

## ESTUDO DE UMA ROTA DE PROCESSAMENTO PARA OBTENÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX<sup>1</sup>

João Ricardo Ortega Alves<sup>2</sup>  
 Rodrigo Magnabosco<sup>3</sup>

### Resumo

A obtenção de peças de aços inoxidáveis dúplex (AID) por fundição pode ser complicada, dada à complexidade da metalurgia física desse sistema. O sucesso dependerá do controle eficaz da etapa de resfriamento na solidificação para evitar a formação de fase sigma. Logo, este trabalho teve como objetivo estudar uma rota de processamento em forno de indução convencional para obtenção aços dúplex a partir de suas sucatas e ferro-ligas. Foi projetado um sistema lingote-massalote com as devidas proporções para o vazamento do aço líquido a partir de um forno de indução de 25 kg de capacidade. A rota de processo imposta durante a etapa de fusão utilizou a injeção de argônio para minimizar a oxidação do metal líquido, procedimento considerado satisfatório já que a composição química real da liga obtida apresentou valores muito próximos daquele esperado a partir do balanço de massa das cargas utilizadas. Concluiu-se ser possível obter um aço inoxidável dúplex utilizando os recursos disponíveis no Centro Universitário da FEI pelo processo de fundição em molde de areia evitando a precipitação de fase sigma, obtendo-se as frações de ferrita e austenita esperadas, e previamente simuladas com auxílio do software Thermo-Calc. O material produzido foi caracterizado por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e difratometria de raios-X, além de quantificação de ferrita por ferritoscópio.

**Palavras-chave:** Aço dúplex; Fase sigma; Metalurgia física; Fundição.

### STUDY OF A PROCESS ROUTE FOR OBTAINING DUPLEX STAINLESS STEEL

#### Abstract

The production of duplex stainless steels (DSS) by casting can be quite complicated due to the complex physical metallurgy of this system. Successful production depends on the effective control of the solidification cooling path to prevent the formation of sigma phase. Thus, this work studies a process route in conventional induction furnace for obtaining duplex steel using its scrap and ferroalloys. It was designed an ingot with the proper proportions for casting from an induction furnace with 25 kg capacity of liquid steel. During melting, it was used argon injection to minimize oxidation of the molten metal, and this procedure was considered satisfactory due to the chemical composition of the obtained alloy was very close to those expected from the mass balance of the raw materials. It was possible to obtain a duplex stainless steel using the resources available at the FEI University through sand cast molding, avoiding the precipitation of sigma phase, and obtaining the fraction of ferrite and austenite previously predicted by Thermo-Calc simulation. The material produced was characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, and quantification of ferrite by ferritscope.

**Key words:** Duplex steel; Sigma phase; Physical metallurgy; Casting.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Engenheiro de Materiais, FEI, São Paulo, SP, Brasil; joaoricardo.ortega@gmail.com.*

<sup>3</sup> *Prof. Dr., Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Universitário da FEI, São Paulo, SP, Brasil; rodrmag@fei.edu.br.*

## 1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis tradicionais não apresentam as características adequadas entre a combinação de resistência mecânica e de resistência a corrosão, especialmente por pite, necessárias para sua aplicação em ambientes marítimos. Uma nova categoria de aços inoxidáveis denominados dúplex e superdúplex, originada na década de 1970, porém com aplicação em território nacional apenas na década de 1990, reúnem satisfatoriamente essas características.<sup>(1)</sup> São ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N com microestrutura bifásica, contendo aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita, sendo a matriz ferrítica com a fase austenítica dispersa. Constituem sistemas termodinamicamente metaestáveis na condição solubilizada e resfriada em água, ou em temperaturas abaixo de 1.000°C, e, portanto qualquer insumo de energia fornecida em temperatura ambiente pode ser suficiente para ocasionar mudanças estruturais. No entanto, mesmo apresentando excelente comportamento em trabalho, a obtenção de peças obtidas por fundição pode ser bastante complicada, pois a metalurgia física desse sistema é muito complexa.<sup>(2)</sup> O sucesso desse processo dependerá do controle sistemático e eficaz sobre a formação da fase sigma ( $\sigma$ ) durante a etapa de resfriamento na solidificação, e nas etapas de conformação a quente, visto que esse intermetálico reduz acentuadamente a tenacidade destes aços.<sup>(3)</sup> O estudo minucioso do processo de fundição dos aços dúplex configura o arcabouço conceitual necessário para a obtenção de peças fundidas com alto grau de qualidade, podendo estas então ser aplicadas em equipamentos que utilizam essa classe de aços como bombas centrífugas, válvulas reguladoras de fluxo e em aplicações estruturais em plataformas *offshore*.

