

CARACTERIZAÇÃO DE UM AÇO LEAN DUPLEX POR TÉCNICAS ANALÍTICAS*

Andrea Pedroza da Rocha Santos¹
Adriana da Cunha Rocha²
Gabriela Ribeiro Pereira³

Resumo

Neste trabalho, amostras de aço Lean Duplex UNS S32304 foram submetidas à temperatura de 800°C em um forno acoplado a um difratômetro de raios-x durante intervalos de tempo de 30, 60 e 90 minutos. Com o objetivo de analisar em tempo real a transformação das fases constituintes, foram realizadas várias varreduras *in-situ* durante os diferentes tempos de permanência em 800°C deste material. Assim, observou-se a formação da fase sigma neste aço, tanto nos contornos de grão da ferrita como nas interfaces ferrita/austenita. Os valores de fase sigma obtidos para cada tempo de exposição foram calculados através do método de Rietveld sobre cada difratograma obtido e variaram de 11% a 17%. Notou-se que a fase sigma exibiu crescimento contínuo até 60 minutos e variação após este período. Todavia, observou-se que a formação de fase sigma a 800°C ocorre de forma significativa neste material após 30 minutos de aquecimento, o que pode comprometer as propriedades do mesmo.

Palavras-chave: Aço lean duplex; Difração de raios-x *in-situ*; Microestrutura; Fase sigma.

LEAN DUPLEX STEEL CHARACTERIZATION BY ANALYTICAL METHODS

Abstract

In this work, samples from a Lean Duplex Steel UNS S32304 were subjected to a temperature of 800°C for different intervals of time, being 30min, 60min and 90 min. All samples were allocated inside a small high temperature furnace attached to an x-ray diffractor. The goal of the work was to analyze the phase transformations occurring in those samples in real time. Formation of sigma phase was observed both in the ferrite grain boundaries as in the ferrite/austenite interface. The amount of sigma phase formed was measured by quantitative phase analysis using the Rietveld method and result values ranged from 11% to 17 % in volume. It was also noticed that the sigma phase exhibit a continuous growth up to 60 minutes, become stable for a few minutes to then grow again. In any case, it was observed that sigma phase formed significantly in the material after 30 minutes soaking, which can lead to a decrease in the material properties.

Keywords: Lean duplex steel; In-situ x-ray diffraction; Microstructure; Sigma phase.

¹ Engenheira Metalúrgica, Aluna do Programa de Pós Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/PEMM/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Engenheira Metalúrgica e de Materiais, Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professora Adjunta do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brasil

³ Graduação em Física, Habilitação em Física Médica pela UFRJ, mestrado e doutorado em Engenharia Nuclear pela UFRJ, Professora Adjunta do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, R.J., Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex (AID) são compostos por frações volumétricas aproximadamente iguais de ferrita e austenita, apresentando elevada resistência mecânica e à corrosão [1]. Com isso, são amplamente utilizados em uma variada gama de aplicações, tais como processamento químico, em ambientes marítimos e em indústrias de petróleo e gás. Na maioria dos casos, AID são escolhidos com base na sua resistência e estado de passivação em vários ambientes.

Os recentes desenvolvimentos em aços inoxidáveis são impulsionados, dentre outros fatores, pelo baixo custo do material final. Este fato levou à evolução do subgrupo de aço inoxidável duplex conhecido como “Lean Duplex”, que possui menor teor de elementos de liga em relação aos aços inoxidáveis duplex padrão [2]. Entretanto, sua resistência mecânica é aproximadamente duas vezes maior que dos aços austeníticos, além de possuírem melhor resistência à corrosão e limite de escoamento superior [3].

No entanto, quando expostos a faixas de temperatura entre 475°C-850°C, principalmente, o equilíbrio de elementos de liga pode ser modificado devido à precipitação de várias fases secundárias. Os mais comuns são precipitados de austenita secundária (γ_2), nitretos, carbeto ($M_{23}C_6$) e fases intermetálicas, tais como sigma (σ) e chi (χ). Suas presenças podem resultar em fragilidade e redução das propriedades de corrosão do material, pois retiram elementos constituintes da matriz para sua formação.

A fase sigma é uma fase intermetálica cuja composição é enriquecida em Cr e Mo. Sendo assim, sua formação pode causar uma deterioração drástica na tenacidade, resistência à corrosão e soldabilidade dos aços inoxidáveis duplex [4].

