



Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco – Departamento de Engenharia de Materiais
rodrmagn@fei.edu.br - Centro Universitário da FEI – fei.edu.br/~rodrmagn
Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972, sala K5-09 – Bairro Assunção
São Bernardo do Campo – SP – Brasil – 09850-901

PROJETO DE PESQUISA

INVESTIGAÇÃO DA TRANSFORMAÇÃO DE FERRITA EM AUSTENITA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO EM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco[#]
Candidata: Júlia Marangoni
n° FEI: 11.108.322-6
ju.marangoni@gmail.com

Início: abril de 2011
Provável conclusão: março de 2012

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

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

RESUMO DO PROJETO

O modo de processamento mais comum dos aços inoxidáveis dúplex trabalhados é a conformação a quente entre 1300°C e 900°C, obtendo uma estrutura de bandas alternadas de ferrita e austenita, seguido de tratamento isotérmico de solubilização entre 1000°C e 1200°C, seguido de resfriamento em água, para obter-se o balanço volumétrico desejado entre as fases. Todavia, alguns trabalhos apontam que trabalho mecânico a frio leva a transformação de ferrita em austenita, num processo semelhante a uma transformação martensítica reversa induzida por deformação; assim, este trabalho tem como o objetivo a avaliação desta transformação num aço inoxidável dúplex, usando de difratometria de raios-X como técnica alternativa de determinação da fração volumétrica de ferrita e austenita, além da comparação dos dados obtidos por esta técnica com o de outras duas técnicas comuns: metalografia quantitativa e medidas magnéticas.

Palavras-chave:

1. Aço inoxidável dúplex.
2. Transformação de fases.
3. Transformação martensítica reversa.
4. Quantificação de fases.
5. Difração de raios-X.

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 frequentemente 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 à 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, encontram-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.

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 [12,13], 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 5.

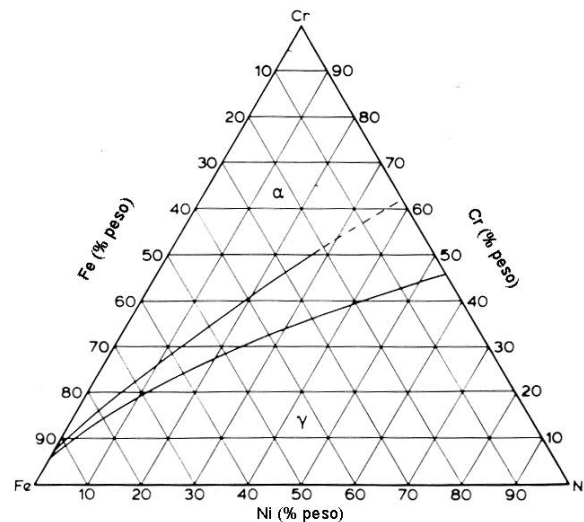


Figura 1. Seção isotérmica a 1300°C do ternário Fe-Cr-Ni^[11].

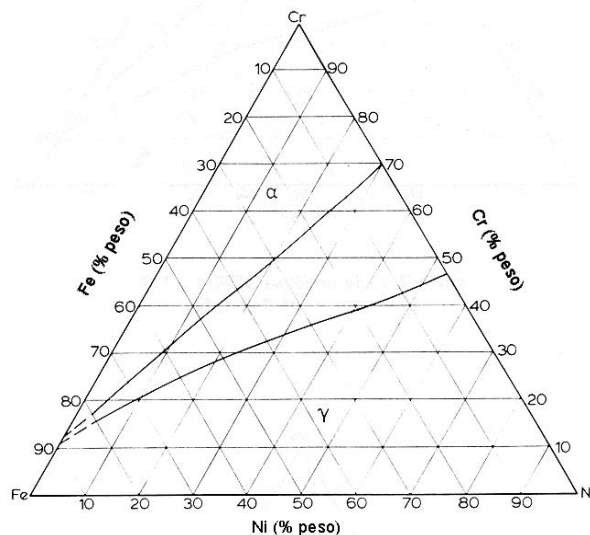


Figura 2. Seção isotérmica a 1200°C do ternário Fe-Cr-Ni^[11].

