

EFEITO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS DO AÇO INOXIDÁVEL UNS S31803

Junia Maria Gândara Costa¹ José Carlos de Lacerda² Leonardo Barbosa Godefroid³ Luiz Cláudio Cândido⁴

Resumo

O aço inoxidável duplex UNS S31803 apresenta alta resistência mecânica com alta resistência à corrosão, devido a sua microestrutura composta pelas fases ferrita e austenita, em igual proporção. Quando submetido a tratamentos isotérmicos em certas faixas de temperatura, podeocorrer precipitação de nitretos, carbonetos e fases como fase sigma e fase α '. Essas fases são deletérias às propriedades mecânicas e corrosivas do material. Neste trabalho é analisado a influência dessas fases nas propriedades do aço inoxidável duplex. Para isso foi realizado tratamento isotérmico à 500°C por 144 horas e à 850°C por 80 minutos. Para obtenção dos resultados foi realizado análise microestrutural, ensaio de tração. Os resultados foram comparados com a literatura a fim de estabelecer a influência das fases sigma e α ' nas propriedades mecânicas do material.

Palavras-chave: Aço inoxidável duplex; Fragilização à 500°C; Fragilização por fase sigma.

EFFECT OF THERMAL AGING IN THE MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF STAINLESS STEEL UNS S31803

Abstract

Duplex stainless steel UNS S31803 exhibit good mechanical strength with excellent corrosion properties due to its microstructure composed by the phases, in equal proportion, austenite and ferrite. When the material is submitted to isothermal treatment in certain temperature range, some precipitations are able to occur, as nitrites, carbides and phases as sigma and α' . These phases are deleterious to mechanical and corrosive properties of the material. In this work is analysed the influence of these phases in mechanical properties of duplex stainless steel. Wherefore an isothermal treatment at 500°C for 144 hours and at 850°C for 80 minutes was performed. The microstructure analyze and tensile test was done to obtain the results. The results was compared to the literature, in order to establish the influence of phase sigma and α' -phase in mechanical properties.

Keywords: Duplex stainless steel; 500°C embrittlement; Sigma phase embrittlement;

¹ Engenheira Mecânica, mestranda da REDEMAT, UFOP, Ouro Preto – MG, Brasil

² Professor, M.C., D.C., UNIFEI, Itabira – MG, Brasil.

³ Professor, M.C., D.C., REDEMAT, UFOP, Ouro Preto – MG, Brasil.

⁴ Professor, M.C., D.C., REDEMAT, UFOP, Ouro Preto – MG, Brasil.



1 INTRODUÇÃO

O aço inoxidável é um material cujo principal objetivo é resistir à corrosão. O Cr é o principal elemento responsável pela resistência à corrosão. Este material ainda pode possuiraltas propriedades mecânicas devido à presença de nitrogênio. Sendo assim, é empregado, desde utensílios domésticos até equipamentos em escala industrial. Podem ser formados pelas microestruturas austenítica, ferrítica, martensítica, endurecidos por precipitação e duplex (austeniticos e ferriticos).

Os aços inoxidáveis duplex são aços resistentes à corrosão uniforme e por pites. Apresentam maior resistência à corrosão sob tensão, mas não são imunes ao trincamento. São utilizados amplamente na indústria química e petroquímica. As melhores propriedades mecânicas e resistência à corrosão são obtidas com uma microestrutura composta por partes iguais de ferrita e austenita e isentas de fases terciárias [1].

Estes aços possuem uma microestrutura formada por duas fases, que consiste em uma fase ferrita (CCC) e uma fase austeníta (CFC). A fase austenítica se forma via transformação de estado sólido a partir da fase ferrítica. Nestes aços, o equilíbrio da composição química e do tratamento térmico afeta a composição das fases. A repartição das fases, a morfologia e a textura de ambas as fases são fatores importantes que podem influenciar as propriedades deste material [2]. Os aços inoxidáveis duplex apresentam altos níveis de elementos de liga, como o Cr, Mo e N. Esses elementos devem ser adequadamente equilibrados, a fim de obter frações volumétricas similares de ambas as fases e dar tanto à ferrita quanto à austenita uma resistência mecânica e a corrosão adequadas [3].

