

PRECIPITAÇÃO DA FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX IMPONDO VELOCIDADE DE AQUECIMENTO DE 20°C/MINUTO¹

*Elki Cristina de Souza²
Raiched Forchelli Bueno³*

Pedro Di Lorenzo⁴

João Manuel Domingos de Almeida Rollo⁵

Resumo

Este trabalho consiste na imposição de taxas de aquecimento de 20 °C por minuto utilizando forno de dilatométrica na investigação das taxas de formação de fase sigma no aço inoxidável austeno-ferrítico (Cr26Ni6Mo3N) durante uma hora, adotando ciclos térmicos de 800, 850, 900 e 1000 °C e à 850 °C por 3 horas visando estudar a fração de fase sigma transformada em função do tempo de permanência na isotérmica. Pela investigação, por microscopia ótica, da microestrutura dos materiais submetidos aos ensaios dilatométricos por uma hora, foi visto nas temperaturas de 800, 850 e 900 °C que apenas uma pequena fração de fase sigma precipitou na fase ferrita e, pelos testes via ferritoscópio foi observado uma leve diminuição da fração da fase ferrita (magnética) a qual foi transformada em fase sigma (~5%). Entretanto, nas amostras submetidas aos ensaios dilatométricos por 3 horas notou-se uma diminuição significativa de fases magnéticas, indicando a presença de uma maior fração de fase sigma em torno de 15%. Foi observado por microscopia ótica e testes via ferritoscópio para a amostra submetida aos ciclos térmicos durante uma hora na isotérmica de 1.000°C a não ocorrência de variações na porcentagem de fase magnética, o que confirma a ausência de formação de fase sigma pela observação das aparências metalográficas e interpretações pelo dilatograma obtido nestas condições.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Fase sigma; Dilatometria.

PRECIPITATION OF SIGMA PHASE IN DUPLEX STAINLESS STEELS IMPOSING HEATING VELOCITY OF 20°C/MINUTE

Abstract

This work shows dilatometer investigation imposing of heating rates of 20 °C per minute research of rate of formation of sigma phase in the stainless steel austenitic-ferrite (Cr26Ni6Mo3N) during one hour adopting thermal cycles of 800, 850, 900 and 1000 °C and a test to 850 °C for 3 hours aimed at studying the fraction of sigma phase transformed as function of stay the samples in this isothermal. Optical microscopy of the microstructure of materials submitted to the tests dilatometers for an hour, it was seen in temperatures of 800, 850 and 900 °C only a small fraction of sigma phase precipitated in the phase ferrite, and the testing was via feritscope indicated a little decrease of the fraction of ferrite (magnetic) which was transformed for sigma phase (~ 5%). However the samples submitted for testing in dilatometer for 3 hours, it was noted a decrease significantly of magnetic phases indicating the presence of a larger fraction of sigma phase around 15%. It was observed by optical microscopy and tests via feritscope that the samples submitted to thermal cycling for one hour at 1000 °C to not occurrence of variations in the magnetic phase content, which confirms the absence of sigma phase for optical micrographic observed and dilatometer curves results.

Key words: Duplex stainless steel; Phase sigma; Dilatometer.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Dra. Pesquisadora - Pós-doutorado/Fapesp - Depto. de Eng. de Materiais, Aeron. e Autom. EESC/USP. e-mail: elkicsouza@yahoo.com.br*

³ *Estudante Eng. Mecânica - EESC/USP - Iniciação científica - Bolsista Pibic/CNPq.*

⁴ *Técnico nível superior - Depto. de Eng. de Materiais, Aeronáutica e Automobilística – EESC/USP.*

⁵ *Dr. Professor associado - Depto. de Eng. de Materiais, Aeronáutica e Automobilística – EESC/USP.*

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex são ligas de Fe-Cr-Mo com suficientes estabilizadores da austenita, Ni e N, para conseguir um balanço de ferrita *versus* austenita. O resultado é uma combinação favorável das duas fases. A austenita confere ductilidade e a ferrita resistência a corrosão sob tensão. Normalmente, não ocorre precipitação de carbonetos pelo fato que os teores de carbonos serem baixíssimos nesta classe de aço.^[1] Entretanto quando ocorrem, estes tendem a se precipitarem nas interfaces dispersas austenita-ferrita, prevenindo a sensitização e posteriormente a corrosão intergranular. Consequentemente, os aços inoxidáveis duplex encontram uso nas mais severas condições de temperatura e em meios de cloretos, onde usualmente os aços austeníticos são susceptíveis à corrosão por pite, fresta e corrosão sob tensão.^[2]

