



FASES FORMADAS A ALTAS TEMPERATURAS NAS INTERFACES E SUA INFLUÊNCIA NA DEFORMAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS SUPERDUPLEX¹

Isabela Leão Amaral da Silva²

Alice Barreto Bevtori²

Luis Augusto Hernandez Terrones²

Resumo

No presente trabalho foram observados os efeitos provocados pelo tratamento a altas temperaturas na microestrutura de um aço inoxidável superduplex 2507. Para isto foram analisadas a microestrutura e composição química do aço, antes e depois dos tratamentos térmicos. Com esse intuito foram realizados tratamentos térmicos a 650°C/8h, 850°C/24 e 1.000°C/10h. Para a análise das alterações ocorridas na microestrutura do material foram utilizadas as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura e análise de difração de Raios-X. Estas alterações influenciaram diretamente nas propriedades mecânicas do material, e foram verificadas através do ensaio de tração, medidas de dureza e microdureza. O tratamento térmico contribuiu para a precipitação de diversas fases na microestrutura do material. Foram identificados picos de fase sigma à temperatura de 850°C e 1.000°C, e quase não foram identificados picos de ferrita, o que indica sua dissolução. Observou-se uma diminuição na tenacidade e na ductilidade do material, quando comparado com o material sem tratamento.

Palavras-chave: Aço inoxidável superduplex; Tratamento térmico; Fase sigma.

PHASES FORMED TO HIGH TEMPERATURES IN THE INTERFACE AND ITS INFLUENCE ON THE DEFORMATION OF STAINLESS STEEL SUPERDUPLEX

Abstract

In the present study it was observed the effects of aging in superduplex stainless steel 2507. For this, it was analyzed the microstructure and chemical composition of the steel before and after heat treatments. With this purpose heat treatments were performed at 650°C/8h, 850°C/24h and 1000°C/10h. For the analysis of changes occurring in the microstructure of the material it was used the following techniques: Scanning Electron Microscopy and X-ray diffraction. These changes have directly influenced the mechanical properties of the material, and were determined using tensile testing, hardness measurements and microhardness. The aging of the material contributed to the precipitation of various phases in the microstructure of the material. It was identified peaks of sigma phase at the temperature of 850 and 1000°C but it was not identified peaks of ferrite, which indicates partial dissolution of secondary phases. There was a decrease in toughness and ductility of the material when compared with the material in the as received condition.

Key words: Superduplex stainless; Thermal treatment; Sigma phase.

¹ Contribuição técnica ao 65° Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

² Universidade Estadual do Norte Fluminense

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são aços considerados de alta liga e foram desenvolvidos para encontrar materiais mais resistentes à corrosão que os aços comuns. A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis deve-se ao seu elevado teor de cromo, elemento de liga predominante, mas para que este seja “inoxidável” é necessário que contenha, no mínimo, um teor de 12% de cromo.⁽¹⁾

A resistência a corrosão dos aços inoxidáveis é obtida devido à formação de uma camada fina de um óxido protetor que impede o contato do metal base com a atmosfera agressiva. Outros elementos de liga também podem ser adicionados à liga para a obtenção de uma melhor qualidade nas propriedades mecânicas do material, como o Ni, Mo, Cu, Al, Si, Nb, Se.⁽²⁾

Os elementos de liga presentes são Fe-C-Cr-Ni e podem também haver adição de outros elementos de liga, sendo em menores concentrações, tais podem ser citados como exemplo de elementos de liga: Silício, Manganês, Alumínio, Molibdênio, Cobre, Titânio, Tungstênio, Nióbio, Cobalto, Oxigênio, Fósforo, Chumbo, Zircônio, Nióbio e Enxofre.

De um modo geral, os aços inoxidáveis podem ser classificados por sua microestrutura dominante: ferríticos, martensíticos, austeníticos, duplex (ferrítico-austeníticos) e os endurecidos por precipitação.

Nos últimos anos os aços duplex têm aumentado sua utilização em diferentes indústrias devido a suas excelentes propriedades mecânicas e resistência a corrosão, inclusive a altas temperaturas, como todos os aços inoxidáveis, quando submetidos a altas temperaturas eles formam diversas fases, as quais se precipitam nas interfaces, contornos de grãos e interior dos grãos, tendo um grande efeito nas propriedades destes materiais.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material Utilizado

Nesta pesquisa será utilizado o aço inoxidável superduplex 2507 recebido na forma de tubo com diâmetro interno de 76,20 mm e 4,5 mm de espessura. Do tubo, na condição de como recebido, foram confeccionados 4 corpos de prova segundo as normas E8 da ASTM e as dimensões estão apresentadas na Figura 1.

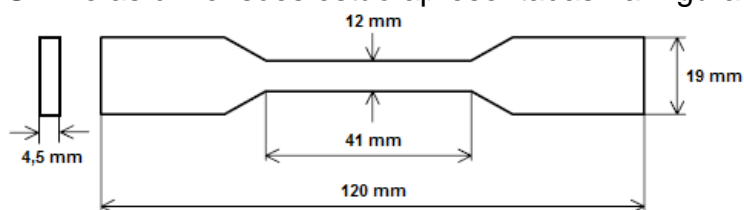


Figura 1: Dimensões do corpo de prova.

