

Projeto de Iniciação Científica

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE USO DE PAR DE DIFUSÃO PARA ESTUDO DO EQUILÍBRIO DO SISTEMA FERRO-CROMO

Proponente: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

rodrmagn@fei.edu.br

Departamento de Engenharia de Materiais

Centro Universitário FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

Projeto encaminhado ao programa PBIC/FEI.

Candidato a bolsa: Bruno Matheus Stefano Leite (n° FEI 15.114.125-6)

brunomatheusstefanoleite@gmail.com

RESUMO

O desenvolvimento da técnica de pares de difusão pode trazer grandes avanços na caracterização de equilíbrio de sistemas e suas possíveis transformações de fases, contribuindo com as linhas de pesquisa do proponente do projeto. O início deste desenvolvimento passa pela criação de dispositivo para contenção das amostras planas e polidas capaz de ser utilizado nos dois fornos tubulares a vácuo disponíveis no Centro Universitário FEI para longos tempos de tratamento, adquiridos em projeto de edital Universal do CNPq finalizado em 2010 pelo proponente do projeto. Pode-se então afirmar que o presente projeto tem por objetivo geral o desenvolvimento de metodologia de uso de pares de difusão para estudo de equilíbrio, transformação de fases e difusão em sistemas metálicos, usando o sistema binário Fe-Cr como primeiro alvo de estudo. Objetivos específicos são o desenvolvimento de sistema de contenção de amostras de pares de difusão de elementos puros, no formato de chapas, para uso nos dois fornos tubulares a vácuo de pequenas dimensões do Centro Universitário FEI, o teste deste sistema de contenção com o par Fe-Cr em duas temperaturas, 1000 °C (onde apenas existem as fases ferrita e austenita) e a 750 °C (onde podem existir as fases ferrita, alfa linha e sigma), e a avaliação das microestruturas e fases formadas após estes tratamentos térmicos.

Palavras-chave: Diagramas de fases, sistema Fe-Cr, Thermo-Calc, equilíbrio termodinâmico, par de difusão.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA, COM SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

Um sistema metalúrgico de grande interesse tecnológico e acadêmico é o Fe-Cr, base dos aços inoxidáveis, caracterizado por ser um sistema isomorfo que em baixas temperaturas apresenta linhas solvus, uma transformação eutetóide e um domo de miscibilidade¹. A solução sólida extensa indicada na Figura 1 como “ $\alpha\delta\text{Fe}$ ” é usualmente conhecida como ferrita, e tem como estrutura cristalina a mesma do Ferro puro à temperatura ambiente, ou seja cúbica de corpo centrado (CCC). Ainda para o Ferro puro entre 1394 °C e 912 °C, em teores de Cr de até aproximadamente 13%, tem-se o campo da fase “ γFe ”, ou austenita, de estrutura cúbica de faces centradas (CFC). A terceira fase sólida é a sigma (σ), apresentando trinta átomos por célula unitária de sua estrutura tetragonal com relação (c / a) próxima de 0,52 e não magnética².

