



Laboratório de Materiais do Centro Universitário da FEI  
<http://www.fei.edu.br/mecanica/me541/LabMat.htm>

## Projeto de iniciação científica

# **Evolução da fração volumétrica de ferrita durante a formação de fase sigma do aço SAF 2205.**

## Relatório Final

Bolsista: **RODRIGO DI PIETRO GERZELY**

*e-mail: rpietro@fei.edu.br*

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco  
Departamento de Engenharia Mecânica - FEI

*e-mail: rodrmagn@fei.edu.br*

**Data da entrega do relatório**

**21 de Fevereiro de 2003**



## 1.OBJETIVOS

Visa-se definir os mecanismos da formação de fase sigma no aço inoxidável duplex SAF 2205 a temperaturas de 700°C, 750°C, 800°C e 900°C durante períodos de até 1032 horas, descrevendo as reações de formação e crescimento da fase sigma e o desenvolvimento das microestruturas, podendo se criar o diagrama de cinética de formação da fase sigma entre 700°C e 900°C por até 1032 horas, permitindo o estudo das transformações de fase que ocorrem nestas condições. Particularmente, o trabalho deste bolsista é estudar a evolução da fração volumétrica da fase ferrita durante a transformação microestrutural, nas diferentes temperaturas estudadas, avaliando a fração volumétrica através de medidas magnéticas com ferritoscópio (Fischer, modelo MP30), descrevendo em detalhes a microestrutura e sua cinética de formação.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### CORROSÃO

A corrosão pode ser considerada como um ataque gradual e contínuo no metal por parte do meio circunvizinho, que pode ser o atmosférico, químico, líquido ou gasoso, ocorrendo uma atividade química, ou mais precisamente, eletroquímica. A maioria dos metais nos meios comuns é instável, tendendo a reverter-se à forma mais estável, de átomo para cátion ( $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{e}$ ). A proteção contra a corrosão é feita criando na superfície do metal uma película protetora que separa o metal base do meio corrosivo, que pode ser criada artificialmente através de depósito de uma outra substância metálica, ou ainda orgânica. Esta película, nos aços inoxidáveis, é criada a partir do elemento de liga cromo, e recebe o nome de película passiva<sup>[HIGGINS]</sup>.



## EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NOS AÇOS

Os elementos de ligas nos aços não apenas promovem alteração das fases, mas podem alterar as propriedades físicas e mecânicas das fases presentes. Os elementos adicionados aos aços podem ser classificados em dois tipos; os estabilizadores da ferrita ( $\alpha$ ), e os estabilizadores da austenita ( $\gamma$ )<sup>[COSTA E SILVA]</sup>.

### 1 - Carbono

O carbono forma um composto quando adicionado ao ferro, chamado de carboneto de ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Este carboneto, que recebe o nome de cementita, é muito importante visto que a maior parte das valiosas propriedades dos aços, como a resistência mecânica e a dureza, são atribuídas diretamente a sua presença<sup>[TEICHERT]</sup>. É também estabilizador da fase austenita.

Entretanto o carbono também forma outros carbonetos, por exemplo como os de cromo, elemento que é o responsável pela inoxidabilidade nos aços, fazendo com que estes percam a sua resistência à corrosão se os carbonetos deste elemento forem formados. Um meio de evitar esse efeito nocivo é dissolver o carbono na matriz ou o reduzir a teores que o tomem ineficaz na formação de carbonetos. Nota-se que quando a porcentagem é de 0,03%, demonstrado pela figura 1, o ataque corrosivo é o mínimo possível, já que até essa porcentagem o carbono permanece dissolvido na matriz. Acima desse valor, o carbono reduz o cromo presente no contorno de grão, formando assim o carboneto de cromo nesta região, fazendo com que o metal adjacente não possua os 12% de cromo, necessários a sua inoxidabilidade<sup>[CHIAVERINE]</sup>.

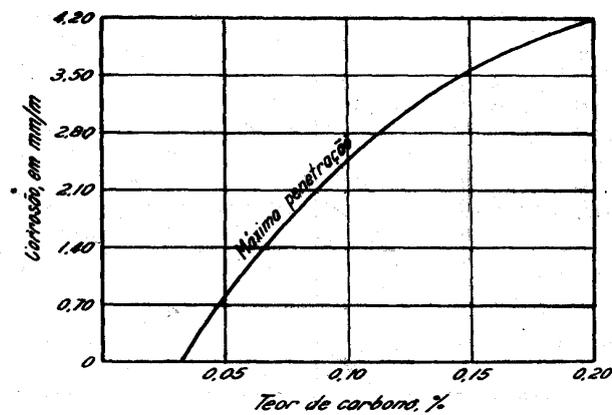


Figura 1. Efeito do carbono na corrosão do aço inoxidável 18-8 tratado termicamente de modo a produzir a máxima precipitação de carbonetos, mostrando o efeito nocivo de teores crescentes de carbono na inoxidabilidade<sup>[COUTINHO]</sup>.

## 2 – Cromo

É um elemento estabilizador da fase ferrita, uma das fases demonstradas na figura 2, e é formador de carbonetos muito estáveis, além de endurecer a ferrita e a austenita por solução sólida. O cromo é o elemento essencial para conferir ao aço sua propriedade inoxidável<sup>[HIGGINS]</sup>.