Tabela 1: Composição química nominal do aço inoxidável superduplex 2507

Elemento	Composição (%p)	Elemento	Composição (%p)
Cr	24-26	Si	0,5
Ni	6-8	Mn	1,2
Mo	3-5	P	0,03
N	0,24-0,32	S	0,015
C	0,03	—	—

2.2 Preparação Metalográfica

Para o preparo metalográfico da amostra foi necessário realizar uma série de etapas: lixamento, polimento e ataque eletrolítico. O ataque foi realizado com uma voltagem de 0,3 durante 1 minuto e 20 segundos, a solução eletrolítica usada foi preparada dissolvendo 40g de ácido oxálico ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) em 400 mL de água destilada, resultando em uma solução de 20%.

2.3 Tratamento Térmico

Nos corpos de prova foram realizados três diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento, onde a rampa de temperatura foi de $10^{\circ}C$ por minuto até atingir a temperatura desejada e resfriando com a mesma rampa. O segundo corpo de prova (CP1) foi submetido a uma temperatura de $650^{\circ}C$ por 8 horas. A temperatura de $650^{\circ}C$ foi preferencialmente escolhida por ser uma temperatura onde já há a precipitação de fases secundárias e de formação de nitretos de cromo, porém ainda não exista a dissolução da ferrita. O segundo corpo de prova (CP2) foi submetido a uma temperatura de $850^{\circ}C$ por 24 horas. Nesta temperatura uma parte da ferrita já sofreu dissolução, precipitando-se em diversas fases, estando entre elas à fase chi e fase sigma. O terceiro corpo de prova (CP3) foi submetido a uma temperatura de $1.000^{\circ}C$ por 10 horas.

2.4 Ensaio de Tração

O aparelho em que o ensaio de tração foi realizado na máquina INSTRON 5582 com a velocidade de deformação de 1 mm por minuto, com o eixo de aplicação da carga paralelo ao eixo de conformação.

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para identificar as mudanças microestruturais provocadas pelo ensaio de tração e para identificar a ocorrência de fases secundárias formadas durante o tratamento térmico de envelhecimento.

2.6 Difração de Raios-X

As análises foram realizadas no equipamento XRD - 7000, com os ângulos de varredura variando entre 5° e 120° , em uma rampa de 1° por minuto. A radiação utilizada foi $Cu K\alpha$. Todas as amostras foram submetidas a esta análise.

2.7 Dureza e Microdureza

A análise de dureza e microdureza do material foram realizadas para averiguar as alterações ocorridas desta propriedade, quando o material foi submetido ao tratamento térmico. A medida a microdureza foi feita pelo método de vickers (HV). Para a dureza o método usado foi o Rockwell A, utilizando o duramêtro Emco-test

3 RESULTADOS

3.1 Material na Condição de Como Recebido

3.1.1 Ensaio de tração

A Figura 2 (a), mostra o comprimento útil do primeiro corpo de prova (CP0), os círculos indicam as regiões aonde foram obtidas as micrografias da microestrutura antes e depois do ensaio de tração. A figura 3 (b), apresenta o corpo de prova depois do ensaio de tração, até a ruptura, que ocorreu no círculo 3.



Figura 2 – Aço na condição de como recebido: (a) Corpo de prova antes do ensaio de tração, (b) corpo de prova após o ensaio de tração

3.1.2 Comportamento microestrutural

O material na condição de como recebido e antes do ensaio de tração é composto de uma microestrutura bifásica, austenita e ferrita, com quantidades aproximadamente iguais, sendo a austenita a fase dispersa, e a ferrita a fase matriz, como é observado na Figura 3.

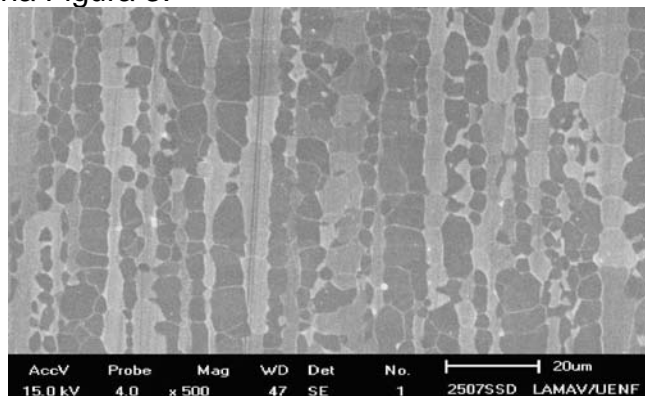


Figura 3 - Micrografias obtidas no círculo 3 do corpo de prova como recebido a ferrita e austenita com seus grãos alongados, é observada a ausência de outros tipos de fases.

