OS TRÊS TIPOS DE FRAGILIDADE DOS AÇOS INOXIDÂVEIS FERRÍTICOS-AUSTENÍTICOS COM MICROESTRUTURA DUPLEX (1)

Wolfgang Reick (2) Michael Pohl (3) Angelo Fernando Padilha (3)

RESUMO

Os aços inoxidáveis duplex apresentam uma combinação in teressante de propriedades mecânicas, resistência à corrosão, resistência ao desgaste e soldabilidade, a qual tem levado a sele ção destes aços para numerosas aplicações. Por outro lado estes aços estão sujeitos a três tipos de fragilidade: fragilidade de 475°C da ferrita, fragilidade causada pela precipitação de fase sigma e perda de dutilidade causada pela presença de rede de carbonetos nas composições contendo alto teor de carbono. Este traba lho discute a ocorrência destes três tipos de fragilidade, suas consequências e os tipos de fratura encontrados.

ABSTRACT

Duplex stainless steels unite an interesting combination of mechanical properties, corrosion resistance, wear resistance and weldability, which leaded to the selection of these steels in numerous applications. On the other hand, these steels are subject to three types of brittleness: 475°C - embrittlement of ferrite, Sigma- phase embrittlement and reduction of ductility which is due to a network of carbides in alloys contending a high concentration of carbon. This paper reports the occourrence of these three types of brittleness, their consequences and the different types of fracture appearance.

Trabalho submetido ao I Seminário Brasileiro Sobre Aços Inoxi dáveis.

⁽²⁾ Dipl.-Ing., candidato ao doutorado, participa atualmente do programa de doutorado "sandwich" entre a Ruhr-Universitaet Bochum e a EPUSP

⁽³⁾ Professor Titular do Instituto de Materiais da Universidade do Ruhr de Bochum, RFA.

⁽⁴⁾ Professor Livre-Docente do Departamento de Engenharia Metalúr gica da EPUSP.

1 - INTRODUÇÃO

Apesar de terem excelente resistência à corrosão e à oxidação, os aços inoxidáveis austeníticos e os ferríticos apresentam resistência mecânica à temperatura ambiente apenas modera da. Os inoxidáveis martensíticos e pri.cipalmente os inoxidáveis endurecíveis por precipitação podem atingir níveis de resistên cia mecânica consideravelmente mais altos que os dos aços inoxidáveis austeníticos ou ferríticos, mas apresentam menor tenacida de.

Os inoxidáveis ferríticos-austeníticos foram desenvolvidos mais recentemente e são indicados para aplicações onde alta resistência à corrosão e resistência mecânica mais elevadas são necessárias /l-4/. Eles já estão sendo especificados para componentes de equipamentos expostos a água do mar e em trocadores de calor, bombas, hastes, fusos, eixos, centrifugadores e tubos para equipamentos das indústrias química, petroquímica, de alimentos, assim como em equipamentos para desulfuração (controle de poluição) de gases. Estes aços são também utilizados nas indús trias fotográfica, de papel e de tintas.

Os aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex podem ser classificados em dois sub-grupos:

- i) liças de baixo teor de carbono (0,01 ≤ C ≤ 0,08), as quais são frequentemente conformadas mecanicamente e
- ii) ligas de alto teor de carbono (0,3 ≤ C ≤ 0,5), utili zadas no estado bruto de fundição.

As tabelas 1 e 2 apresentam composições típicas destes dois sub-grupos. A grande vantagem dos aços inoxidáveis duplex em relação aos aços austeníticos ou ferríticos é sua combinação favorável de propriedades. A tabela 3 compara estes três grupos de aços inoxidáveis. Os aços duplex apresentam limite de escoa mento e limite de resistência, principalmente limite de escoamen to, mais altos que os aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos tradicionais e maior tenacidade que os inoxidáveis martensíticos e que os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação. Os aços duplex de alto teor de carbono, têm tenacidade e dutilidade mais baixas, mas apresentam excelente resistência ao desgaste /5/. Os aços duplex com baixo teor de carbono apresentam melhores trabalhabilidade e soldabilidade que os inoxidáveis ferríticos. Os aços duplex unem a excelente resistência à corrosão sob tensão em meios contendo íons cloreto dos aços inoxidáveis ferríticos com alta resistência à fragilização por hidrogênio dos inoxidá veis austeníticos. Os aços duplex apresentam também boa resistê<u>n</u> cia à corrosão uniforme, à corrosão em frestas e à corrosão sob fadiga.

