

# SIMULAÇÃO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE FASE SIGMA DURANTE ENVELHECIMENTO ISOTÉRMICO A 950°C DE AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX<sup>1</sup>

Rodrigo Magnabosco<sup>2</sup>  
Rodolfo Lopes da Silva Pacca<sup>3</sup>

## Resumo

A obtenção de dados experimentais que descrevam a cinética de transformação de fases é fundamental para a determinação de ciclos térmicos confiáveis para processamento térmico dos aços inoxidáveis superdúplex, evitando a formação de fases deletérias como sigma. Contudo, a variedade de mecanismos de formação de fase sigma em diferentes ciclos térmicos torna inviável a utilização de experimentação como única forma de previsão das microestruturas. Assim, a validação experimental de simulações de equilíbrio termodinâmico e de cinética de transformações de fase trará confiabilidade a estas simulações, permitindo seu uso seguro. Este trabalho tem por objetivo a simulação e validação experimental da cinética de formação de fase sigma durante envelhecimento isotérmico a 950°C de aço UNS S32750, através da determinação do equilíbrio termodinâmico através de simulação computacional, utilizando o software Thermo-Calc, além de simulação da cinética de formação de fase sigma utilizando o software DiCTra. As simulações foram comparadas com dados experimentais de frações de fase sigma após envelhecimentos isotérmicos a 950°C.

**Palavras-chave:** Simulação; Cinética; Fase sigma; Aços inoxidáveis superdúplex.

## SIMULATION OF SIGMA PHASE FORMATION KINETICS DURING ISOTHERMAL AGING OF A SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL

### Abstract

The experimental data that describes the kinetics of phase transformation is essential to the reliable determination of thermal cycles for thermal processing of superduplex stainless steels, preventing the formation of deleterious phases such as sigma. However, a variety of mechanisms of sigma phase formation, in different thermal cycles, unfeasible the use of experimentation as the only way of microstructure prediction. Thus, the experimental validation of simulations of thermodynamic equilibrium and kinetics of phase transformations bring reliability to these simulations, allowing their safe use. This paper aims the simulation and experimental validation of the kinetics of sigma phase formation during isothermal aging at 950°C of UNS S32750 steel, determining the thermodynamic equilibrium through computer simulation using Thermo-Calc software, and simulation of kinetics using DiCTra software. The simulations were compared with experimental data of sigma phase fractions obtained after isothermal aging methods to 950°C.

**Key words:** Simulation; Kinetics; Sigma phase; Superduplex stainless steels.

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

<sup>2</sup> Prof. Dr., Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Universitário da FEI, SP, Brasil; rodrmag@fei.edu.br.

<sup>3</sup> Engenheiro Mecânico, FEI, SP, Brasil; ropacca@hotmail.com.

## 1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis dúplex são amplamente utilizados em situações que demandem a combinação de alta resistência mecânica, alta tenacidade e grande resistência à corrosão.<sup>(1-5)</sup> De modo geral, afirma-se<sup>(6)</sup> que a resistência à corrosão por pite nos aços dúplex solubilizados é função da composição química, e a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes para valores mais nobres) cresce com o aumento do “índice de pite”, dado normalmente por  $IP = (\%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N)$ . A composição química típica do aço inoxidável UNS S32750 (Fe-25%Cr-7%Ni-4%Mo-0,27%N) fornece a este aço valor de  $IP=42,5$ ; como  $IP$  ultrapassa 40, este aço é considerado um aço inoxidável superdúplex.<sup>(7)</sup>

No entanto, durante envelhecimento isotérmico, determinadas sequências de tratamento térmico, conformação a quente ou soldagem, pode ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente entre 600°C e 950°C, pode ocorrer a formação de fase sigma, por três mecanismos distintos: como produto da decomposição eutetóide da ferrita original (gerando também austenita secundária), através de nucleação e crescimento a partir da ferrita original, e a partir da austenita presente, após o total consumo da ferrita, sendo que a nucleação de fase sigma ocorre preferencialmente de forma heterogênea nas interfaces ferrita-austenita e contornos de grão ferrita-ferrita, sendo comum o total consumo da ferrita presente para a formação de fase sigma.<sup>(8,9)</sup> Particularmente, a redução da resistência a corrosão ocorre devido ao empobrecimento em cromo e molibdênio da matriz metálica onde as transformações ocorreram.<sup>(10,11)</sup>

Na literatura<sup>(12-14)</sup> encontram-se dados que descrevem a cinética de formação de fase sigma entre 800°C e 850°C de dois aços inoxidáveis superdúplex e um dúplex. Nota-se que há grande variação de resultados, que provavelmente devem estar relacionados à fração de ferrita presente nos aços dúplex (o que pode alterar a composição química da ferrita, alterando a formação de fase sigma a partir desta fase) ou à quantidade de contornos de grão e/ou interfaces ferrita/austenita presentes, podendo afetar o número de sítios de nucleação de fase sigma, o que também afetaria a cinética de formação desta fase.

