



Projeto de iniciação científica

**Identificação das fases e evolução da
microdureza durante a formação de fase
sigma em aço inoxidável dúplex SAF 2205**

Relatório Final

Bolsista: Clemente Kuntz Sutto

e-mail: clemetesutto@hotmail.com

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

e-mail: rodrmagn@fei.edu.br

25/02/03



1. Resumo do projeto

O projeto de pesquisa apresentado aqui se preocupa em definir os meios pelos quais se dá a formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex SAF 2205 em temperaturas que variam de 700°C a 900°C, por tempos de tratamento térmico de até 1032 horas, descrevendo as reações de formação e crescimento de fase sigma e o desenvolvimento das microestruturas. Esse projeto tem como base o trabalho inicialmente desenvolvido pelo Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco em sua tese de doutorado, de caracterização do aço SAF 2205 a 850°C, sendo agora revisto e estendido ao intervalo de temperaturas supra-citado, buscando o levantamento do diagrama de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C, através da identificação das fases por microscopia óptica e respectiva evolução da microdureza nestas condições. Esse projeto se mostra de grande importância, uma vez que a formação de fase sigma neste aço prejudica de maneira considerável as propriedades mecânicas do material assim como a sua resistência à corrosão. Assim através do projeto aqui apresentado foi possível concluir que a formação da fase sigma (σ) se dá em todas as temperaturas aqui apresentadas diferenciando-se pelo tamanho, velocidade, disposição e quantidade de sigma formada. Todos esse fatores estão ligados diretamente a curva de dureza do material influenciando velocidade de aumento de dureza e os máximos valores da mesma.

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



2.Objetivos

O projeto em questão busca determinar os mecanismos que descrevem a formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex SAF 2205 em temperaturas que variam de 700°C a 900°C, por tempos de tratamento térmico de até 1032 horas, apresentando as reações de formação e crescimento de fase sigma e o respectivo desenvolvimento das microestruturas no material através da identificação de fases por microscopia óptica e respectiva evolução da microdureza do material em questão.

3.Revisão Bibliográfica

Aços inoxidáveis são assim denominados por apresentarem excelente resistência à corrosão, conferida pela presença de no mínimo 11% de cromo dissolvidos em sua matriz metálica, conferindo ao material a capacidade de formar uma película superficial, aderente, não porosa e auto-regenerativa, composta principalmente por óxido de cromo, denominada película passiva, cuja resistência à corrosão ainda pode ser melhorada pela adição de elementos como o nitrogênio, níquel e molibdênio^[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). Dessa forma, a adição de elementos de liga leva a estabilização de uma ou outra fase de acordo com as características mecânicas e a resistência a corrosão necessárias ou desejadas^[2].

Os aços inoxidáveis são divididos em três classes distintas baseadas em suas estruturas cristalinas predominantes; entretanto em se tratando de aço inoxidável dúplex, tratar-se-á das duas classes que combinadas formam a sua origem:

Aços inoxidáveis ferríticos são assim denominados por apresentarem como fase predominante a ferrita (α) formada pela estrutura cristalina cúbica de corpo centrado

(CCC) obtida pelo alto teor de cromo (entre 11 e 30%) dissolvido em uma matriz metálica com baixo teor de carbono (menos de 0,12% C) [3].

Essencialmente existem três gerações de aços inoxidáveis ferríticos que serão descritas a seguir, sendo que terceira apresentou a formação de fase sigma, alvo deste projeto, recebendo portanto maior enfoque [3]:

- i) A primeira geração desses aços não apresentava baixos teores de carbono, uma vez que no início do século 20 a descarburização das ligas de ferro-cromo ainda era muito ineficiente, sendo então necessária a adição de grandes quantidades de cromo, para que mesmo havendo a formação de carbonetos de cromo, o teor de cromo dissolvido em sua matriz metálica ainda fosse suficiente para manter sua inoxidabilidade. O protótipo dessa geração foi o aço inoxidável 430, apresentando tipicamente 0,12% maxC-17%Cr.
- ii) A segunda geração dos aços inoxidáveis ferríticos apresentava baixos índices de carbono e nitrogênio, contando ainda com a adição de estabilizadores da fase ferrita tais como o titânio e o alumínio, agindo de forma a neutralizar os efeitos do carbono e do nitrogênio presentes na liga, formando carbonetos e nitretos com os elementos citados, deixando assim o cromo dissolvido na matriz metálica. O protótipo da segunda geração foi o aço inoxidável 409, apresentando tipicamente 0,04% C-11%Cr-0,5%Ti.
- iii) A terceira geração de aços inoxidáveis ferríticos começou em 1970, com o advento de técnicas mais eficientes de descarburização, apresentando então baixos níveis de carbono e nitrogênio, tipicamente 0,02% ou menos, e