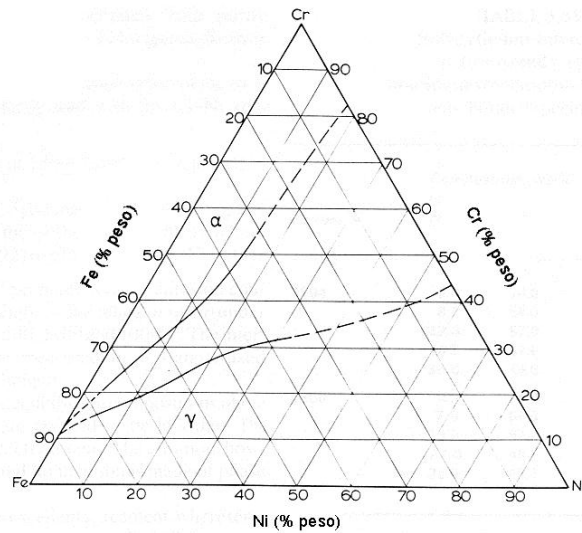


Figura 3. Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni^[11].

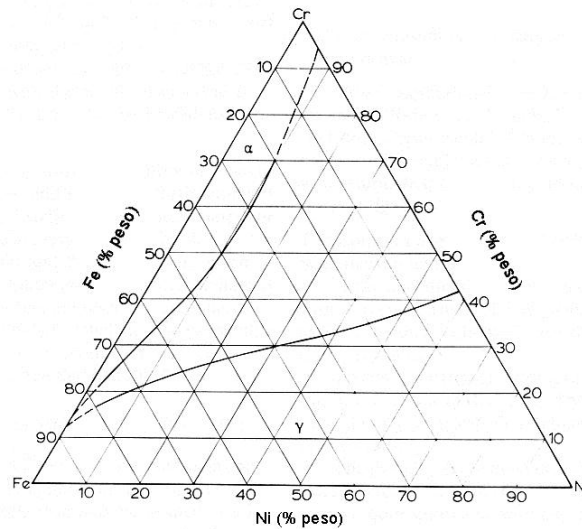


Figura 4. Seção isotérmica a 1000°C do ternário Fe-Cr-Ni^[11].

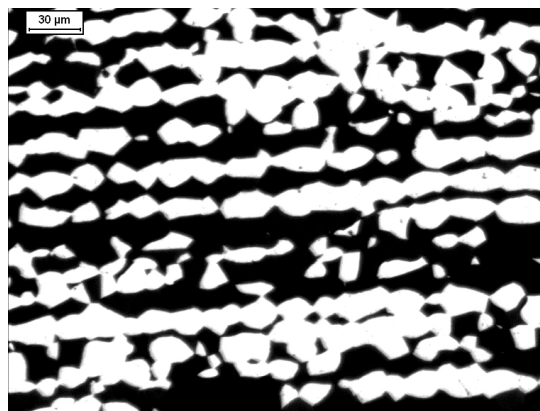


Figura 5. Amostra de aço inoxidável SAF 2205 solubilizada a 1150°C por uma hora, e resfriada em água. Ferrita (preta) e austenita (clara). Ataque: Behara modificado^[15].

Todavia, a determinação da fração de ferrita e austenita num aço inoxidável dúplex pode apresentar problemas. A Figura 6 mostra resultados de determinação de fração volumétrica de ferrita obtidos por duas técnicas comumente utilizadas: metalografia quantitativa após ataque de Behara (como o mostrado na Figura 5) e medidas magnéticas com auxílio de ferritoscópio. Nota-se severa discrepância de resultados, além de não aderência aos resultados de simulação de equilíbrio em software Thermo-Calc, apesar de se esperar equilíbrio de fases após uma hora nas temperaturas de solubilização empregadas. Por este motivo, investigação de técnicas alternativas de determinação da fração volumétrica de ferrita e austenita faz-se necessária.

Uma possível técnica alternativa é o uso de difratometria de raios-X. Na Figura 7 observa-se difratograma típico de aço SAF 2507 solubilizado, obtido com radiação de Cu-K α no difratômetro XRD-7000 Shimadzu do CDMatM-FEI, indicando os picos característicos das fases α e γ . A partir de dados de difratometria, a literatura especializada^[16] indica vários métodos para a determinação da fração volumétrica das fases presentes. O método que será utilizado neste projeto está sendo investigado com sucesso em outra iniciação científica deste grupo de pesquisa^[17].

