

CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) DE FASES DELETÉRIAS PRECIPITADAS EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX

Juan M. Pardal¹, Sérgio S. Maior Tavares¹, Maria P. Cindra Fonseca¹, Talles Ribeiro Montenegro¹, Antonio José N. Dias², Sergio L. de Almeida²

¹UFF – Universidade Federal Fluminense, PGMEC – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria, 156, Sala 302, CEP 24210-240, São Domingos, Niterói-RJ, Brasil. juanpardal@vm.uff.br

²INT – Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Materiais Cerâmicos e Metálicos, Laboratório de Tecnologia de Materiais. Av. Venezuela, 82 sala 602, RJ, Brasil.

RESUMO

A identificação e caracterização da precipitação de fases deletérias em função do tamanho de grão (TG) no aço inoxidável superduplex (AISD) UNS S32750 foi investigada por difração de raios-X. Tratamentos isotérmicos foram efetuados com o intuito de introduzir diversas quantidades de fases deletérias na microestrutura. Nestas condições, quantificações de fases deletérias pelo método de comparação direta baseadas na diminuição da intensidade integrada da fase ferrita foram realizadas a fim de caracterizar a cinética de precipitação destes componentes. Este trabalho é de grande relevância para a compreensão da evolução microestrutural que pode ocorrer durante a fabricação de componentes em AISD por processos de conformação mecânica a quente e soldagem.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis superduplex, Quantificação de fases, DRX.

INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis superduplex (AISD) são ligas que se caracterizam pelos altos valores de resistência mecânica e à corrosão por pites. Este fato é atribuído à fina microestrutura bifásica composta por quantidades similares de ferrita (δ) e austenita (γ), assim como aos altos teores Cr, Mo e N em relação aos outros tipos de ligas inoxidáveis⁽¹⁾. Por este motivo, indústrias petrolíferas têm empregado estes materiais em componentes de processo para a extração e processamento do petróleo e gás⁽²⁾. Entretanto, durante processos típicos de fabricação mecânica, tais como conformação a quente e soldagem, pode ocorrer a precipitação de fases deletérias agindo em detrimento das propriedades mecânicas⁽³⁾ e da resistência à

corrosão⁽⁴⁾. Em temperaturas de 800 a 950°C, além da intensa precipitação de fase sigma (σ), pode ocorrer a precipitação da fase metaestável chi (χ), assim como também a precipitação de carbonetos de cromo ($M_{23}C_6$) e de nitretos de Cr (Cr_2N). Todos estes precipitados atuam em detrimento das propriedades do material. Porém, observa-se que o intervalo de temperaturas e a cinética de precipitação destes componentes são dependentes da composição química do material⁽⁵⁾ e do tamanho de grão (TG) da microestrutura⁽⁶⁾.

A fase χ , assim como a fase σ , possui um forte efeito deletério. Entretanto, a precipitação de χ ocorre nos estágios iniciais de tratamento térmico entre 700 e 900°C, antecedendo a precipitação da fase σ . Para tempos maiores de permanência nestas temperaturas podem ser observadas ambas as fases coexistindo na matriz ferrítica (δ), considerando que χ experimente uma transformação do tipo $\chi \rightarrow \sigma$ ⁽⁷⁾.

A fase σ , dentre as fases deletérias, é aquela que se precipita em maior proporção, podendo surgir na forma lamelar, como resultado da decomposição eutetóide da fase δ , através da reação ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$). No entanto, em temperaturas mais elevadas, σ pode apresentar outras morfologias⁽⁷⁾. Diferentes tipos de austenita secundária (γ_2) também podem se precipitar por difusão, a partir da fase δ , nas temperaturas estudadas. Por fim, γ_2 também pode crescer a partir da γ existente em direção ao interior do grão ferrítico⁽⁸⁾.

Devido aos diversos compostos precipitados, o foco deste trabalho é caracterizar através de difração de raios-X (DRX) a cinética de precipitação das fases deletérias empregando o método de comparação direta proposto por Cullity⁽⁹⁾ baseando-se na diminuição da intensidade integrada dos picos da ferrita em relação à condição da amostra solubilizada. Deste modo, pretende-se compreender mediante a aplicação desta técnica de caracterização as mudanças microestruturais em função da temperatura e do tempo de tratamento em aços superduplex com tamanhos de grão diferentes.

MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, foram utilizados dois AISD atendendo à designação UNS S32750, identificados como “SD-A” e “SD-B”, respectivamente. A Tab. 1 apresenta as características dos AISD recebidos. A Tab. 2 apresenta a composição química; destacando-se que os aços estudados possuem composições similares.

Tabela 1. Características dos AISD estudados.

Designação do Material		Produto	Dimensões (mm)	Tratamento Térmico	Norma Atendida
SD-A	UNS S32750	Tubo	Ø= 273; t = 15,88	Solubilização	ASTM A928
SD-B	UNS S32750	Barra redonda	Ø = 203,2	Solubilização	ASTM A479

Tabela 2. Composição química dos AISD analisados.

Material	Composição química (% em peso). Fe balanço.										
	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N	Cu	W	C	P	S
SD-A	24,57	6,68	3,75	0,83	0,34	0,28	0,25	---	0,02	0,03	0,000
SD-B	24,80	6,75	3,79	0,78	0,54	0,27	0,10	0,04	0,02	0,03	0,001

Amostras de aproximadamente 15x10x4,5mm foram retiradas dos aços como-recebidos para estudo. Em seguida foram tratadas isotermicamente a 800/850/900 e 950°C por 15/30/60/120 e 240 minutos, com resfriamento em água.

O estudo metalográfico foi realizado em um microscópio ótico modelo NEOPHOT 32, avaliando a microestrutura das amostras como recebidas em ambos os materiais de estudo, sendo estas atacadas com o reagente Beraha⁽⁶⁾. As quantificações das fases δ e γ foram realizadas por microscopia ótica (MO) através do emprego do programa *Image Tools v.3.0*, com média de 20 imagens por condição de tratamento utilizando fotos com diferentes aumentos metalográficos.

Análises por DRX foram realizadas tanto em amostras solubilizadas como naquelas tratadas em diversas condições de tratamento térmico. Em todos os casos, a face de cada amostra, a ser ensaiada, foi lixada com lixa d'água número 600. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro PHILIPS® modelo X'PERT PRO do Instituto Nacional de Tecnologia (INT), utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ e monocromador. Os ensaios foram realizados em um intervalo angular de varredura em 2θ de 35°-105°. As medições foram realizadas à temperatura ambiente em modo contínuo de varredura, com passo angular de 0,02° e tempo de contagem de 3 segundos. Foi empregado um porta amostra do tipo *spinner* para minimizar o efeito de direção preferencial. A tensão e corrente utilizadas nos ensaios foram 40 KV e 40 mA, respectivamente. O ângulo de abertura da janela do feixe incidente (*Div slit fixed*) foi de 1° para todos os casos.

A quantificação de fases por DRX foi efetuada pelo método de comparação direta, proposto por Cullity⁽⁹⁾. Neste trabalho, as quantificações de fases deletérias foram baseadas na diminuição da intensidade integrada dos picos da ferrita (δ) para cada condição analisada em relação à condição solubilizada. Este método simplificado de quantificação foi adotado porque a presença de diversas fases

deletérias dificulta o procedimento de cálculo. Deste modo, o método visa estimar rapidamente as fases deletérias (F_d) precipitadas em função de cada condição de tratamento térmico. Neste contexto, as equações A e B sintetizam o cálculo das quantificações de fase deletérias a partir da fase ferrítica (δ)⁽⁹⁻¹⁰⁾.

$$C_{\delta(i,t)} = \frac{1}{\left(\frac{R_{\delta}I_{\gamma}}{R_{\gamma}I_{\delta}}\right) + 1} \quad \text{A}$$

$$F_d = C_{\delta} - C_{\delta} \quad \text{B}$$

Onde, $C_{\delta i}$ e $C_{\delta t}$, são as frações volumétricas das fases ferrítica (δ) nas condições solubilizada e tratada termicamente para uma determinada condição, respectivamente. I_{δ} , I_{γ} são as intensidades integradas, detectadas no padrão de difração, das fases ferrita (δ) e austenita (γ) e R_{δ} e R_{γ} são fatores que dependem de variáveis intrínsecas de cada fase, como descrito por Cullity⁽⁹⁾ e Pardal⁽¹⁰⁾. Cabe destacar que neste estudo foram considerados fatores de espalhamento atômico semelhantes para ambas as fases.