A presença de cromo, em teor igual ou superior a 12%, possibilita a formação de uma película protetora que separa o metal base do meio corrosivo, recebendo o nome de película passiva, de espessura inferior a 2 centésimos de micron, sendo indispensável para conferir resistência à corrosão. Pode-se verificar na figura 3 o efeito do cromo na resistência à corrosão dos aços<sup>[TEICHERT]</sup>.

A concentração de cromo na película é maior que a do metal, e tanto a espessura da película como seu teor de cromo aumentam, a medida que se melhora o polimento superficial<sup>[CHIAVERINE]</sup>.

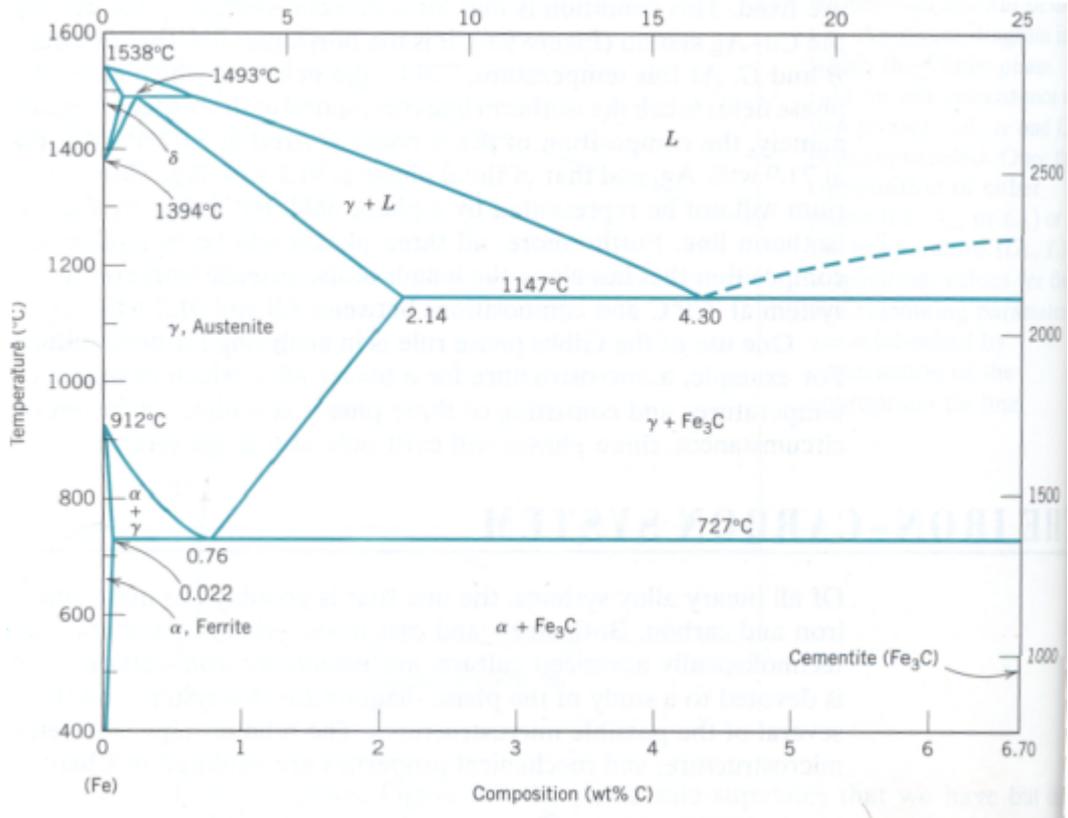


Figura 2. Diagrama do sistema Fe-C<sup>[CALLISTER]</sup>.

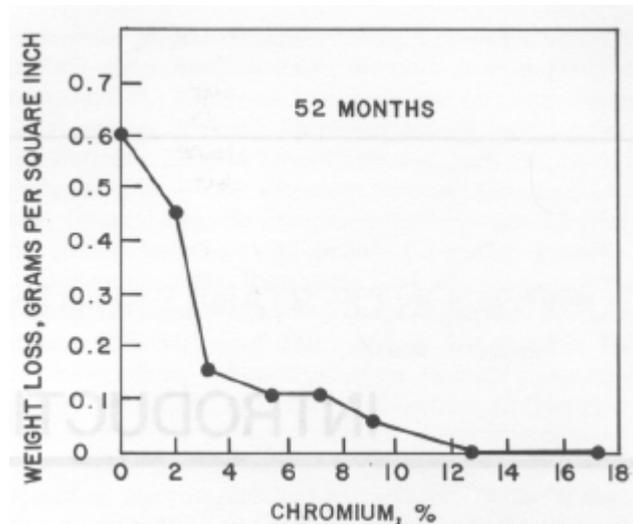


Figura 3. Gráfico ilustrando a passividade dos aços-cromo de baixo carbono expostos a uma atmosfera corrosiva<sup>[SEDRIKS]</sup>.

### 3 - Molibdênio

Influencia a estabilização de carbonetos, formando carbonetos de molibdênio e aumenta a resistência dos aços à fluência em altas temperaturas. Possui efeito igual ao do elemento cromo, substituindo-o em forma de carbonetos de molibdênio ao invés de carbonetos de cromo e estabilizando a ferrita<sup>[SOLOMON]</sup>. Aumenta a passividade e a resistência à corrosão nos ácidos sulfúricos e sulfurosos, e em soluções neutras de cloreto, particularmente na água do mar<sup>[HIGGINS]</sup>.



