

CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DA FASE SIGMA EM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 DURANTE O ENVELHECIMENTO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE TEMPERATURAS E TEMPO ¹

Felipe de Almeida Chaves Luiz²

Karin Soldatelli Borsato³

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex apresentam uma microestrutura bifásica austeno-ferrítica e possuem boas propriedades mecânicas no estado solubilizado o que permite a sua utilização em várias aplicações. Porém eles podem ser fragilizados quando expostos a determinadas faixas de temperatura. A fase sigma é uma destas fases e nos aços inoxidáveis duplex é provavelmente a fase mais indesejável. Ela causa um certo endurecimento por dispersão que associado a um aumento de dureza reduz outras propriedades mecânicas como a tenacidade. Portanto o conhecimento da cinética de precipitação e o seu efeito nas propriedades de aço inoxidável duplex são de fundamental importância. Buscando detalhar melhor a cinética de transformação da fase sigma no aço inoxidável duplex 2205, amostras foram expostas em um forno de mufla ao processo de solubilização a 1050°C por 30 minutos e resfriado em água. Foram posteriormente tratadas em temperaturas: variando de 650°C e 900°C, para os tempos variando de 6 minutos a 100 horas. As amostras foram atacadas utilizando reagente de Beraha para facilitar a visualização das fases presentes no material. A análise da porcentagem das fases foi feita através do analisador de imagens Omnimet da Buehler. A variação da dureza foi observada através de ensaios de microdureza Vickers. Os resultados da caracterização microestrutural e de propriedades mecânicas para as diferentes condições de temperatura e tempo serão aqui apresentados.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Fase sigma; Propriedades mecânicas; Caracterização microestrutural.

SIGMA PHASE KINETICS OF PRECIPITATION ON DUPLEX STAINLESS STEELS UNS S 31803 DURING AGEING IN DIFFERENT TIME AND TEMPERATURE CONDITIONS

Abstract

Duplex stainless steels show a dual microstructure made of austenite and ferritic phases and have good mechanical properties in the solubilized state which made possible its use in many applications. Although they could be fragilized when exposed to some temperatures because of second phase's precipitation can occurred. Sigma phase is one of the phases and in duplex it is the worst phase present. It can cause a precipitation hardness that will reduce other mechanical properties such as ductibility. The precipitation kinetics and its effects on the duplex stainless steels properties are really important. In order to understand the sigma phase kinetics on SAF 2205, some samples were solubilized at 1050oC for 30 minutes and quenched in water. They were treated between 650 and 900oC for 6 minutes to 100 hours. The samples were prepared and chemically attacked with Beraha's. The phase percentage was performed using Buehler image analysis software. The hardness variation was determined by Vickers micro hardness. Microstructure characterization and mechanical properties for different time and temperature process will be present.

Key words: Duplex stainless steel; Sigma phase; Mechanical properties; Microstructural characterization

¹ *Contribuição técnica apresentada na 61º Congresso Anual da ABM, de 24 a 27 de julho de 2006, Rio de Janeiro – RJ*

² *Engenheiro Mecânico formado pela Pontifícia Universidade Católica do Paraná*

³ *Dr^a. Eng^a. Professora titular do Curso de Engenharia Mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Paraná*

1 INTRODUÇÃO

Este projeto visa o estudo da formação da fase sigma em aço inoxidável duplex SAF 2205 em temperaturas entre 650°C e 900°C, por tempos de envelhecimento isotérmico de até 100 horas. O estudo principal visa a determinação da fração volumétrica desta fase em função das temperaturas e períodos de envelhecimento, possibilitando a criação do diagrama de formação da fase sigma nesse intervalo. A fase sigma é uma fase intermetálica, extremamente dura, não magnética e causa fragilização quando precipitada no material. Compromete as propriedades de tenacidade e ductilidade e a resistência à corrosão do aço inoxidável, sendo, portanto, indesejável. O material em estudo foi obtido em chapas de 25,4mm de espessura, solubilizadas a 1050°C por 30 minutos, com dureza inicial de 31 HRc. Foram produzidas seis séries de amostras, envelhecidas isotermicamente a 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C e 900°C, com envelhecimento variando de 6 minutos a 100 horas. A fração volumétrica de fase sigma é determinada através do analisador de imagens Omnimet Advantage após terem sido atacadas pela solução *Behara*. Também pode ser avaliada através do acréscimo na dureza, conforme avaliado através de ensaios de microdureza. Os valores de fração volumétrica de fase sigma para as seis séries de amostras mostram em todos os casos aumento da fração com o aumento do tempo de envelhecimento isotérmico.