Por outro lado esses aços são susceptíveis à três t<u>i</u> pos de fragilização: i) fragilidade causada pela precipitação da fase a' (fragilidade de 4759C da ferrita); ii) fragilidade caus<u>a</u> da pela precipitação de fase sigma (principalmente na ferrita) e iii) fragilidade causada pela presença de rede de carbonetos -(principalmente na austenita) nas ligas contendo alto teor de carbono.

O objetivo deste trabalho é discutir a ocorrência destes três tipos de fragilidade, suas consequências e o aspecto de suas fraturas.

2 - A FORMAÇÃO DA MICROESTRUTURA DUPLEX E DA REDE DE CARBONETOS

Os aços duplex de baixo teor de carbono se solidificam com estrutura ferrítica e a austenita forma-se no estado sólido, conforme mostram o diagrama de fases da figura l e o diagrama TTT esquemático da figura 2. Durante a deformação a quente (entre – 1200 e 900°C) desenvolve-se uma microestrutura com lamelas alternadas de ferrita e austenita (vide figura 3). O fato da energia de interface α / γ ser mais baixa que as energias dos contornos de grão $\alpha / \alpha = \gamma / \gamma$ facilita a formação da microestrutura la melar /6/. As frações volumétricas de austenita e de ferrita são aproximadamente iguais e a proporção ferrita/austenita pouco pode ser modificada por tratamentos térmicos abaixo de 1000°C. A ferr<u>i</u> ta é endurecida por solução sólida pela partição preferencial de Cr, Mo, e Si e a austenita é estabilizada e endurecida principalmente pelo nitrogênio.

No caso dos aços duplex de alto teor de carbono, a prime<u>i</u> ra fase sólida a formar-se é também a ferrita. O líquido restante é rico em carbono e solidifica-se formando austenita e carbonetos ricos em cromo do tipo $M_{23}C_6$. Algumas ilhas de austenita podem formar-se no estado sólido, durante o resfriamento, dentro da fe<u>r</u> rita. A figura 4 mostra a microestrutura de um aço duplex com a<u>1</u> to teor de carbono.

3 - A PRECIPITAÇÃO DE α' E DE σ

As figuras 5 e 6 apresentam um diagrama TTT (esquemático, figura 5) e o consequente endurecimento (esquemático, figura 6)referentes à precipitação destas duas fases /7/.

A precipitação da fase α' em aços inoxidáveis ferríticos e duplex tem sido discutida frequentemente na literatura /8-10/. Estes precipitados são ricos em cromo, têm estrutura CCC , são coerentes com a ferrita e têm enorme resistência ao coalesci mento, mesmo para tempos muito longos de exposição na faixa de 350 a 550°C. Isto dificulta a sua visualização, até por microsco pia eletrônica de transmissão. Em ferritas mais ricas em cromo eles são produtos de decomposição espinodal /9/, enquanto em fer ritas mais pobres em cromo o seu aparecimento dã-se por meio de uma reação comum de nucleação e crescimento /10/.

Em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos, a precipitação de fase sigma nos aços duplex ocorre em tempos mais curtos, em temperaturas mais altas e sua fração volumétrica é maior. Por exemplo, a permanência do aço DIN W.-Nr: 1.4462 por 200 minutos entre 800 e 850°C é suficiente para a precipitação de 15 a 20% de fase sigma. A precipitação de fase sigma nos aços inoxidáveis duplex ocorre preferencialmente na ferrita, conforme ilustra a micrografia da figura 7.

4 - OS TRÊS TIPOS DE FRAGILIZAÇÃO DOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

A rede de carbonetos (formada principalmente durante a solidificação) e as fases formadas no estado sólido (α ' e σ) atuam de maneira diferenciada na dutilidade dos aços inoxidáveis du plex. Em seguida discute-se cada um destes tipos de fragilidade em separado.