#### 4 - Níquel

O níquel aumenta substancialmente a resistência do aço, sem contudo aumentar sua fragilidade. Quando usado em conjunto com o cromo, torna o aço muito resistente a influências oxidantes, melhorando sensivelmente a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis<sup>[TEICHERT]</sup>. O efeito de teores crescentes de níquel é baixar a temperatura eutetóide e reduzir o teor de carbono da composição eutetóide de cerca de 0,4% de C em peso para cada 1% de níquel<sup>[HUME]</sup>. É um elemento estabilizante da fase austenita e um refinador de grãos nos aços ligados, endurecendo a ferrita e a austenita por solução sólida<sup>[HIGGINS]</sup>.

#### 5 - Manganês

Sua principal função é de anular o efeito de impurezas perniciosas nos aços, como exemplo, o oxigênio e o enxofre<sup>[TEICHERT]</sup>. Dissolve-se na ferrita ( $\alpha$ ) e parcialmente na cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )<sup>[SOLOMON]</sup>. Como o níquel, ele é um estabilizante da fase austenita ( $\gamma$ ) e dos carbonetos, contudo, não melhor quanto o níquel para aumentar a resistência a corrosão nos aços<sup>[HIGGINS]</sup>.

#### 6 – Nitrogênio

O nitrogênio melhora a estabilidade da austenita nas temperaturas de trabalho a frio, resultando numa economia de níquel, havendo também uma melhora da dureza e a sua resistência à corrosão<sup>[CHIAVERINE]</sup>. O nitrogênio tende a propiciar uma estrutura austenítica, melhorando a qualidade dos aços, levando ao refino do grão e a diminuição da tendência da formação da fase sigma. Contudo, pode levar a formação de nitretos de cromo, o que pode comprometer a resistência à corrosão de aços inoxidáveis<sup>[SOLOMON]</sup>.



## Aços Inoxidáveis

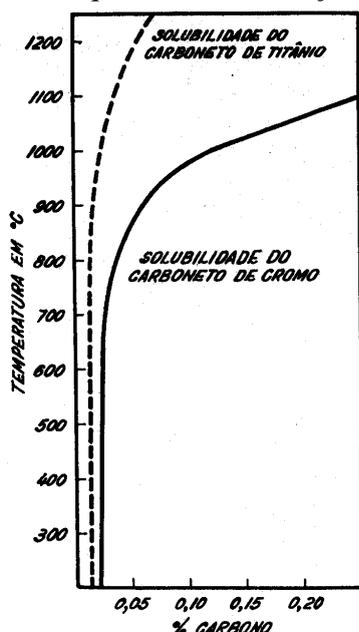
A resistência à corrosão destes aços é obtida pela presença de cromo em teor igual ou superior a 12%, conferindo assim elevada resistência à oxidação, podendo ser usado também em aplicações que requerem resistência ao calor e à fluência [COUTINHO]. São ligas com base de ferro, contendo até 30% de cromo ou menos, possuindo uma camada invisível e superficial de óxido, que é rica em cromo, formada na presença de oxigênio chamada de película passiva. Outros elementos podem ser adicionados, para impor características particulares aos aços inoxidáveis como o carbono, níquel, molibdênio, titânio, nióbio e nitrogênio [ASM S].

### Ferríticos (a)

A estrutura desses aços, a temperatura ambiente e com qualquer velocidade de resfriamento, é sempre ferrítica e também são conhecidos por aços inoxidáveis não endurecíveis por tratamento térmico. O cromo é o principal elemento de liga, chegando a ser superior a 18%, e como o carbono não ultrapassa 0,12%, valor considerado excepcional, a austenita fica inteiramente eliminada [CHIAVERINE]. Apresenta outros elementos de liga, como manganês, molibdênio, silício e titânio. Geralmente possuem menor resistência à corrosão, menor formabilidade e tenacidade que os aços inoxidáveis austeníticos [COUTINHO]. Recebem este nome pois possuem estrutura cúbica de corpo centrada, a mesma do ferro em temperatura ambiente, e por isso possuem fratura frágil em baixas temperaturas. São ligas magnéticas e não podem ser endurecidas por tratamento térmico. São fabricadas através de uma técnica de fundição especial, com baixo carbono e baixo nitrogênio, possuindo elementos estabilizantes como o titânio e nióbio que são adicionados para a prevenção da sensitização [ASM S].

## Austeníticos (g)

Este tipo de aço inoxidável apresenta simultaneamente cromo e níquel, o cromo variando de 16% a 26% e o níquel de 6% a 22%. A introdução de níquel melhora consideravelmente a resistência à corrosão. O níquel é mais nobre que o ferro, formando assim uma camada de óxido que protege o aço espontaneamente; comprovando este fato, demonstra-se que a restauração da película passiva que tenha sido retirada de um aço inoxidável do tipo Cr-Ni (o Ni substitui o Fe na película) é mais eficiente do que a de um aço inoxidável somente com Cr<sup>[CHIAVERINE]</sup>. Possui estrutura cúbica de face centrada e também não pode ser endurecido por tratamento térmico. Possui excelente ductilidade e formabilidade mesmo em baixas temperaturas, qualidade dada pela sua estrutura cristalina (CFC). O elemento níquel é usado para estabilizar a estrutura austenítica, e o carbono e nitrogênio ficam solubilizados na estrutura cúbica de fase centrada. Um fenômeno indesejável que pode ocorrer também nesses tipos de aços inoxidáveis é a corrosão intergranular, devido a precipitação de carbonetos de cromo (sensitização). Um meio de evitá-la é adicionando-se titânio e nióbio, pois esses elementos fixam o carbono na forma de carbonetos de titânio ou de nióbio. A ação do titânio pode ser vista através do gráfico da figura 4, que mostra a redução da solubilidade do carbono, pela adição de cerca de 0,5% de



titânio levando a formação de carbonetos de titânio<sup>[ASM S]</sup>.

