

Projeto de Pesquisa

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA FORMAÇÃO DE FASE SIGMA EM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX DURANTE RESFRIAMENTO CONTÍNUO

Proponente: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco

rodrmagn@fei.edu.br

candidata a bolsa: Rayanne Araújo Andrade

rayanneaa@hotmail.com

FEI 11.216.004-9

Início previsto: set.2019, término previsto ago.2020

Departamento de Engenharia de Materiais

Centro Universitário FEI

Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

02 de setembro de 2019

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. Além disso, após os tratamentos de solubilização, ou mesmo soldagem, de aços inoxidáveis dúplex podem levar a formação destas fases deletérias durante ciclos de resfriamento contínuo. Assim, o presente projeto tem por objetivo a simulação computacional cinética de formação de fase sigma num aço inoxidável dúplex durante o resfriamento a partir de temperaturas de solubilização, onde apenas as fases ferrita e austenita existem, verificando se estas são capazes de descrever o início da precipitação durante resfriamento contínuo a taxa de resfriamento constante, permitindo o esboço de curvas de transformação sob resfriamento contínuo (TRC) para este aço, com o uso do software DICTRA®.

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

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 corrosão¹⁻⁵. 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 água⁶.

No entanto, é possível a ocorrência de fases intermetálicas ricas em cromo e molibdênio, notadamente as fases chi e sigma, em temperaturas 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 sigma⁶⁻¹⁴.

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 sigma¹⁵⁻¹⁶.

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_{σ} é a energia de ativação para formação de fase sigma, R é a

constante universal dos gases ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 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 interface¹⁷.

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

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

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 envelhecimento¹⁷; ao passo que entre 850°C e 900°C por até 40 min¹⁸, pode-se encontrar $n=4,11$. Contudo, não há descrição nestes trabalhos¹⁷⁻¹⁸ 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^{7,8,19-26}. 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 2²⁷⁻³⁴. 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^{29,30,33}, tornando esta hipótese pouco provável.

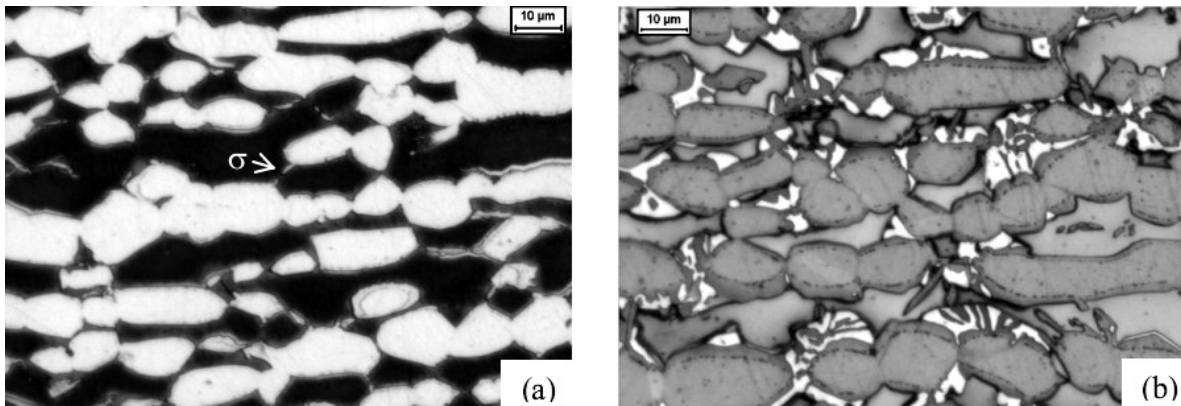


Figura 1. Aço UNS S31803 envelhecido a 900°C por (a) 3min e (b) 1h. Sigma é a fase branca, ferrita a fase mais escura, e a fase que decora os contornos de grão da austenita em (b) são nitretos de cromo. Ataque de Behara modificado²⁹.

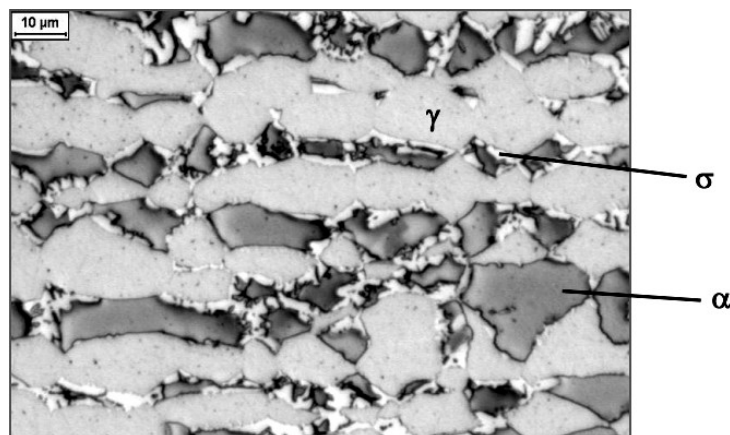


Figura 2. Aço UNS S32750 envelhecido a 900°C por 10min. Sigma é a fase branca, ferrita a fase mais escura. Ataque de Behara modificado²⁷.

