



INFLUÊNCIA DO TEMPO E DA TEMPERATURA DE SOLUBILIZAÇÃO NA FORMAÇÃO DA MICROESTRUTURA DÚPLEX DO AÇO UNS S31803¹

Rodrigo Magnabosco²
 Luis Augusto L. Z. Pupin³

Resumo

O presente trabalho objetivou estudar a influência do tempo e da temperatura de solubilização na formação da microestrutura dúplex do aço UNS S31803. Inicialmente tratou-se o material como recebido a 1.250°C por 4 h, com o objetivo de maximizar a fração de ferrita na microestrutura, sem a possibilidade de perdas de N pela formação de fase gasosa. Na sequência, seis séries de amostras foram produzidas entre 1.000°C e 1.200°C, por tempos de 15 min a 4h, visando a obtenção de diferentes frações volumétricas de austenita e ferrita. Foi possível a avaliação quantitativa da influência da temperatura e do tempo de solubilização na formação da estrutura dúplex ferrita-austenita, através da análise da fração de ferrita medida por duas técnicas: medidas magnéticas por ferritoscópio e estereologia quantitativa após ataque de Behara modificado. Observou-se que no extremo inferior de temperaturas estudado ocorre nucleação de austenita no interior da fase ferrita presente, enquanto que nas temperaturas superiores ocorre adequação da fração volumétrica das fases.

Palavras-chave: Solubilização; Aços inoxidáveis dúplex; Cinética de formação.

INFLUENCE OF TIME AND TEMPERATURE OF SOLUTION TREATMENT ON THE FORMATION OF DUPLEX MICROSTRUCTURE OF STEEL UNS S31803

Abstract

This study investigated the influence of time and temperature of solution treatment on the microstructure of a duplex steel UNS S31803. The as-received material was initially treated at 1250°C for 4 h, in order to maximize the fraction of ferrite in the microstructure without the possibility of N losses by formation of gas phase. Then, six sets of samples were produced between 1000°C and 1200°C for periods up to 4 h, in order to obtain different volume fractions of austenite and ferrite. It was determined the volume fraction of ferrite by two techniques: magnetic measurements with a ferritoscope and quantitative stereology after Behara modified etching. It was found that at the lower end of studied temperatures nucleation of austenite occurs within the ferrite phase present, whereas at higher temperatures adequacy of the volume fraction of phases took place.

Key words: Solution treatment; Duplex stainless steels; Kinetics of transformation.

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, rodrmag@fei.edu.br.

³ Aluno de graduação do Dep. Eng. Mecânica – FEI, luis.augusto.pupin@gmail.com.

1 INTRODUÇÃO

Aços com teores de cromo livre na matriz superiores a 11% tem a capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto regenerativa, chamada de película passiva; tal película, protegendo o aço da ação de agentes corrosivos (atmosfera, meios aquosos ou orgânicos), confere grande resistência à corrosão: estes aços, deste modo, recebem a denominação inoxidáveis. Além disso, a adição de outros elementos de liga (como molibdênio, níquel e nitrogênio) aumenta ainda mais a resistência à corrosão.⁽¹⁾

Alguns elementos, como cromo, silício e molibdênio, tem a capacidade de atuar como estabilizadores da fase ferrita (de estrutura cristalina cúbica de corpo centrado); outros, como níquel, manganês, cobre, carbono e nitrogênio, são estabilizadores da austenita (cúbica de faces centradas). Assim, a introdução de elementos com o intuito de aumentar a resistência à corrosão leva a estabilização de uma ou outra fase, resultando em diferentes comportamentos mecânicos.⁽²⁾

Os aços inoxidáveis com altos teores de elementos estabilizadores da austenita (ou com alto níquel equivalente, segundo a formulação de *Schaeffler* ou *DeLong*⁽²⁾) são chamados de austeníticos, por apresentar esta fase estável em temperaturas até mesmo inferiores à ambiente. Tais aços apresentam grande ductilidade e tenacidade, além de boa soldabilidade.⁽³⁾ No entanto apresentam elevado custo principalmente devido ao níquel adicionado, e são muito susceptíveis à corrosão sob tensão.⁽⁴⁾ Já os aços que apresentam altos teores de elementos estabilizadores da ferrita (ou de alto cromo equivalente), por analogia, são chamados de ferríticos. Os aços que recebem esta denominação, tendo a ferrita como fase predominante, apresentam ductilidade e tenacidade menores que as apresentadas pelos austeníticos, além de transição de fratura dúctil-frágil, sendo no entanto imunes à corrosão sob tensão. Além disso, possuem normalmente baixo custo.⁽⁴⁾