Deste modo, torna-se fundamental estudar a formação de fase sigma a partir de simulações computacionais, visando a previsão das alterações microestruturais (fração de sigma e grau de empobrecimento em Cr e Mo das regiões adjacentes a fase sigma) após determinados históricos térmicos, prevendo o desempenho de diferentes materiais em uso. No entanto, a validação tais simulações com resultados experimentais é de extrema importância para aumentar a confiabilidade das previsões realizadas, e é neste objetivo que se justifica este trabalho, de avaliação da possibilidade de simulação de formação de fase sigma em aço superdúplex.

Propõe-se aqui a comparação de dados experimentais de fração de fase sigma formada em envelhecimento isotérmico a 950°C de aço UNS S32750 com resultados de simulação computacional realizadas com auxílio dos softwares Thermo-Calc<sup>®</sup> e DiCTra<sup>®</sup>.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material estudado foi adquirido como barra cilíndrica de 20 mm de diâmetro laminada a quente e posteriormente tratada a 1100°C por 30 minutos e resfriada em água. A composição química do material pode ser constatada na Tabela 1.

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

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Fe
24,95	6,91	3,79	0,43	0,263	0,015	0,26	0,083	Balanço

A partir do material como recebido, amostras foram produzidas através de envelhecimento isotérmico a 950°C, por tempos de até 1.032 horas, seguidos de resfriamento em água, com o objetivo de produzir diferentes microestruturas. Os tratamentos foram conduzidos em forno tubular, com variação máxima de temperatura de 2°C. Após a realização de vácuo na retorta do forno, optou-se pelo uso de atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N<sub>2</sub>), com pressão levemente superior à atmosférica, para evitar a oxidação das amostras e poupar o uso contínuo do sistema de vácuo.

Após os tratamentos térmicos as amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos, com a superfície de observação correspondendo à seção longitudinal da barra original. Estes corpos-de-prova metalográficos sofreram lixamento até 500 *mesh*, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de granulação 6 μm, 3 μm e finalmente 1 μm, sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico.

Para realizar a caracterização metalográfica foi utilizado o reativo de *Beraha modificado*, cuja composição é 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfato de potássio; a esta solução de estoque, são adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido por períodos de 15 s a 2 min de imersão. O ataque é interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar frio. Em alguns casos, utilizou-se também do ataque eletrolítico de ácido oxálico a 6Vcc por 30s, para revelação de contornos de grão e macla.

A fração volumétrica de ferrita foi obtida com o auxílio de um ferritoscópio Fischer modelo MP30, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita; vinte medições foram realizadas em cada uma das séries de amostras. Já a fração volumétrica de fase sigma foi determinada por estereologia quantitativa: as amostras, após o ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto, foram submetidas à análise de imagens através do software *Analysis*, acoplado a microscópio óptico Leica DMLM pertencente ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM-FEI). Foram analisados 40 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.

### 3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

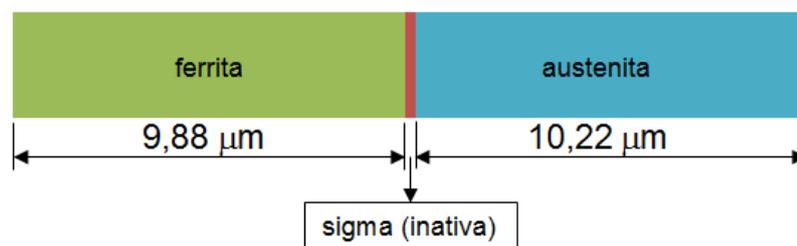
Calcularam-se as fases em equilíbrio no aço UNS S32750 através do software Thermo-Calc<sup>®</sup>, com o banco de dados TCFE6. Os dados de composição química da liga adotados na simulação, e os resultados de fração volumétrica (%vol) das fases presentes a 1.100°C e suas respectivas composições químicas são apresentados na Tabela 2.

