



FORMAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS EM ENVELHECIMENTOS RÁPIDOS ENTRE 850 E 950°C EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX¹

Rodrigo Magnabosco²
Daniella Caluscio dos Santos³

Resumo

O presente trabalho procurou avaliar a formação de fase intermetálica em temperaturas variando de 850°C a 950°C, por tempos de 1 a 5 minutos, em tratamentos isotérmicos de amostras de pequenas dimensões imersas em banho de alumínio fundido, garantindo rápido aquecimento destas. Constatou-se que o uso de imagens de elétrons retroespalhados permite a distinção das fases intermetálicas e nitretos, o que viabiliza o uso destas imagens em análises automatizadas de estereologia quantitativa de aços inoxidáveis dúplex e superdúplex. Verificou-se que existe formação mensurável de fase intermetálica já com 1 min de envelhecimento nas temperaturas de 850°C a 950°C, não sendo no entanto possível a distinção desta fase intermetálica em sigma ou chi. Os nitretos observados provavelmente formaram-se nas etapas de elaboração do aço, não havendo alterações significativas em sua fração volumétrica com o progresso dos envelhecimentos impostos neste trabalho.

Palavras-chave: Fases intermetálicas; Estereologia; Cinética de transformação.

INTERMETALLIC PHASES FORMATION DURING SHORT AGING BETWEEN 850 AND 950°C OF A SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL

Abstract

This work studied the intermetallic phases formation during aging between 850°C and 950°C, for periods up to 5 min; those treatments were conducted in liquid aluminum bath, allowing fast heating of the small sized specimens. It was found that backscattered electron images could be used in the automatized routines of quantitative stereology of intermetallic phases and nitrides found in duplex and superduplex stainless steels. A measurable intermetallic phase fraction was observed just after 1 min aging in the studied temperatures, but it was not possible to distinguish sigma and chi phases from the observed intermetallic phase. Nitrides were also observed, but they are probably formed in the preparation of the steel, since there was no significant influence of aging on its volume fraction.

Key words: Intermetallic phases; Stereology; Transformation kinetics.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Prof. Dr. do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, rodrimagn@fei.edu.br.

³ Doutoranda-ITA, daniellacaluscio@gmail.com.

1 INTRODUÇÃO

Da necessidade de se obter um aço inoxidável que combine as qualidades de aços ferríticos e austeníticos, particularmente grande resistência à corrosão aliada a altas resistência mecânica e tenacidade, surgem os aços inoxidáveis dúplex, constituídos normalmente por frações volumétricas iguais de austenita e ferrita, através do correto balanço dos elementos de liga.^(1,2)

A estrutura típica dos aços inoxidáveis dúplex é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtidas após solubilização entre 1.000°C e 1200°C seguida de resfriamento brusco. No entanto, pode ocorrer nestes aços a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente entre 700°C e 900°C, pode ocorrer a precipitação de nitretos de cromo e de fase sigma, esta última ou como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando também austenita secundária, ou através da precipitação a partir da austenita e ferrita presentes.⁽³⁾

Ahn e Kang⁽⁴⁾ trabalharam com aço UNS S31803 e modificações deste (com adições de tungstênio) e reportam que entre 650°C e 900°C há precipitação das fases chi e sigma; no entanto, a formação de fase chi se dá a 850°C em aproximadamente 100 segundos para o aço UNS S31803, e esta fase, junto com a ferrita, transforma-se em fase sigma e austenita para tempos inferiores a 2.000 segundos. Os autores ainda mostram que no aço UNS S31803, após envelhecimento a 850°C por 30 horas, apenas estão presentes na microestrutura as fases sigma e austenita, detectadas por técnicas de estereologia quantitativa em imagens de elétrons retroespalhados obtidas por MEV. Dada a dificuldade de distinção destas duas fases em aços inoxidáveis dúplex envelhecidos, normalmente se trata a formação destas fases de modo indistinto, chamando-as de fases intermetálicas.

Alguns trabalhos⁽⁵⁻⁸⁾ relatam que durante o envelhecimento do aço UNS S31803 entre 700°C e 900°C por períodos de 10 minutos a 1.032 horas há formação de fase sigma por precipitação direta a partir da ferrita, resultando em fase sigma de morfologia massiva e em ferrita secundária, empobrecida em cromo e molibdênio. Outra importante reação de formação de fase sigma é a decomposição eutetóide da ferrita, resultando em fase sigma em morfologias divorciada e lamelar, e austenita secundária, também empobrecida em cromo e molibdênio. Constatou-se o crescimento de fase sigma com o consumo simultâneo de ferrita e austenita. Após total consumo da ferrita pode haver precipitação e crescimento de fase sigma apenas a partir da austenita.