Além das fases ferríticas - austeníticas encontradas nos aços inoxidáveis duplex, fases terciárias podem precipitar no material. Em elevadas temperatura 600-900°C, durante conformação à quente ou operação de solda, pode ocorrer a precipitação da fase σ . Na faixa de aquecimento, 350-550°C, pode ainda ocorrer a decomposição *spinodal* da fase ferrita em pequenos precipitados de α ' (rico em Cr) e α (rico em Fe) [1].

A fase- α 'é composta essencialmente por Fe e Cr, tem uma estrutura CCC e é coerente com a ferrita. Os precipitados da fase- α ' são pequenos, na faixa de 20 a 200Å, e têm uma elevada resistência ao crescimento, mesmo para longos tempos de exposição [4]. Essa fragilidade é conseqüência de um *gap* de miscibilidade no sistema Fe-Cr. Neste *gap* a ferrita pode se decompor em fase- α rica em Fe e fase- α ' rica em Cr [5]. O fenômeno de fragilização é acompanhado por um aumento na dureza, evidenciando que o envelhecimento a 475°C leva a uma forte deterioração das propriedades mecânicas do material [6].

A fase Sigma (σ) é uma fase intermetálica Fe-Cr-Mo, formada em elevadas temperaturas (600-900° C). Como os elementos de liga de Cr e Mo se concentram na ferrita, onde eles têm uma taxa maior de difusão, a precipitação da fase sigma (σ) é empactante na ferrita CCC, em comparação com a austenita CFC [7].A fase σ pode ser precipitada sob um ambiente de temperatura elevada, por exemplo, fundição, laminação, soldagem, forjamento e envelhecimento. É difícil prevenir a precipitação da fase σ quando o conteúdo de Cr está acima de um certo nível (acima de 20% em massa) em aços inoxidáveis [8].

Neste trabalho foi estudado a influência da precipitação das fases $\sigma \in \alpha'$, causadas por tratamentos térmicos, nas propriedades mecânicas como limite de resistência, tenacidade, e na microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803.



2 MATERIAIS E MÉTODOS

O aço inoxidável duplex UNS S31803 foi recebido na forma de chapa, na condição laminado e recozido à 1060°C, com espessura de 1,5mm. Na Tabela 1 encontra-se a composição química do material como recebido:

Tabela 1.Composição química aço inoxidável UNS S31803/UNS										
Elemento	С	Mn	Si	Cr	Ni	Ρ	S	Мо	Ν	Outros
%massa	0,02	1,75	0,48	22,12	5,40	0,03	0,0002	2,62	0,14	0,58
Fonte: CompanhiaAperam South America										

Os tratamentos isotérmicos de envelhecimento foram realizados em duas etapas. A primeira etapa consistiu em um tratamento à temperatura de 500°C e o segunda um tratamento à 850°C. Para o tratamentos realizado à 500°C as amostras foram submetidas ao envelhecimento térmico por 144 horas e 30 minutos (8.670 minutos). O tratamento isotérmico de 850°C foi realizado por 1 hora e 20 minutos (80 minutos). Para os dois tratamentos de envelhecimento o forno se encontrava préaquecido na temperatura de tratamento.

Para análise microestrutural foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca VEGA3 Tescan. As amostras analisadas foram cortadasnas seções longitudinal e transversal de acordo com a Norma ASTM(E3-11) [9]. O ataque químico para revelação da microestrutura foi realizado com o reagente Behara (1g KS₂O₅ em 15mL de HCI diluído em 85mL de água destilada, com um tempo de exposição de 20s) [10,11].

Os ensaios de tração, bem como a confecção dos corpos de prova, foram realizados de acordo com a Norma ASTM (E8/E8M – 16a) [12] no qual foi estabelecido o corpo de prova do tipo chapa *subsize*, com velocidade de ensaio foi de 2mm/min e célula de carga de 20kN.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Caracterização Microestrutural

Foi empregada a microscopia eletrônica de varredura a fim de possibilitar a caracterização das microestruturas e observar as variações sofridas devido aos envelhecimentos térmicos. Na Figura 1 se encontra as imagens de MEV para amostra como recebido (sem tratamento isotérmico) e envelhecida à 500°C e 850°C.