Nos aços inoxidáveis duplex a solidificação tem início em torno de 1.450°C com a formação da ferrita (α) que dá origem a austenita (γ) próxima a 1.300°C. Os carbonetos M_7C_3 (M = metal) precipitam em temperaturas na faixa de 950°C a 1.050°C nos contornos de grãos γ/α . Abaixo de 950°C formam-se os carbonetos $M_{23}C_6$.^[3,4] A fase sigma (σ) formada no estado sólido precipita na faixa de 600 a 950 °C com prejuízo da tenacidade.^[5] A fase σ nucleia preferencialmente na interface α/γ incoerente com a matriz e é favorecida pela adição do nióbio, cromo, molibdênio e silício. Embora seja considerada prejudicial à tenacidade do aço inoxidável, a dureza elevada da fase sigma pode melhorar a resistência superficial ao desgaste e representar uma importante aplicação do aço austeno-ferrítico em meios levemente agressivos.^[6]

A fase sigma é intermetálica, não magnética, muito dura e causa fragilização quando precipitada.^[7] A precipitação da fase sigma (σ) em aços inoxidáveis duplex brutos de fundição pode consumir toda a fase ferrítica, então representada por uma reação $\alpha \Rightarrow \gamma^* + \sigma$ (eutetóide), sendo γ^* uma austenita contendo menos Mo e Cr do que a austenita não transformada.^[8]

O aço inoxidável superduplex SEW 410 W. Nr.1.4517 será investigado quanto à existência e fração de transformação da fase intermetálica sigma em vários tempos e temperaturas, para se obter informações a respeito da velocidade de formação da fase sigma e investigar a temperatura e a influência do tempo de isotérmica na fração volumétrica da fase sigma em aço inoxidável com estrutura duplex. Os materiais produzidos serão caracterizados utilizando-se as técnicas de microscopia ótica e detecção de fases magnética via ferritoscópio.

2 EXPERIMENTAL

O aço inoxidável superduplex SEW 410 W. Nr.1.4517 foi fundido em forno de indução industrial (Grupo Metal Ltda) e submetido a um tratamento térmico de solubilização à 1.100°C por uma hora em um forno elétrico tipo mufla. A Tabela 1 apresenta a composição química dos principais elementos deste aço inoxidável.

Tabela 1 - Composição química do aço inoxidável em estudo (% em peso).

% em peso	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	C	N
norma SEW	58,87	25,98	6,44	3,22	1,47	0,026	0,219

Os ciclos térmicos foram realizados em um Dilatômetro NETZSCH DIL 402 C para avaliar a precipitação da fase sigma em quatro diferentes temperaturas: 800°C,

850°C, 900°C e 1000°C por uma hora e um ensaio à 850°C durante três horas. Os corpos de prova foram confeccionados em forma cilíndrica com dimensões 6mm de diâmetro por 25 mm de comprimento.

A microestrutura dos materiais foi revelada por meio de um ataque químico por imersão no reagente Beraha (25 mL de HCl, 3g de bifluoreto de amônia, 125 mL de H₂O destilada e 0,2g de metabissulfito de potássio). As microestruturas finais dos aços após ciclos térmicos foram analisadas em um microscópio óptico LEICA equipado com uma câmera Motican 1300, acoplado a um microcomputador que coordena um sistema de aquisição de imagens. Este procedimento permite a obtenção de tamanho de grão, distribuição e porcentagem de fases presentes. As porcentagens de fases ferrítica, austenita e sigma foram avaliadas por análise de imagem, utilizando software Motic Advanced 3.2.

O equipamento ferritoscópio avalia, com limite de detecção de 0,1%, a porcentagem de fase de ferrita (fase magnética). A formação da fase sigma (não magnética) foi detectada pela diminuição de fases magnéticas em cada amostra. As frações transformadas em função do tempo foram avaliadas nas temperaturas de 800°C, 850°C, 900°C e 1.000°C.

