



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

Projeto de iniciação científica

Fração volumétrica de fase sigma durante o envelhecimento de aço inoxidável dúplex SAF 2205

Relatório final.

Bolsista: Gustavo H. B. Donato

e-mail: superguga@uol.com.br

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

e-mail: rodrmag@fei.edu.br

27 de janeiro de 2002.



Sumário

Resumo	04
Abstract	06
1-Objetivo	07
2-Revisão Bibliográfica	08
2.1-Introdução	08
2.2-Metalurgia física	08
2.3-Elementos de liga	22
2.4-Aços inoxidáveis dúplex	23
2.5-Propriedades e características da fase sigma	28
2.6-Outras fases encontradas em aços inox dúplex	30
2.7-Cinética de precipitação no aço SAF 2205	32
3-Materiais e métodos	38
3.1-Material em estudo	38
3.2-Tratamentos térmicos	38
3.3-Preparação dos corpos de prova	39
3.4-Characterização microestrutural	40
3.4.1-Identificação das fases por microscopia óptica	40
3.4.2-Fração volumétrica de fase sigma	42



4-Resultados experimentais	43
4.1-Characterização microestrutural	43
4.1.1-Microscopia óptica	43
4.1.2-Characterização quantitativa da microestrutura	58
5-Discussão de resultados	63
6-Conclusões	68
7-Sugestões para novos trabalhos	70
Referências bibliográficas	71



Resumo

Este projeto visa o estudo da formação da fase sigma em aço inoxidável dúplex SAF 2205 em temperaturas entre 700°C e 900°C, por tempos de envelhecimento isotérmico de até 1032 horas. O estudo principal é a medição da fração volumétrica da fase em função das temperaturas e períodos de envelhecimento, possibilitando a criação do diagrama de formação da fase sigma nesse intervalo. A fase sigma é intermetálica, extremamente dura, não magnética e causa fragilização quando precipitada no material. Compromete as propriedades de tenacidade e ductilidade e a resistência à corrosão do aço inoxidável, sendo indesejável. O material em estudo foi obtido em chapas laminadas a quente de 3mm de espessura, solubilizadas a 1120°C por 30 minutos, com dureza inicial de 256 HB. Foram produzidas quatro séries de amostras, envelhecidas isotermicamente a 700°C, 750°C, 800°C e 900°C, com envelhecimento variando de 10 minutos a 1008 horas. A fração volumétrica de fase sigma é determinada por estereologia quantitativa: as amostras, após o ataque eletrolítico em solução de 10% de KOH, com 2Vcc por 1 minuto e são submetidas a análise de imagens através do software Qmetals, conectado ao microscópio LEICA DMLM. Os valores de fração volumétrica de fase sigma para as quatro séries de amostras mostram em todos os casos aumento da fração com o aumento do tempo de envelhecimento isotérmico. Na temperatura de 900°C houve queda da porcentagem de fase sigma após um valor máximo de 46% obtido com 96 horas de envelhecimento. Este fato justifica o estudo de possíveis novas transformações



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

de fase nesta temperatura. Realizando-se a análise geral dos resultados nota-se que a temperatura de máxima precipitação de fase sigma se encontra próxima aos 800°C e que as porcentagens de fase presentes no material são muito altas, podendo chegar a valores da ordem de 54% em envelhecimento de 24 horas a 800°C.

Palavras-chave: fase sigma, aços inoxidáveis dúplex, transformação de fase, tratamentos térmicos.



Changes in volumetric fraction of ferrite and sigma phases after isothermal aging between 700°C and 900°C of UNS S31803 (SAF 2205) duplex stainless steel

Abstract. *This work determines the changes in volumetric fraction of sigma phase after isothermal aging between 700°C and 900°C of UNS S31803 (SAF 2205) duplex stainless steel, using optical microscopy for phase determination and quantitative metallography techniques for sigma phase volumetric fraction determination. The metallographic preparation were conducted with semi-automatic polishing machine Struers Abramin, and metallographic reveal was possible through electrolytic etching using 10% KOH aqueous solution, 2 Vdc in 1 minute. Sigma phase measurement was conducted in a Leica DMLM optical microscope, together with Q500/W image analysis software. It was observed that during aging of SAF 2205 sigma phase was formed in periods up to 10 minutes by precipitation from ferrite, resulting in massive sigma phase and secondary ferrite, an impoverished phase in chromium and molybdenum; other important reaction of sigma phase formation is the ferrite eutectoid decomposition, resulting in sigma (lamellar and massive forms) and secondary austenite, also impoverished in chromium and molybdenum; besides these two major mechanisms of formation, sigma phase growth can occur simultaneously from austenite or ferrite. The ferrite content of all specimens decreased with aging, showing that formation of sigma phase depends mostly on ferrite consumption; however, after total ferrite consumption, sigma phase was formed from austenite. In 900°C specimens, after a maximum value of 46% of sigma phase, there was a decrease in sigma phase volumetric fraction until 32% for 1032 hours of ageing. The 800°C specimens showed that this is the temperature were sigma phase get formed quicklier and in bigger quantity.*

