

CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS DELETÉRIAS EM AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX UNS S32205

I. J. Marques¹, T. F. A. Santos^{1,*}

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Mecânica,
Av. da Arquitetura, s/n – Cidade Universitária, Recife – PE – CEP: 50750-550

* tiago.felipe@ufpe.br

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex são materiais com excelentes propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, porém devido à presença de altas frações mássicas de diversos elementos de liga, estes materiais são propensos à formação de fases deletérias que minimizam estas propriedades. A principal fase deletéria encontrada nos aços inoxidáveis é a fase sigma, que provoca uma redução na ductilidade e resistência à corrosão do material. Foram realizados tratamentos isotérmicos para o estudo da cinética de formação da fase sigma, esse estudo foi conduzido através de análises da evolução da microestrutura durante o aumento do tempo de tratamento isotérmico, e análise quantitativa da evolução da fração volumétrica de fase sigma. Foi verificado que a cinética de formação de fase sigma muda de comportamento conforme há evolução na precipitação dessa fase.

Palavras-chave: aços inoxidáveis duplex, fase sigma, fase chi, tratamentos isotérmicos.

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex são utilizados em aplicações que demandem alta resistência mecânica e à corrosão, sua microestrutura é composta por frações balanceadas de austenita e ferrita, que na ausência de fases deletérias garante seu excelente desempenho devido à combinação da resistência mecânica elevada da ferrita e a alta tenacidade da austenita. Porém, a presença de estabilizadores de ferrita como Cr e Mo aumentam a faixa de precipitação e a cinética de precipitação de fases deletérias, como a fase sigma, a fase chi e carbeto, que são prejudiciais às propriedades mecânicas e de resistência à corrosão ^(1, 2). A principal fase deletéria nos aços inoxidáveis duplex é a fase sigma, um sistema intermetálico Fe-Cr-Mo estável em temperaturas entre 600 °C e 1000° C, que se forma próxima a sítios ferríticos onde há alta concentração de cromo e molibdênio ⁽³⁾, na sua formação há a difusão dos estabilizadores de ferrita em direção ao núcleo da fase sigma, e conforme ocorre o crescimento desta fase os sítios ferríticos passam a ter o níquel apresentando maiores concentrações, assim com a diminuição na concentração de estabilizadores de ferrita e aumento na concentração de estabilizadores de austenita, os grãos ferríticos se tornam austenita secundária (uma austenita empobrecida em Cr e Mo) ⁽⁴⁾, tendo assim que a fase sigma é formada numa reação de decomposição eutetóide da ferrita.

A formação da fase sigma ocorre através de diversos mecanismos, o surgimento da fase sigma é precedido pela formação de nitreto de cromo hexagonal e da fase chi, que atua como sítio de nucleação heterogênea para a fase sigma, sendo a fase sigma incapaz de se formar em interfaces ferrita-ferrita, onde esta só se forma precedida pela fase chi, e ambas as fases nucleiam nos pontos triplos ferrita-ferrita-austenita e interfaces austenita-ferrita, porém uma vez que a fase chi é uma fase metaestável esta tende a se transformar em sigma ⁽⁴⁾. A cinética de precipitação da fase sigma é influenciada pela temperatura, devido a ser uma transformação que ocorre através de nucleação e crescimento e, portanto, depende de processos difusivos, além disto, a temperatura influencia o mecanismo de formação da fase sigma. A formação da fase sigma ocorre em dois estágios: nucleação e crescimento controlados por interface (intergranular) e, em seguida, por crescimento controlado por difusão com a evolução da fração volumétrica ⁽⁵⁾. Este segundo mecanismo está relacionado à redução da área interfacial com o aumento

