

Projeto de Pesquisa

DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA POR EDS DA FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX ENVELHECIDOS

Proponente: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

rodrmagn@fei.edu.br

Departamento de Engenharia de Materiais

Centro Universitário da FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

Proposta submetida ao PBIC-FEI
Candidata a bolsa: Flavia Regina Pucci
NºFEI 11.113.365-8, flaviarpucci@hotmail.com

07 de junho de 2016

RESUMO

Trabalhos deste grupo de pesquisa tem centrado esforços na determinação da influência da fase sigma na resistência a corrosão e no estudo das transformações de fase que levam a formação de fase sigma. Também tem sido objetos de estudo a simulação computacional da cinética de formação de fase sigma através do software DiCTra, que se baseia inicialmente na determinação do equilíbrio local entre a fase sigma nucleada e a matriz, e desta forma a validação das simulações computacionais de equilíbrio, particularmente no que se refere a composição química da fase sigma, tem hoje importância renovada, e é neste contexto se insere o projeto aqui proposto. Assim, o presente projeto tem por objetivo avaliar a possibilidade de utilizar espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em microscopia eletrônica de varredura (MEV) na determinação da composição química da fase sigma formada após longos tempos de envelhecimento (superiores a 1000h) entre 700°C e 900°C de dois aços inoxidáveis dúplex. Como objetivos específicos, busca-se avaliar a variação de composição química da fase sigma em função de sua temperatura de formação, em dois aços diferentes, comparando os valores obtidos de composição química com os relatados na literatura e com os calculados em simulação computacional via Thermo-Calc. Além disso, visa-se também o treinamento da aluna selecionada na operação do sistema MEV-EDS, o que certamente se caracterizará como diferencial importante na formação desta futura engenheira de materiais.

Palavras-chave: aço inoxidável dúplex, transformação de fases, caracterização microestrutural, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA, COM SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

Aços inoxidáveis dúplex

Aços inoxidáveis dúplex são amplamente utilizados em situações que demandem a combinação de alta resistência mecânica, alta tenacidade e grande resistência a corrosão¹⁻⁴. São ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N, com microestrutura típica composta por 40-45% de ferrita e 55-60% de austenita, obtidas após tratamento de solubilização entre 1000°C e 1200°C, seguido de resfriamento em água⁵. A estrutura obtida, dado o resfriamento brusco, é metaestável, e no intervalo de 700°C a 900°C sofre transformações de fase que levam, principalmente, a formação de fase sigma^{5,6}. Rica em Cr e Mo, a formação de fase sigma leva a empobrecimento da matriz circunvizinha nestes elementos, levando a drástica redução da resistência a corrosão, especialmente por pites, e aumento da dureza e fragilidade dos aços, sendo assim considerada deletéria⁵.

Trabalhos deste grupo de pesquisa tem centrado esforços na determinação da influência da fase sigma na resistência a corrosão⁷⁻¹⁰ e no estudo das transformações de fase que levam a formação de fase sigma^{11,12}. Também tem sido objetos de estudo a simulação computacional da cinética de formação de fase sigma através do software DiCTra¹³, que se baseia inicialmente na determinação do equilíbrio local entre a fase sigma nucleada e a matriz, e desta forma a validação das simulações computacionais de equilíbrio, particularmente no que se refere a composição química da fase sigma, tem hoje importância renovada, e é neste contexto se insere o projeto aqui proposto.

Fase sigma

Segundo vários autores^{6,14,15}, 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 induziam trincas no microconstituente em estudo), os pesquisadores denominaram o constituinte metalográfico formado por sigma de “B” (lembrando “brittleness”, fragilidade). Apresentando trinta átomos por célula unitária de sua estrutura tetragonal, de relação (c/a) próxima de 0,52, a fase sigma a temperatura ambiente é não magnética¹⁶.

Vários autores^{5,14,17-20} reportam-se à sigma como uma fase rica em elementos estabilizadores de ferrita (basicamente cromo, molibdênio e silício). Assim, não causa espanto que a formação de sigma nos aços dúplex solubilizados se dê basicamente a partir da ferrita. Além disso, a difusão de elementos formadores de sigma, particularmente cromo, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita²¹, facilitando sua formação. Adições de tungstênio, vanádio, titânio e nióbio também promovem a formação de sigma (DAVIS, 1994).