estabilizantes, como o titânio e o nióbio, que foram adicionados visando a formação desses carbonetos evitando então a formação do carboneto de cromo, prejudicial à resistência a corrosão desses aços. Essa geração de ferríticos não apresenta a fase austenita em nenhuma temperatura, diferentemente das duas primeiras gerações que poderiam apresentar pequenas frações da fase austenita. No entanto esses aços podem ser fragilizados pela formação de fases intermetálicas em temperaturas elevadas que aparecem nessa geração devida a adição de um novo elemento, o molibdênio, combinado aos elementos ferro e cromo. Essas fases são: ferrita rica em cromo (α'), sigma (σ) e chi (χ) sendo essas as últimas complexos intermetálicos Fe-Cr-Mo, além de outras fases ricas em cromo, que serão descritas mais adiante. Sendo assim, o molibdênio é o principal diferencial dessa geração. O protótipo dessa geração foi o inoxidável 444 apresentando tipicamente 18Cr-2Mo. Essas ligas são freqüentemente denominadas como superferríticas^[3].

Em geral aços inoxidáveis ferríticos não apresentam alta resistência mecânica, com limites de escoamento entre 275 e 350 MPa, entretanto tem excelente resistência a corrosão sob tensão, corrosão atmosférica e oxidação. Elementos como titânio e nióbio podem ainda ser adicionados para a prevenção da corrosão por sensitização, melhorando ainda mais as propriedades anteriormente citadas. Porém, apresentam transição de fratura dúctil-frágil. Possuem ainda a característica de serem ferromagnéticos^[3].

Aços inoxidáveis austeníticos são assim denominados por apresentarem como fase predominante a austenita (γ), formada pela estrutura cúbica de faces centradas (CFC), estrutura essa de alta temperatura (entre 900 e 1400°C) dos aços comuns, estabilizada pela adição de níquel, entre outros elementos citados anteriormente. Possuem excelente ductilidade e formabilidade, mantendo-as até em temperaturas criogênicas, podendo ainda ser substancialmente endurecidos por trabalhados a frio^[3].

Os aços inoxidáveis austeníticos podem ser divididos em duas categorias: ligas de cromo-níquel e ligas de cromo-mangânês-nitrogênio. Esse último grupo contém menos níquel e mantém a estrutura da austenita com altos níveis de nitrogênio, quantificados entre 0,1% e 0,3% do mesmo. Para tais níveis de nitrogênio é necessária a adição de mangânês (de 5 a 20%) aumentando então a solubilidade do nitrogênio na austenita e prevenindo a transformação martensítica. A adição do nitrogênio também leva a um aumento de resistência mecânica dessas ligas; assim, comparando uma liga cromo-níquel que apresenta limites de escoamento numa faixa entre 200 e 275 MPa às ligas com alto nitrogênio, que apresentam limite de escoamento acima de 500 MPa, é possível notar um grande aumento da resistência mecânica^[3].

A resistência à corrosão desses aços depende da composição da liga e do meio corrosivo em questão. Em meios clorídricos, sua resistência à corrosão pode ser aumentada pela adição de molibdênio. Altos teores de cromo são usados em meios oxidantes e aplicações em altas temperaturas. Na prevenção de corrosão intergranular depois de exposto a elevadas temperaturas, titânio ou nióbio são adicionados para a estabilização do carbono. Outro meio para estabilização e prevenção desse tipo de corrosão é a redução do teor de carbono na liga^[3].