Depois do ensaio de tração, o círculo 3 apresentou uma elevada deformação dos grãos, com bandas de deslizamento curvadas principalmente na fase ferrítica (círculos na Figura 4 a) e pouco na austenita (quadrados na Figura 4 (a)). Observou-se também que estas bandas em alguns casos provocam uma separação em blocos no interior dos grãos da ferrita (hexágono na Figura 5 V(b)). Indicando que os sistemas de deslizamento das discordâncias iniciadas na ferrita não atravessam a interface α/γ , fazendo com que os grãos de ferrita se dividam em blocos ou que a trinca siga pelas interfaces α/γ ou contornos de grão (losango na Figura 4 a).

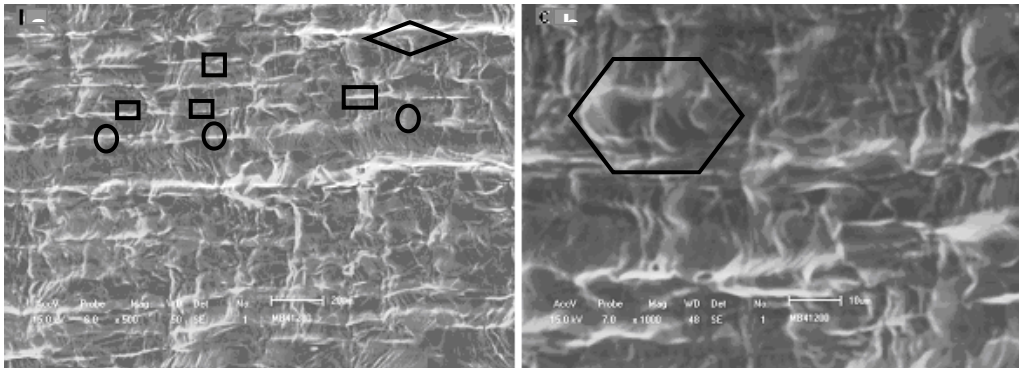


Figura 4 - Micrografia obtida em MEV no círculo 3 do material como recebido (a) com trincas nos contornos de grão e interfaces, (b) com bandas de deslizamento na ferrita.

3.1.3 Propriedades mecânicas de tração

Foi possível determinar as propriedades do material a partir das curvas de engenharia, estas propriedades estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas do material com recebido

Propriedades mecânicas calculadas	Valores obtidos
Tensão de escoamento (σ_e) MPa	500
Resistência à tração (σ_m) MPa	812
Ductilidade (%AL)	55
Resiliência (U_r) MPa	35
Tenacidade (U_T) MPa	334

Os valores das propriedades mecânicas apresentadas na Tabela 2 estão bem próximos aos valores de σ_e e σ_m encontrados na literatura para este tipo de material.

3.1.4 Análise por difração de Raios-X

No difratograma da Figura 5, o material na condição de como recebido apresenta somente os picos referentes fases austenítica e a fase ferrítica.

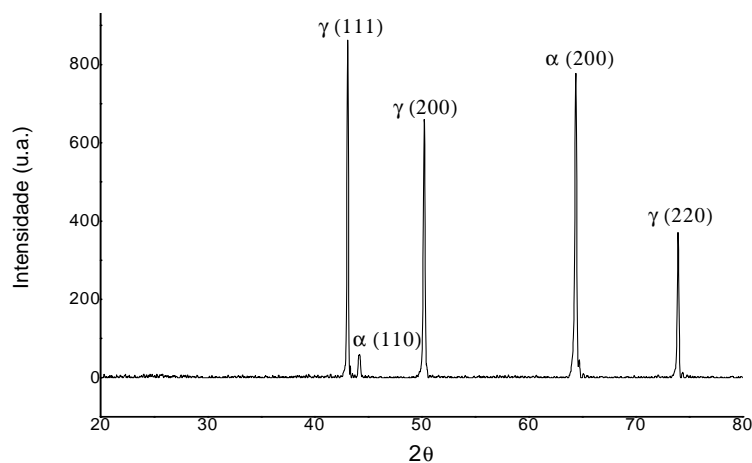


Figura 5 - Difratograma de Raios-X do material na condição de como recebido.

3.1.5 Microdureza e dureza

A microdureza encontrada para a região austenítica foi de 299,8 Kgf/mm² e para a região ferrítica a microdureza encontrada foi de 292,6 Kgf/mm². Para o material na condição de como recebido a dureza encontrada foi de 64,03 MPa,

3.2 Material Tratado Termicamente a 650°C Durante 8 h

3.2.1 Ensaio de tração

Para analisar a variação da microestrutura antes tratamento térmico, depois do tratamento térmico/antes do ensaio e depois tratamento térmico/depois do ensaio de tração, foram marcadas regiões no comprimento útil do corpo de prova, conforme indicado na Figura 6.