4.1 - Fragilidade causada por rede de carbonetos

Este tipo de fragilidade é específico das ligas contendo alto teor de carbono. Nestas ligas o teor de carbono pode atin gir 0,5%. Grande parte deste carbono está na forma combinada; a solubilidade máxima do carbono nestes aços é cerca de 0,2% a 1250°C /11/. O carbono combinado forma uma rede de carbonetos – $M_{23}C_6$ na austenita, a qual confere a excelente resistência ao desgaste destas ligas. Se a quantidade de austenita for baixa es tes carbonetos formam uma rede quase contínua. Sob solicitação me cânica estes carbonetos sofrem fratura e as trincas propagam-se - ao longo da rede de carbonetos, conforme mostra a figura 8.

4.2 - Fragilidade causada pela precipitação de α'

Este tipo de fragilidade leva à fratura do tipo clivagem das regiões ferríticas (vide figura 9). A dutilidade é conferida então pelas regiões austeníticas, as quais apresentam fratura dú til do tipo alveolar ("dimples"). A quantidade de austenita desem penha aqui também um papel importante. Quanto maior o teor de cro mo do aço e, portanto da ferrita, mais susceptível é o material a este tipo de fragilidade. O grau de fragilização aumenta com o tempo de exposição na faixa de temperaturas 350-550°C, sendo que o máximo de fragilização ocorre por volta de 475°C.

4.3 - Fragilidade causada pela precipitação de o

A fase sigma precipita-se principalmente na ferrita. Ao contrário dos carbonetos, que formam uma rede quase contínua nas regiões austeníticas, a fase sigma está distribuída mais finamente na ferrita. Sob solicitação mecânica as partículas de sigma sofrem fratura frágil (vide figura 10). Um residual de dutilidade é mais uma vez conferido pelas regiões austeníticas.

5 - CONCLUSÕES

Os aços inoxidáveis ferríticos - austeníticos são suceptíveis a três tipos de fragilidade:

- Os carbonetos podem formar uma rede quase contínua nas regiões austeníticas oferecendo um caminho para a propagação das trincas;
- a fase α' fragiliza a ferrita levando a fratura do tipo clivagem;
- a fase ^σ, dispersa nas regiões ferríticas, sofre fratura frágil e fragiliza o material e

 nos três casos a dutilidade residual do material é con ferída pelas regiões austeníticas, que sofrem fratura dútil alveolar ("dimples").

AGRADECIMENTOS

Ao Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico (DAAD -Deutscher Akademischer Austauschdient) pelo financiamento do Projeto MF-16 (Micromecanismos de Desgaste) dentro do Programa Bra sil do Stifterverband fuer die Deutsche Wissenschaft.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- WESSLING.W. & BOCK, H.E. Properties and applications of recently developed ferritic/austenitic steel containing 0,02% C, 22% Cr, 3% Mo and 0,12% N in comparison with molybdenium-alloyed austenitic steels. Stainless Steel'77, Editor: R.Q.Barr, Climax Molybdenium Company, London, Sept. 26-27, 1977, pag.217-255.
- [2] GYSEL,W., DYBOWSKI, G. WOJTAS,H,J, & SCHENK, R. Hochlegierte Duplex- und vollaustenitische Legierungen fuer Qualitaets -Stahlgussstuecke. Konstruieren und Giessen, Bd.12, 1987, pag.13-27.
- [3] GRUNDMANN,R., GUEMPEL,P. & MICHEL, E.Betrachtungen ueber die Einsatzmoeglichkeiten eines ferritisch-austenitischen und eines hochfesten austenitischen Stahles im Chemikalientankerbau. Thyssen Edelstahl, Technische Berichte, Bd.14, 1988, pag.49-56.
- [4] GUEMPEL,P. & CHLIBEC,G. Untersuchungen ueber das Werkstoffverhalten des ferritisch-austenitischen Stahles X2 CrNiMoN 22 5 (Remanit 4462). Thyssen Edelstahl, Technische Berichte, Bd.22, 1985, pag.3-8.
- [5] REICK, W., POHL, M. & PADILHA, A.F. Influência do abrasivo nos resultados de desgaste obtidos pelo ensaio de pino em aços inoxidáveis com microestrutura duplex. Trabalho submetido ao I Seminário Sobre Materiais Resistentes ao Desgaste, Es cola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Set. 1989.
- [6] POHL,M. & PADILHA, A.F. Aços inoxidáveis ferríticos-austení ticos com microestrutura duplex. Nickel, No.8, Inst.Brasi leiro de Informação do Chumbo, Niquel e Zinco, São Paulo, Set.1989, pág.7.
- [7] POHL, M. PADILHA, A.F. & FOSSMARK, O. Bruchvorgaenge in ferritisch-austenitischen Duplexstaehlen mit 475°C-

Versproedung. 13. Vortragsveranstaltung des Arbeitskreises "Rastermikroskopie in der Materialpruefung", Deutscher Verband fuer Materialpruefung EV-DVM, 1988, pág.305-314.