Logo, este trabalho tem como objetivo estudar e desenhar uma rota de processamento para a obtenção de aços inoxidáveis dúplex, com recursos disponíveis no Departamento de Engenharia de Materiais da FEI, comparando os resultados obtidos com os estimados pelo software Thermo-Calc<sup>®</sup>.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

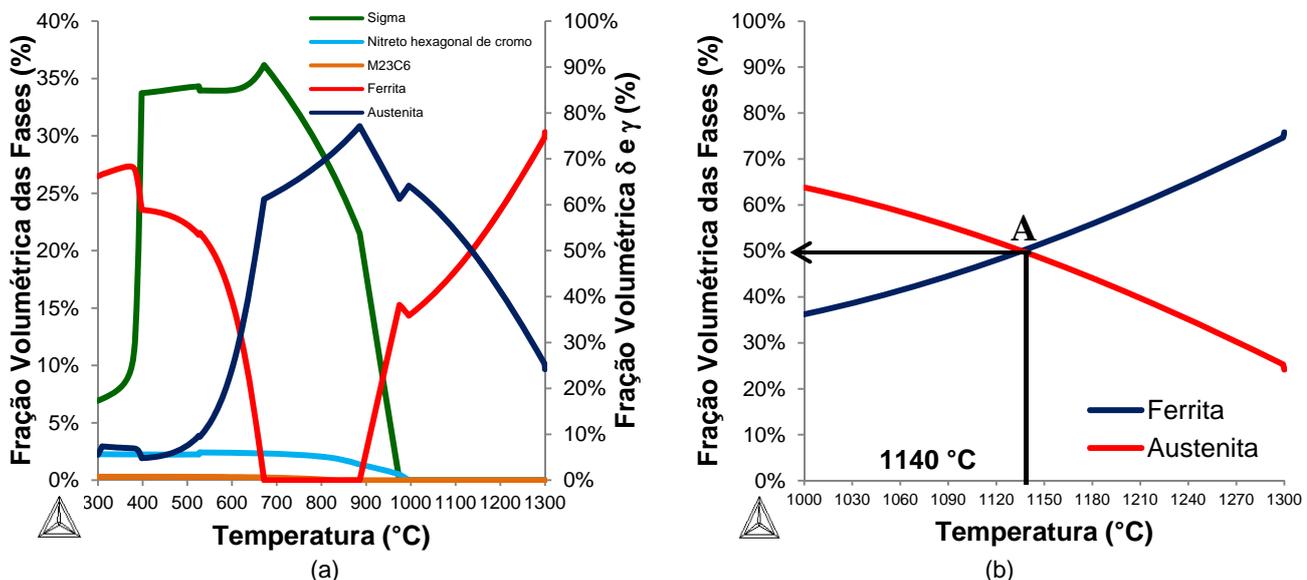
A composição química estimada do material, apresentada pela Tabela 1, foi obtida por meio do balanço de massa dos aços inoxidáveis dúplex SAF 2205 e SAF 2507, disponíveis na forma de sucata no Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM) da FEI, além de ferroliga Fe-Cr alto N.

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

Material	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	S	Cu	Fe
Liga Estimada	23,64	5,97	3,38	0,26	0,016	0,68	0,37	0,017	0,03	0,15	Bal

Com a composição química da Tabela 1, foram realizadas simulações termodinâmicas utilizando o software Thermo-Calc<sup>®</sup> acoplado ao banco de dados TCFE6 para a realização de estimativas da fração das fases e precipitação de fases intermetálicas. A Figura 1a apresenta as possíveis fases e constituintes no intervalo de temperatura de 300°C a 1.300°C. Através da simulação foi possível verificar a faixa de temperatura correspondente à presença somente de ferrita e austenita, sendo este intervalo definido entre 1.000°C e 1.300°C. Logo, foi possível estabelecer a temperatura na qual existe a relação 50% ferrita / 50% austenita conforme

apresentado pela Figura 1b e conseqüentemente definir a temperatura de solubilização correspondente a 1.140°C, ponto A, que garanta estas frações das fases.



**Figura 1.** (a) possíveis fases e constituintes no intervalo de temperatura de 300°C a 1.300°C; (b) faixa de temperatura correspondente à presença somente de ferrita e austenita (1.000°C a 1.300°C).

A fundição foi realizada em um forno de indução Grion localizado no CDMatM-FEI, com frequência de 60 Hz e uma potência máxima de 35 kW, num equipamento com capacidade máxima de 25 kg de aço (Figura 2a). Posteriormente, o lingote foi desmoldado conforme apresentado pela Figura 2b, e a partir da temperatura no ato da desmoldagem (aproximadamente 950°C) foi realizado o resfriamento em água. Sendo assim, a menor taxa de resfriamento característica do molde de areia pode ser minimizada. No entanto, foram projetados alguns dispositivos de adequação do forno de indução. Primeiramente foi utilizado um tubo de quartzo, apresentado pela Figura 3a, conectado a um flexível metálico acoplado a um cilindro com gás argônio que possibilitou a injeção deste gás na superfície do banho metálico, com o objetivo de minimizar a oxidação do mesmo. Posteriormente, foi projetada uma extensão da biqueira do forno, apresentada pela Figura 3b, para garantir que o metal líquido escoasse diretamente para o centro do molde, além de permitir que a variação do ângulo de basculamento do forno não afetasse o fluxo de metal durante o vazamento para dentro do molde. O vazamento ocorreu de forma controlada (Figura 2a).

