

TRANSFORMAÇÃO DA FASE FERRITA EM UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX 2205¹

Carolina Rocha Luiz Vianna²
Célio de Jesus Marcelo³
Gláucio Soares da Fonseca⁴

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex são constituídos das fases austenita e ferrita em proporções aproximadamente iguais, apresentando propriedades mecânicas que combinam características das duas fases. A fase sigma é prejudicial ao aço, com sua precipitação nos aços duplex ocorrendo a partir da ferrita quando o aço é exposto a temperaturas de 600° a 1000°C. A cinética de precipitação da fase sigma é influenciada pela composição química da liga, as frações volumétricas de ferrita e austenita e a temperatura do tratamento térmico de solubilização, entre outros aspectos. A determinação da cinética global de transformação de fases é determinada pela fração volumétrica de determinada fase em função do tempo, podendo ser estudada pela equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). O objetivo deste trabalho é determinar a transformação da fase ferrita em tempos variados, durante os tratamentos térmicos a 700°, 750° e 800°C, além de caracterizar micro estruturalmente este aço, revelando as microestruturas presentes após os tratamentos térmicos.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Ferrita; Cinética.

FERRITE PHASE TRANSFORMATION IN A DUPLEX STAINLESS STEEL 2205

Abstract

The duplex stainless steels are made of austenite and ferrite phases in approximately equal proportions, with mechanical properties that combine features of both phases. The sigma phase is detrimental to the steel, with its precipitation in the steel occurring starting ferrite duplex when the steel is exposed to temperatures of 600 ° to 1000 ° C. The kinetics of precipitation of sigma phase is influenced by the chemical composition of the alloy, the volume fraction of ferrite and austenite and heat treatment temperature of solubility, amongst other things. The determination of the overall kinetics of transformation of phases is determined by the volumetric fraction of a given stage as a function of time and may be studied by the equation of Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK). The objective of this study is to determine the transformation of ferrite phase at varying times during the heat treatment at 700 °, 750 ° and 800 ° C, and micro structurally characterize this steel, revealing the microstructures present after heat treatments.

Key words: Duplex stainless steel; Sigma phase; Kinetic.

¹ Contribuição técnica ao 67º Congresso ABM - Internacional, 31 de julho a 3 de agosto de 2012, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Mestranda em Eng. Metalúrgica, UFF – EEIMVR – PPGEM – Volta Redonda, RJ - Brasil

³ Técnico do laboratório de ciências mecânicas, UFF – EEIMVR – PPGEM – Volta Redonda, RJ - Brasil

⁴ D.Sc, Professor Adjunto, UFF – EEIMVR – PPGEM – Volta Redonda, RJ – Brasil

1 INTRODUÇÃO

Aços duplex são geralmente aceitos como uma solução eficaz para problemas de corrosão em vários setores industriais, como as indústrias químicas, de petróleo, petroquímicas, de papel e celulose e a indústria alimentícia, além de serem utilizados também na construção civil (na construção de prédios e pontes) e em navios-tanque químicos, onde o aço duplex 2205 tornou-se o aço padrão.⁽¹⁾

Aços inoxidáveis duplex são compostos, basicamente, por uma matriz ferrítica-austenítica. Entretanto, quando expostos a fatores como tratamento térmico, soldagem, e temperatura de trabalho, algumas fases secundárias podem se precipitar, por exemplo, compostos intermetálicos, como a fase chi ou a fase sigma, além de nitretos e sistemas de carbonetos. Estes compostos são prejudiciais ao aço, já que interferem na microestrutura do material, modificando suas características mecânicas.⁽²⁾

A cinética da nucleação e crescimento de uma dada fase, como descrito anteriormente, depende intimamente da composição química da liga, dos teores de ferrita e austenita presentes, da temperatura de solubilização e dos tratamentos termomecânicos aos que o aço foi imposto.⁽³⁾ A cinética da transformação da fase ferrita, como os fenômenos de nucleação e transformações de fase, pode ser estudada pela teoria de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), que determina a taxa de transformação global de fases, levando em consideração a fração volumétrica da transformação em relação ao tempo.⁽⁴⁾

O objetivo deste trabalho é determinar a transformação da fase ferrita em tempos variados, durante os tratamentos térmicos a 700°, 750° e 800°C, além de caracterizar microestruturalmente este aço, revelando as microestruturas presentes após os tratamentos térmicos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Amostras de Aço Duplex 2205 da empresa ArcelorMittal na forma de chapas laminadas à quente com 20mm de espessura, com composição química descrita na Tabela 1, foram cortadas, totalizando 22 amostras, dentre as quais, 21 sofreram tratamento térmico, enquanto uma delas não foi exposta ao tratamento térmico.

