

Projeto de Pesquisa

# **SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA FORMAÇÃO DE FASE SIGMA EM AÇOS INOXIDÁVEIS DÚPLEX**

Proponente: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

[rodrmagn@fei.edu.br](mailto:rodrmagn@fei.edu.br)

*candidato a bolsa: Giovani Della Rosa Chbane  
n° FEI 11.115.557-8  
[gi\\_drchbane@hotmail.com](mailto:gi_drchbane@hotmail.com)*

Departamento de Engenharia de Materiais

Centro Universitário FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

*30 de agosto de 2017*

## RESUMO

A obtenção de dados experimentais que descrevam a cinética de transformação de fases nos aços inoxidáveis, e expressões do tipo KJMA para a previsão destas frações, é fundamental para a determinação de ciclos térmicos para processamento termomecânico ou soldagem dos aços inoxidáveis dúplex que não possibilitem a formação de fases deletérias, como sigma e chi. Contudo, a variedade de mecanismos de transformação (e a dificuldade experimental para descrever todas as possíveis ocorrências de formação de fase sigma em diferentes ciclos térmicos) torna inviável a utilização de experimentação como única forma de previsão das microestruturas formadas, sendo a simulação computacional uma ferramenta importante para suprir tal carência. Deste modo, a validação experimental de simulações de equilíbrio termodinâmico e de cinética de transformações de fase trará confiabilidade a estas simulações, permitindo seu uso seguro. O presente projeto tem por objetivo a simulação computacional cinética de formação de fase sigma num aço inoxidável dúplex, verificando se estas são capazes de descrever resultados de envelhecimento de um aço dúplex UNS S31803 entre 700 °C e 900 °C, previamente estudado neste grupo de pesquisa.

Palavras-chave: aço inoxidável dúplex, transformação de fases, simulação computacional, fase sigma.

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA, COM SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

Aços inoxidáveis dúplex são amplamente utilizados em situações que demandem a combinação de alta resistência mecânica, alta tenacidade e grande resistência a corrosão<sup>1-5</sup>. 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 água<sup>6</sup>.

No entanto, pode ocorrer a formação de fases intermetálicas ricas em cromo e molibdênio, notadamente as fases chi e sigma, durante o aquecimento entre 600°C e 1000°C, resultando em fragilidade, associada a grande redução da resistência a corrosão, devido ao empobrecimento em cromo das regiões adjacentes a estas fases. Usualmente a formação de fase chi se dá nos instantes iniciais de envelhecimento, em temperaturas inferiores a 700°C, com posterior consumo de chi para a formação de fase sigma; assim, a fase chi formada age como local para nucleação heterogênea de fase sigma<sup>6-14</sup>.

Os mecanismos de formação destas fases intermetálicas são semelhantes. As evidências experimentais mostram que acima de 850°C a formação se dá pela precipitação direta a partir da ferrita, com nucleação heterogênea nos contornos de grão ferrita-ferrita e interfaces ferrita-austenita, gerando morfologia de partículas isoladas. Para temperaturas inferiores, a taxa de nucleação heterogênea aumenta, possibilitando inclusive a precipitação descontínua; em alguns casos, é possível a ocorrência de decomposição eutetóide da ferrita em austenita e fase sigma<sup>15-16</sup>.

A fração de fase intermetálica, e particularmente de fase sigma, pode ser descrita por uma expressão do tipo Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA), como mostrada na Eq. 1, onde  $f$  é a fração de fase intermetálica formada ( $0 < f < 1$ ) após um envelhecimento isotérmico por um período de tempo  $t$ , com  $k$  definido na Eq. 2, onde  $Q_{\sigma}$  é a energia de ativação para formação de fase sigma,  $R$  é a

constante universal dos gases ( $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), e o expoente  $n$ , também chamado de expoente de Avrami, pode assumir valores entre 0,5 e 2,5 em processos de crescimento controlado por difusão, ou valores de 1 a 4, ou superiores, no caso de precipitação descontínua ou crescimento controlado por reações de interface<sup>17</sup>.

$$f = 1 - e^{(-k.t^n)} \quad \text{Eq. 1}$$

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-Q_\sigma}{R.T}\right)} \quad \text{Eq. 2}$$

Em envelhecimentos entre 700°C e 850°C por até 10 h observa-se que  $n$  pode variar entre 7 (nos estágios iniciais de formação) para valores inferiores a 0,7 após 10 h de envelhecimento<sup>17</sup>; ao passo que entre 850°C e 900°C por até 40 min<sup>18</sup>, pode-se encontrar  $n=4,11$ . Contudo, não há descrição nestes trabalhos<sup>17-18</sup> de valores para a energia de ativação para formação da fase sigma.