Através do desenvolvimento de um programa, os picos de difração correspondentes aos planos de cada fase foram comparados todos contra todos durante as quantificações. Os picos analisados foram: $(111)_{\gamma}$, $(110)_{\delta}$, $(200)_{\gamma}$, $(200)_{\delta}$, $(220)_{\gamma}$, $(211)_{\delta}$, $(311)_{\gamma}$, $(222)_{\gamma}$, e $(220)_{\delta}$, respectivamente. O valor médio de $C_{\delta(i,t)}$ da comparação de todos os picos de difração foi calculado para cada condição de tratamento de maneira a minimizar o efeito da direção preferencial⁽¹¹⁾.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Fig. 1 mostra os difratogramas da condição como recebida (CR) para os AISD SD-A e SD-B, respectivamente. Destaca-se a ausência de fases terciárias em ambos os difratogramas. Os valores do percentual de ferrita (δ) calculados pelo método de comparação direta⁽⁹⁾ em cada material foram 54,91% para o SD-A e 48,40% para o SD-B, destacando-se que os mesmos são aproximadamente semelhantes daqueles obtidos pela quantificação por MO, onde os valores resultantes foram 55,05% para o SD-A e 49,95% para o SD-B, respectivamente. Cabe salientar que na análise metalográfica das condições CR não foram evidenciadas a presença de fases deletérias ou terciárias, como mostradas nas

micrografias das Figs. 2 (a) e (b), para o SD-A e SD-B, respectivamente. Nesta figura também se pode evidenciar a diferença no tamanho das fases produto da forma de processamento de ambos os materiais. No entanto, o tamanho de grãos das fases precipitadas foram avaliadas por EBSD em um trabalho recente publicado pela nossa equipe⁽⁶⁾.

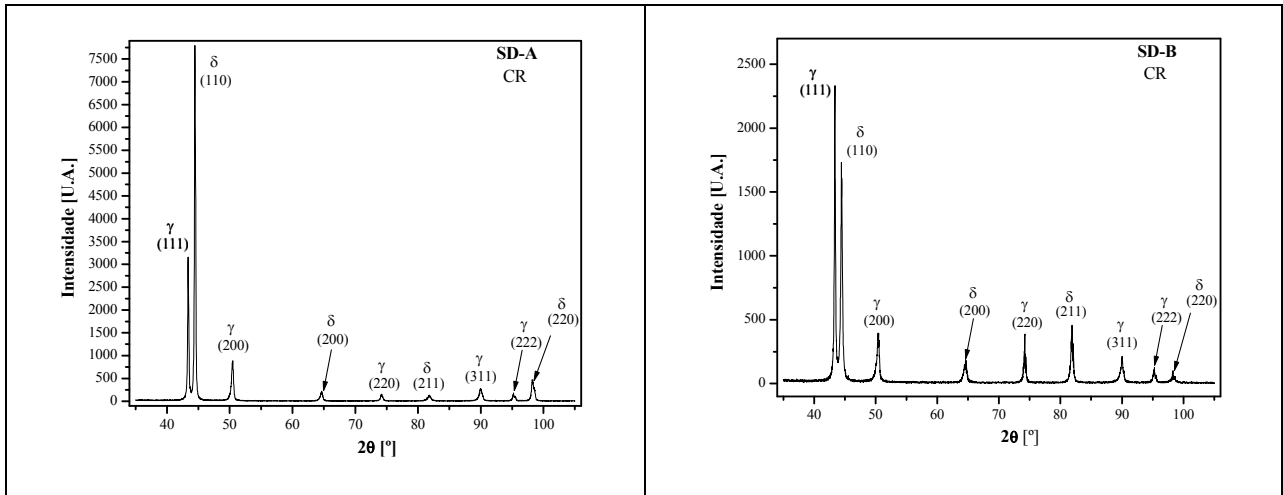


Figura 1. Difratogramas dos materiais SD-A e SD-B como recebidos.

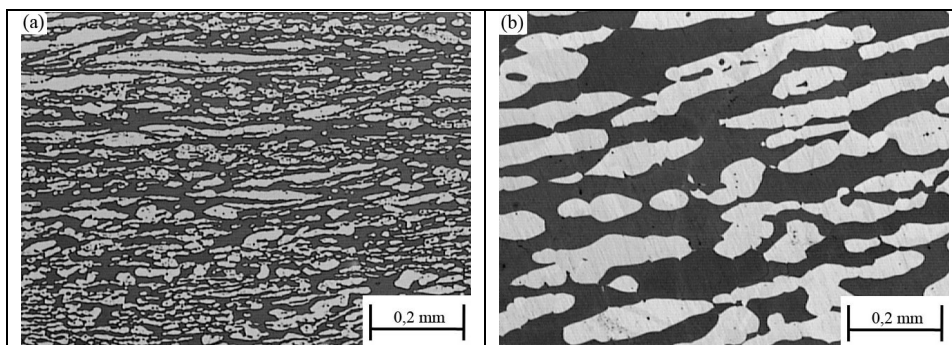


Figura 2. Materiais como recebidos em estado solubilizado. (a) SD-A. (b) SD-B.