Para avaliar o efeito das fases no endurecimento do material foram feitas medidas da microdureza dos constituintes nas amostras antes e após os ensaios dilatométricos, utilizando-se uma carga de 100 gf em um microdurômetro LEICA VMHT-MOT.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as curvas obtidas por dilatométrica para o aço inoxidável duplex em quatro diferentes isotérmicas à uma taxa de aquecimento de 20 °C por minuto. Com a observação dos dilatogramas foi possível acompanhar as reações de precipitação de fases intermetálicas, uma vez que as mesmas provocam alterações dimensionais nas amostras. A precipitação da fase sigma provoca uma contração no material.^[9] Portanto, o resultado será uma alteração na curva dilatométrica caracterizada por uma inflexão, conforme mostrado na Figura 1.

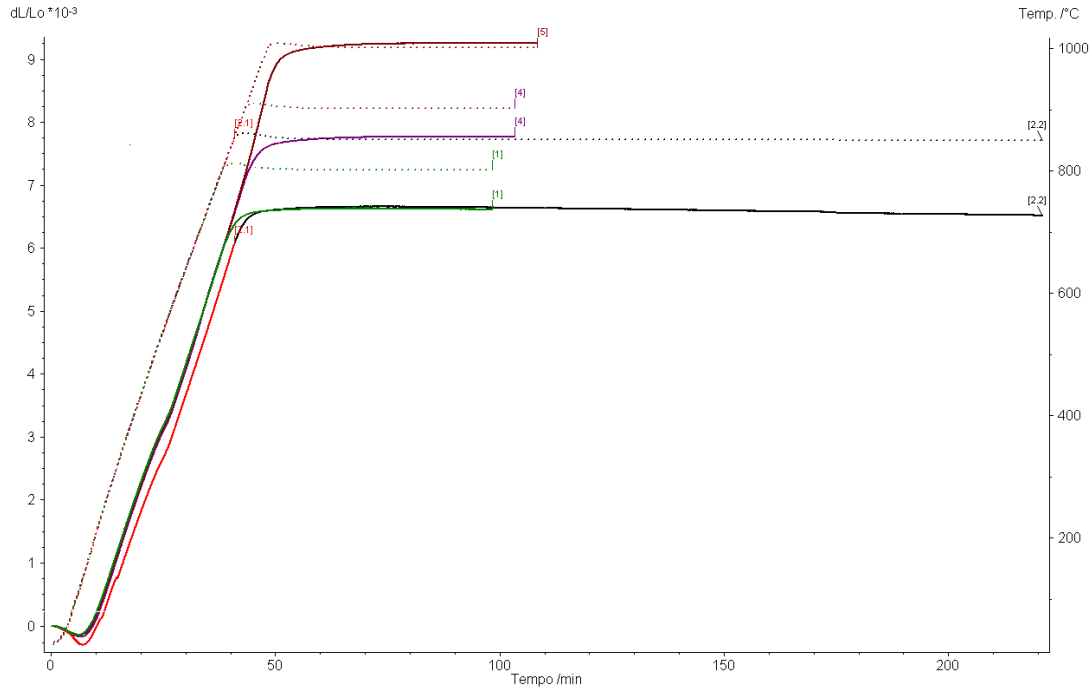


Figura 1 - Dilatogramas com taxa de aquecimento a 20°C por minuto e isothermas à 800°C, 850°C, 900°C e 1.000°C obtidas por dilatometria.

A Tabela 2 apresenta a média de vinte e cinco medições via ferritoscópio relativa à fração volumétrica das fases magnéticas presentes nas amostras dos aços inoxidáveis duplex como recebido e, após ensaios dilatométricos de 1h à 800°C, 850°C, 900°C e uma à 850°C por 3h.

Tabela 2 - Resultados das medidas no ferritoscópio (fração volumétrica de fases magnéticas).