BARCIK e BRZYCKA²² atestam que a composição química da fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos contendo cromo e níquel pode ser expressa pela fórmula $Cr_{23}Fe_{23}Ni_4$, e que na presença de molibdênio a fórmula que melhor expressa sua composição é $(CrMo)_{35}(FeNi)_{65}$. Dos elementos estudados, a maior contribuição em estabilizar a fase sigma nos aços austeníticos vem do silício; num aço AISI 316Ti com 1,04%Si, apresentando austenita (18%Cr-1,7%Mo-67%Fe-12%Ni) e ferrita (23%Cr-3%Mo-64%Fe-8%Ni) após solubilização a 1250°C por 5 horas, seguida de resfriamento em água, os autores afirmam que fase sigma se forma após envelhecimento a 900°C por 100 horas, respeitando a composição 26%Cr-5%Mo-60%Fe-8%Ni.

No aço SAF 2205, segundo JACKSON et al²³, fase sigma pode ser encontrada após envelhecimento entre 700°C e 950°C por períodos mínimos variando de 10 a 30 minutos, e assume-se que sua composição química seja Fe - 29% Cr - 3% Ni - 10% Mo - 1% Mn. Outros autores, citados em DAVIS¹⁶ reportam que em ligas 25% Cr – 20% Ni com até 8,2% Mo, com o aumento do teor de molibdênio nas ligas o teor de cromo na fase sigma decresce de 42,6% para 31,0%,

o teor de ferro reduz-se de 43,3% para 38,8%, enquanto que o teor de níquel se mantém constante em 10%, elevando-se o teor de molibdênio para até 14,3%.

NILSSON e WILSON²⁴, trabalhando com aço SAF 2507 (25%Cr-7%Ni-3,8%Mo-0,27%N) envelhecido a 850°C por 10 minutos, mostram que os 7,2% de fase sigma formada devem ter composição química 31,0%Cr-9,7%Mo-3,8%Ni-54,5%Fe.

Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Num microscópio eletrônico de varredura (MEV) a incidência do feixe de elétrons gerado na coluna sobre a amostra gera inúmeras interações. A interação de interesse neste projeto advém da geração de fótons de raios-X característicos dos elementos que compõem a amostra, resultado da excitação experimentada pelos elétrons dos átomos da amostra quando de sua interação com o feixe incidente. Uma vez excitados a um nível quântico superior ao de origem, esses elétrons devem reduzir seu nível energético para retorno ao nível de origem, e nesse processo fóton de raio-X característico do elemento é emitido. Estes fótons possuem comprimento de onda e energia característicos, e os detectores de semicondutores (como os de silício dopado com lítio) que são capazes de contabilizar quantos fótons de cada energia específica atingem sua superfície são a base de funcionamento dos sistemas de espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês Energy Dispersive Spectroscopy)²⁵.

A análise do espectro de energias dos fótons de raios-X emitidos permite não só a identificação dos picos característicos dos elementos da região atingida pelo feixe incidente de elétrons, chamada de análise qualitativa, como também permite, por análise das áreas associadas a cada pico e avaliação da largura a meia-altura dos picos (FWHM, do inglês full width at half maximum) a quantificação dos elementos presentes, apresentando excelente precisão para elementos presentes em quantidades superiores a 5-10% e para elementos com número atômico superior a 5. Para elementos mais leves, ou cujas concentrações são inferiores a

0,1%*m*, é mais recomendada a análise de espectros de comprimentos de onda (WDS, do inglês wavelength dispersive spectroscopy)²⁵.

OBJETIVOS

O presente projeto tem por objetivo avaliar a possibilidade de utilizar espectroscopia de energia dispersiva (EDS) em microscopia eletrônica de varredura (MEV) na determinação da composição química da fase sigma formada após longos tempos de envelhecimento (superiores a 1000h) entre 700°C e 900°C de dois aços inoxidáveis dúplex. Como objetivos específicos, busca-se:

- 1) Avaliar a variação de composição química da fase sigma em função de sua temperatura de formação, em dois aços diferentes;
- 2) Comparar os valores obtidos de composição química com os relatados na literatura;
- 3) Comparar os valores obtidos de composição química com os calculados em simulação computacional via Thermo-Calc;
- 4) O treinamento da aluna selecionada na operação do sistema MEV-EDS, o que certamente se caracterizará como diferencial importante na formação desta futura engenheira de materiais.

