

PROJETO DE PESQUISA

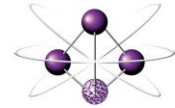
MODELAMENTO COMPUTACIONAL DA SOLUBILIZAÇÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX E SUA VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

Candidata: Mariana Tortella Fiorante
n° FEI 11.113.228-8
ma_fiorante@hotmail.com

início previsto: maio.2017
término previsto: abril.2018

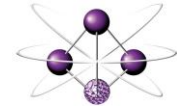
Departamento de Engenharia de Materiais
Centro Universitário da FEI
Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros



RESUMO DO PROJETO

Na fabricação de aços dúplex a avaliação do tempo necessário numa dada temperatura de solubilização para se atingir o equilíbrio entre as fases tem relevância tecnológica, uma vez que excesso de tempo na temperatura de solubilização pode levar a crescimento indesejado dos grãos de ferrita e austenita, e tempo inferior ao mínimo necessário não é capaz de levar a obtenção da estrutura dúplex desejada no projeto termodinâmico da liga, nem sua homogeneidade química. Além disso, no trabalho a quente destes materiais utilizam-se temperaturas de solubilização superiores às ideais para a obtenção de estrutura contendo frações idênticas de ferrita e austenita, e caracterizar a evolução microestrutural nestas temperaturas torna-se de vital importância para o correto processamento destes materiais. Assim, o presente projeto de pesquisa busca o modelamento matemático usando o software DICTRA das transformações de fase num aço inoxidável superdúplex aquecido a 1250 °C, validando estas simulações com experimentos reais em laboratório.

- Palavras-chave:**
1. Aço inoxidável dúplex.
 2. Solubilização.
 3. Transformação de fases.
 4. Modelamento matemático.
 5. DICTRA



FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

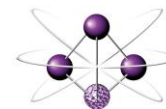
Aços com teores de cromo livre na matriz superiores a 11% tem a capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto regenerativa, chamada de película passiva; tal película, protegendo o aço da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos ou orgânicos), confere grande resistência à corrosão. Estes aços, deste modo, recebem a denominação inoxidáveis. Além disso, a adição de outros elementos de liga (como molibdênio 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 a ambiente. Tais aços apresentam grande ductilidade e tenacidade, além de boa soldabilidade ^[3], mas 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, contudo 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. Através do correto balanço entre os elementos, surgem então os aços inoxidáveis dúplex, constituídos normalmente por frações volumétricas iguais de austenita e ferrita ^[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].

Os aços inoxidáveis dúplex são frequentemente utilizados 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]. Enquanto a resistência à corrosão é obtida pela presença de Cr, Mo e N distribuídos nas frações de ferrita e austenita formadas, as excepcionais propriedades mecânicas são obtidas graças a usual microestrutura de grãos refinados de ferrita e austenita, obtida por controle das etapas de deformação e solubilização ^[8,9].



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%.

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, como o apresentado na Figura 1, mostrando o corte isotérmico a 1300 °C deste sistema.

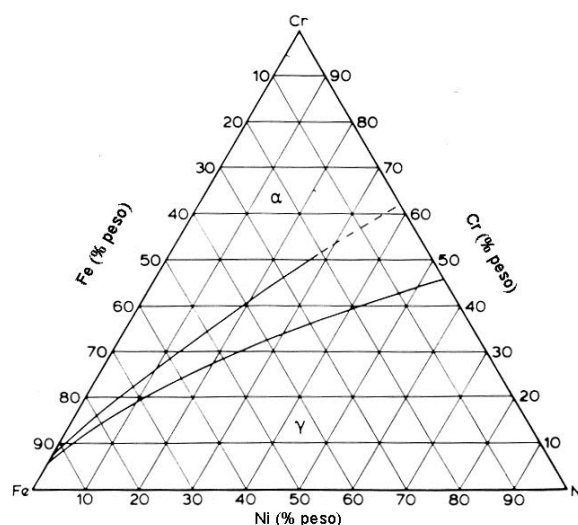


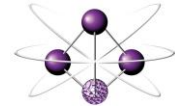
Figura 1. Seção isotérmica a 1300°C do ternário Fe-Cr-Ni [10].

Trabalhos como os de PUGH e NISBET [11] 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. Encontram-se também na literatura [10] 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 [10].

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.