As figuras 3 a 4 mostram para diversas condições de tratamento a 800°C e 950°C os picos difratados para um intervalo angular em 2θ entre 41 e 51° em ambos os materiais. Os planos correspondentes de cada pico são também indicados. Nestas figuras se observa como o pico correspondente ao plano (110) da ferrita com 100% de intensidade, diminui conforme o tempo de tratamento para uma determinada temperatura, sendo esta diminuição mais acentuada no SD-A em estágios iniciais de tratamento em concordância com os resultados expostos por Pardal et al.⁽⁶⁾, onde um grão mais fino favorece o início da precipitação de fases

deletérias. Nestas figuras também é evidenciado como os picos das fases deletérias presentes aumentam conforme o tempo de tratamento.

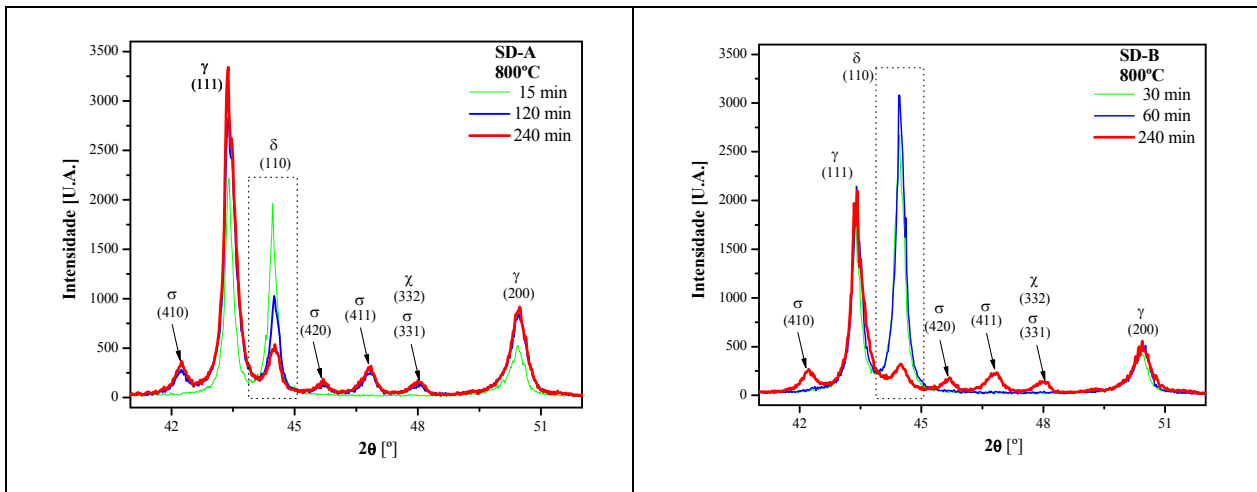


Figura 3. Análise comparativa dos difratogramas dos materiais SD-A e SD-B tratados isotermicamente a 800°C em diversos intervalos de tempo.