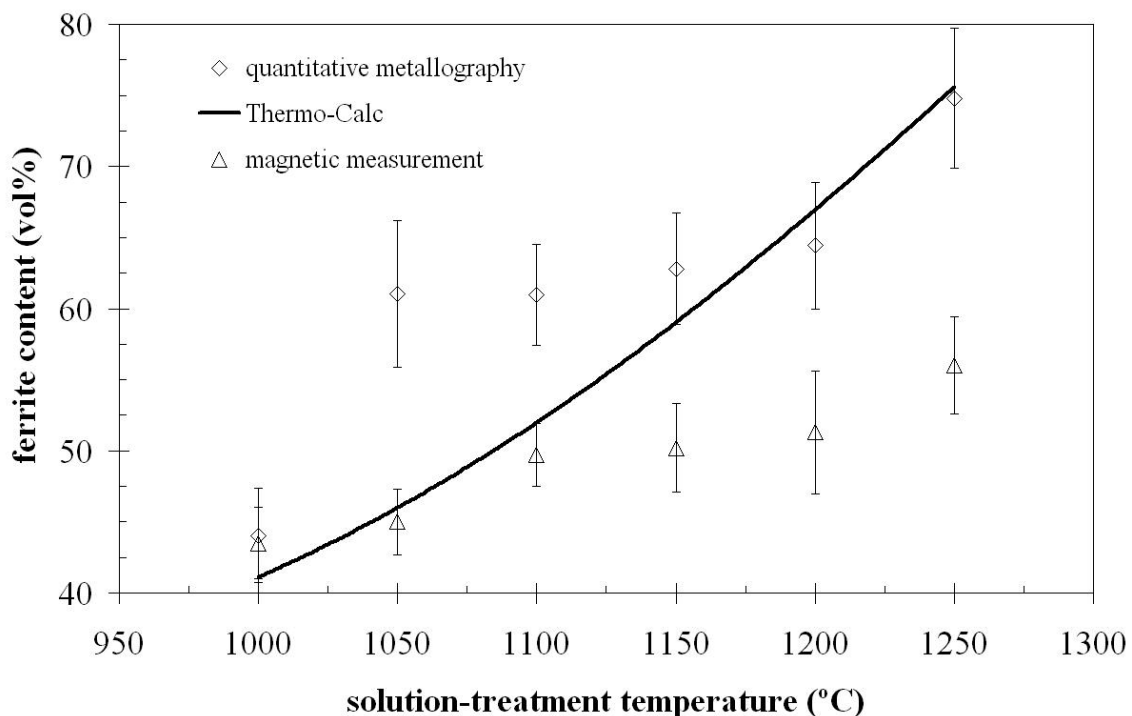


Figura 6. Fração volumétrica de ferrita de aço inoxidável SAF 2205 solubilizado nas temperaturas indicadas por uma hora, obtidas por medidas magnéticas em ferritoscópio, por metalografia quantitativa após ataque de Behara modificado, e simulação de equilíbrio pelo software Thermo-Calc^[15].