A presença da fase sigma é prejudicial nos aços inoxidáveis duplex, pois altera significativamente suas propriedades mecânicas. Faz-se necessária uma análise mais acurada da cinética de precipitação desta fase considerando diferentes tempos e temperatura de envelhecimento em que esta pode aparecer.

O objetivo deste trabalho é a caracterização da fase sigma em um aço inoxidável duplex (SAF 2205) em temperaturas que variam de 650°C a 900°C, por tempos de envelhecimento isotérmico de até 100 horas e seus efeitos sobre as propriedades mecânicas do material. A determinação da fração volumétrica da fase sigma no aço inoxidável duplex é muito importante para correta utilização do aço em determinadas temperaturas. Para tal, o estudo principal é a medição desta fração volumétrica e a determinação da variação da microdureza em função das temperaturas e períodos de envelhecimento. Objetiva-se com isso a criação do diagrama de formação da fase sigma no intervalo de temperaturas determinado. O estudo das transformações de fases nesse intervalo de temperaturas se mostra de vital importância, especialmente no que diz respeito à formação da fase sigma, a qual é capaz de comprometer propriedades mecânicas e a resistência à corrosão do material.

O objetivo dessas informações é uma análise das características dos aços inoxidáveis duplex, analisando o que é, qual é a sua constituição e quais os fatores que os tornam inoxidáveis. Isto é de enorme importância tecnológica e econômica na indústria, principalmente em aplicações em indústrias químicas e petroquímicas, de celulose e papel, entre outras. Deste modo, a formação da fase sigma em aço duplex SAF 2205 em temperaturas variando entre 650°C e 900°C, e as conseqüências da formação dessa fase nas propriedades desse aço serão analisadas neste trabalho.

1.1 Revisão Bibliográfica - Metalurgia

Com relação aos aços inoxidáveis, base deste trabalho, com relação à estrutura metalúrgica, se dividem basicamente em 5 grupos principais:⁽¹⁻²⁾ austeníticos, ferríticos, martensíticos, duplex e endurecíveis por precipitação. De

acordo com a estrutura metalúrgica do aço, existem vantagens e desvantagens apresentadas distintamente por cada um dos grupos. Surgiu, então, a necessidade da obtenção de um aço inoxidável que alie as qualidades dos aços ferríticos e austeníticos, especialmente com relação à resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão. Como resposta a essa necessidade surgem os aços inoxidáveis duplex.⁽³⁾

Os aços inoxidáveis duplex são aços produzidos através do sistema AOD (descarbonização por sopro combinado de oxigênio e argônio), e por isso apresentam baixíssimo teor de carbono; assim, são praticamente imunes a sensitização por precipitação de carbonetos de cromo. Novas tecnologias permitem o aumento do teor de nitrogênio nos aços inoxidáveis, especialmente nos duplex, levando a aumentos consideráveis de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão.⁽³⁾

Com relação aos aços inoxidáveis duplex, a produção atual é pequena se comparada com a dos ferríticos e austeníticos, mas é de grande importância, pois têm uma utilização bastante específica, principalmente em indústrias de ponta, como indústrias químicas, petrolíferas, de geração de energia, papel e celulose, entre outras.