O grupo de pesquisa do proponente deste projeto tem grande parte dos seus esforços concentrados na descrição das transformações de fase em aços inoxidáveis dúplex envolvendo a formação de fase sigma e suas implicações, particularmente no comprometimento de sua resistência a corrosão<sup>7,8,19-26</sup>. A seguir, alguns desdobramentos importantes para o escopo deste projeto serão descritos.

Um fato que merece especial atenção é a nucleação heterogênea de fase sigma em aços dúplex e superdúplex, ocorrendo preferencialmente nos contornos de grão ferrita-ferrita e interfaces ferrita-austenita em temperaturas superiores a 800°C. Exemplos deste tipo de nucleação heterogênea podem ser encontrados nas Figuras 1 e 2<sup>27-34</sup>. Todavia, é possível a ocorrência de precipitação descontínua, gerando estruturas lamelares como a da Figura 1(b), que também poderia ser resultado de decomposição eutetóide da ferrita em austenita e sigma; comprova-se, no entanto, que a fração de austenita permanece praticamente constante ao longo

dos processos de envelhecimento enquanto há a nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita<sup>29,30,33</sup>, tornando esta hipótese pouco provável.

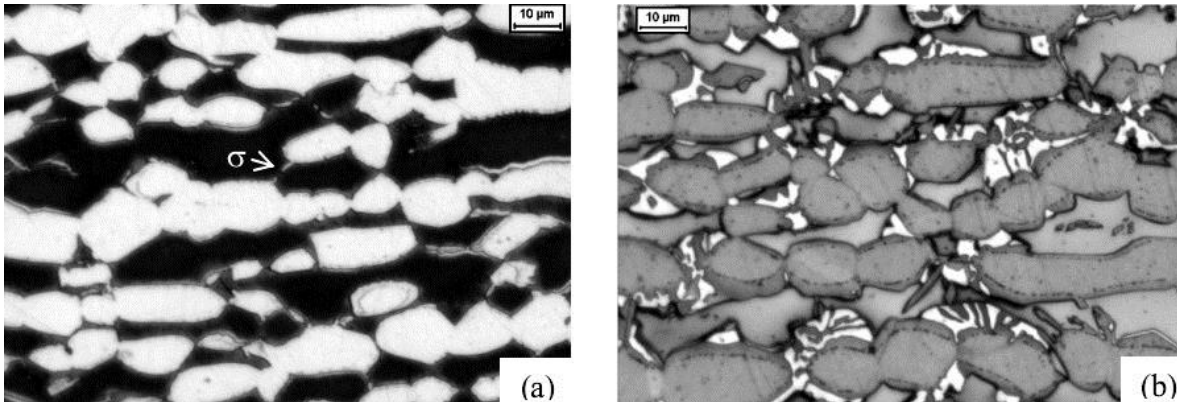


Figura 1. Aço UNS S31803 envelhecido a 900°C por (a) 3min e (b) 1h. Sigma é a fase branca, ferrita a fase mais escura, e a fase que decora os contornos de grão da austenita em (b) são nitretos de cromo. Ataque de Behara modificado<sup>29</sup>.

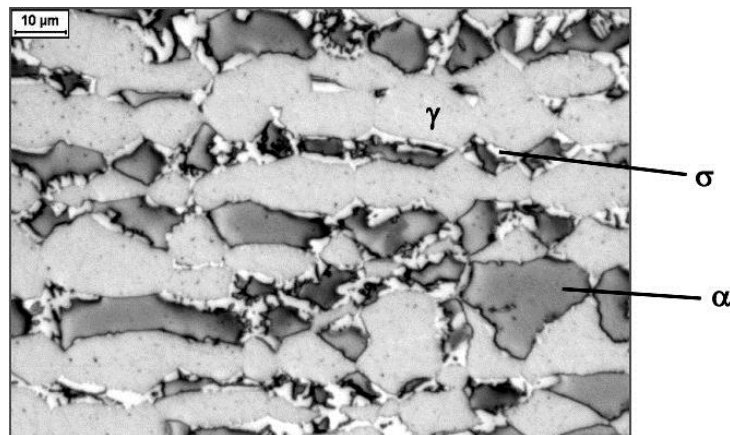


Figura 2. Aço UNS S32750 envelhecido a 900°C por 10min. Sigma é a fase branca, ferrita a fase mais escura. Ataque de Behara modificado<sup>27</sup>.