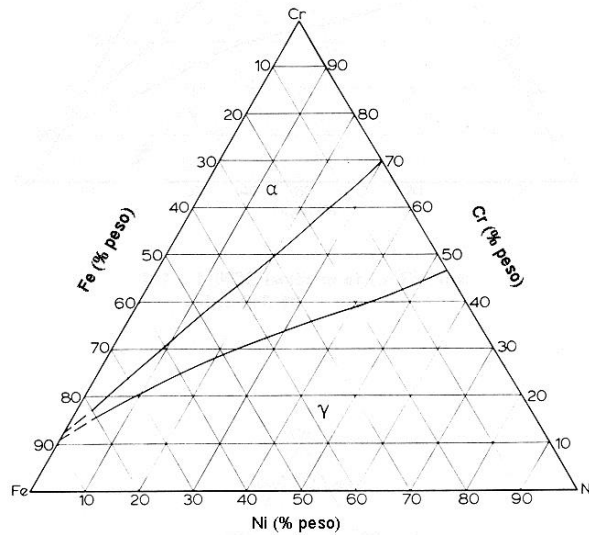


Figura 2. Seção isotérmica a 1200°C do ternário Fe-Cr-Ni [10].

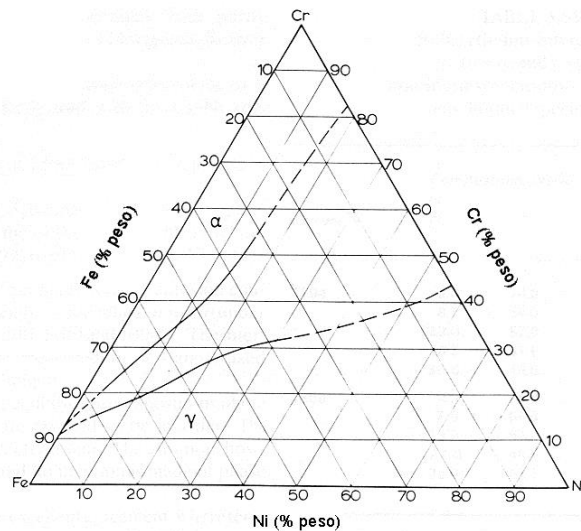


Figura 3. Seção isotérmica a 1100°C do ternário Fe-Cr-Ni [10].

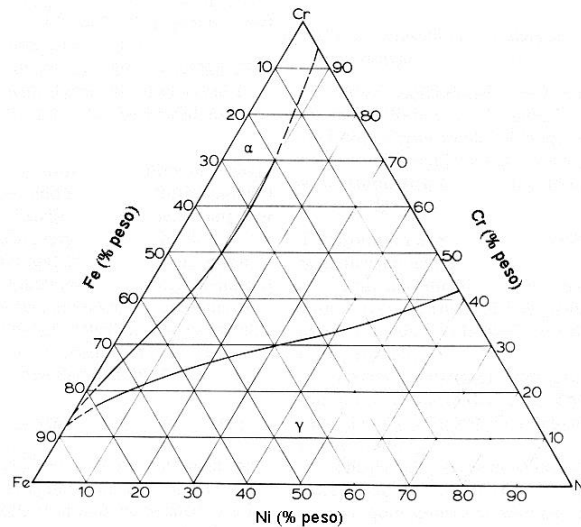
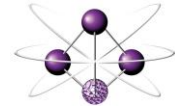


Figura 4. Seção isotérmica a 1000°C do ternário Fe-Cr-Ni [10].

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], seguido de tratamento isotérmico de solubilização entre 1000°C e 1200°C, seguido de resfriamento em água [13], para obter-se o balanço volumétrico desejado entre as fases.

MOTIVAÇÃO

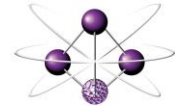
O material a estudar é um aço inoxidável UNS S32750, classificado como superdúplex por possuir número equivalente de pite (pitting resistance equivalente – PRE = [%Cr] + 3,3.[%Mo] + 16.[%N]) superior a 40 [14]. Fabricado pela Villares Metals, foi doado ao Centro Universitário FEI na forma de barra laminada de 82 mm de diâmetro e 3 m de comprimento, apresentando a composição química mostrada na Tabela 1. Simulação das frações de equilíbrio das fases ferrita e austenita em temperaturas usuais de solubilização e/ou trabalho termomecânico deste aço são apresentadas na Figura 5.

