



Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco – Departamento de Engenharia Mecânica
rodrmagn@fei.edu.br - Centro Universitário da FEI – <http://www.fei.edu.br/~rodrmagn>
Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972 – Bairro Assunção
São Bernardo do Campo – SP – Brasil – 09850-901
tel: +55 11 43532900 ext. 2173 - fax: +55 11 41095994

PROJETO DE PESQUISA

INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO NA FORMAÇÃO DA MICROESTRUTURA DÚPLEX DO AÇO UNS S31803

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco[#]
Candidato: Luis Augusto L. Z. Pupin
nº FEI: 11.107.438-1
luis.augusto.pupin@gmail.com

Início: fevereiro de 2010
Provável conclusão: janeiro de 2011

Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos - CDMatM
Departamento de Engenharia Mecânica
Centro Universitário da FEI
Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

[#] Engenheiro metalurgista – EPUSP – 1993.
Mestre em engenharia – EPUSP – 1996.
Doutor em engenharia – EPUSP – 2001.
Professor do Departamento de Engenharia Mecânica da FEI, rodrmagn@fei.edu.br



RESUMO DO PROJETO

Considerando a ausência de dados da cinética das transformações de fase durante a solubilização do aço UNS S31803, o presente projeto de pesquisa tem por objetivo estudar a influência do tempo e da temperatura de solubilização na formação da microestrutura dúplex deste aço. Pretende-se inicialmente tratar o material como recebido a 1250°C por 4 h, com o objetivo de maximizar a fração de ferrita na microestrutura, sem a possibilidade de perdas de N pela formação de fase gasosa. Na sequência, seis séries de amostras serão produzidas, respectivamente a 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1175°C e 1200°C, por tempo de 15 min, 30 min, 1 h e 4h, visando a obtenção de diferentes frações volumétricas de austenita e ferrita, permitindo a avaliação da temperatura e do tempo de solubilização na formação da estrutura dúplex ferrita-austenita.

Palavras-chave:

1. Aço inoxidável dúplex.
2. Solubilização.
3. Transformação de fases.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Introdução

Aços com teores de cromo livre na matriz superiores a 11% tem a capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa, chamada de película passiva; tal película, protegendo o aço da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos ou orgânicos), confere grande resistência à corrosão: estes aços, deste modo, recebem a denominação inoxidáveis. Além disso, a adição de outros elementos de liga (como molibdênio, níquel e nitrogênio) aumenta ainda mais a resistência à corrosão ^[1].

Alguns elementos, como cromo, silício e molibdênio, tem a capacidade de atuar como estabilizadores da fase ferrita (de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado); outros, como níquel, manganês, cobre, carbono e nitrogênio, são estabilizadores da austenita (cúbica de faces centradas). Assim, a introdução de elementos com o intuito de aumentar a resistência à corrosão leva a estabilização de uma ou outra fase, resultando em diferentes comportamentos mecânicos ^[2].

Os aços inoxidáveis com altos teores de elementos estabilizadores da austenita (ou com alto níquel equivalente, segundo a formulação de *Schaeffler* ou *DeLong* ^[2]) são chamados de austeníticos, por apresentar esta fase estável em temperaturas até mesmo inferiores à ambiente. Tais aços apresentam grande ductilidade e tenacidade, além de boa soldabilidade ^[3], mas no entanto apresentam elevado custo principalmente devido ao níquel adicionado, e são muito susceptíveis à corrosão sob tensão ^[4]. Já os aços que apresentam altos teores de elementos estabilizadores da ferrita (ou de alto cromo equivalente), por analogia, são chamados de ferríticos. Os aços que recebem esta denominação, tendo a ferrita como fase predominante, apresentam ductilidade e tenacidade menores que as apresentadas pelos austeníticos, além de transição de fratura dúctil-frágil, sendo no entanto imunes à corrosão sob tensão. Além disso, possuem normalmente baixo custo ^[4].

Surge então a necessidade de se obter um aço inoxidável que combine as qualidades de aços ferríticos e austeníticos, particularmente grande resistência à corrosão aliada a altas resistência mecânica e tenacidade. Surgem então os aços inoxidáveis dúplex, constituídos normalmente por frações volumétricas iguais de austenita e ferrita, através do correto balanço entre os elementos ^[4]. Produzidos através de sistema AOD (descarburização por sopro combinado de oxigênio e argônio), apresentam muito baixo teor de carbono, e portanto são praticamente imunes a sensitização; além disso, desenvolvimentos recentes tornaram possível o aumento do teor de nitrogênio nos aços inoxidáveis, e particularmente nos dúplex, levando a aumentos consideráveis de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão ^[3].