da quantidade de fase sigma que ocupa esse campo, uma vez que as interfaces já foram consumidas no primeiro mecanismo. Outro fator que altera a cinética da formação da fase sigma é o tamanho de grão do material, uma vez que as interfaces são o sítio preferencial para a precipitação desta fase, uma menor granulometria favorece inicialmente a cinética de formação da fase sigma, porém com a evolução da fração da fase sigma a cinética tende a se assemelhar com a cinética em materiais de maior granulometria, uma vez que ocorre a formação da austenita secundária mais dispersa que retarda a formação e crescimento da fase sigma em estágios avançados de precipitação ⁽⁶⁾.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foi utilizada uma chapa de aço inoxidável duplex UNS 32205 no estado como recebida, a composição química do material é mostrada na **Tabela 1**; a chapa foi seccionada em amostras e estas foram submetidos a tratamentos isotérmicos em um forno mufla sob temperatura de 850 °C por diferentes intervalos de tempo entre 10 minutos e 5 horas, cronometrados após a estabilização da temperatura do forno depois das mesmas serem inseridas no forno. Ao término do tempo de tratamento programado, as amostras foram rapidamente resfriadas em água para preservar a microestrutura de alta temperatura obtida durante o tratamento térmico. Após os tratamentos isotérmicos as amostras passaram por preparação metalográfica, e submetidas a ataque eletroquímico seletivo sobre a fase sigma e a ferrita, sendo este ataque sendo feito em solução de 10% em massa de KOH em água sob 2,5 Vcc por 60 s. As amostras polidas e submetidas a ataques eletroquímicos foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para análise qualitativa e quantitativa, as análises quantitativas foram realizadas com o auxílio dos softwares ImageJ e Origin. Também foi realizada análise de microscopia eletrônica de varredura com sinal de elétrons retroespalhados de contraste químico em amostras não atacadas.

Tabela 1. Composição química (% em peso) do aço inoxidável duplex UNS 32205.

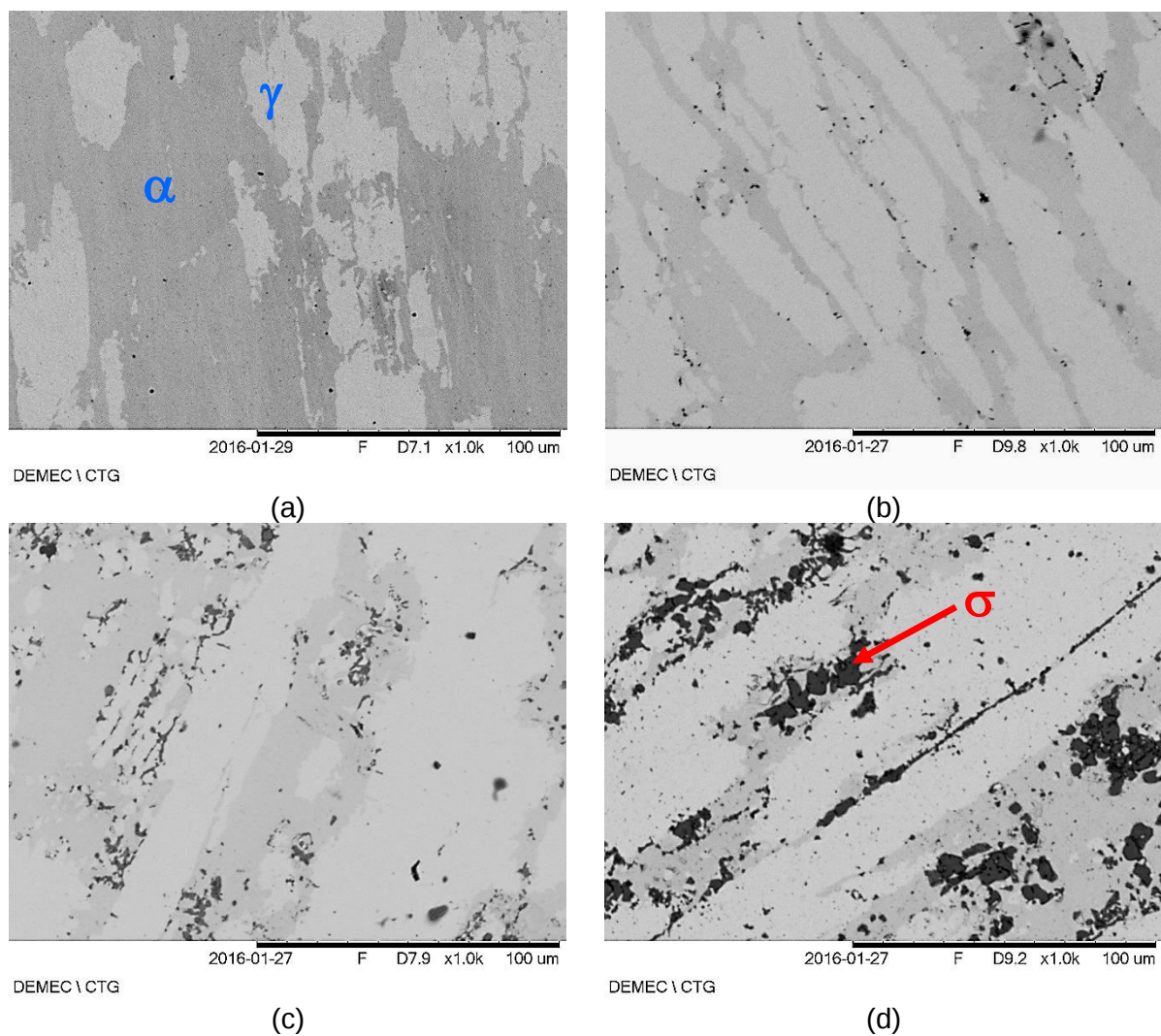
UNS	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	P	S
32205	0,02	0,30	1,80	22,5	5,40	2,80	0,16	0,030	0,001