Esse tipo de aço tem um comportamento superplástico, indicado pelas grandes e uniformes deformações às quais podem ser sujeitos sem a formação de estrição em temperaturas próximas à metade da temperatura de fusão dos mesmos. A superplasticidade estrutural é causada pela presença de uma estrutura muito refinada, obtida durante a transformação de parte da fase ferrítica para a combinação de estrutura austenítica/ferrítica. A Figura 1 representa a microestrutura de um aço inoxidável duplex.⁽⁴⁾

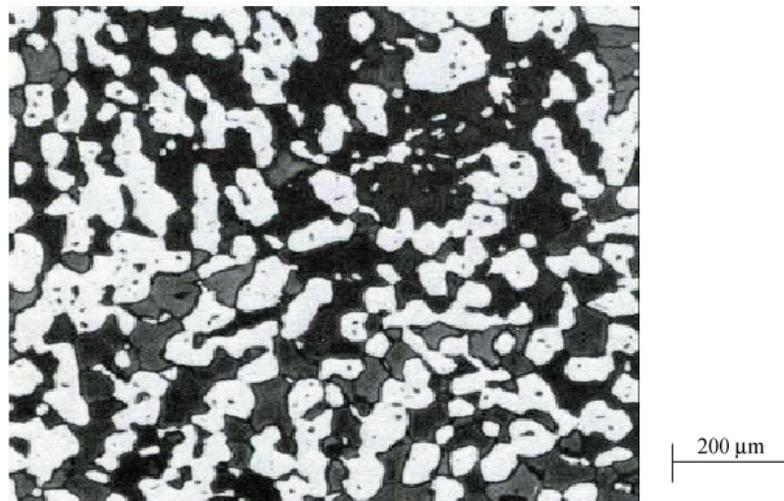


Figura 1. Aço Inoxidável Duplex SAF 2205 com Ferrita (escura) e Austenita (branca).⁽⁴⁾

O aço inoxidável duplex mais conhecido é o SAF 2205 (ou UNS S31803), que possui ampla utilização nas indústrias químicas, de óleo, gás, papel e celulose, aplicado principalmente em evaporadores, dutos e tanques de condução e armazenamento de material corrosivo. A composição química típica desse material é 22% Cr – 5% Ni – 3% Mo – 0.15% N – 0.02% C. Quanto às propriedades mecânicas, esse material ocupa um lugar de destaque, pois possui um limite de resistência à tração de 770 MPa e limite de escoamento próximo de 515 MPa. Diversos autores mencionam a possibilidade de soldagem no aço SAF 2205 sem prejuízo das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão. Sua utilização em

condições criogênicas, no entanto, não é possível por apresentar transição gradual de comportamento dúctil-frágil.⁽⁵⁾

A alta tenacidade deste aço é resultado não somente do pequeno tamanho de grão, mas também da forte presença de austenita em sua estrutura. Estudos revelaram que amostras contendo 57% de ferrita apresentaram temperatura de transição dúctil frágil 149°C menor que amostras com mesma composição química e tamanho de grão, porém contendo 80% de ferrita. Tal fato é resultado do impedimento, por parte da austenita, da propagação das trincas de clivagem originadas na ferrita. Apesar de se observar, com o aumento da fração volumétrica de ferrita, aumentos consideráveis de dureza e limite de escoamento, não houve alteração significativa no limite de resistência, havendo, no entanto, severas reduções no alongamento total e na tenacidade.⁽⁵⁾

Nota-se que diante das características apresentadas, os aços inoxidáveis duplex são materiais que podem trazer uma elevada redução de custos com matéria-prima e mão de obra nas construções em que são empregados. Porém deve se tomar muito cuidado na sua aplicação devido à complexidade das suas estruturas e a possível formação de fases indesejáveis durante os processos pelos quais são submetidos. Um exemplo destas fases é a fase sigma, a qual se forma principalmente devido às exposições às temperaturas de 650°C a 900°C. Fatores como estes podem acarretar o aumento da sua resistência mecânica, fragilização e diminuição da resistência à corrosão.

A fase sigma é extremamente dura (chegando a 940 HV ou 68 HRC), não magnética e causa fragilização quando precipitada na estrutura de um material. A própria impressão de microdureza gera trincas sobre esta fase, devido à sua grande fragilidade. A estrutura cristalina da fase sigma apresenta 30 átomos por célula unitária num arranjo tetragonal de corpo centrado complexo. Devido a sua grande fragilidade, a sua presença é indesejável. Porém, há a possibilidade de utilização de aços de alto cromo endurecidos pela presença de fase sigma, já que esta se forma a altas temperaturas e é estável nas mesmas, contribuindo para a manutenção da dureza a quente dos materiais que a possuem. É uma fase rica em elementos ferritizantes (basicamente cromo, molibdênio e silício), o que faz com que sua formação preferencial se dê proveniente da ferrita. Adição de tungstênio, vanádio, cobre, titânio e nióbio também favorecem a formação de sigma.⁽⁵⁾