Condição de ensaio	% Média	% Máxima	% Mínima	Desvio padrão
como recebido (solubilizado)	35,8	37,7	34,7	0,85
1.000°C - 1h	36,1	37,4	33,7	1,0
900°C - 1h	34,7	36,3	31,8	1,0
850°C - 1h	35,1	36,5	33,1	1,0
850°C - 3h	29,6	32,9	27,2	1,6
800°C - 1h	35,1	36,6	31,0	1,3

A microestrutura dos aços inoxidáveis austeno-ferríticos basicamente é constituída por duas fases: austenita e ferrita, sendo que a fase austenita possui um sistema cristalino cúbico de face centrada (cfc) e fase ferrita um empacotamento cúbico de corpo centrado (ccc). Dessa forma, a fase ferrita apresenta momento magnético na ausência de campo externo e a fase austenita possui momentos magnéticos, mas suas orientações ao acaso resultam em magnetização nula para um grupo de átomos, portanto um comportamento para-magnético. Assim, classificam-se as duas diferentes fases presentes na estrutura duplex, como ferromagnética a ferrita e para-magnética a austenita.^[10]

Pelos resultados da Tabela 2 a menor fração volumétrica de fase magnética observada para a amostra submetida ao ensaio de 850°C por 3h deve-se ao menor conteúdo de fase ferrita, uma vez que a fase sigma formada durante a isotérmica consumiu parte da ferrita.

Com a aplicação desta técnica foi possível estimar o conteúdo das fases magnéticas presentes, na qual indicou uma diminuição na fração de fase magnética com o aumento do tempo e permanência na isotérmica.

Na Figura 2 estão apresentadas as microestruturas reveladas após ataque químico para seis diferentes condições nas quais as amostras foram submetidas. A microestrutura do aço duplex compõe-se de duas fases: uma austenita (área clara) apresentando-se em forma alongada e orientações transversais e uma fase azul escura que é representada a matriz ferrítica.