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Análise microestrutural

Foi utilizada microscopia eletrônica de varredura para a análise da evolução temporal da precipitação da fase sigma; a precipitação de intermetálicos se inicia na interface austenita-ferrita como pequenos núcleos, a precipitação evolui com o crescimento dos precipitados seguindo esta interface e o início do surgimento de pequenos precipitados nos sítios ferríticos. A partir de 1 hora de transformação, os precipitados apresentam crescimento em direção ao centro dos grãos ferríticos, consumindo estes grãos. Dessa forma, a fase intermetálica desenvolve inicialmente um crescimento que forma grãos de geometria lamelar, e após tempos mais longos de precipitação, os grãos tendem a se tornarem equiaxiais. A

Figura 1 mostra as micrografias obtidas para cada tratamento térmico realizado.



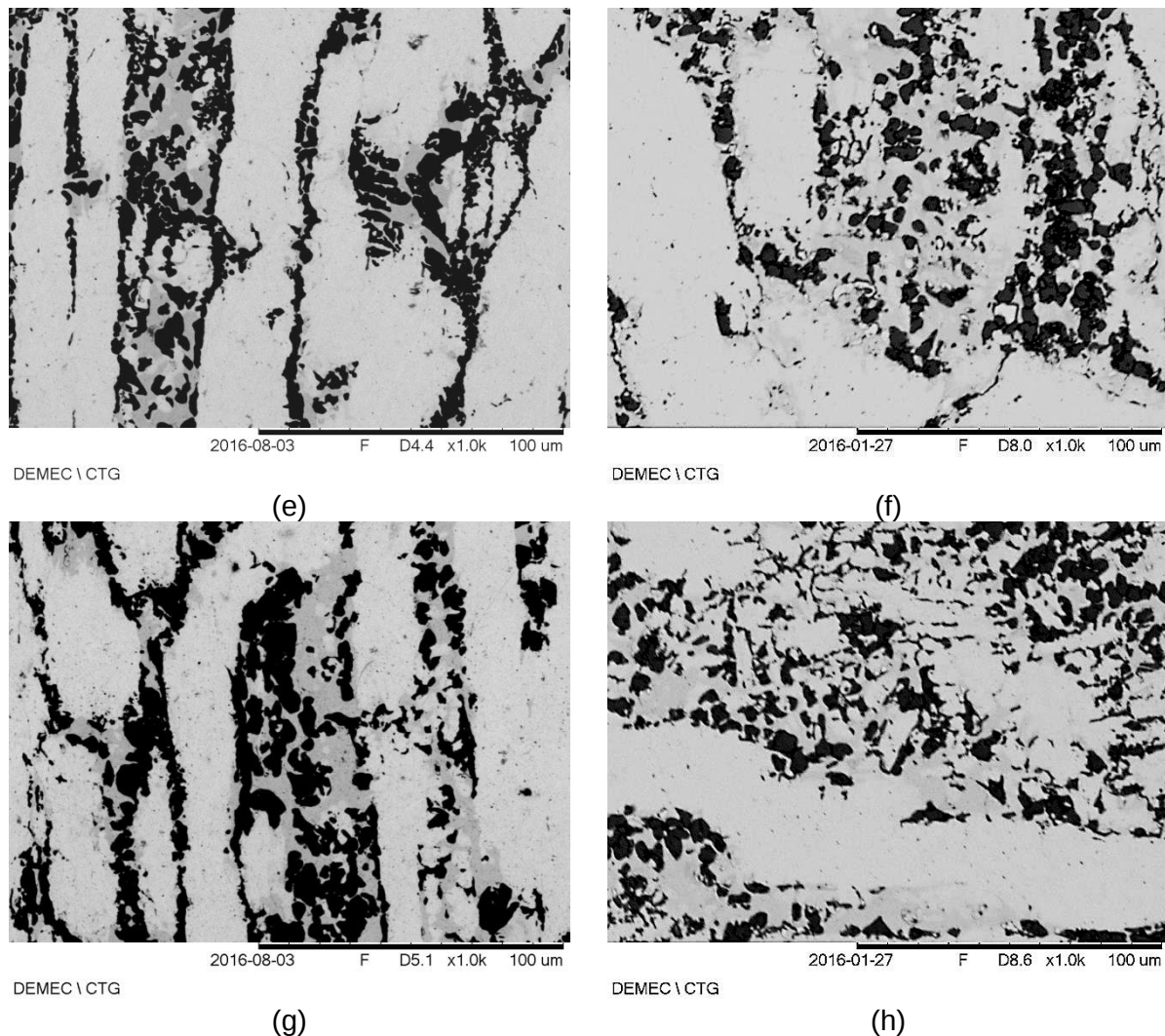


Figura 1. Micrografias obtidas sob cada tratamento térmico, a fase sigma é a mais escura, tempos de tratamento: (a) Metal de base, (b) 10 minutos, (c) 30 minutos, (d) 1 hora, (e) 2 horas, (f) 3 horas, (g) 4 horas, (h) 5 horas.

Devido ao ataque eletroquímico em KOH revelar as fases ricas em Cr e as fases chi e sigma terem teores aproximados deste elemento, não é possível distingui-las por meio deste ataque, por isso foi realizada caracterização por microscopia eletrônica de varredura utilizando principalmente os sinais de elétrons retroespalhados por fornecerem um contraste químico e permitirem a distinção entre as fases intermetálicas. A

Figura 2 apresenta os resultados dessa análise. Observou-se que até 10 minutos de tratamento isotérmico em 850 °C, a fase chi compreende quase que totalmente a fração de intermetálicos, esta fase tende a se decompor dando lugar à fase sigma,

sendo a fase chi decresce consideravelmente após 1 hora de tratamento. Nesta imagem, a fase chi, por se mais densa, aparece mais clara, seguida da sigma, da ferrita e, por último, a fase menos densa, a austenita.

A

Figura 3 apresenta o espectro de EDS das diversas fases observadas durante a análise de EBSD. Foi verificada a existência das fases sigma e chi, que foram distinguidas pelo teor de Mo baseado na literatura ^(4, 5). As fases ferrítica e austenítica foram distinguidas pelo teor de Ni, por este ser o principal gamagênico presente na liga.

