

INFLUÊNCIA DA DECOMPOSIÇÃO ESPINODAL NA TEMPERATURA DE CURIE EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX¹

*Elenice Cavichioli Borba²
José Mario Carneiro Vilela²
Margareth Spangler Andrade²*

Resumo

Aços inoxidáveis duplex expostos a temperaturas entre de 300°C e 550°C são suscetíveis à decomposição espinodal. Este fenômeno ocorre pela separação da ferrita em uma fase alfa, rica em ferro e outra fase alfa linha, rica em cromo. Neste trabalho a separação das fases e sua influência na temperatura de Curie dos aços inoxidáveis duplex 2304 e 2205 foi estudada por calorimetria exploratória diferencial – DSC -, apoiada pela técnica de nanodureza. Foi constatado que a temperatura de Curie se eleva nos dois aços em função da progressão da decomposição, ou seja, da separação entre o ferro e o cromo nas ferrita. Para tempos de tratamento isotérmicos curtos, abaixo de 60 minutos, a decomposição espinodal somente pode ser observada pelas curvas de DSC e nenhuma alteração foi observada na temperatura de Curie. Esta temperatura apresentou-se mais elevada para o aço 2304 em relação ao 2205 durante os tratamentos térmicos.

Palavras-chave: Decomposição espinodal; Aços inoxidáveis duplex; Temperatura de Curie; DSC.

THE INFLUENCE OF THE SPINODAL DECOMPOSITION ON THE CURIE TEMPERATURE ON DUPLEX STAINLESS STEELS

Abstract

Duplex stainless steels exposed to temperatures between 300°C and 550°C are subjected to spinodal decomposition. This phenomenon is associated to the separation of the alpha phase, rich in iron, and the alpha prime phase, rich in chromium in ferrite. In this study phase separation and its influence on the Curie temperature in 2304 and 2205 duplex stainless steels were studied by differential scanning calorimetry – DSC, supported by nanoindentation measurements. It was observed that the Curie temperature increases for both steels with the evolution of the spinodal decomposition, in other words, with the separation of iron and chromium. For heat treatment times less than 60 minutes the spinodal decomposition was observed only in the DSC curves; no change was observed in the Curie temperature. The Curie temperatures were higher for the 2304 in comparison with the 2205 steel for all the heat treatments.

Key words: Spinodal decomposition; Duplex stainless steels; Curie temperature; DSC.

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

² *Dr. Pesquisador, Centro Tecnológico (Cetec), Senai, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex são utilizados em condições de trabalho que exijam elevada resistência mecânica, alta resistência a corrosão sob tensão e por pite.^(1,2) Contudo existem restrições associadas à temperatura de trabalho. Acima de 560°C, podem precipitar fases intermetálicas duras, ricas principalmente em cromo, prejudiciais às propriedades mecânicas e de corrosão. Quando expostos a temperaturas na faixa de 300°C e 525°C, ocorre a separação das fases α_{Fe} enriquecida em ferro, α'_{Cr} , enriquecida em cromo, fenômeno associado ao *gap* de miscibilidade^(3,4) semelhante ao do sistema Fe-Cr. Esta separação pode ocorrer por nucleação e crescimento ou decomposição espinodal. O mecanismo predominante irá depender, por exemplo, da composição química da liga e da temperatura.

Na decomposição espinodal uma flutuação na composição da liga leva a uma modulação espacial da concentração dos componentes com comprimento de onda na ordem de nanômetros.⁽⁵⁾ Com o tempo de envelhecimento a modulação aumenta em amplitude e distância entre os domínios de α'_{Cr} e α_{Fe} .^(5,6) Este mecanismo não apresenta barreira de energia para o progressivo enriquecimento das regiões ricas em ferro em cromo.⁽⁷⁾ A decomposição espinodal pode induzir um progressivo endurecimento e, conseqüentemente, a redução da tenacidade do material, conhecida como “fragilização a 475°C”, considerada a principal causa de fragilização por envelhecimento térmico nos aços inoxidáveis duplex.⁽¹⁾ A literatura relata^(8,9) mudanças nas propriedades magnéticas com a modulação composicional em ligas Fe-Cu e Fe-Cr-Co.