Key words: *duplex stainless steel, phase transformations, sigma phase, quantitative metallography.*



I-Objetivo:

O objetivo deste projeto de pesquisa é a definição dos mecanismos que governam a formação da fase sigma em aço inoxidável dúplex SAF 2205 em temperaturas variando de 700°C a 900°C, por tempos de envelhecimento isotérmico de até 1032 horas. Para tal, o estudo principal é a medição da fração volumétrica de fase sigma em função das temperaturas e períodos de envelhecimento. Visa a descrição das reações de formação e crescimento da fase sigma e o desenvolvimento das microestruturas associadas a esta fase, possibilitando a criação do diagrama de formação da fase sigma no intervalo de temperaturas de 700°C a 900°C. O estudo das transformações de fases nesse intervalo de temperaturas se mostra de vital importância, especialmente quando se diz respeito à fase sigma, a qual é capaz de comprometer propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do material.



II-Revisão bibliográfica:

2.1-Introdução:

O objetivo dessa revisão é uma análise das características dos aços inoxidáveis em geral, analisando o que são, qual é a sua constituição, e os fatores que os tornam inoxidáveis, o que agrega aos mesmos enorme importância tecnológica e econômica na indústria, como por exemplo aplicações em indústrias químicas e petroleiras. Deste modo, vai embasar o estudo da formação da fase sigma em aço duplex SAF 2205, em temperaturas variando entre 700°C e 900°C, e as consequências da formação dessa fase nas propriedades desse aço.

2.2-Metalurgia física:

Os aços em geral são basicamente ligas de ferro, com a presença de outros elementos em sua estrutura, os quais são responsáveis pelas diferentes propriedades que os aços adquirem. A adição de carbono ao ferro, por exemplo, apresenta aspectos negativos com relação à corrosão, porém é de extrema importância na obtenção das ligas ferro carbono, com maior índice de dureza e resistência mecânica que o ferro sem este outro elemento. A porcentagem de carbono nos aços varia; porém, se for adicionada uma quantidade de carbono superior à que a estrutura do ferro suporta, ocorre a formação de uma fase



distinta, a qual é denominada cementita. A cementita (Fe_3C) é um carboneto, formada de ferro e 6,7% de carbono, e apresenta ligações covalentes. Esse fato confere à cementita uma característica frágil, além de dureza muito superior ao ferro, e alta resistência à oxidação [1].

No que diz respeito aos aços inoxidáveis, objetos deste estudo, com relação à estrutura metalúrgica, se dividem basicamente em 3 grupos [1,2]:

i) austeníticos: apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada e possuem altos teores de elementos estabilizadores da austenita, como o níquel, manganês, nitrogênio, cobre e carbono. Recebem este nome pois tem a austenita (γ), fase do sistema Fe-C, estável inclusive em temperaturas inferiores à ambiente.

Os aços austeníticos são ligas de ferro, cromo (17 a 25%) e níquel (7 a 20%), e apresentam as seguintes características [5]: podem ser endurecidos por trabalho a frio (cerca de 4 vezes) e também ser facilmente soldados. Além disso possuem grande tenacidade, ductilidade e não são magnéticos. Em relação aos ferríticos (que serão apresentados a seguir), apresentam elevado custo, principalmente devido ao níquel adicionado. Com relação a trabalho em temperaturas adversas, são adequados tanto para trabalho a elevadas temperaturas (até 925°C), como a baixas temperaturas (inclusive aplicações criogênicas – abaixo de 0°C). São aços que apresentam elevada resistência à corrosão, porém são susceptíveis à corrosão sob tensão*. A presença de corrosão sob tensão intergranular só ocorre em aços sensibilizados. Provoca o surgimento de

* A corrosão sob tensão ocorre quando o metal se encontra sob a ação simultânea de um meio corrosivo e de uma tensão mecânica, produzida, por exemplo, por deformação à frio [6].

falhas que atuam como concentradores de tensão que, aumentada localmente, levam à corrosão sob tensão. No entanto, alguns fatores acabam comprometendo os bons índices de resistência a este tipo de corrosão, como altas temperaturas, pH baixo, presença de H_2S e altas tensões aplicadas [10]. A figura 1 representa a microestrutura típica de um aço inoxidável austenítico.