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

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	W	Fe
25,17	6,88	3,61	0,60	0,25	0,01	0,40	0,58	0,69	balanço

Sendo um aço superdúplex, espera-se que a fração das fases na microestrutura como recebida seja de 50% de ferrita e 50% de austenita. Assim, assumindo que o aço está em condição de equilíbrio termodinâmico como o simulado na Figura 5, sua temperatura de solubilização deveria ter sido de 1125 °C. A temperatura declarada de solubilização pelo fabricante foi de 1120 °C por 1,5 h.

Trabalhos recentes deste grupo de pesquisa [15] mostram que a temperatura e o tempo de solubilização de aços dúplex tem forte influência no tamanho de grão, característica microestrutural de controle fundamental para obtenção das elevadas resistência mecânica e tenacidade esperadas nesta classe de aços. Assim, determinar o tempo para a formação de uma dada fração de ferrita, mesmo que em condições de não-equilíbrio, podem melhor definir a janela de processamento desta classe de materiais, e



para tal a simulação computacional da transformação de fases, usando modelamento matemático como o propiciado pelo software DICTRA, é uma poderosa ferramenta.

O grupo de pesquisas do proponente deste projeto tem trabalhos de simulação utilizando esta ferramenta para a previsão da formação de fase sigma em aços dúplex [16,17] e para a previsão da transformação de ferrita em austenita em aços baixo carbono bifásicos [18]. Assim, existe a oportunidade de a partir destas experiências avaliar a possibilidade de simulação das alterações das frações de ferrita e austenita durante a solubilização ou aquecimento para trabalho mecânico de aços dúplex, e validar estas simulações, com geração de conhecimentos científicos e tecnológicos, além de iniciar a bolsista selecionada não só na metodologia científica, como também em importantes ferramentas de engenharia de materiais.

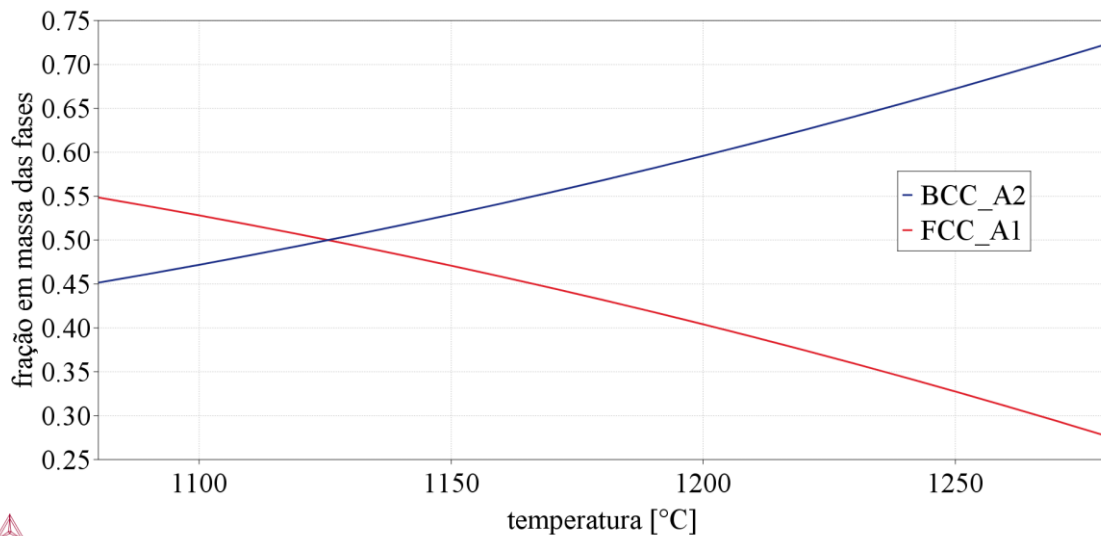


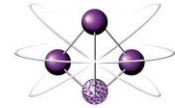
Figura 5. Simulação por Thermo-Calc[®], utilizando a base de dados TCFE8, das possíveis frações em massa das fases ferrita (BCC_A2) austenita (FCC_A1) do aço em estudo em condições de equilíbrio.