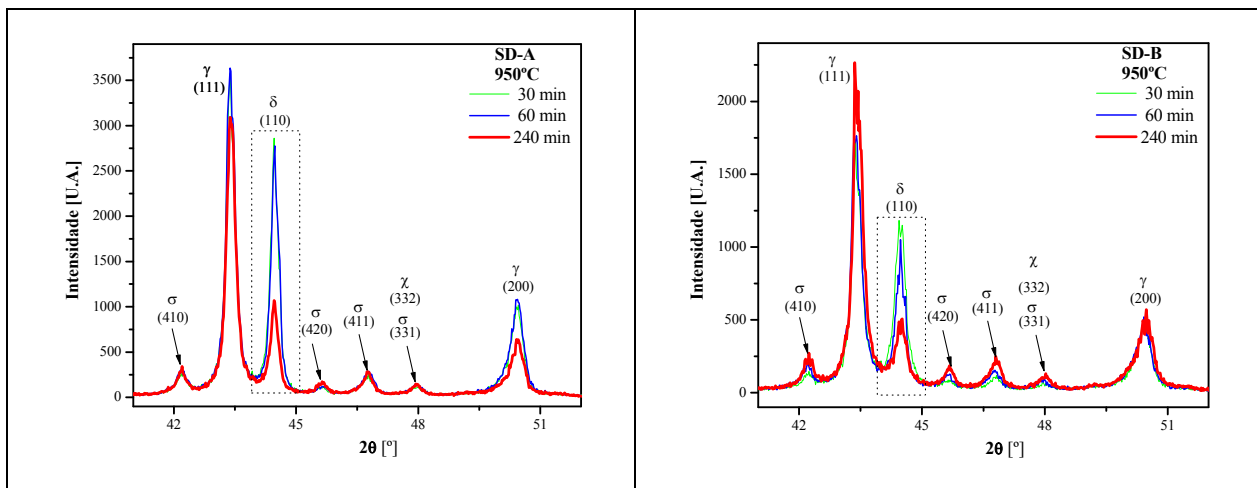


Figura 4. Análise comparativa dos difratogramas dos materiais SD-A e SD-B tratados isotermicamente a 950°C em diversos intervalos de tempo.

Através da utilização das equações A e B, foi possível representar graficamente o percentual de fases deletérias para diversas condições de tratamento térmico, conforme observado na Fig. 5 para os materiais SD-A e SD-B, respectivamente. As curvas levantadas por este método apresentam características similares àquelas obtidas por MO por Pardal et al.⁽⁶⁾. No entanto, a precisão deste método de quantificação por DRX é razoável, se comparado com outros métodos de quantificação mais precisos.

Avaliando os resultados apresentados é importante destacar, que o método de metalografia quantitativa é mais eficaz na detecção prematura de fases nocivas

em relação a este método de quantificação por DRX, dado à impossibilidade de detecção precoce da fase σ nos difratogramas. Este fato pode ser atribuído, entre várias razões, à presença de picos de σ muito próximos dos picos difratados das fases austenítica e ferrítica. Por exemplo, o pico de difração de σ (330) com 80% de intensidade está localizado entre os picos dos planos (111) e (110) da austenita (γ) e ferrita (δ), respectivamente. Cabe salientar que Kim et al.⁽¹²⁾ obtiveram conclusões similares nestas análises.

É interessante salientar que picos da fase χ correspondentes ao plano (332) foram detectados em conjunto com a fase σ difratada no plano (331), como mostrado nos difratogramas das Figs. 3 a 4. Entretanto, a fase χ possui os picos de difração correspondentes aos planos (422) de 50% de intensidade e (330) de 100% de intensidade, bem próximos da austenita (200) e (111) respectivamente, interferindo também no resultado da análise.

De um modo geral, a análise dos difratogramas de ambos os materiais não revelou a presença de outras fases que poderiam retardar a precipitação da fase σ como o carboneto de cromo ($M_{23}C_6$), cuja presença é improvável, devido aos baixos teores de C nos materiais estudados⁽¹³⁾.