A cinética de formação de fase sigma foi simulada com o auxílio do software DiCTra<sup>®</sup>, usando como base de dados termodinâmicos o mesmo banco de dados TCFE6 já citado, e a base MOB2 como banco de dados difusional. O modelo

unidimensional adotado está esquematizado na Figura 1, onde se simula a nucleação heterogênea de fase sigma numa interface ferrita-austenita. Modelo semelhante foi adotado por outros autores.<sup>(15)</sup> A fase sigma foi considerada inativa no início da simulação, sendo verificado a cada passo de simulação o potencial termodinâmico para a sua formação. Foi adotado o modelo de equilíbrio local nas interfaces.

**Tabela 2.** Dados utilizados nas simulações de Thermo-Calc e DiCTra

	composição química [%m]				%vol	dimensão inicial [ $\mu\text{m}$ ]	%DiCTra inicial
	Cr	Mo	N	Ni			
liga	24.95	3.79	0.26	6.91	.*	.*	.*
ferrita (1100°C)	26.50	4.65	0.04	5.26	49.4	9.88	49.4
austenita (1100°C)	23.43	2.95	0.47	8.51	50.6	10.12	50.6

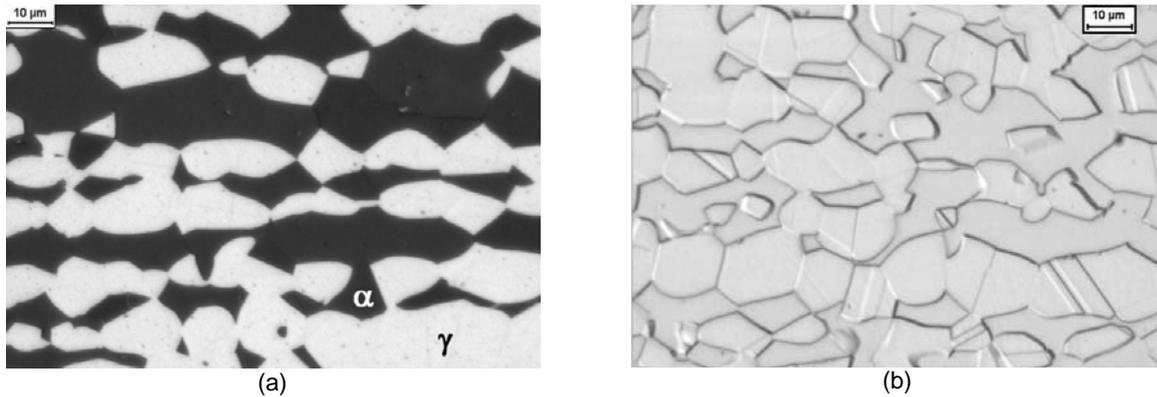


**Figura 1.** Modelo utilizado nas simulações de DiCTra.

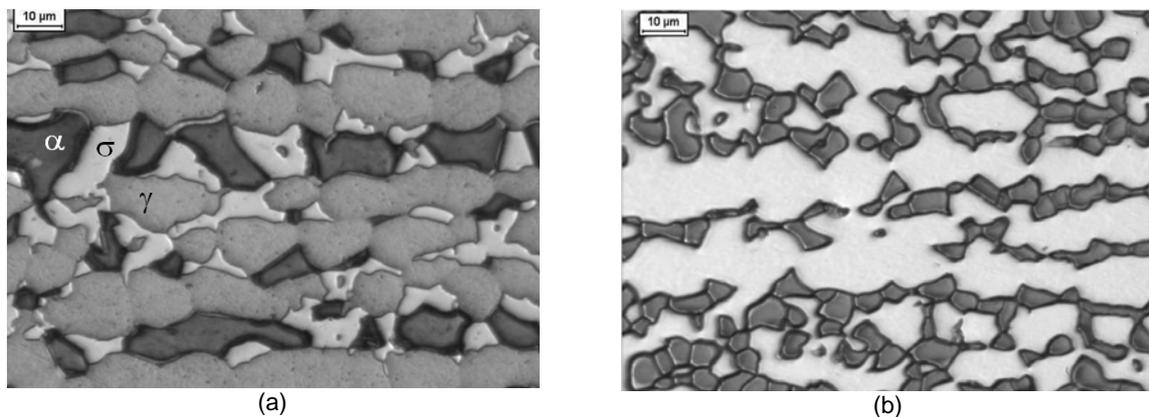
#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 mostra a microestrutura do aço UNS S32750 solubilizado a 1.100°C por 30 minutos após ataque de Beraha modificado, onde se observa a fase ferrita mais escura e fase austenita mais clara, e após o ataque em ácido oxálico, mostrando a presença de maclas na austenita e delineando os contornos de grão e contornos de interface ferrita-austenita. A avaliação destas figuras justifica as dimensões adotadas para as fases ferrita e austenita descritas no modelo da Figura 1. A microestrutura típica das amostras após o envelhecimento isotérmico a 950°C é apresentada na Figura 3, onde se nota que a formação de fase sigma se dá após nucleação heterogênea, com consumo preferencial da ferrita presente. Após 4 h de envelhecimento (Figura 3a) a formação de sigma é nitidamente marcada por nucleação heterogênea e crescimento sobre a ferrita presente, confirmando o modelo computacional proposto, e após 1.032 h de envelhecimento (Figura 3b) apenas austenita e sigma são observadas na microestrutura.