A decomposição espinodal nos aços inoxidáveis duplex tem sido explorada por espectroscopia Mössbauer⁽¹⁰⁻¹²⁾ microscopia eletrônica de transmissão⁽¹³⁻¹⁵⁾ (TEM) e medidas magnéticas.⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ No entanto, a calorimetria exploratória diferencial não tem sido frequentemente empregada em seu estudo. Kobayashi, Nakai e Ohmori⁽¹⁹⁾ utilizaram esta técnica em aço duplex de composição 25%Cr-7%Ni- 0,14%N. Posteriormente, Vilela, Borba e Andrade⁽²⁰⁾ empregaram a calorimetria exploratória diferencial no modo de temperatura modulada (MDSC) para analisar o envelhecimento a 475°C no aço inoxidável duplex 2205. O uso desta técnica possibilitou a observação de duas transformações ocorrendo simultaneamente: a reversão da decomposição espinodal e transformação ferromagnética-paramagnética da ferrita (Tc), sendo esta última na mesma faixa de temperatura citada por Kobayashi, Nakai e Ohmori.⁽¹⁹⁾

No presente trabalho, a calorimetria diferencial de exploratória no modo de temperatura modulada (MDSC) foi utilizada nos aços inoxidáveis duplex 2304 e 2205 envelhecidos isotermicamente no interior do *gap* de miscibilidade, a 475°C. O objetivo principal foi analisar as inter-relações entre a temperatura de transição ferromagnética-paramagnética, Tc, e a temperatura de reversão da decomposição espinodal, Tr.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A composição química dos aços inoxidáveis duplex utilizados neste trabalho é apresentada na Tabela 1. Amostras com dimensões 3x3 mm na condição solubilizada foram retiradas das chapas com 1,8 mm de espessura. Os tratamentos isotérmicos foram realizados na temperatura de 475°C em mufla, por períodos de 8, 32, 80, 176, 246, 406 horas, seguido de resfriamento ao ar. Para verificar a sensibilidade da técnica de DSC em detectar a ocorrência da decomposição

espinodal, tratamentos isotérmicos foram realizados também em períodos tão curtos quanto 5, 15, 30 e 60 minutos.

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

Aço	C	Cr	Ni	Mo	P	S (ppm)	Mn	Si	N (ppm)	Cu
2304	0,018	22,56	3,57	0,26	0,03	3	1,35	0,36	1206	0,42
2205	0,021	21,76	5,78	2,98	0,02	12	1,63	0,58	1500	0,02

Os ensaios foram realizados em um equipamento da *TA Instruments* modelo 2920. A faixa de temperatura investigada foi de 200°C a 600°C, com taxa de aquecimento de 2°C/min, utilizando gás N₂ ultrapuro para purga. Na modulação de temperatura foi utilizada amplitude de ±1°C com período de 60 segundos e nitrogênio no estado líquido para manter a modulação.

No modo DSC convencional o sinal do fluxo de calor total é a soma de todos os eventos térmicos ocorrendo em uma temperatura específica ou tempo durante o experimento. Contudo, no modo MDSC é possível medir o fluxo de calor total e a capacidade térmica da amostra simultaneamente e obter por sua diferença a componente cinética. Neste trabalho a componente cinética ou o fluxo de calor irreversível foi associado à transição $\alpha_{Fe} + \alpha'_{Cr} \rightarrow \alpha$ que representa a reversão da decomposição espinodal obtida no tratamento isotérmico. A componente da capacidade térmica ou componente do fluxo de calor reversível está associada à transição ferromagnética-paramagnética da liga.

A preparação das amostras para os ensaios de nanoindentação foi realizada por preparação metalográfica convencional: embutimento, lixamento e polimento final com solução de sílica coloidal. Os ensaios de penetração instrumentada foram feitos em equipamento TriboScope da Hysitron, acoplado ao microscópio Dimension 3100, utilizando penetrador Berkovich. A carga máxima aplicada foi de 5mN e os tempos de carga, retenção e descarga foram de 15, 5 e 5s, respectivamente.