Figura 6 – (a) corpo de prova antes do ensaio sem tratamento térmico, (b) corpo de prova após o tratamento térmico e ensaio de tração (650°C/8h)

3.2.2 Comportamento microestrutural

Após o corpo de prova ser submetido ao tratamento térmico, 650°C durante 8 h, podemos conferir que houve uma variação na microestrutura do material, como mostra as micrografias da Figura 7.

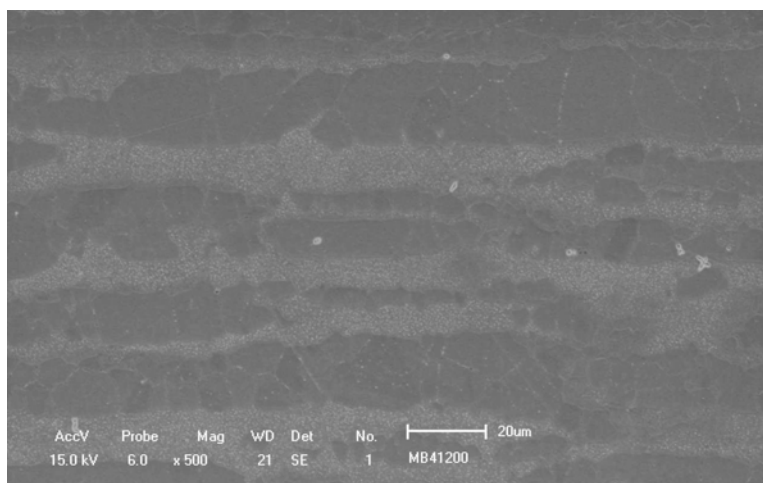


Figura 7 – Micrografias círculo 3 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico (650°C/h)

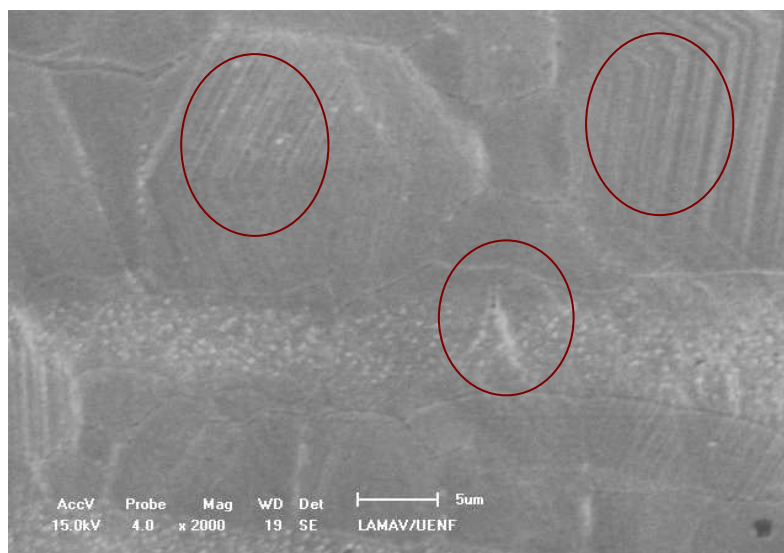


Figura 8 – Micrografias círculo 3 obtidas em MEV do material depois de submetido ao tratamento térmico (650°C/8h) e pós-fratura. bandas de deslizamentos e trincas atravessando os grãos.

Depois do ensaio de tração até a fratura o material sofreu pouca deformação plástica, indicando tendência a um tipo de fratura frágil do corpo de prova. Microestruturalmente na figura 8 os grãos apresentam bandas de deslizamento e foram alongados. O caminho das trincas para ocorrer à fratura atravessa os grãos e são perpendiculares à direção de aplicação da carga.

3.2.3 Propriedades mecânicas de tração

As propriedades mecânicas foram obtidas a partir da curva de tensão-deformação de engenharia e estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas calculadas a partir do ensaio de tração

Propriedades mecânicas calculadas	Valores obtidos
Tensão de escoamento (σ_e)	820 MPa
Resistência à tração (σ_m)	883,5 MPa
Ductilidade (%AL)*	20%
Resiliência (U_r)	82 MPa
Tenacidade (U_T)	230 MPa

* no momento da fratura

Segundo a literatura, os valores para tensão de escoamento é de 550 MPa e para resistência a tração está entre o intervalo de 800 MPa – 1.000 MPa. Porém, avaliando as propriedades mecânicas encontrados na Tabela 3, o valor de σ_e foi maior, o que provavelmente é devido à formação de fases secundárias ao longo do tratamento térmico, entretanto, a presença destas fases não alterou a σ_m , que obteve seu valor dentro da faixa descrita pela literatura.^(2,3)

3.2.4 Análise por difração de Raios-X

Na análise de raio-X, foi observada a partir do difratograma da Figura 9, a presença de óxidos de ferro e cromo, devido à oxidação que o aço sofre durante o tratamento térmico. Também foram detectados picos intensos referentes à ferrita e picos com menor intensidade referentes à austenita. Porém foi identificada a presença do carboneto de cromo.