Tratamentos isotérmicos⁽⁸⁾ de aço UNS S31803 por 10 minutos conduzidos em forno tubular, sob vácuo, resultaram em 1,2% de fase sigma a 700°C, 1,5% de fase sigma a 750°C, 12,3% de fase sigma a 800°C, 7,5% de fase sigma a 850°C e 3,4% de fase sigma a 900°C; não foi considerado, neste trabalho, o efeito da taxa de aquecimento sobre o tamanho das amostras.

Efeito de tratamentos de envelhecimento de curta duração foram avaliados no mesmo aço UNS S31803,⁽⁹⁾ utilizando-se banho de alumínio líquido para garantir o correto aquecimento das amostras durante o envelhecimento. Constatou-se que entre 800°C e 900°C por tempos de até 5 minutos a formação de fase sigma ocorre nas interfaces α/α ou α/γ , com crescimento sobre a ferrita. A maior fração de sigma formada foi de 2% em volume, após 5 minutos de envelhecimento a 850°C.

Trabalho recente deste grupo de pesquisa⁽¹⁰⁾ mostrou que no aço UNS S32750 apresenta frações volumétricas de fase sigma após envelhecimentos por 10 min a 850°C superiores a 30%, e superiores a 20% após envelhecimentos pelo mesmo período a 900°C. Deste modo, verifica-se que a formação de fase sigma (ou chi) neste aço deve ocorrer em tempos muito inferiores a 10 min.

Considerando tais informações, o presente trabalho procurou avaliar os mecanismos de formação de fase intermetálica em temperaturas variando de 850°C a 950°C, por tempos de 1 a 5 minutos, em tratamentos isotérmicos de amostras de pequenas dimensões imersas em banho de alumínio fundido, garantindo rápido aquecimento destas.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material estudado foi adquirido como barra cilíndrica de 20 mm de diâmetro laminada a quente e posteriormente tratada a 1100°C por 30 minutos e resfriada em água. A composição química do material pode ser constatada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química (% em massa) do aço em estudo

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Fe
24,95	6,91	3,79	0,43	0,263	0,015	0,26	0,083	Balanço

A partir do material como recebido, três séries de amostras foram produzidas através de envelhecimento isotérmico a 850°C, 900°C e 950°C, por tempos de 1 min, 3 min e 5 min, seguidos de resfriamento em água, com o objetivo de produzir diferentes microestruturas. Os tratamentos foram conduzidos em amostras de tamanho reduzido (discos de 3 mm de espessura e diâmetro externo de 20 mm, com furo central de 3 mm), imersas em banho de alumínio fundido acondicionado em cadinho refratário, num forno mufla com controladores de relê de estado sólido; tal procedimento foi necessário para garantir o rápido aquecimento das amostras até a temperatura de tratamento.

Após os tratamentos térmicos as amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos, com a superfície de observação correspondendo à seção longitudinal da barra original. Estes corpos-de-prova metalográficos sofreram lixamento até 600 *mesh*, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de granulação 6 µm, 3 µm e finalmente 1 µm, sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico.

Após preparação metalográfica, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura CAMSCAN CS3200 do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos do Centro Universitário da FEI (CDMatM-FEI), de onde foram obtidas cinco imagens de elétrons retroespalhados de cada amostra. Para que as imagens fossem obtidas de maneira satisfatória, ajuste do microscópio eletrônico foi padronizado para todas as imagens de elétrons retroespalhados a serem coletadas por amostra. Este ajuste compreende dentre outros parâmetros a de tensão de aceleração aplicada ao feixe de elétrons (mantida em 20 kV), ajuste da corrente elétrica emitida pelo filamento (mantida em 100 µA), e manutenção de valores constantes de brilho e contraste das imagens. Estes ajustes devem garantir que as tonalidades e o delineamento das fases sejam os mesmos

em todas as imagens coletadas, evitando diferenças na identificação e quantificação das fases. As imagens foram em seguida analisadas utilizando-se software de análise de imagens OLYMPUS AnalySIS para a quantificação das fases formadas.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1.a apresenta imagem de elétrons retroespalhados da amostra solubilizada, onde é possível distinguir entre os grãos de fase ferrita e austenita (destacadas por pequeno relevo produzido pelo polimento) pequenos pontos pretos, associados a nitretos. Análises qualitativas por EDS nestas regiões indicam tratar-se de nitretos de cromo e alumínio, provavelmente adicionado em pequenas quantidades na fabricação do aço para desoxidação do mesmo. Nas Figuras 1.b a 1.d tem-se as amostras envelhecidas a 850°C por 1 min, 3 min e 5 min; nota-se que com o progresso do envelhecimento a fração de fases intermetálicas (brancas) aumenta. Destas imagens percebe-se que o uso de imagens de elétrons retroespalhados permite a distinção das fases intermetálicas (que sempre se revelam brancas nas imagens obtidas) e nitretos (sempre escuros), o que viabiliza o uso destas imagens em análises automatizadas de estereologia quantitativa, como as propostas neste trabalho.