Constata-se ainda que o crescimento de fase intermetálica se dá pelo consumo da ferrita presente<sup>22-33</sup>, como mostra a Figura 3, sem transformações de fase detectáveis na austenita; exemplo disto é apresentado na Figura 3, onde após 10h de envelhecimento a 800°C, apesar do total consumo de ferrita, ainda há crescimento da fração de sigma, resultante do consumo da austenita presente. A

partir de dados como o da Figura 3 é possível a criação de diagramas Tempo-Temperatura-Precipitação (TTP) de fase sigma, como o mostrado na Figura 4.

Com uma ampla gama de dados sobre a cinética de formação de sigma pode-se determinar expressões do tipo KJMA para previsão da fração transformada. Nas Figuras 5 a 9 observa-se a comparação entre a fração de fase sigma obtida experimentalmente e a calculada segundo a expressão JMA para o aço UNS S31803 envelhecido entre 700 °C e 900 °C obtida em trabalho recente deste proponente<sup>33</sup>, que indica como valor médio do expoente de Avrami  $n = 0,915$ , e como energia de ativação a para formação de fase sigma um valor de  $185 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , equivalente à energia de ativação para difusão do Cr na ferrita, que provavelmente é o mecanismo controlador da cinética de formação de fase sigma. A expressão JMA obtida, quando comparada a resultados experimentais entre 700°C e 850°C, fornece valores de fração de fase sigma com coeficiente de correlação  $R^2 > 0,93$ .

Trabalho recente deste grupo de pesquisa<sup>35</sup> mostrou a possibilidade de simulação da formação de fase sigma através do software DICTRA em temperatura onde, em condições de equilíbrio, coexistiam as fases ferrita, austenita e sigma, com diferentes disposições geométricas das fases, e composição química considerando apenas os principais elementos da composição, Fe, Cr, Ni, Mo e N. Todavia, em temperaturas mais baixas, onde a saturação de nitrogênio na austenita é atingida, levando a necessidade de precipitação de nitretos de cromo, o modelo computacional enfrenta divergências que impedem seu avanço. Uma solução para este problema vem de trabalho de simulação em campo de fase, publicado na literatura neste ano<sup>36</sup>, no qual a simulação é realizada desconsiderando-se a presença de N na composição química. Tal simplificação é factível também para simulações em DICTRA, já que o modelo termodinâmico de fase sigma não prevê a presença deste elemento. Assim, tentar estender a faixa de simulação adotada no último trabalho publicado deste grupo<sup>35</sup> para outras pode ser possível, e merece investigação mais aprofundada.

