



# AVALIAÇÃO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX DURANTE ENVELHECIMENTO ENTRE 300 E 500°C ATRAVÉS DE MEDIDAS DE MICRODUREZA<sup>1</sup>

Rodrigo Magnabosco<sup>2</sup>  
 Caio Cesar Magliano Silva<sup>3</sup>

## Resumo

O presente trabalho teve por objetivo estudar a influência do tempo de envelhecimento entre 300°C e 500°C na microestrutura de um aço inoxidável superdúplex. Amostras sofreram envelhecimento isotérmico nas temperaturas indicadas por até 1.920 h, e após polimento metalográfico foram submetidas a ensaios de microdureza Vickers com carga de 0,5 kgf para avaliação da variação global de dureza, e ensaios de microdureza com carga de 10 gf para avaliação da variação de dureza das fases ferrita e austenita. Observa-se que com aumento do tempo e temperatura de envelhecimento há significativo aumento da dureza da fase ferrita, associada a formação finamente dispersa de fase alfa linha. Contudo, observa-se também o aumento da dureza da fase austenita com o progresso do envelhecimento, o que poderia ser explicado ou pela formação de fase G ou de nitretos de cromo finamente dispersos nesta fase.

**Palavras-chave:** Aços inoxidáveis superdúplex; Fase alfa linha; Transformação de fases.

## EVALUATION OF PHASE TRANSFORMATIONS OF A SUPER DUPLEX STAINLESS STEEL DURING AGING BETWEEN 300 AND 500°C THROUGH MICROHARDNESS MEASUREMENTS

## Abstract

The present work studied the influence of aging time between 300 and 500°C in the microstructure of a superduplex stainless steel. Specimens were subjected to isothermal aging at temperatures up to 1920 h, and after metallographic polishing were subjected to Vickers microhardness with 0.5 kgf load to evaluate the overall variation of hardness and microhardness tests with 10 gf load for assessment variation in hardness of ferrite and austenite phases. It was observed a significant increase in ferrite phase hardness with increasing aging time or temperature, associated with formation of finely dispersed alpha prime phase. However, there was also observed an increasing in the austenite phase hardness with the progress of aging, which could be explained either by the formation of G phase or chromium nitrides finely dispersed in the austenite.

**Key words:** superduplex stainless steel, alpha prime phase, phase transformations.

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

<sup>2</sup> Prof. Dr. do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, rodrmag@fei.edu.br.

<sup>3</sup> Aluno de graduação do Dep. Eng. Mecânica – FEI, caiomaglianos@gmail.com.

## 1 INTRODUÇÃO

Um aço inoxidável é classificado como superdúplex quando combina uma microestrutura específica (que contém frações equivalentes de ferrita e austenita) a excelente resistência a corrosão por pite, caracterizada por valores de índice de pite  $IP = (\%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N)$  superiores a 40. O aço UNS S32750 (SAF 2507, cuja composição química típica é 25%Cr-7%Ni-4%Mo-0,27%N) apresenta 900 MPa de limite de resistência, 550 MPa de limite de escoamento, e alongamento em 50 mm mínimo de 25%; estas excelentes propriedades mecânicas são associadas ao elevado teor de nitrogênio, que em sua maioria se encontra em solução sólida intersticial na austenita, ao considerável teor de elementos substitucionais, como cromo, níquel e molibdênio, e a refinada microestrutura, que tipicamente é composta 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. Combinada a estas excelentes propriedades mecânicas, a resistência a corrosão é marcada por  $IP=42,5$ .<sup>(1,2)</sup>

No entanto, durante o processamento ou uso entre temperaturas de 300°C a 500°C pode ocorrer a formação de fase alfa linha ( $\alpha'$ ) a partir da ferrita presente, por processos de nucleação e crescimento ou decomposição espinodal da ferrita original.<sup>(3-5)</sup> Além da drástica redução de tenacidade e do aumento de dureza decorrentes desta formação, também ocorre empobrecimento em cromo e molibdênio da ferrita original, reduzindo a resistência à corrosão.

Deste modo, o conhecimento das transformações de fase nas temperaturas de possível formação de fase alfa linha pode indicar limites seguros de processamento ou uso sem que a indesejável formação de fase alfa linha ocorra. Todavia, dada a natureza das transformações de fase envolvidas, a observação direta de formação de fase alfa linha praticamente só é possível a partir de observações em microscopia eletrônica de transmissão. Uma forma indireta de avaliar as transformações é então proposta neste trabalho, valendo-se do efeito endurecedor que as partículas finamente dispersas de fase alfa linha provocam na microestrutura. Assim, o presente trabalho tem por objetivo estudar a influência do tempo de envelhecimento entre 300°C e 500°C na microestrutura deste aço através de ensaios de microdureza Vickers com carga de 0,5 kgf para avaliação da variação global de dureza, e ensaios de microdureza com carga de 10 gf para avaliação da variação de dureza das fases ferrita e austenita, em amostras que sofreram envelhecimento isotérmico nas temperaturas indicadas por até 1.920 h.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material estudado foi adquirido como barra cilíndrica de 20 mm de diâmetro laminada a quente e posteriormente tratada a 1.100°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, seis séries de amostras foram produzidas através de envelhecimento isotérmico entre 300°C e 500°C, por tempos de até 1.920 horas, seguidos de resfriamento em água, com o objetivo de produzir