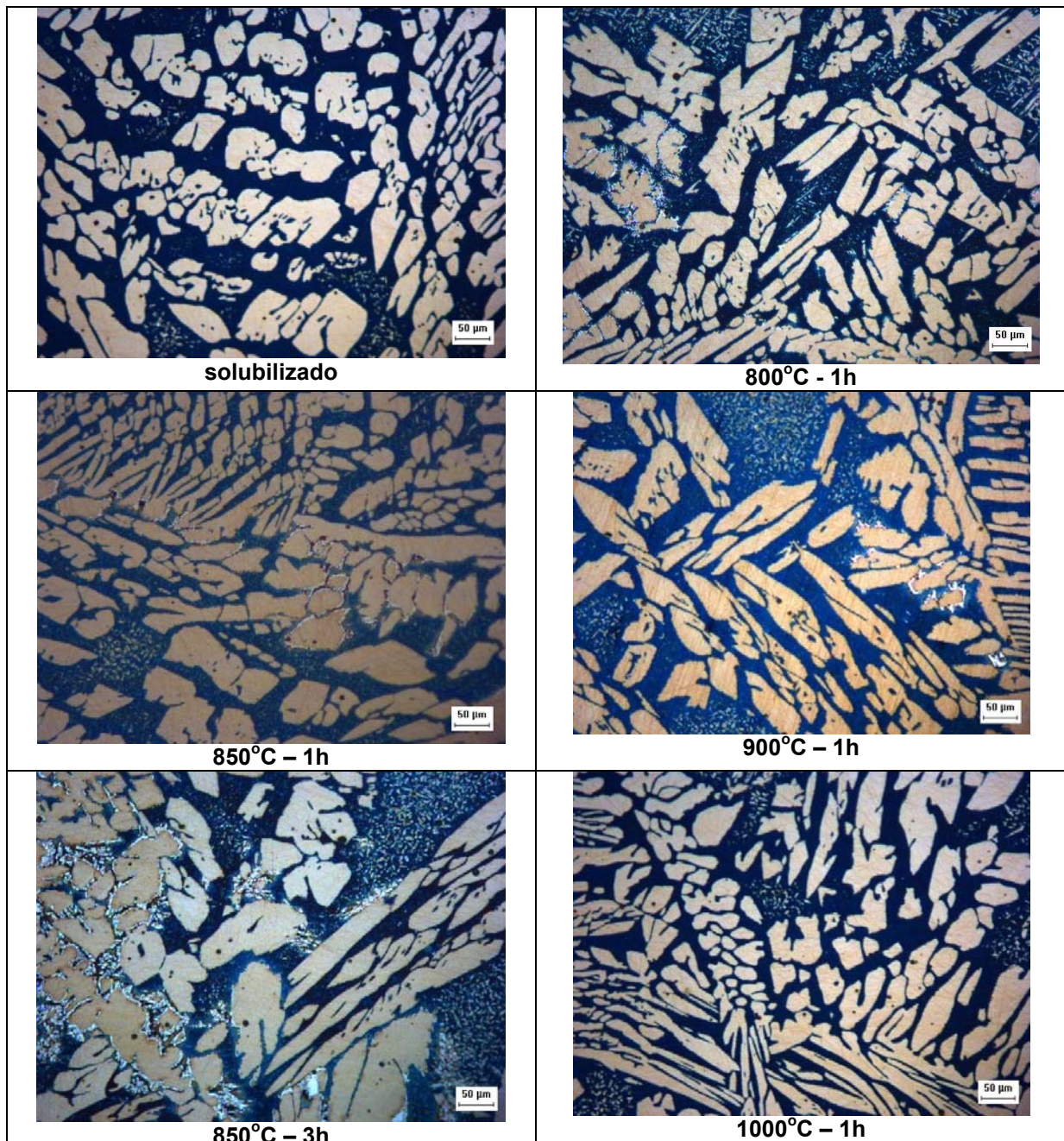


Figura 2 - Microestrutura dos aços austeno-ferríticos obtida após contagem das fases.

À temperatura de 800°C, 850°C e 900°C temos cerca de 5% de fase σ precipitada e à 850°C aproximadamente 15%. Entretanto, não foram observadas variações na porcentagem de fase magnética para a amostra submetida aos ciclos

térmicos durante uma hora na isotérmica de 1.000°C, o que indica a ausência da fase sigma, fato este confirmado pela observação das metalografias e interpretações do dilatograma obtido.

Dentre todos os precipitados possíveis que podem ocorrer nos aços inoxidáveis duplex, a fase sigma (σ) é o precipitado mais comum, e de maior efeito nas propriedades mecânicas do material, reduzindo acentuadamente a ductilidade e resistência ao impacto. Segundo Nortström, Pettersson e Nordin^[11] a precipitação de 1% de fase σ causa uma redução de 50% na energia absorvida no ensaio de impacto para o material 22,3%Cr5,6%Ni%3,1Mo%0,13%N (% em peso).

A Tabela 3 apresenta os resultados de microdureza obtidos nas fases austenita, ferrita e sigma dos aços austeno-ferríticos em estudo e os respectivos valores da porcentagem de ferrita obtidos por metalografia ótica para a amostra nas diferentes condições.

Tabela 3 - Valores de microdureza Vickers das fases austenítica (γ) e ferrítica (α) para o aço inoxidável duplex na condição de como recebido e da fase sigma (σ) após ciclo térmico por 3h a 850°C.

Condições das amostras	Microscopia ótica (%ferrita)	Microdureza das Fases, Vickers (HV)		
		Austenita	Ferrita	Sigma
solubilizado	46	230	285	-
850 °C - 3h	31	230	265	480

Na Tabela 3, observam-se para todas as condições de isotermas que a fase ferrita possui valores de microdureza Vickers (HV) poucos maiores quando comparado com a fase austenita. Em relação aos valores de microdureza Vickers relativos às fases ferrita e austenita, na literatura^[12] pesquisadores encontraram praticamente o mesmo valor de HV para as duas fases após tratamento térmico de solubilização e outros pesquisadores^[13,14] observaram uma diferença entre as fases em torno de 30 HV. Para a amostra submetida ao ciclo térmico por 3h a uma temperatura de 850°C não foi observada variações na microdureza Vickers das fases austenita e ferrita devido a presença de fase sigma, entretanto o valor de microdureza HV obtido resultou abaixo do esperado para esta fase, sendo devida a pequena fração presente (~15%) levando a ocorrência da contribuição das outras duas fases nos valores obtidos.