A microestrutura apresenta estrutura com grãos alongados, característica das estruturas produzidas por processo de laminação à frio. A fase ferrítica é a matriz que envolve a austenita, que aparece como ilhas. Portanto a fase ferrítica se encontra na coloração mais escura e as ilhas austeníticas em tonalidade mais clara [10].





Assim como em um estudo realizado por Reis (2013) [13], no qual investigaram-se os efeitos dos tratamentos isotérmicos à 475°C e à 850°C no aço inoxidável duplex UNS S32304, também não observou-se nenhuma alteração microestrutural quanto à distribuição e morfologia das fases que originalmente compõe a estrutura do aço inoxidável duplex após envelhecimento à 500°C (Figura 1c). Como retratado anteriormente os precipitados de fase α ', são partículas com tamanho na faixa de 20Á, dessa forma, devido ao tamanho, não é possível a visualização da fase α ' no MEV.

Na microestrutura da Figura 1b, do aço inoxidável tratado termicamente à 850°C, pode-se inferir que as ilhas presentes nos contornos de grãos ferrita/austenita, de fase sigma. Pela Figura 2 pode-se observar a microestrutura composta pela matriz ferrítica (escura) com ilhas austeniticas (clara), e a presença de alguns precipitados que pode ser a fase σ . Pode-se observar perda do fibramento característico da laminação Figura 2a.



Figura 2.Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803 com tratamento de envelhecimento à 850°C a) EDX 10000x b) 10000x. Ataque Behara. MEV

Pelos resultados obtidos com EDX, na Figura 2a, pode-se observar uma redução de Cr e Mo na ferrita devido a presença da fase σ. Isso está relacionado à



cinética de precipitação da fase σ , no qualo Cr e Mo são mais estáveis [14]. Os resultados do EDX, na Figura 2a, indicam ainda que, a precipitação da fase σ é acompanhada pela formação de uma nova austenita secundária - (γ_2). A medida que a fase sigma se forma, cromo e molibdênio se difundem para enriquecimento desta nova fase intermetálica. Simultaneamente,Ni se difunde para ferrita. Como a ferrita se enriquece de elementos gama geneos (Ni) e perde os elementos alfa geneos (Mo e Cr) a mesma se transforma em γ_2 [15]. Portanto,pelos resultados de EDX pode-se observar baixos níveis de Cr e Mo na ferritarelativamente alto teor de Ni. No entanto a fase σ apresenta níveis de Cr e Moaltos.

2.2 Ensaio de Tração

Os resultados dos ensaios de tração obtidos pelas três amostras ensaiadas, para cada tratamento isotérmico, estão descritos na Tabela 2. A Tabela 2 apresenta os valores médios e o desvio padrão de $\sigma \ x \ \epsilon$ para os tratamentos à 500°C e a 850°C, bem como para o material sem tratamento (como recebido).

Sem Tratamento Isotérmico				Trater	nento tér	mico 500	Tratemento térmico 850°C				
Amostra	σ _{ys} [Mpa]	σ _{uts} [Mpa]	ε[%]	Amostra	σ _{ys} [Mpa]	σ _{uts} [Mpa]	ε[%]	Amostra	σ _{ys} [Mpa]	σ _{uts} [Mpa]	ε[%]
1	542	793	32	1	836	1088	22	1	760	1095	6
2	611	858	33	2	834	1084	23	2	820	1057	5
3	542	792	35	3	837	1100	20	3	736	1075	5
Média	565	814	33	Média	836	1091	22	Média	772	1076	5
Desvio Padrão	30	29	1	Desvio Padrão	1	6	1	Desvio Padrão	32	13	1

 Tabela 2. Resultados dos ensaios de tração para o aço inoxidável duples UNS S31803

É possível observar pelos resultados das médias de tratamento a 850°C e a 500°C, na Tabela2, apresenta redução na deformação. Essa redução foi ainda mais significativa para o tratamento à 850°C, que foi na faixa de 5%. A Figura 3 apresenta um gráfico de barras para análise das tensões limite de resistência.