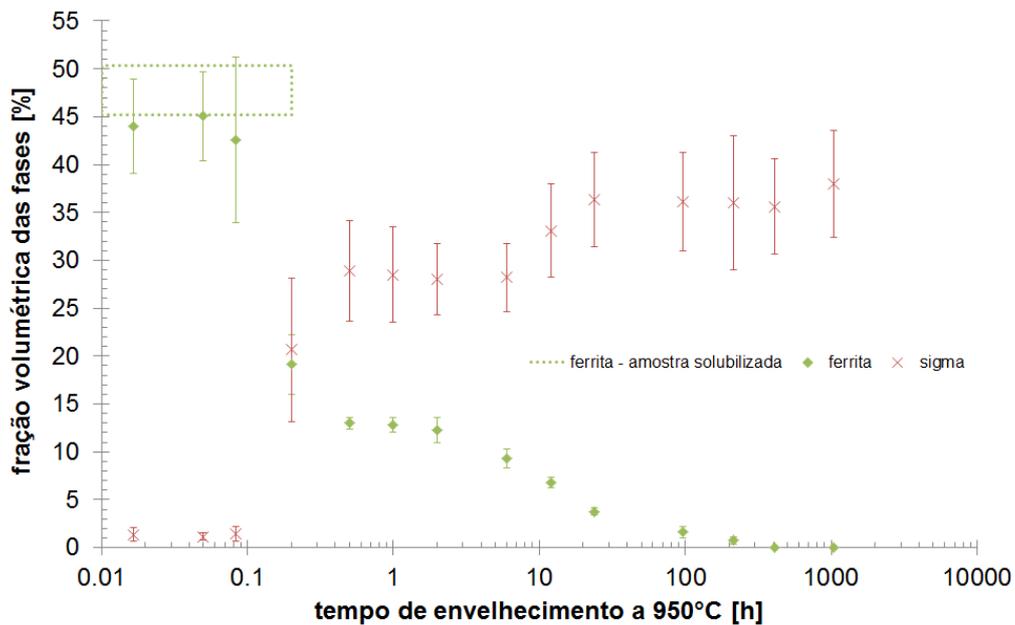
As frações volumétricas de ferrita e sigma após diferentes tempos de envelhecimento a 950°C são apresentadas na Figura 4, confirmando a fração de ferrita da amostra solubilizada e a ausência desta fase após 300h de envelhecimento a 950°C.



**Figura 2.** Microestrutura do aço UNS S32750 solubilizado a 1100°C por 30 minutos após ataque de (a) Beraha modificado; (b) ácido oxálico. Microscopia óptica.