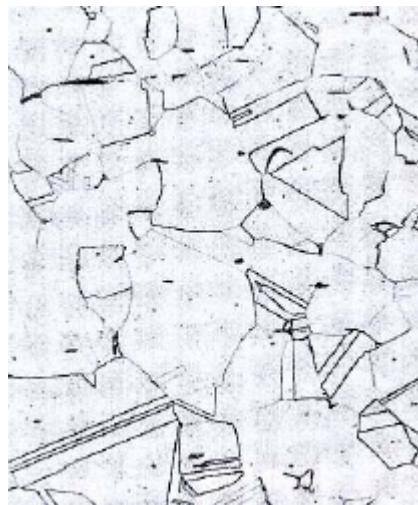


Figura 1: aço inoxidável AISI 316 recozido à 1035°C e temperado.
Ataque: $H_2O-HCL-HNO_3$ (100X) [3].

ii) ferríticos: apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e tem a ferrita como fase predominante. O cromo, silício e o molibdênio atuam como estabilizadores dessa fase.

Os aços ferríticos são ligas de ferro e cromo (11 a 17%), e se comparados aos austeníticos apresentam normalmente menores custos, principalmente devido à menor presença de cromo. Apresentam menores ductilidade e tenacidade se comparados aos austeníticos, e são magnéticos. São soldáveis (com alguns cuidados especiais) e são facilmente conformados mecanicamente a frio. Sua resistência cresce ligeiramente por trabalho a frio (cerca de 50%). Apresentam elevada resistência à corrosão sob tensão. Apresentam transição dúctil-frágil, ou seja, fratura por clivagem, e por esse motivo não são adequados para trabalhos à temperaturas baixas [2,5]. A figura 2 representa a microestrutura típica de um aço inoxidável ferrítico.

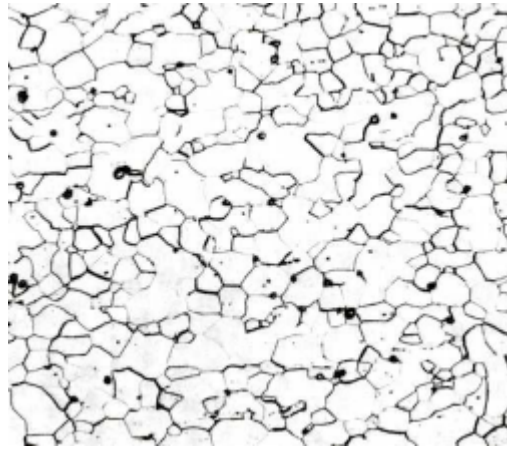


Figura 2: aço inoxidável AISI 409 recozido por uma hora à 870°C e resfriado no ar. Ataque: 10ml HNO₃-10ml ácido acético-15ml HCL-2 gotas de glicerol. (100X) [3]

iii) martensíticos: estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (fase martensita) após têmpera, e cúbica de corpo centrado (quando revenido, a martensita se decompõe em ferro α , CCC e carbonetos de cromo finamente precipitados no revenimento, não visíveis).

Os aços martensíticos são ligas de ferro e cromo (12 a 18%), com um teor de carbono variando de 0,10% a até 1%, e possuem como característica principal moderada resistência à corrosão. São endurecíveis por tratamento térmico, podendo alcançar níveis mais elevados de resistência mecânica e dureza. São aços magnéticos e não podem ser soldados [1,2,5]. A figura 3 representa a microestrutura típica de um aço inoxidável martensítico. Pode-se notar inclusive carbonetos de cromo não dissolvidos durante a austenitização.