A fase sigma pode se formar como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando austenita secundária, com disposição lamelar ou então divorciada. Além disso, a fase sigma pode se formar pela precipitação direta da ferrita ou austenita presentes, já que mesmo em estruturas predominantemente austeníticas, nota-se a formação dessa fase exclusivamente a partir da austenita.⁽⁵⁾

2 MATERIAL E MÉTODOS

O material em estudo foi obtido em forma de chapas laminadas de 25,4mm de espessura, submetida a tratamento térmico de solubilização a 1050°C por 30 minutos, apresentando uma dureza de 31 HRc. Na Tabela 1 apresenta-se a composição química média típica do aço.

Tabela 1. Composição química média (% em peso) do aço em estudo.⁽⁶⁾

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	V	N	C	P	S
% em peso	22,2	5,70	2,98	1,60	0,44	0,07	0,161	0,016	0,02	0,001

Foram produzidas seis séries de amostras, envelhecidas isotermicamente a 650°C, 700°C, 750°C, 800°C, 850°C e 900°C, com tempo de envelhecimento variando de 6 minutos a 100 horas.

Todas as amostras tratadas termicamente têm suas superfícies levemente lixadas (lixas com granulometria #180). Todos os corpos de prova foram devidamente identificados com a temperatura da série correspondente.

Os corpos de prova, depois de identificados são lixados com partículas de granulações #220, #320, #500, #800 e #1000 para em seguida serem polidos utilizando-se pasta de diamante de 3 µm. Para o lixamento foi utilizado a lixadeira Struers LaboPol 21 e para o polimento é utilizada a politriz Struers LaboPol 5.

O ataque químico utilizado foi o *Behara*, cuja composição é 20 ml de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfito de potássio; a esta solução, foram adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido durante dois minutos de imersão. Todas as amostras preparadas metalograficamente são observadas num microscópio Olympus BX 60M, identificando as regiões que contém fase sigma.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Quantitativa da Fase Sigma

Para a obtenção dos valores de fração volumétrica de fase sigma nas amostras já atacadas foi utilizado o processo de análise quantitativa, em um microscópio Olympus BX 60M ligado a um analisador de imagens. Os resultados para cada uma das séries de tratamento encontram-se no gráfico da Figura 2.

Podemos verificar que com o aumento de temperatura, a formação da fase sigma acontece de forma acelerada.

O valor máximo encontrado foi na faixa de 25h à 50h e temperatura de 750°C. Para estas condições foi verificada uma formação de 57% de fase Sigma.

No geral, os resultados obtidos para todas as seis séries de amostras estudadas se encaixam dentro do perfil pretendido e esperado com relação à fração volumétrica da fase sigma.

Realmente foi constatado que com o aumento do tempo de exposição do material a uma dada temperatura, ocorre o aumento da fração volumétrica da fase, tendendo à praticamente estabilização quando do consumo completo da ferrita presente, já que a partir daí a precipitação de fase sigma passa a ocorrer proveniente da austenita, fenômeno muito mais lento.

Realizando a análise geral de todos os resultados para todas as séries de amostras, nota-se claramente uma mais rápida e mais intensa precipitação de fase sigma em temperaturas próximas de 750-800°C, caracterizando aproximadamente a faixa de temperaturas onde se espera encontrar o vértice da curva de precipitação desta fase.