Neste trabalho amostras de aço UNS S32304 foram submetidas à temperatura de 800°C por 30, 60 e 90 minutos em um forno acoplado a um difratômetro de raios-x. Foram realizadas várias varreduras in-situ, durante os diferentes tempos de aquecimento deste material, com o objetivo de analisar em tempo real a transformação das fases constituintes. Observou-se a formação da fase sigma neste aço, tanto nos contornos de grão da ferrita como nas interfaces ferrita/austenita. Foi realizada uma análise quantitativa, utilizando o método de Rietveld, onde constatou-se uma variação de 11% a 17% de fase sigma. Com isso, observou-se que a formação de fase sigma na temperatura de 800°C ocorre de forma significativa após 30 minutos de aquecimento, o que pode comprometer as propriedades do mesmo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizados sete corpos de prova retirados de uma chapa de aço Lean Duplex UNS S32304, com composição química apresentada na tabela 1.

Tabela 1. Composição química do aço Lean Duplex utilizado

Elemento	Fe	C	Cr	Mo	Mn	Ni	N	Si	V	S, P
%peso	bal	0,04	22,67	0,12	1,29	4,64	0,11	0,39	0,09	< 0,01

Os corpos de provas foram cortados nas dimensões 20mm de comprimento, 20mm de largura com 1,5mm de espessura.

Uma primeira amostra serviu como referência e foi designada simplesmente como amostra CR (Como Recebido). Esta amostra não sofreu tratamento térmico. Os corpos de provas 1 a 6 foram submetidos à temperatura de 800°C no forno acoplado ao difratômetro de raios-x, com diferentes tempos de permanência nessa temperatura. Foram feitos os mesmos tratamentos em dois corpos de prova distintos para avaliar a reprodutibilidade do ensaio, sendo assim, os cp's 1 e 2 permaneceram nesta temperatura por 30 min, os cp's 3 e 4 por 60 min e os cp's 5 e 6 por 90 min. É importante ressaltar que nenhuma amostra foi solubilizada, já que o objetivo era obter uma análise o mais real possível do uso deste aço em serviço, como por exemplo, ao ser submetido a um processo de soldagem ou utilizado em aplicações que demandem temperaturas elevadas.

2.2 Difração de Raios-X In-Situ

A técnica de difração utilizada consistiu em um aquecimento controlado da amostra paralelamente à coleta dos difratogramas.

O equipamento utilizado foi um D8 Discover da Bruker com uma câmara de temperatura acoplada, com temperatura máxima obtida de 900°C. A fonte de radiação utilizada foi a de cobalto, com comprimento de onda igual a 1,789Å.

A metodologia para análise das amostras constou de uma primeira varredura à temperatura ambiente (30°C). A amostra foi então submetida a um único ciclo de temperatura, sendo este um aquecimento até 800°C, com taxa média de 1°C/s. Durante o tempo de permanência determinado para cada amostra, foram gerados difratogramas de 10 em 10 minutos. Posteriormente, realizou-se resfriamento ao ar com taxa média de 1°C/s até a temperatura ambiente. As principais fases presentes foram identificadas pela indexação dos picos revelados nos difratogramas.

2.3 Preparação Metalográfica e Análise Microestrutural

As amostras foram lixadas em lixas de #400 até #1200, seguido de polimento eletrolítico com solução de HClO₄ + álcool, com 3V por 1 minuto.

Foi então realizado ataque eletrolítico com solução de NaOH 40%, com 0,2 V por 300 segundos com objetivo de se obter uma melhor diferenciação entre as fases secundárias formadas. É interessante mencionar que este ataque foi desenvolvido a partir do princípio de ataque eletrolítico e tem como importante característica a capacidade de distinguir, por microscopia ótica em campo claro, fases deletérias como sigma e chi, além das fases principais ferrita e austenita [5]. Assim, este tipo de ataque seletivo se caracteriza como uma importante ferramenta para identificação de diferentes fases num mesmo material, pois possibilita que cada fase se revele com uma coloração diferente e distinta das outras fases componentes.

Com o objetivo de analisar qualitativamente as fases presentes nas amostras, análises metalográficas foram realizadas em microscópio óptico da marca Zeiss, utilizando o programa AxioVision Rel. 4.7, através da técnica de reflexão em campo claro.

Além disso, foram também feitas micrografias em microscópio eletrônico de varredura (MEV) de 30kV da marca ZEISS-MA, com elétrons retroespalhados e análise em EDS.