Sabendo então que os aços austeníticos apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparados aos aços ferríticos, que por sua vez apresentam excelente resistência a corrosão sob tensão, característica essa não verificada nos austeníticos, fica clara a necessidade da combinação das melhores propriedades mecânicas, e da melhor resistência à corrosão, dos dois aços anteriormente citados, gerando o conceito de aço inoxidável dúplex, descrito a seguir:

Aços inoxidáveis dúplex apresentam uma estrutura mista de ferrita (CCC) e austenita (CFC). A exata quantidade de cada fase é função da composição e do tratamento térmico aplicado. A maioria dessas ligas apresenta frações volumétricas iguais de cada fase. Os principais elementos de liga nesses aços são cromo e níquel, mas o nitrogênio e o molibdênio, podem ser adicionados visando o controle do balanço estrutural e a melhora das características de resistência a corrosão. Mas ainda elementos como cobre, silício e tungstênio também podem ser adicionados em menores frações buscando os mesmos efeitos já citados^[3].

Os aços inoxidáveis dúplex apresentam uma combinação desejável de propriedades tais como: resistência mecânica superior aos inoxidáveis austeníticos ou ferríticos tradicionais, ductilidade e tenacidade superiores aos inoxidáveis martensíticos e endurecíveis por precipitação, além de excelente resistência à corrosão intergranular, corrosão por pite e corrosão sob tensão. Devido a essa combinação de propriedades, aços dessa classe tem uma ampla aplicação na engenharia^[4].



No entanto, os aços inoxidáveis dúplex são suscetíveis a pelo menos três tipos de fragilização: i) fragilidade causada pela presença de redes de carbonetos, nas ligas contendo carbono mais alto, ii) fragilidade causada pela precipitação de α' , e iii) fragilidade causada pela precipitação de fase sigma^[4].

3.1 Metalurgia física

Os aços inoxidáveis dúplex ferríticos-austeníticos após a solidificação apresentam essencialmente 100% de ferrita. Em altas temperaturas, da ordem de 1300°C, a austenita começa a nuclear-se primeiramente nos contornos de grãos da ferrita e depois nas direções cristalográficas preferenciais nos grãos de ferrita. A difusão dos elementos de liga ocorre no processo de transformação da ferrita em austenita, com os elementos estabilizantes da austenita se concentrando na austenita e os elementos estabilizantes da ferrita se concentrando na ferrita. Essa transformação não depende somente do balanço entre os elementos estabilizantes da austenita e ferrita na liga, mas também do tempo necessário para a difusão, conseguido através do seguinte processamento: resfriando rapidamente o aço inoxidável dúplex a partir de temperaturas próximas às de solidificação obtendo 100% de ferrita em temperatura ambiente. Com resfriamento lento, recozimento e trabalhos a quente, promove-se a transformação da ferrita em austenita através da difusão^[3].

A presença de carbono nesses aços é totalmente indesejável, uma vez que a sua presença afeta de maneira negativa a sua resistência à corrosão, assim como descrita para os aços austeníticos e ferríticos anteriormente citados, através da formação de carbonetos de cromo que levam ao empobrecimento da matriz metálica; assim, sendo



o cromo em solução sólida o principal responsável pela inoxidabilidade, esse empobrecimento resulta numa menor resistência à corrosão^[3].

É importante ressaltar que o nitrogênio é o elemento mais importante na determinação do balanço de equilíbrio das fases, uma vez que apresentou afinidade com a fase austenita, ou seja, sendo estabilizante da mesma, quanto maior a quantidade desse elemento na liga, maior a fração da fase austenita, sendo então necessária a adição de elementos ferritizantes na liga em questão para estabilizar a fase ferrita, aumentando ainda mais a resistência a corrosão desses aços^[3].