4 CONCLUSÕES

Impondo velocidade de aquecimento de 20°C por minuto nas isotermas de 800°C, 850°C e 900°C e tempo de patamar de 60 minutos, os dilatogramas e os ensaios de ferritoscópico indicaram a formação de aproximadamente 5% de fase sigma e cerca de 15% de fase σ precipitada durante 180 minutos à 850°C, sendo estas frações detectadas pela menor fração volumétrica de fase magnética via ferritoscópico em virtude da formação da fase sigma ter consumido parte da ferrita. Nestas condições de ensaio, o tempo é o fator determinante na máxima formação de fase sigma. A porcentagem de fase sigma formada indica uma fragilização excessiva nesta classe de aço.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq/Pibic e a FAPESP pelo apoio financeiro e ao Dr. Sérgio M. Rossiti (Grupo Metal Ltda) pelo fornecimento das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 Antony, P.J.; Chongdar, S.; Kumar, P.; Ramam, R. Corrosion of 2205 duplex stainless steel in chloride medium containing sulfate-reducing bacteria. *Electrochimica Acta*, v.52, 3985–94, 2007.
- 2 Muñoz, A.I.; Antón, J.G.; Guiñón, J.L.; Herranz, V.P. Inhibition effect of chromate on the passivation and pitting corrosion of a duplex stainless steel in LiBr solutions using electrochemical techniques. *Corrosion Science*, v.49, p.3200-25, 2007.
- 3 Ura, M.M.; Padilha, A.F.; Alonso, N. *Influência da fase alfa linha (α') sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex*. In: 49º Congresso Anual da ABM, Anais. v. VIII, p.337-49, São Paulo, 1994.
- 4 Kawalla, R.; Chabbi, L. Metallurgical aspects of thermomechanical rolling in γ/α region and influence on the properties. *Proceedings International Conference on Processing and Manufacturing of Advanced Materials*. Las Vegas, USA, 2000.
- 5 Norström, L.A.; Pettersson, S.; Nordin, S. σ -phase embrittlement in some ferritic-austenitic stainless steels. *Zeitsch Werkstofftech*, v.12, p.229-234, 1981.
- 6 Bastos, I.N.; Tavares, S.S.M.; Dalarda, F.; Nogueira, R.P. Effect of microstructure on corrosion behavior of superduplex stainless steel at critical environment conditions. *Scripta Materialia*, v.57, 913–916, 2007.
- 7 Charles, J. Super duplex stainless steels: structure and properties. In: Duplex Stainless Steels'91. *Conf. Proc. Stainless Steel*, Beaune, Les Éditions de Physique, v.1, p.151-168, 1991.
- 8 Villanueva, D.M.E.; Junior, F.C.P.; Plaut, R.L.; Padilha, A.F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. *Materials Science and Technology*, v.22, n.9, p.1098-1104, 2006.
- 9 Redjaimia, A.; Metauer, G.; Gantois, M. Decomposition of delta ferrite in a Fe-22Cr-5Ni-3Mo-0.03C duplex stainless steels. A morphological and structure study. In: Duplex Stainless Steels'91, Beaune, *Proceedings*. Ed.: Charles, J.; Bernhardsson, S. Les Ulis, France, Les Éditions de Physique, v.1, p.119-126, 1991.
- 10 Tavares, S.S.M.; de Castro, J.L.G.; Corte, R.R.A.; de Souza, V.M.; Pardal, J.M. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. *Engevista*, v.8, n.2, p.77-82, 2006.
- 11 Norström, L.A.; Pettersson, S.; Nordin, S. σ -Phase embrittlement in some ferritic-austenitic stainless steels. *Zeitsch Werkstofftech*, v.12, p.229-234, 1981.
- 12 Li, J.; Riquier, Y. σ Phase precipitation and its effect on the mechanical properties of a super duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering*, v.174A, p.149-56, 1994.
- 13 Ura, M.M.; Padilha, A.F.; Alonso, N. *Influência da fase alfa linha (α') sobre a resistência à corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex*. In: 49º Congresso Anual da ABM, Anais. v. VIII, p.337-49, São Paulo, 1994.
- 14 Herbsleb, G.; Schwaab, P. Precipitation of intermetallic compounds, nitrides and carbides in AF 22 duplex steel and their influence on corrosion behavior in acids. In: Duplex Stainless Steel Conference, ASM, v.1, p.15-40, St. Louis, 1982.