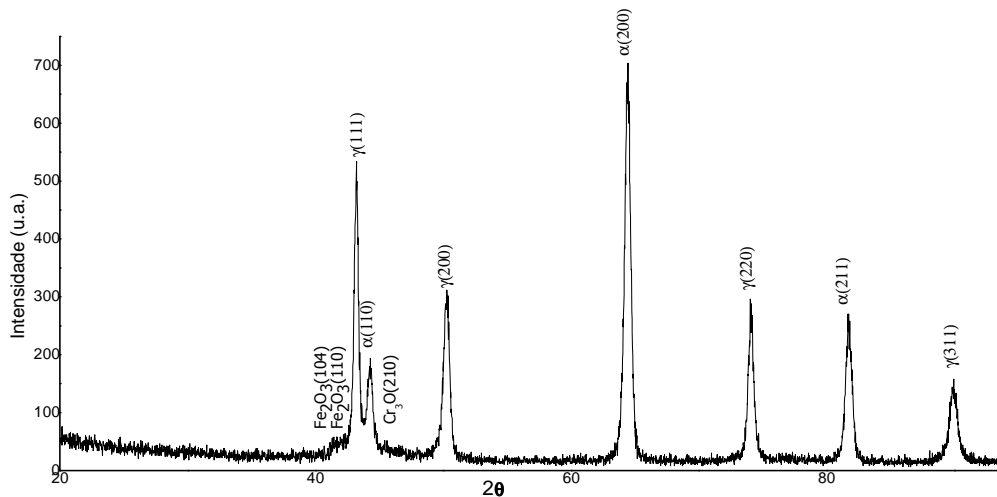


Figura 9 - Difratograma de Raios-X do material após tratamento térmico (650°C/8h)

3.2.5 Microdureza e dureza

A amostra apresentou uma microdureza de 338,5 Kgf/mm² para a austenita, já a fase ferrítica apresentou a microdureza igual a 348,8 Kgf/mm². A amostra obteve um valor de dureza de 70,29 MPa.

3.3 Material Tratado Termicamente a 850°C Durante 24 h

3.3.1 Comportamento microestrutural

A Figura 10 mostra as mudanças microestruturais ocorridas durante o tratamento do material a 850°C por 24h. Os contornos de grãos ferríticos são instáveis, conseqüentemente os grãos austeníticos crescem progressivamente em direção aos grãos da ferrita.

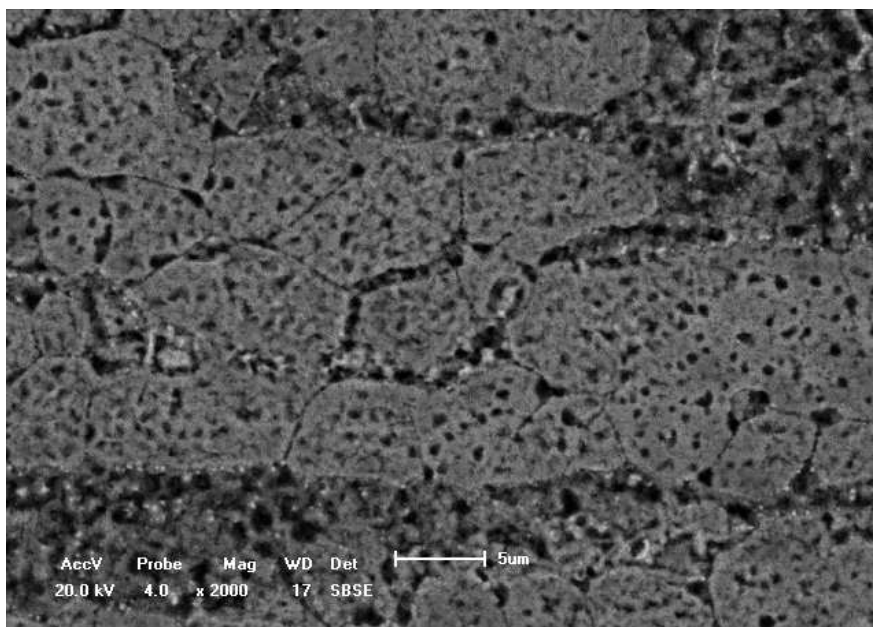


Figura 10 – Micrografias obtidas em MEV. Fase sigma nas interfaces e contornos.