Dentre os aços inoxidáveis dúplex o aço UNS S31803, ou mais conhecido como SAF 2205, é freqüentemente utilizado em aplicações “*offshore*”, como evaporadores de água e tubos de circuitos hidráulicos ^[5]; na indústria de óleo e gás como tubos para transporte de dióxido de carbono seco e úmido, nas indústrias químicas em geral e de geração de eletricidade ^[3]; na

indústria de papel e celulose, como evaporadores e torres para estocagem de pasta de papel [6]; e tanques para transporte marítimo de produtos químicos corrosivos, de até 800 toneladas [7]. Apresentando composição química típica 22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,15% N – 0,02% C, tem limite de resistência a tração de 770 MPa, limite de escoamento próximo de 515 MPa (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316) [3] e alongamento em 50 mm superior a 32% [8]. Além disso, sua resistência à corrosão supera a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono [3,6]. A estrutura típica é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtidas após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco [9].

Estas propriedades dos aços inoxidáveis dúplex permitem construções onde se atinge grande economia de material e mão-de-obra (tanto fabril quanto de manutenção). **NORDSTRÖM e RUNG** [6] calculam que na construção de torre para estocagem de pasta de papel com 1500 m³, se for utilizado somente aço inoxidável dúplex ao invés da usual combinação de aço carbono e aço inoxidável austenítico, a economia total na fabricação é no mínimo de 8%.

Metalurgia física dos aços dúplex

Os aços inoxidáveis dúplex são compostos basicamente por ferro, cromo e níquel, além de elementos com comportamento semelhante a estes dois últimos, gerando o conceito de cromo e níquel equivalente [2]; assim, o estudo da metalurgia física destes aços pode ter início com a análise do sistema ternário Fe-Cr-Ni.

Trabalhos como os de **PUGH e NISBET** [10] revelam as fases presentes neste sistema em função da temperatura, quando considerados apenas os três elementos puros, através de diagramas pseudo-binários e seções isotérmicas do diagrama ternário. Mais recentemente, encontra-se na literatura [11] dados detalhados deste sistema ternário, que serão discutidos a seguir.

Basicamente quatro fases sólidas são encontradas no ternário Fe-Cr-Ni. Três são soluções sólidas, a saber: austenita (γ), de estrutura cristalina cúbica de faces centradas; ferrita (α), cúbica de corpo centrado e α' , também cúbica de corpo centrado, porém rica em cromo. A quarta fase sólida é um intermetálico denominado sigma (σ), de estrutura tetragonal, extremamente duro, frágil e não magnético [11].

Usualmente para ligas ferrosas denomina-se por δ todo sólido de estrutura cúbica de corpo centrado formado na solidificação; no entanto, muitos autores que estudaram o sistema Fe-Cr-Ni [2,10,11] convencionaram a utilização de α para qualquer ferrita formada por reações dependentes de difusão, fazendo distinção apenas à martensita, cuja formação independe de difusão. Assim evita-se a confusão causada por diferentes nomenclaturas, tornando a seção isotérmica mostrada na Figura 1 de fácil interpretação.

Nota-se a existência de composições onde a presença de ferrita e austenita é possível; assim, o desenvolvimento de estrutura dúplex ferrita-austenita pode se dar pela correta escolha de composição, e da execução de tratamento de solubilização seguido de resfriamento rápido. O mesmo raciocínio pode ser desenvolvido para as seções isotérmicas a 1200°C, 1100°C

e 1000°C (Figuras 2, 3 e 4 respectivamente), notando-se que o campo de equilíbrio entre as duas fases aumenta com a redução de temperatura.