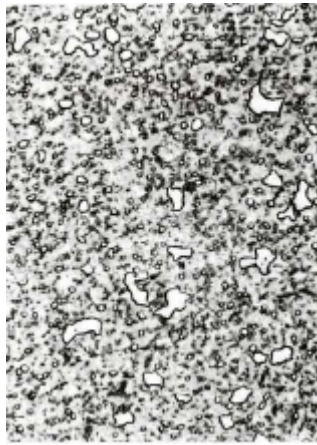


Figura 3: aço inoxidável martensítico AISI 440C, austenitizado por 1 hora à 1010°C, resfriado no ar e revenido 2h à 230°C. Ataque: Reativo de Vilella. (500X) [3].

Os aços inoxidáveis de maior fabricação e utilização nos Estados Unidos atualmente são o austenítico 304, seguido pelo ferrítico 409 [1].

No caso dos aços inoxidáveis, o principal gerador da inoxidabilidade é o cromo, o qual deve estar presente na porcentagem mínima de 11% em solução sólida na matriz do material, o que possibilita a formação de um filme passivo superficial, aderente, não poroso e auto-regenerativo. Essa película é a chamada película passiva, e vai inibir a ação dos agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos ou orgânicos) sobre o material. Na figura 4, por se usar como base um aço baixo carbono, ao qual adicionou-se teores crescentes de cromo, ilustra-se a necessidade mínima de aproximadamente 13% de cromo em solução sólida na matriz do material para se obter a inoxidabilidade [1]. Já no caso do ferro puro, a porcentagem mínima observada é de 11% para a formação da película passiva.

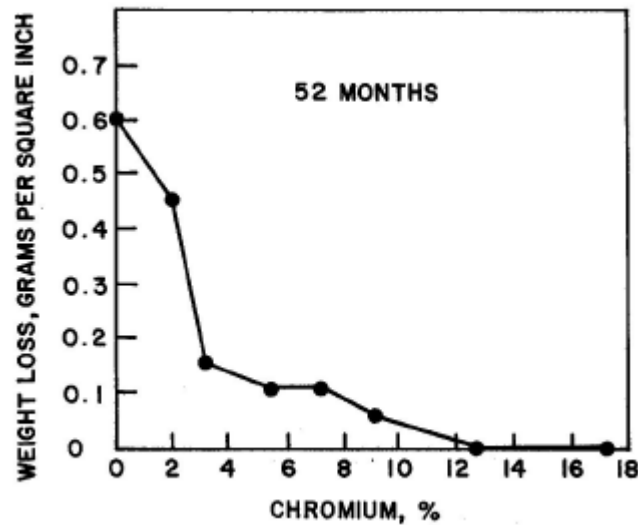


Figura 4: taxa de corrosão em gramas por polegada quadrada de acordo com a porcentagem de cromo na matriz do material para um aço baixo carbono com adições de cromo, submetido a atmosfera [1].

Película passiva é uma camada extremamente fina, contínua, estável e resistente formada instantaneamente sobre a superfície do aço inoxidável pela combinação do oxigênio do ar com o cromo do aço. Essa camada confere ao material grande resistência à corrosão [1].

A única maneira de prevenir o processo de corrosão no aço é proteger sua superfície. Essa proteção pode ser feita através de pinturas, óleos especiais ou filmes não porosos, os quais tem por função eliminar o contato da superfície com o ambiente. No caso da película passiva, o cromo contido nos aços inoxidáveis reage com oxigênio do ar formando uma fina camada. Apesar de muito fina, esta camada de óxido de cromo não é porosa e portanto impede que a superfície do aço entre em contato com a atmosfera. Isto previne a corrosão do aço provocada pelo meio ambiente, como mostra a figura 5. Esta camada aderente e resistente é

invisível a olho nú e permite que o brilho natural do metal possa ser visto. Se danificada, é capaz de se autoregenerar quase instantaneamente, mantendo a proteção do aço [2].

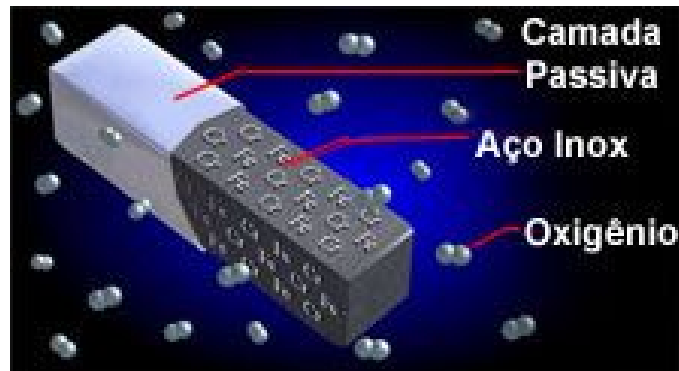


Figura 5: esquema de formação de película passiva em aços inoxidáveis [2].