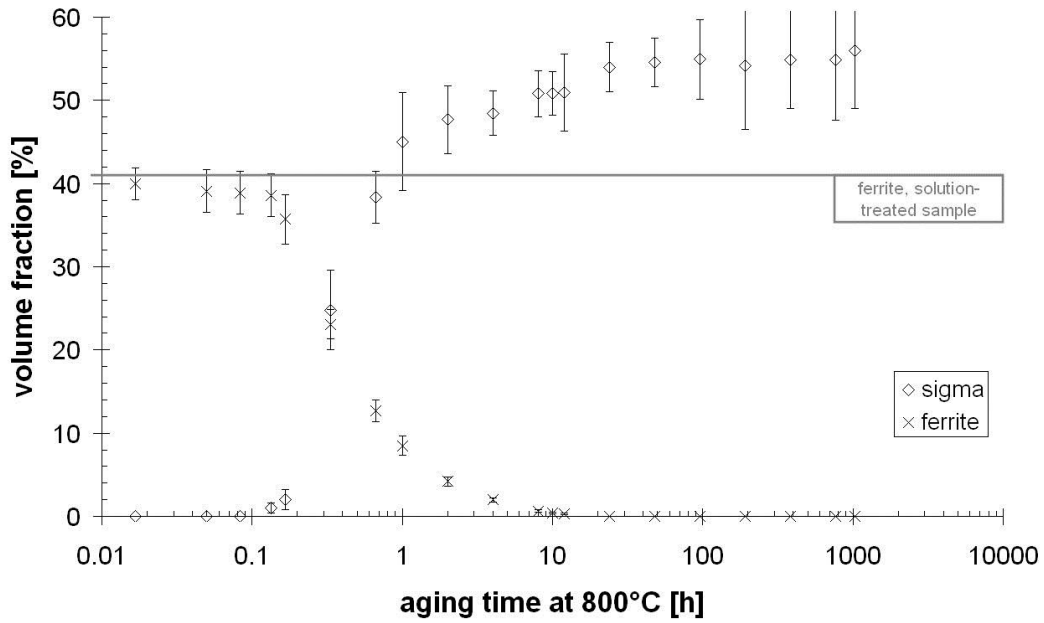


Figura 3. Frações volumétricas de ferrita e austenita do aço UNS S31803 envelhecido a 800°C<sup>33</sup>.

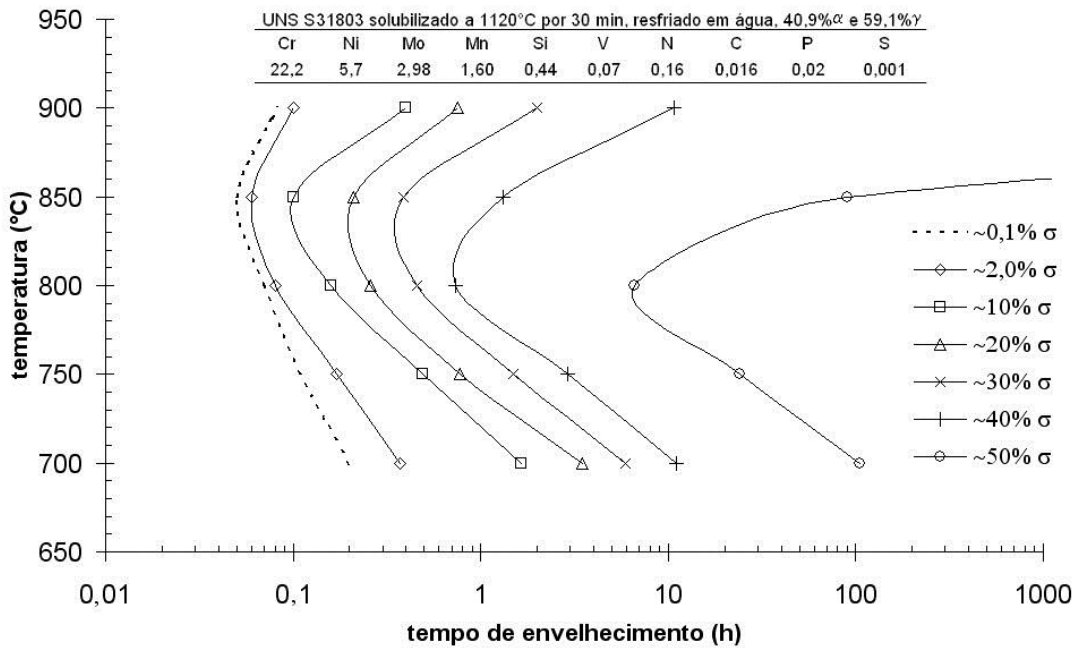


Figura 4. Diagrama TTP do UNS S31803<sup>33</sup>.