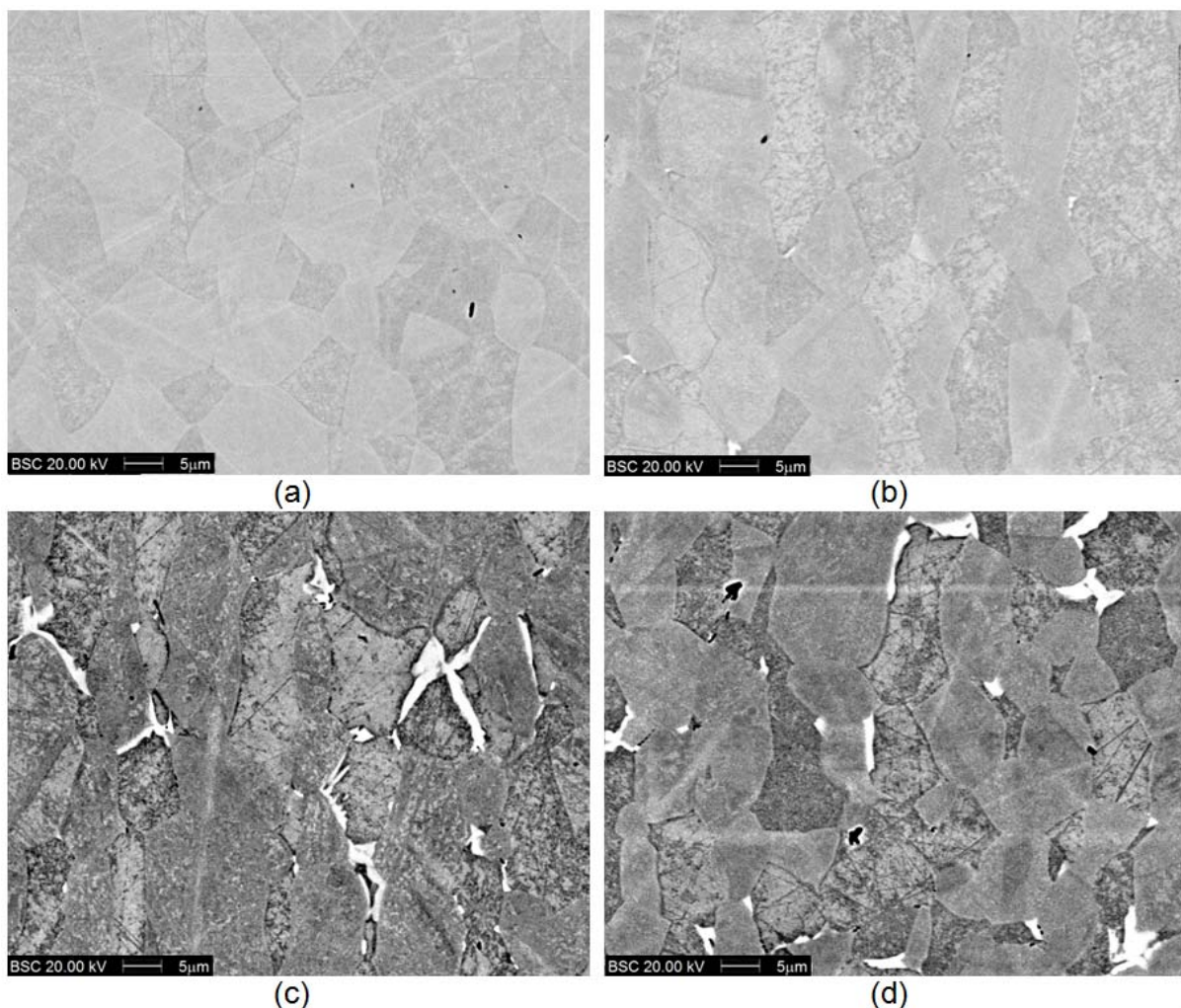


Figura 1. Microestruturas do aço em estudo nas condições (a) solubilizada, e envelhecidas a 850°C por (b) 1 min, (c) 3 min e (d) 5 min. Imagens de elétrons retroespalhados.