2.4 Quantificação de Fases

A análise quantitativa de fases das amostras foi realizada com base no método de Rietveld [6, 7] utilizando-se o programa Topas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Micrografias

Todas as amostras foram analisadas em microscópio óptico e eletrônico de varredura para avaliação de sua microestrutura. Esta avaliação englobou toda a área da amostra e, a partir daí, foram escolhidos campos específicos que melhor representavam as características da amostra como um todo, já que uma distribuição de fases homogênea ao longo da matriz foi observada. A figura 1 apresenta as micrografias obtidas pelo microscópio óptico, com um aumento de 200 vezes.

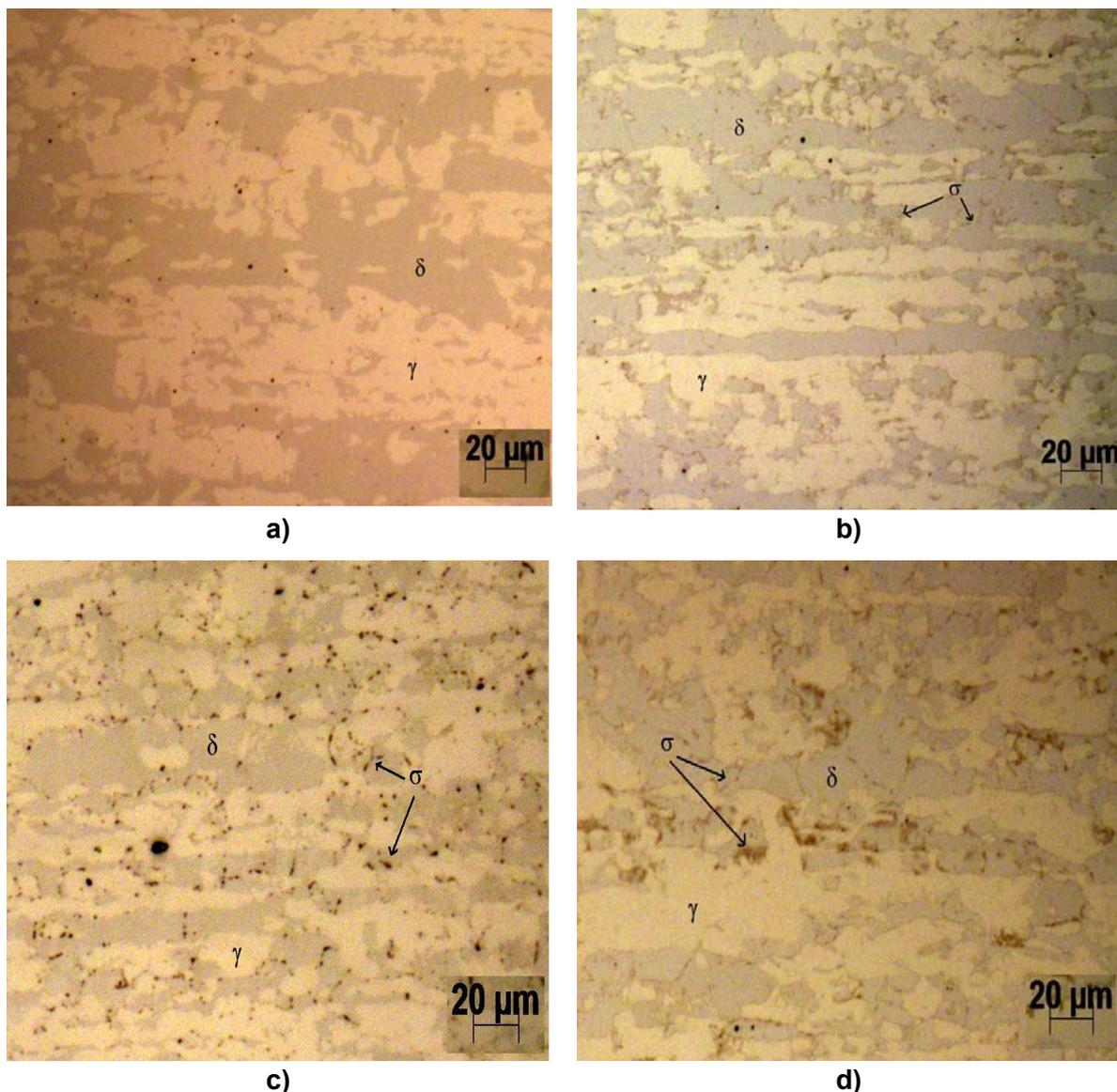


Figura 1: Micrografias a) Amostra CR; b) CP2 - 800°C por 30 min; c) CP4 - 800°C por 60min; d)CP6 - 800°C por 90min

Em todas as micrografias observa-se a presença das fases ferrita (δ) e austenita (γ), sendo a primeira caracterizada pelos campos cinza e a segunda pelos campos brancos. Nas amostras tratadas termicamente, além da ferrita e austenita características, também se pode observar uma fase de tonalidade marrom, sendo esta provavelmente a fase sigma (σ). Estas observações estão de acordo com os resultados obtidos por JACKSON et al. [5] para o ataque seletivo das fases em questão.