Foram laminadas amostras de aproximadamente 11 mm e 13 mm de espessura nas condições bruta de fusão e solubilizada respectivamente, promovendo uma diminuição até 7 mm e 10 mm, caracterizando uma diminuição de 35% e 25% da espessura. Baseado nas simulações realizadas no Thermo-Calc foram definidos os parâmetros e amostras para o tratamento de solubilização, descritos na Tabela 2.

Posteriormente, o material produzido foi caracterizado por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura com sistema de análise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS) por meio dos microscópios Leica modelo DMLM e CAMSCAN CS3200 respectivamente, difratometria de raios-X com difratômetro Shimadzu XDR-7000 com radiação Cu-K $\alpha$ , além de quantificação de ferrita por ferritoscópio Helmut Fischer modelo MP-30 realizando 10 medidas em cada amostra, todas com base no sentido longitudinal de laminação ou do lingote original.

A análise química da liga obtida após a fundição foi realizada pela Villares Metals. Por fim, foram realizadas 5 medições de dureza Brinell nas amostras bruta de fusão, solubilizada em forno tipo mufla (JUNG).



**Figura 1.** (a) Vazamento do metal líquido (b) Lingote desmoldado.



**Figura 2.** (a) Dispositivo para injeção de argônio. Como o argônio possui uma densidade maior que a da atmosfera, o fluxo imposto para dentro do metal líquido minimiza a entrada de oxigênio prejudicando esta etapa do processo. (b) Extensão da biqueira do forno.

**Tabela 2.** Parâmetros e amostras estabelecidas para o tratamento de solubilização

Amostras
Bruta de fusão laminada e solubilizada a 1140 °C/2h (BFLS)
Solubilizada 1140 °C/2h laminada (SL)
Solubilizada 1140 °C/2h laminada e solubilizada novamente a 1140 °C/2h (SLS2h)
Solubilizada 1140 °C/2h laminada e solubilizada novamente 1140 °C/30 min (SLS30min)

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Por meio da rota de processo imposta durante a etapa de fusão, em que foi utilizada injeção de argônio para minimizar a oxidação do metal líquido, foram obtidos valores extremamente satisfatórios da composição química real na liga produzida, conforme mostra a comparação dos valores da Tabela 1 (composição química esperada) e os

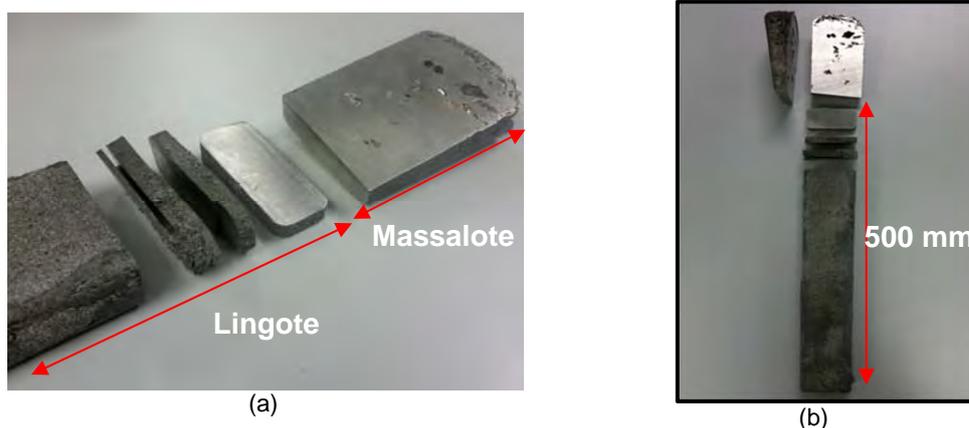
valores da Tabela 3 (composição química real do lingote obtido). Destaca-se o teor de nitrogênio, estimado em 0,26 % e obtido 0,27 %, comprovando que as perdas dos elementos químicos foram mínimas e a injeção de argônio se mostrou eficiente.