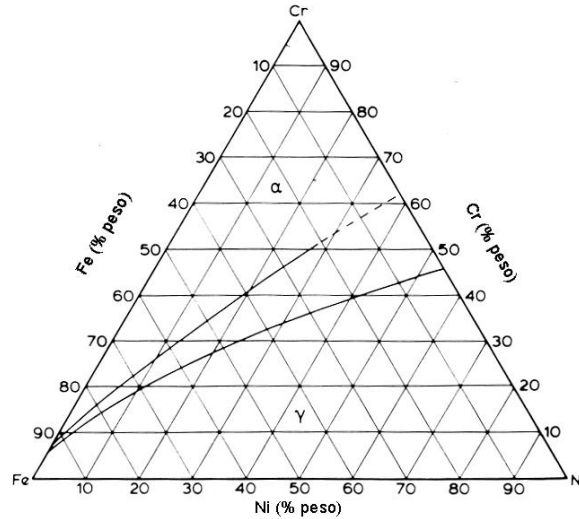


Figura 1. Seção isotérmica a 1300°C do ternário Fe-Cr-Ni^[11].

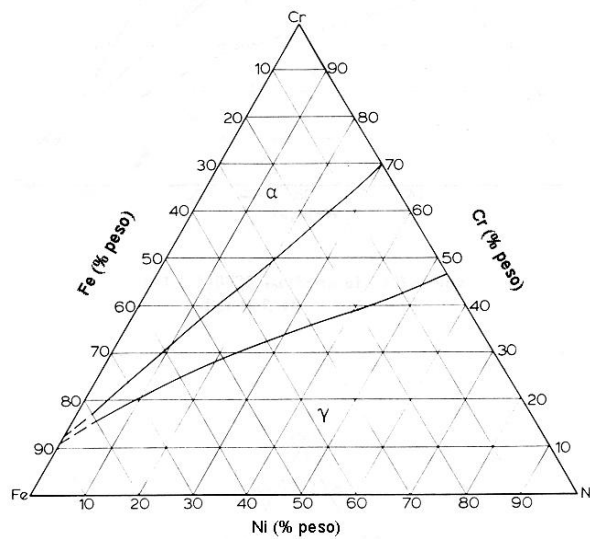


Figura 2. Seção isotérmica a 1200°C do ternário Fe-Cr-Ni^[11].

Adotando-se os critérios de cromo e níquel equivalentes propostos por DeLong, encontrados no trabalho de **SOLOMON** e **DEVINE**^[2]:

$$Cr_{eq} = \%Cr + \% Mo + 1,5.\% Si + 0,5.\%Nb \quad (\text{eq. 1})$$

$$Ni_{eq} = \%Ni + 0,5.\% Mn + 30.(\% C + \%N) \quad (\text{eq. 2})$$

e considerando como composição química média do aço SAF 2205 22,0% Cr – 5,5% Ni – 3,0% Mo – 1,7% Mn – 0,8% Si – 0,14% N – 0,03% C^[12], e que os elementos estão todos em solução sólida, ter-se-ia como valor de cromo equivalente 26,2%, e níquel equivalente 11,5%. Traçando-se sobre a Figura 3.3 as linhas que definem o equilíbrio entre α e γ (“tie-lines”) fornecidas por

RAYNOR e RIVLIN [11], e a composição “equivalente” de cromo e níquel do aço SAF 2205 calculada anteriormente, obtém-se a Figura 5, onde se nota que o tratamento isotérmico deste aço a aproximadamente 1100°C, seguido de resfriamento rápido, é capaz de formar a estrutura dúplex ferrita-austenita. Se a “tie-line” que passa pelo ponto A da Figura 5 for paralela a traçada a direita deste, tem-se que o aço SAF 2205 solubilizado a 1100°C e resfriado rapidamente deve apresentar estrutura contendo aproximadamente 39% em peso de ferrita e 61% de austenita.

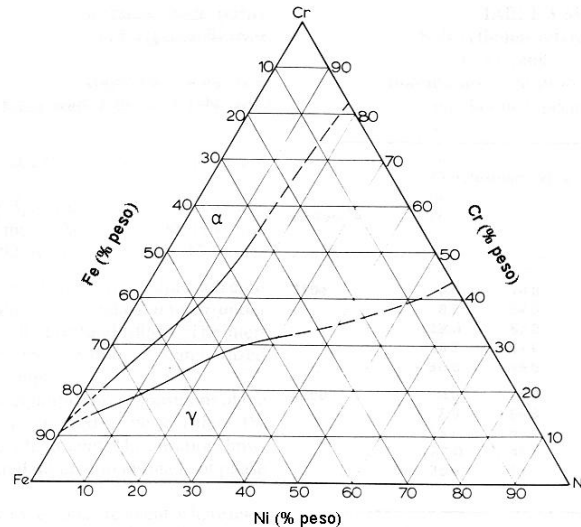


Figura 3. Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni [11].