Surge então a 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 então os aços inoxidáveis dúplex, constituídos normalmente por frações volumétricas iguais de austenita e ferrita, através do correto balanço entre os elementos.⁽⁴⁾ Produzidos através de sistema AOD (descarburização por sopro combinado de oxigênio e argônio), apresentam muito baixo teor de carbono, e portanto são praticamente imunes a sensitização; além disso, desenvolvimentos recentes tornaram possível o aumento do teor de nitrogênio nos aços inoxidáveis, e particularmente nos dúplex, levando a aumentos consideráveis de resistência mecânica, tenacidade e resistência à corrosão.⁽³⁾

Dentre os aços inoxidáveis dúplex o aço UNS S31803, ou mais conhecido como SAF 2205, é frequentemente utilizado em aplicações *offshore*, como evaporadores de água e tubos de circuitos hidráulicos;⁽⁵⁾ na indústria de óleo e gás como tubos para transporte de dióxido de carbono seco e úmido, nas indústrias químicas em geral e de geração de eletricidade;⁽³⁾ na indústria de papel e celulose, como evaporadores e torres para estocagem de pasta de papel;⁽⁶⁾ e tanques para transporte marítimo de produtos químicos corrosivos, de até 800 toneladas.⁽⁷⁾ Apresentando composição química típica 22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,15% N - 0,02% C, tem limite de resistência à tração de 770 MPa, limite de escoamento próximo de 515 MPa (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316)^[3] e alongamento em 50 mm superior a 32%.⁽⁸⁾

Além disso, sua resistência à corrosão supera a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono.^(3,6) A estrutura típica é composta em média por 40% a 45% de ferrita e 55% a 60% de austenita, obtidas após solubilização entre 1.000°C e 1.200°C e resfriamento brusco.⁽⁹⁾

Deste modo, o presente trabalho tem por objetivo descrever a influência do tempo e da temperatura de solubilização na formação da estrutura dúplex do aço UNS S31803.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material em estudo (UNS S31803) foi adquirido pelo Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI – 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	Si	N	C	P	S	Fe
22,1	5,4	3,15	0,76	0,45	0,178	0,015	0,02	0,005	balanço

A Figura 1 apresenta simulação de equilíbrio realizada no *software Thermo-Calc*[®], usando a base de dados TCFE6 e a composição química dos elementos Cr, Ni, Mo, Mn, Si e N da Tabela 1. Nota-se que entre 1.250°C e 1.000°C existem apenas as fases α e γ na estrutura, sendo que a fase α é maximizada na medida em que se aumenta a temperatura.

Deste modo, inicialmente tratou-se o material como recebido a 1.250°C por 4 h, com o objetivo de maximizar a fração de ferrita na microestrutura. Na sequência, seis séries de amostras foram produzidas, respectivamente a 1.000°C, 1.050°C, 1.100°C, 1.150°C, 1.175°C e 1.200°C, por tempos de 15 min, 30 min, 1 h e 4h, visando a obtenção de diferentes frações volumétricas de austenita e ferrita, permitindo a avaliação da temperatura e do tempo de solubilização na formação da estrutura dúplex ferrita-austenita. Os tratamentos térmicos foram conduzidos em fornos do tipo mufla “Jung”, com controladores por relê de estado sólido, disponíveis no CDMatM-FEI.

Após os tratamentos térmicos, corpos-de-prova metalográficos de todas as amostras produzidas sofreram lixamento até 500 *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, em equipamento de polimento semiautomático do CDMatM-FEI. Para a revelação da microestrutura foi utilizado o reativo de *Behara modificado*, cuja composição é 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfato de potássio; a esta solução de estoque, são adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido durante até dois minutos de imersão. O ataque foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico, auxiliada por jato de ar frio.

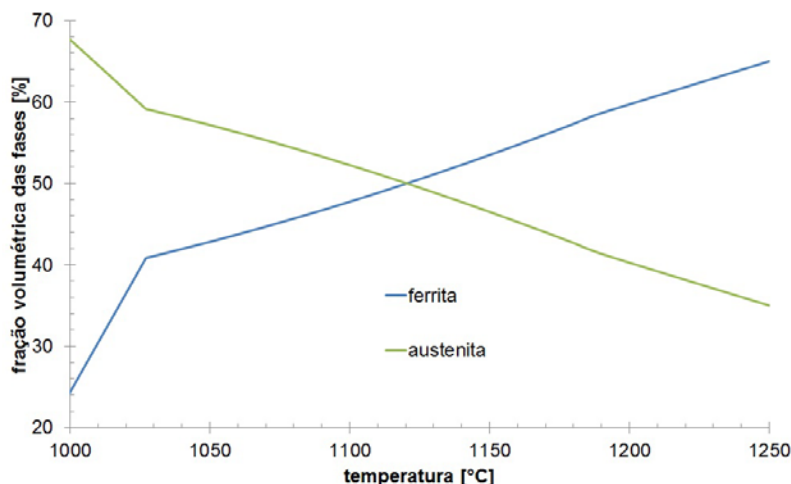


Figura 1. Simulação por Thermo-Calc[®], utilizando a base de dados TCFé6, das possíveis frações volumétricas das fases do aço em estudo.