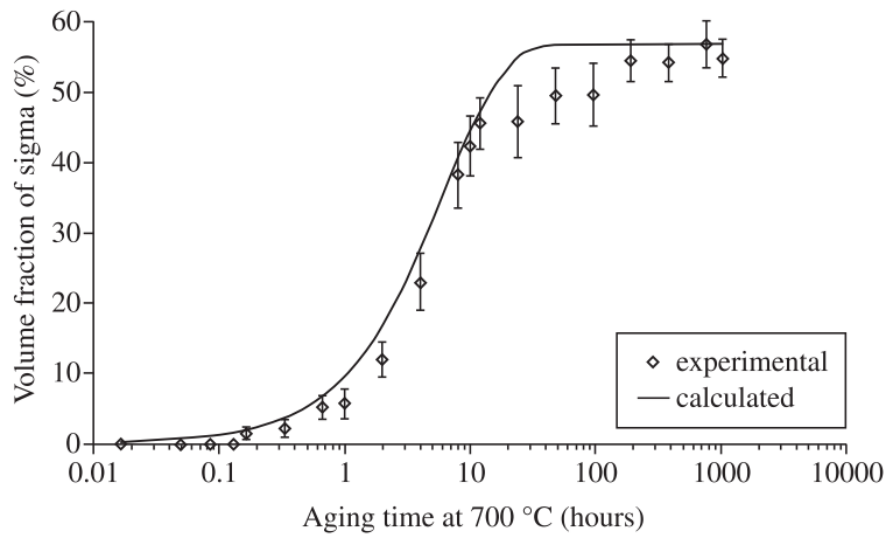


Figura 5. Fração de fase sigma obtida experimentalmente e calculada segundo a expressão JMA para o aço UNS S31803 envelhecido a 700°C<sup>33</sup>.

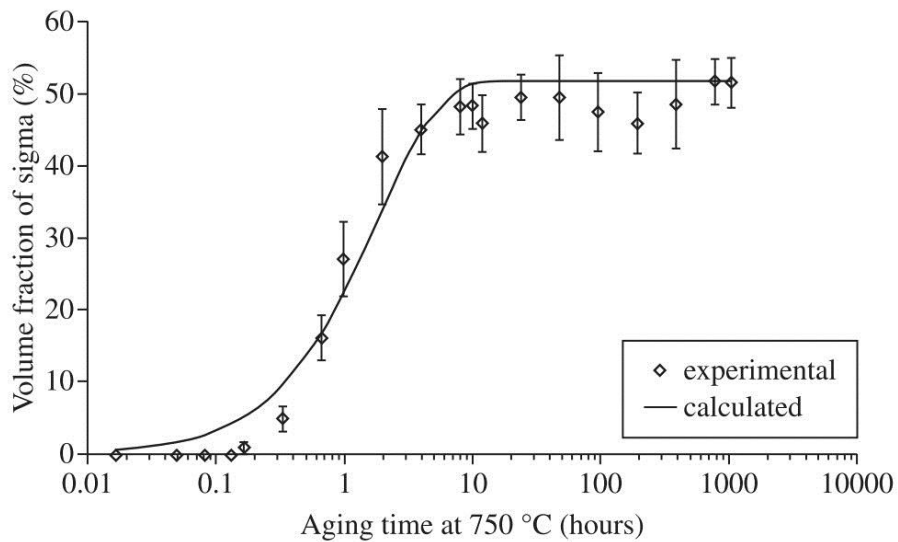


Figura 6. Fração de fase sigma obtida experimentalmente e calculada segundo a expressão JMA para o aço UNS S31803 envelhecido a 750°C<sup>33</sup>.



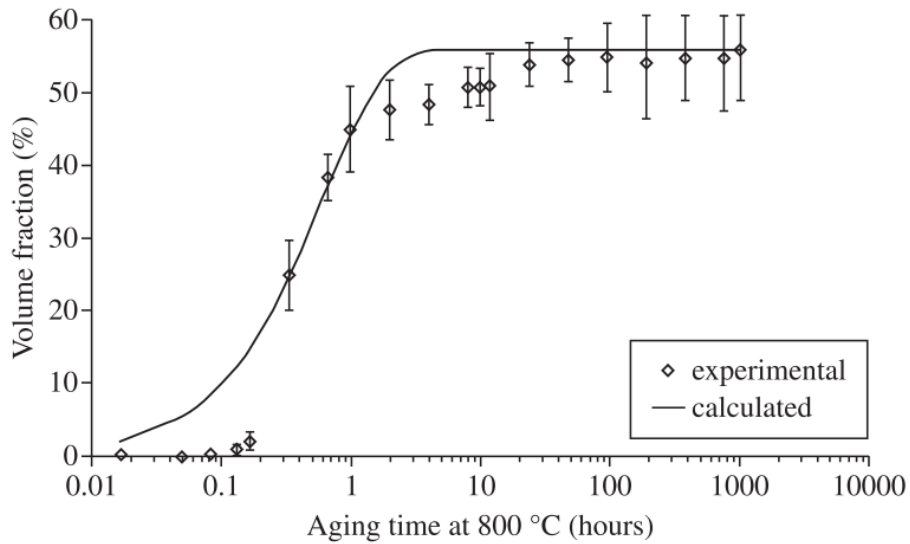


Figura 7. Fração de fase sigma obtida experimentalmente e calculada segundo a expressão JMA para o aço UNS S31803 envelhecido a 800°C<sup>33</sup>.