diferentes microestruturas. Os tratamentos foram conduzidos em dois fornos tubulares, com variação máxima de temperatura de 2°C. Após a realização de vácuo na retorta dos fornos, optou-se pelo uso de atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N<sub>2</sub>), com pressão levemente superior à atmosférica, para evitar a oxidação das amostras e poupar o uso contínuo do sistema de vácuo.

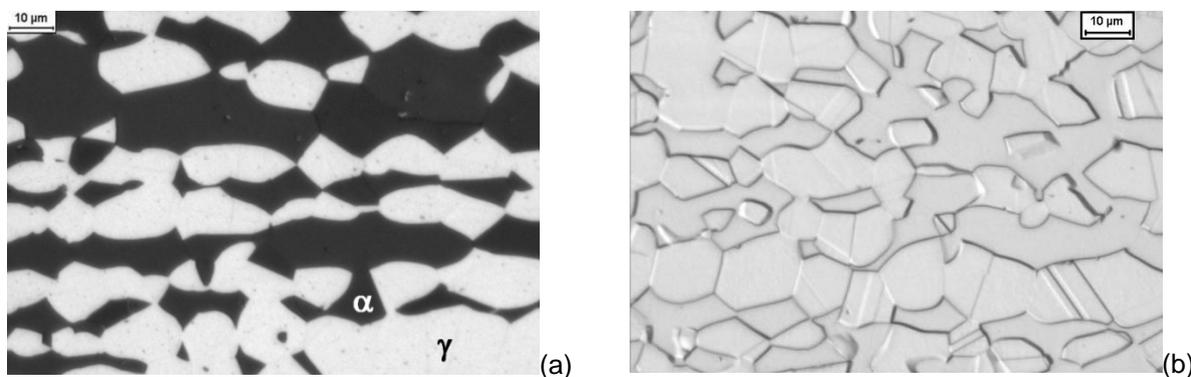
Após os tratamentos térmicos as amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos, com a superfície de observação correspondendo a seção longitudinal da barra original. Estes corpos-de-prova metalográficos sofreram lixamento até 500 *mesh*, 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.

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 metabissulfito de potássio; a esta solução de estoque, são adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido por períodos de 15 s a 2 min de imersão. O ataque é interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar frio. Utilizou-se também do ataque eletrolítico de ácido oxálico a 6 Vcc por 15 s, para revelação de contornos de grão e macla.

As transformações microestruturais foram acompanhadas indiretamente através de medidas de microdureza global das amostras, obtidos em microdurômetro Vickers com carga de 0,5 kgf, e através de medições de microdureza das fases ferrita e austenita, obtidos no mesmo microdurômetro, mas com carga de 10 gf. Foram realizadas 10 medições globais e 5 medições em cada uma das fases, em todas as condições de tratamento térmico.

### 3 RESULTADOS

Na Figura 1 é apresentada a microestrutura típica deste material na condição como recebida, composta por 47,8±2,6% de ferrita (valor obtido por medida magnética em ferritoscópio) e 52,2±2,6% de austenita; esta é a microestrutura base anterior a qualquer um dos envelhecimentos isotérmicos realizados na sequência. Na Tabela 2 são apresentados os valores médios e desvios-padrão de microdureza global das amostras, obtidos por microdurômetro Vickers com carga de 0,5 kgf, e microdureza das fases ferrita e austenita, obtidos no mesmo microdurômetro, mas com carga de 10 gf.



**Figura 1.** Microestrutura do aço em estudo na condição como recebida: (a) após ataque de Behara Modificado; (b) após ataque eletrolítico em solução 10% ácido oxálico a 6 Vcc por 15s.

**Tabela 2.** Valores de microdureza global e microdureza das fases ferrita e austenita do aço em estudo

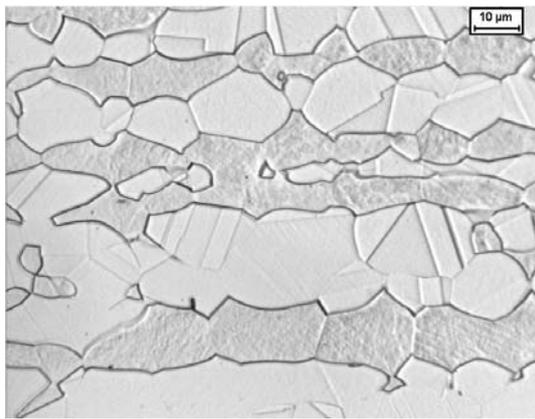
Microdureza global [HV 0,5]	286 ± 9
Microdureza ferrita [HV 0,01]	391 ± 15
Microdureza austenita [HV 0,01]	418 ± 15

Alterações microestruturais significativas não foram observadas por microscopia óptica na maioria das condições de tratamento estudadas. Contudo, foram observadas alterações na coloração da ferrita após ataque de ácido oxálico de amostras envelhecidas com o avanço do tempo de envelhecimento, particularmente acima de 350°C, e microestruturas típicas são apresentadas na Figura 2. Nas Figuras 2.c, 2.d e 2.f, ataque aos contornos de grão ferríticos são também observados.