Pela observação destas mesmas amostras no MEV (figura 2) e pela análise de EDS (tabela 2) dos pontos em que se detecta a fase de coloração marrom no ótico e coloração mais escura no MEV, nota-se a elevada concentração de cromo e ferro dessa fase. Não foi observada quantidade significativa de nitrogênio nos espectros de EDS que pudesse indicar a presença de nitretos ao longo da matriz.

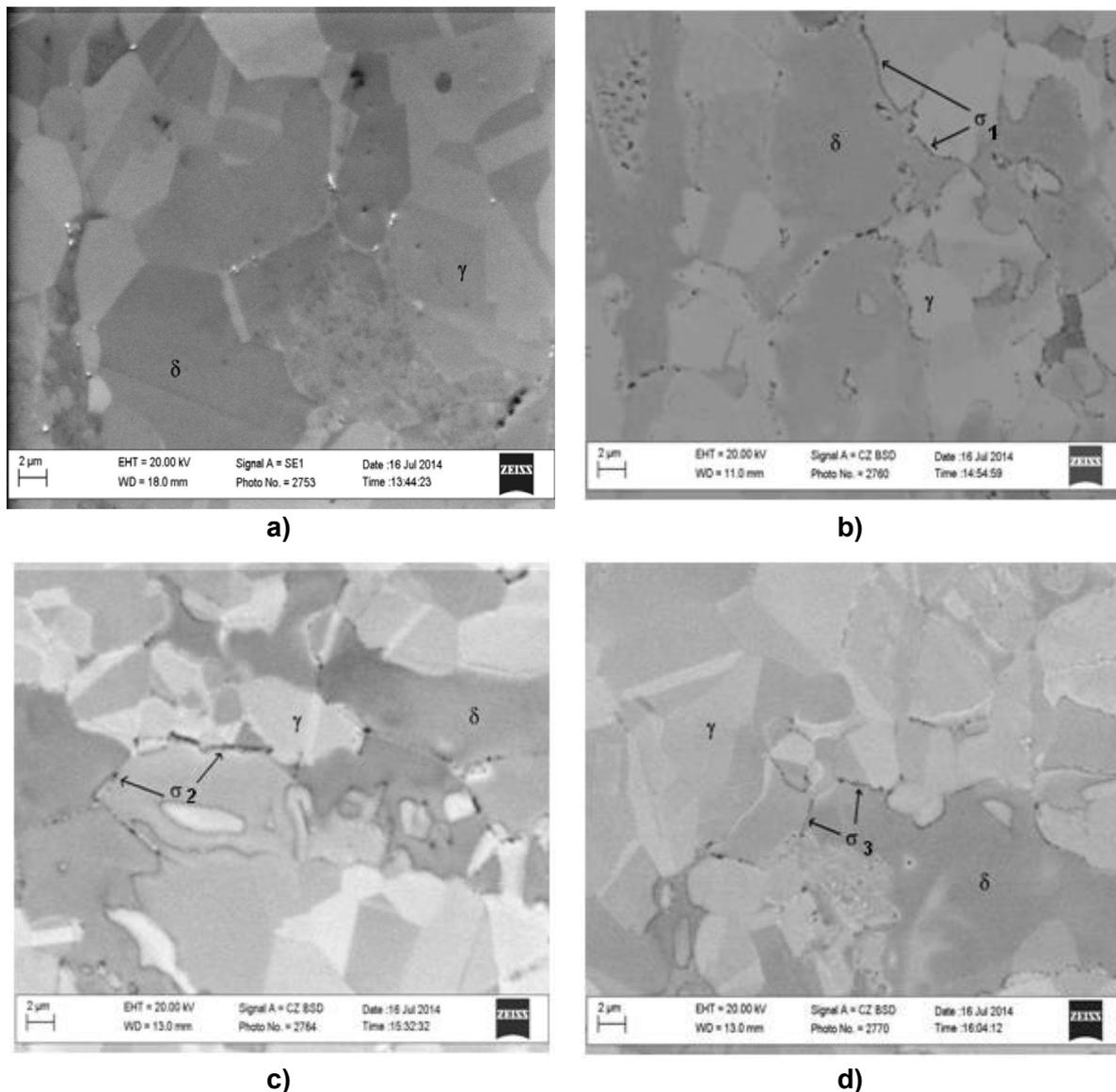


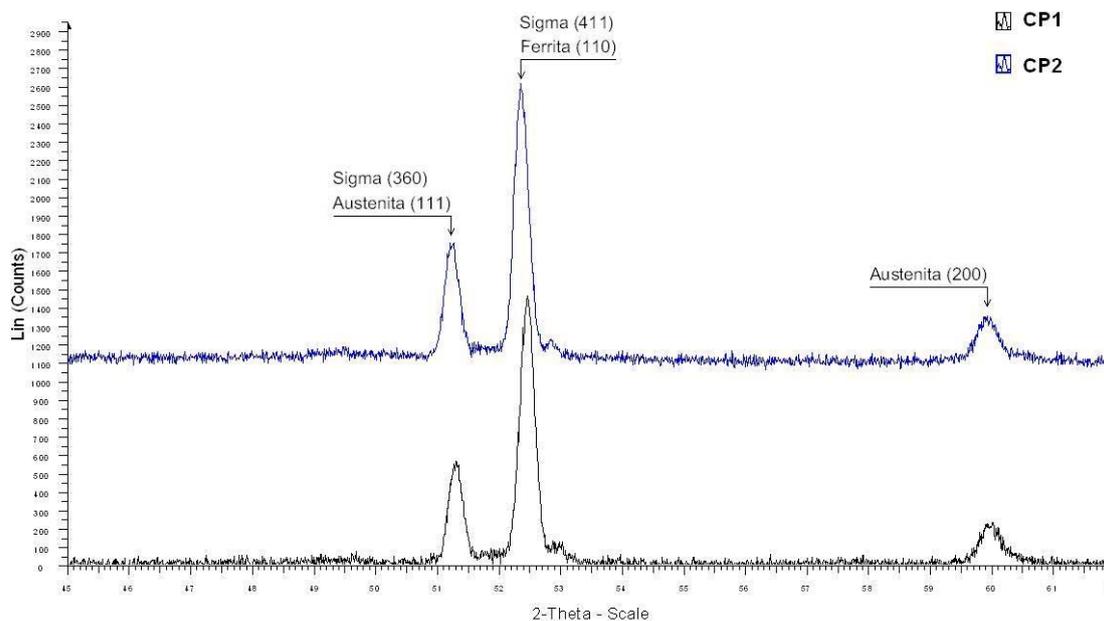
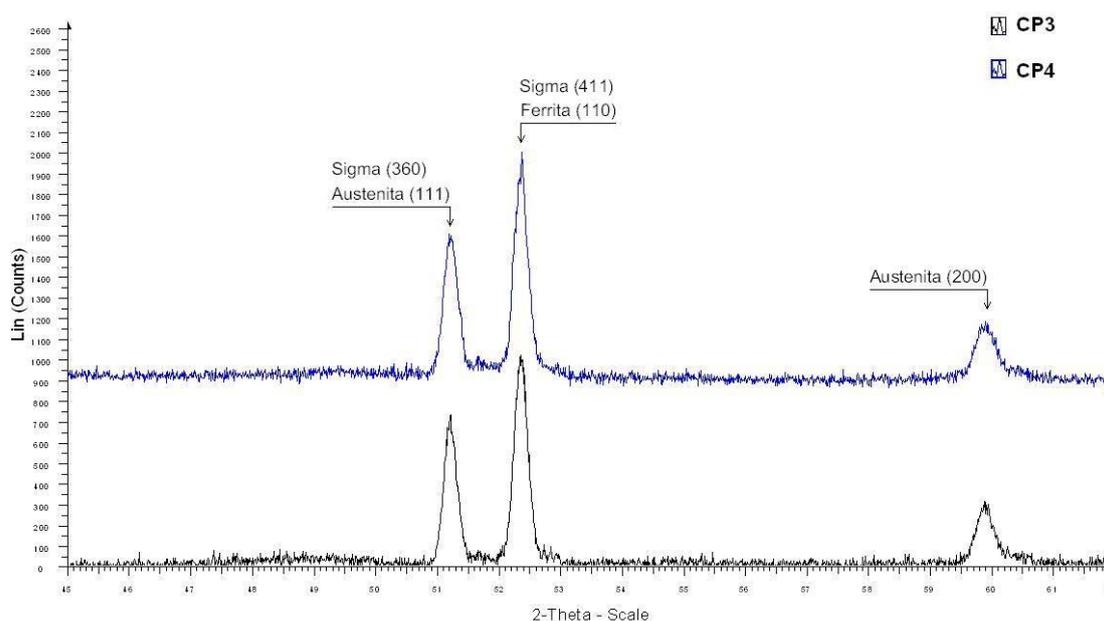
Figura 2: MEV a) Amostra CR; b) CP2 - 800°C por 30 min; c) CP4 - 800°C por 60min; d)CP6 - 800°C por 90min