A fração volumétrica de ferrita ($\% \alpha$) foi obtida por dois métodos distintos, para comparação das técnicas. Uma delas utilizou um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições foram realizadas em cada uma das séries de amostras. A outra técnica se valeu do excelente contraste obtido após o ataque de Behara modificado, o que permitiu análise de estereologia quantitativa: as amostras foram submetidas à análise de imagens através do software *QMetals*, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500/W, conectado ao microscópio LEICA DMLM também pertencente ao CDMatM-FEI. Serão analisados 20 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 2 a 7 são apresentadas as microestruturas típicas obtidas após solubilização em diferentes tempos e temperaturas, observadas após ataque de Behara modificado, que impõe à ferrita tonalidade escura, mantendo-se clara a austenita.

Estruturas do tipo Widmanstätten e nucleação de austenita no interior dos grãos ferríticos podem ser observadas nas solubilizações por 1.000°C por até 30 min (Figuras 2a e 2b), sendo que este tipo de morfologia torna-se cada vez menos comum à medida que o tempo de solubilização aumenta (Figuras 2c e 2d). Tal observação pode ser consequência do maior tempo para difusão nas solubilizações conduzidas por 1 h e 4 h, permitindo o coalescimento da fase austenita nucleada.

A partir de 1.050°C (Figuras 3 a 7) a ocorrência de nucleação de austenita no interior da ferrita original é cada vez mais rara, indicando que o equilíbrio entre as duas fases se dá apenas pelo crescimento da austenita presente, consumindo a ferrita originalmente presente.

As medições de fração volumétrica de ferrita, mostradas na Figura 8, confirmam a hipótese de que no extremo inferior de temperaturas estudado a ferrita anteriormente presente na condição inicial é consumida para a formação de austenita, e que quanto maior a temperatura de solubilização, maior será a fração de ferrita encontrada na microestrutura.

Considerando os desvios-padrão das medidas de fração de ferrita apresentados na Figura 8 pode-se dizer que o equilíbrio entre as fases é atingido logo com 15 min de solubilização em qualquer uma das temperaturas estudadas,

demonstrando que o tempo não é fator preponderante de controle da fração de ferrita obtida na microestrutura dúplex do aço em estudo.