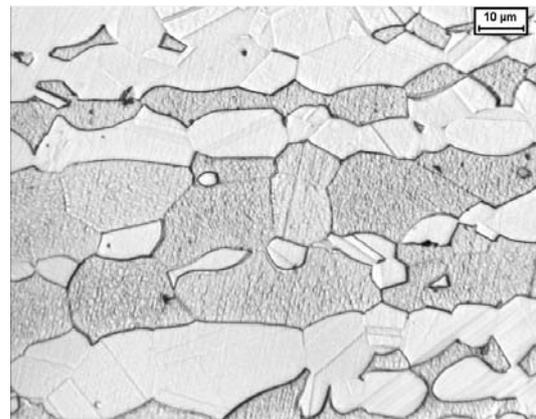
Para temperaturas superiores a 350°C, com o aumento do tempo de envelhecimento nota-se o aumento da microdureza global das amostras, como reporta a Figura 3; contudo, a 350°C aumento significativo de dureza só ocorre a partir de 100 h de envelhecimento. Nota-se ainda que a dureza das amostras envelhecidas a 300°C (Figura 3.a), se considerados os desvios-padrão das medidas, praticamente é idêntica à da amostra solubilizada.

Na Figura 4 nota-se que a dureza da fase ferrita aumenta com o aumento do tempo de envelhecimento se este for conduzido em temperaturas de até 450°C. Todavia, para as temperaturas de 475°C e 500°C ocorre máximo de dureza respectivamente a 720 h e 24 h, indicando possível processo de endurecimento pela presença finamente dispersa de fase alfa linha, que após estes períodos de tempo tenderiam a coalescer, reduzindo o endurecimento causado. A 300°C, contudo, nota-se que a dureza da ferrita nos instantes iniciais é inferior àquela observada na amostra solubilizada, ocorrendo aumento gradativo de dureza desta fase com o aumento do tempo de envelhecimento, até que após 360 h de envelhecimento a dureza da ferrita atinge novamente a dureza original desta fase.

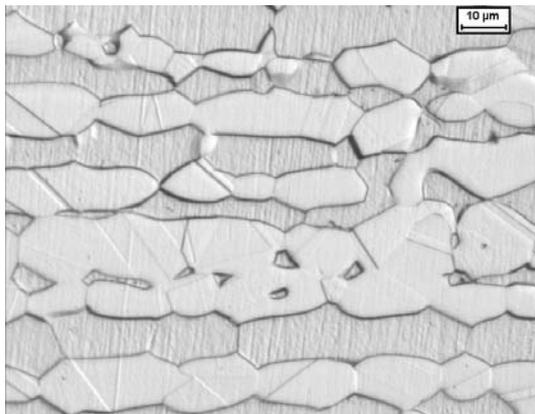
A dureza da fase austenita nas diferentes condições de envelhecimento é mostrada na Figura 5. Nota-se que nos instantes iniciais a dureza é inferior àquela encontrada na amostra solubilizada, com aumento gradativo da dureza desta fase com o progresso do envelhecimento. A 400°C e 450°C máximo de dureza é encontrado após 1.008 h de envelhecimento, enquanto que o mesmo máximo é encontrado a 475°C após 720 h de envelhecimento. A 500°C, contudo, apenas observa-se mais uma vez o aumento gradativo da dureza da fase austenita.



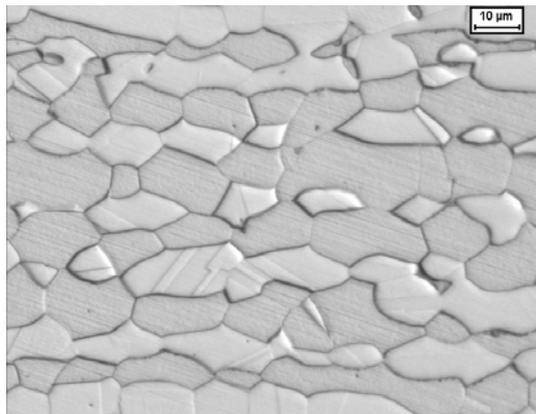
(a)