3.2 Microestrutura

Como dito anteriormente, os aços inoxidáveis dúplex tem aproximadamente iguais proporções entre austenita e ferrita, sendo a ferrita a fase contínua do material. É possível visualizar suas microestruturas nas figuras 1 e 2:

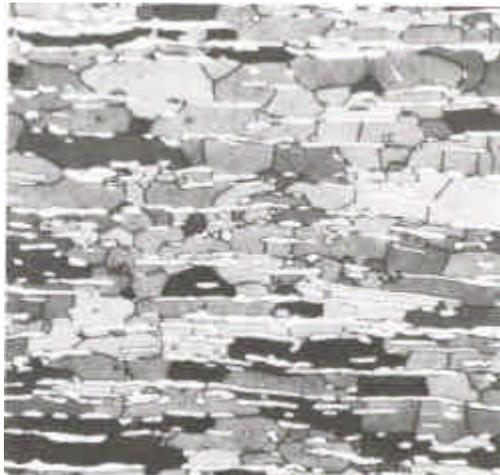


Figura 1: Aço inoxidável Dúplex AISI 312 (250HV); Ferrita na matriz é colorida; austenita não foi afetada. Ataque com 10% de HCL aquoso e 2% de $K_2S_2O_5$ aquoso. 200X^[5].



Figura 2: Aço inoxidável Dúplex AISI 312 (250HV); Secção transversal mostra a austenita em uma matriz de ferrita. Ataque com Glicerégia. 200X^[5].

A fase sigma (σ) foi observada 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 940HV ou 68HRC) e grande fragilidade, o constituinte metalográfico formado por sigma foi denominado “B” (derivado de “brittleness”, fragilidade) ^[2].

A fase sigma tem estrutura cristalina tetragonal com trinta 30 átomos por célula unitária, com relação c/a de aproximadamente 0,52, e na temperatura ambiente não é ferromagnética. A fórmula que melhor expressa sua composição é $(CrMo)_{35}(FeNi)_{65}$

podendo variar com a temperatura de tratamento térmico em questão e o tempo de envelhecimento aplicado^[3].

Sua presença nos aços inoxidáveis dúplex é indesejada, como citado anteriormente, uma vez que compromete tanto as propriedades mecânicas como a resistência à corrosão, aumentando em 8 vezes a velocidade de corrosão do mesmo aço quando verificada a presença de austenita e sigma somente, influenciando também a tenacidade, sendo que cerca de 1% de fase sigma já causa uma diminuição de 50% na energia absorvida no impacto desses aços, e 10% de sigma reduzem essa energia absorvida a apenas 5% do valor original do material solubilizado, gerando fraturas por clivagem^[4,6].

Sendo uma fase rica em cromo e molibdênio, todos estabilizadores da fase ferrita, é possível notar então que a formação de sigma se dá principalmente a partir da ferrita. Como visto, a ferrita tem composição próxima de sigma, uma vez que apresenta em sua composição química os mesmo elementos que sigma, além da difusão na ferrita ser muito mais rápida que na austenita; assim, em princípio quatro tipos de reações, todas envolvendo a decomposição da ferrita, podem dar origem a fase sigma nestes aços^[4]:

- I) precipitação comum : ferrita (α) \rightarrow sigma (σ) + ferrita (empobrecida em cromo e molibdênio)
- II) precipitação descontínua : ferrita (α) \rightarrow sigma (σ) + ferrita (empobrecida em cromo e molibdênio).
- III) eutetóide lamelar : ferrita (α) \rightarrow sigma (σ) + austenita (γ_{nova})
- IV) eutetóide divorciado : ferrita (α) \rightarrow sigma (σ) + austenita (γ_{nova})

A reação III descrita anteriormente resulta em microestruturas típicas de crescimento cooperativo (por exemplo, lamelares), enquanto as reações I, II e IV provocam o surgimento de sigma com morfologia de partículas isoladas. As microestruturas lamelares são dominantes em temperaturas mais baixas (por exemplo 700°C), enquanto a morfologia de partículas isoladas ou maciça de sigma predomina em temperaturas mais altas (por exemplo 900°C) [2,4,6].

Em geral todos os elementos estabilizantes da fase ferrita promovem a formação de sigma. Pequenas quantidades de níquel e manganês aumentam taxa de formação de sigma, mas em grandes quantidades, com a estabilização da austenita, retardam a formação da mesma. A adição de tungstênio, vanádio, titânio e nióbio também promovem a formação de sigma^[3].