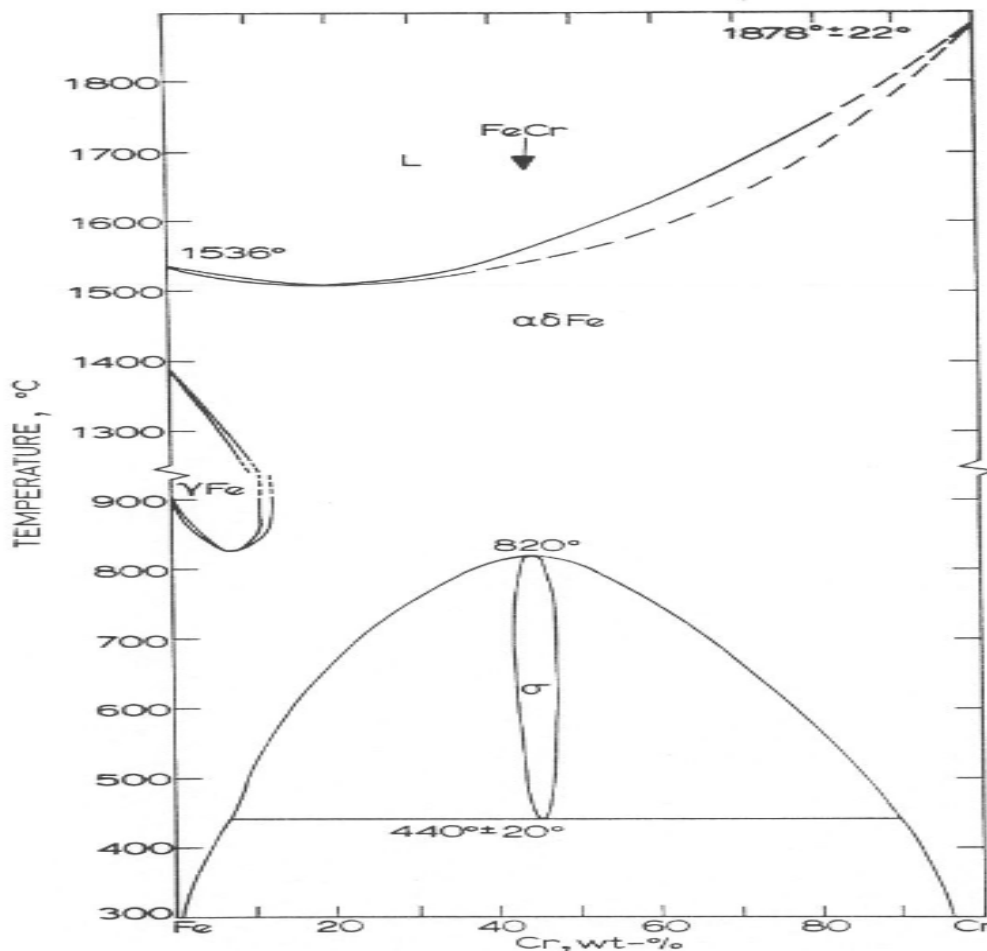


Figura 1. Binário Fe-Cr¹.

Na Figura 2, o binário Fe-Cr, calculado com o auxílio do Thermo-Calc[®] usando a base de dados TCFE8 é apresentado em detalhes, com o eixo das composições, nas abcissas, escalado em fração atômica. Nesta simulação, a fase

σ tem como máxima temperatura de ocorrência 831 °C, na composição Fe - 46%at Cr. Nota-se já neste detalhe que simulações nem sempre são totalmente aderentes com os diagramas presentes na literatura, já que na Figura 1 este mesmo ponto está indicado como 820 °C. Situação semelhante ocorre com o patamar eutetóide, que no exemplo de literatura da Figura 1 encontra-se a 440 ± 20 °C, enquanto que na simulação do Thermo-Calc da Figura 2 o patamar eutetóide se encontra a 514 °C. Ainda de acordo com a simulação da Figura 2, nesta transformação eutetóide a fase σ , cuja composição é 50,9 %at Cr, se decomporia em duas fases α de estrutura CCC, uma com aproximadamente 19,5 %at Cr e a outra, também conhecida como α' , ou a rica em Cr, de 84,4 %at Cr.

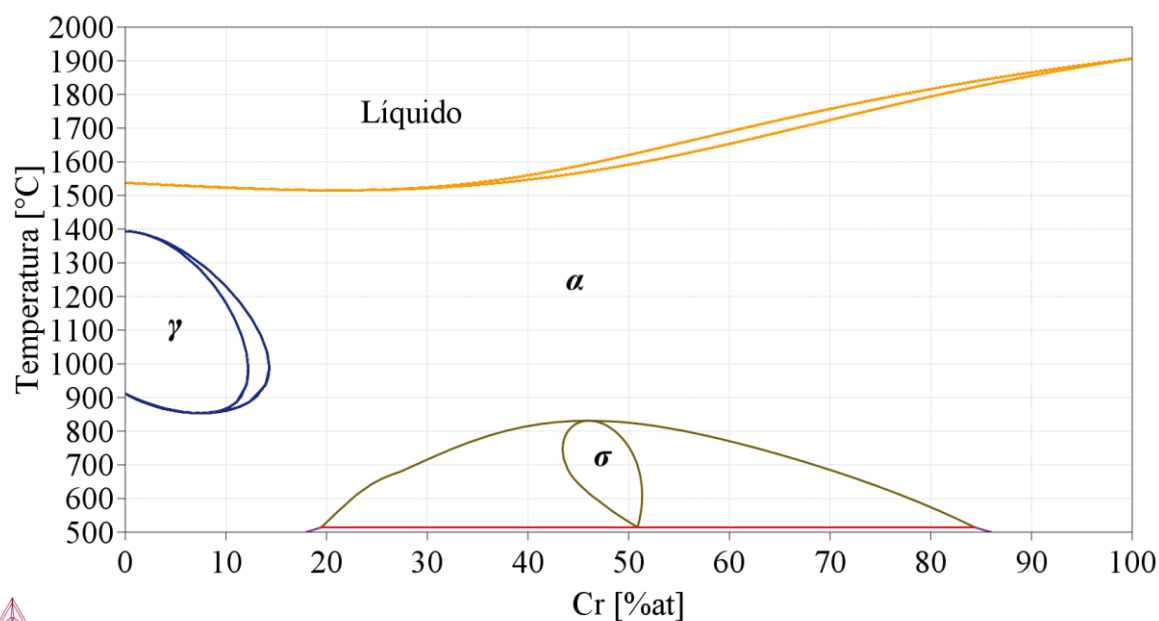


Figura 2. Binário Fe-Cr calculado com o auxílio do Thermo-Calc® base de dados TCFE8.