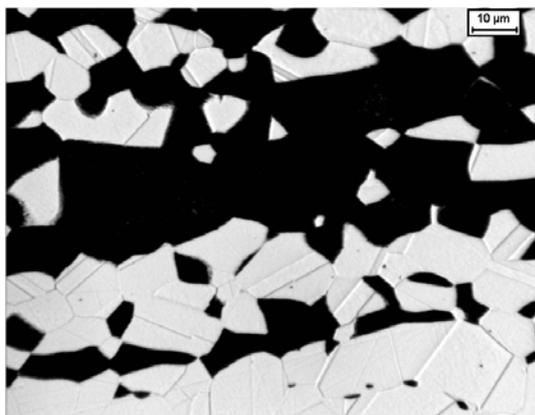
(b)



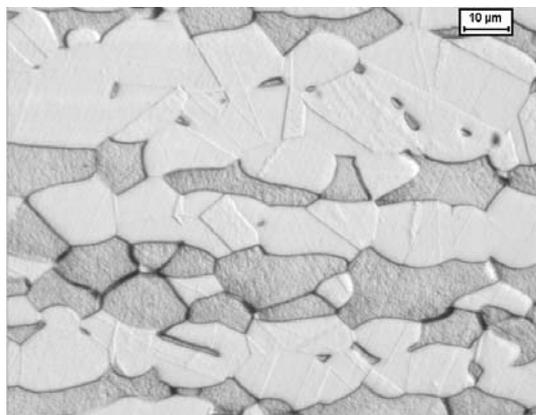
(c)



(d)

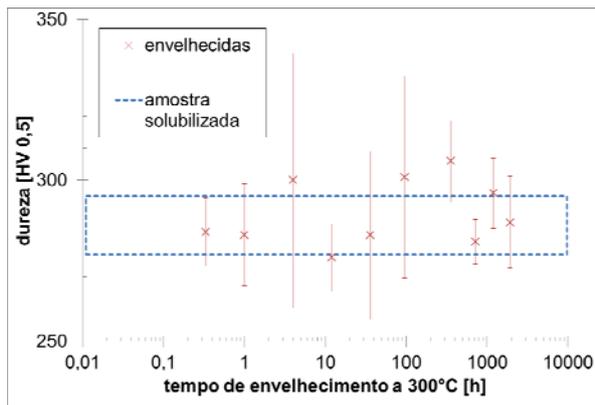


(e)

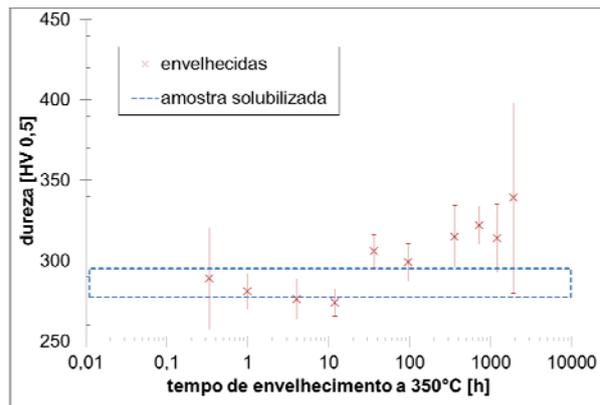


(f)

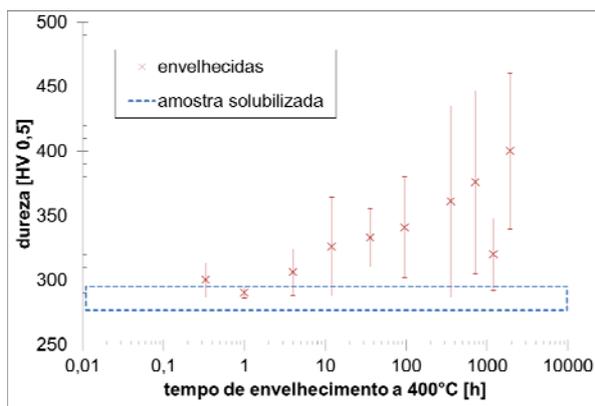
**Figura 2.** Microestrutura do aço em estudo nas condições envelhecidas a (a) 350°C por 1920h, (b) 350°C por 1.920 h, (c) 450°C por 96.h, (d) 475°C por 36h, (e) 475°C por 1.920h e (f) 500°C por 96 h. Ataque de ácido oxálico, mostrando escurecimento da fase ferrítica.