Tabela 1 - Análise química, fornecida pela ArcelorMittal (% em peso)

C	Mn	P	S	Si	Cu	Cr	Mo	Ni	N	Fe
0,023	1,85	0,32	0,001	0,32	0,03	22,50	2,90	5,3	0,166	Balanço

As amostras passaram por um tratamento térmico, para posterior análise metalográfica. Para as análises metalográficas, a superfície da amostra foi preparada de acordo com as técnicas de lixamento, polimento e ataque químico com o reagente Behara. Para a visualização das microestruturas presentes nas amostras, foi utilizado um microscópio óptico, de onde foram tiradas imagens para a quantificação de fases.

2.2 Tratamentos Térmicos

As 21 amostras foram tratadas isotermicamente em um forno do tipo mufla, com atmosfera ao ar, a três temperaturas (700°, 750° e 800°C) durante sete tempos

distintos, como descritos na Tabela 2, seguidos de resfriamento até que alcançassem a temperatura ambiente.

Tabela 2 – Nomenclatura e tratamentos térmicos

Nomenclatura	Tempo (s) / Temperatura (°C)	Nomenclatura	Tempo (s) / Temperatura (°C)	Nomenclatura	Tempo (s) / Temperatura (°C)
A3	1800 / 700	B1	600 / 750	C1	600 / 800
A6	3600 / 700	B3	1800 / 750	C3	1800 / 800
A12	72000 / 700	B6	3600 / 750	C6	3600 / 800
A30	18000 / 700	B30	18000 / 750	C30	18000 / 800
A60	36000 / 700	B60	36000 / 750	C60	36000 / 800
A300	180000 / 700	B300	180000 / 750	C300	180000 / 800
A600	360000 / 700	B600	360000 / 750	C600	360000 / 800
0	Não sofreu nenhum tipo de tratamento térmico				

2.3 Preparação Metalográfica e Caracterização Microestrutural

Todas as amostras foram lixadas manualmente com lixas d'água de carbeto de silício de granulometria de 120, 320, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1500, 2000 e 2500 mesh, em uma lixadeira metalográfica.

Na sequência, as amostras foram polidas manualmente em uma politriz com pano de polimento para pasta de diamante em três estágios, iniciando-se com pasta de 6 μ , passando para a 3 μ , finalizando com 1 μ para que se obtenham superfícies planas e sem arranhões.

A fim de revelar as microestruturas presentes no material, as amostras foram atacadas com reagente químico Behara. O reagente foi preparado com 1000mL de água destilada + 200mL de ácido clorídrico + metabissulfito de potássio, que é adicionado a essa solução estoque, na hora do uso, na quantidade de 0,3g de para cada 100 mL de solução.

Cada amostra ficou imersa na solução de ataque entre 20 e 50 segundos, sendo que este tempo foi o adequado para a revelação da microestrutura presente em cada uma delas.

A microestrutura do material foi visualizada e caracterizada com o auxílio do Microscópio Óptico Leitz Metallovert, com câmera Evolution LCColor Media Cybernetics - Modelo PL A662 e software analisador de imagens Image Pró-Plus.

2.4 Ferritoscópio

Após os tratamentos térmicos e a preparação metalográfica (lixamento e polimento), as 22 amostras foram analisadas com o ferritoscópio da marca Helmut Fischer, modelo FMP30, que mede a fração volumétrica de ferrita, que é uma fase ferromagnética, através do método da indução magnética.⁽⁵⁾

Além disso, Tavares⁽⁵⁾ descreve: “um campo magnético gerado por uma bobina interage com a(s) fase(s) magnética(s) da amostra. As mudanças no campo magnético induzem uma voltagem proporcional ao conteúdo de fase ferromagnética numa segunda bobina.” Como a fase sigma é uma fase paramagnética, e sua precipitação ocorre preferencialmente a partir da ferrita, quando há sua presença, o ferritoscópio apresenta um decréscimo no sinal de leitura da fase ferromagnética na amostra. Em cada amostra foram feitas 49 leituras com o ferritoscópio.