**Tabela 3.** Composição química real (% em massa) do aço em estudo

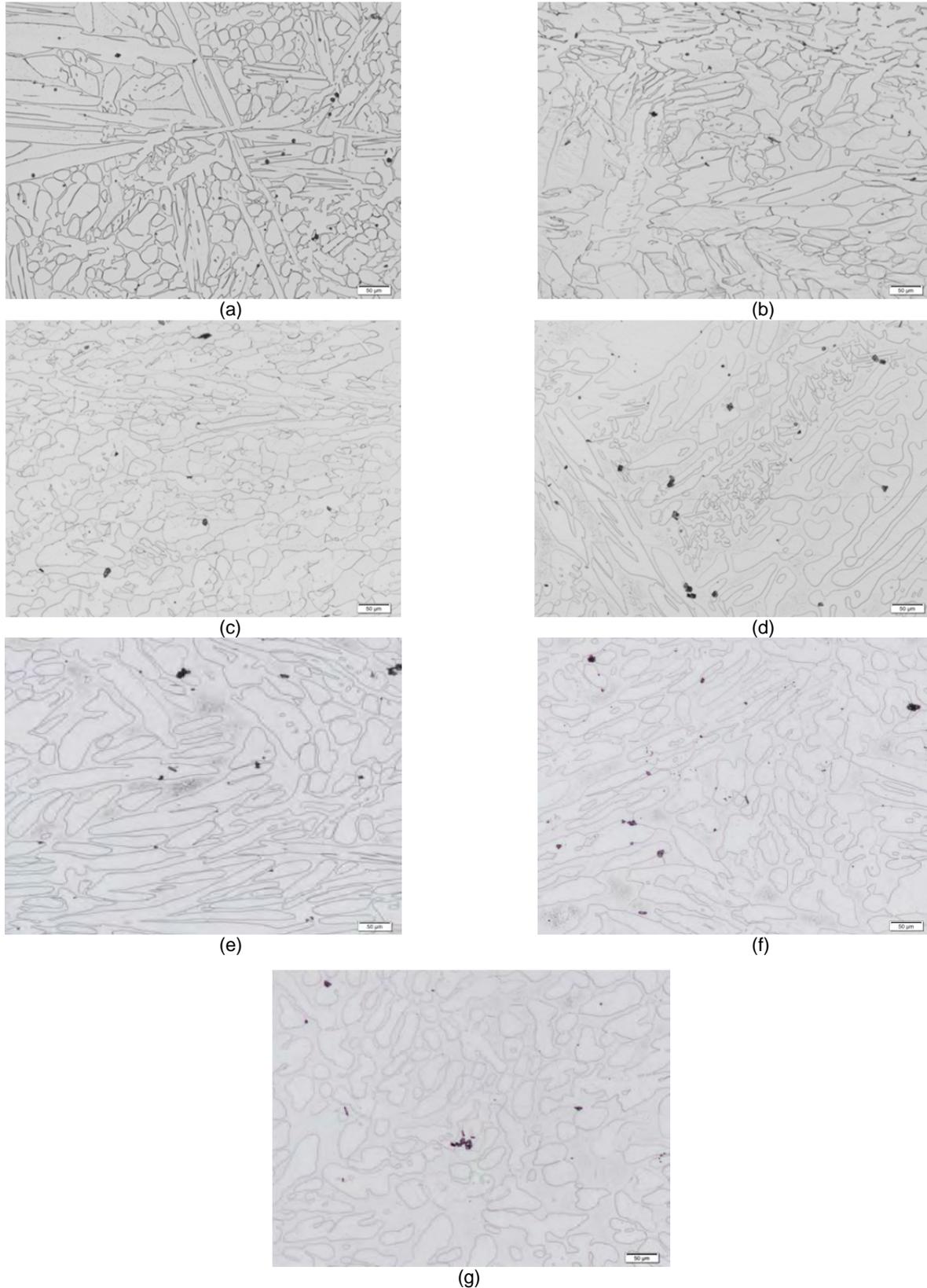
Material	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	S	Cu	Fe
Liga real	22,72	6,05	3,30	0,27	0,018	0,44	0,27	0,023	0,008	0,29	Bal

As Figuras 4a a 4b representam o lingote fundido juntamente com seu massalote. As Figuras 5a a 5g apresentam a comparação entre as microestruturas para a melhor visualização dos efeitos ocasionados oriundos das condições impostas sobre a estrutura do aço inoxidável dúplex em estudo.

Notou-se uma microestrutura na qual a matriz é ferrítica ( $\delta$ ) com formação da austenita ( $\gamma$ ) na forma de “ilhas”. Sobretudo, observou-se o refino microestrutural mais acentuado nas amostras laminadas. Destaque para a estrutura bruta de fusão laminada e solubilizada apresentada pela Figura 5b que apresentou o maior refinamento dos grãos comparando com sua estrutura original representada Figura 5a. Já a amostra solubilizada 1.140°C/2h / laminada e solubilizada novamente por 30 min (Figura 5g), apresentou um refino de grão mais perceptível do que a microestrutura solubilizada 1.140°C/2h / laminada e solubilizada novamente por 2 h, Figura 5f.