Tabela 2. %wt dos elementos identificados nos pontos indicados nas análises de EDS

	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
σ_1	0,45	0,65	30,32	1,68	65,10	1,80	100
σ_2	0,43	0,70	28,14	1,75	66,48	2,50	100
σ_3	0,48	0	26,38	1,71	69,45	1,99	100

3.2 Difractogramas

Nas figuras 3 a 5 são apresentados os difratogramas de cada corpo de prova, obtidos ao final do intervalo de tempo de permanência (30, 60 e 90 minutos) à temperatura de 800°C. Através destes, é possível constatar a presença das fases ferrita, austenita e sigma.

**Figura 3:** Difractograma dos CP's 1 e 2 à 800°C após 30 minutos.**Figura 4:** Difractograma dos CP's 3 e 4 à 800°C após 60 minutos.

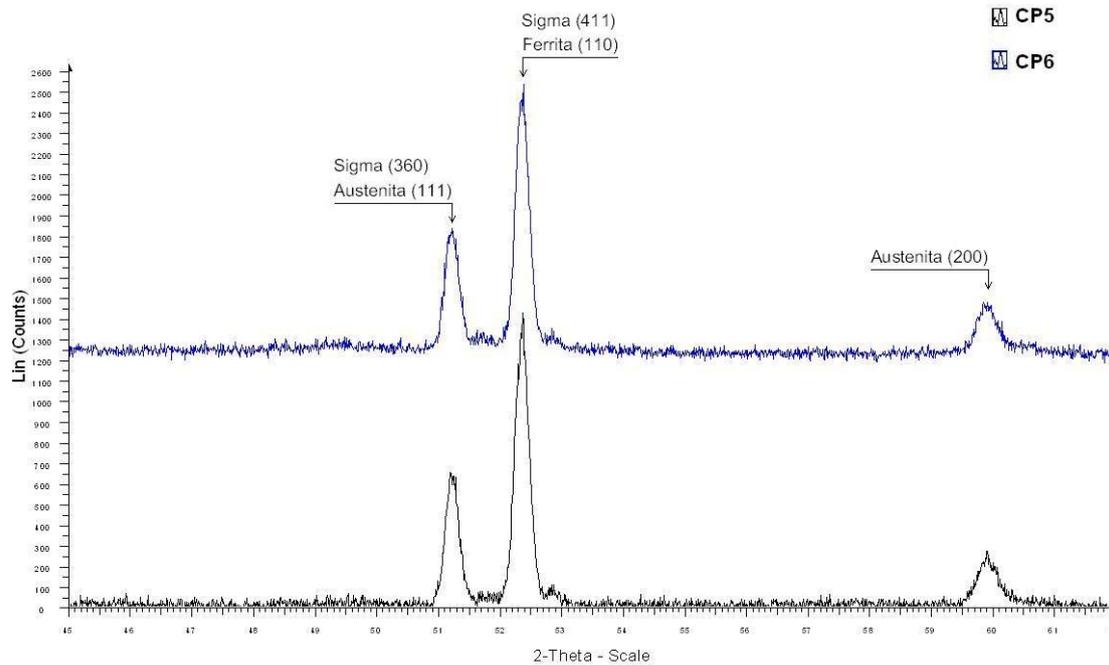


Figura 5: Difratoograma dos CP's 5 e 6 a 800°C após 90 minutos.

3.3 Quantificação de Fases

Através dos difratogramas, foi possível realizar a quantificação das fases apresentadas nos mesmos. Para tais análises quantitativas, foram utilizados os difratogramas da varredura inicial em temperatura ambiente, e varreduras a 800°C. A tabela 3 indica os valores obtidos para cada fase nos diferentes corpos de provas analisados.

Tabela 3. Quantificação de fases dos corpos de provas 1, 3 e 5.