As fases σ e α' tem sido extensamente estudadas, inclusive pelo grupo de pesquisa do proponente, por serem deletérias à tenacidade e à resistência a corrosão de aços inoxidáveis dúplex (AID)³⁻¹⁴. Nos AID, as fases podem ser multicomponente, já que estes materiais são ligas baseadas no sistema FeCrNiMoN, o que dificulta o conhecimento da cristalografia, das composições químicas de equilíbrio e das temperaturas de transformação envolvidas. Essas informações são cruciais para o entendimento das transformações de fases e previsão, por simulação computacional, das microestruturas e consequentes propriedades mecânicas e de resistência a corrosão.

Uma forma de estudar as características de fases específicas é através da criação de pares de difusão¹⁵⁻²², inicialmente de sistemas binários, para depois criarem-se sistemas de 3 ou mais componentes. Nesta técnica, amostras dos elementos

puros são preparadas para terem superfícies planas e polidas, que são postas em contato e levadas a fornos para aquecimento. Quando este se dá por tempos prolongados, superiores a 100 h ou até 1000 h, dependendo da temperatura, pretende-se estudar a formação das fases em equilíbrio no sistema, principalmente na posição da interface inicial do par de difusão formado^{15,16,20-22}. Pares de difusão aquecidos por intervalos de tempo regulares trazem informações acerca das possíveis transformações de fases e seus mecanismos, e permitem o estudo de coeficientes de difusão¹⁷⁻¹⁹.

Dois exemplos de aparatos experimentais para criação de pares de difusão são mostrados nas Figuras 3 e 4. Dificuldades inerentes na criação destes pares são a obtenção de superfícies planas e polidas, a manutenção destas superfícies em perfeito contato durante o aquecimento, e a garantia de manutenção de atmosfera inerte durante o aquecimento.

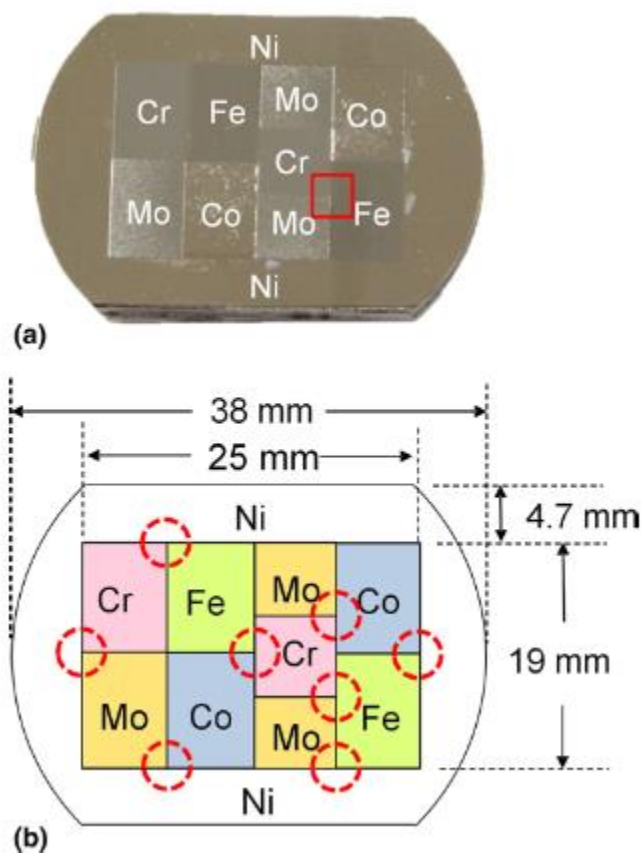
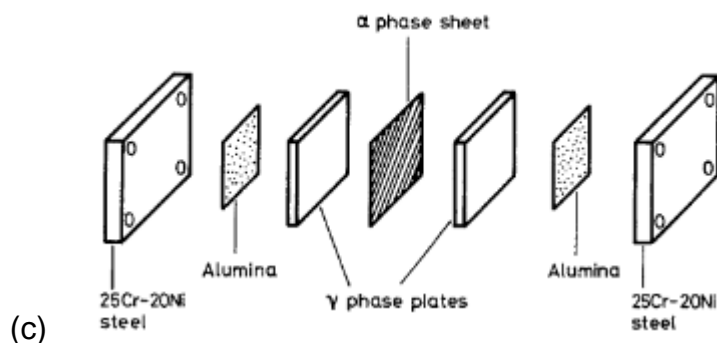


Figura 3. Arranjo experimental de múltiplos pares de difusão no sistema FeCrMoCoNi, usando recipiente de contenção de Ni²¹.