2.5 Cinética

A determinação da cinética global de transformação de fases é definida pela fração transformada (V_v) em função do tempo de reação (t), podendo ser estudada pela equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK), para descrever a taxa de transformação global, segundo a seguinte expressão:⁽⁴⁾

$$f(t) = 1 - \exp\{-kt^n\} \quad (\text{eq. 01})$$

onde $f(t)$ é a extensão da transformação em função do tempo t medido em relação ao valor de equilíbrio da fase de produto, n é o expoente JMAK, e k é uma taxa constante dada por:

$$k = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (\text{eq. 02})$$

Nesta expressão, k_0 é uma constante pré-exponencial, Q é a energia de ativação da transformação, R é a constante dos gases ($8,31 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta (K).^(6,7) O expoente JMAK, n , geralmente está relacionado a diferentes tipos de condições de nucleação e crescimento, e é um indicador da cinética responsável pela transformação.⁽⁶⁾

Os valores de k e n são determinados ajustando a equação de JMAK aos valores experimentais, permitindo com que se avalie a influência de fatores como temperatura e composição por meio da comparação entre valores de k e n .⁽⁸⁾

A linearização da equação possibilita que se obtenha o valor do expoente n a partir da curva de dados sobre essas coordenadas. A eq 03, abaixo, apresenta a forma linearizada da equação JMAK:^(4,6,8)

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-f(t)} \right) = \ln k + n \ln(t) \quad \text{eq.03}$$

A primeira parte da equação linearizada é plotada contra $\ln(t)$, resultando em uma linha reta, no caso de n e k serem independentes do tempo.⁽⁴⁾ Em certos casos, é possível atribuir significados mais precisos a valores de n e k , relacionados a conceitos de nucleação e crescimento.⁽⁴⁾ Ainda que o expoente JMAK (n) não possa ser usado para identificar com precisão o mecanismo de nucleação, pode ser usado como um indicador do tipo de condições de nucleação e crescimento que estão ocorrendo.⁽⁶⁾

3 RESULTADOS

Os resultados a seguir se referem às análises realizadas até o presente momento.

3.1 Microestrutura

As Figuras 1 ((a); (b); (c); (d); (e)) a seguir apresentam as micrografias obtidas com o microscópio óptico com aumento de 200x, onde é possível identificar as fases presentes em cada amostra. A ferrita se apresenta como sendo a mais escura (tons de preto) em todas as micrografias, já a austenita aparece também em todas as micrografias com coloração mais clara (tons de marrom).