Figura 3.Limite de resistência para cada tratamento térmico; aço inoxidável duplex UNS S31803

Pelos resultados apresentados naTabela 2, juntamente com o gráfico de barras (Figura 3) pode-se inferir um aumento pronunciado nos valores de resistência à

73° Congresso Anual



tração, após os tratamentos isotérmicos. Resultados similares foram obtidos por Shamanth e Ravishankar (2015) [16], em um trabalho no qual foi estudado a reversão da precipitação da fase α' que causa fragilização. Durante 100 horas de tratamento, o material apresentou aumento no limite de resistência e perda na ductilidade. Esse aumento na resistência mecânica é consequência da precipitação da fase α' que interfere no movimento das discordâncias, causando a perda na ductilidade [16]. A redução na deformação ocorre, principalmente, nas primeiras 100 horas de envelhecimento. A partir dos resultados experimentais de tração obtidos, concluiu-se que a tensão aumentou, de 814MPa para 1091MPa e a ductilidade, ou seja deformação, diminuiu com o tempo de envelhecimento de 33% a 22%. Em um trabalho realizado por Fargaset al. (2009) [17] no gual estudaram os efeitos de tratamentos térmicos em elevadas temperaturas nas propriedades mecânicas do aço inoxidável duplex UNS S31803 concluíram que, houve um aumento de aproximadamente 30% no limite de resistência do material, e redução na deformação. Atribuíram esse aumento à elevada porcentagem de precipitação de fase σ. Os resultados obtidos experimentalmente para amostras tratadas a 850°C apresentaram o mesmo comportamento dos pesquisadores.

Por meio dos ensaios de tração obtidos experimentalmente, foi possível calcular o módulo de tenacidade do material. A tenacidade é a quantidade de energia absorvida por unidade de volume no ensaio de tração até a fratura, ou seja, a quantidade de energia que o material pode resistir, sem causar sua ruptura. Uma maneira de avaliar a tenacidade consiste em considerar a área total sob a curva tensão-deformação. Portanto para determinar o módulo de tenacidade (U_T), existe um método aproximado para materiais com comportamento dúctil proposto pela Equação (1):

$$U_{\rm T} = \frac{\sigma_{\rm ys} + \sigma_{\rm uts}}{2} \cdot \varepsilon_{\rm f} \tag{1}$$

Onde, σ_{ys} – limite de escoamento; σ_{uts} – limite de resistência; ϵ_{f} – deformação. Para materiais com comportamento frágil, o módulo de tenacidade é determinado de acordo com a Equação (2):

$$U_{\rm T} = \frac{2}{3} \cdot \sigma_{\rm uts} \cdot \varepsilon_{\rm f} \tag{2}$$

A unidade de U_T é N.mm/mm³. A tenacidade é um parâmetro que compreende tanto a resistência mecânica do material quanto a ductilidade [18]. Aplicando as Equações (1) e (2)nos resultados obtidos nos ensaios detração tem-se os valores do módulo de tenacidade. Os resultados estão apresentados por meio da gráfico de barras da Figura 4, com os respectivos desvios padrões.



Figura 4.Gráfico de barras representando os valores médios de tenacidade, bem como o desvio padrão; aço inoxidável duplex UNS S31803

O gráfico de barras da Figura 4 contém os valores médios de tenacidade para as duas temperaturas de envelhecimento, bem como no material sem tratamento isotérmico, calculados. Acima das barras observa-se o desvio padrão referente aos resultados de tenacidade calculados.

Com os resultados obtidos, apresentados pela Figura 4, pode-se observar a perda na tenacidade dos materiais com os tratamentos isotérmicos de envelhecimento. O trabalho realizado por Tavares *et al.* (2010) [1], comprova essa redução na tenacidade do aço inoxidável UNS S31803 após tratamento de envelhecimento a 800°C. Foi concluído que o aumento no tempo de tratamento, promove aumento na porcentagem da precipitação da fase σ , o que diminui consideravelmente a tenacidade.