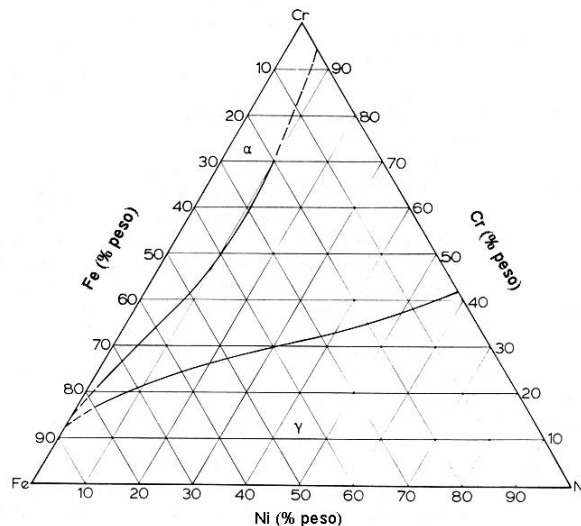


Figura 4. Seção isotérmica a 1000°C do ternário Fe-Cr-Ni [11].

Os dados anteriormente apresentados explicam o modo de processamento mais comum dos aços inoxidáveis dúplex trabalhados: conformação a quente entre 1300°C e 900°C, obtendo uma estrutura de bandas alternadas de ferrita e austenita [13], seguido de tratamento isotérmico de solubilização entre 1000°C e 1200°C, seguido de resfriamento em água [14],

para obter-se o balanço volumétrico desejado entre as fases. Microestrutura típica de um aço inoxidável dúplex SAF 2205 assim produzido encontra-se na Figura 6.

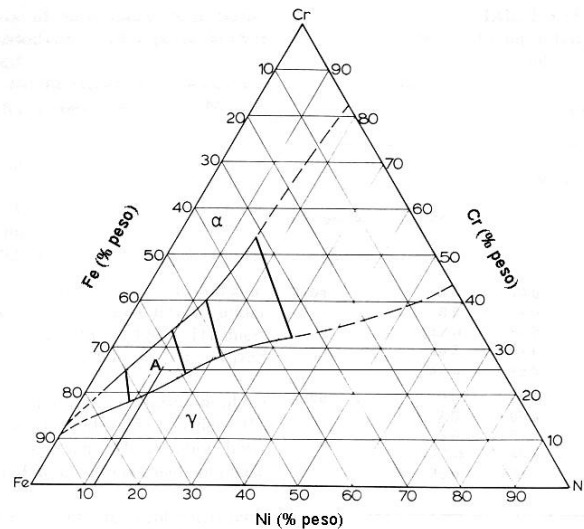


Figura 5. Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “tie-lines” no campo α/γ . O ponto A representa a composição (em cromo e níquel equivalentes) do aço SAF 2205^[11].

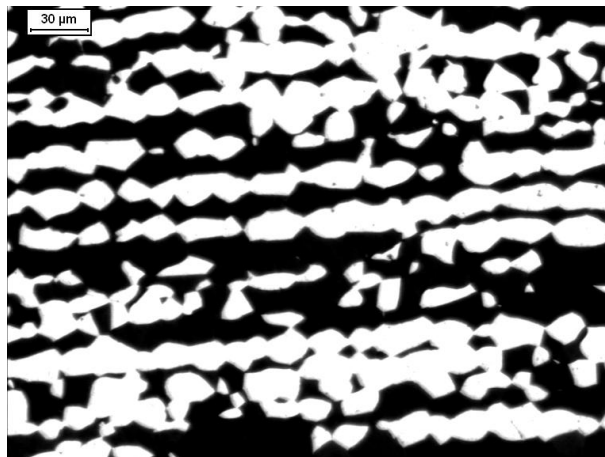


Figura 6. Amostra de aço inoxidável SAF 2205 solubilizada a 1150°C por uma hora, e resfriada em água. Ferrita (preta) e austenita (clara). Ataque: Behara modificado^[15].

PROJETO DE PESQUISA

Objetivos

Considerando a ausência de dados da cinética das transformações de fase durante a solubilização do aço UNS S31803, o presente projeto de pesquisa tem por objetivo estudar a influência do tempo e da temperatura de solubilização na formação da microestrutura dúplex deste aço.