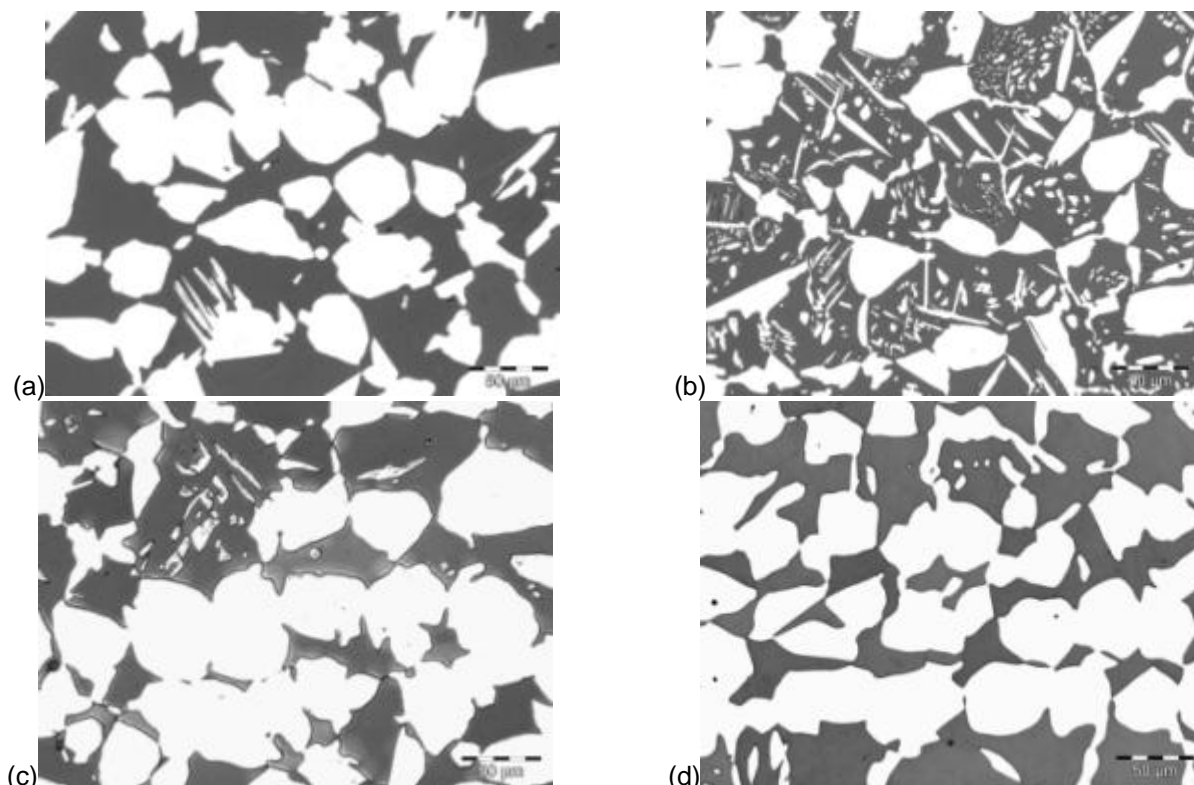


Figura 2. Microestruturas após solubilização a 1000°C por (a) 15min, (b) 30min, (c) 1h e (d) 4h.

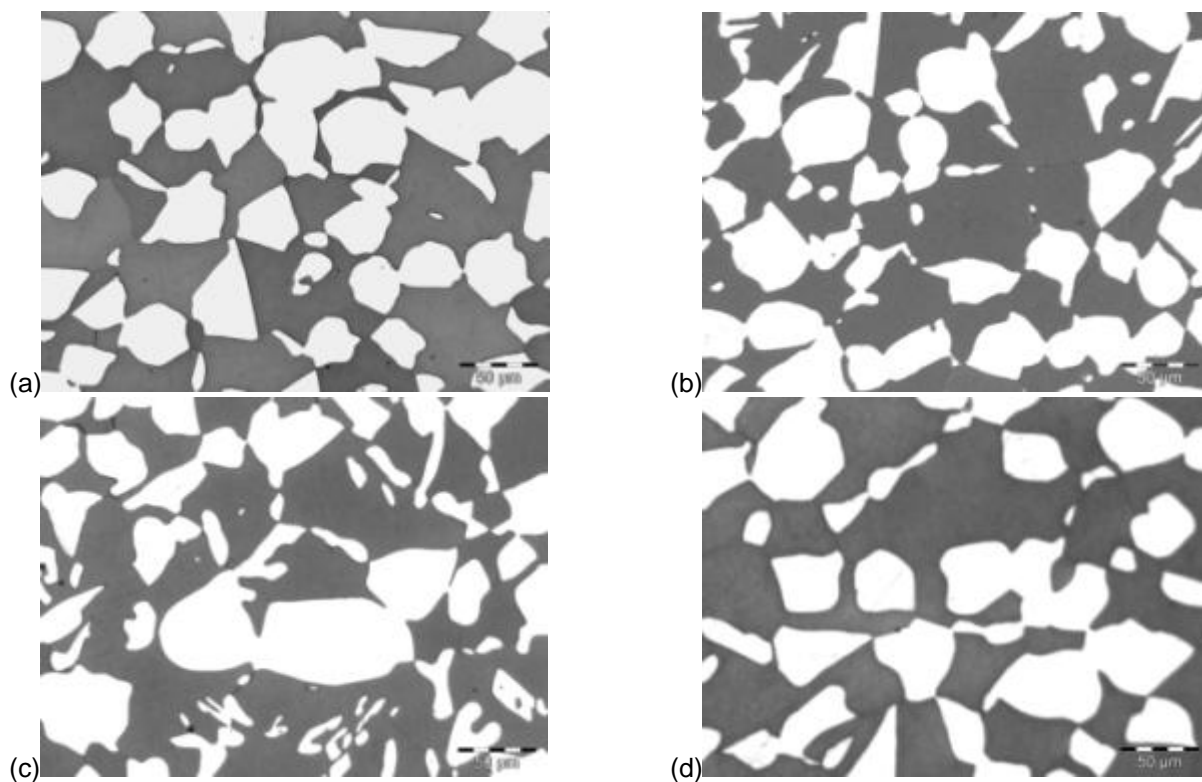


Figura 3. Microestruturas após solubilização a 1050°C por (a) 15min, (b) 30min, (c) 1h e (d) 4h.