- [8] BANDEL,G. & TOFAUTE,W. Die Versproedung von hochlegierten Chromstaehlen im Temperaturbereich um 500°C. Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, Bd.16, 1942, pag.307-320.
- [9] SOLOMON, H.D. & LEVINSON, L.M. Moessbauer effect study of 475°C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels. Acta Metallurgica, vol.26, 1978, pág.429-442.
- [10] GROBNER, P.J. The 885°F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steels. Metallurgical Transactions A, vol.4A, 1973, pág.251-260.
- [11] SCHUELLER, H. -J. & HENNEKE, H.Gefuege und mechanische Eigenschaften eines ferritisch-austenitischen Stahles mit rd.25% Chrom und 4% Nickel. Archiv fuer das Eisenhuettenwesen, Bd.29 (1968), pag.843-848.
- [12] SCHAFMEISTER,P. & ERGANG,R. Das Zustandsschaubild Eisen-Nickel-Chrom unter besonderer Beruecksichtigung des nach Dauergluehen auftretenden sproeden Gefuegebestandteiles. Archiv fuer das Eisenhuettenwessen, Bd.12, 1938/39, pag.459-464.

DESIGNAÇÃO COMERCIAL	DESIGNAÇÃO NORMALIZADA	FABRICANTE/PAIS	C <	81	Mn <	Cr	No	Ni	N	Nb	Cu
W.Nr: 1.4362	X2 CTNIN 23 4	RFA/Krupp	0,03	<1,0	2,5	21,5-24,5	<0,60	3,0-5,5	0,05-0,20		
Uranus 35 N	Z2 CN 23 4 AZ	França/Creusot-	0,03	n.d.	n.d.	23	-	4	0,12		
SAF 2304	32 304 (AISI-)	U.S.A. Suécia/Sandvik			COMP	osição simi osição simi	lar da li lar da li	ga W.Nrs ga W.Nrs	1.4463		
AVESTA 3RE60 (W.Nr: 1.4417)	X2 CrNiMoSi 19 5 (DIN)	Suécia/Avesta	0,03	1,5-2,0	2,0	18,0-20,0	2,5-3,0	4,5-5,0	n.d.		
W.Nrs 1.4460	XB CrNiNo 27 5	RFA/Krupp	0,10	<1,0	2,0	26,0-28,0	1,3-2,0	4,0-5,0	n.d.		
Uranus 47 N	22 CND 27 5 AZ	Franca/Creusot-	0,03	n.d.	n.d.	25	3,0	6,5	0,18		
	31 200 (AISI)	U.S.A.			comp	osição simi	lar da li	ga W.Nr:	1.4460		
W.Nr: 1.4462	X2 CrNiMoN 22 5	RFA/Krupp	0,03	<1,0	2,0	21,0-23,0	2,5-3,5	4,5-6,5	0,08-0,20		
Uranus 45 N	ZE CND 22 5 AZ	Franca/Creusot-	0,03	n.d.	n.d.	22	2,8	5,7	0,12		
SAF 2377	31 803 (AISI)	U.S.A. Suécia/Sandvik			COMP	osição simi osição simi	lar da li lar da li	ga W.Nr: ga W.Nr:	1.4462		
Uranus 52 N	ZE CNDU 25 7 AZ	França/Creusot-	0,03	n.d.	n.d.	25,0	3,0	6,5	0,18		1,5
SAF 2507	32 550 (AISI) 	U.S.A. Suécia/Sandvik		P.	COMP	osição simi osição simi	lar da li lar da li	iga Uranus Iga Uranus	52 N 52 N		
Uranus 50	Z2 CNDU 22 7 (AFNOR)	França/Creusot- Loire Industrie	0,06	<1,0	2,0	20,0-22,0	2,0-3,0	6,0-9,0	0,1		
Ferralium Alloy 255		Inglaterra/Bonar Langloy Alloys	0,04	0,45	0,8	26,0	3,0	5,5	0,17		1,75
Nirosta 4590	X8 CrNiMoNNb27 5 (DIN)	RFA/Krupp	0,08	<1,0	2,0	26,0-28,0	1,3-2,0	5,0-6,0	0,10-0,30	0,1-0,3	