Figura 4. Solubilidade dos carbonetos de Ti e Cr em ligas de Fe-Cr-Ti-C<sup>[HIGGINS]</sup>.



## Aços Inoxidáveis Dúplex

Possuem uma estrutura combinada de ferrita (CCC) e austenita (CFC). Os principais elementos de liga são o cromo e o níquel, mas o molibdênio e o nitrogênio podem ser adicionados para o controle da estrutura, fixando a qualidade de sua resistência à corrosão e resistência mecânica<sup>[ASM M]</sup>. Esses aços combinam propriedades mecânicas elevadas com notável resistência à corrosão sob tensão, à corrosão localizada (por pite) e à corrosão em fresta. Os aços inoxidáveis dúplex, na sua grande maioria, são constituídos das fases austenita e ferrita, entretanto pode-se encontrar aços austenita-martensita e ferrita-martensita<sup>[SOLOMON]</sup>.

### 2.1. O sistema Fe-Cr-Ni.

Os aços inoxidáveis dúplex são compostos basicamente por ferro, cromo e níquel, além de elementos com comportamento semelhante ao cromo e níquel, gerando o conceito cromo e níquel equivalentes; assim pode-se estudar o desenvolvimento da microestrutura no sistema ternário Fe-Cr-Ni<sup>[SOLOMON]</sup>. O potencial de cada elemento que não Cr ou Ni pode ser calculado pela equação de equivalência do níquel ou do cromo, em uma base percentual pelo diagrama de Schaeffler (figura 5). Entrando com o valor de cada elemento nas equações de Schaeffler (1 e 2), pode-se obter os valores de %Ni<sub>equivalente</sub> e %Cr<sub>equivalente</sub> que um aço inox possui; com esses valores obtidos, entra-se no diagrama de Schaeffler (fig.5) obtendo assim a microestrutura a temperatura ambiente do aço inox<sup>[SEDRIKS]</sup>.

$$1) \%Ni_{\text{equivalente}} = \%Ni + \%Co + 30(\%C) + 25(\%N) + 0,5(\%Mn) + 0,3(\%Cu)$$

$$2) \%Cr_{\text{equivalente}} = \%Cr + 2(\%Si) + 1,5(\%Mo) + 5(\%V) + 5,5(\%Al) + 1,75(\%Nb) \\ + 1,5(\%Ti) + 0,75(\%W)$$

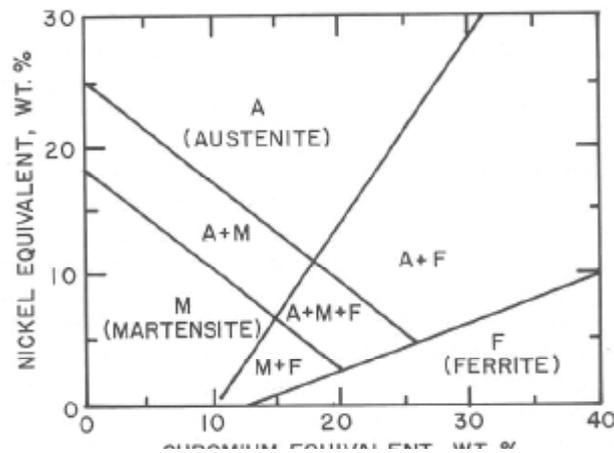


Figura 5. Diagrama de Schaeffler<sup>[SEDRIKS]</sup>.

Basicamente quatro fases são encontradas no diagrama ternário Fe-Cr-Ni. A austenita, com estrutura cúbica de face centrada; ferrita, com estrutura cúbica de corpo centrado; ( $\alpha'$ ) também cúbica de corpo centrado, e uma fase intermetálica denominada de sigma ( $\sigma$ ), que possui estrutura tetragonal, extremamente dura, não magnética e frágil. Pelo diagrama ternário a 1300°C, (figura 6), nota que a presença mútua da ferrita e austenita é possível; assim pode-se saber o desenvolvimento da estrutura dúplex, dada pela escolha da composição e pelo tratamento de solubilização seguida pelo resfriamento rápido<sup>[RAYNOR]</sup>. Os diagramas posteriores explicam o modo de processamento mais comum dos aços inoxidáveis dúplex trabalhados, sendo conformados a quente entre 1200°C e 900°C, assim obtendo uma estrutura de bandas alternadas de ferrita e austenita (dúplex)<sup>[RAYNOR]</sup>.