O mesmo comportamento pode ser observado nas amostras envelhecidas a 900°C e 950°C, retratadas na Figura 2; além do aumento da fração de fase intermetálica com o aumento do tempo de envelhecimento numa dada temperatura, nota-se também a presença de nitretos em todas as condições. Não foi possível, contudo, distinguir-se entre as fases sigma e chi através de contraste nas imagens de elétrons retroespalhados em estudo.

A fração de fases intermetálicas e de nitretos foi então obtida da análise de cinco imagens semelhantes às mostradas nas Figuras 1 e 2, resultando nos valores apresentados nas Figuras 3 a 5. A máxima fração de fase intermetálica foi observada após envelhecimento a 900°C por 5 min, atingindo valor médio de 7,5%. Comparando-se as três temperaturas (Figura 6), nota-se que após 5 min a 900°C atingem-se maiores frações de fases intermetálicas. Isto mostra que nos instantes iniciais os mecanismos de formação de fases intermetálicas dependem da temperatura de envelhecimento, e não refletem a tendência global de maior cinética de formação de fase intermetálica (particularmente sigma) a 850°C, como tratado em outros trabalhos.^(3,7,8,10)

A fração volumétrica de nitretos, considerando-se os desvios-padrão obtidos, não ultrapassou 0,4% e manteve-se constante em todas as amostras, como mostram as Figuras de 3 a 5 e a comparação de todos os resultados na Figura 7. Nesta também é apresentada a fração de nitretos da amostra solubilizada, e daqui pode se supor que as frações de nitretos encontradas são praticamente independentes dos tratamentos realizados, se considerados (i) a baixa quantidade de nitretos observada, (ii) o pequeno número de campos analisados e (iii) os desvios-padrão relativamente elevados para os valores mensurados.