3 RESULTADOS

A Figura 1 apresenta as curvas de dureza em função do tempo de tratamento a 475°C para os dois aços, obtidas por ensaios de penetração instrumentada na ferrita. Observa-se elevação gradual da dureza indicando a ocorrência de decomposição espinodal. Na figura são apresentados os valores da dureza da ferrita nas amostras dos aços 2304 e 2205 envelhecidas por 0, 8, 36, 80, 176, 240 e 406 horas. Para tempos de envelhecimento curtos, inferiores a 1 hora, não foi constatada variação de dureza nos dois aços. Para tempos superiores a 80h há tendência de saturação dos valores de dureza.

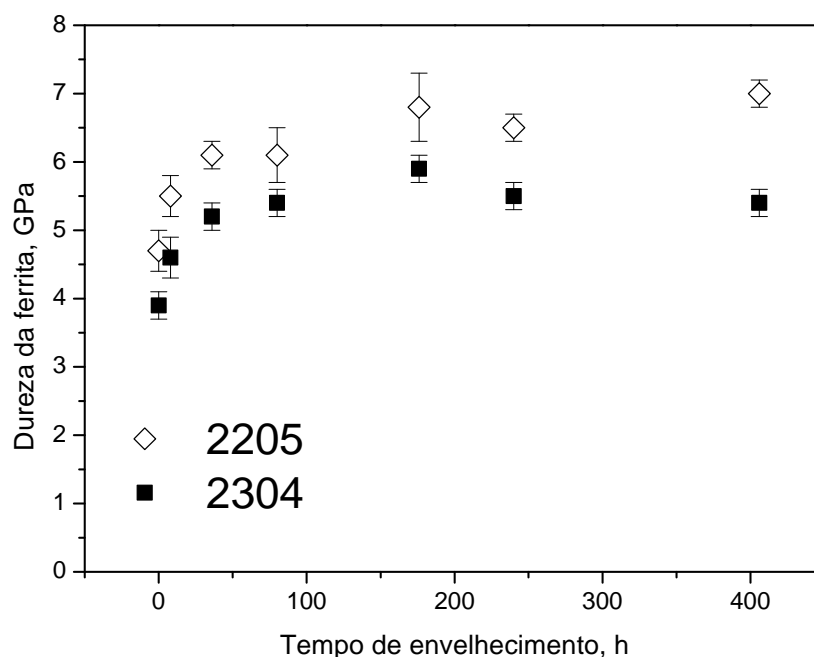


Figura 1. Valores da dureza obtidas na fase ferrita em função do tempo de envelhecimento a 475°C para os aços 2304 e 2205. Observam-se valores mais elevados para o aço 2205 para todos os tempos de envelhecimento. Carga: 5mN.

A Figura 2 apresenta os fluxos de calor medidos em uma amostra do aço 2205 envelhecida por 406 horas. Observa-se a diferença na intensidade do fluxo de calor reversível comparado aos outros dois sinais; fluxo de calor total e irreversível. A quantidade de calor envolvida na transição ferro magnética-paramagnética é muito menor ao da reversão da decomposição espinodal. Este efeito é observado em todas as amostras envelhecidas em ambos os aços

A Figura 3 mostra os termogramas dos fluxos de calor reversível e total das amostras 2304 e 2205 envelhecidas a 475°C durante os estágios iniciais de transformação, para tempos de 0, 5, 15, 30 e 60 minutos. Observa-se que mesmo na condição sem envelhecimento ocorre reversão da decomposição espinodal, formada durante o ciclo de aquecimento do ensaio.⁽²⁰⁾

Os efeitos dos tempos de envelhecimento mais prolongados, de 8 a 406 horas, são apresentados na Figura 4. Nas Figuras 4a e 4c são mostradas as curvas da transição ferromagnética-paramagnética para os aços 2304 e 2205, nas Figuras 4b e 4d as respectivas curvas da reversão da decomposição espinodal $\alpha_{Fe} + \alpha'_{Cr} \rightarrow \alpha$.

As temperaturas de pico das transições T_c e T_r foram medidas nas curvas da Figura 4 e são apresentadas nos gráficos da Figura 5, para os dois aços. Observa-se elevação contínua destas temperaturas em função do tempo de envelhecimento.