**Figura 4.** (a) e (b): Lingote fundido em cortes.

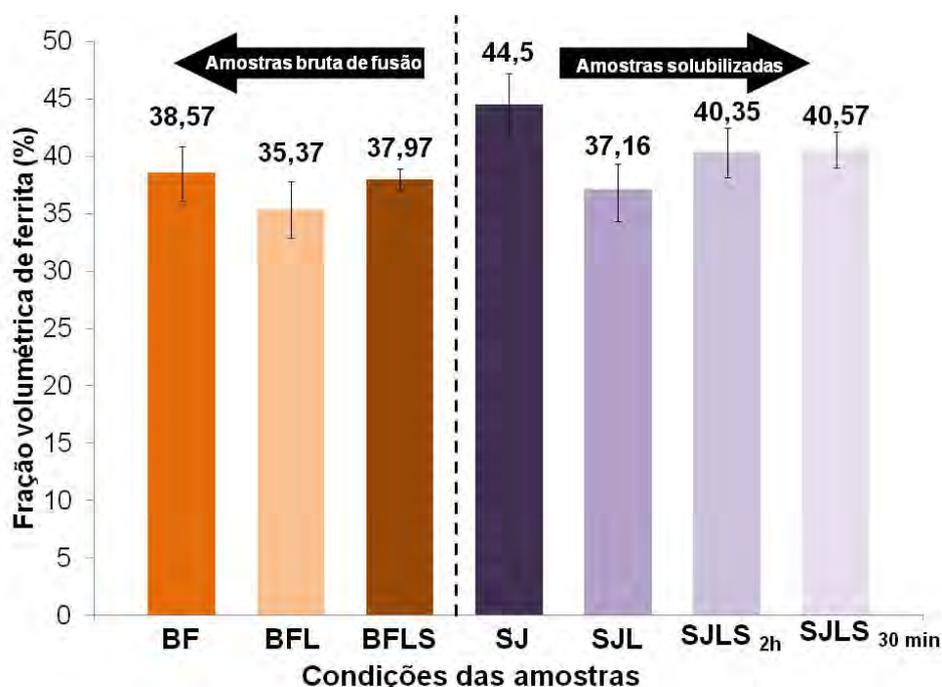


**Figura 5.** Comparação entre as microestruturas obtidas. (a) Bruta de fusão; (b) Bruta de fusão laminada; (c) Bruta de fusão laminada e solubilizada 1.140°C/2h; (d) Solubilizada 1.140°C/2h; (e) Solubilizada 1.140°C/2h e laminada; (f) Solubilizada 1.140°C/2h / laminada e solubilizada novamente por 2h; (g) Solubilizada 1.140°C/2h / laminada e solubilizada novamente por 30 min. Ataque eletrolítico com solução 10% ácido oxálico a 6 Vcc por 30 s.

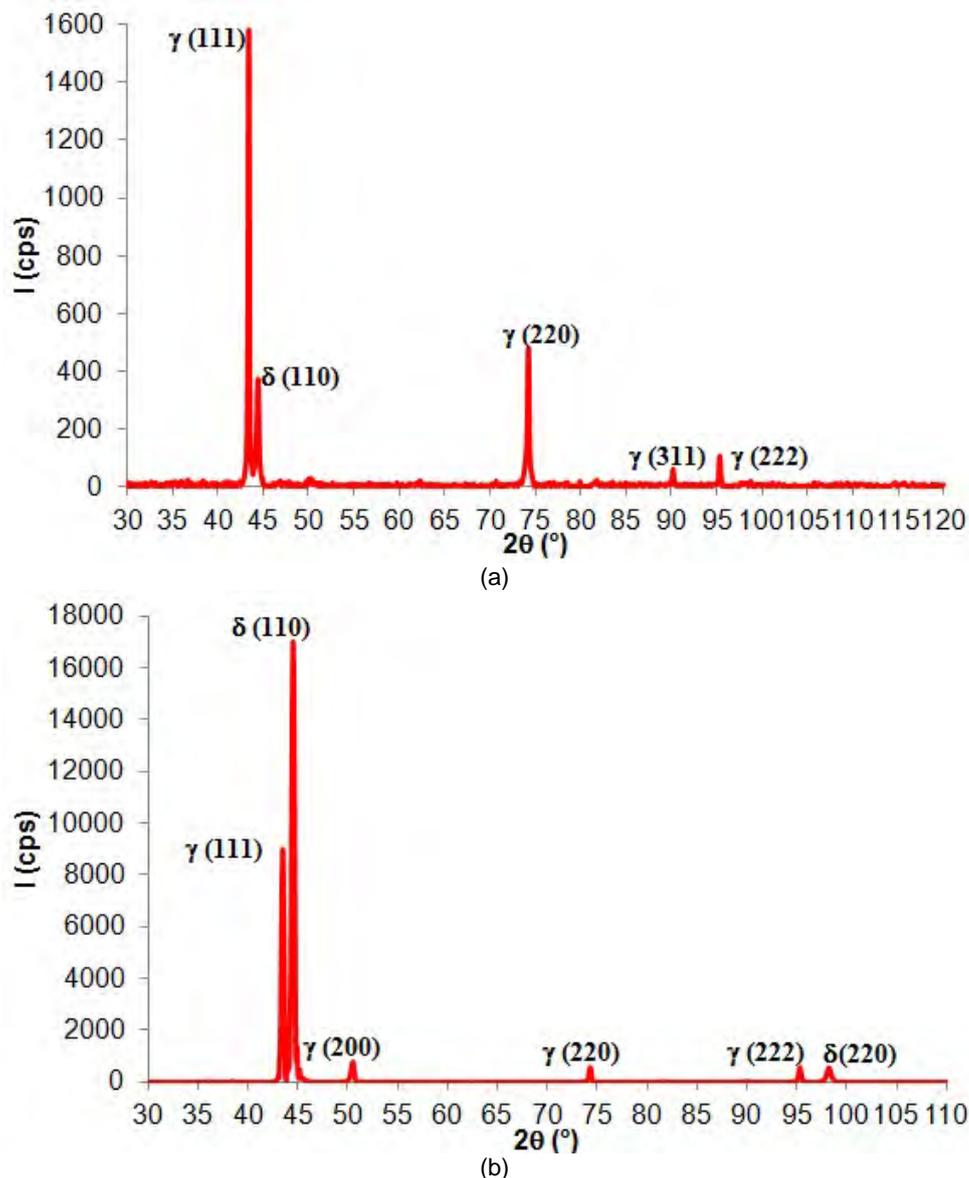
Outro fato relevante foi a diminuição do teor de ferrita nas amostras laminadas (Figura 6). Comparando a microestrutura bruta de fusão e bruta de fusão laminada, Figuras 5a e 5b respectivamente, a fração volumétrica de ferrita diminuiu de 38,57% para 35,37%. Já nas amostras solubilizadas (Figuras 5d), houve redução de 44,50% para 37,16% na amostra solubilizada a 1.140°C/ 2h e laminada. Este fenômeno, já vem sendo investigado por membros do mesmo grupo de pesquisa do autor do presente trabalho que estudam a transformação de ferrita em austenita induzida por deformação plástica.<sup>(4)</sup>