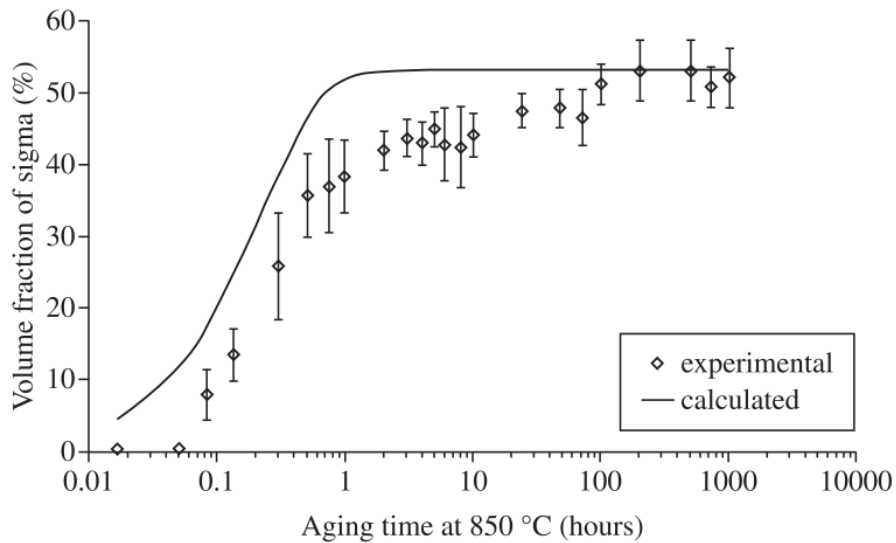


Figura 8. Fração de fase sigma obtida experimentalmente e calculada segundo a expressão JMA para o aço UNS S31803 envelhecido a 850°C<sup>33</sup>.

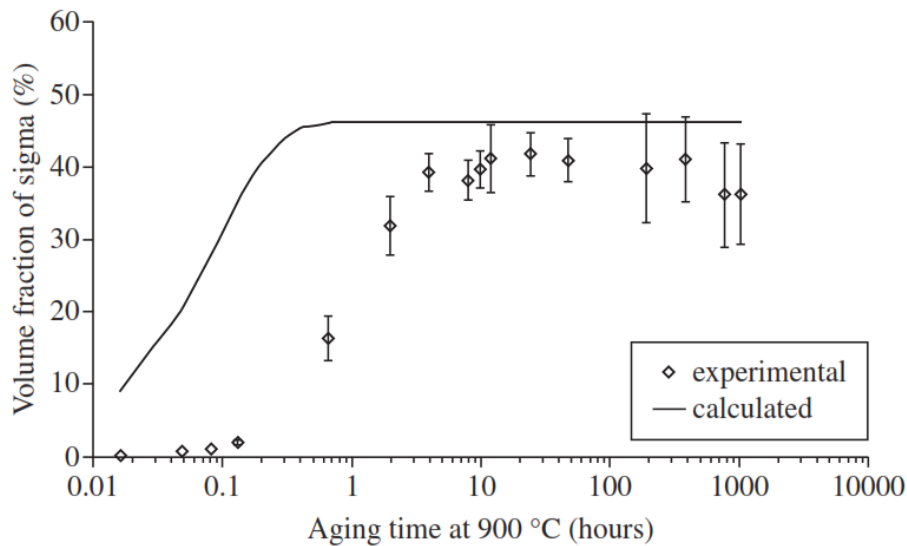


Figura 9. Fração de fase sigma obtida experimentalmente e calculada segundo a expressão JMA para o aço UNS S31803 envelhecido a 900°C<sup>33</sup>.

## 2. OBJETIVOS

O presente projeto tem por objetivo a simulação computacional cinética de formação de fase sigma num aço inoxidável dúplex, verificando se estas são capazes de descrever resultados de envelhecimento de um aço dúplex UNS S31803 entre 700 °C e 900 °C, previamente estudado<sup>33</sup> neste grupo de pesquisa, cujos resultados estão mostrados nas Figuras 5 a 9.