Além do cromo, existem outros compostos de liga que podem aumentar ainda mais a resistência à corrosão. São eles o níquel, o nitrogênio e o molibdênio. Além disso, para que se consiga manter os índices de resistência à corrosão, deve-se reduzir a presença de carbono a no máximo 0,03%, para que este não se combine com o cromo disponível, reduzindo localmente a concentração desse elemento e permitindo maior ataque corrosivo, comprometendo a inoxidabilidade, um fenômeno conhecido como sensitização [1].

O fenômeno da sensitização causa corrosão intergranular em um aço inoxidável, principalmente pela precipitação, nestas regiões, de fases ricas em cromo devido à maior velocidade de difusão desse elemento nos contornos de grão. Isso resulta em uma região pobre em cromo ao redor do contorno de grão,



levando à corrosão preferencial dessas regiões [9]. A sensitização está ligada diretamente à precipitação de fases ricas em cromo nos contornos de grão ou de interfase da fase matriz, fato que causa a propagação dessa corrosão intergranular. Diz-se sensitizadas as estruturas nas quais está presente este fenômeno [1]. A formação da fase sigma, entre outras, leva a problemas semelhantes aos causados na sensitização.

Pode-se aplicar tratamentos térmicos ao material para redifundir o cromo para as regiões sensitizadas, ou ainda adicionar a aços com %C superior a 0,03% titânio ou nióbio (ou ainda tântalo), os quais agem positivamente contra a sensitização, já que geram carbonetos mais estáveis que os de cromo, impedindo a formação de regiões empobrecidas deste elemento [1].

Como visto, de acordo com a estrutura metalúrgica do aço, existem vantagens e desvantagens apresentadas distintamente por cada um dos grupos. Surge, então, a necessidade da obtenção de um aço inoxidável que alie as qualidades dos aços ferríticos e austeníticos, especialmente com relação à resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão. Como resposta à essa necessidade surgem os aços inoxidáveis dúplex.

Os aços inoxidáveis dúplex são aços produzidos através do sistema AOD (descarburação por sopro combinado de oxigênio e argônio), e por isso apresentam muito baixo teor de carbono; assim, são praticamente imunes à sensitização por precipitação de carbonetos de cromo. Novas tecnologias permitem o aumento do teor de nitrogênio nos aços inoxidáveis, especialmente nos



dúplex, levando a aumentos consideráveis de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão [4].

O estudo da metalurgia física desses aços pode ter início com a análise do sistema ternário Fe-Cr-Ni, sua composição básica. Basicamente quatro fases sólidas são encontradas nesse ternário. Três delas são soluções sólidas, sendo elas a austenita (γ , CFC), ferrita (α , CCC) e α' (CCC rica em cromo). A quarta fase é intermetálica, denominada sigma (σ). Usualmente denomina-se por δ todo sólido de estrutura cúbica de corpo centrado formado na solidificação [10]. No entanto, tal denominação é usualmente substituída por α em diversas referências [8,10].

Diversas pesquisas realizadas revelam as fases presentes neste sistema em função da temperatura, quando considerados apenas os três elementos puros (Fe, Cr, Ni), através de diagramas pseudo-binários e seções isotérmicas do diagrama ternário, como pode-se notar na isoterma da figura 6.