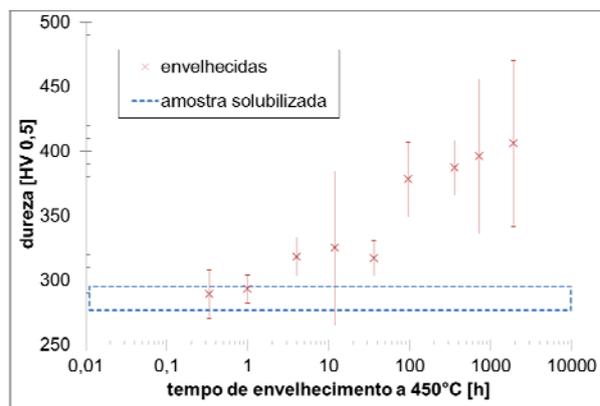
(a)



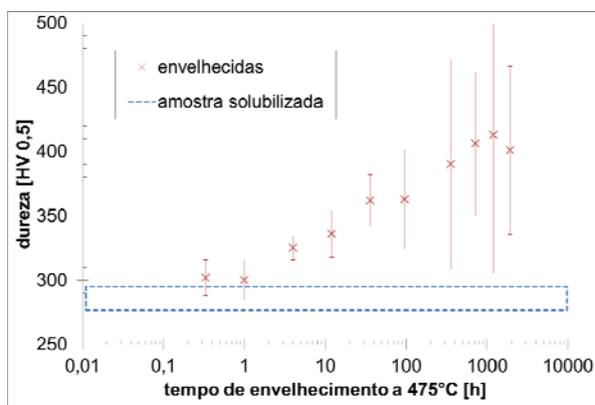
(b)



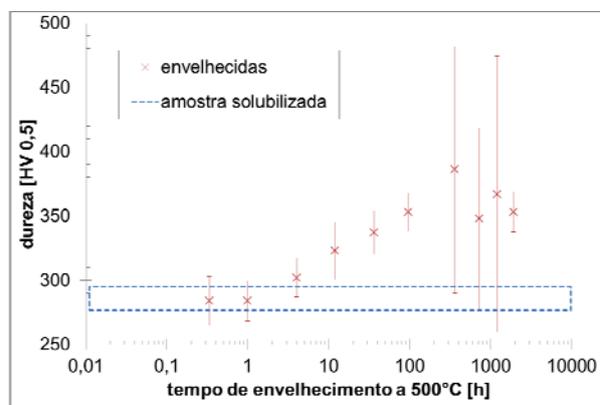
(c)



(d)

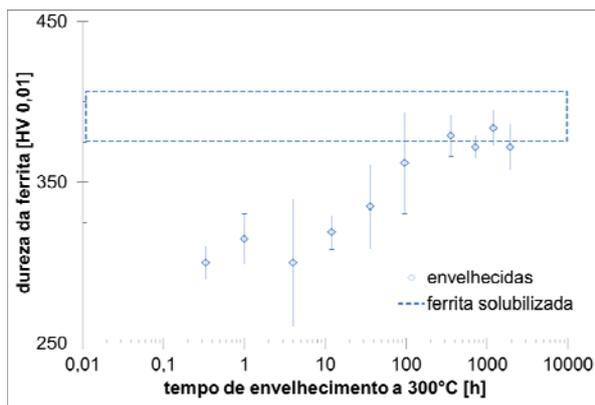


(e)

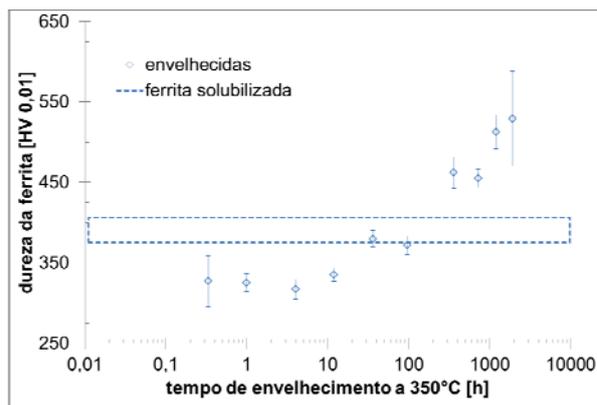


(f)

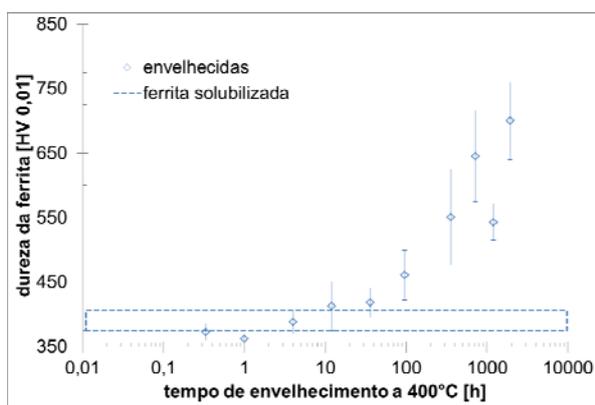
**Figura 3.** Microdureza global das amostras nas condições envelhecidas a (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 475°C e (f) 500°C.