METODOLOGIA

Os materiais a estudar são dois aços inoxidáveis dúplex, UNS S31803 e UNS S32750, de composições químicas apresentadas na Tabela 2. As atividades deste trabalho serão realizadas em quatro grandes etapas, descritas nos itens que seguem, seguindo o cronograma global de atividades que é apresentado na Tabela 3.

Tabela 2 – Composição química (%massa) dos aços inoxidáveis dúplex a estudar.

Aço UNS	Cr	Ni	Mo	N	C	Mn	Si	Fe
S31803	22,20	5,70	2,98	0,160	0,016	1,60	0,44	Bal.
S32750	24,95	6,91	3,79	0,263	0,015	0,43	0,26	

A. Revisão da literatura: revisão crítica da literatura se faz necessária para congregiar os diferentes conhecimentos de MEV e EDS na determinação de composição química de fases em materiais metálicos, além de dados de literatura sobre a composição da fase sigma nos aços inoxidáveis.

B. Preparação de amostras, e caracterização microestrutural: amostras dos dois aços foram tratadas por períodos superiores a 1000h em temperaturas entre 700°C e 900°C, como mostra a Tabela 4, e como indicado em trabalhos anteriores^{11,26} são compostas apenas por sigma e austenita, com frações estáveis de fase sigma por longos períodos de tempo de envelhecimento, de onde se pode concluir que provavelmente o equilíbrio termodinâmico tenha sido estabelecido. Estas amostras serão inicialmente testadas com ferritoscópio para confirmar a ausência de ferrita, e a seguir serão polidas metalograficamente até acabamento conferido por sílica coloidal de 0,25 µm de granulometria. Com este acabamento, a maior dureza da fase sigma permitirá que esta seja identificada por microscopia óptica ou MEV com elétrons secundários, já que se apresentará elevada com relação a matriz austenítica, mais desgastada no polimento devido a sua menor dureza.

C. MEV-EDS: as amostras preparadas no item B, com condição superficial apenas polida, serão analisadas por MEV-EDS, sendo obtidos pelo menos 10 pontos de análise de EDS para cada amostra sobre a fase sigma, permitindo a determinação da composição química desta para comparação com resultados disponíveis na literatura e com simulações de Thermo-Calc, que serão realizadas pela orientada. Algumas amostras poderão passar por polarização potenciodinâmica em solução

0,5M de ácido sulfúrico, como realizado em trabalho anterior deste proponente¹⁰, para ataque seletivo a austenita, deixando apenas a fase sigma na superfície das amostras, facilitando a obtenção de espectros de EDS apenas desta fase.

D. Elaboração de relatórios: além dos relatórios parcial e final de atividades que devem ser submetidos ao PBIC-FEI aos 6 meses e 12 meses de andamento da bolsa aqui solicitada, pretende-se que a candidata selecionada apresente ao menos um relatório parcial a cada dois meses, para acompanhamento formal das atividades desenvolvidas.

Tabela 3. Cronograma de atividades do projeto.

Atividade	Duração (meses)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	■	■	■	■				■	■			
B		■	■									
C			■	■	■	■	■	■	■	■	■	
D		■		■		■		■		■		■

FOMENTO SOLICITADO

Nesta proposta, solicita-se bolsa de iniciação científica por 12 meses para aluna do Centro Universitário da FEI previamente selecionada.