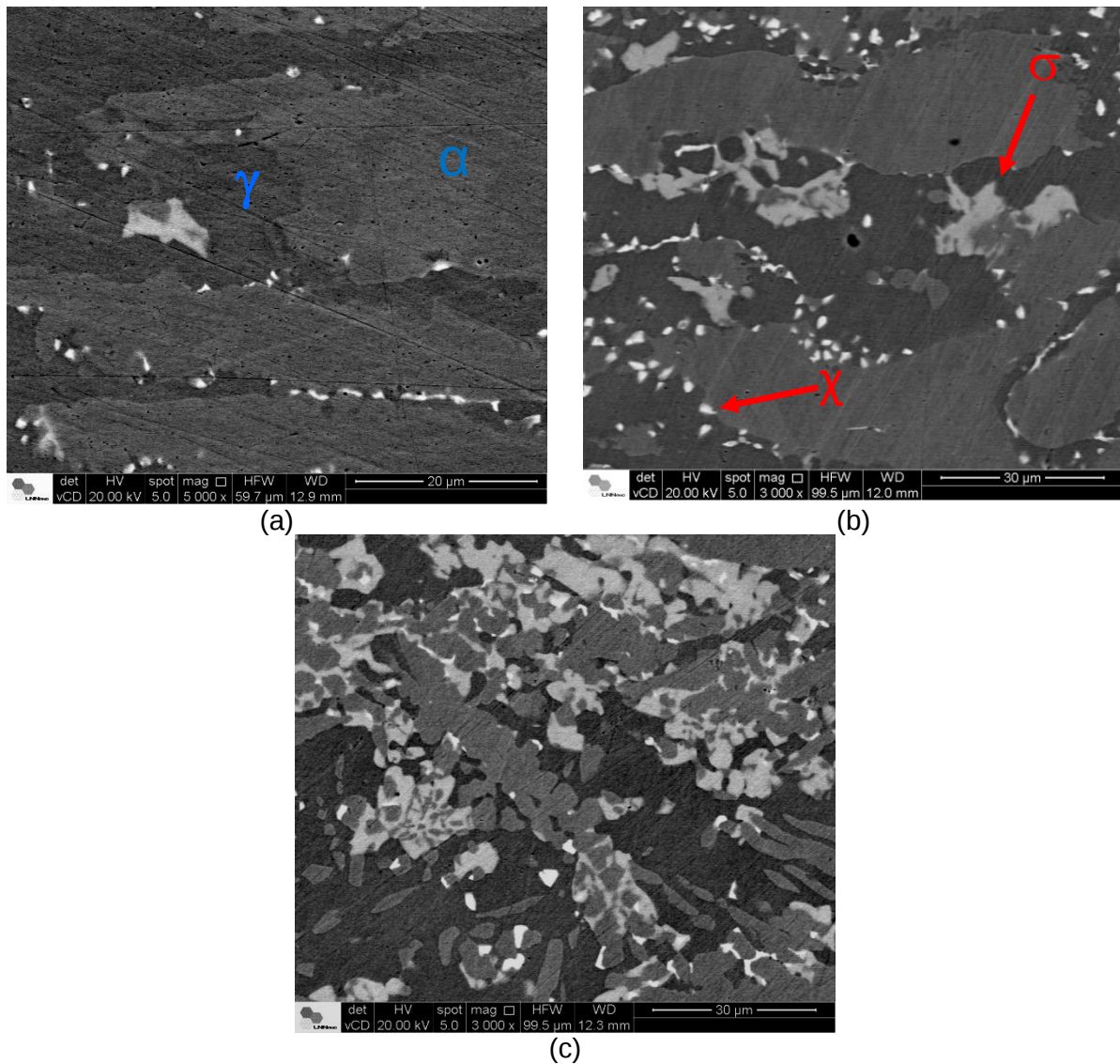


Figura 2. Resultados da análise de elétrons retroespalhados. (a) 10 minutos de tratamento isotérmico, (b) 30 minutos de tratamento isotérmico, (c) 1 hora de tratamento isotérmico.