É interessante notar que foi possível obter um aço inoxidável dúplex pelo processo de fundição em molde de areia evitando a precipitação de fase sigma ( $\sigma$ ), que segundo Martins e Casteletti<sup>(1)</sup> seria praticamente impossível devido à baixa velocidade de resfriamento. Porém, as dimensões do lingote aqui produzido, e a realização de resfriamento em água do lingote desmoldado a partir de temperatura próxima de 950°C (a Figura 2b mostra o lingote imediatamente antes do resfriamento em água) permitiram a obtenção de estrutura isenta de fase sigma.

Para comprovar a ausência de fase sigma ( $\sigma$ ) foram realizados ensaios de difração de raios-X além das técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura. Logo, através dos difratogramas apresentados pelas Figuras 7a e 7b foi possível verificar a presença apenas das fases ferrita ( $\delta$ ) e austenita ( $\gamma$ ) nas amostras brutas de fusão e solubilizadas. Outro fator que contribui para verificar a ausência de fase sigma ( $\sigma$ ) foram os valores obtidos de dureza Brinell. Na amostra bruta de fusão foi obtido um valor de 220 HB enquanto que na amostra solubilizada esse valor aumentou para 249 HB. Caso houvesse a precipitação de fase sigma ( $\sigma$ ) na microestrutura, o valor de dureza poderia alcançar valores próximos a 400 HB.<sup>(5)</sup> Logo, esse aumento da dureza foi provocado devido o aumento da fração de ferrita nas amostras solubilizadas (44,5%) face à amostra bruta de fusão (38,57%).



**Figura 6.** Comparação entre as frações volumétricas de ferrita. BF: Bruta de Fusão, BFL: Bruta de fusão laminada, BFLS: Bruta de fusão laminada e solubilizada novamente, SJ: Solubilizada em forno tipo mufla, SJL: Solubilizada em forno tipo mufla e laminada, SJLS 2h: Solubilizada em forno tipo mufla laminada e solubilizada novamente por 2h, SJLS 30 min: Solubilizada em forno tipo mufla laminada e solubilizada novamente por 30 min.

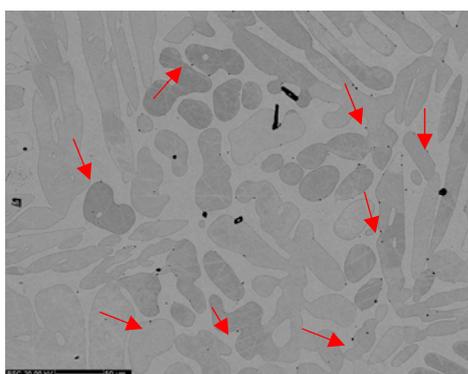


**Figura 7.** (a) Difratograma da amostra bruta de fusão. (b) Difratograma da amostra solubilizada a 1140 °C / 2h. Notaram-se apenas as fases ferrita e austenita.

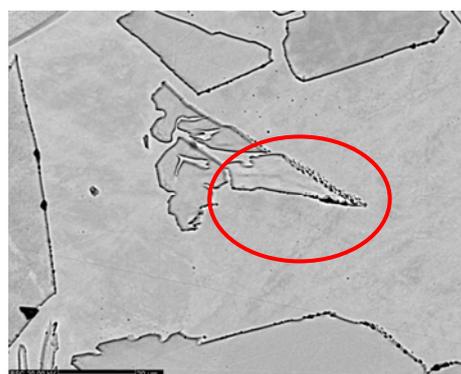
Notaram-se pequenas partículas pretas localizadas nos contornos de grão entre a ferrita e austenita conforme apresentado pela Figura 8. Estas regiões são fontes potencialmente preferenciais para a precipitação de nitreto hexagonal de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). Visto que o contorno de grão é um local preferencial para a precipitação de nitretos, a Figura 9 apresentou uma micrografia com imagem de elétrons retroespalhados na amostra bruta de fusão. Neste caso, encontrou-se uma região corroída pelo ataque eletrolítico e não a constatação de nitretos de cromo. Além disso, existem os resultados dos difratogramas que também não identificaram picos correspondentes a nitretos de cromo. Porém, não foi eliminada a possibilidade da presença de nitretos de face à dificuldade de detectá-los dada a diminuta dimensão e baixa fração volumétrica. Logo, caberá a trabalhos futuros um estudo minucioso para comprovar a presença de nitreto hexagonal de cromo.