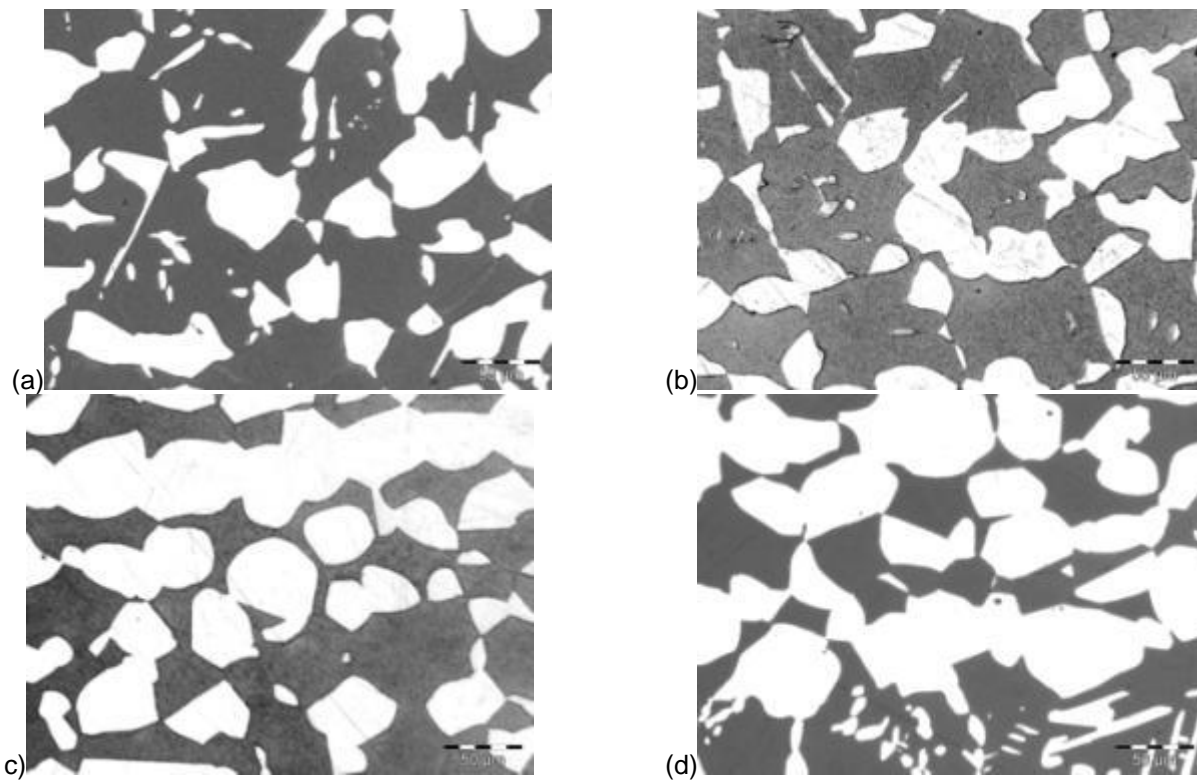


Figura 4. Microestruturas após solubilização a 1100°C por (a) 15min, (b) 30min, (c) 1h e (d) 4h.