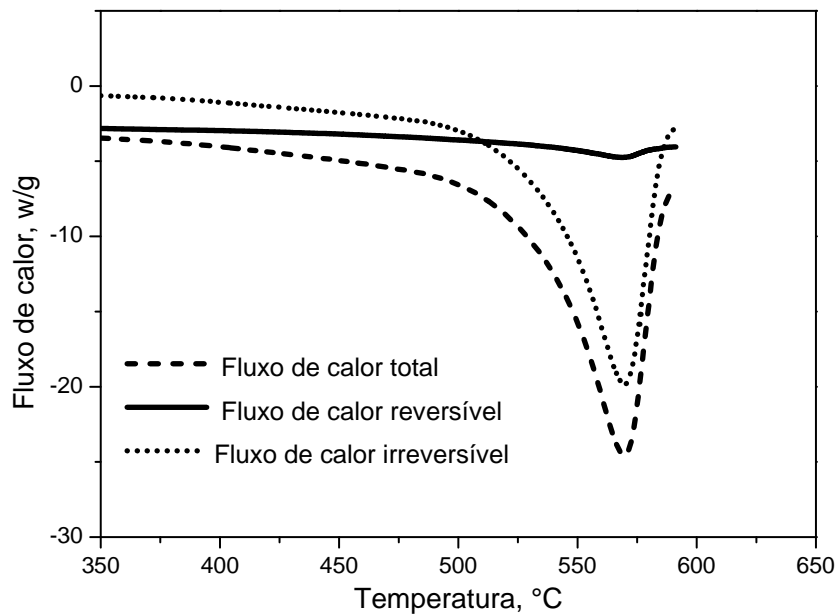


Figura 2. Curvas de fluxo de calor em função da temperatura de ensaio no DSC para uma amostra tratada a 475°C por 406 horas. O fluxo de calor reversível está relacionado à componente magnética; o calor irreversível à reversão da decomposição espinodal. O calor total é a soma dos dois.