Metodologia

Além da dedicação do professor-proponente como orientador (que trabalha em regime de tempo integral nesta Instituição), será necessária uma bolsa de iniciação científica, pelo período de um ano, para aluno pré-selecionado.

O material em estudo (UNS S31803) já é de propriedade do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI – e 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	Si	N	C	P	S	Fe
22,1	5,4	3,15	0,76	0,45	0,178	0,015	0,02	0,005	balanço

A Figura 7 apresenta simulação de equilíbrio realizada no *software Thermo-Calc*[®], usando a base de dados TCFE6 e a composição química dos elementos Cr, Ni, Mo, Mn, Si e N da Tabela 1. Nota-se que a partir de 1290°C pode haver perda de N do material pela formação de fase gasosa, e que entre 1290°C e 970°C existem apenas as fases α e γ na estrutura, sendo que a fase α é maximizada na medida em que se aumenta a temperatura.

Deste modo, o presente projeto pretende inicialmente tratar o material como recebido a 1250°C por 4 h, com o objetivo de maximizar a fração de ferrita na microestrutura, sem a possibilidade de perdas de N pela formação de fase gasosa. Na sequência, seis séries de amostras serão produzidas, respectivamente a 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1175°C e 1200°C, por tempo de 15 min, 30 min, 1 h e 4h, visando a obtenção de diferentes frações volumétricas de austenita e ferrita, permitindo a avaliação da temperatura e do tempo de solubilização na formação da estrutura dúplex ferrita-austenita. Os tratamentos térmicos serão conduzidos em fornos do tipo mufla “Jung”, com controladores por relê de estado sólido, disponíveis no CDMatM-FEI.

Após os tratamentos térmicos, corpos-de-prova metalográficos de todas as amostras produzidas sofrerão 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 absoluto, em equipamento de polimento semi-automático do CDMatM-FEI. Para a revelação da microestrutura será utilizado o reativo de *Behara modificado*, cuja composição é 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de

água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfito de potássio; a esta solução de estoque, são adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido durante até dois minutos de imersão. O ataque é interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico, auxiliada por jato de ar frio.

