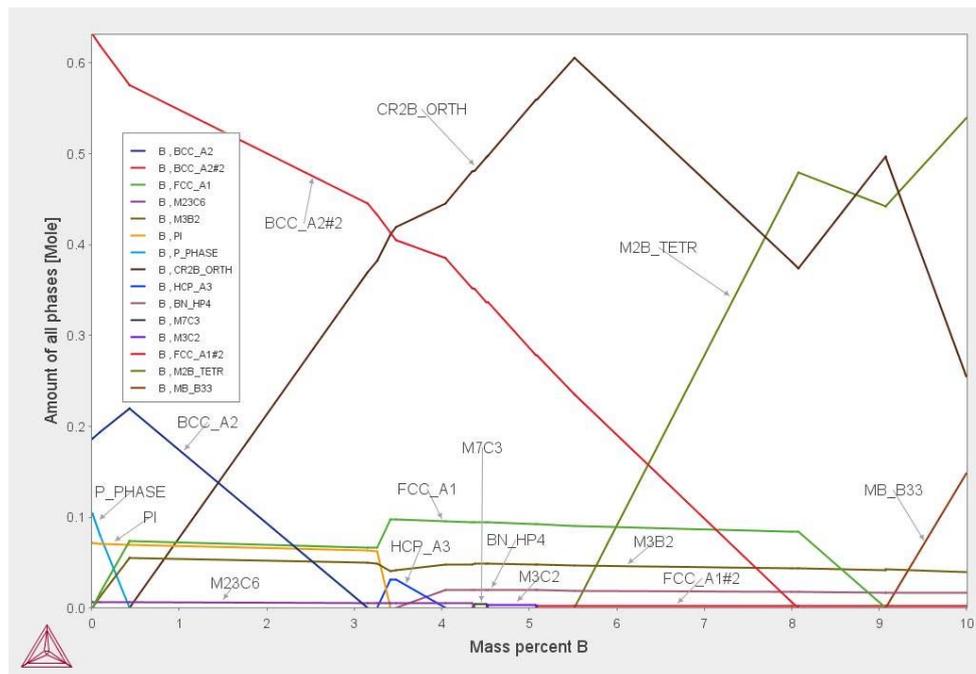


Figura 8. Fração de fases dos AISDM com % Boro a 25°C.

A fase  $(Fe,Cr)_2B$  é estável à temperatura ambiente a partir de 0,5%B na liga, mas adições superiores a 4%B, provocam um elevado aumento na fração dessa fase, podendo torná-la matriz do AISDM, fato que pode provocar problemas em relação a resistência à corrosão. Acima de 5,5%B surgiu a fase  $M_2B$ , conforme foram sendo diminuídas as quantidades das fases ferrita (BCC) e também o  $(Fe,Cr)_2B$ . A fase BN mostrou-se estável a partir da adição de 3,2%B, não aumentando sua fração de fase com o aumento do teor de boro. A fase BCC (ferrita) vai sofrendo uma queda inversamente proporcional com a adição de boro, enquanto que a fase austenita sofre uma pequena elevação a partir da formação de BN, mas apresenta uma queda com teor acima de 8%B. A fase  $Cr_2N$  (HCP\_A3) aparece para uma faixa de 3-4%B.

#### 4 CONCLUSÃO

O boreto  $(Fe,Cr)_2B$  foi identificado como uma fase primária de solidificação, por meio dos cálculos termodinâmicos apresentados na Figura 1 e por meio da análise da microestrutura gerada pelo experimento realizado por Beraldo (Figura 2), essa fase também apresentou indícios de solidificação primária, portanto evidenciando uma boa previsibilidade do software *Thermo-Calc*.

Os boretos de ferro e cromo encontrados na microestrutura do trabalho de Beraldo (Figura 1) também foram identificados no gráfico de fração de fases por temperatura (Figura 4), assim como os boretos de ferro e molibdênio, demonstrando mais uma vez uma boa correlação entre a parte experimental e a cálculos termodinâmicos do software utilizado.

Pelo *Thermo-Calc* foram identificados os dois principais tipos de boretos presentes, o de ferro e cromo  $(Fe,Cr)_2B$ , em maior quantidade e, o de molibdênio e ferro ( $M_3B_2$ ). Ainda foi verificado que conforme eleva-se o teor de boro, de um modo geral a solidificação inicia-se em uma temperatura liquidus mais elevada (Figura 3). Com a adição de boro a primeira fase formada é  $(Fe,Cr)_2B$  (considerando composições com no mínimo 1%B).

Por fim, pelo gráfico de fração de fases por % em peso de boro a 25°C (Figura 8), observou-se que com o incremento do teor de boro houve um grande aumento da fração dos boretos de  $(Fe,Cr)_2B$ , que acima de 4% em peso pode influenciar a resistência à corrosão, fato que é extremamente importante ser verificado, pois pode-se avaliar o teor máximo de boro que possa proporcionar uma boa relação entre os requisitos necessários. A fase ferrita diminui sua fração conforme aumenta-se o teor de boro, enquanto a austenita sofre um pequeno aumento a partir de 3.2%B se mantendo estável até cerca de 8%B, onde a fração sofre uma queda. Uma faixa de composição interessante para ser testada é de 3 a 4%B, para verificar o aumento na resistência ao desgaste que esse incremento de boro pode proporcionar.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pelo apoio ao desenvolvimento e divulgação deste trabalho e À FAPESP pelo apoio financeiro representado no Projeto Temático: “Propriedades de ligas metálicas amorfas metastáveis e nano-estruturadas”.

## REFERÊNCIAS

- 1 Beraldo LG. Avaliação da resistência ao desgaste de aços inoxidáveis conformados por spray. 2011. 97 f. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 2 Zepon G. Resistência ao Desgaste do Aço Inoxidável Supermartensítico Modificado com Boro Conformado por Spray. 2013. 120 f. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 3 Nascimento ARC. Efeito da Porcentagem de Boro na Microestrutura e Resistência ao Desgaste do Aço Inoxidável AISI 430 Conformado por Spray em um Tribossistema Placa sobre Cilindro. 2014. 96 f. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- 4 Grant PS. Spray forming. *Progress in Materials Science*, v. 39, n. 4-5, p. 497-545, doi:10.1016/0079-6425(95)00004-6, 1995.
- 5 ASM - American Society for Metals. *Metals Handbook – Volume 1 – Properties and Selection: Irons, Steels and High Performance Alloys*. Estados Unidos. ASM International. 1990.
- 6 Garcia A. *Solidificação: Fundamentos e Aplicações*. Campinas: Editora da UNICAMP, 2001.