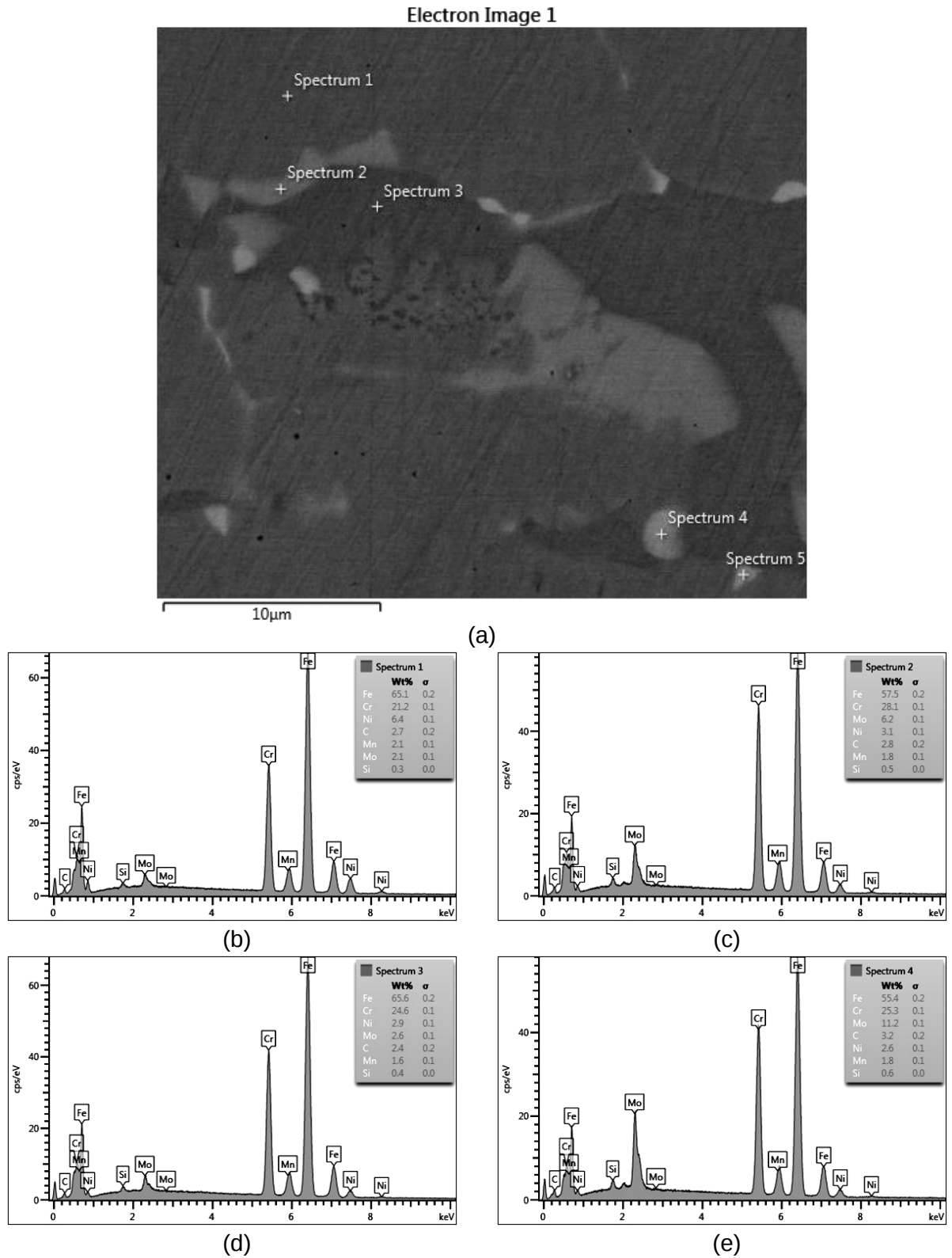


Figura 3. Imagens da análise de EDS, (a) regiões selecionadas para análise de EDS, (b), (c), (d) e (e): espectros de EDS obtidos para: austenita, sigma, ferrita e chi, respectivamente.

3.2 Análise quantitativa

Foi realizada análise estereológica quantitativa, a qual determinou: fração de área ocupada pelos intermetálicos, área média dos precipitados e a circularidade dos precipitados intermetálicos. A análise estereológica foi realizada, conforme a norma ASTM E1245-03, sobre 20 campos distintos de cada amostra, utilizando o software ImageJ. A Tabela 2 mostra a fração de área medida por meio do ImageJ para cada tempo de tratamento. Como era de se esperar, há um aumento da fração da fase sigma que se torna assintótico para tempos de tratamentos maiores como descreve a cinética de Avrami ⁽⁷⁾.

Tabela 2. Fração de área ocupada pela fase sigma indicada pelo ImageJ para cada tempo de tratamento analisado.

Tempo (s)	Fração de fase sigma (%)	IC 95%
600	2,1	0,6
900	2,8	0,3
1800	4,7	0,4
3600	15	1
7200	18	1
10800	21	2
14400	22	1
18000	23	1

A circularidade é um fator de forma obtido pela equação (A), cujos valores variam de 0 a 1, sendo 0 para uma geometria perfeitamente acicular e 1 para uma geometria perfeitamente circular ⁽⁸⁾, a

Figura 4 mostra a evolução da circularidade e da área média dos precipitados em função do tempo de tratamento.

$$f = 4\pi \frac{\text{Área}}{\text{Perímetro}^2} \quad (\text{A})$$

No início da transformação há a formação de pequenos núcleos esféricos, o que justifica uma circularidade alta no início da precipitação de intermetálicos, como o crescimento destes acompanha a interface α/γ nos início da transformação há uma rápida queda na circularidade para tempos iniciais transformação, indicando uma cinética de transformação própria. Com a evolução da precipitação, devido aos

grãos crescem em direção ao interior do grão ferrítico, há uma menor queda na circularidade e tendência a se estabilizar indicando um comportamento cinético diferente do anterior. Isso pode ser relacionado à fase sigma que ocupa os sítios ferríticos.