A formação de fase sigma é possível em aços inoxidáveis austeníticos que contêm mais de 16% de cromo e menos de 32% de níquel. Nas ligas de Fe-Cr-Ni-Mo como o inoxidável austenítico 316, sigma apresenta a seguinte composição: 55%Fe-29%Cr-5%Ni-11%Mo. A fase sigma se forma de maneira lenta na série 300 dos aços inoxidáveis, como mostra a figura 3, desenvolvendo-se primeiramente nos contornos de grão. Sua formação é favorecida pelas altas quantidades de cromo, molibdênio e titânio, além do reduzido tamanho de grão e do trabalho a frio. Um exemplo dos efeitos do trabalho a frio, para a formação de grande quantidade de sigma no aço inoxidável austenítico 310, agindo na temperatura de 800°C, é mostrado pela figura 4. Mesmo sabendo que a formação de sigma nesses aços acontece de forma lenta, usualmente sigma é considerada um problema de serviço onde longas exposições a altas temperaturas estão envolvidas^[1].

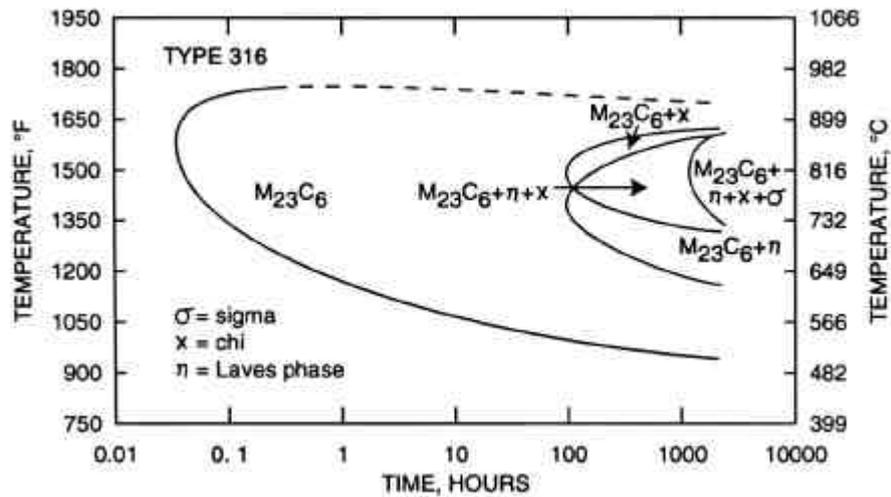


Figura 3: Diagrama tempo-temperatura-precipitação para o aço inoxidável austenítico 316, contendo 0,066%C^[1].

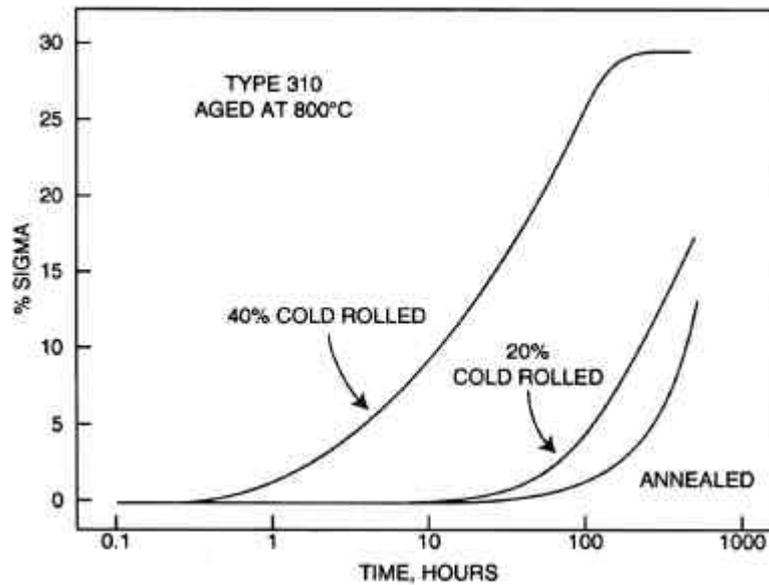


Figura 4: Efeito do trabalho a frio na formação de fase sigma no aço inoxidável austenítico 310 numa temperatura de 800°C^[1].