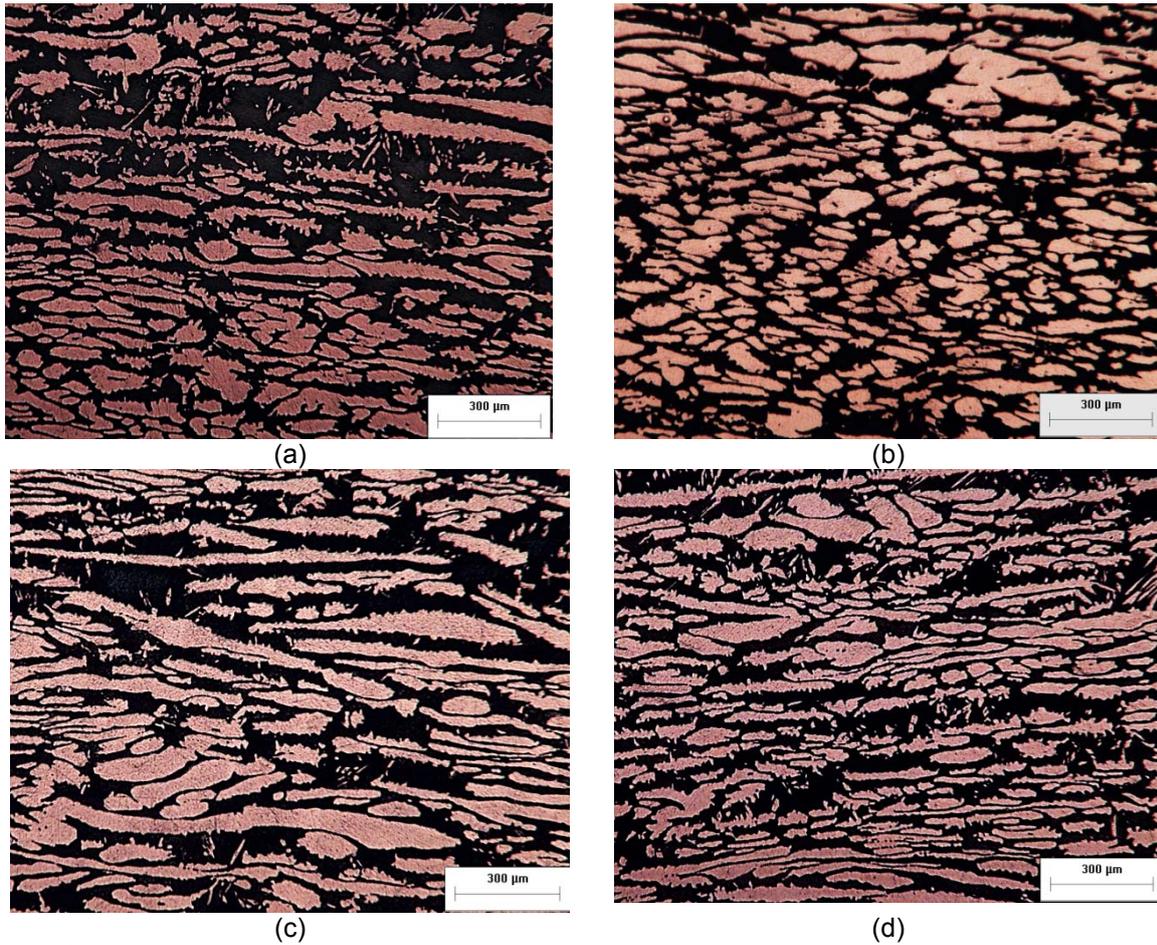
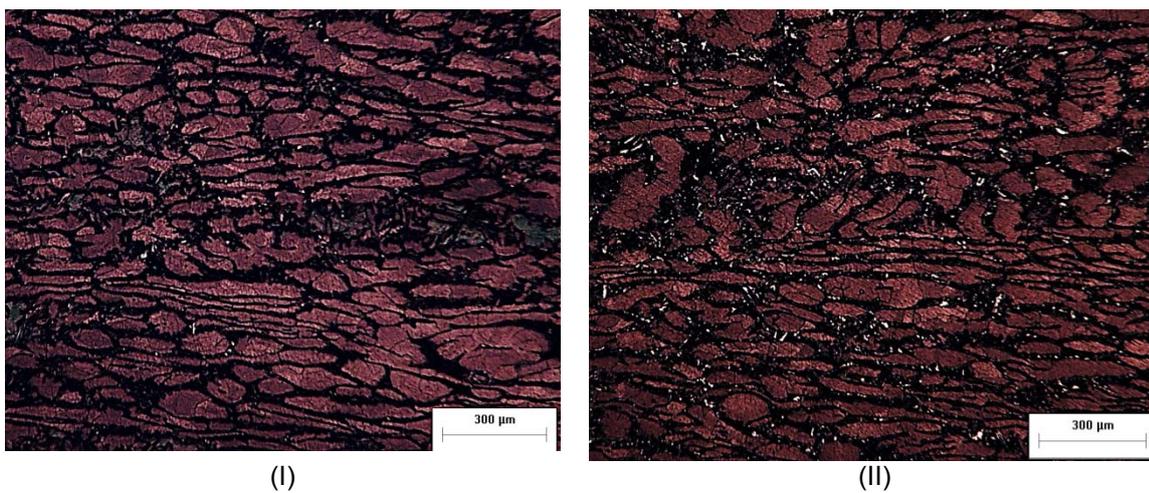
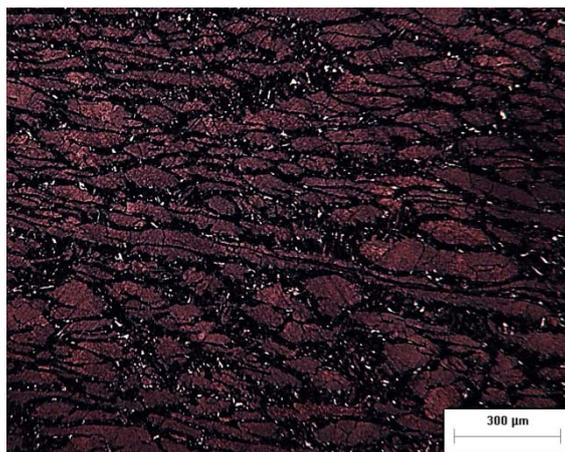