Tabela 4. Amostras disponíveis para análises neste trabalho.

aço UNS	temperatura de envelhecimento (°C)	tempo de envelhecimento (h)
S31803	700	1032
	750	1032
	800	1032
	850	1008
	900	1032
S32750	700	1032
	750	1032
	800	1032
	850	1032
	900	1032

REFERÊNCIAS

1. M. L. ERBING, H. L. GROTH. Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore. L'Acciaio Inossidabile, n. 2, 1993, p. 10-13.
2. J. J. ECKENROD, K. E. PINNOW. Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel, New Developments in Stainless Steel Technology, Detroit, 77-87, 1984.
3. J. NORDSTRÖM, B. RUNG. 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.
4. B. LEFFLER. Alloy 2205 for marine chemical tankers. Materials Performance, 1990, p. 60-63.
5. J. O. NILSSON. Super duplex stainless steels. Materials Science and Technology, v. 8, 1992, p. 685-700.
6. RAYNOR, G. V. RIVLIN, V. G. Phase equilibria in iron ternary alloys. The Institute of Metals : London 1985 p. 316-32.
7. E. B. MELO, R. MAGNABOSCO, C. M. NETO. Influence of the microstructure on the degree of sensitization of a duplex stainless steel UNS S31803 aged at 650°C. Mat. Res. 2013, vol.16, n.6
8. D. C. SANTOS, R. MAGNABOSCO, C. M. NETO. Influence of sigma phase formation on pitting corrosion of an aged UNS S31803 duplex stainless steel. Corrosion (Houston, Tex.), v. 69, p. 900-911, 2013.

9. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel. *Corrosion*, v. 61, n. 2, p. 130-136, 2005.
10. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS. Sigma Phase and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid. *Corrosion*, Houston, v. 61, n. 8, p. 807-814, 2005.
11. R. MAGNABOSCO. Kinetics of Sigma Phase Formation In a Duplex Stainless Steel. *Materials Research*, Vol. 12, No. 3, 321-327, 2009.
12. D. C. SANTOS, R. MAGNABOSCO. Kinetic Study to Predict Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels. *Metallurgical and Materials Transactions. A, Physical Metallurgy and Materials Science*, v. 47, p. 1, 2016.
13. R. MAGNABOSCO. Modelling of sigma phase formation during isothermal aging of a superduplex stainless steel. In: 8th European Stainless Steel Conference Science & Market, 2015, Graz. 8th ESSC - conference proceedings, 2015. v. u. p. 400-409.
14. E. O. HALL, S. H. ALGIE. The sigma phase, *Metallurgical reviews*, v. 11, 1966, p. 61-88.
15. C. A. BARBOSA, Y. F. MORI, M. H. C. SOUZA, I. G. S. FALLEIROS. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. *Metalurgia ABM*, n. 227, v. 32, out. 1976, p. 669-73.
16. J. R. DAVIS (ed). *ASM specialty handbook – stainless steels*. ASM : Metals Park, 1994, p. 51-4.
17. T. P. HOAR, K. W. BOWEN. The electrolytic separation and some properties of austenite and sigma in 18-8-3-1 chromium-nickel-molybdenum-titanium steel. *Trans. ASM*, v. 45, 1953, p. 443-74.
18. H. D. SOLOMON, T. M. DEVINE Jr. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: *Duplex stainless steels – conference proceedings*. ASM, Metals Park : Ohio. 1982, p. 693-756.
19. S. D. BRANDI, A. F. PADILHA. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. *INOX'90 (seminário)*, p. 135-52.
20. J. H. POTGIETER, et al. Duplex: complex or simplex. *FWP journal*, v. 31, jan. 1991, p. 17-29.
21. R. LANGEORG. The physical metalurgy of stainless steels. *Proceedings of international conference on stainless steels*, 1991, Chiba, Japan, jun. 1991, p. 11-24.
22. J. BARCIK, B. BRZYCKA. Chemical composition of σ phase precipitated in chromium-nickel austenitic steels. *Metal science*, v. 17, mai. 1983, p. 256-60.
23. E. M. L. E. M. JACKSON, et al. Distinguishing between chi and sigma phases in duplex stainless steels using potentiostatic etching. *Materials characterization*, n. 31, 1993, p. 198-90.
24. J. O. NILSSON, A. WILSON. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. *Materials science and technology*, jul. 1993, v. 9, p. 545-54.
25. L. GOLDSTEIN et al. *Scanning Eletron Microscopy and X-ray Microanalysis*. Springer : NY, 2007, 3. ed, 690p.
26. RAQUEL ROMANA. Cinética de formação de fase sigma em aço inoxidável duplex UNS S32750. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - FEI, São Bernardo do Campo, 2009, 79p.