3.3.2 Microestrutura depois do tratamento térmico e depois da fratura

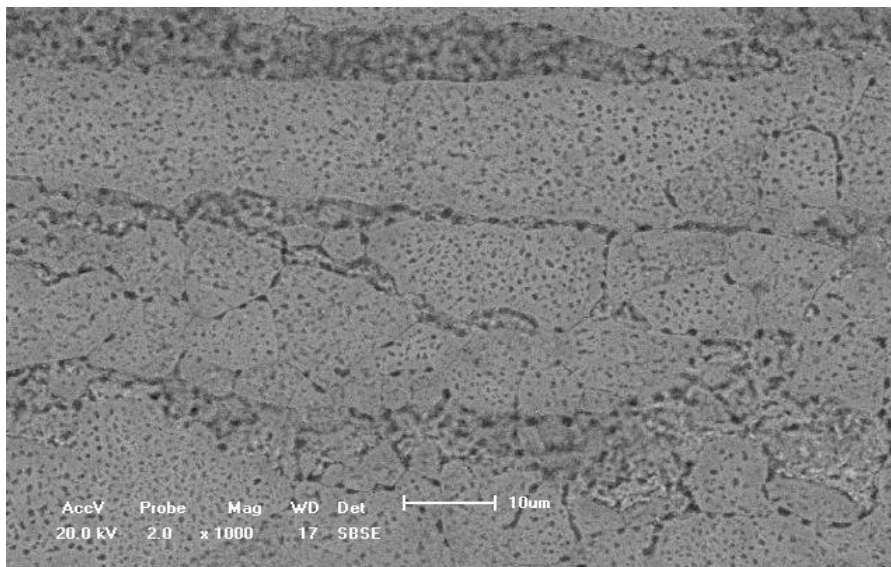


Figura 11 – Micrografias da região de fratura obtidas em MEV do material com tratamento térmico (850°C/24h) fase sigma nas interfaces α/γ

A fragilização deste material, apresentado na Figura 12, provocada pela precipitação de fases secundárias, fez com que o aço sofresse pouca deformação. O resultado de submeter o CP2 ao ensaio de tração foi pouca deformação, sendo a sua ruptura na extremidade, fora da região considerada útil.

3.2.3 Análise por difração de Raios-X

Na Figura 12, pode-se perceber que os picos referentes à austenita aumentaram e os da ferrita diminuíram. Indicando que os grãos da austenita crescem e os da ferrita se decompõem.

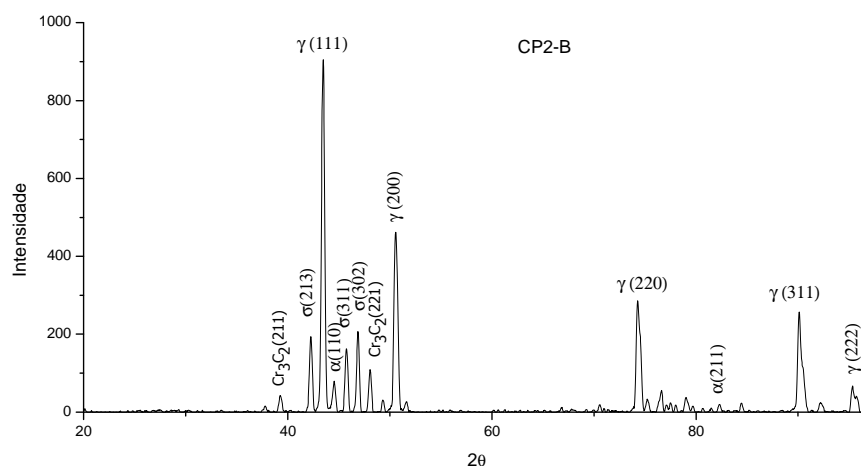


Figura 12 - Difratograma de Raios-X do material após tratamento térmico (850°C/24h)

3.2.4 Microdureza e dureza

A microdureza encontrada para a amostra tratada nestas condições foi de 395,1 Kgf/mm² para a austenita e 476,23 Kgf/mm² para a ferrita. A amostra obteve um valor de dureza de 74,54667 MPa.

3.4 Material Tratado Termicamente a 1.000°C Durante 10h

3.4.1 Comportamento microestrutural

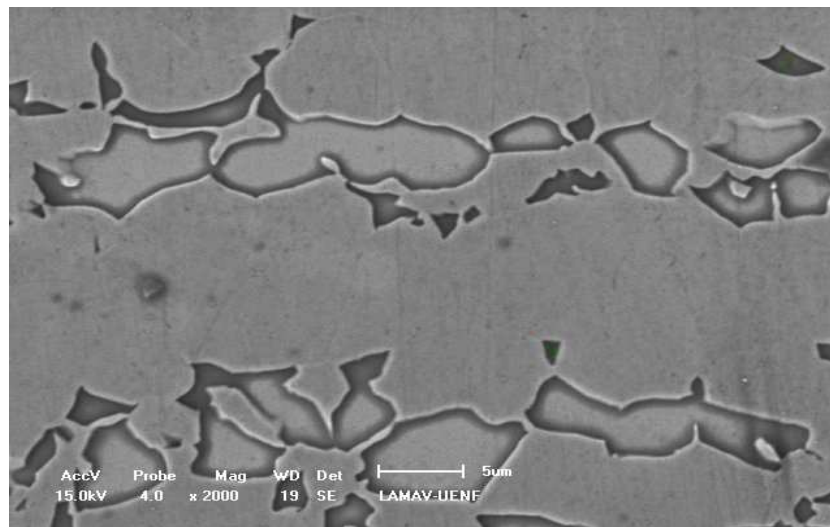


Figura 13 – Microestrutura após o tratamento de 1.000°C por 10h.