Corpo de Prova	Tempos	% Volume Fases		
		Ferrita	Austenita	Sigma
CP1	Inicial	72,85	26,84	0,31
	1 min	65,98	32,13	1,89
	10 min	65,39	31,73	2,88
	20 min	64,56	32,3	3,14
	30 min	58,65	29,66	11,49
CP3	Inicial	63,14	36,86	0
	1 min	52,8	44,26	2,94
	10 min	51,09	42,96	5,95
	20 min	48,84	43,81	7,35
	30 min	47,11	43,53	9,36
	40 min	45,53	43,51	10,96
	50 min	43,39	43,00	13,61

	60 min	42,45	41,63	15,92
CP5	Inicial	72,88	27,12	0
	1 min	62,85	36,8	0,35
	10 min	61,73	37,17	1,10
	20 min	60,17	37,82	2,01
	30 min	58,29	38,91	2,80
	40 min	57,38	39,23	3,39
	50 min	55,87	38,11	6,03
	60 min	50,12	34,16	15,72
	70 min	49,83	34,51	15,67
	80 min	49,3	34,91	15,79
	90 min	48,39	34,09	17,52

3.4 Discussão

A análise das amostras que foram submetidas à temperatura de 800°C revelou a presença de uma fase secundária que foi caracterizada através de técnicas de EDS e DRX como fase sigma (σ). Através da análise de DRX, foi possível caracterizar esta fase como sendo do tipo Fe(Cr,Mo), de estrutura cristalina Ortorrômbica.

Pelas micrografias, também foi possível observar que a precipitação desta fase (sigma) ocorreu tanto nos contornos de grão da ferrita, como nas interfaces ferrita/austenita. De fato, muitos autores já observaram este tipo de precipitação [4, 8, 9]. Entretanto, observou-se pelos resultados quantitativos que a evolução desta fase difere ao longo do tempo.

Pelos dados das tabelas 3 a 5, nota-se que a fase ferrita decresce de volume ao longo do tempo ao mesmo tempo em que o volume da fase sigma aumenta. Isto está de acordo com a teoria de que a fase sigma nucleia a partir da ferrita e cresce a expensas da mesma.

Analisando apenas a evolução isotérmica da fase sigma na temperatura de 800°C, percebe-se um crescimento contínuo em volume até o ponto em que esta fase tende a se estabilizar. Entretanto, ainda não se pode afirmar que este comportamento da fase sigma se repetirá ou se manterá para maiores intervalos de tempo. Já existem trabalhos científicos mostrando que a formação de sigma só se estabilizaria após pelo menos 100 minutos em temperatura elevada [10]. Neste caso, o mais correto seria submeter a amostra a ensaios mais longos, até que a mesma alcançasse um patamar contínuo.

De qualquer forma, constatou-se uma formação de fase sigma bastante significativa para este aço, variando de 11% a 17% em volume, conforme o tempo de exposição na temperatura de 800°C. Isto pode comprometer as propriedades deste material em temperaturas elevadas, mesmo sem que este sofra resfriamento posterior.

É interessante notar que, a princípio, mesmo em amostras diferentes, os primeiros 30 minutos deveriam apresentar uma mesma cinética de formação de fase sigma, o que não foi constatado aqui, principalmente ao compararmos os resultados conjuntos apresentados no gráfico da figura 6. Este fato muito provavelmente deve-

se a heterogeneidade da chapa de aço utilizada, mesmo em campos adjacentes. Esta questão poderia ser alterada com a prévia solubilização da amostra.