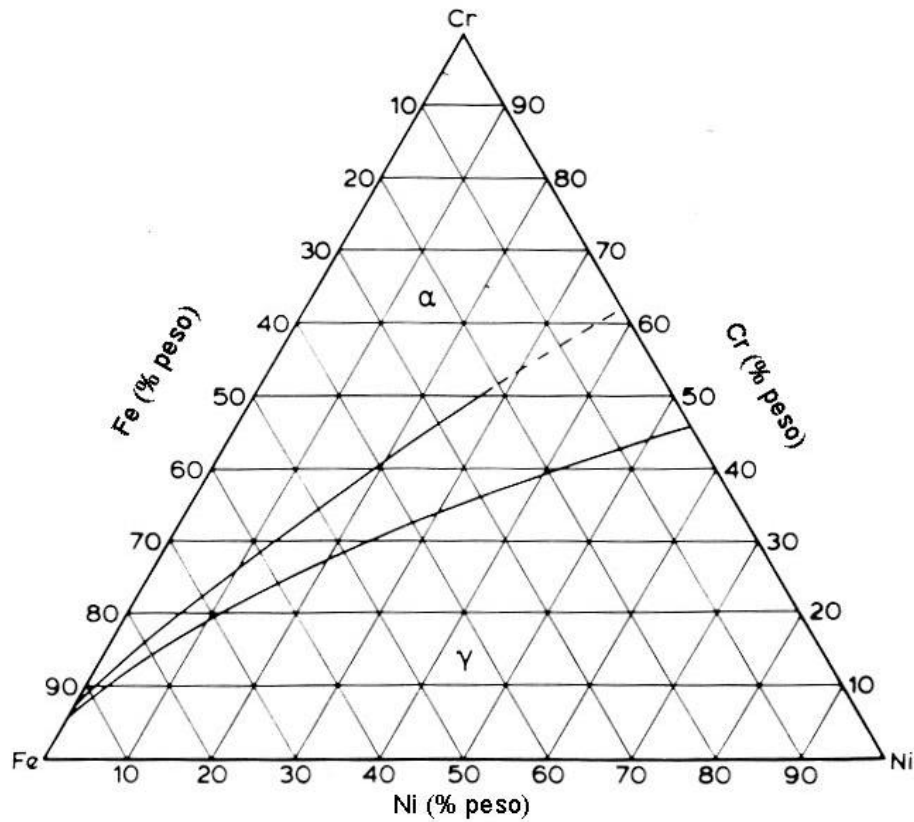


Figura 6: Seção isotérmica a 1300°C do ternário Fe-Cr-Ni [8].

Para a fabricação dos aços inoxidáveis dúplex, o desenvolvimento da estrutura dúplex ferrita-austenita pode se dar pela correta escolha de composição e da execução de um tratamento de solubilização seguido de resfriamento rápido [8]. As figuras 7, 8 e 9 representam as isotermas do sistema Fe-Cr-Ni, respectivamente para as temperaturas de 1200°C, 1100°C e 1000°C. Pode-se

notar que a menores temperaturas, a região de equilíbrio entre as fases ferrita e austenita aumenta.

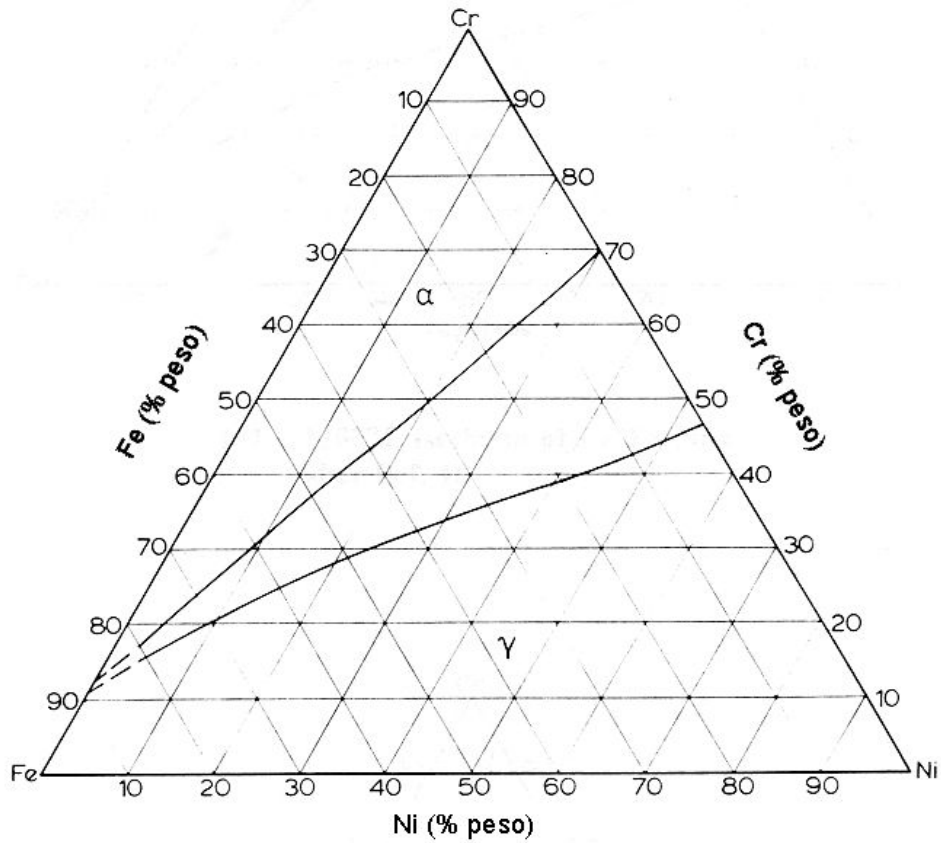


Figura 7: Seção isotérmica a 1200°C do ternário Fe-Cr-Ni [8].