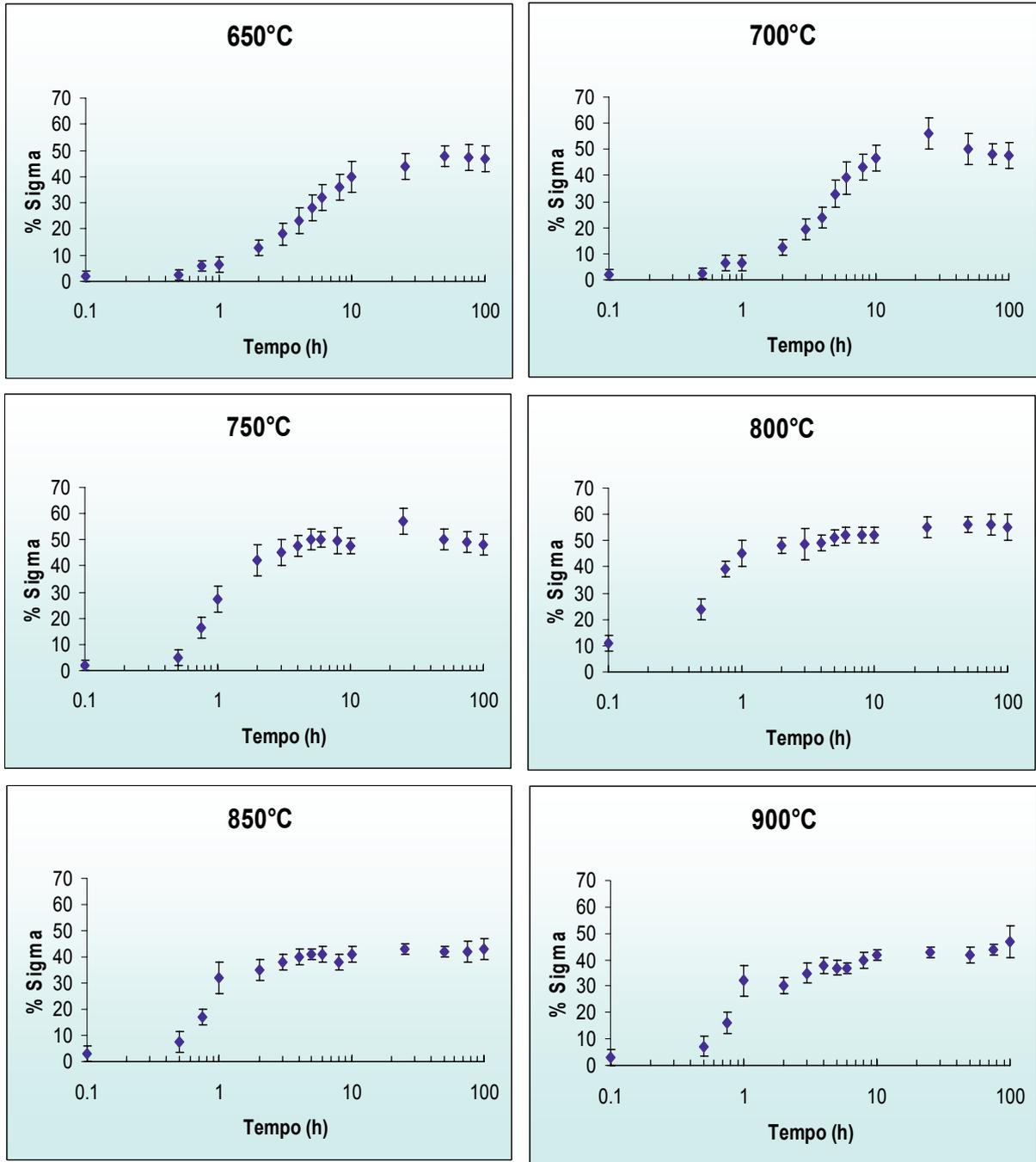


Figura 2. Porcentagens de fase sigma para diferentes temperaturas e tempos.

3.2 Caracterização Microestrutural

Feita a preparação metalográfica, as amostras passaram pelo ataque de *Behara* para identificação das fases presentes, no caso austenita, ferrita e sigma, como podem ser observadas nas Figuras 3, 4 e 5.