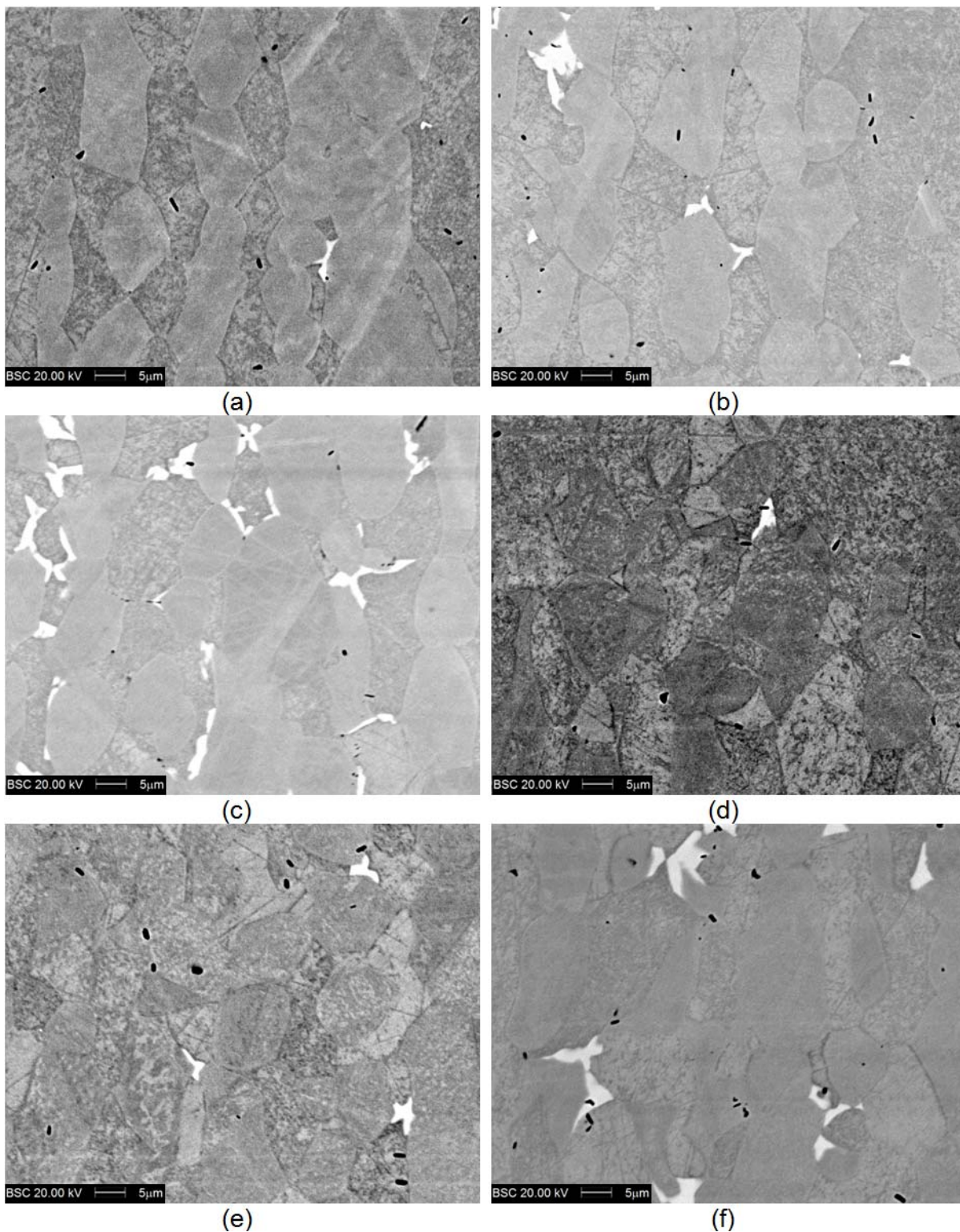


Figura 2. Microestruturas do aço em estudo nas condições envelhecidas a 900°C por (a) 1min, (b) 3min e (c) 5 min; e amostras envelhecidas a 950°C por (d) 1 min, (e) 3 min e (f) 5 min. Imagens de elétrons retroespalhados.

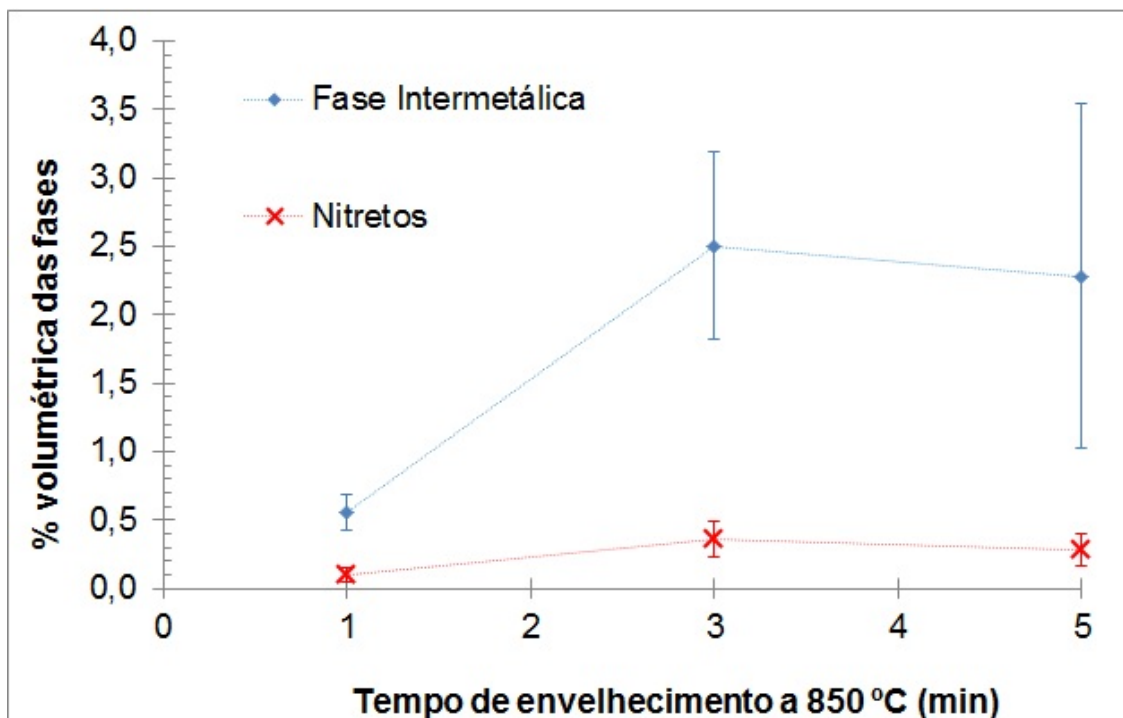


Figura 3. Fração volumétrica das fases após envelhecimento a 850°C.