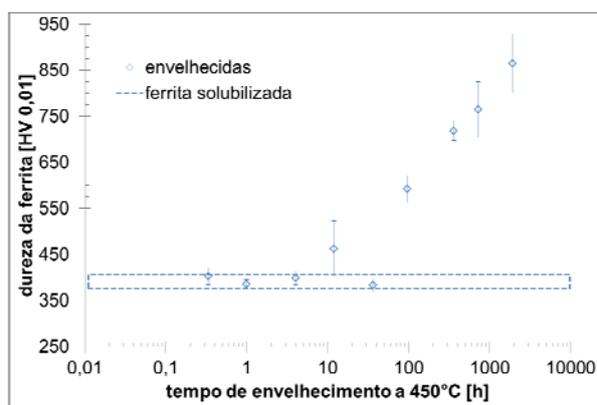
(a)



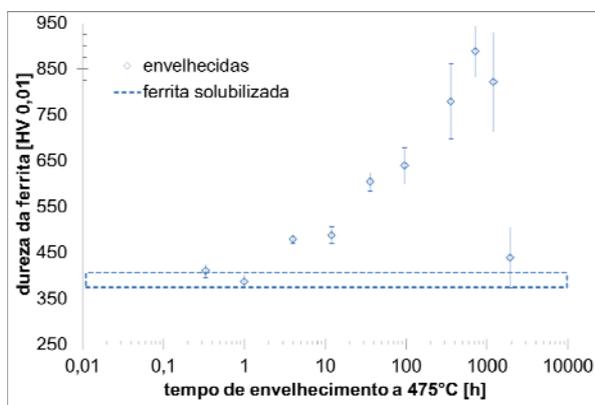
(b)



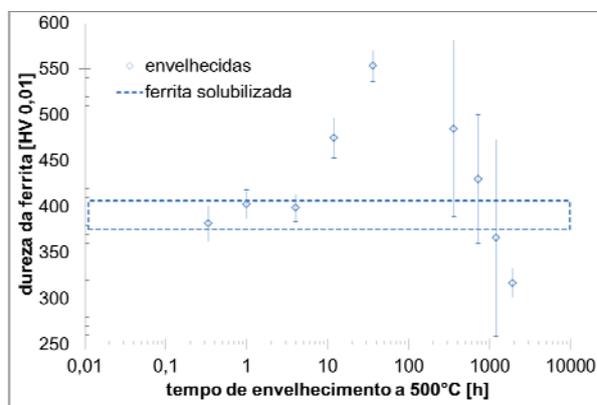
(c)



(d)

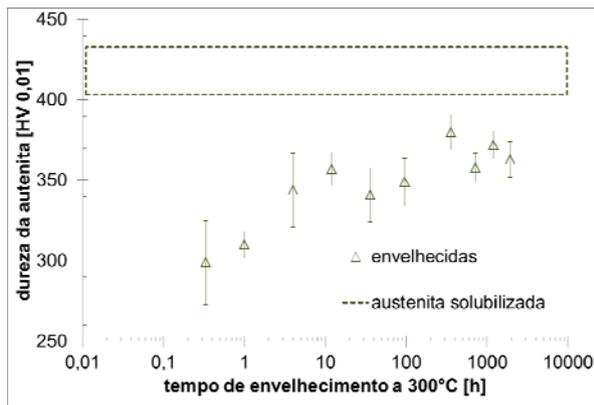


(e)

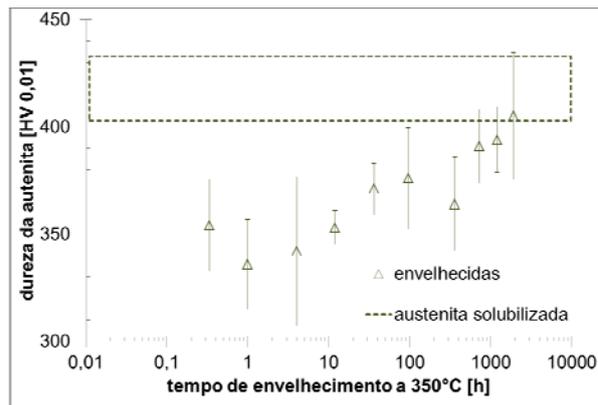


(f)

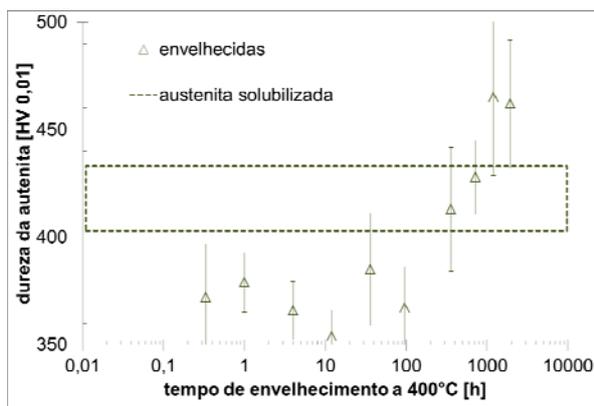
**Figura 4.** Microdureza da fase ferrita das amostras nas condições envelhecidas a (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 475°C e (f) 500°C.