PROJETO DE PESQUISA

O presente projeto de pesquisa busca o modelamento matemático usando o software DICTRA das transformações de fase num aço inoxidável superdúplex aquecido a 1250 °C, validando estas simulações com experimentos reais em laboratório. Neste tópico serão descritos os objetivos, a metodologia empregada e o cronograma de atividades, a ser desenvolvido por aluno bolsista de iniciação científica orientado pelo proponente deste projeto.

Objetivos

O objetivo é estudar a influência do tempo de solubilização a 1250 °C na formação da microestrutura deste aço, avaliando-se a evolução da fração de ferrita e austenita e os gradientes de composição nestas fases através de simulações computacionais utilizando o software DICTRA. Estas simulações serão validadas com experimentos em amostras solubilizadas a 1250 °C em diferentes tempos, através de análises metalográficas, medições de fração volumétrica de ferrita, e medidas semi-quantitativas de composição química das fases através da técnica de MEV-EDS.



Metodologia

O material em estudo, cuja composição química foi apresentada na Tabela 1, foi declarado como solubilizado a 1120 °C por 1,5 h, e trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa [19] apontam que a microestrutura tem tamanho médio de grãos de 30 µm e aproximadamente 50% em volume de cada uma das fases. Assim, a primeira etapa deste trabalho será a simulação em software Thermo-Calc usando a base de dados termodinâmicos TCFE8 para a obtenção de fração de fases em função da temperatura de solubilização (como a mostrada na Figura 5), e a composição química das fases ferrita e austenita em função da temperatura.

Com estes dados iniciais obtidos na simulação de equilíbrio, será realizada simulação da cinética de transformação de fases a 1250 °C (onde espera-se maior fração de ferrita que na condição como recebida) em DICTRA usando a base de dados termodinâmicos TCFE8 e a base de mobilidade atômica MOBFE3, adaptando-se modelos e experiências já utilizadas em trabalhos anteriores [17,18]. Os dados de entrada serão a composição química das fases ferrita e austenita na temperatura onde a fração volumétrica destas fases é 50%, e se considerará que o tamanho de cada fase será idêntico, 30 µm, próximo ao tamanho de grão relatado, simulando a condição inicial como recebida. Como a distância de difusão pode afetar a cinética de redistribuição de elementos e a cinética de formação de ferrita, modelos com metade do tamanho de grão também serão testados.

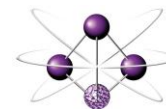
Destas primeiras tentativas de simulação, os dados simulados de fração de ferrita formada a 1250 °C em função do tempo de tratamento fornecerá os tempos para tratamentos térmicos reais a 1250 °C; serão selecionados tempos nos quais a razão de formação de ferrita atinja 12,5%, 25%, 50% 75% e 100% do valor máximo esperado pela simulação de equilíbrio.

Corpos-de-prova metalográficos de todas as amostras produzidas (tanto do material como recebido como após os tratamentos térmicos) sofrerão lixamento até 600 *mesh*, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de granulação 6 µm, 3 µm e finalmente 1µm, sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico absoluto, em equipamento de polimento semiautomático.

Para a revelação da microestrutura será utilizado o reativo de *Beraha 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.

O tamanho de grão das amostras será obtido pela técnica de interceptos médios, em procedimento já adotado pelo grupo de pesquisa [15], avaliando-se não só se o tamanho de grão inicialmente utilizado nas simulações condiz com a realidade das amostras, como também avaliando possíveis crescimentos de grão durante o tratamento a 1250 °C.

A fração volumétrica de ferrita (% α) será obtida por três métodos distintos, para comparação das técnicas. Uma delas utilizará um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 da 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 segunda técnica se valerá do excelente contraste obtido após o ataque de Beraha modificado, o que permitirá análise de estereologia quantitativa: as amostras serão submetidas a análise de imagens em analisador digital. Serão analisados 20 campos por amostra, colhidos



aleatoriamente. A terceira técnica se valerá de análises de difratometria de raios-X, que servirá não só para comprovar que as únicas fases presentes são ferrita e austenita, mas também para análise da fração volumétrica das fases, como já realizado em trabalhos anteriores do grupo^[19-22]. As análises serão conduzidas difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000, utilizando-se radiação de Cu K α 1 ($\lambda=0,154056$ nm), numa varredura de $30^\circ < 2\theta < 120^\circ$ a velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$, com passo de $0,02^\circ$. Os valores das frações de ferrita obtidos pelas três técnicas será comparada a fração de ferrita de equilíbrio calculada por Thermo-Calc e a base de dados TCFE8, e com os valores da simulação de DICTRA, buscando a validação dos modelos.

Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectroscopy) em microscopia eletrônica de varredura (MEV) será utilizada para avaliação da composição química das fases antes e após os tratamentos, também como tentativa de validação das simulações realizadas.

Se a caracterização microestrutural do material como recebido mostrar-se muito diferente das condições de simulação computacional de equilíbrio inicialmente adotadas, novas simulações de DICTRA serão realizadas, para nova validação das simulações.

Plano de trabalho e cronograma

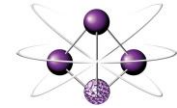
Para cumprir as metas anteriormente propostas, o trabalho será dividido conforme descreve o cronograma mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Cronograma global de atividades do projeto.

Atividade	bimestres												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Revisão bibliográfica													
<i>Simulações em Thermo-Calc e DICTRA</i>													
<i>Tratamentos térmicos</i>													
<i>Caracterização microestrutural</i>													
Análise dos resultados													
Elaboração de relatório parcial													
Elaboração de relatório final													

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. J. Sedriks, *Corrosion of stainless steels*. John Wiley : NY 1996 2. ed. p. 1-4.
2. 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.
3. J. J. Eckenrod, K. E. Pinnow. *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. J. H. Potgieter, M. B. Cortie. *Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels*. Materials Characterization, v. 26, 1991, p. 155-65.
5. 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. 10-3.



6. 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.
7. B. Leffler. *Alloy 2205 for marine chemical tankers.* Materials performance. Abr. 1990, p. 60-3.
8. D. C. Agarwal. *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. J. O. Nilsson. *Super duplex stainless steels.* Materials science and technology. Ago. 1992, v. 8, p. 685-700.
10. G. V. Raynor, V. G. RIVLIN. *Phase equilibria in iron ternary alloys* The Institute of Metals, London, 1985, p. 316-32.
11. J. W. Pugh, J. D. Nisbet. *A study of the iron-chromium-nickel ternary system.* JOM v. 188 fev. 1950 p. 268-76.
12. J. H. Potgieter, et al. *Duplex: complex or simplex.* FWP journal, v. 31, jan. 1991, p. 17-29.
13. I. Varol, W. A. Baeslack III. *Characterization of weld solidification cracking in a duplex stainless steel.* Metallography, v. 23, 1989, p. 1-19.
14. F. M. Rabechini. *Investigação das transformações de fase durante envelhecimento isotérmico de aço inoxidável hiperduplex.* Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros, 105 p., 2014.
15. R. M. Leandro. *Cinética de crescimento de grão na solubilização de um aço inoxidável dúplex.* Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros, 114 p., 2016.
16. 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. Conference proceedings, 2015. v. u. p. 400-409.
17. L. C. Morais. *Simulação da cinética de formação da fase sigma durante o envelhecimento isotérmico a 930°C do aço inoxidável dúplex.* Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros, 135 p., 2017.
18. A. Forgas-Jr., R. Magnabosco. *Influência do tempo de recozimento intercrítico na microestrutura de um aço bifásico baixo carbono..* In: 65° Congresso Anual da ABM - Internacional, 2010, Rio de Janeiro. 65° Congresso Anual da ABM - Internacional. São Paulo: ABM, 2010. p. 48-59.
19. J. Marangoni. *Investigação da transformação de ferrita em austenita induzida por deformação em aço inoxidável superduplex.* Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros, 151 p., 2015.
20. A. Forgas Junior, J. Marangoni, J. Otubo, G. H. B. Donato, R. Magnabosco. *Reverse strain-induced martensitic transformation of the ferrite to austenite in duplex stainless steels.* Journal of Materials Science, v. i, p. 1-12, 2016.
21. A. Forgas Junior, J. Otubo, R. Magnabosco. *Ferrite Quantification Methodologies for Duplex Stainless Steel.* Journal of Aerospace Technology and Management (Online), v. 8, p. 357-362, 2016.
22. Tatiane de Almeida Lopes. *Uso de difratometria de raios-X na quantificação da fração volumétrica de fases em aço inoxidável superduplex.* Iniciação Científica. (Graduando em Engenharia) - Fundação Educacional Inaciana Padre Sabóia de Medeiros, 46 p., 2017.