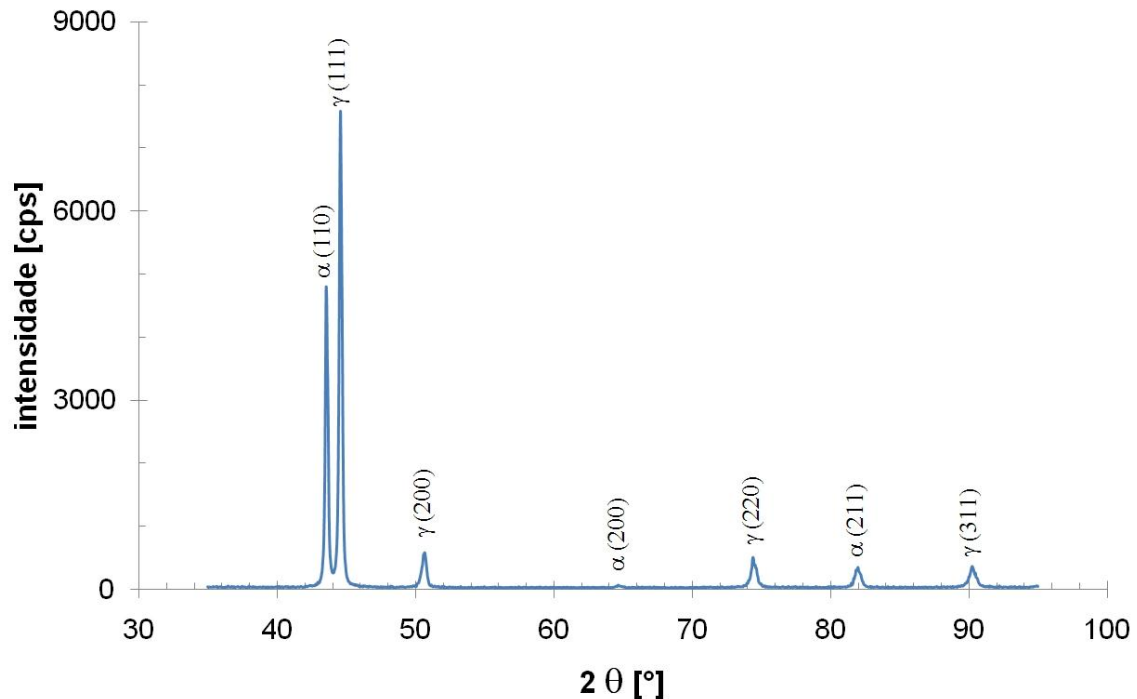


Figura 7. Difratoograma raios-X obtido com radiação $Cu-K\alpha$ de aço inoxidável SAF 2507 solubilizado.

Descobertas recentes deste grupo de pesquisa

Dois trabalhos de iniciação científica recentemente finalizados neste grupo de pesquisa^[18,19], que geraram trabalho a ser apresentado no 66º Congresso Anual da ABM^[20], mostram que a aplicação de deformação plástica a frio em aço inoxidável dúplex leva a redução da fração de ferrita presente, como mostra a Figura 8, sem contudo existirem evidências de quaisquer outras fases que não ferrita e austenita na estrutura. Tais evidências sugerem que pode estar ocorrendo nestes aços uma transformação de ferrita em austenita induzida por deformação, semelhante a uma transformação martensítica reversa, como a relatada dois trabalhos predecessores^[21,22].

Para averiguar tais observações, criando arcabouço de evidências experimentais que justifiquem estudo aprofundado de transformação militar de fases induzida por deformação, faz-se necessário estudo metódico da influência do grau de encruamento na fração de ferrita presente num aço dúplex, além da caracterização por difratometria de raios X das fases presentes.

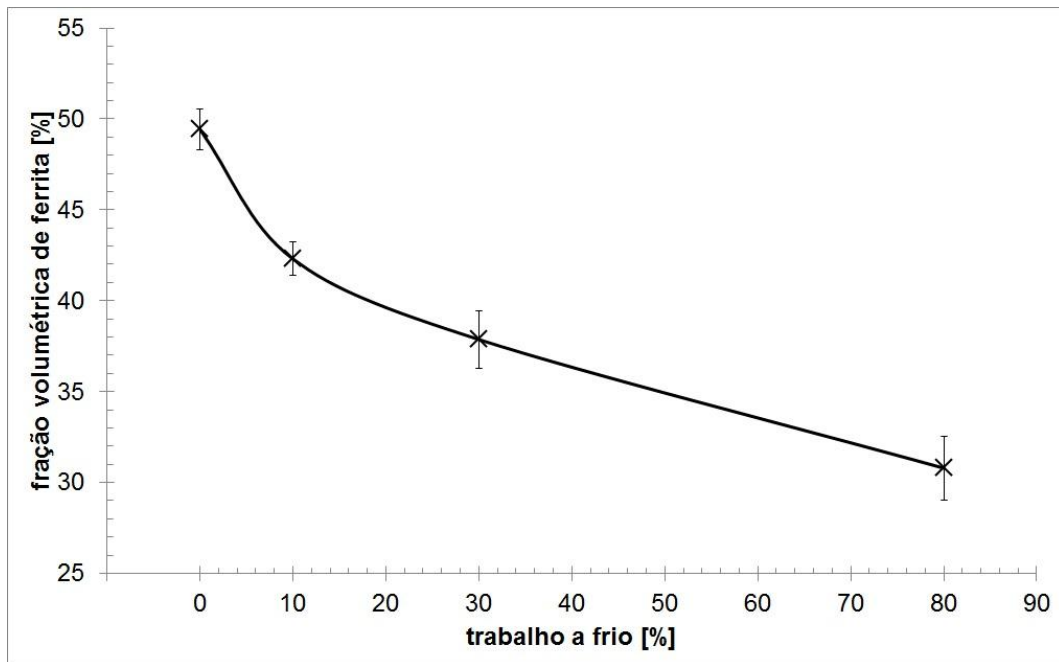


Figura 8. Fração de ferrita de amostras solubilizadas de aço UNS S31803 em função do trabalho a frio sofrido^[20].

PROJETO DE PESQUISA

Objetivos

Considerando as evidências de que trabalho mecânico a frio leva a transformação de ferrita em austenita, num processo semelhante a uma transformação martensítica reversa induzida por deformação, este trabalho tem como o objetivo a avaliação desta transformação num aço inoxidável dúplex, usando de difratometria de raios-X como técnica alternativa de determinação da fração volumétrica de ferrita e austenita, além da comparação dos dados obtidos por esta técnica com o de outras duas técnicas comuns, metalografia quantitativa e medidas magnéticas.