Tabela 1: Algumas composições selecionadas de aços inoxidáveis duplex de baixo teor de carbono. 131

DESIGNAÇÕES SEGUIN NUMERICA (WNr:)	DO AS NORMAS DIN: COMPOSICIONAL	C K	Si	Mn K	Cr	Mo	Ni	N	Cu
1.4468	G-X3 CrNiMoN 26 3 3	<0,03	<1,0	<2,0	24,5-26,5	2,5-3,5	5,5-7,0	0,12-0,25	
1.4469	G-X3 CrNiNoN 25 7 4	<0,03	<1,0	<1,0	24,5-26,0	4,0-5,0	6,0-8,0	0,12-0,25	
1.4517	G-X3 CrNiMoCuN 26 6 3 3	<0,03	<1,0	<2,0	24,5-26,5	2,5-3,5	5,0-7,0	0,12-0,25	2,75-3,50
1 1.4464	G-X40 CrNiNo 27 5	0,3-0,5	(2,0	<1,5	26,0-28,0	2,0-2,5	4,0-6,0	n.d.	
1.4822	G-X40 CrNi 24 5	0,3-0,5	1,0-2,0	<1,5	23,0-25,0		3,5-5,5	n.d.	
1.4823	G-X40 CrNiSi 27 4	0,3-0,5	1,0-2,5	0,5-1,5	25,0-28,0		3,5-5,5	n.d.	

Tabela 2: Algumas composições selecionadas de aços inoxidáveis duplex de alto teor de carbono.

Material	FERRÍTICOS (18-28%Cr,	FERRÍTICOS- AUSTENÍTICOS	AUSTENÍTICOS (~18% Cr, 8-14% Ni (5% Ma)		
	1,0 701107		0-1- /6141, '0 /6141D/		
Limite de escoamento/L. de resistência	+	+ +	+		
Tenacidade a temperatura ambiente	-	+	+		
Tenacidade em baixas temperaturas	-	(+)	+		
Processamento:					
conformação mecânica	-	+	+ +		
soldabilidade	-	(+)	+		
usinabilidade	+	+ +	+		
Resistência à corrosão;					
- uniforme	+	. +	+		
por pites	+	+	+		
corrosão sob tensão transgranular	+	+	-		
corrosão sob tensão intergranular	-	+	+		
corrosão sob fodiga	+	+ +	+		

Tabela 3: Características dos aços inoxidáveis duplex em comparação com aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos.



Figura 1: Corte do diagrama Fe-Cr-Ni para 70% de Fe/12/



Figura 2: Diagrama TTT esquemático ilustrando a decomposição da ferrita em austenita.

Figura 3: Microestrutura típica de um aço duplex de baixo teor de carbono (DIN W.Nr.: 1.4462) após laminação a quente. Microscopia ótica. Aumento 630X.



Figura 4: Microestrutura típica de um aço duplex de alto teor de carbono (DIN W.Nr.: 1.4464) no estado bruto de fundi ção. Microscopia ótica. Aumento 1250X.

136



Figura 5: Diagrama TTT esquemático ilustrando a precipitação das fases α ' e σ .



Figura 6: Diagrama esquemático ilustrando os endurecimentos causados pela precipitação das fases $\alpha' = \sigma$.



Figura 7: Precipitação de fase σ no aço DIN W.Nr.: 1.4464. Microscopia eletrônica de varredura.

138

a)



Ь)



Figura 8: Propagação de trincas ao longo da rede de carbonetos no aço DIN W.Nr.1.4464. Microscopia eletrônica de varredura.

139



2306 25KV X750 10Mm WD38

Figura 9: Aspectos da fratura do aço DIN W.Nr.:1.4464 após longo tempo de exposição a 475°C. Microscopia eletrônica de varredura. A= Austenita; F = Ferr<u>i</u> ta

Ь)

a)



Figura 10: Propagação de trincas no aço DIN W.Nr.: 1.4464 após precipitação de fase σ . Microscopia eletrônica de varredura. A = Austenita; S = Fase Sigma.