(c) Figura 4. Arranjo experimental de pares de difusão no sistema FeCrNi, usando dispositivo de contenção fixado por 4 parafusos e placas de aço inoxidável¹⁶.

2. OBJETIVOS

Pode se notar que o desenvolvimento da técnica de pares de difusão pode trazer grandes avanços na caracterização de equilíbrio de sistemas e suas possíveis transformações de fases, contribuindo com as linhas de pesquisa do proponente do projeto. O início deste desenvolvimento passa pela criação de dispositivo para contenção das amostras planas e polidas capaz de ser utilizado nos dois fornos tubulares a vácuo disponíveis no Centro Universitário FEI para longos tempos de tratamento, adquiridos em projeto de edital Universal do CNPq finalizado em 2010 pelo proponente do projeto²³.

Assim, o presente projeto tem por objetivo geral o desenvolvimento de metodologia de uso de pares de difusão para estudo de equilíbrio, transformação de fases e difusão em sistemas metálicos, usando o sistema binário Fe-Cr como primeiro alvo de estudo. Objetivos específicos são:

- i) desenvolvimento de sistema de contenção de amostras de pares de difusão de elementos puros, no formato de chapas (como o mostrado na Figura 4), para uso nos dois fornos tubulares a vácuo de pequenas dimensões do Centro Universitário FEI;
- ii) teste do sistema de contenção com o par Fe-Cr em duas temperaturas, 1000 °C (onde apenas existem as fases α e γ) e a 750 °C (onde podem existir as fases α , α' e σ);
- iii) avaliação das microestruturas e fases formadas.

3. METODOLOGIA

As atividades deste trabalho serão realizadas em quatro grandes etapas, descritas nos itens que seguem; o cronograma global destas atividades está descrito na Tabela 1.

A. Criação e construção de dispositivo para par de difusão: o aluno de IC, sob orientação do proponente, irá desenvolver o projeto e acompanhar a construção de dispositivo de contenção de par de difusão Fe-Cr, usando para tal chapas de aço inoxidável dúplex e barras de aço inoxidável superdúplex disponíveis no Centro Universitário FEI, e amostras de Fe e Cr puros gentilmente cedidas pela Villares Metals, baseando-se no dispositivo apresentado na Figura 4.

B. Preparação de amostras e tratamentos térmicos: com 4 unidades do dispositivo construídas, o aluno preparará pares de difusão Fe-Cr para tratamento nas temperaturas de 1000 °C e 750 °C por tempos de 120 h (5 dias) e 1080 h (45 dias) nos fornos tubulares a vácuo disponíveis no Centro Universitário FEI.

C. Caracterização microestrutural e análise de dados: Após os tratamentos térmicos as amostras serão cortadas para se ter plano de observação perpendicular ao plano de contato original entre os elementos puros. As amostras serão caracterizadas metalograficamente por microscopia óptica, terão as fases caracterizadas por difração de raios-X, e se houver disponibilidade de equipamento até jun.19, serão analisadas por microscopia eletrônica de varredura, usando detector de elétrons retroespalhados e EDS. Com as caracterizações microestruturais pretende-se avaliar se o dispositivo e metodologia criados são eficazes para a geração de sistemas binários em equilíbrio, e determinar características das fases formadas, iniciando a validação experimental das simulações computacionais do binário Fe-Cr.

D. Redação de relatórios técnicos e publicações científicas: Além da elaboração de relatório parcial para entrega ao PIPEX na metade da vigência do projeto, e relatório final para entrega no término da vigência da bolsa solicitada, pretende-se a publicação dos resultados em pelo menos um evento nacional, para divulgação dos resultados deste projeto.

Tabela 1. Cronograma de atividades do projeto.

Atividade	Mês de execução											
	Set/18	Out/18	Nov/18	Dez/18	Jan/19	Fev/19	Mar/19	Abr/19	Mai/19	Jun/19	Jul/19	Ago/19
A												
B												
C												
D												

4. FOMENTO SOLICITADO

Nesta proposta, solicita-se para o candidato bolsa de Iniciação Científica no âmbito do programa PBIC/FEI pelo período de 12 meses.