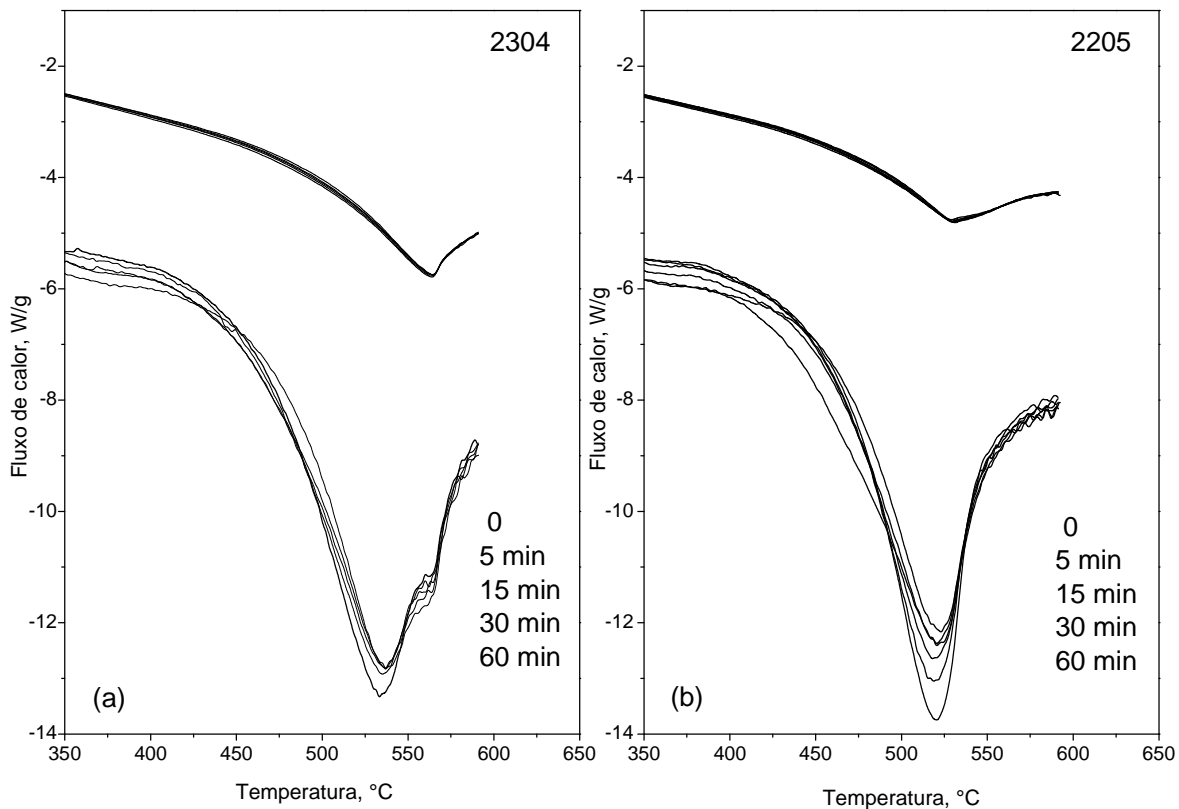


Figura 3. Termogramas apresentando a reversão da decomposição espinodal e a transição ferro-paramagnética para tempos curtos de envelhecimento a 475°C (a) 2304 (b) 2205.