A Figura 13 apresenta as alterações ocorridas pelo tratamento térmico, o resultado foi à formação de fases secundárias nas diversas interfaces, α/γ , γ/γ e α/α .

3.2.3 Análise por difração de Raios-X

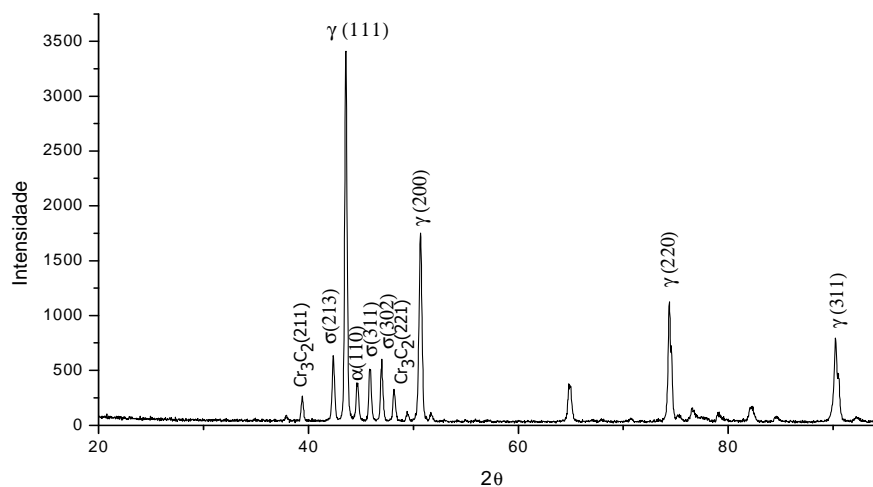


Figura 14 - Difratoograma de Raios-X do material após tratamento térmico (850°C/24h)

Ao observar os picos da austenita, na Figura 14, nota-se que estão extremamente intensos, em relação aos demais picos austeníticos detectados neste trabalho, e os picos da ferrita diminuíram suas intensidades, logo se observa um crescimento da fase austenítica, e uma diminuição da ferrita, que se dissolve com o aumento da temperatura e precipita-se em outras fases.

3.2.4 Microdureza e dureza

A microdureza encontrada para a amostra tratada a 1.000°C por 10 horas, foi de 408,7 Kgf/mm² para a ferrita e de 396,375 Kgf/mm² para a austenita. A amostra obteve um valor de dureza de 71,68 MPa.

4 DISCUSSÃO

Com o ensaio de tração observou-se que o efeito da tensão na ferrita é maior do que na austenita em todo o comprimento útil do corpo de prova, apresentando nos grãos ferríticos bandas de deslizamento que no início da deformação são poucas e perpendiculares à tensão aplicada e à medida que aumenta a tensão e próximo à superfície de fratura tornam-se mais curvadas.⁽⁴⁾

Na condição de temperatura de 650°C/8h, foi encontrada a presença de nitretos de cromo, que de acordo com a literatura, nos aços inoxidáveis superduplex formam-se: carbetos e nitretos no interior dos grãos.⁽⁵⁾

A superplasticidade de um aço inoxidável duplex ocorre por mecanismo de recristalização sucessiva, uma vez que a dureza da fase σ é maior que a da fase α e γ , sendo ela responsável pela nucleação de cavidades durante o escorregamento dos contornos de grãos.⁽⁶⁾ Durante o ensaio de tração podemos observar o comportamento superplástico do material, o tratamento térmico realizado afetou diretamente na superplasticidade do aço diminuindo-a. Isto pode ser comprovado com o comportamento mecânico diferente que o material apresenta quando não sofre tratamento térmico.

De acordo com Modenesi,⁽³⁾ e ASM Handbook,⁽²⁾ a ductilidade deste tipo de materiais está na faixa entre 25-30%. A ductilidade do material tratado termicamente (650°C/8h), no momento da fratura foi de 20%, mas no ensaio de tração deste aço sem tratamento térmico foi encontrada uma ductilidade de 55%, o que indica que o material tratado tem menos capacidade de absorver energia quando submetido a um esforço mecânico.

Na análise de raio-x para o material tratado a 850°C por 24h, os picos referentes à ferrita aparecem com menores intensidades, e os da austenita com mais intensidade, comparado a amostra do aço na condição de como recebido e tratado a 650°C por 8 h.⁽⁷⁾

Conseqüentemente os grãos austeníticos crescem progressivamente em direção aos grãos da ferrita. Esta austenita que se mantém dentro do grão ferrítico se difere da austenita primária na morfologia e na composição química. Quanto à morfologia, austenita secundária aparece na forma mais ou menos cilíndrica e quanto à composição química, possuem baixo conteúdo de Cr e Mo e elevado conteúdo de Ni e Fe quando comparada com a austenita primária.⁽⁸⁾

Sendo o aço submetido a elevadas temperaturas a fase ferrítica sofre dissolução, o que resultou em sua transformação em fases secundárias, com a presença destas fases a tenacidade deste aço diminui.⁽⁹⁾

No tratamento de 1.000°C por 10h a fase intermetálica sigma foi identificada, e ao observar os picos da austenita nota-se que estão extremamente intensos, em relação aos demais picos austeníticos detectados neste trabalho, e os picos da ferrita diminuiram suas intensidades, logo se observa um crescimento da fase austenítica, e uma diminuição da ferrita, que se dissolve com o aumento da temperatura e precipita-se em outras fases.