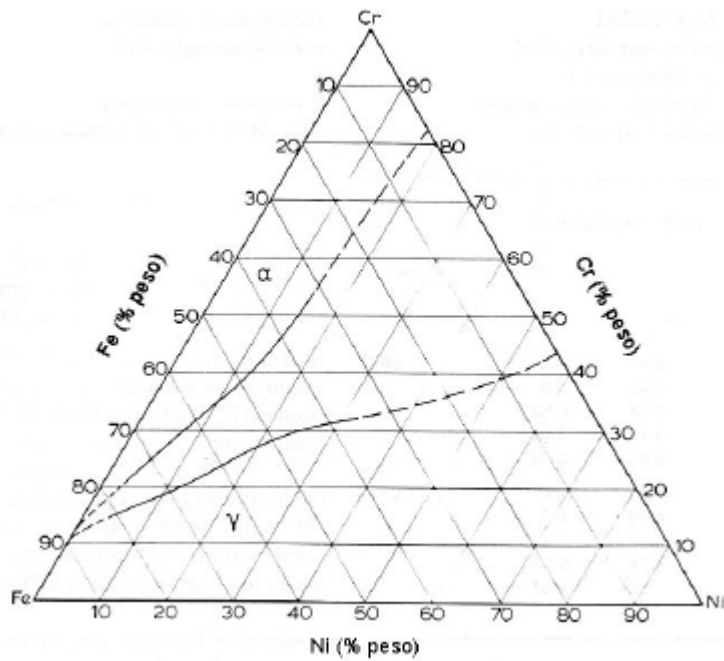


Figura 8 Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni [8].

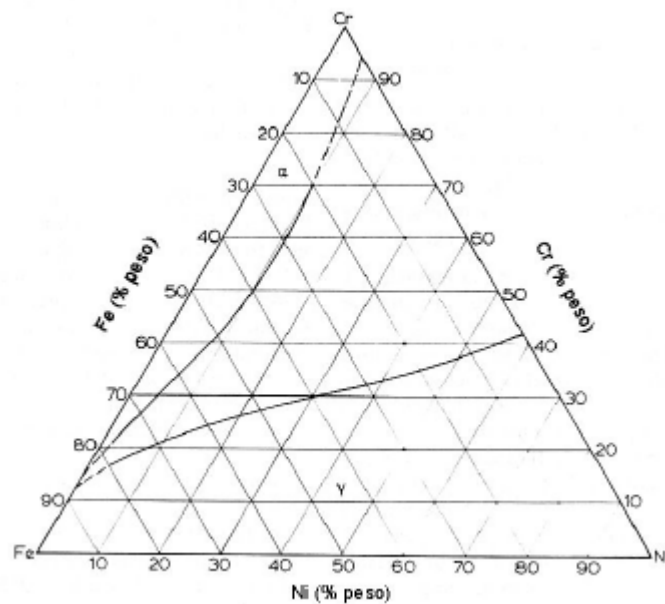


Figura 9: Seção isotérmica a 1000°C do ternário Fe-Cr-Ni [8].



Para a verificação da formação da estrutura dúplex ferrita-austenita, pode-se utilizar os valores de cromo e níquel equivalentes obtidos pelas equações 1 e 2 [11]:

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

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

Para uma composição química média do aço SAF2205 22,0%Cr – 5,5%Ni – 3,0%Mo – 1,7%Mn – 0,8%Si – 0,14%N – 0,03%C [1], obtém-se $Cr_{eq}=26,2\%$ e $Ni_{eq}=11,5\%$. Com isso, pode-se entrar com os valores na seção isotérmica a 1100°C da figura 8, verificando a composição em cromo e níquel equivalentes do aço SAF2205, como mostra a figura 10 [10].