## 3. METODOLOGIA

O aço inoxidável a simular é o mesmo estudado em trabalho anterior<sup>33</sup>, e tem composição química descrita na Tabela 1. O objetivo é criar modelos de simulação da cinética de formação de fase sigma no software DICTRA, considerando-se apenas os elementos Fe, Cr, Ni e Mo, e analisando-se como os modelos geométricos podem influenciar na simulação, e se os resultados destas reproduzem os resultados experimentais das Figuras 5 a 9.

Tabela 1. Composição química (%massa) do aço inoxidável a estudar.

Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	V	Fe
22,20	5,70	2,98	0,160	1,60	0,44	0,07	balanço

As atividades deste trabalho serão realizadas em quatro grandes etapas, descritas nos itens que seguem; o cronograma global destas atividades está descrito na Tabela 2.

**A. Revisão da literatura:** o bolsista de iniciação científica que conduzirá o projeto deverá realizar revisão crítica da literatura, com o objetivo de contextualizar a importância de se conhecer a cinética de formação de fase sigma no processamento e desempenho de aços inoxidáveis dúplex, entender os mecanismos de formação de fase sigma e sua cinética, e os métodos de simulação já estudados, criando o arcabouço necessário para a condução das etapas práticas do projeto, e a discussão dos resultados

**B. Determinação do equilíbrio termodinâmico:** nesta etapa objetiva-se a determinação do equilíbrio termodinâmico através de simulação computacional, utilizando o software Thermo-Calc e bases de dados dedicadas. Esta etapa é necessária para definição da composição química inicial das fases ferrita e austenita nas frações em volumes declaradas no trabalho original<sup>33</sup>, além da determinação da condição de equilíbrio em cada uma das temperaturas de envelhecimento a estudar.

**C. Simulações de cinética de transformação de fases:** determinadas as condições de equilíbrio iniciais de ferrita e austenita, e do equilíbrio nas 5 temperaturas de envelhecimento a estudar (700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C e 900 °C), serão realizadas simulações da cinética de transformação de fases utilizando o software DiCTra e bases de dados dedicadas. A princípio, será utilizado modelo geométrico simples de célula computacional, com difusão unidirecional e interface **plana** (simulando nucleação de sigma em interface ferrita/austenita, com

crescimento na direção da ferrita, ou nucleação em interface de ferrita, ambas com crescimento preferencial para um dos grãos de ferrita, como já realizado em trabalho do grupo<sup>35</sup>. Após os testes de aderência dos resultados desta simulação aos resultados experimentais mostrados nas figuras 5 a 9, novas geometrias de simulação, considerando difusão radial ou esférica, podem ser pesquisadas.

**D. Geração de relatórios parcial e final.**

Tabela 2. Cronograma de atividades do projeto.

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

**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. 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. 1677-1692.
6. J. O. NILSSON. Super duplex stainless steels. Materials Science and Technology, v. 8, 1992, p. 685-700.
7. 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, 2005, p. 130-136.
8. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS. Sigma Phase and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid. Corrosion, v. 61, n. 8, 2005, p. 807-814.
9. J. J. GILMAN. Hardening of high-chromium steels by sigma phase formation. Trans. ASM, v. 43, 1951, p. 161-192.
10. 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. 443-474.