A microdureza da ferrita e da austenita aumentou com os tratamentos térmicos, confirmando a influência das fases formadas, até o tratamento de 850°C/24h, o mesmo aconteceu com a dureza. Sendo o aço submetido a tratamento de 1.000°C por 10 h estas propriedades tiveram um decréscimo em seus valores, devido a dissolução das fases secundárias, que tornarão a ferrita.⁽¹⁰⁾



5 CONCLUSÃO

Neste estudo sobre o efeito da temperatura na formação de fases de um aço inoxidável superduplex pode-se ter as seguintes conclusões.

O material na condição de como recebido possui uma microestrutura livre de precipitados, apresentando apenas a fase ferrita e austenita. O corpo de prova deste material levado a ensaio de tração desenvolve uma elevada deformação.

A amostra tratada a 650°C por 8 horas, a sua microestrutura apresenta outras fases precipitadas nas interfaces e contornos de grãos. O corpo de prova deste aço tratado termicamente, quando levado ao ensaio de tração apresenta pouca deformação com uma leve estricção antes de sua ruptura. O caminho das trincas para ocorrer à fratura atravessa os grãos e são perpendiculares à direção de aplicação da carga.

A amostra envelhecida a 850°C por 24 horas apresentou uma microestrutura com varias precipitações de fases secundárias nas interfaces, contornos de grãos e no interior dos grãos ferríticos. As fases precipitadas provocaram uma elevada fragilização do aço, fazendo com que ele ficasse menos dúctil e diminuindo sua tenacidade, o corpo de prova fraturou sem deformação. Ocorreu a precipitação da fase sigma e foram observados pequenos picos referentes à ferrita indicando sua parcial dissolução.

A microestrutura com o tratamento de 1.000°C por 10 horas apresentou diversas fases secundárias, dentre elas a fase sigma e austenita secundária. Foram observados picos de ferrita com pequena intensidade, indicando a quase total dissolução desta fase.

A microdureza e dureza do material aumentam com o aumento da temperatura de, entretanto na temperatura de 1.000°C estas propriedades diminuem, o que está relacionado com a dissolução de fases secundárias novamente em ferrita, caso provável de acontecer a esta temperatura.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte financeiro e técnico da UENF, FAPERJ e CAPES.

REFERÊNCIAS

- 1 Callister, W. D. Jr. (2002) *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, 5ª edição, editora LTC.
- 2 ASM Handbook (1990) *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. 10ª ed.
- 3 Modenesi, P.J. (2001) *Soldabilidade dos Aços Austeníticos*. Acesita. Osasco – SP. 1:14-64p.
- 4 Reis, G. S., Balancin, O. (2008) Influência da microestrutura no comportamento plástico de aços inoxidáveis duplex. *Revista Escola de Minas*. Vol. 61 (4): p. 499-503.
- 5 Gregori, A., Nilsson, J. O. (2002) Decomposition of ferrite commercial superduplex stainless steel weld metals; Microstructural transformations above 700°C. *Metalurgical and Materials Transactions A*, Vol. 33A: p. 1009-1018.
- 6 Sagradi, M., Sagradi, P. D., Medrano, R. E. (1998) The effect of the microstructure on the superplasticity of a duplex stainless steel. *Acta Metallurgica mater*. 46 (11): 3857-3862.
- 7 Neto, M. A., Sobral, A. V. C. (2002) Caracterização microestrutural e de corrosão do aço inoxidável duplex. *Conferência sobre Tecnologia de Materiais, 6º COTEQ. Congresso Brasileiro de Corrosão, 22º CONBRASCORR*. Salvador.

- 8 Parren, R. A., Suter, T., Solenthaler, C., Gullo, G., Uggowitzer, P.J., Bohni, H., Speidel, M.O. (2001) Corrosion resistance of superduplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method III Influence of precipitates. *Corrosion Science*, Vol 43: 727-734.
- 9 Borsato, K. S. (2006) Avaliação das propriedades mecânicas, microestrutura e cinética de precipitação da fase sigma do aço inoxidável duplex UNS S31803 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17^o CBECIMat, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- 10 Wong, K.W., Shek C.H., Zhang, W., Lai J.K.L. (2008) σ phase dissolution in duplex stainless steel at elevated temperature studied by thermal analysis *Materials Letters*. Vol. 62. p. 3991–3994