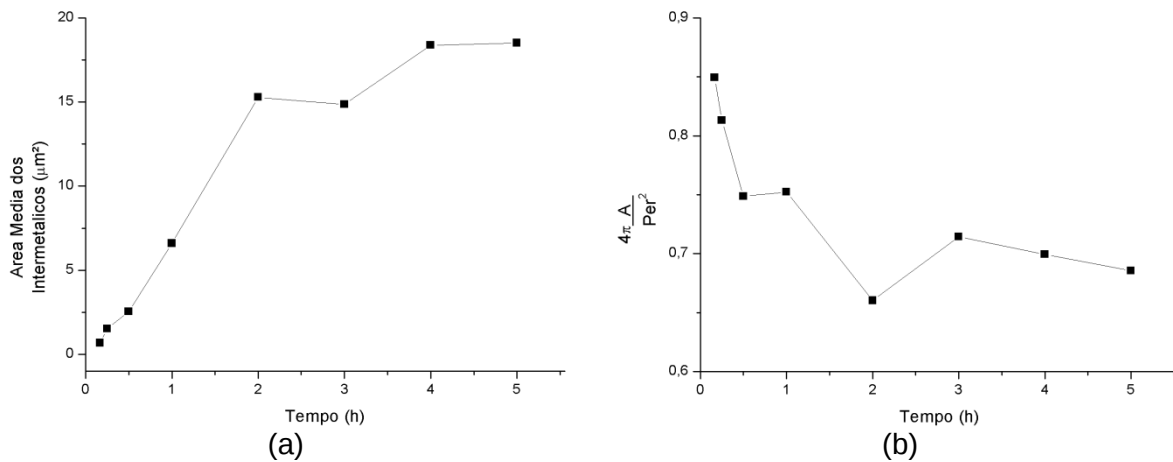


Figura 4. Gráficos obtidos para: (a) área média de precipitados em função do tempo, (b) circularidade dos precipitados em função do tempo.

Para o cálculo da cinética de formação isotérmica da fase sigma foi utilizada a equação de John-Mehl-Avrami (JMA), equação (B), por ser um modelo matemático adequado para prever a cinética de formação de fases num material heterogêneo.

$$y(t) = 1 - e^{-(Kt)^n} \quad (\text{B})$$

Foi realizada a regressão dos dados experimentais à equação JMA e sua forma linearizada (equação C). Como na análise qualitativa e da circularidade foi observada uma mudança de comportamento de precipitação de intermetálicos e outros trabalhos corroboram uma dupla cinética de precipitação ⁽⁵⁾, foram realizadas duas regressões lineares dos dados experimentais, uma com os dados do início da precipitação e outra no estágio mais avançado da transformação visando determinar a tendência da transformação para cada um desses comportamentos. A

Figura 5 mostra o resultado obtido para as regressões lineares e a forma não linear da equação JMA dos dados experimentais.

$$\ln[-\ln[1-y(t)]] = n[\ln(t) + \ln(K)] \quad (C)$$

Foi verificada uma mudança no expoente de Avrami (n) entre a cinética no início e nos estágios avançados da transformação. Com base na literatura ^(7, 9), o maior valor para n no início da transformação sugere uma maior tendência à precipitação no contorno de grão, o que é consistente visto que a fase sigma tende a se formar por nucleação heterogênea a partir da fase chi, uma fase metaestável que surge nos contornos de grão durante o início do aquecimento, ou diretamente na interface ferrita-austenita. O decréscimo do valor de n indica que processos difusivos passam a ser predominantes com o aumento da fração de fase sigma precipitada, devido à redução na área total de interfaces austenita-ferrita que é o principal sítio de nucleação das fases chi e sigma no início da precipitação, passando a ocorrer o crescimento dos precipitados de fase sigma em direção ao interior do grão ferrítico, onde há a maior concentração de cromo e molibdênio. Como a intersecção entre as duas tendências de cinética de formação ocorre, por extrapolação, aproximadamente em 5 horas de precipitação isotérmica, a mudança do comportamento da transformação deve ocorrer gradualmente durante a evolução dos da precipitação.