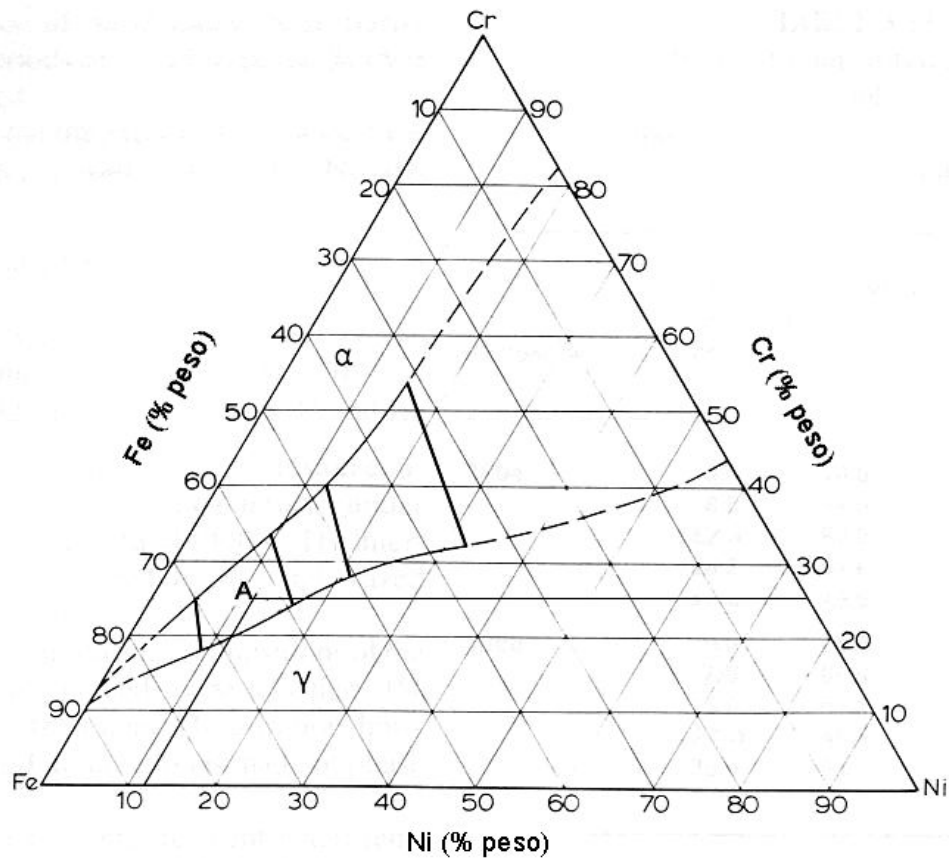


Figura 10: Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni, mostrando as “tie-lines” no campo α/γ . O ponto A representa a composição (em cromo e níquel equivalentes) do aço SAF 2205 [10].

O aço inoxidável dúplex, que é o caso do aço deste estudo, possui estrutura idealmente composta por 50% de austenita e 50% de ferrita, e daí vem a classificação dúplex [1]. 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 [10]. Caso a proporção dessas duas fases fuja dessa ordem de valores, os materiais recebem a denominação “*dual phase*”, ou bifásicos.

2.3-Elementos de liga:

Listados a seguir estão alguns elementos normalmente adicionados aos aços e suas respectivas conseqüências para a nova liga [1].

Cr (cromo): A resistência à corrosão possui uma dependência direta com o teor presente deste elemento. Quanto maior o teor de cromo contido na liga, maior é a resistência à corrosão do aço. O cromo livre em solução sólida na matriz do material vai se combinar com o oxigênio do ar possibilitando a formação da película passiva, protegendo o material contra os agentes corrosivos.

Ni (níquel): O níquel altera a estrutura cristalográfica da liga, conferindo maior ductilidade, e tornando o aço não magnético (CFC- γ). Além disso, associado ao cromo, favorece o aumento da resistência à corrosão;

C (carbono): causa endurecimento e aumento na resistência mecânica da liga. Porém, associado ao cromo prejudica a resistência à corrosão. É estabilizador da austenita;

Ti (titânio) e Nb (nióbio): Apresentam uma importante função na manutenção da inoxidabilidade. Evitam a ocorrência da combinação do carbono com o cromo, evitando assim perda de resistência à corrosão. Além disso, pelo mesmo motivo, a soldabilidade é favorecida com a adição desses elementos [1,2].