Notou-se a presença de inclusões distribuídas em todas as microestruturas ressaltando-se que a maioria dessas inclusões se deve especialmente ao arraste de partículas de areia oriundas da massa refratária da biqueira adaptada ao forno de indução e do próprio molde. Para confirmar o tipo de inclusão presente, foi realizada

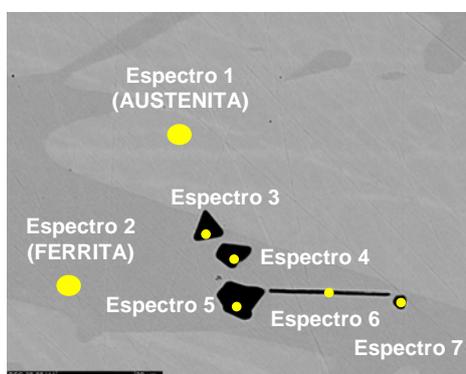
análise de EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X) conforme apresentado pela Figura 10 a fim de identificar a composição química destas inclusões. Através da composição química dos espectros 3, 4, 5, 6 e 7 da Figura 10 foi possível verificar altos teores de Cr (~ 45%), O (~35%) e Mn (~20%) conforme apresentado pela Tabela 4, confirmando serem inclusões de óxido de cromo e manganês. Ressalta-se que a cromita, usada como refratário da biqueira do forno, é um óxido de ferro e cromo que pode possuir composição variável contemplando a presença de MnO ou ZnO. Logo, dada a composição química encontrada e pelo formato apresentado por estas partículas (inclusões facetadas), assume-se que se trata de inclusões exógenas oriundas da erosão da areia durante o vazamento do metal líquido. Paralelo a isso ressalta-se a necessidade de acalmar o banho durante a etapa de fusão para minimizar a presença de bolhas de oxigênio e consequentemente originar poros. Uma das maneiras de efetuar este procedimento seria a adição de silício durante a fusão da liga contribuindo também para a desoxidação do metal líquido além de minimizar a presença de bolhas que originarão poros conforme apresentado anteriormente pelas Figuras 4a e 4b.



**Figura 8.** Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada a 1.140°C/ 2h após ataque eletrolítico com ácido oxálico. Partículas pretas localizadas nos contornos de grão entre ferrita e austenita, provavelmente associadas a precipitação de nitretos de cromo.



**Figura 9.** Imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada a 1.140°C/ 2h após ataque eletrolítico com ácido oxálico. Corrosão do ataque sobre a região de nitretos de cromo uma vez que o ácido oxálico 10% ataca regiões ricas em cromo.



**Figura 10.** Amostra solubilizada a 1.140°C/ 2h no forno Jung. Regiões em que foi realizado EDS para identificação e quantificação dos elementos químicos.

**Tabela 4.** Fração dos elementos (% mássica)

<b>Amostra 1140 °C / 2h (Forno Mufla)</b>	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>V</b>	<b>O</b>
<b>Espectro 1</b>	66,98	22,83	6,82	3,07	0,31	-	-	-
<b>Espectro 2</b>	65,69	24,74	4,57	4,66	0,34	-	-	-
<b>Espectro 3</b>	1,35	43,85				20,14	0,49	34,17
<b>Espectro 4</b>	1,40	44,73	-	-	-	20,14	0,39	33,35
<b>Espectro 5</b>	1,45	44,47	-	-	-	18,86	0,41	34,80
<b>Espectro 6</b>	35,65	32,47	2,37	2,14		9,80		17,57
<b>Espectro 7</b>	4,34	44,38	-	-	-	20,48	0,46	30,33

Comparando os teores de Cr, Ni, Mo e Si da austenita e da ferrita por meio da simulação realizada no software Thermo-Calc<sup>®</sup> e do EDS representado pelos espectros 1 e 2, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 5, notou-se valores muito próximos que, juntamente com a composição química real da liga demonstram perdas mínimas dos elementos químicos e contribuem para a validação da rota de processamento imposta neste trabalho.

**Tabela 5.** Comparação entre os teores de Cr, Ni, Mo e Si estimados pelo Thermo-Calc<sup>®</sup> e por EDS (% mássica)

<b>Temperatura = 1.140°C</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Si</b>
<b>TCW Ferrita (<math>\delta</math>)</b>	24,92	4,69	4,09	0,42
<b>EDS Ferrita (<math>\delta</math>)</b>	24,74	4,57	4,66	0,34
<b>TCW Austenita (<math>\gamma</math>)</b>	22,34	7,25	2,66	0,32
<b>EDS Austenita (<math>\gamma</math>)</b>	22,83	6,82	3,07	0,31

Por fim, a fração de ferrita medida por ferritoscópio na amostra solubilizada correspondente a 44,5%, foi próxima da estimada pelo software Thermo-Calc<sup>®</sup> correspondente a 50,2% conforme apresentado pela Figura 11, validando o objetivo deste trabalho em obter um aço inoxidável dúplex por meio de sucatas e ferroligas.