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 aluna pré-selecionada.

O material em estudo (SAF 2205) já é de propriedade do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI – e foi adquirido como barras cilíndricas de 20 mm de diâmetro, laminadas a quente e posteriormente tratadas a 1100°C por 30 minutos, com resfriamento em água. A composição química do aço pode ser constatada na Tabela 1.

Amostras desta barra serão cortadas na forma de discos de 5 mm de espessura, e tais amostras serão submetidas a deformações na sua

espessura, no laminador de produtos planos do CDMatM-FEI, levando a reduções na espessura de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 e 55%.

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

Material	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	P	S	bal.
SAF2205	22,21	5,40	3,15	0,178	0,015	0,76	0,45	0,020	0,005	Fe

Após a conformação plástica, 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 semiautomático 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.

A fração volumétrica de ferrita ($\% \alpha$) será obtida inicialmente por dois métodos tradicionais distintos. Um deles 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 5), o que permitirá análise de estereologia quantitativa: as amostras serão submetidas à 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 medidas de difratometria de raios-X serão realizadas com radiação de $\text{Cu-K}\alpha$ e monocromador de Ni, varrendo-se ângulos de difração $35^\circ < 2\theta < 95^\circ$, a velocidade de $1^\circ/\text{min}$ e amostragem a cada $0,04^\circ$. A fonte de raios-X será excitada a 30 KV e 30 mA.

Usando metodologia já testada em outro trabalho de iniciação científica deste grupo^[17], a fração de ferrita será também avaliada através das intensidade de picos de máxima intensidade difratada, para comparação com as outras técnicas tradicionais empregadas. As difrações de raios-X tem também o objetivo de avaliar quais as fases presentes após a deformação, pois sem a confirmação de que existam apenas ferrita e austenita, não se poderia supor a transformação de ferrita em austenita em processo semelhante a uma transformação martensítica reversa induzida por deformação, alvo principal de estudo desta proposta.

Serão avaliadas por estereologia quantitativa e ferritoscópio as seções longitudinal, transversal e de plano das chapas conformadas; as difrações de

raios-X, contudo, serão conduzidas apenas no plano das chapas conformadas mecanicamente.

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												
Conformação mecânica												
Metalografia quantitativa												
Ferritoscópio												
Difratometria												
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 al. 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 microstructure and selective corrosion of duplex stainless steel submitted to heated chloridric acid. In: EUROCORR 2009, Nice. EUROCORR 2009. Paris : CEFACOR, 2009. (mídia eletrônica).
16. B. D. CULLITY, B. D. ; STOCK, S. R. Elements of X-ray diffraction. Prentice-Hall: NJ, 3. ed, 2001, cap. 12.
17. Simone Spomberg. Uso de difratometria de raios-X na quantificação de ferrita e austenita em aços inoxidáveis dúplex. Relatório parcial de Iniciação Científica - Centro Universitário da FEI, 2011, http://fei.edu.br/~rodrmag/PROJETOS_IC/2011/SS_Parcial_2011.pdf, consultado em 09.mar.2011.
18. Camila Carioni de Ávila. Influência do encruamento e do tempo de envelhecimento a 650°C na microestrutura de aço UNS S31803, relatório final de Iniciação Científica - Centro Universitário da FEI, 2011, http://fei.edu.br/~rodrmag/PROJETOS_IC/2011/CCA.pdf, consultado em 09.mar.2011.
19. Fernando Maraccini Rabechini. Influência do encruamento e do tempo de envelhecimento a 850°C na microestrutura de aço UNS S31803, relatório final de Iniciação Científica - Centro Universitário da FEI, 2011, http://fei.edu.br/~rodrmag/PROJETOS_IC/2011/FMR.pdf, consultado em 09.mar.2011.
20. R. Magnabosco, C. C. Avila, F. M. Rabechini. Influência do encruamento na cinética de formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex. Trabalho em avaliação pela comissão editorial do 66º Congresso Internacional Anual da ABM – 18 a 22 de julho de 2011 – São Paulo.
21. H. Luo et al. A novel observation of strain-induced ferrite-to-austenite retransformation after intercritical deformation of C-Mn steel. *Metalurgical and Materials Transactions A*, v. 35A, set. 2004, p. 2789-2797.
22. I. MacLaren et al. Reverse martensitic transformation of ferrite to austenite under severe plastic deformation. *Journal of Physics: Conference Series*. 26 (2006) p. 335-338.