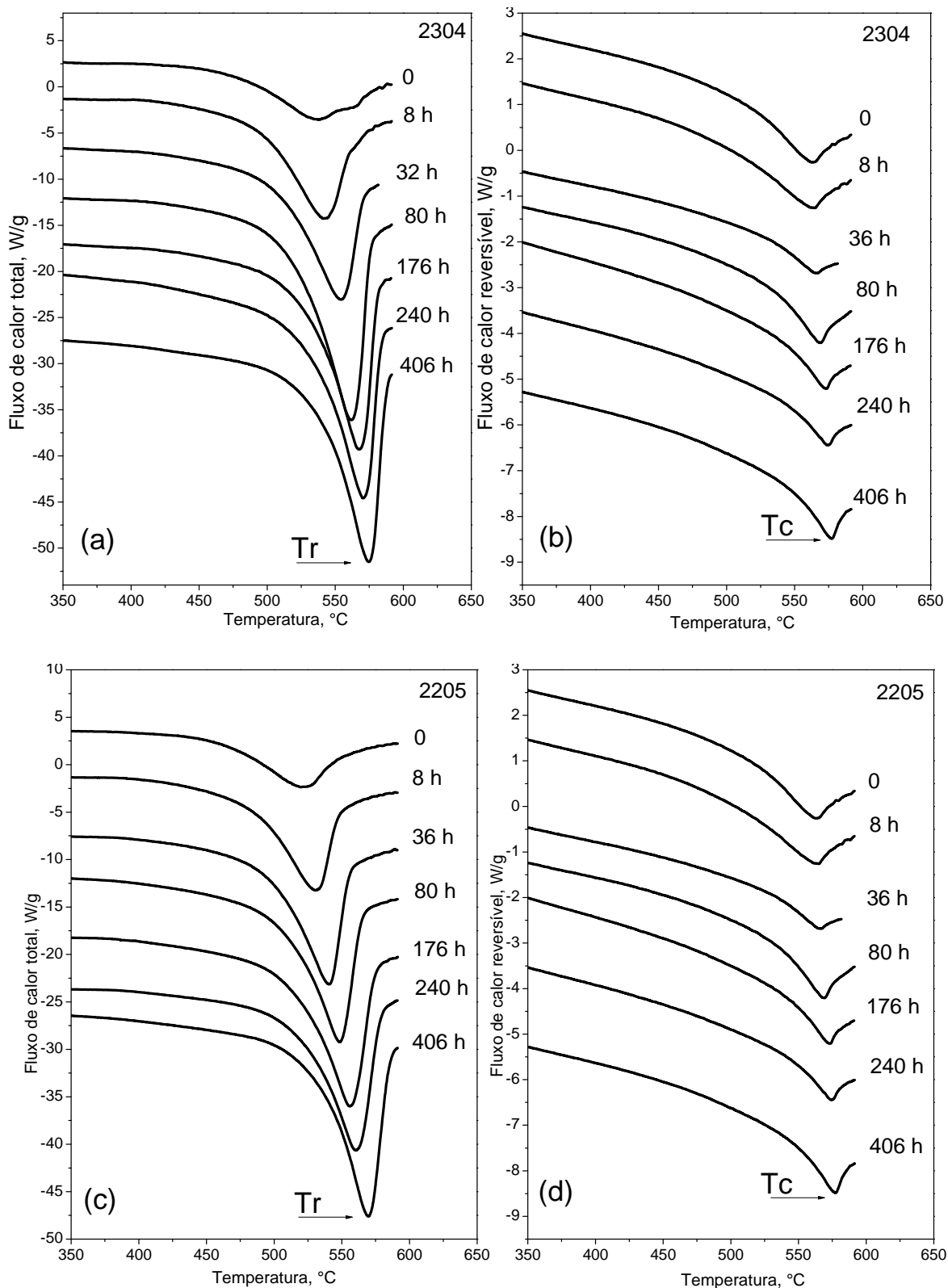


Figura 4. Termogramas das amostras envelhecidas a 475°C por diferentes tempos. (a, c) fluxo de calor total apresentando a transição da reversão da decomposição espinodal $\alpha_{Fe} + \alpha'_{Cr} \rightarrow \alpha$, (b, d) fluxo de calor reversível apresentando a transição ferromagnética-paramagnética.

As temperaturas das transições Curie e da reversão $\alpha_{Fe} + \alpha'_{Cr} \rightarrow \alpha$, em função do tempo de envelhecimento são apresentadas na Figura 5. Observa-se na amostra 2205 na condição sem envelhecimento Tc próxima da temperatura de transição $\alpha_{Fe} + \alpha'_{Cr} \rightarrow \alpha$. A partir de 80 horas as transições passam a ocorrer aproximadamente à mesma temperatura. Comparando as Figuras 5a e 5b observa-se que tanto a Tc quanto a temperatura de transição Tr, $\alpha_{Fe} + \alpha'_{Cr} \rightarrow \alpha$, do aço 2304 são superiores as do 2205. Este efeito está provavelmente associado a maior quantidade de elementos de liga presente no aço 2205.

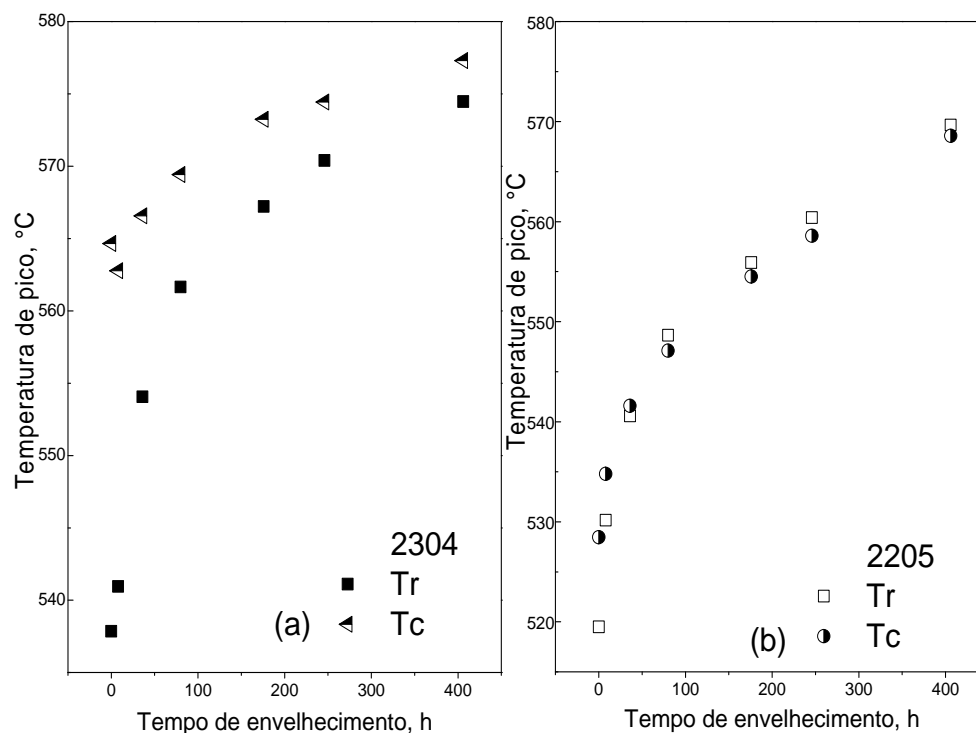


Figura 5. Temperatura máxima de pico das transições, Tc e Tr, com o tempo de envelhecimento a 475°C. (a) 2304 e (b) 2205.