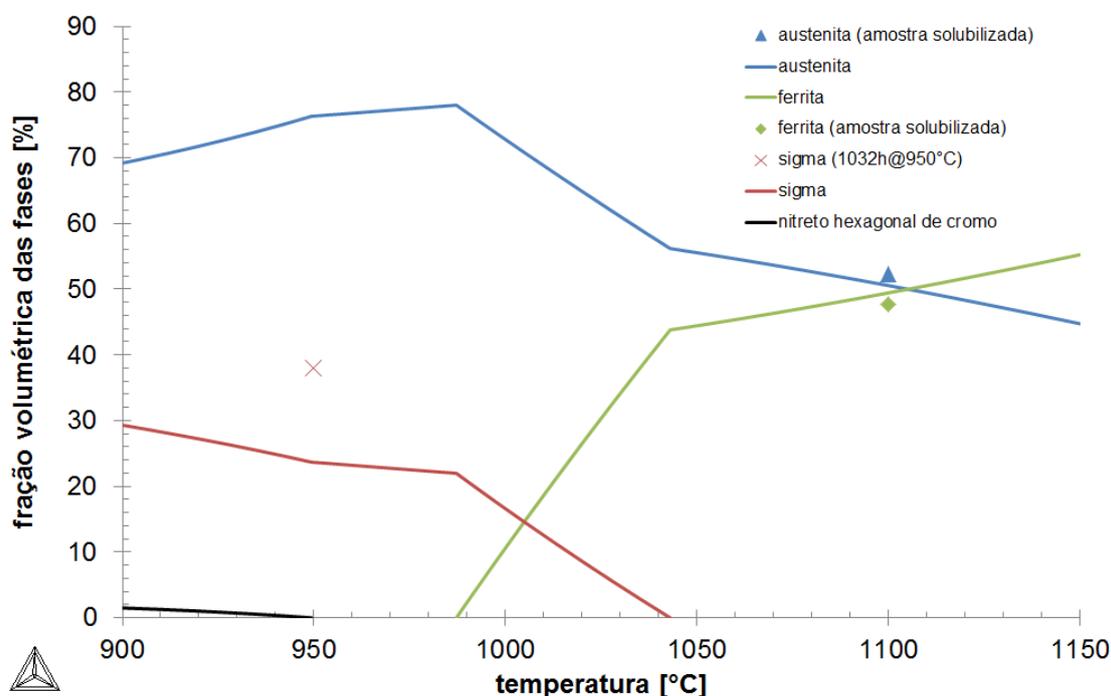
**Figura 3.** Microestruturas do aço em estudo após envelhecimento a 950°C por (a) 4 h, ataque de Beraha modificado e (b) 950°C por 1032 h, ataque eletrolítico em solução 10% KOH a 2 Vcc por 1min. Microscopia óptica.



**Figura 4.** Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 950°C.

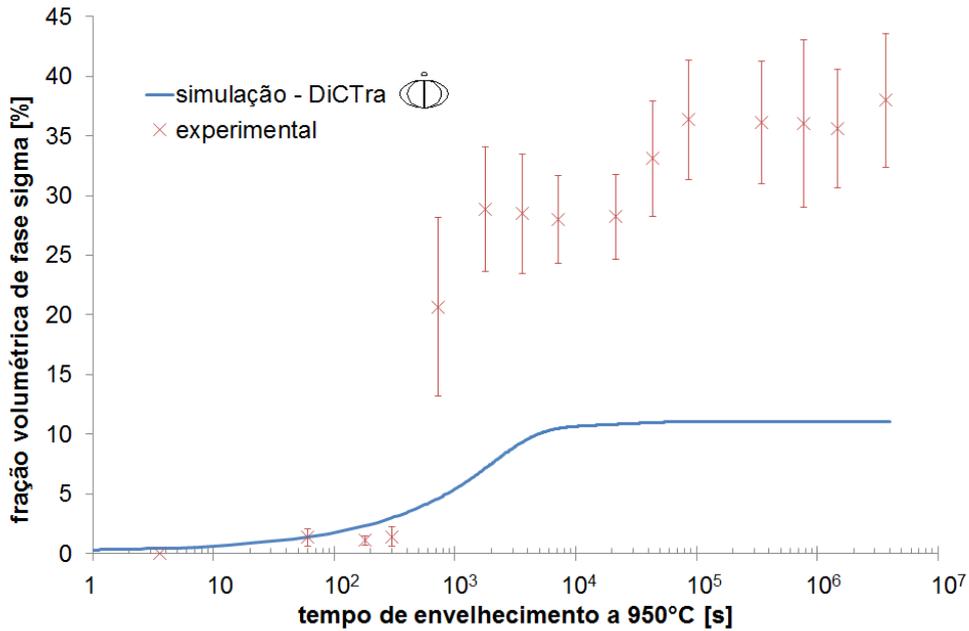
As frações de fase em equilíbrio calculadas com auxílio do Thermo-Calc são apresentadas na Figura 5, onde se confirma que a 950°C as únicas fases esperadas

são austenita e sigma. As frações de ferrita e austenita da amostra solubilizada são apresentadas na mesma figura, mostrando a boa congruência dos valores simulados com os encontrados experimentalmente. Contudo, a fração de sigma presente após 1032h a 950°C difere substancialmente da fração calculada. Um motivo para tal discrepância pode residir na técnica empregada para a determinação experimental de fase sigma: em trabalhos recentes deste grupo de pesquisa,<sup>(16,17)</sup> constatou-se que a análise de imagens de elétrons retroespalhados por técnicas de estereologia quantitativa mostra-se mais adequada que a análise por estereologia quantitativa de imagens obtidas após o ataque de KOH, como as aqui empregadas, já que o correto ajuste dos parâmetros do microscópio permite um melhor delineamento das fases formadas, impedindo estimativas equivocadas das frações das fases. Por exemplo, a quantificação de fase sigma num aço UNS S31803 envelhecido a 700°C por 96h resulta em 50% se analisadas imagens após ataque de KOH, enquanto que após análises de imagens elétrons retroespalhados tem-se fração de sigma de 30%.<sup>(17)</sup> Assim, pode se supor que os valores reais de fase sigma nas amostras sejam inferiores aos apresentados nas Figuras 4 e 5.