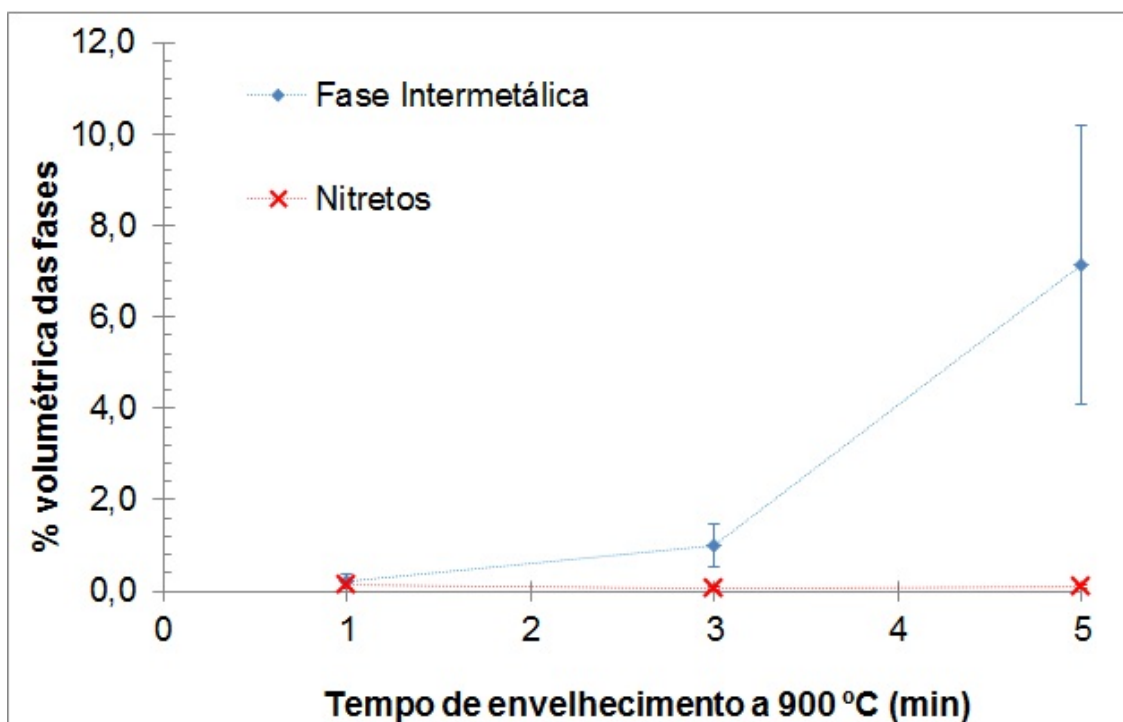


Figura 4. Fração volumétrica das fases após envelhecimento a 900°C.

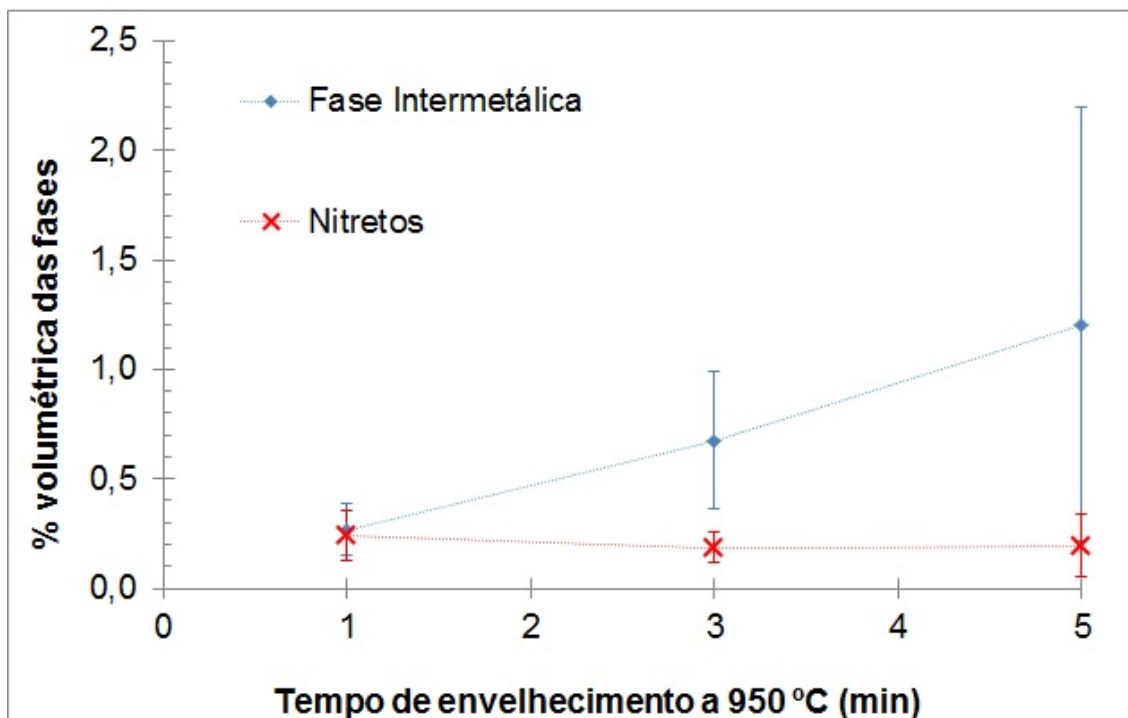


Figura 5. Fração volumétrica das fases após envelhecimento a 950°C.