O trabalho realizado com o aço 316Ti mostrou que a quantidade de molibdênio contida em sigma cresce com a temperatura assim como decresce da matriz metálica, diminuindo também a quantidade de cromo e níquel^[7]. É possível ver nas figuras 5 e 6 a precipitação de sigma na matriz de austenita no aço inoxidável austenítico 310 e a

formação de ilhas de sigma (σ) e chi (χ) nos contornos de grão da austenita no aço inoxidável austenítico 316^[1].

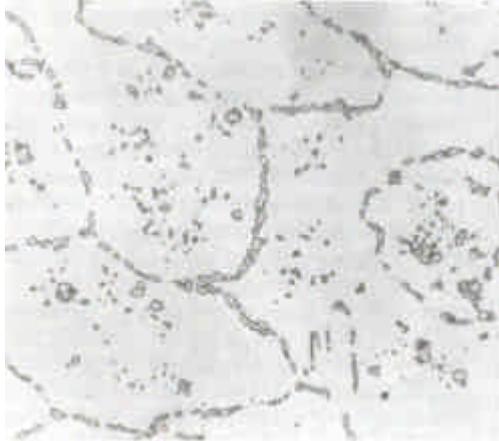


Figura 5: Aço inoxidável AISI 310, exposto durante 27 meses a 760°C (1400F) e resfriado lentamente ao ar. A estrutura é formada pela precipitação de fase sigma nos contornos de grão da matriz de Austenita. Ataque eletrolítico saturado NaOH 1.5V dc, 6 s. 250X^[5].



*Figura 6: Aço inoxidável AISI 316, exposto durante 3000h a 815°C (1500F). A exposição prolongada nessa temperatura resultou na formação de ilhas de sigma (**s**) e chi (**c**) nos contornos de grão da austenita. Ataque com Picral e HCL. 500X^[5]*

Em geral a fase sigma tem o início de sua formação após um longo período de exposição numa faixa de temperatura entre 565 e 980°C, no entanto esta faixa pode variar de acordo com a composição do material. Porém nos aços inoxidáveis dúplex a sua formação se dá de forma muito rápida^[3]. Em um estudo, por exemplo, houve a formação de sigma após 2 minutos a 900°C num aço UNSS32404 com a seguinte composição 21Cr-7Ni-2.4Mo-1.3Cu que continha 33% de ferrita^[2].

Em outro estudo realizado com o aço inoxidável dúplex SAF 2205, o mesmo aço inoxidável alvo de nosso estudo, foi realizado o envelhecimento a 850°C por tempos de até 1008 horas, mostrando a porcentagem de fase sigma em função do tempo de envelhecimento nessa temperatura. A seguir tem-se as micrografias referentes a esse

trabalho, demonstrando a formação de sigma ao longo do tempo, dadas pelas figuras 7 a 11^[8].

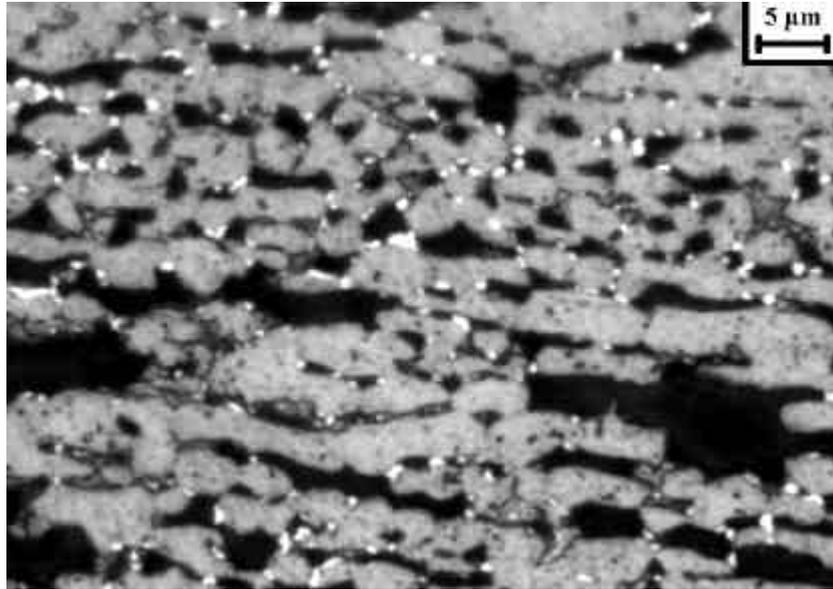


Figura 7: Aço inoxidável dúplex SAF 2205. Amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (sem ataque). Ataque: Behara modificado^[8].