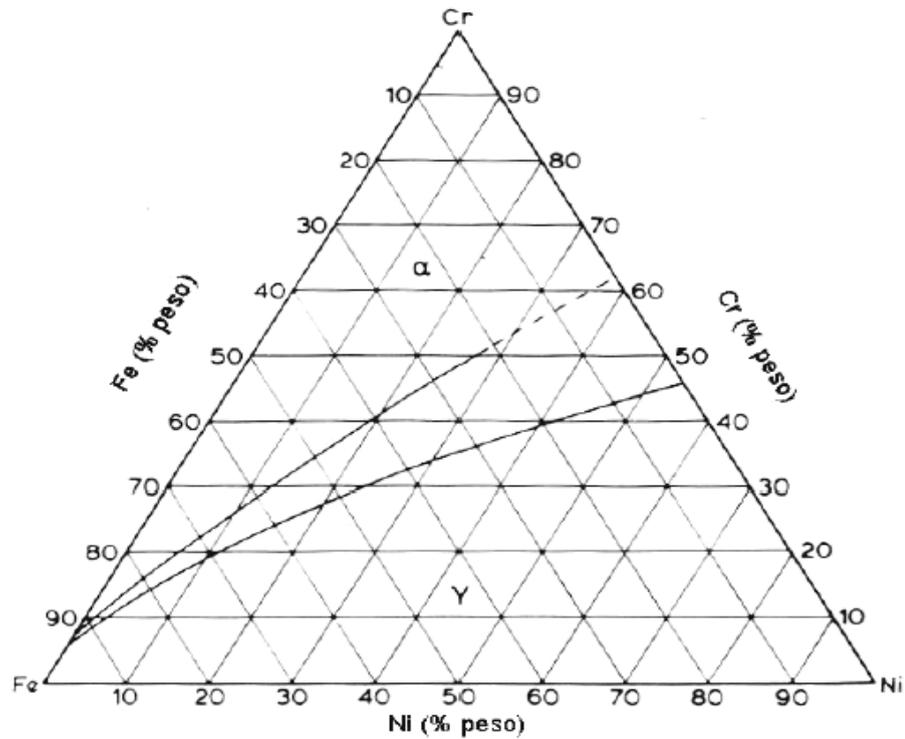


Figura 6. Seção Isotermica a 1300°C do Ternário Fe-Cr-Ni<sup>[RAYNOR]</sup>.

Nota-se que o campo de equilíbrio entre as duas fases, austenita e ferrita, aumenta com a redução de temperatura, pelas figuras 7 e 8.

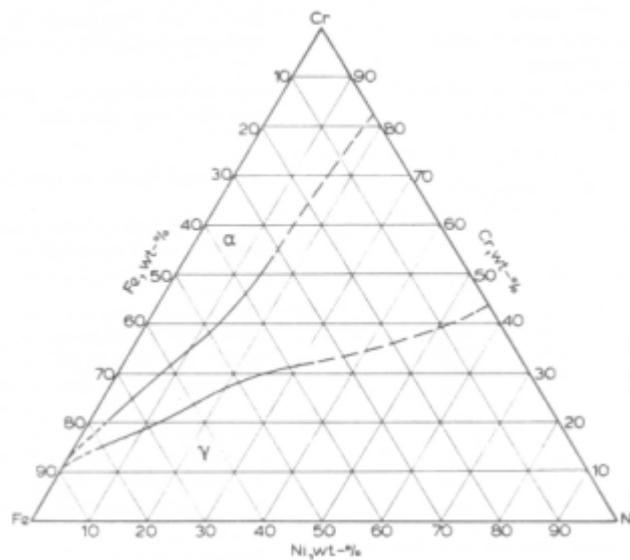


Figura 7. Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni<sup>[RAYNOR]</sup>.

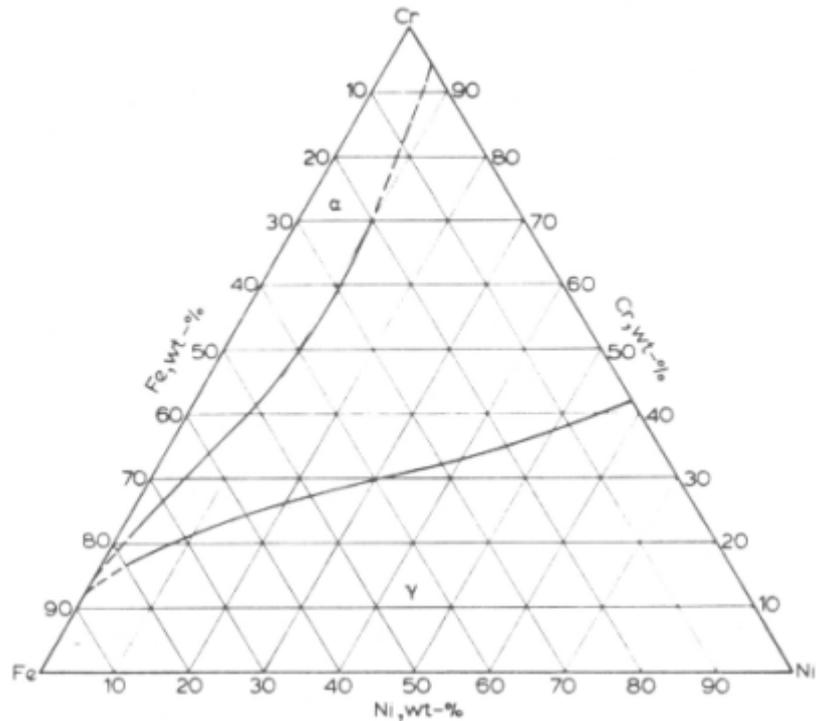


Figura 8. Seção isotérmica a 1000°C do ternário Fe-Cr-Ni<sup>[RAYNOR]</sup>.