4 DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra os termogramas do fluxo de calor total e reversível para amostras de ambos os aços. Para 5 minutos de envelhecimento é possível observar um aumento da reversão da decomposição espinodal no aço 2205, evidenciando a separação entre o ferro e o cromo ocorrida no envelhecimento isotérmico. No aço 2304 o aumento da reversão da fase alfa linha foi observado a partir de 15 minutos de envelhecimento. Este período curto para o processo da decomposição espinodal também foi previsto por Cahn⁽²¹⁾ em sua teoria, em torno de segundos ou minutos. Após o início da decomposição o crescimento da estrutura modulada é o processo dominante na sequência do envelhecimento.⁽⁹⁾

Nas curvas da transição ferromagnética-paramagnética para tempos de envelhecimento inferiores a 1 hora não foram observadas alterações na Tc. Com o aumento do tempo de envelhecimento tanto a temperatura de reversão espinodal, Tr, quanto a Tc deslocam-se para temperaturas mais elevadas (Figura 3). Na amostra do aço 2304, entretanto, a temperatura de Curie permanece invariável até 8 horas (Figura 3a). Este efeito pode ser devido à Tr ocorrer em uma temperatura

abaixo de Tc. Neste caso, quando ocorre a reversão da decomposição espinodal, a distribuição da composição química da liga retorna a condição inicial e a Tc passa a ser a mesma a da amostra sem envelhecimento. Para tempos de envelhecimento superiores a 36 horas, Tc e Tr se deslocam para temperaturas elevadas. O aumento da Tc com o tempo de envelhecimento está associado à mudança da composição química da ferrita resultante da decomposição espinodal. É relatado que a adição de níquel aumenta a taxa de decomposição espinodal no envelhecimento térmico,^(5,22) o que está de acordo com os resultados para as amostras do aço 2205.

5 CONCLUSÕES

A calorimetria exploratória diferencial possibilitou a análise da transformação espinodal e da transformação ferromagnética→paramagnética que ocorre na ferrita dos aços inoxidáveis tipo 2304 e 2205.

Foi observado que, no aquecimento no intervalo de temperaturas de 200°C a 600°C, ocorrem duas transformações: $\alpha_{Fe} + \alpha_{Cr} \rightarrow \alpha$, relacionada à reversão do produto da decomposição espinodal formado durante o envelhecimento das amostras a 475°C, e a transição ferromagnética→paramagnética.

A variação observada nas medidas das temperaturas Curie é resultado da mudança na composição da ferrita resultante da decomposição espinodal.

A identificação da reversão da decomposição espinodal pela técnica de DSC permitiu verificar a ocorrência da decomposição espinodal para tempos de envelhecimentos curtos, mesmo quando mudanças na dureza e/ou em Tc não foram detectadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CBMM e a FAPEMIG pelo apoio financeiro. MSA agradece ao CNPq a concessão de bolsa de produtividade DT. Os autores agradecem a Antonio A. M. Filho pelo apoio nos tratamentos térmicos.

REFERÊNCIAS

- 1 K.H. LO, C.H. SHEK, J.K.L. LAI. Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering R* 65, 39–104, 2009.
- 2 C.A. DELLA ROVEREA, F.S. SANTOS, R. SILVA, C.A.C. SOUZA, S.E. KURI. Influence of long-term low-temperature aging on the microhardness and corrosion properties of duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 68, 84-90, 2013.
- 3 J. ZHOU, J. ODQVIST, M. THUVANDER, S. HERTZMAN, P. HEDSTRÖM. Concurrent phase separation and clustering in the ferrite phase during low temperature stress of duplex stainless steels weldments. *Acta Materialia*, 60, 5818-58127, 2012.
- 4 K. H. LO, J. K. L. LAI. Microstructural characterization and change in a.c magnetic. Susceptibility of duplex stainless steel during spinodal decomposition, *Journal of Nuclear Materials*, 401, 143-148, 2010.
- 5 F. DANOIX, P. AUGER. Atom Probe Studies of the Fe-Cr system and stainless steel age at intermediate temperature: A review, *Materials Characterization*, 44, 177-201, 2000.
- 6 SUNKI KIM, WONMOK JAE, YONGSOO KIM. Analysis of phase separation by thermal aging in duplex stainless steels by magnetic methods, *Journal of Korean Nuclear Society*, 29, 5, 361-367, 1977.
- 7 ROBERT W. BALLUFFI, SAMUEL M. ALLEN W. CRAIG CARTER. *Kinetics of Materials*, John Wiley & Sons, inc., 2005.