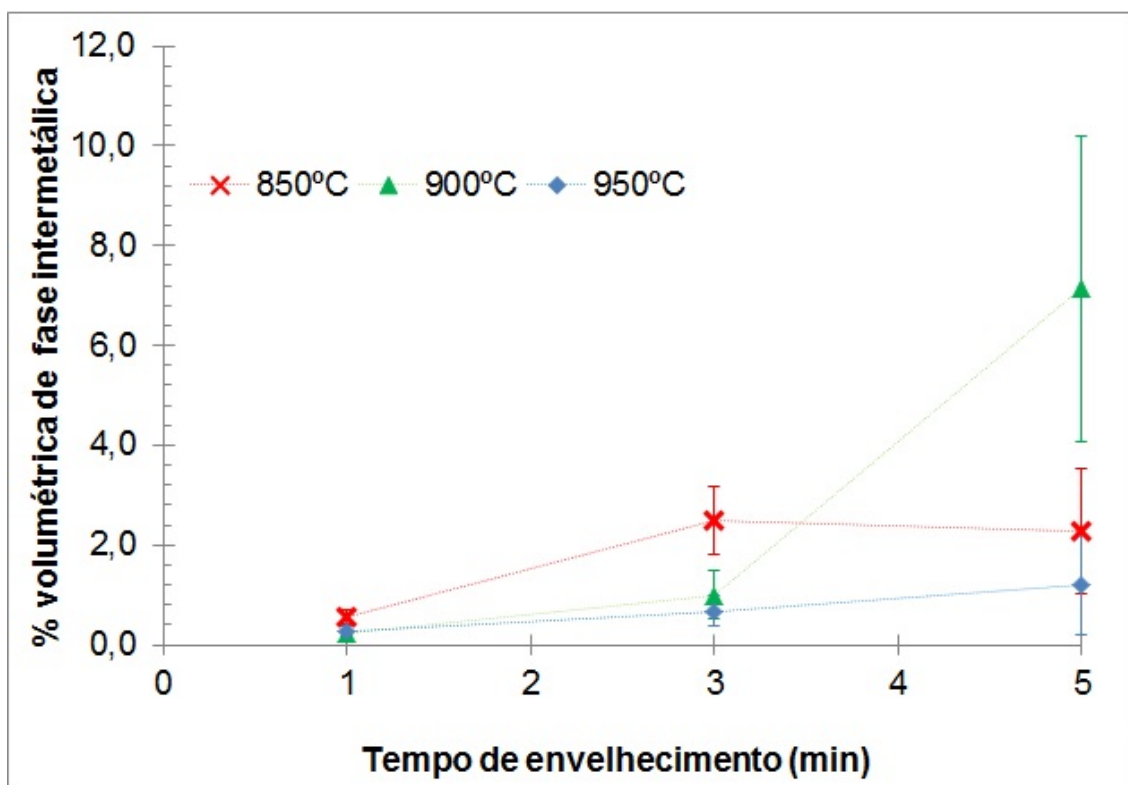


Figura 6. Comparativo da fração volumétrica das fases intermetálicas em diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento.