O limite superior de temperatura para o surgimento de fase sigma encontra-se entre 950°C e 960°C, considerando uma seção do ternário a 50% Fe . Na Figura 9, encontra-se a seção isotérmica a 900°C do ternário Fe-Cr-Ni, que mostra não só a presença de sigma como também de  $\alpha'$  , assim chamada por apresentar teores consideráveis de cromo<sup>[RAYNOR]</sup>.

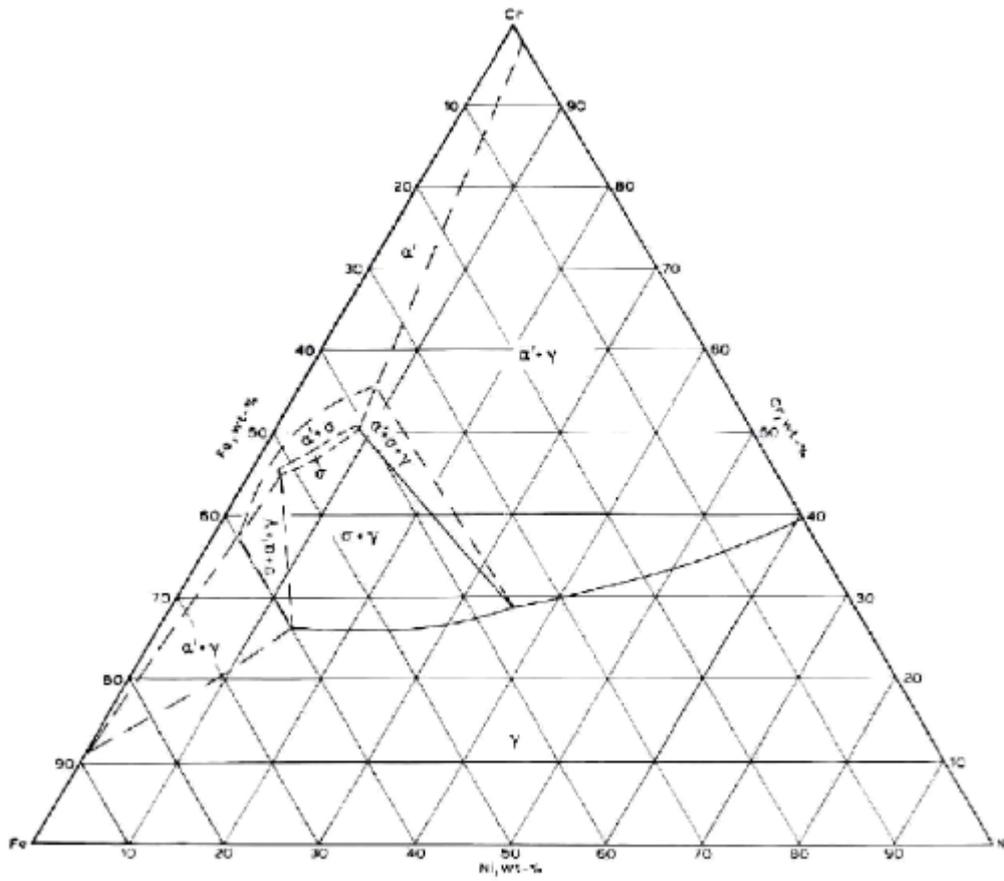


Figura 9. Seção isotérmica a 900°C do ternário Fe-Cr-Ni<sup>[RAYNOR]</sup>.

A separação da ferrita em  $\alpha$ , rica em ferro e  $\alpha'$ , rica em cromo, se dá entre 900°C e 800°C, e fica evidenciada na isoterma de 800°C, figura 10, do ternário Fe-Cr-Ni<sup>[11]</sup>.