Constata-se ainda que o crescimento de fase intermetálica se dá pelo consumo da ferrita presente²²⁻³³, 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 os mostrados nas Figuras 4 e 5.

Trabalho recente deste grupo de pesquisa³⁶ 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 fase³⁷, 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. Usando esta tática, foi possível estender a faixa de simulação adotada no último trabalho publicado deste grupo³⁶ permitindo a simulação dos envelhecimentos isotérmicos num aço inoxidável dúplex em diferentes temperaturas³⁸.

Fica então uma lacuna tecnológica, a de conseguir prever o instante inicial de formação de fase sigma não num envelhecimento isotérmico, como já demonstrado possível tanto por técnicas experimentais quanto de simulação, mas num resfriamento contínuo sob taxa constante a partir das temperaturas de solubilização, ou as que se atingem num processo de soldagem, permitindo prever as transformações de fase envolvidas na formação de fase sigma durante estes resfriamentos. Este tipo de simulação, teoricamente possível no software DICTRA mas ainda não testada, permitirá a construção de diagramas de transformação sob resfriamento contínuo (TRC), descrevendo quais taxas de resfriamento são seguras

no processamento dos aços inoxidáveis dúplex para evitar a formação de fase sigma

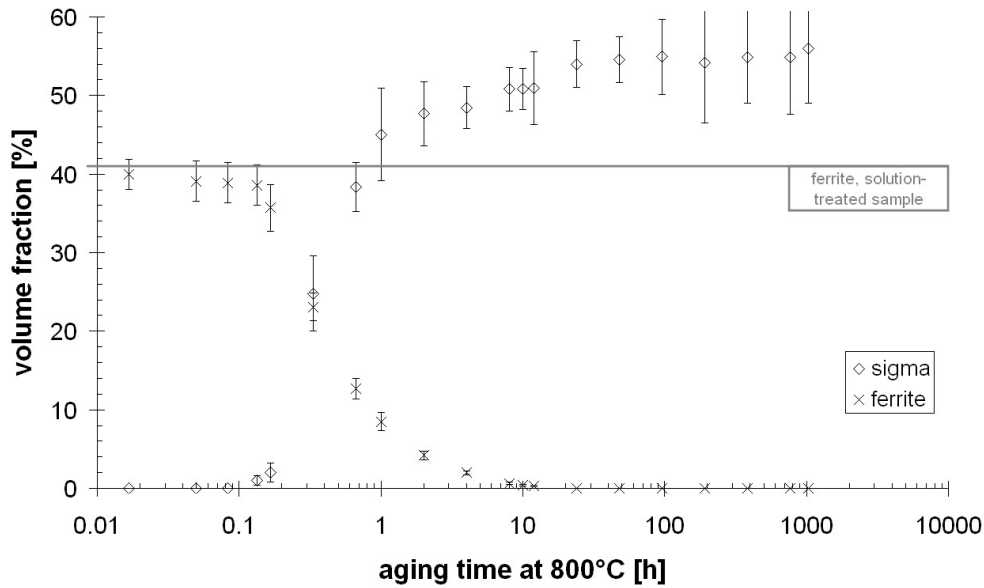


Figura 3. Frações volumétricas de ferrita e austenita do aço UNS S31803 envelhecido a 800°C³³.

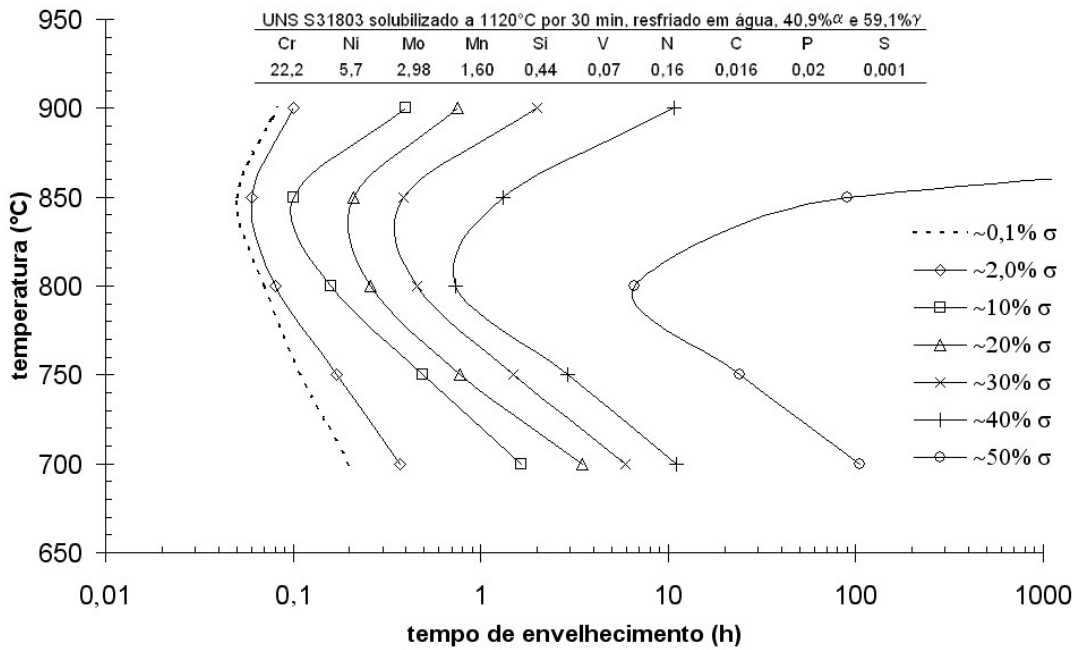


Figura 4. Diagrama TTP do UNS S31803³³.