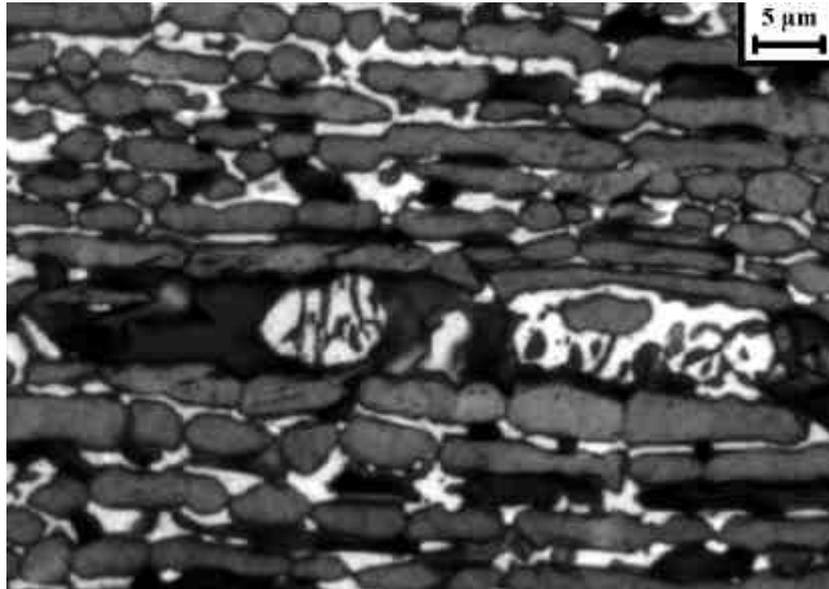


Figura 8: Aço inoxidável duplex SAF 2205. Amostra envelhecida a 850°C por 30 minutos. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (sem ataque). Nota-se morfologia lamelar de sigma e austenita, no centro da micrografia. Ataque: Behara modificado^[8].

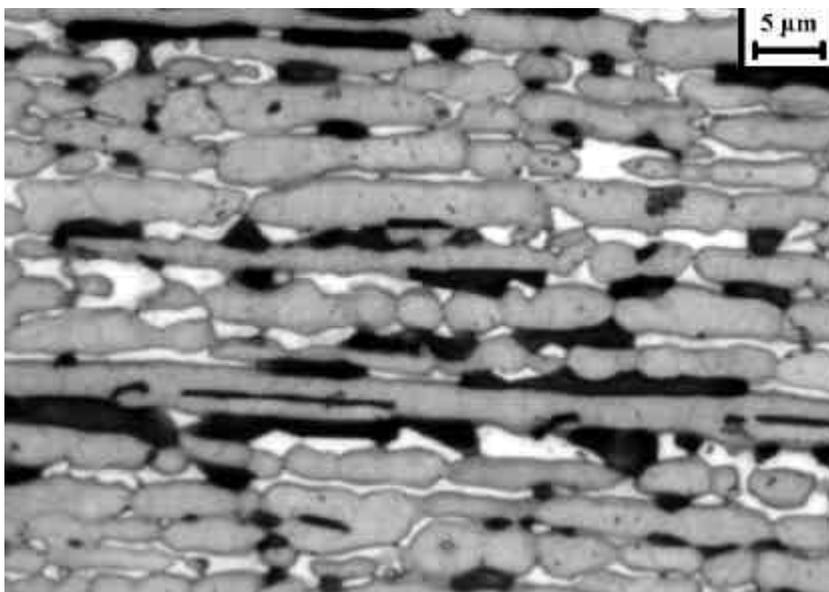


Figura 9: Aço inoxidável duplex SAF 2205. Amostra envelhecida a 850°C por 1 hora. Ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (sem ataque). Nota-se aumento da fração volumétrica de fase sigma com o aumento do tempo de envelhecimento. Ataque: Behara modificado^[8].