REFERÊNCIAS

1. G. V. Raynor, V. G. Rivlin. Phase equilibria in iron ternary alloys. The Institute of Metals : London, 1985, p. 316-32.
2. J. R. Davis (ed), ASM specialty handbook – stainless steels. ASM : Metals Park, 1994, p. 51-4.
3. 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.
4. E. A. Melo, R. Magnabosco. Influence of the Heterogeneous Nucleation Sites on the Kinetics of Intermetallic Phase Formation in Aged Duplex Stainless Steel. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, v. elet, p. 1-12, 2017.
5. 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. 1554-1565, 2016.
6. M. B. Paschoal, R. ROMANA, R. Magnabosco. QUANTIFICAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX POR ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA EFEITO DE DIFERENTES FONTES DE IMAGENS. Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, v. 12, p. 310-317, 2015.
7. E. B. Melo, R. Magnabosco. EVALUATION OF MICROSTRUCTURAL EFFECTS ON THE DEGREE OF SENSITIZATION (DOS) OF A UNS S31803 DUPLEX STAINLESS STEEL AGED AT 475°C. CORROSION, v. 71, p. 1490-1499, 2015.
8. D. C. Santos, R. Magnabosco, C. MOURA-NETO. Influence of sigma phase formation on pitting corrosion of an aged UNS S31803 duplex stainless steel. CORROSION, v. 69, p. 900-911, 2013.
9. E. B. Melo, R. Magnabosco, C. MOURA-NETO. Influence of the microstructure on the degree of sensitization of a duplex stainless steel UNS S31803 aged at 650°C. Materials Research (São Carlos. Impresso), v. 16, p. 1336-1343, 2013.
10. R. Magnabosco; D. C. dos Santos. Intermetallic Phases Formation During Short Aging between 850°C and 950°C of a Superduplex Stainless Steel. Journal of Materials Research and Technology, v. 1, p. 71-74, 2012.
11. T. F. Fontes, R. MAGNABOSCO, M. Terada, A. F. Padilha, I. Costa. Corrosion Versus Mechanical Tests for Indirect Detection of Alpha Prime Phase in UNS S32520 Super Duplex Stainless Steel. Corrosion (Houston, Tex.), v. 67, p. 045004, 2011.
12. R. Magnabosco. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel. Materials Research, v. 12, p. 321-327, 2009.
13. R. Magnabosco, N. Alonso-Falleiros. Pit Morphology and Its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. Corrosion (Houston, Tex.), Houston, TX, v. 61, n.2, p. 130, 2005.

14. R. Magnabosco, N. Alonso-Falleiros. Sigma Phase Formation and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid. Corrosion (Houston, Tex.), Houston, v. 61, n.8, p. 807, 2005.
15. V. M. Lopez-Hirata et al. Phase Separation in Aged Diffusion-Couples Fe/Fe-40 at%Cr Alloy. Materials Transactions, Vol. 52, No. 12 (2011) p. 2155-8
16. M. Kajihara et al. Experimental Study on dissolution of a phase in $\gamma/\alpha/\gamma$ diffusion couples of the Fe-Cr-Ni system. ISIJ International, v. 33, 1993, p. 498-507
17. J. Dai, et al. Diffusion behavior and reactions between Al and Ca in Mg alloys by diffusion couples. J. Mater. Sci. Technol. (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.10.007>
18. S. Santra, A. Paul. Estimation of intrinsic diffusion coefficients in a pseudo-binary diffusion couple. Scripta Materialia 103 (2015) p. 18–21
19. H. Larsson, A. Engström. A homogenization approach to diffusion simulations applied to $\alpha+\gamma$ Fe–Cr–Ni diffusion couples. Acta Materialia 54 (2006) p. 2431–2439
20. M. A. Dayananda. An Examination of a Multicomponent Diffusion Couple. Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 27 No. 6 2006 p. 572-581
21. S. Cao, J-C. Zhao. Determination of the Fe-Cr-Mo Phase Diagram at Intermediate Temperatures using Dual-Anneal Diffusion Multiples. Journal of Phase Equilibria and Diffusion Vol. 37 No. 1 2016 p. 25-38.
22. R. E. Hoggan et al. Interdiffusion behavior of U₃Si₂ with FeCrAl via diffusion couple studies. Journal of Nuclear Materials 502 (2018) p. 356-369
23. R. Magnabosco. Cinética das transformações de fase em aço inoxidável superdúplex. Relatório final de projeto, disponível em https://fei.edu.br/~rodrimagn/PROJETOS_IC/2011/Universal2008-relat-final.pdf consultado em 15.ago.2018