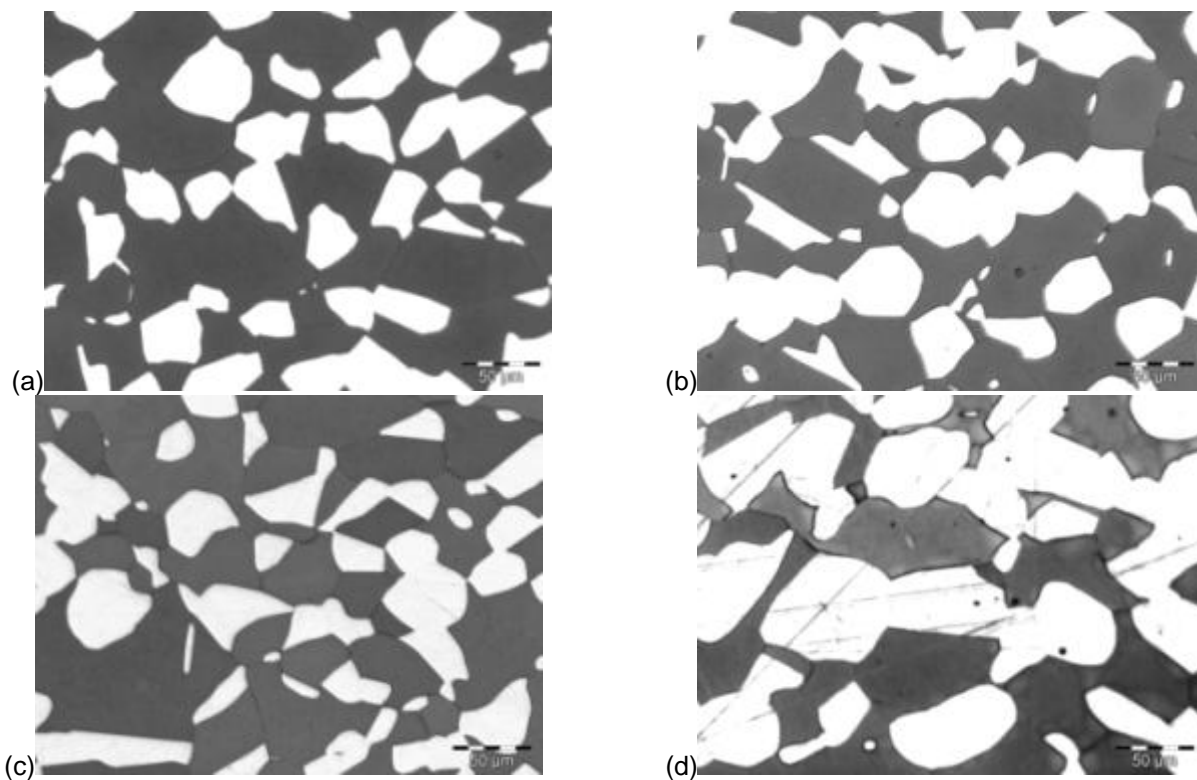


Figura 5. Microestruturas após solubilização a 1150°C por (a) 15min, (b) 30min, (c) 1h e (d) 4h.

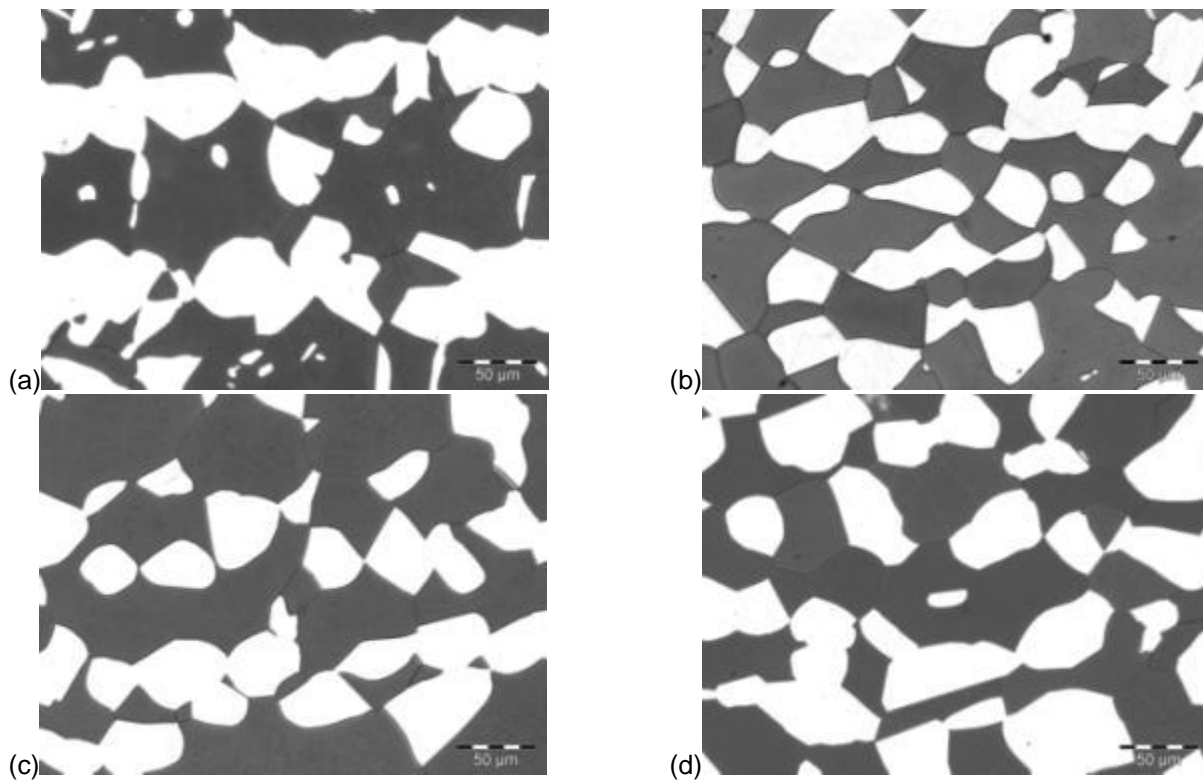


Figura 6. Microestruturas após solubilização a 1175°C por (a) 15min, (b) 30min, (c) 1h e (d) 4h.