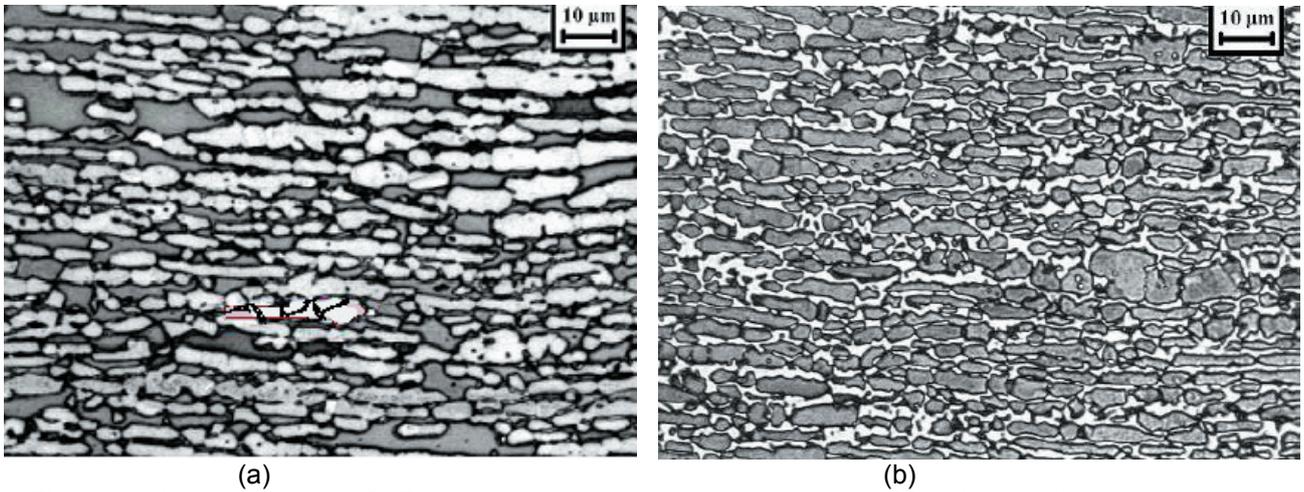


Figura 3. Amostra de aço SAF envelhecida por (a) 30 minutos a 650°C. (b) envelhecida por 100 horas a 700°C. Fases presentes: ferrita (cinza claro), austenita (branco) e sigma (preto). Ataque: *Behara*.

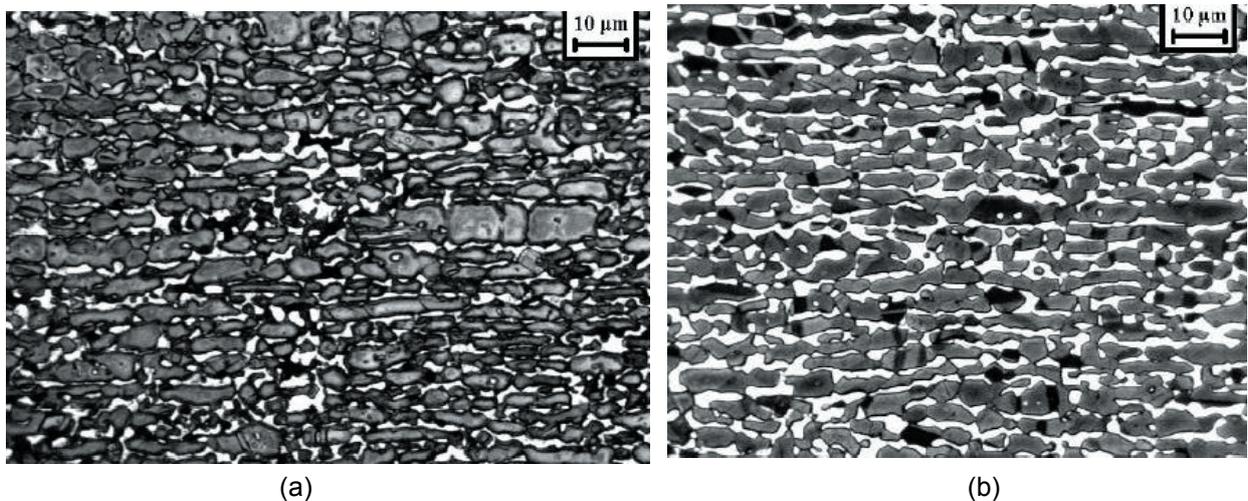


Figura 4. Amostra de aço SAF envelhecida por: (a) 100 horas a 750°C. (b) envelhecida por 100 horas a 800°C. Ferrita (cinza claro), austenita (branco) e sigma (preto). Ataque: *Behara*.