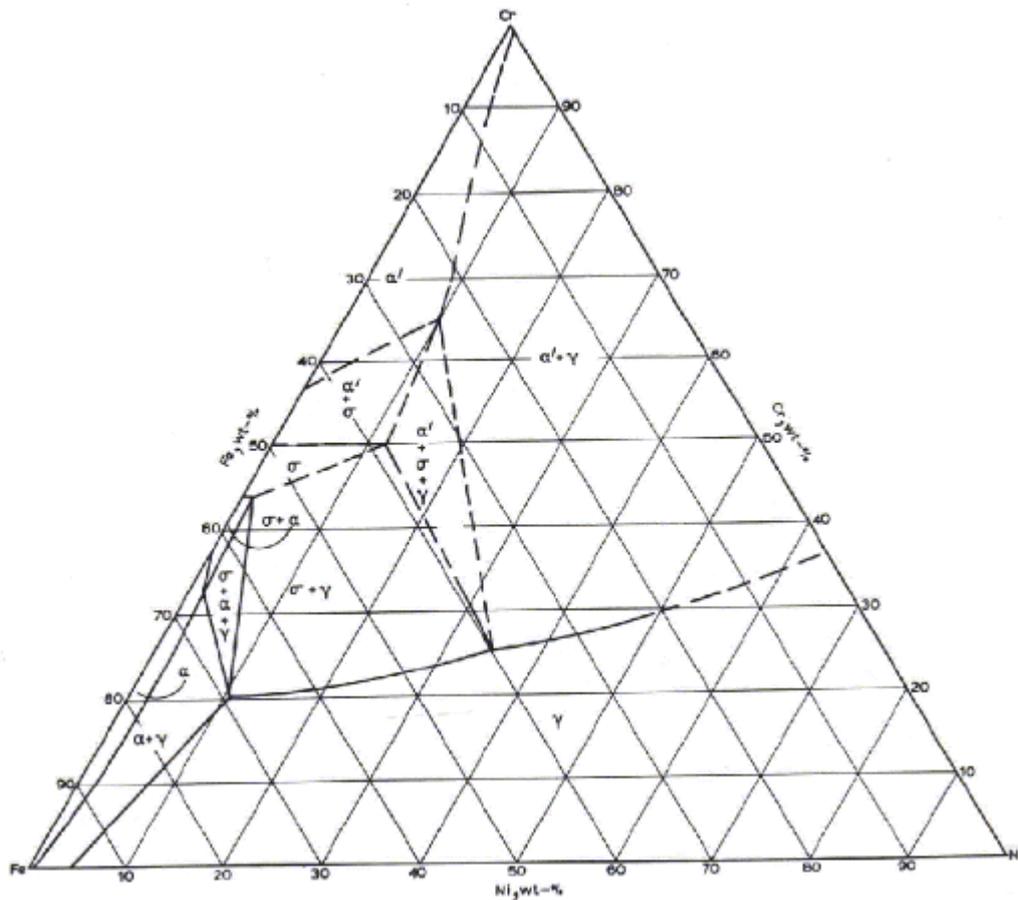


Figura 10. Seção isotérmica a 800°C do ternário Fe-Cr-Ni<sup>[RAYNOR]</sup>.



### 3.2. Fase Sigma

Segundo vários autores (HALL e ALGIE, 1966; BARBOSA *et alli*, 1976; RAYNOR e RIVLIN, 1988), sigma foi detectada pela primeira vez por Bain e Griffiths em 1927, em seus estudos sobre o ternário Fe-Cr-Ni. Por apresentar elevada dureza (equivalente em alguns casos a 940 HV ou 68 HRC) e grande fragilidade (ensaios de microdureza induzem trincas no microconstituente em estudo), os pesquisadores denominaram o constituinte metalográfico formado por sigma de “B” (lembrando “*brittleness*”, fragilidade em inglês). A presença da fase sigma é indesejável nos aços dúplex por comprometer tanto a resistência à corrosão quanto a tenacidade<sup>[DAVIS]</sup>.

Sigma é uma fase rica em elementos estabilizadores de ferrita (como o cromo, molibdênio e silício). Assim sendo, a formação de sigma nos aços dúplex solubilizados se dá basicamente a partir da ferrita. Nota-se que a difusão de elementos formadores de sigma, particularmente cromo, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita, facilitando assim a formação de fase sigma a partir da ferrita<sup>[LANGEBOG]</sup>.

Pode-se listar quatro tipos de reações de decomposição da ferrita para a formação da fase sigma nos aços inoxidáveis dúplex ferríticos-austeníticos:

1. precipitação contínua ( $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha$  empobrecida em cromo e molibdênio);
2. precipitação descontínua ( $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha$  empobrecida em cromo e molibdênio);
3. eutetóide lamelar ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_{nova}$ );
4. eutetóide divorciado ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_{nova}$ ).

A reação 3 descrita anteriormente gera como produto microestruturas típicas de crescimento cooperativo (lamelas), enquanto as reações 1, 2 e 4 provocam o surgimento de sigma com morfologia de partículas isoladas<sup>[BRANDI]</sup>.

No entanto, a principal reação que leva a formação de sigma nos aços inoxidáveis dúplex é a decomposição eutetóide da ferrita, gerando ainda austenita secundária, uma vez que a fração volumétrica de ferrita diminui com o avanço do envelhecimento, mostrando o seu consumo e a formação da sigma<sup>[BRANDI]</sup>.

Pelas figuras 11 e 12, pode-se observar que com o aumento da fase sigma há a diminuição da fase ferrita no envelhecimento a 850°C do aço SAF 2205.