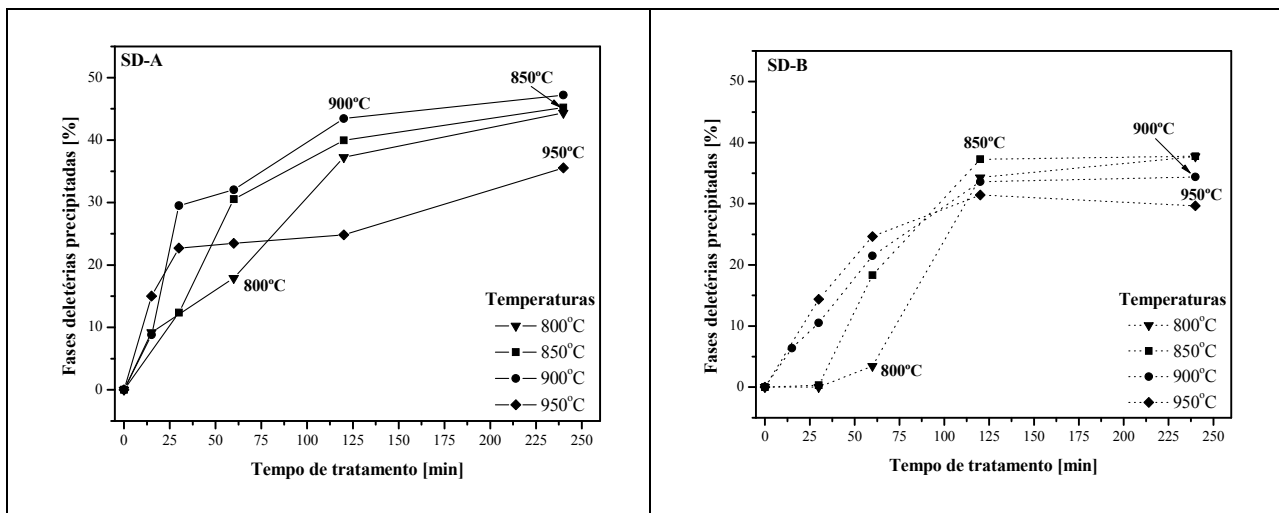


Figura 8. Percentual de fases deletérias obtido por DRX versus tempo de tratamento no SD-A e SD-B, respectivamente.

CONCLUSÕES

O presente estudo permite concluir que:

1. Os valores do percentual de ferrita calculados pelo método de comparação direta nos materiais como recebidos estão muito próximos daqueles obtidos por MO.

2. Através do método baseado na diminuição da intensidade integrada dos picos de ferrita (δ) foi possível estimar o percentual de fases deletérias precipitadas em diversas condições de tratamento térmico, empregando quantificações pelo método de comparação direta. Os valores obtidos por este método são próximos daqueles obtidos por MO⁽⁶⁾, no entanto, ele ainda deve ser considerado um método semiquantitativo.
3. Nos difratogramas avaliados foram detectados picos da fase χ correspondentes ao plano (332) em conjunto com a fase σ difratada no plano (331).

AGRADECIMENTOS

À CAPES, FAPERJ e CNPq pelo suporte financeiro na realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. MUTHUPANDI, V. et al. *Mat. Sci. and Eng. A.*, A358: 9-16, 2003.
2. REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A.F. ABM. BH, 1992. Vol 48, N°409.
3. TAVARES, S.S.M.; DA SILVA, M.R.; NETO, J.M. *J. Alloys and Comp.* 2000; 313: 168-173.
4. LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M. *Corrosion. Sci.* 1999; 41: 1615-1631.
5. RAMIREZ LONDOÑO, A.J. **Estudo da Precipitação de Nitreto de Cromo e Fase Sigma por Simulação Térmica da Zona Afetada pelo Calor na Soldagem Multipasse de Aços Inoxidáveis Duplex.** 1997. Dissertação de Mestrado, USP.
6. PARDAL, J.M. et al. *Mat. Charact.* 2009; 60: 165-172.
7. CHEN, T.H.; WENG, K.L.; YANG, J.R. *Mat. Sci. and Eng. A.* 2002; A 338: 259-270.
8. LIPPOLD, J.C.; KOTECKI, D.J. *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels.* John Wiley & Sons, 2005.
9. CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray diffraction.* Indiana - USA: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1978. 555 p.
10. PARDAL, J.M. **Propriedades mecânicas e magnéticas do aço maraging classe 300 em diversas condições de tratamento térmico.** 2004. Dissertação de Mestrado, UFF.
11. AHMED, M. et al. *Acta Metall. Mater.* 1994; 42: 631-638.
12. KIM, S.-B.; PAIK, K.-W.; KIM, Y.-G. *Mat. Sci. and Eng.* 1998; A247: 67-74.
13. GUNN, R.N. *Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications.* Cambridge - England: Abington Publishing, 2003. 204 p.

CHARACTERIZATION BY X RAY DIFFRACTION OF DELETERIOUS PHASES PRECIPITATED IN A SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL

ABSTRACT

In this work the identification and quantification of deleterious phases in two superduplex stainless steels grade UNS S32750, with quite different grain sizes, was performed by X-ray diffraction. The materials were isothermally aged in the 800 – 950 °C range. Direct comparison method was used to quantify the ferrite phase in each sample. The amount of deleterious phases (σ , χ and γ_2) formed was calculated by the difference of the amount of ferrite phase measured in each specimen to the amount of ferrite initially measured in the un-aged steel. The results obtained give an useful contribution to the understanding of kinetics of deleterious phases precipitation in superduplex steels.

Key-words: Superduplex stainless steel, Phase quantification, X Ray Diffraction.