Em um trabalho realizado por Örneket al. (2017) [19]mostram que a deformação das amostras tratadas à 475°C já apresentaram uma redução significativa após 20 horas, o que indica sinais claros de fragilização. A deformação é considerada medida de ductilidade e formabilidade dos materiais. Isso evidencia que o envelhecimento térmico a curto prazo, nesta faixa temperatura, já pode deteriorar significativamente a ductilidade do material. A decomposição *spinodal* e a precipitação de fases terciárias, na fase ferrita parecem ser as principais responsáveis pela fragilização do material. Isso ocorre porque a ferrita é a fase matriz na microestrutura duplex e, portanto, a fase principal de cargamento.

2.3 Microfratografia

As fraturas resultantes dos ensaios de tração foram analisadas. A Figura 5 apresenta a fratura do material sem tratamento (como recebido).



Figura 5Corpo de prova ensaiado em tração; aço inoxidável duplex UNS S31803amostra sem tratamento a) 50x; b) 500x; c) 2000x. MEV.

Afratura apresentada pela Figura 5apresentam o aspecto de fratura dúctil, com a presença de microcavidades. Essas microcavidadesnucleaiam-se em regiões de deformação localizada; na Figura 5a está demarcada por uma circunferência vermelha. À medida que a deformação ou estricção aumenta, essas microcavidades crescem e coalescem e eventualmente formam uma superfície de fratura contínua. Esse tipo de fratura apresenta diversos *dimples*, apontados por setas na Figura 5c. Dependendo da microestrutura e plasticidade do material, os *dimples* podem ser profundos e em formato cônico[20].A Figura 6 apresenta as fraturas da amostra envelhecida à 500°C após realização do ensaio de tração.





Pela Figura 6a pode-se observar trincas mais extensas, indicando assim, sinais de fragilização. Áreas de fratura por clivagem e a presença de *dimples*, podem ser observada pela Figura 6c. Em um trabalho realizado por Örnek*et al.* (2017) [19] foi estudado a fragilização causada pela fase α ' no aço inoxidável duplex do tipo 2205. Observaramque a fratura apresenta trincas com aparência profunda e fibrosa, Figura 6a. Bandas de deslizamentos nas regiões com os *dimples*alongados. As bandas de deslizamentos por Örnek*et al.* (2017) [19] como aspecto dedelaminação. Esse fenômeno ocorre devido a incompatibilidade na interface de contorno de grãoferrita/austenita [19].

Ao comparar a fratura com os resultados obtidos nos ensaios de tração é possível confirmar a redução na deformação, que foi de aproximadamente 35%,

73° Congresso Anual



Tabela 2. Este efeito é observado também na Figura 6a.Como houve redução na deformação, a zona de estricção se tornou menos pronunciada. Houve redução também no número de *dimples*, Figura 6c, comparados à Figura 5. Os aspectos de delaminação, redução nos*dimples*, e pouca deformação proposto por Örnek*et al.* (2017) [19] confirmam a fragilização gerada pela presença da fase α'.

A Figura 7apresenta imagens geradas pelo MEV das fraturas nas amostras envelhecidas termicamente à 850°C por 80 minutos.



Figura 7.Corpo de prova ensaiado em tração; aço inoxidável duplex UNS S31803; amostra envelhecida à 850°C por 80 minutos a) 50x; b) 500x; c) 2000x. MEV.

A Figura 7 apresenta a fratura do corpo de prova tratado à 850°C com sinais característicos de fratura frágil. A Figura 7c indica presença de facetas de clivagem. As amostras de tração se romperam sem sinais de deformação plástica macroscópicaou zona de estricção. A presença da fase σ é acompanhada da perda da ductilidade que leva a um comportamento frágil. Fargas*et al.* (2009) [17] demonstraram em seu trabalho que além da quantidade de fases intermetálicas precipitadas, sua morfologia é de grande importância. As partículas de fase σ contribuem para nucleação de trincas, que são provavelmente o ponto de partida a fratura frágil.

No trabalho realizado por Reis (2013) [13],no aço inoxidável duplex UNS S32304, a fratura no corpo de prova envelhecido a 850°C por 50horas, não apresentou evidências de fratura frágil. Houve a formação de alguns *dimples* e a fratura teve um aspecto dúctil. Isso indica que a presença de Mo aumenta a fração de fase o no material, deixando sinais mais claros de fragilização como apresentado pela Figura 7.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que a presença de fases terciárias (α ' e σ) promove aumento na resistência mecânica do material, porém torna o material mais frágil. A presença de Mo no material aumenta o crescimento da fase σ e consequentemente seus efeitos de fragilização. A presença das fases α ' e σ tem grande influência no módulo de tenacidade do material, reduzindo a capacidade de absorver energia.