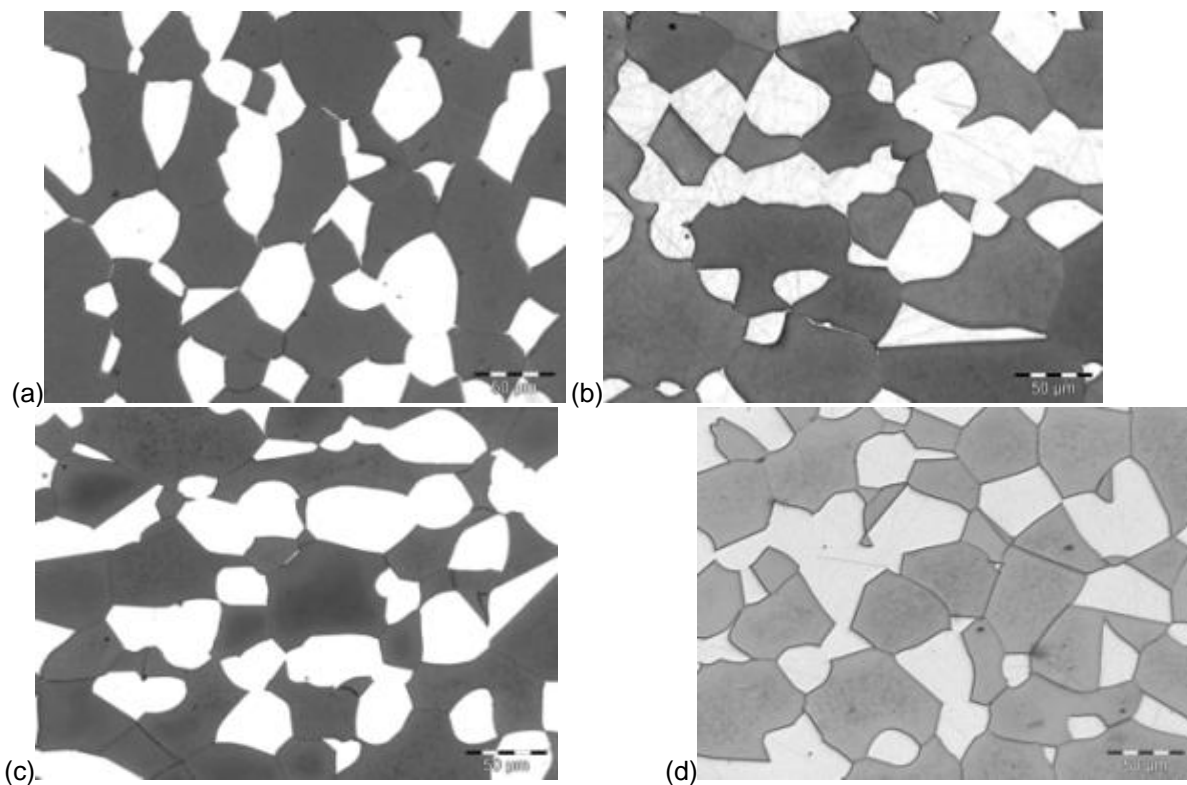


Figura 7. Microestruturas após solubilização a 1.200°C por (a) 15min, (b) 30min, (c) 1h e (d) 4h.