Figura 1 – Micrografias: (a) Amostra A3; (b) Amostra A6; (c) Amostra A12; (d) Amostra A30.

Já nas Figuras 2 ((I), (II) e (III)) é possível observar além das fases ferrita e austenita, o aparecimento de uma nova fase, com coloração mais clara (em branco).





(III)

Figuras 2 – (I) Amostra A60; (II) Amostra A300 e (III) Amostra A600.

3.2 Ferritoscópico

A Figura 3 apresenta os dados obtidos no ferritoscópico da fração volumétrica de ferrita, além da fração volumétrica de fase transformada.

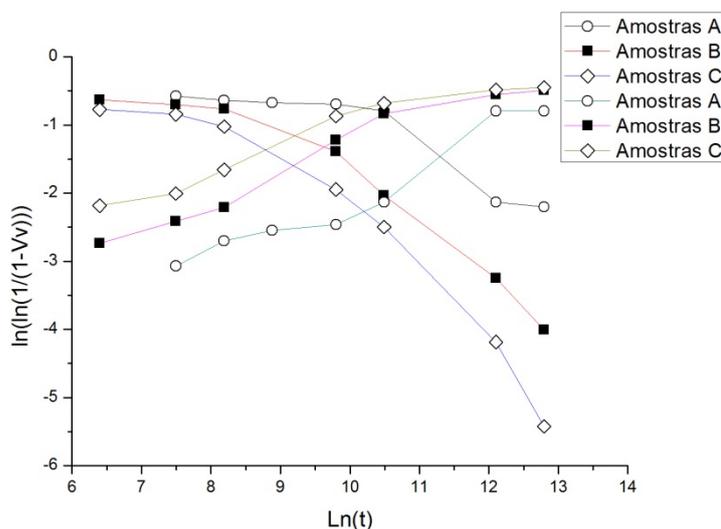
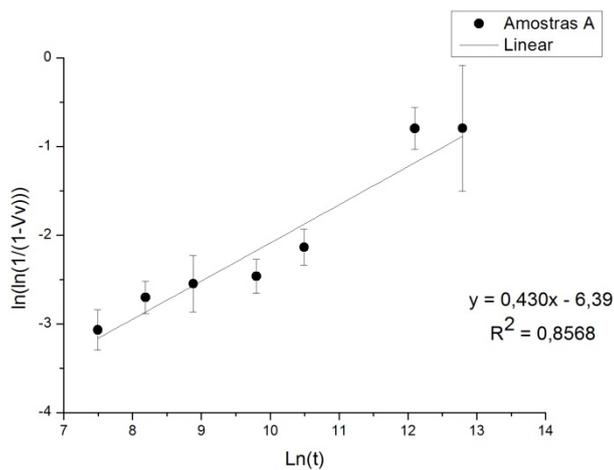
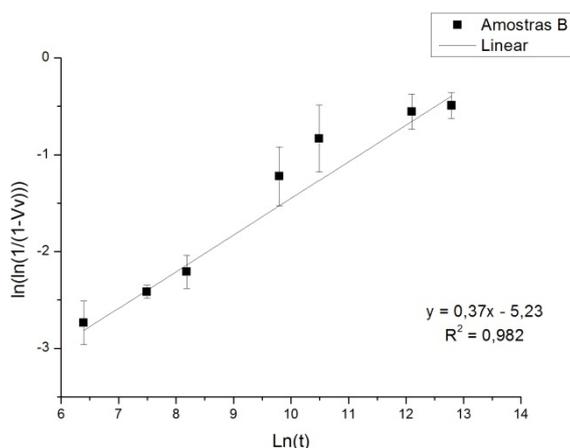


Figura 3 – Fração volumétrica de ferrita e das fases transformadas.