REFERÊNCIAS

- 1 Tavares SSM;,Pardal JM, Guerreiro JL, Gomes AM, Silva MR. Magnetic detection of sigma phase in duplex stainless steel UNS S31803. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2010; (322): 29-33.
- 2 Eghlimi A, Shamanian M, Eskandarian M, Zabolian A, Nezakat M, Szpunar JA. Evaluation of microstructure and texture across the welded interface of super duplex stainless steel and high strength low alloy steel. SurfaceandCoatings Technology. 2015; (264): 150-162.
- 3 Totten GE. Steel heat and treatment handbook. Oregon: Editora Taylor and Francis Group; 2006.
- 4 Alvarez-Armas I, Degallaix-Moreuil S. Duplex Stainless Steels. London: IsteLtd; 2009.
- 5 Hättestrand M, Larsson P, Chai G, Nilsson J, Odqvist J. Study of decomposition of ferrite in a duplex stainless steel cold worked and aged at 450–500°C. Materials science and engineering A. 2009; (499): 489-492.
- 6 Weng KL, Chen HR, Yang JR. The low-temperature aging embrittlement in a 2205 duplex stainless steel. Materialsscienceandengineering. 2004; (379): 119-132.
- 7 Degtyareva VF, Dubrovinsky L, Kurnosov A. Structural stability of the sigma phase Fe-Cr under pressure up to 77 gpa. Journalofphysics: CondensedMatter. 2009; (21): 1-4.
- 8 Hsieh C, Wu, W. Overview of intermetallic sigma (σ) phase precipitation in stainless steels. Internationalscholarlyresearch network. 2012; (2012): 1-16.
- 9 ASTM E3- 11. Standard guide for preparation of metallographic specimens. 2017.
- 10 Lacerda, JC, Cândido, LC, Godefroid, LB. Effect of volume fraction of phases and precipitates on the mechanical behavior of UNS S31803 duplex stainless steel. International journal of fatigue. 2015; (74): 81–87.
- 11 Nomani J, Pramanik A, Hilditch T, Littlefair G. Investigation on the behavior of austenite and ferrite phases at stagnation region in the turning of duplex stainless steel alloys. Metallurgical and materials transactions a. 2016; (47): 3165-3177.
- 12 ASTM E8/E8M A16a. Standard test methods for tension testing of metallic materials. 2016.
- 13 Reis TJA. Efeito de tratamentos isotérmicos às temperaturas de 475°c e 850°c na microestrutura e na resistência à fadiga de um aço inoxidável duplex UNS S32304. [dissertação de mestrado]. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto; 2013.
- 14 Del abra-arzola JL, García MAR, Cruz VLH, García JG, Martínez VHL, Falcón LAF, et al. Study of the effect of sigma phase precipitation on the sliding wear and corrosion behaviour of duplex stainless steel AISI 2205. Wear. 2018; (400–401): 43–51.
- 15 Pohl M, Storz O, Glogowski T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. MaterialsCharacterization. 2007; (58): 65–71.
- 16 Shamanth V, Ravishankar KS. Dissolution of alpha-prime precipitates in thermally embrittled S2205-duplex steels during reversion-heat treatment. Results in physics. 2015; (5): 297-303.
- 17 Fargas G, Anglada M, Mateo A. Effect of the annealing temperature on the mechanical properties, formability and corrosion resistance of hot-rolled duplex stainless steel. Journalofmaterialsprocessingtechnology. 2009; (209): 1770–1782.
- 18 Garcia A; Spim JÁ, Santos CA. Ensaios dos Materiais. Rio de Janeiro: LTC; 2012.
- 19 Örnek C, Burke M G, Hashimoto T, Engelberg D L. 748 K (475°C) embrittlement of duplex stainless steel: effect on microstructure and fracture behavior. Metallurgicalandmaterialstransactions A. 2017; (48): 1653-1665.
- 20 ASM International handbook comiitee. ASM Handbook: Fractography. USA; 1987.