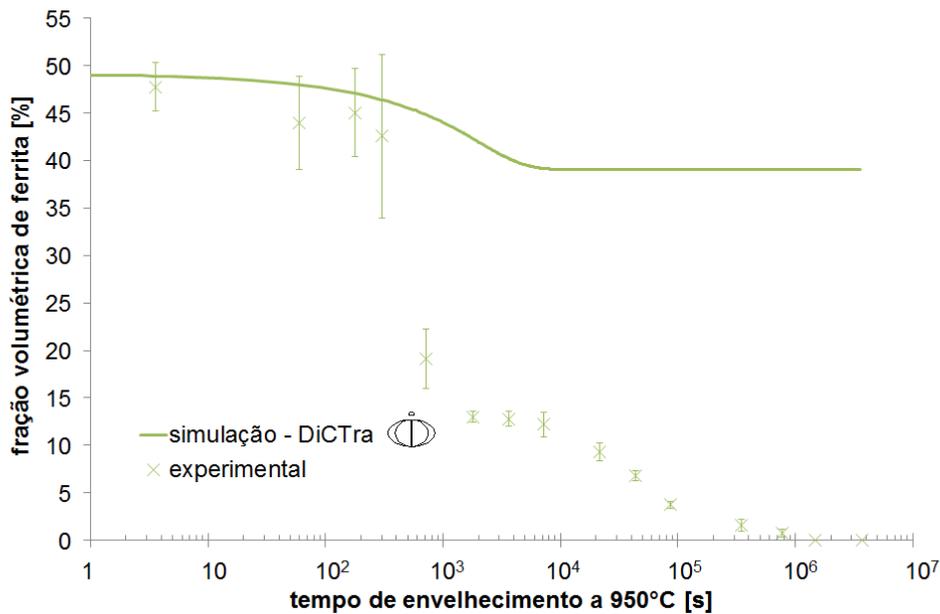


**Figura 5.** Frações volumétricas das fases calculadas com o auxílio de Thermo-Calc, e valores experimentais de referência.

As frações volumétricas de sigma e ferrita calculadas com auxílio do DiCTra são apresentadas nas Figuras 6 e 7, e comparadas aos resultados experimentais deste trabalho. Nota-se que até 180 s de envelhecimento o modelo proposto tem boa aderência aos resultados experimentais. Contudo, o modelo falha ao descrever a cinética de formação de fase sigma para longos tempos de envelhecimento, uma vez que o mesmo não prevê o total consumo da ferrita presente (Figura 7), além de prever teor de fase sigma inferior ao esperado no equilíbrio (Figura 5). Tal inconsistência deve-se provavelmente a geometria proposta, que não prevê contato das fases ferrita e austenita após a nucleação de fase sigma na interface. Assim, a formação de fase sigma fica restrita ao fornecimento de Cr e Mo a partir da ferrita, e o reequilíbrio entre as fases ferrita e austenita presentes é impedido.