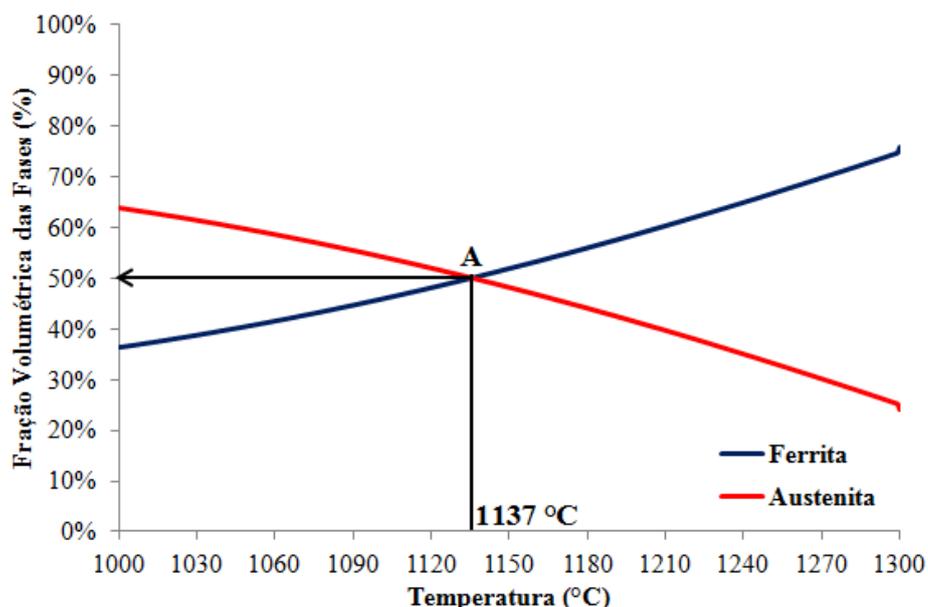


Figura 11. Simulação das fases presentes no aço de composição química dada pela Tabela 3.

## 4 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode se concluir que:

- o tratamento de solubilização a 1.140°C por 2h promoveu o aumento do teor de ferrita de 38,57% para 44,50% conduzindo ao aumento da dureza de 224 HB para 249 HB;
- as amostras que sofreram deformação plástica através da laminação a frio apresentaram diminuição do teor de ferrita. Este fenômeno pode estar relacionado a transformação de ferrita em austenita induzida por deformação plástica;
- pelo formato apresentado por grande parte das inclusões, ou seja, inclusões facetadas sem aspecto esférico concluiu-se que se trata de inclusões exógenas oriundas da erosão da areia durante o vazamento do metal líquido uma vez que a composição química destas inclusões corresponde à composição química nominal da massa refratária;
- a fração de ferrita medida por ferritoscópio na amostra solubilizada, correspondente a 44,5%, foi próxima da estimada pelo software Thermo-Calc<sup>®</sup> correspondente a 50,2% validando o objetivo deste trabalho em obter um aço inoxidável dúplex por meio de sucatas e ferroligas;
- os teores de Cr, Ni, Mo e Si da austenita e da ferrita encontrados por meio da simulação realizada no software Thermo-Calc<sup>®</sup> são muito próximos aos encontrados em análises de EDS destas amostras, mostrando o poder desta ferramenta na previsão da composição química de fases obtidas após solubilização;
- foi possível obter um aço inoxidável dúplex utilizando os recursos disponíveis no Centro Universitário da FEI pelo processo de fundição em molde de areia evitando a precipitação de fase sigma, obtendo-se apenas a estrutura ferrítico-austenítica;
- a rota de processo imposta durante a etapa de fusão, utilizando-se de artifícios como a injeção de argônio, fez com que a composição química real da liga obtida apresentasse valores extremamente satisfatórios, comprovando que as perdas dos elementos químicos foram mínimas.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem o Dr. Rodrigo César Nascimento Liberto, da Villares Metals, pela execução da análise química no material produzido neste trabalho.

## **REFERÊNCIAS**

- 1 MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Aços inoxidáveis dúplex e super dúplex – obtenção e caracterização. Revista Fundição e Serviços, n. 169, Janeiro 2007.
- 2 BARBOSA, C. A.; SOKOLOWSKI, A.; FARINA, A. B. Superdúplex stainless steel UNS 32760 production in large diameter rolled bars. 7th European Stainless Steel Conference, 2011, Italy.
- 3 MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C.; TAKAHAMA, P. L. Caracterização microestrutural e comportamento à corrosão do aço inox super dúplex ASTM A890 GR 6A. 2004.
- 4 MAGNABOSCO, R., TAVARES, D., FORGAS, A., MOURA, C. Ferrite-to-austenite transformation during cold working of a duplex stainless steel. In: 7th European Stainless Steel Conference Science and Market – 21 to 23 september 2011, Italy.
- 5 MARTINS, M.; CASTELETTI, L. C. Effect of heat treatment on the mechanical properties of ASTM A 890 Gr6A Super Duplex Stainless Steel. Journal of ASTM International, vol. 2, n°1, 2005.