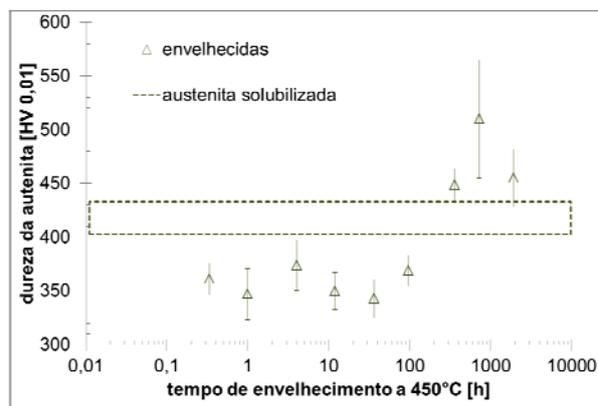
(a)



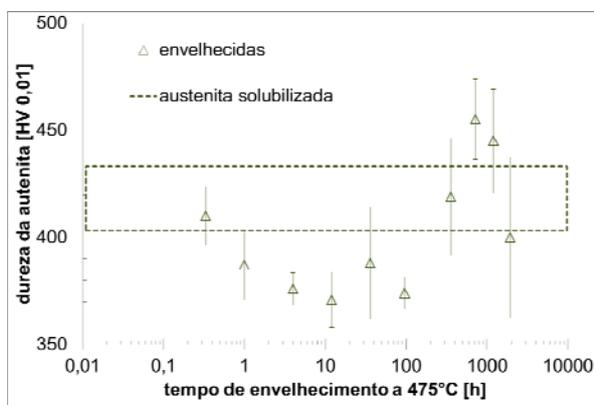
(b)



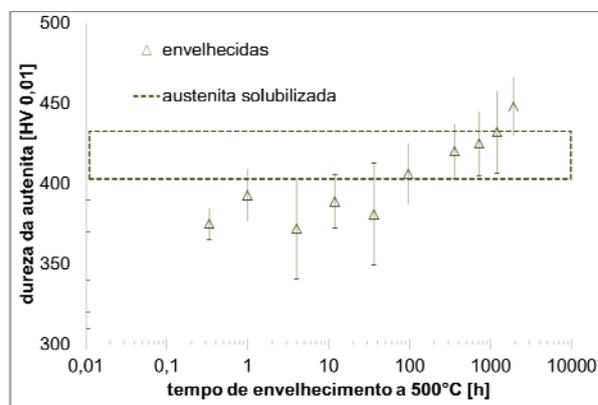
(c)



(d)



(e)



(f)

**Figura 5.** Microdureza da fase austenita das amostras nas condições envelhecidas a (a) 300°C, (b) 350°C, (c) 400°C, (d) 450°C, (e) 475°C e (f) 500°C.

## 4 DISCUSSÃO

A análise de dureza global das amostras (Figura 3) indica aumento significativo da dureza das amostras a partir de 350°C, o que pode ser atribuído a formação finamente dispersa de fase alfa linha na estrutura da ferrita original. A dureza máxima (420 HV 0,5) é observada para as amostras envelhecidas entre 450°C e 475°C por aproximadamente 1.000 h de envelhecimento nestas temperaturas.

Com os resultados apresentados na Figura 4 comprova-se que o aumento do tempo de envelhecimento em qualquer uma das temperaturas deste intervalo leva a

aumento da dureza da fase ferrita, o que comprovaria a formação finamente dispersa de fase alfa linha. Na Figura 4.a, referente às amostras envelhecidas a 300°C, nota-se que a dureza da ferrita da amostra solubilizada é superior à dureza desta fase em qualquer uma das amostras envelhecidas; contudo, o aumento de dureza desta fase também ocorre com o aumento do tempo de envelhecimento. A dureza máxima da ferrita é obtida a 475°C (~920 HV 0,01), e nota-se que apenas a partir desta temperatura é possível observar superenvelhecimento e queda de dureza. Todas estas ocorrências são típicas de formação finamente dispersa de uma segunda fase (no caso, provavelmente alfa linha) na matriz ferrítica, seguida de coalescimento. A queda acentuada de dureza nos instantes iniciais pode ter ocorrido pelo início da difusão de elementos substitucionais, gerando os primeiros núcleos de formação de fase alfa linha: neste rearranjo, discordâncias que tinham seu movimento dificultado por arranjos de solutos passam a ser mover mais facilmente, mas ainda não encontrando precipitados capazes de dificultar seu movimento.