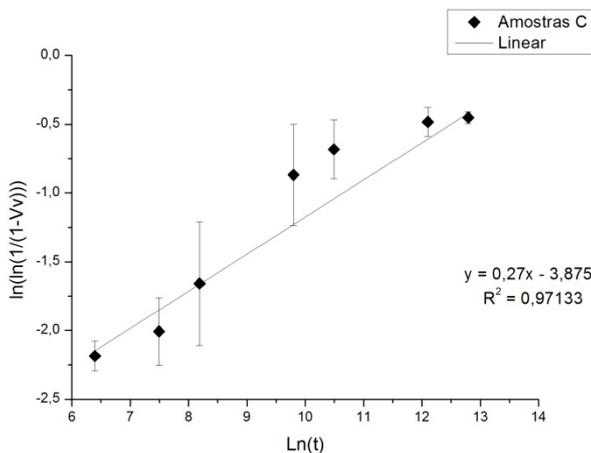
As Figuras 4 (a), (b) e (c) exibem os dados obtidos na análise do ferritoscópico, através da forma linearizada, como apresentado na eq. 03, fornecendo os dados de n e k para o cálculo da cinética de formação da (s) fase (s) transformada (s) a partir da ferrita.



(a)



(b)



(c)

Figura 4 – Dados para cálculo de n e k experimentais.

A Tabela 3 apresenta os resultados experimentais de n e k para os três tratamentos térmicos. Com base nesses resultados, foi possível traçar uma curva linearizada para $\ln k$ contra $1/T$, como na Figura 5, de onde foi possível determinar os valores da energia de ativação (Q) e o valor pré-exponencial (k_0) experimentais para a

transformação da ferrita às temperaturas de 700°, 750° e 800°C, que são $Q = 218$ KJ.mol^{-1} e $k_0 = 7,9 \times 10^8$.

Tabela 3 – Valores experimentais de n e k para equação JMAK da transformação de fase

T (°C)	n	k
700	0,430	0,001678
750	0,37	0,005354
800	0,27	0,020754

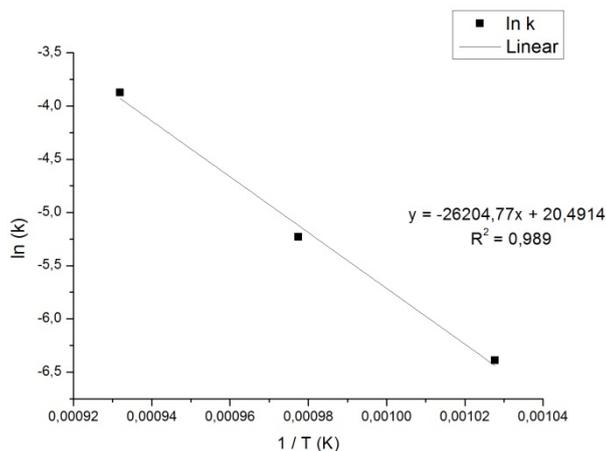


Figura 5 – Gráfico para a determinação de Q e k_0 .

4 DISCUSSÃO

Durante os tratamentos térmicos impostos às amostras de aços duplex, diversas novas fases, como a fase sigma, a austenita secundária, fase chi, fase de Laves, carbonetos e a fase ferrita rica em cromo, podem nuclear e crescer. Ao analisar as micrografias as amostras A3, A6, A12 e A30, mostradas nas Figuras 1 ((a); (b); (c); (d); (e)), é possível perceber que essas amostras não apresentam visualmente a formação de novas fases além das fases ferrita e austenita. Já nas micrografias das amostras A60, A300 e A600, apresentadas nas Figuras 2 ((I), (II) e (III)) é possível identificar uma nova fase, com coloração mais clara, que se precipita na matriz ferrítica, em torno da fase austenítica.