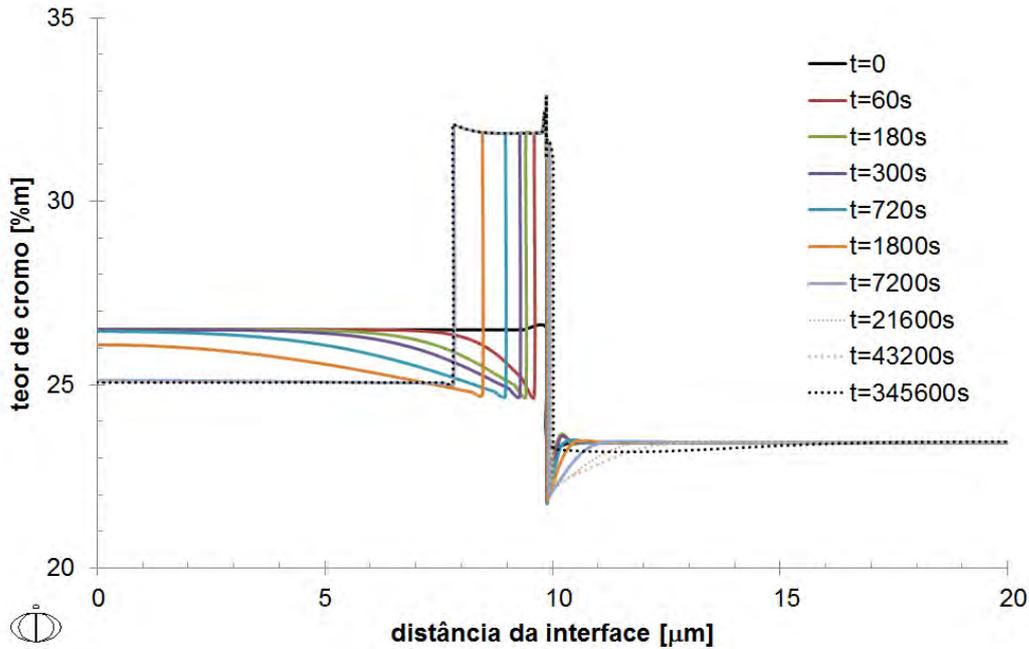


**Figura 6.** Frações volumétricas de sigma (obtidas experimentalmente e simuladas com DiCTra) em função do tempo de envelhecimento a 950°C.



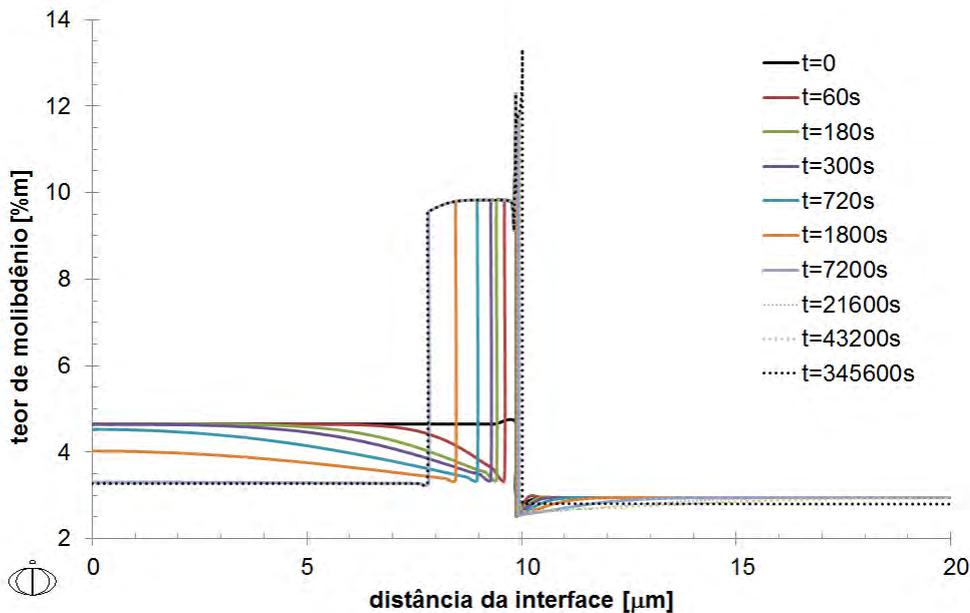
**Figura 7.** Frações volumétricas de ferrita (obtidas experimentalmente e simuladas com DiCTra) em função do tempo de envelhecimento a 950°C.

O impedimento do reequilíbrio entre ferrita e austenita pode ser melhor constatado nas figuras 8 e 9, que trazem os teores de Cr e Mo ao longo das fases consideradas. Nota-se o severo empobrecimento de Cr e Mo na interface ferrita-sigma nos instantes iniciais de formação de fase sigma (até 180 s), e em longos tempos de envelhecimento o teor destes elementos na ferrita é reduzido em comparação aos teores da amostra solubilizada (ou de  $t=0$  nas figuras), mas com ausência de gradiente de composição. Nota-se ainda que o severo gradiente de Cr e Mo na austenita se mantém mesmo para longos tempos de envelhecimento, denotando que não se atingiu o equilíbrio mesmo após 345.600s (96 h) de envelhecimento.



**Figura 8.** Teor de cromo calculado com DiCTra ao longo das fases e posição das interfaces em diferentes tempos de envelhecimento a 950°C.

Deste modo, pode se inferir que o modelo proposto pode ser capaz de descrever os instantes iniciais de formação de fase sigma no envelhecimento isotérmico de aços inoxidáveis superdúplex, fornecendo informações relevantes não só da fração de fase formada como também dos gradientes de composição formados nas adjacências da fase sigma. Contudo, é preciso avaliar outras geometrias, por exemplo permitindo o contato de ferrita e austenita, ou prevendo a formação de fase sigma de formato esférico, ou ainda lamelar (para simular decomposição eutetóide da ferrita ou precipitação descontínua de sigma a partir da ferrita), além de avaliar se as distâncias de difusão aqui propostas são realistas.