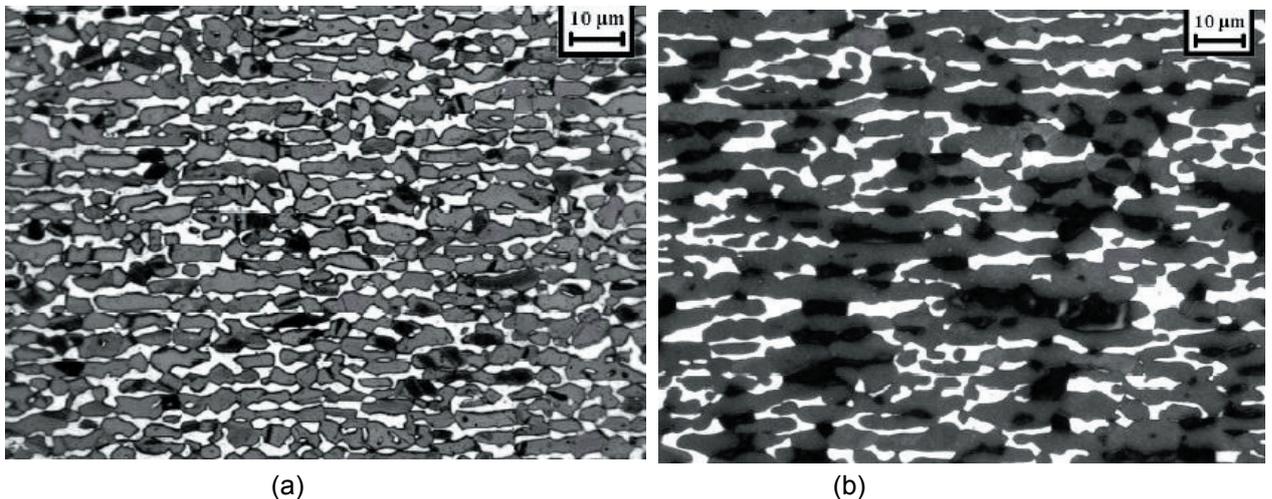


Figura 5. Amostra de aço SAF 2205 envelhecida por: (a) 100 horas a 850°C. (b) envelhecida por 8 horas a 900°C. Ferrita (cinza claro), austenita (branco) e sigma (preto). Ataque: *Behara*.

3.3 Microdureza

Para cada amostra foram realizados cinco ensaios e a média e o desvio padrão para cada temperatura foram utilizados na elaboração do gráfico de microdureza para todas as amostras, conforme mostrado no gráfico da Figura 6.

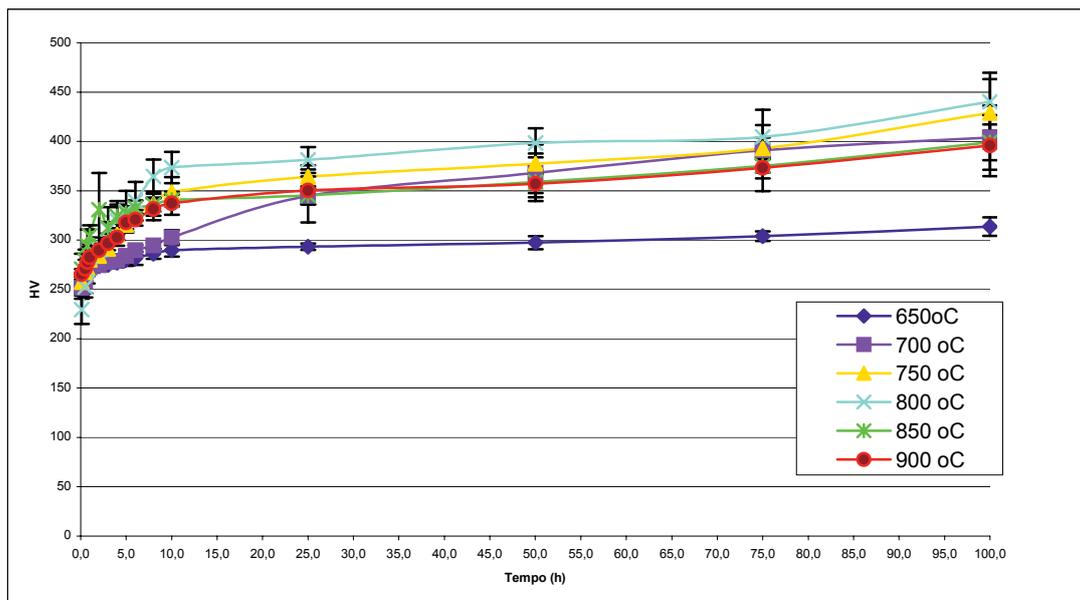


Figura 6. Valores de microdureza para os diferentes tratamentos térmicos e respectivos tempos.