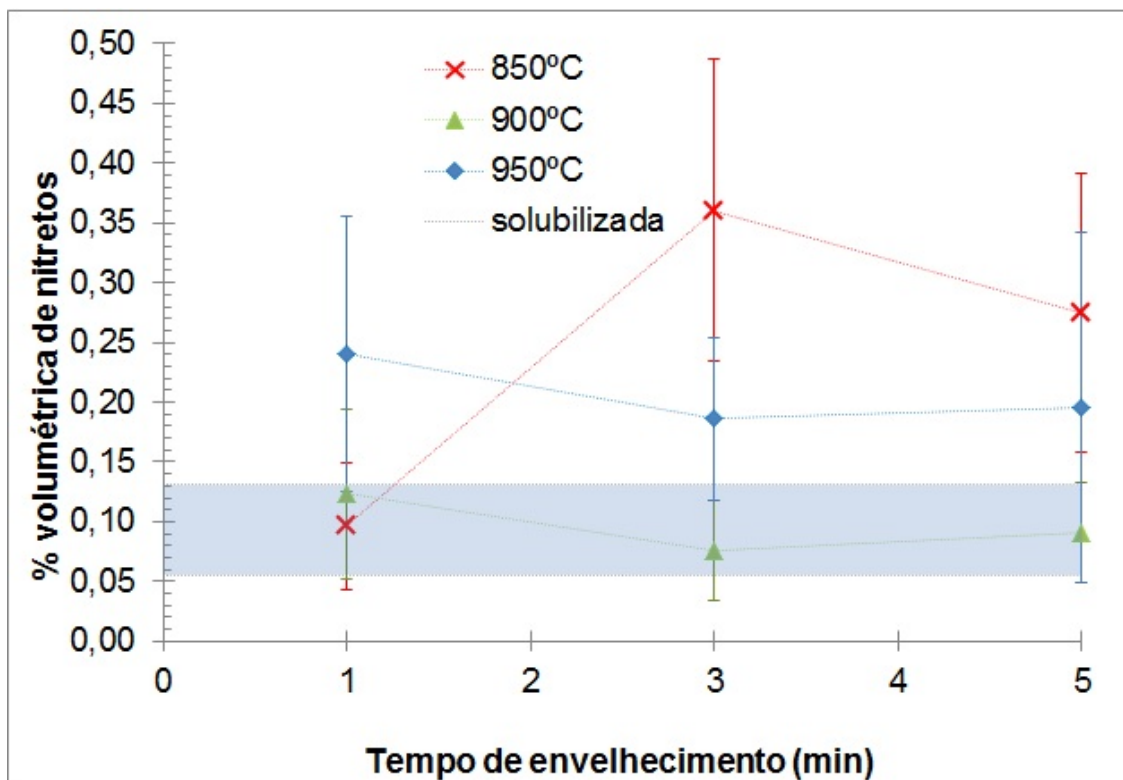


Figura 7. Comparativo da fração volumétrica de nitretos em diferentes temperaturas e tempos de envelhecimento.

4 CONCLUSÕES

Conclui-se deste trabalho que:

- O uso de imagens de elétrons retroespalhados permite a distinção das fases intermetálicas e nitretos, o que viabiliza o uso destas imagens em análises automatizadas de estereologia quantitativa de aços inoxidáveis dúplex e superdúplex.
- Existe formação mensurável de fase intermetálica já com 1 min de envelhecimento nas temperaturas de 850°C a 950°C, não sendo no entanto possível a distinção desta fase intermetálica em sigma ou chi.
- Os nitretos presentes provavelmente formaram-se nas etapas de elaboração do aço, não havendo alterações significativas em sua fração volumétrica com o progresso dos envelhecimentos impostos neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1 POTGIETER, J. H. CORTIE, M. B. *Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels*. Materials characterization v. 26 1991 p. 155-65.
- 2 ECKENROD, J. J. PINNOW, K. E. *Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel*. In: New developments in stainless steel technology. Detroit 1984 p.77-87.
- 3 NILSSON, J. O. *Super duplex stainless steels*. Materials science and technology ago. 1992 v. 8 p. 685-700.
- 4 AHN, Y. S. KANG, J. P. *Effect of aging treatments on microstructure and impact properties of tungsten substituted 2205 duplex stainless steel*. Materials science and technology v. 16 abr. 2000 p. 382-8.



- 5 MAGNABOSCO, R. *et alli* Transformações de fase durante o envelhecimento a 850°C do aço inoxidável UNS S31803 57º Congresso Internacional Anual da ABM – 22 a 25 de julho de 2002 – São Paulo p.1-10 (anais em mídia eletrônica, “CD-ROM”).
- 6 MAGNABOSCO, R. ALONSO-FALLEIROS, N. Formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF2205) durante envelhecimento a 850°C 1ª Conferência Brasileira de Temas de Tratamento Térmico – TTT’2003 - Indaiatuba, SP – de 25 a 27 de junho de 2003 (anais em CD-ROM).
- 7 MAGNABOSCO, R., DONATO, G. H. B., GERZELY, R. P., *Changes in volumetric fraction of ferrite and sigma phases after isothermal aging between 700°C and 900°C of UNS S31803 (SAF 2205) duplex stainless steel.* COBEM’2003 – 17th International Congress of Mechanical Engineering – 10 a 14 de novembro de 2003 – São Paulo, Brasil (anais em mídia eletrônica, “CD-ROM”).
- 8 MAGNABOSCO, R., OIYE, L. E., SUTTO, C. K., *Microhardness of UNS S31803 (SAF 2205) duplex stainless steel after isothermal aging between 700°C and 900°C.* COBEM’2003 – 17th International Congress of Mechanical Engineering – 10 a 14 de novembro de 2003 – São Paulo, Brasil (anais em mídia eletrônica, “CD-ROM”).
- 9 MAGNABOSCO, R. ; MAGALHÃES, M. *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, p. 2758-2767.
- 10 MAGNABOSCO, R. ; ROMANA, R. *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.