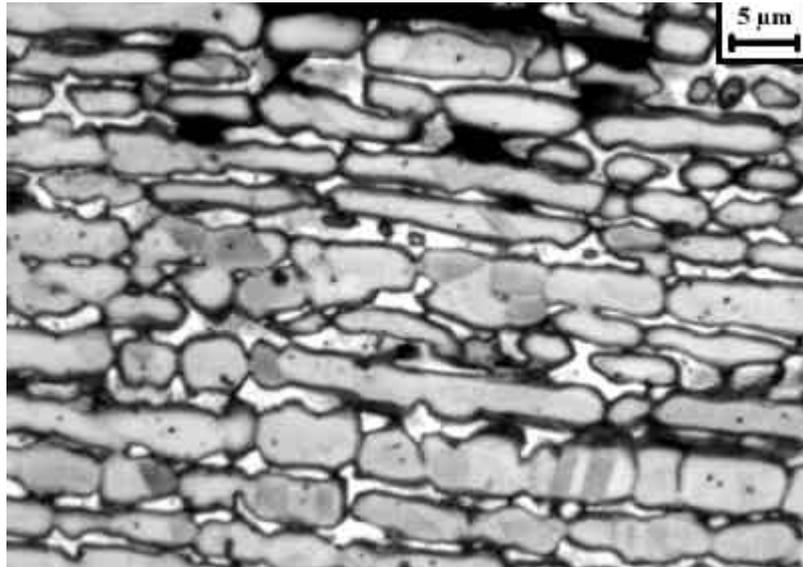


Figura 10: Aço inoxidável dúplex SAF 2205. Amostra envelhecida a 850°C por 5 horas. Ferrita (escura), austenita (cinza, notam-se maclas na região inferior da micrografia) e sigma (sem ataque). Nota-se grande redução da fração volumétrica de ferrita com o aumento do tempo de envelhecimento. Ataque: Behara modificado^[8].

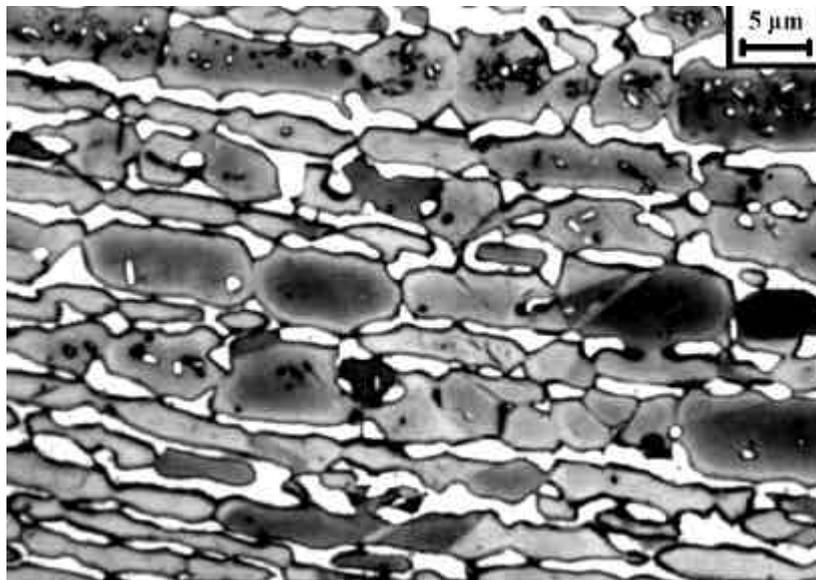


Figura 11: Aço inoxidável dúplex SAF 2205. Amostra envelhecida a 850°C por 100 horas. Austenita (cinza, notam-se maclas na região inferior da micrografia) e sigma (sem ataque, ocorrendo inclusive no interior da austenita). Ataque: Behara modificado^[8].



Nota-se então a presença da fase sigma desde o tempo de 10 minutos de tratamento térmico a 850°C e também a sua evolução ao longo do tempo, consumindo a fase ferrita, e levando a uma matriz de austenita e sigma^[8].