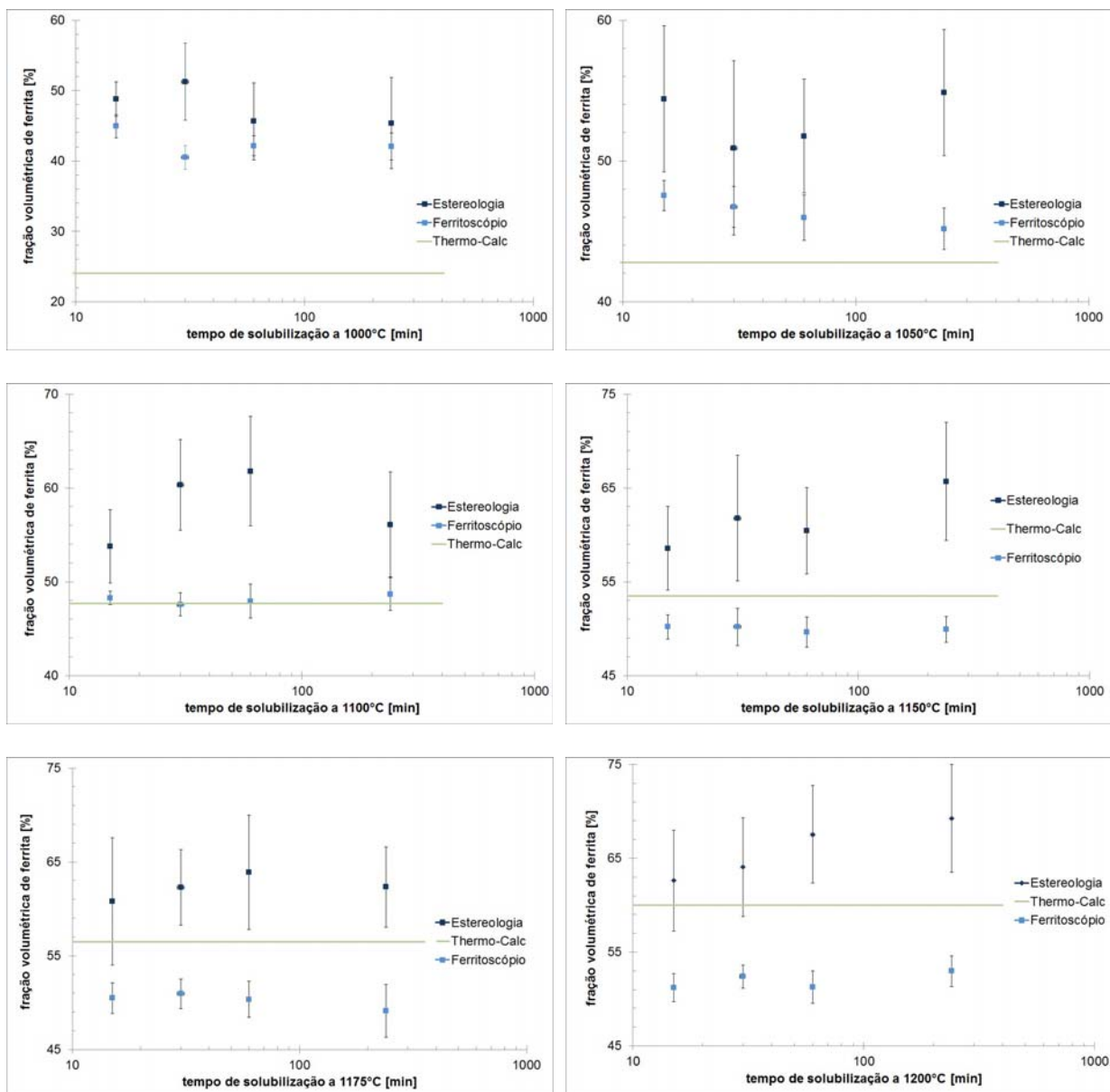


Figura 8. Frações volumétricas de ferrita obtidas por ferritoscópio e por estereologia quantitativa, comparadas às frações de equilíbrio obtidas por Thermo-Calc[®].

A comparação das medidas realizadas com ferritoscópio e por meio de estereologia quantitativa mostra que a fração de ferrita obtida por medidas magnéticas é sempre inferior àquela medida pela técnica metalográfica. Estudos posteriores devem investigar o efeito que os elevados teores de cromo podem ter nas propriedades magnéticas da ferrita presente, o que poderia afetar as medidas encontradas, explicando a discrepância de resultados.

Ainda na Figura 8 são apresentadas as frações volumétricas de equilíbrio para cada temperatura, obtidas através de software Thermo-Calc (Figura 1). A comparação deixa clara a necessidade de ajustes nas bases termodinâmicas e nos parâmetros de simulação, já que para as temperaturas de 1.000°C e 1.050°C as simulações preveem frações de ferrita inferiores às encontradas nesta investigação experimental, enquanto que entre 1.150 e 1.200°C as simulações apontam valores de fração de fase ferrita intermediárias àquelas obtidas por ferritoscópio e por estereologia quantitativa.



4 CONCLUSÕES

Do presente trabalho conclui-se que dos parâmetros de controle do processo de solubilização do aço inoxidável duplex em estudo, o que mais afeta a fração de ferrita nas microestruturas é a temperatura de solubilização, já que no intervalo de tempos estudado (de 15 min a 4 h), não há variações significativas da fração de ferrita numa mesma temperatura.

Pode se afirmar que há diferenças significativas entre as duas técnicas de medição de fração de ferrita estudadas, sendo que os resultados obtidos por ferritoscópico são sempre inferiores àqueles obtidos por estereologia quantitativa. As causas de tais diferenças podem estar relacionadas à possível alteração das propriedades magnéticas da ferrita, dados os elevados teores de cromo da mesma, o que afetaria as medições magnéticas do ferritoscópico. Tal hipótese, contudo, deve ser alvo de estudos posteriores.

Constatou-se ainda que a base de dados TCFE6 do software Thermo-Calc ainda apresenta deficiências na descrição exata das frações volumétricas do aço em estudo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Universitário da FEI pela concessão de bolsa de iniciação científica a Luis Augusto L. Z. Pupin, dentro do programa PBIC-FEI.

REFERÊNCIAS

- 1 SEDRIKS, A. J. *Corrosion of stainless steels*. John Wiley : NY 1996 2. ed. p. 1-4.
- 2 SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. *Duplex stainless steels – a tale of two phases*. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park Ohio 1982 p. 693-756.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 ERBING, M. L. GROTH, H. L. *Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore*. L'acciaio inossidabile n.2 1993 p. 10-3.
- 6 NORDSTRÖM, J. RUNG, B *Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi* L'acciaio inossidabile v. 2 1995 p. 7-12.
- 7 LEFFLER, B. *Alloy 2205 for marine chemical tankers* Materials performance abr. 1990 p. 60-3.
- 8 AGARWAL, D. C. *Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries*. Key Eng. Mater. n. 2 v. 20-28 1988 p.1677-92.
- 9 NILSSON, J. O. *Super duplex stainless steels*. Materials science and technology Ago. 1992 v. 8 p. 685-700.