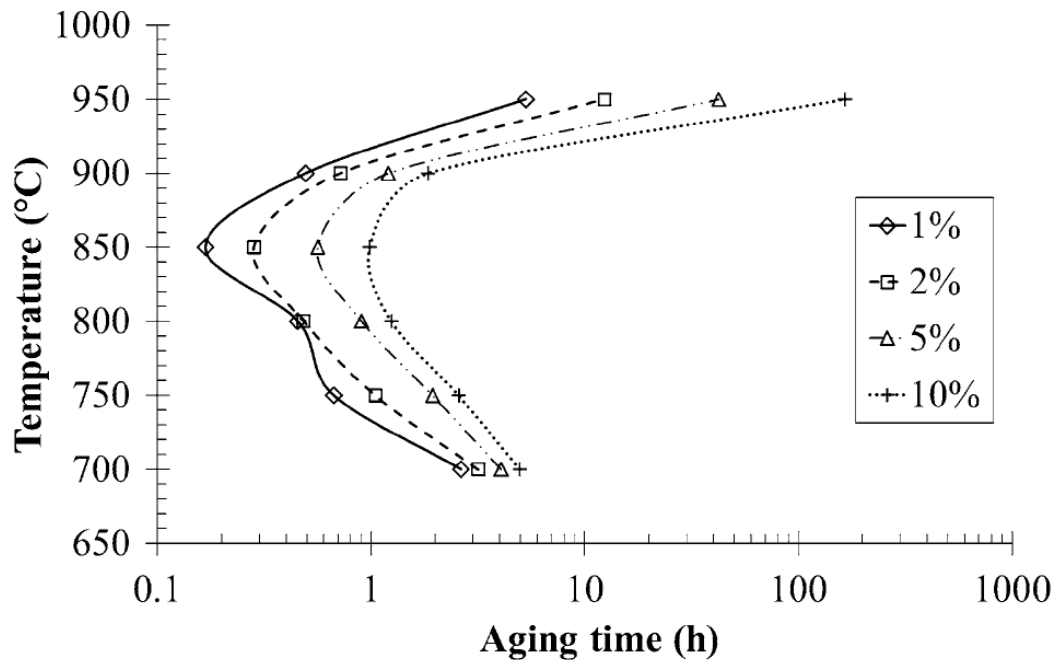


Figura 5. Diagrama TTP do UNS S31803³⁵.

2. OBJETIVOS

O presente projeto tem por objetivo a simulação computacional cinética de formação de fase sigma num aço inoxidável dúplex durante o resfriamento a partir de temperaturas de solubilização, onde apenas as fases ferrita e austenita existem, verificando se estas são capazes de descrever o início da precipitação durante resfriamento contínuo a taxa de resfriamento constante, permitindo o esboço de curvas de transformação sob resfriamento contínuo (TRC) para este aço, com o uso do software DICTRA[®].

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. Revisão da literatura: A orientada de IC 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: 1) da composição química inicial das fases ferrita e austenita, 2) qual a temperatura onde se obtém a estrutura dúplex de 50% de cada uma destas fases, que será a temperatura a partir da qual os resfriamentos a simular terão início, e 3) os intervalos de temperatura onde a formação de fase sigma é possível.

C. Simulações de cinética de transformação de fases: determinadas as condições de equilíbrio iniciais de ferrita e austenita, e do equilíbrio nas temperaturas a estudar, 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. Diferentes taxas de resfriamento serão testadas a partir da temperatura de formação da estrutura dúplex, avaliando a fração de fase sigma

formada em cada taxa escolhida, permitindo obter os dados de início de formação de sigma e a construção do diagrama TRC. Obtendo-se sucesso, poder-se-á testar diferentes configurações de células computacionais, temperaturas de início e influência de diferentes elementos na composição química.

D. Elaboração de relatórios parciais ao orientador, relatório de andamento para avaliação do PBIC-FEI e relatório final de projeto, e suas respectivas entregas, sinalizadas por #, @ e % na Tabela 1.

Tabela 1. 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/~rodmagn/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/~rodrigmagn/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/~rodrigmagn/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. D. C. dos 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.
36. 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.
37. 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).
38. R. Magnabosco, L. C. Morais, D. C. dos Santos . Use of composition profiles near sigma phase for assessment of localized corrosion resistance in a duplex stainless steel. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 64, p. 126-130, 2019.