**Figura 9.** Teor de molibdênio calculado com DiCTra ao longo das fases e posição das interfaces em diferentes tempos de envelhecimento a 950°C.

## 5 CONCLUSÕES

O trabalho aqui proposto explorou um modelo computacional em DiCTra para a simulação da cinética de formação de fase sigma em aço inoxidável superduplex. Verificou-se que a ferramenta é capaz de descrever os instantes iniciais de formação da fase ao supor que sigma nucleia heterogeneamente nas interfaces ferrita-austenita, mas que por conta desta geometria o reequilíbrio entre ferrita e austenita é impedido, não levando ao total consumo de ferrita nem à correta previsão da fração total de sigma a formar. Indicam-se, no entanto, novas propostas de implementação de modelos para continuidade dos trabalhos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo fomento a esta pesquisa, na forma de projeto aprovado no edital Universal MCT/CNPq 14/2008, processo n° 478447/08-6. Agradecem ainda ao Centro Universitário da FEI pela concessão de bolsa de iniciação científica a Rodolfo Lopes da Silva Pacca, dentro do programa PBIC-FEI.

## REFERÊNCIAS

- 1 M. L. ERBING, H. L. GROTH. Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore. *L'Acciaio Inossidabile*, n. 2, 1993, p. 10-13.
- 2 J. J. ECKENROD, K. E. PINNOW. Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel, *New Developments in Stainless Steel Technology*, Detroit, 77-87, 1984.
- 3 J. NORDSTRÖM, B. RUNG. Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi. *L'Acciaio Inossidabile*, v. 2, 1995, p. 7-12.
- 4 B. LEFFLER. Alloy 2205 for marine chemical tankers. *Materials Performance*, 1990, p. 60-63.
- 5 D. C. AGARWAL. Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries. *Key Eng. Mater.*, n. 2, v. 20-28, 1988, p. 1677-1692.
- 6 H. D. SOLOMON, T. M. DEVINE Jr., *Duplex stainless steels – a tale of two phases*. In: *Duplex stainless steels – conference proceedings*. ASM Metals Park : Ohio, 1982, p. 693-756.
- 7 J. SEDRIKS, *Corrosion of stainless steels*. John Wiley : NY, 1996, 2. ed., p. 47-53.
- 8 J. O. NILSSON, *Super duplex stainless steels*. *Materials Science and Technology*, ago. 1992, v. 8, p. 685-700.
- 9 R. MAGNABOSCO, Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. *Materials Research*, v. 12, p. 321-327, 2009.
- 10 R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS, Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel. *Corrosion (Houston)*, Houston, TX, v. 61, n. 2, p. 130-136, 2005.
- 11 R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS, Sigma Phase and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid. *Corrosion (Houston)*, Houston, TX, v. 61, n. 8, p. 807-814.
- 12 A. TURNBULL, P. E. FRANCIS, M. P. RYAN, L. P. ORKNEY, A. J. GRIFFITHS, B. HAWKINS, A Novel Approach to Characterizing the Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel Welds. *Corrosion (Houston)*, Houston, TX, v. 58, n. 12, 2002, p. 1039-1048.
- 13 C. J. PARK, V. SHANKAR-RAO, H. S. KWON, Effects of Sigma Phase on the initiation and Propagation of Pitting Corrosion of Duplex Stainless Steel. *Corrosion (Houston)*, Houston, TX, v. 61, n. 1, 2005, p. 76-83.

- 14 M. A. DOMÍNGUEZ-AGUILAR, R. C. NEWMAN, Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in halide solutions. *Corrosion Science*, v. 48, 2006, p. 2577-2591.
- 15 A. L. V. COSTA E SILVA; R. AVILLETZ, Precipitation of intermetallics in duplex stainless steels – a kinetic evaluation. XXXVIII CALPHAD, Prague, Czech Republic, maio 2009.
- 16 R. MAGNABOSCO ; D. C. DOS SANTOS. Intermetallic Phases Formation During Short Aging between 850°C and 950°C of a Superduplex Stainless Steel. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 1, p. 71-74, 2012.
- 17 D. C. DOS SANTOS ; R. MAGNABOSCO ; MOURA-NETO, Carlos . Influência do método de quantificação de fases na análise da formação de sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803. In: 67<sup>th</sup> ABM International Congress, 2012, Rio de Janeiro. Anais. p. 279-290.