11. E. O. HALL, S. H. ALGIE. The sigma phase. Metallurgical reviews, v. 11, 1966, p. 61-88.
12. 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.
13. ESCRIBA, D.M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. Materials Characterization, [S.l.], v.60, p.1214-1219, 2009.
14. J. H. POTGIETER, K. PREMACHANDRA, E. M. L. E. M. JACKSON, S. NANA. Duplex: complex or simplex. FWP journal, v. 31, 1991, p. 17-29.
15. C. A. BARBOSA, F. Y. MORI, M. H. C. SOUZA, I. G. S. FALLEIROS. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. Metalurgia ABM, n. 227, v. 32, 1976, p. 669-673.
16. Y. S. SATO, H. KOKAWA. Preferential Precipitation Site of Sigma Phase in Duplex Stainless Steel Weld Metal. Scripta Materialia, v. 40, n. 6, 1999, p. 659-663.
17. J. W. ELMER, T. A. PALMER, E. D. SPECHT. Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In-Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 38A, 2007, p. 464-475.
18. I. CALLIARI, M. ZANESCO, E. RAMOUS. Influence of isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. J. Mater. Sci., v. 41, 2006, p. 7643-7649.
19. R. MAGNABOSCO, Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205), Tese (doutorado em engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2001, 181 p.
20. R. MAGNABOSCO, M. MAGALHÃES. Corrosão por pite de aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205) após rápido envelhecimento a 850 C. In: 60º Congresso Internacional Anual da ABM, 2005, Belo Horizonte.
21. R. MAGNABOSCO, M. MAGALHÃES. Formação de fase sigma após rápido envelhecimento entre 700 C e 900 C do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205). In: 59º Congresso Internacional Anual da ABM, 2004, São Paulo.
22. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS. Formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF2205) durante envelhecimento a 850 C. In: 1ª Conferência Brasileira de Temas de Tratamento Térmico - TTT'2003, 2003, Indaiatuba, SP. p. 182-193.
23. R. MAGNABOSCO. Formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700 C e 900 C. In: 60º Congresso Internacional Anual da ABM, 2005, Belo Horizonte. 60º Congresso Internacional Anual da ABM - anais. São Paulo : ABM, 2005.
24. R. MAGNABOSCO, G. H. B. DONATO, R. P. GERZELY. Changes in volumetric fraction of ferrite and sigma phases after isothermal aging between 700°C and 900°C of UNS S 31803 (SAF 2205) duplex stainless steel. In: 17th International Congress of Mechanical Engineering - COBEM'2003, 2003, São Paulo.
25. R. MAGNABOSCO, L. E. OIYE, C. K. SUTTO. Microhardness of UNS S31803 (SAF 2205) duplex stainless steel after isothermal aging between 700°C and 900°C. In: 17th International Congress of Mechanical Engineering - COBEM'2003, 2003, São Paulo.
26. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS, L. S. MONTAGNA, F. BENEDUCE-NETO, D. Y. KOBAYASHI RANZINI. Transformações de fase durante o envelhecimento a 850°C do aço inoxidável UNS S31803. In: 57º Congresso Internacional Anual da ABM, 2002, São Paulo.
27. R. ROMANA. Cinética de formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S32750. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 79 p., disponível em [http://www.fei.edu.br/~rodrmag/mestrado/dissert\\_RR.pdf](http://www.fei.edu.br/~rodrmag/mestrado/dissert_RR.pdf)
28. R. MAGNABOSCO, R. ROMANA. Cinética de precipitação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF 2507). In: 64º Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2009, Belo Horizonte.
29. D. C. DOS SANTOS. Estudo da formação de sigma e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M NaCl do aço UNS S31803 envelhecido a 850°C e 900°C. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 205 p., disponível em [http://www.fei.edu.br/~rodrmag/mestrado/Dissert\\_DCS.pdf](http://www.fei.edu.br/~rodrmag/mestrado/Dissert_DCS.pdf)

30. D. C. SANTOS, R. MAGNABOSCO, Influência da formação de sigma no potencial de pite do aço inoxidável duplex UNS S31803 em solução 0,6 M NaCl envelhecido a 850°C e 900°C. In: 65° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2010, Rio de Janeiro.
31. E. B. DE MÉLO. Investigação das transformações de fase do aço UNS S31803 entre 300°C e 650°C. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 137 p., disponível em [http://www.fei.edu.br/~rodrmag/mestrado/dissert\\_EBM.pdf](http://www.fei.edu.br/~rodrmag/mestrado/dissert_EBM.pdf)
32. E. B. MÉLO, R. MAGNABOSCO, Transformações de fase a 475°C e a 650°C do aço UNS S31803 e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M NaCl. In: 65° Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2010, Rio de Janeiro.
33. R. MAGNABOSCO. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel. *Materials Research*, v. 12, p. 321-327, 2009.
34. E. A. MELO, R. MAGNABOSCO. Influence of the heterogeneous nucleation sites on the kinetics of intermetallic phases formation in aged duplex stainless steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017 (trabalho aceito, a ser publicado em breve)
35. L. C. MORAIS, R. MAGNABOSCO. Experimental investigations and DICTRA ® simulation of sigma phase formation in a duplex stainless steel. *CALPHAD-COMPUTER COUPLING OF PHASE DIAGRAMS AND THERMOCHEMISTRY*, v. 58, p. 214-218, 2017.
36. A. Malik et al. Phase-Field Modeling of Sigma-Phase Precipitation in 25Cr7Ni4Mo Duplex Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, DOI 10.1007/s11661-017-4214-7, 2017 (online first).