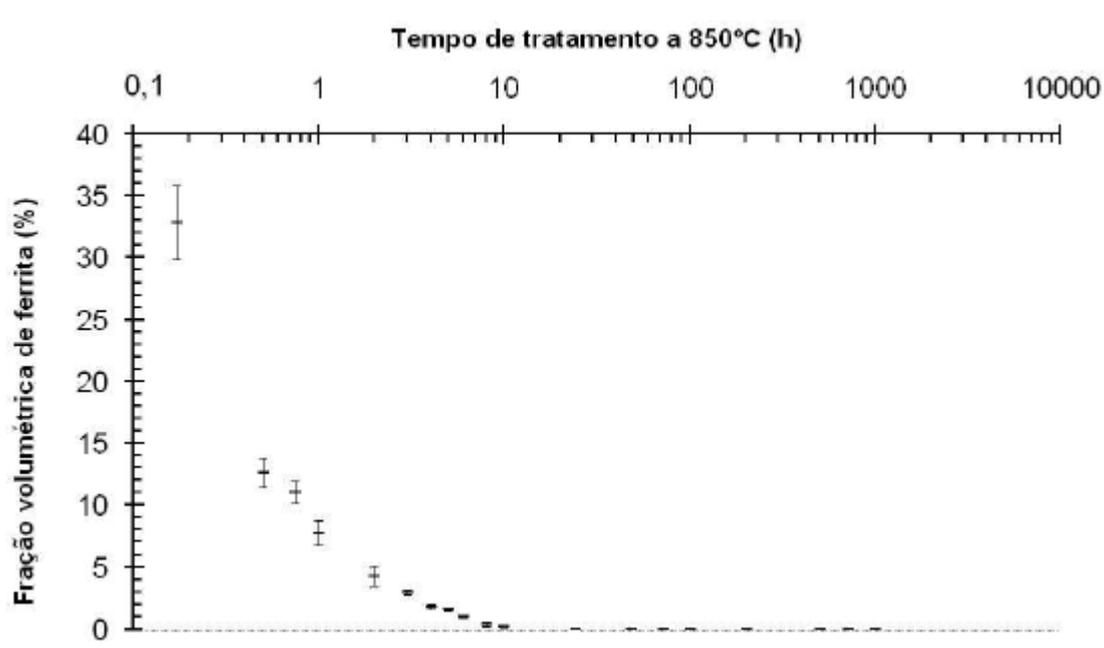


Figura 11. Fração volumétrica de ferrita no aço SAF 2205 em função do tempo de envelhecimento a 850°C<sup>[MAGNABOSCO]</sup>.

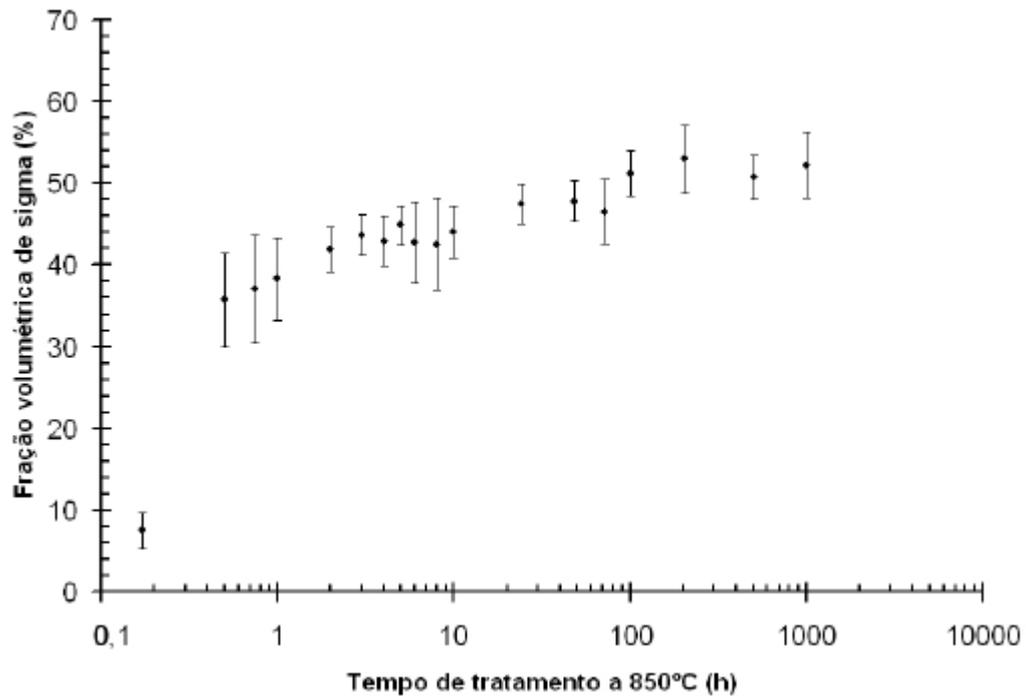


Figura 13. Fração volumétrica de sigma no aço SAF 2205 em função do tempo de envelhecimento a 850°C<sup>[MAGNABOSCO]</sup>.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Material em estudo

O material em estudo, de procedência sueca (Sandvik), foi adquirido como chapa laminada a quente de 3 mm de espessura, recebendo posteriormente tratamento térmico de solubilização a 1120°C por 30 minutos, atingindo dureza de 256 HB. A composição química do material pode ser constatada na Tabela 4.1.

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	V	N	C	P	S
22,2	5,7	2,98	1,60	0,44	0,07	0,161	0,016	0,020	0,001

Tabela 4.1 . Composição química (% de massa) do aço em estudo.

### 4.2. Tratamento Térmico

A chapa foi cortada em quatro séries, sub-classificadas de A a P. As amostras foram submetidas a envelhecimento isotérmico a 700°C, 750°C, 800°C e 900°C, por tempos de 10 minutos a 1032 horas, seguido de resfriamento em água. Os tratamentos foram conduzidos em forno tubular (Lindberg), sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N<sub>2</sub>) para evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos mais longos, e impedir a perda de nitrogênio das amostras.

### 4.3. Preparação do Corpo de Prova

As quatro séries de material envelhecido foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos onde a superfície de observação corresponde a seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação. Os corpos-de-prova metalográficos sofreram lixamento até 500 *mesh*, para em seguida



serem polidos utilizando pasta de diamante de diâmetros 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e finalmente 1  $\mu\text{m}$ , sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico. Para a revelação da microestrutura utilizou-se 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, foram adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido durante dois minutos de imersão da amostra. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar quente.

#### **4.3. Fração Volumétrica de Ferrita**

A fração volumétrica de ferrita ( $\% \alpha$ ) foi obtida com o auxílio de um feritoscópio da marca FISCHER modelo MP30, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Noventa medições foram realizadas em cada uma das amostras, obtendo-se gráficos de fração volumétrica de ferrita em função do tempo de envelhecimento.