Nele pode-se verificar que entre a temperatura de 750-800°C teremos a maior dureza no material. Isto ocorre justamente por nesta faixa de temperatura formar a maior quantidade de fase sigma, conforme pode ser observado no gráfico da Figura 7.

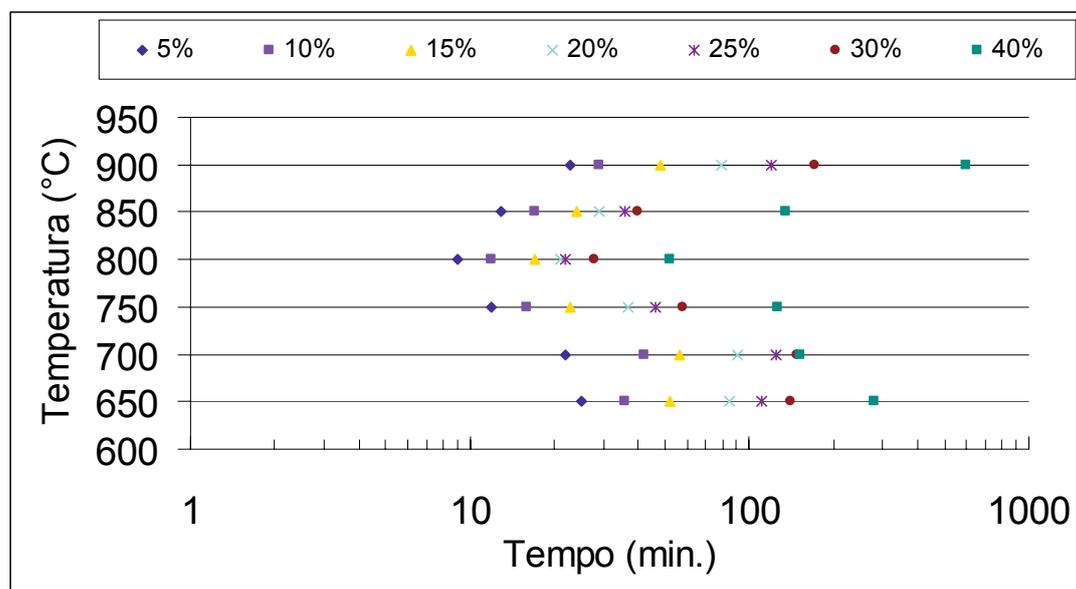


Figura 7. Diagrama TTP para diferentes % de fase sigma.

4 CONCLUSÃO

Do presente trabalho pode-se concluir que existe um considerável aumento da fração volumétrica da fase sigma de acordo com o aumento do tempo de envelhecimento isotérmico.

As séries de amostras com temperaturas entre 750-850°C apresentam um crescimento mais rápido da fase sigma se compararmos com as outras temperaturas. Pode-se também visualizar que a máxima formação da fase sigma acontece próxima da temperatura de 750°C entre 25 e 50 horas de envelhecimento chegando até a 57%.

REFERÊNCIAS

- 1 BRANDI, S. D., PADILHA, A. F. **Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex.** In:, São Paulo 1990, p.135-152.
- 2 LINNERT, G. E. **Welding Metallurgy – Carbon and Alloy Steels.** 4th, American Welding Society, 1994, 940 p.
- 3 <http://www.nucleoinox.com.br>
- 4 GUNN, R.N. **Duplex stainless steels – Microstructures, properties and applications.** Woodhead Publishing, 1997, 204p.
- 5 BUDGIFVARS. S. **Duplex Stainless Steels – Material properties and recommendations for welding.** A welding review published by ESAB, Feb, 1986.
- 6 ASM HANDBOOK – Volume 9 p. 288-293.