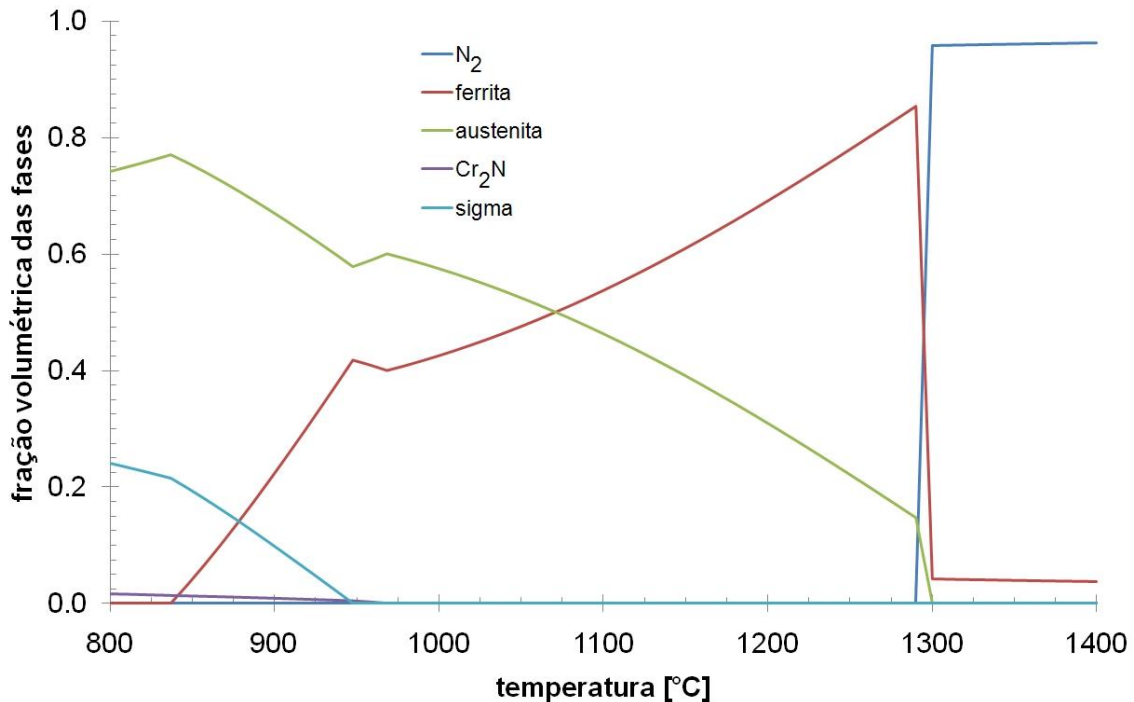


Figura 7. Simulação por Thermo-Calc[®], utilizando a base de dados TCFE6, das possíveis frações volumétricas das fases do aço em estudo.

A fração volumétrica de ferrita ($\% \alpha$) será obtida por dois métodos distintos, para comparação das técnicas. Uma delas utilizará um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições serão realizadas em cada uma das séries de amostras. A outra técnica se valerá do excelente contraste obtido após o ataque de Behara modificado (Figura 6), o que permitirá análise de estereologia quantitativa: as amostras serão submetidas a análise de imagens através do software *QMetals*, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500/W, conectado ao microscópio LEICA DMLM anteriormente citado, também pertencente ao CDMatM-FEI. Serão analisados 20 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.

As transformações de fase serão acompanhadas indiretamente pela medição de microdureza *Vickers* das amostras, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI. Serão realizadas 10 medições por amostra, utilizando carga de 0,5 kgf.

Plano de trabalho e cronograma

Para cumprir as metas anteriormente propostas, o trabalho será dividido conforme descreve o cronograma mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Cronograma global de atividades do projeto.

Atividade	meses											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Revisão bibliográfica	■	■	■		■			■	■	■		
Tratamentos térmicos		■										
Caracterização microestrutural		■	■	■	■							
Quantificação microestrutural			■	■	■	■	■	■	■			
Medições de dureza										■	■	■
Análise dos resultados		■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Elaboração de relatório parcial						■	■					
Elaboração do relatório final											■	■

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SEDRIKS, A. J. *Corrosion of stainless steels*. John Wiley : NY 1996 2. ed. p. 1-4.
2. SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. *Duplex stainless steels – a tale of two phases*. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park Ohio 1982 p. 693-756.
3. ECKENROD, J. J. PINNOW, K. E. *Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel*. In: New developments in stainless steel technology. Detroit 1984 p.77-87.
4. POTGIETER, J. H. CORTIE, M. B. *Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels*. Materials Characterization. v. 26 1991 p. 155-65.
5. ERBING, M. L. GROTH, H. L. *Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore*. L'acciaio inossidabile n. 2 1993 p. 10-3.
6. NORDSTRÖM, J. RUNG, B. *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.
7. LEFFLER, B. *Alloy 2205 for marine chemical tankers* Materials performance abr. 1990 p. 60-3.
8. AGARWAL, D. C. *Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries*. Key Eng. Mater. n. 2 v. 20-28 1988 p.1677-92.
9. NILSSON, J. O. *Super duplex stainless steels*. Materials science and technology Ago. 1992 v. 8 p. 685-700.
10. PUGH, J. W. NISBET, J. D. *A study of the iron-chromium-nickel ternary system*. JOM v. 188 fev. 1950 p. 268-76.
11. RAYNOR, G. V. RIVLIN, V. G. *Phase equilibria in iron ternary alloys* The Institute of Metals, London, 1985 p. 316-32.
12. SEDRIKS, A. J. *New stainless steels for seawater service*. Corrosion v. 45 n. 6 jun. 1989 p. 510-18.
13. POTGIETER, J. H. *et alli Duplex: complex or simplex*. FWP journal v. 31 jan. 1991 p. 17-29.
14. VAROL, I. BAESLACK III, W. A. *Characterization of weld solidification cracking in a duplex stainless steel*. Metallography v. 23 1989 p. 1-19.
15. MAGNABOSCO, R. ; D. C. dos Santos ; BARBOSA, E.. *RELATION BETWEEN MICROSTRUTURE AND SELECTIVE CORROSION OF DUPLEX STAINLESS STEEL SUBMITTED TO HEATED CLHORIDRIC ACID*. In: EUROCORR 2009, Nice. EUROCORR 2009. Paris : CEFRACOR, 2009. (mídia eletrônica).