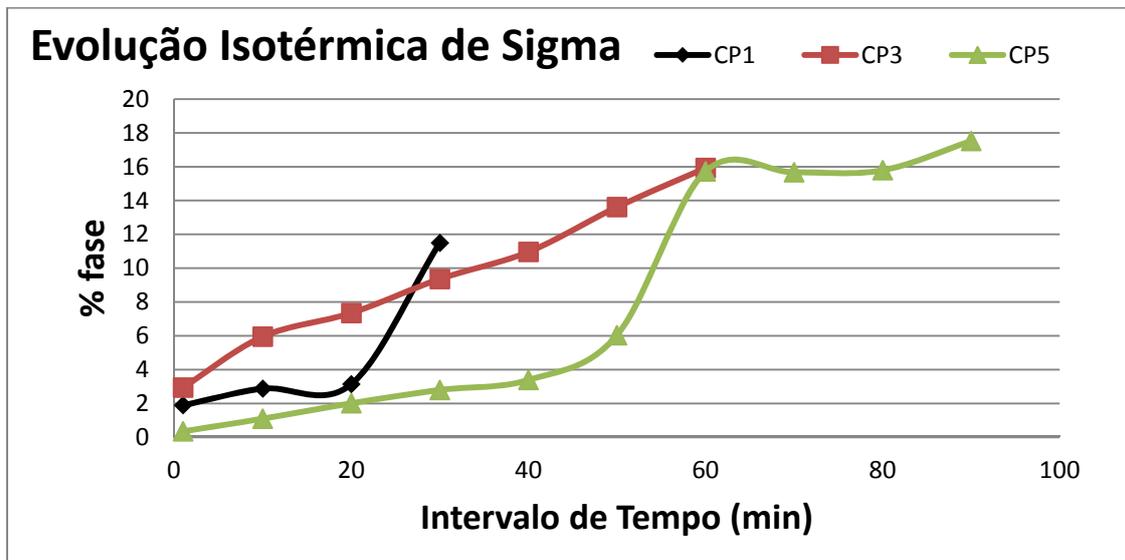


Figura 6: Evolução isotérmica da fase sigma.

4 CONCLUSÃO

- Amostras de aço UNS32304 submetidas à temperatura de 800°C por 30, 60 e 90 minutos apresentaram formação de fase sigma em suas microestruturas para todos os intervalos de tempo do estudo;
- A formação da fase sigma ocorreu tanto nos contornos de grão da ferrita como nas interfaces ferrita/austenita;
- Observa-se diferenças na quantidade da fase sigma, para as mesmas condições de tratamento térmico, para diferentes amostras do mesmo aço. Os valores máximos de fase sigma obtidos para cada tempo de exposição foram 11,49%vol no cp1, 15,92%vol no cp3 e 17,52%vol no cp5;
- A cinética de transformação da fase ferrita mostrou uma diminuição de volume até o intervalo de 60 minutos, quando então apresentou taxa de transformação quase estável;
- De forma similar, a fase austenita mostrou um aumento de volume até o intervalo de 60 minutos, quando então apresentou taxa de transformação quase nula;
- A fase sigma exibiu crescimento contínuo durante os intervalos de 30 e 60 minutos. No intervalo de 90 minutos, o crescimento em volume de sigma alcança um patamar nos intervalos de 60 a 80 minutos, voltando a aumentar no intervalo seguinte;
- Observou-se que a formação de fase sigma a 800°C ocorre de forma significativa, o que pode comprometer as propriedades do material;
- A técnica de DRX In-Situ se mostrou eficaz na análise e determinação de fases formadas em temperaturas diferentes da temperatura ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao LNDC/COPPE pelo auxílio concedido.

REFERÊNCIAS

- 1 Alvarez-Armas, I., Degallaix-Moreui, S., Duplex Stainless Steels. 1 ed. London, ISTE, 2009.
- 2 Brytan, Z., Niagaj, J. "The lean duplex stainless steel welded joint after isothermal aging heat treatment", Archives of Materials Science and Engineering v. 60, n. 1, pp. 24-31, March 2013.
- 3 Souza, C.S., Lins, V. F. C., Silveira, D. M. "Avaliação da Soldagem Multipasse de Chapas Espessas de Aços Inoxidáveis Lean Duplex UNS S32304 Soldadas pelos Processos SMAW, GMAW e FCAW – Parte II: Resistência à Corrosão" Soldagem e Inspeção v. 18, n. 03, pp. 257-267, Jul/Set 2013.
- 4 Hsieh, C., Wu, W. "Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels", ISRN Metallurgy v. 2012, pp. 1-16, 2012.
- 5 Jackson, E. M. L. E. M., Visser, P. E., Cornish, L. A. "Distinguishing Between Chi and Sigma Phases in Duplex Stainless Steels Using Potentiostatic Etching", Materials Characterization v. 31, n. 4, pp. 185-190, December 1993.
- 6 Young, R.A., The Rietveld Method, 1 ed., New York, Oxford University Press, 1995.
- 7 Rietveld, H. M. "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", J. Appl. Cryst. v. 2, n. 2, pp. 65-71, June 1969.
- 8 Calliari, I., Brunelli, K., Dabala, M., et al. "Measuring Secondary Phases in Duplex Stainless Steels", JOM v. 61, n. 1, pp. 80-83, January 2009.
- 9 Elmer, J. W., Palmer, T. A., Specht, E. D. "In situ observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction", Materials Science and Engineering A v. 459, n. 1-2, pp. 151-155, June 2007.
- 10 Fang, Y. L., Liu, Z.Y., Xue, W.Y., et al. "Precipitation of Secondary Phases in Lean Duplex Stainless Steel 2101 during Isothermal Ageing", ISIJ International v. 50, n. 2, pp. 286-293, 2010.