Com a análise do ferritoscópio, é possível perceber uma gradativa diminuição da fração volumétrica de ferrita em todas as 21 amostras expostas a tratamentos térmicos. Além disso, tanto a temperatura como tempo tem um papel definitivo na transformação de fases de um aço duplex, como apresentado na Figura 3, sendo que as amostras que apresentaram uma menor fração volumétrica de ferrita após os tratamentos térmicos são justamente as que foram expostas a esses tratamentos por mais tempo, sendo que a amostra com maior tempo (100h) e maior temperatura (800°C) de tratamento térmico, apresentou a menor fração volumétrica de ferrita dentre todas as amostras, tendo a ferrita sido quase totalmente consumida durante a transformação de fases. Em adição a isso, ainda analisando a Figura 3, pode-se observar que a fração volumétrica de fases transformadas é crescente também com o aumento da temperatura e tempo de exposição ao tratamento térmico. Com isso, é possível traçar uma relação entre a diminuição da fração volumétrica de ferrita e a formação de novas fases durante os tratamentos térmicos.

As Figuras 4 (a), (b) e (c) exibem as curvas linearizadas da transformação da ferrita, onde é possível verificar que não há variação significativa de n , indicando que não

há mudança no mecanismo de transformação da ferrita nas três temperaturas.⁽⁶⁾ Com isso é possível, através da Eq. 03, e da Figura 5, determinar os valores experimentais de Q e k_0 . O processo é termicamente ativado e o transporte de massa ocorre por difusão. O caminho percorrido pelos átomos para ocorrer uma transformação tem dois estágios: no primeiro ele caminha até a interface (no caso, o contorno de grão) e no segundo momento ele tem que ultrapassar a interface. Então a velocidade é controlada (ou seja, mais lenta) ou no primeiro estágio ou no segundo. De acordo com os dados obtidos neste trabalho com n em torno de 0,5, indica que a transformação está sendo controlada pela difusão no volume.^(4,9) A energia de ativação encontrada experimentalmente para a transformação da ferrita ($Q = 218 \text{ KJ.mol}^{-1}$) é igual á energia de ativação para a difusão do cromo entre os contornos de grão ferríticos ($Q = 218 \text{ KJ.mol}^{-1}$) e menor que a difusão do cromo no volume ($Q = 235 \pm 15 \text{ KJ.mol}^{-1}$), ou seja, provavelmente a transformação de fase depende da difusão do cromo na ferrita.⁽⁷⁾

5 CONCLUSÃO

De acordo com os dados obtidos neste trabalho, ou seja, n em torno de 0,5 indica que a transformação está sendo controlada pela difusão no volume. E tudo indica que, a transformação de fase depende da difusão do cromo na ferrita.

Pela literatura, provavelmente a fase transformada a partir da ferrita é a fase sigma.⁽⁷⁾ Pois o valor encontrado para a energia de ativação 218 KJ.mol^{-1} é similar à encontrada por Magnabosco. Experimentos via MEV/EDS e difração de raios-X estão sendo realizados para comprovação da fase transformada e serão temas de novos trabalhos.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado (Vianna, C. R. L.), à EEIMVR - UFF e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica pela utilização de equipamentos e suprimentos.

REFERÊNCIAS

- 1 CHARLES, J.; FARIA, R. A. Aços inoxidáveis duplex e aplicações em óleo e gás: uma revisão incluindo a nova oferta da Arcelormittal. *Publicado nos Anais do IX Seminário Brasileiro de Aço Inoxidável*, 2008.
- 2 MARTINS, M; CASTELETTI, L. C. Aços inoxidáveis duplex e superduplex – obtenção e caracterização. *Revista Fundação e Serviços*, no. 169, janeiro, 2007.
- 3 LONDOÑO, A. J. R. *Estudo da precipitação de nitreto de cromo e fase sigma por simulação térmica da zona afetada pelo calor na soldagem multipasse de aços inoxidáveis duplex*. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 1997.
- 4 RIOS, P. R.; PADILHA, A. F. *Transformações de fase*. São Paulo, SP: Artliber, 2007, 215p.
- 5 TAVARES, S. S. M *et al.* 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, dezembro 2006.
- 6 ELMER, J. W., PALMER T. A., SPECHT E. D. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels using In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. *Lawrence Livermore National Laboratory*, Livermore, CA, julho, 2006.

- 7 MAGNABOSCO, R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. *Materials Research*, vol 12, no. 3, 2009, p. 321 – 327.
- 8 FONSECA, G. S., RIOS, P. R. Modelagem cinética do crescimento anormal de grão. *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 1-5, jul.-set. 2010.
- 9 Christian J, W. *The theory of transformations in metals and alloys: Part I.* 3 ed. Oxford: Elsevier; 2002. p. 538-546.