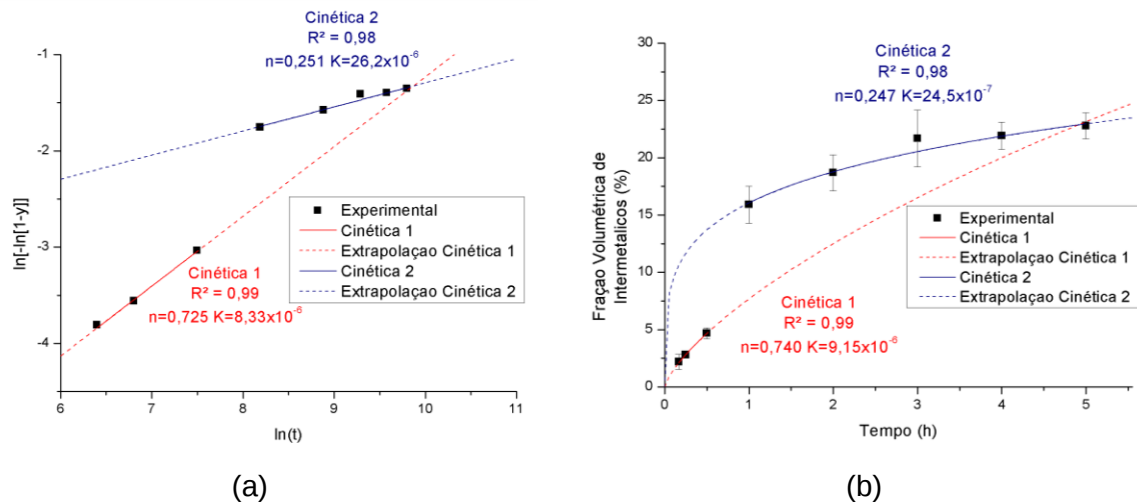


Figura 5. Resultado da regressão dos dados experimentais, (a) regressão à forma linear da equação JMA, (b) regressão à equação JMA.

4 CONCLUSÕES

Usando o modelo de John-Mehl-Avrami foi possível estudar a cinética de formação da fase sigma e determinou-se um comportamento duplo de formação isotérmica da fase sigma no aço UNS S32205. Através da análise da variação do expoente de Avrami, da evolução microestrutural, e da evolução do fator de forma foi determinado que a formação da fase sigma inicialmente ocorre precedida pela fase chi e seu crescimento acompanha essa interface no início da precipitação; com a evolução para o interior do núcleo ferrítico.

AGRADECIMENTOS

A CAPES e CNPq pela concessão de bolsa, à UFPE e FACEPE pelo suporte financeiro, ao LNano/CNPEM/MCTI por uso de sua infraestrutura, a Aperam pela doação do material.

REFERÊNCIAS

1. LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R*, v. 65, p. 39-104, 2009.
2. SORENSEN, C.D.; NELSON, T.W. Sigma phase formation in friction stirring of iron-nickel-chromium alloys. In: 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON TRENDS IN WELDING RESEARCH, 2005, Pine Mountain. *Proceedings...* Ohio: ASM International, 2005. p. 441-446.
3. GÁRZON, C.M.; RAMIREZ, A.J. Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel. *Acta Materialia*, v. 54, p. 3321-3331, 2006.
4. LLORCA-ISERN, N.; LÓPEZ-LUQUE, H.; LÓPEZ-JIMENEZ, I.; BIEZMA, M. V. Identification of sigma and chi phases in duplex stainless steels. *Materials Characterization*, v. 112, p. 20-29, 2016.
5. DOS SANTOS, D. C.; MAGNABOSCO, R. Kinetic study to predict sigma phase formation in duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 47, p. 1554-1565, 2016.
6. PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; FONSECA, M. P. C.; SOUZA, J. A.; VIEIRA, L. M.; ABREU, H. F. G. Deleterious phases precipitation on superduplex stainless steel UNS S32750: characterization by light optical and

scanning electron microscopy. Materials Research, v. 13, n. 3, p. 401-407, 2010.

7. AVRAMI, M. J. Chem. Phys., 1939, vol. 7, pp. 1103–1112.
8. POHL, M.; GLOGOWSKI, T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. Materials Characterization, v. 58, n. 1, p. 65-71, 2007.
9. CHRISTIAN, J. W. Ed. 2, The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Pergamon, Oxford, 2002, p. 529–552.

INTERMETALLIC DELETERIOUS PHASES PRECIPITATION KINETIC IN UNS S32205 DUPLEX STAINLESS STEEL

ABSTRACT

Duplex stainless steels are used due to your excellent combination of mechanical performance and corrosion resistance properties, however by the presence of high alloying elements; these materials are susceptible to precipitation of several deleterious phases that can reduce their properties. One of the most studied deleterious phases in the stainless steels is the sigma phase, due to it higher potential of decreases the toughness and corrosion resistance. Isothermal treatments were done throughout several times in order to precipitate the deleterious secondary phase; microstructural evolution was analyzed using optical and electronic scanning microscopes which allow to measure the intermetallic phase fraction. This study proposed the isothermal formation of sigma phase and its kinetics in S32205 duplex stainless steels. The results have indicated two kinetics behaviors indicating two events: sigma phase formed starting from chi phase and sigma phase starting in ferrite-austenite interface for longer times.

Key-words: duplex stainless steels, sigma phase, chi phase, isothermal treatments.