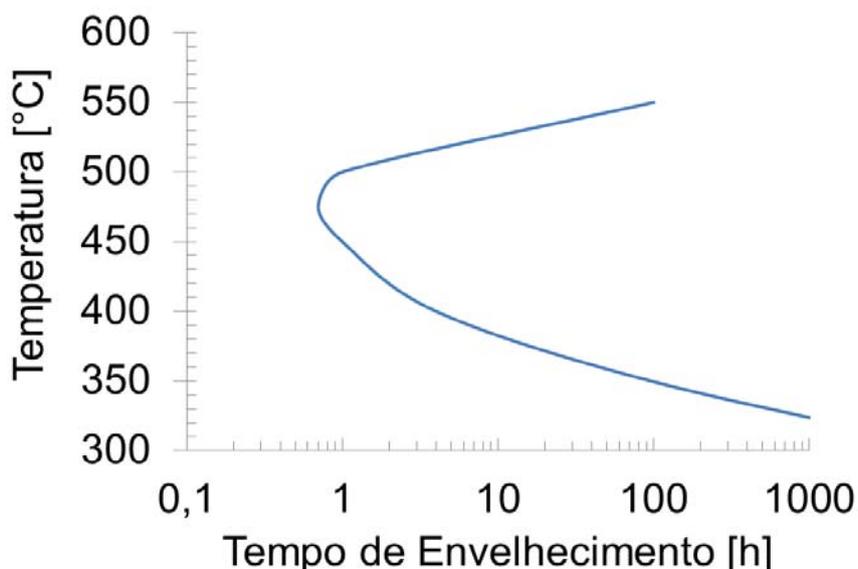
A análise da Figura 5 mostra que em todas as temperaturas de envelhecimento estudadas, há aumento da microdureza da fase austenítica, mas não de forma tão intensa como a observada na fase ferrítica. A hipótese de que precipitação de fases finamente dispersas na austenita possa ocorrer surge após análise crítica da literatura<sup>[6,7]</sup>, sugerindo duas hipóteses para explicar o aumento de microdureza na austenita: a formação de fase G ou de nitretos de cromo finamente dispersos. Assim, estudos posteriores, usando preferencialmente microscopia eletrônica de transmissão, deverão fazer parte de linhas futuras de desenvolvimento, buscando a caracterização das transformações de fase que ocorrem no envelhecimento isotérmico de aços dúplex entre 300°C e 500°C.

Com os valores de tempos e temperaturas em que a microdureza da ferrita após o envelhecimento atinge o valor médio da dureza desta fase na condição solubilizada, ou seja, onde se acredita ter iniciado a formação de fase alfa linha, é possível construir um diagrama TTT de início de formação de fase alfa linha, como mostra a Figura 6. Nesta, comprova-se que a máxima cinética de formação de fase alfa linha ocorre a 475°C, como consagrado na literatura.<sup>(3-5)</sup>

## 5 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- O envelhecimento em temperaturas de 300°C a 500°C provoca provavelmente a formação de fase alfa linha finamente dispersa na ferrita original, o que resulta em expressivo aumento de dureza do material e da fase ferrítica nele presente.
- Precipitação finamente dispersa, provavelmente de nitretos de cromo ou de fase G, ocorre na fase austenítica durante o envelhecimento entre 300 e 500°C, levando a gradual aumento de dureza desta fase com o progresso do envelhecimento; tal endurecimento, contudo, é muito menos acentuado que o observado na fase ferrítica.
- Estudos usando preferencialmente microscopia eletrônica de transmissão deverão ser realizados para a completa caracterização das transformações de fase que ocorrem no envelhecimento isotérmico de aços dúplex entre 300°C e 500°C.



**Figura 6.** Curva TTT de início de formação de alfa linha no aço inoxidável em estudo.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo fomento a esta pesquisa, na forma de projeto aprovado no edital Universal MCT/CNPq 14/2008, processo n° 478447/08-6. Agradecem ainda ao Centro Universitário da FEI pela concessão de bolsa de iniciação científica a Caio César Magliano Silva, dentro do programa PBIC-FEI.

## REFERÊNCIAS

- 1 J. O. NILSSON, *Super duplex stainless steels*. Materials Science and Technology, ago. 1992, v. 8, p. 685-700.
- 2 H. D. SOLOMON, T. M. DEVINE Jr., *Duplex stainless steels – a tale of two phases*. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM, Metals Park:Ohio, 1982, p. 693-756.
- 3 E. B. DE MÉLO, R. MAGNABOSCO, *Transformações de fase a 475°C e a 650°C do aço UNS S31803 e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M NaCl*. In: 65° Congresso Anual da ABM - Internacional, 2010, Rio de Janeiro, p. 316-327.
- 4 F. IACOVELLO, F. CASARI, S. GIALANELLA, *Effect of “475 °C embrittlement” on duplex stainless steels localized corrosion resistance*. Corrosion Science, v. 47, 2005, p. 909
- 5 R. MAGNABOSCO, D. BRUNO, *Efeito do envelhecimento a 475°C na microestrutura e corrosão por pite do aço inoxidável dúplex UNS S31803 (SAF 2205)* 62° Congresso Internacional Anual da ABM - anais. Vitória : ABM, 2007.
- 6 A. MATEO et al., *Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel*. Journal of Materials Science, [S.l.], v. 32, n. 17, p. 4533-4540, 1997.
- 7 J. W. SIMMONS, *Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels*. Materials Science and Engineering A, [S.l.], v. 207, p. 159-169, 1996.