- 8 P. CRESPO, A. HERNANDO, A. GARCIA ESCORIAL. Spinodal decomposition of Fe-Cu nanocrystals: Control of atomic-magnetic-moment and magnetic properties, *Physical Review B*, 49, 18, 13227-13230, 1994.
- 9 X. Y. SUN, C.Y. XU, L. ZHEN, L.X. LV, L. YANG. Evolution of modulated structure in Fe-Cr-Co alloy during isothermal ageing with different external magnetic field conditions, *Journal Magnetism and Magnetic Materials*, 312, 342-346, 2007.
- 10 YUICHI ISHIKAWA, TOSHIHIKO YOSHIMURA, ATSUSCHI MORIAI AND HISASHI KUWANO. Atom probe-field ion microscopy and mössbauer spectroscopy of low temperature phase decomposition in ferrite stainless steel, *Materials Transactions, JIM*, 36, 16-22, 1995.
- 11 C. LEMOINE, A. FNIDIKI, F. DANOIX, M. HÉDIN, J. TEILLET. Mössbauer and atom probe studies on the ferrite decomposition in duplex stainless steels caused by the quenching rate, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11, 4, 1105-1114, 1999.
- 12 H.D. SOLOMON, LIONEL M. LEVINSON. Mössbauer effect study of '475 °C embrittlement' of duplex and ferritic stainless steel, *Acta Metallurgica*. 26, 3, 429-442, 1978.
- 13 O. K. CHOPRA AND H. M. CHUNG. Aging of cast duplex stainless steels in lwr systems, *Materials Science and Technology Division Argonne National Laboratory Argonne*, 1984.
- 14 J. J. SHIAO, C.H. TSAI, J.H. HUANG, J.J. KAI. Phase transformations in ferrite phase of a duplex stainless steel aged at 500°C, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 29, 1451-1456, 1993.
- 15 K.L. WENG, H. R. CHEN, J. R. YANG. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel, *Materials, Science and Engineering A*, 379, 119-132, 2004.
- 16 S.S.M. TAVARES, M.R. DA SILVA, J.M. NETO. Magnetic property changes during embrittlement of a duplex stainless steel, *Journal of Alloys and Compounds*, 313, 168-173, 2000.
- 17 M. R. DA SILVA, S.S.M. TAVARES, D. FRUCHART, S. MIRAGLIA, J.M. NETO. The use of thermomagnetic analysis for detection and quantification of 475°C embrittlement of duplex stainless steels, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226, 1103-1105, 2001.
- 18 X.Y. SUN, C.Y. XUA, L. ZHEN,, L.X. LU, L.-C. QIN. Spinodal decomposition in Fe-25Cr-12Co-1Si alloy under a 100 kOe magnetic field, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306, 69-73, 2006.
- 19 SENGO KOBAYASHI, KIYOMICHI NAKAI, YASUYA OHMORI. Decomposition Processes of δ -ferrite during continuous heating in a 25Cr-7Ni-0.14N stainless steel. *ISI International*, 40, 8, 802-8008, 2000.
- 20 J.M. Vilela, E.C. Borba, Andrade M.S. Transformações de fases em aço inoxidável duplex analisadas por calorimetria exploratória diferencial, XI Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável, FEINOX, São Paulo, 2012.
- 21 JOHN W. CAHN. Magnetic aging of spinodal alloys, *Journal of Applied Physics*, 34, 3581-3586, 1962.
- 22 F. DANOIX, P. AUGER, D. BLAVETTE. An atom-probe investigation of some correlated phase transformation in Cr, Ni, Mo containing supersaturated ferrites, *Surface Science*, 364-369, 1992.