

FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NO AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 DURANTE ENVELHECIMENTO ISOTÉRMICO ENTRE 700°C E 900°C¹

Rodrigo Magnabosco²

Resumo

Os aços inoxidáveis dúplex, constituídos normalmente por frações volumétricas iguais de austenita e ferrita, surgiram da necessidade de combinar as qualidades de aços ferríticos e austeníticos, particularmente grande resistência à corrosão aliada a alta resistência mecânica e alta tenacidade. No entanto, durante determinadas seqüências de tratamento térmico ou soldagem pode ocorrer a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente entre 700°C e 900°C, pode ocorrer a precipitação de fase sigma, e assim o presente trabalho procurou descrever a formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido isotermicamente entre 700°C e 900°C, discutindo os mecanismos e a cinética de formação desta fase. Até 0,1 hora de envelhecimento entre 700°C e 900°C a fase sigma se formou em interfaces ferrita/ferrita ou ferrita/austenita, por meio da transformação da ferrita presente por decomposição eutetóide, gerando também austenita secundária. A partir de 0,1 hora de envelhecimento, as frações volumétricas de ferrita e de austenita decresceram, indicando que o crescimento da fração volumétrica da fase sigma se deu pelo consumo tanto da ferrita quanto da austenita presentes, aliadas à decomposição eutetóide da ferrita. O diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 foi obtido, indicando que a maior cinética de precipitação se deu a 850°C.

Palavras-chave: Aço inoxidável dúplex; Fase sigma; Diagrama TTP; UNS S31803.

¹ Apresentado no 60º Congresso Anual da ABM – Internacional – Belo Horizonte, 25 a 28 de julho de 2005.

² Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrmag@fei.edu.br

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex (AID) surgiram da necessidade de combinar as qualidades de aços ferríticos e austeníticos, particularmente grande resistência à corrosão aliada a alta resistência mecânica e alta tenacidade. Os AID são constituídos normalmente por frações volumétricas iguais de austenita e ferrita, através do correto balanço entre os elementos e seqüências de tratamentos térmicos^[1,2].

Dentre os AID o aço UNS S31803, ou mais conhecido como SAF2205, é freqüentemente utilizado em aplicações “offshore”, como evaporadores de água e tubos de circuitos hidráulicos^[3]; na indústria de papel e celulose, como evaporadores e torres para estocagem de pasta de papel^[4]; e tanques para transporte marítimo de produtos químicos corrosivos, de até 800 toneladas^[5]. Com composição química típica 22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,15% N - 0,02% C^[2], apresenta na condição solubilizada 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^[2]) e alongamento em 50 mm superior a 32%^[6]. Além disso, sua resistência à corrosão supera a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono^[2,4]. A estrutura típica é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtidas após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco^[7].

No entanto, durante envelhecimento isotérmico, ou determinadas seqüências de tratamento térmico ou soldagem, pode ocorrer a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente entre 700°C e 900°C, pode ocorrer a precipitação de fase sigma, ou como produto da decomposição eutetóide da ferrita original, gerando também austenita secundária, ou através da precipitação a partir da austenita e ferrita presentes^[7].

AHN e KANG^[8] trabalharam com aço UNS S31803 e modificações deste (com adições de tungstênio) e reportam que entre 650°C e 900°C há precipitação das fases chi e sigma; no entanto, a formação de fase chi se dá a 850°C em aproximadamente 100 segundos para o aço UNS S31803, e esta fase, junto com a ferrita, transforma-se em fase sigma e austenita para tempos inferiores a 2000 segundos. Os autores ainda mostram que no aço UNS S31803, após envelhecimento a 850°C por 30 horas, apenas estão presentes na microestrutura as fases sigma e austenita, detectadas por técnicas de estereologia quantitativa em imagens de elétrons retroespalhados obtidas por MEV.

Assim, o presente trabalho procurou descrever a formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido isotermicamente entre 700°C e 900°C, discutindo os mecanismos e a cinética de formação desta fase.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A partir do material solubilizado (a 1120°C por 30 minutos e resfriado em água) fornecido na forma de chapas de 3 mm de espessura, com composição química dada pela Tabela 1, cinco séries de amostras foram produzidas através de envelhecimento isotérmico a 700°C, 750°C, 800°C, 850°C e 900°C, com posterior resfriamento em água. Os tratamentos foram conduzidos por tempos de 1 a 10 minutos em amostras de tamanho reduzido imersas em banho de alumínio fundido,

acondicionado em cadinho refratário e usando um forno *Carbolite* BFL 18/8, garantindo o rápido aquecimento das amostras até a temperatura de tratamento. Para tempos de envelhecimento entre 20 minutos e 1032 horas, utilizou-se forno tubular (com variação máxima de temperatura de 1°C), sob corrente de nitrogênio puro (99,99% N₂) de 4 L/h para evitar oxidação excessiva da superfície e impedir a perda de nitrogênio das amostras.

Tabela 1. Composição química (% em massa) do aço em estudo.

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	V	N	C	P	S	Fe
22,2	5,7	2,98	1,60	0,44	0,07	0,16	0,016	0,02	0,001	balanço

As amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos onde a superfície de observação corresponde à seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação. Para a revelação da microestrutura utilizou-se 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, durante um minuto de imersão.

A fração volumétrica de fase sigma (% σ) foi determinada por estereologia quantitativa: as amostras polidas, após o ataque eletrolítico em solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto, foram submetidas a análise de imagens através do software *QMetals*, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500/W, conectado a microscópio LEICA DMLM. Foram analisados 144 campos por amostra, colhidos seqüencialmente por toda a espessura da chapa. Já a fração volumétrica de ferrita (% α) foi obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Noventa medições foram realizadas em cada uma das amostras. De posse destes dados, e desconsiderando a presença de outras fases que não ferrita, sigma ou austenita, estimou-se a fração volumétrica de austenita (% γ) através da relação descrita pela equação 1:

$$\% \gamma = 100 - \% \alpha - \% \sigma \quad (\text{eq. 1})$$

3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Na Figura 1(a) tem-se as microestruturas típicas das amostras em estudo. A amostra solubilizada tem estrutura composta por bandas alternadas de ferrita (α) e austenita (γ), sendo $40,9 \pm 1,9\%$ a fração volumétrica de ferrita e $59,1 \pm 1,9\%$ a fração volumétrica de austenita. Já as Figuras 1(b), 1(c) e 1(d) mostram a microestrutura típica após envelhecimento a 850°C, onde a fase sigma se forma sempre associada às interfaces α/α ou α/γ . Na Figura 1(b) nota-se indícios de decomposição eutetóide da ferrita, gerando sigma e austenita em morfologia lamelar, e na Figura 1(d) nota-se a formação de fase sigma no interior da austenita presente, indicando a nucleação de fase sigma a partir da austenita.

Após o ataque eletrolítico com ácido oxálico, seletivo à fase sigma, obtém-se as microestruturas típicas mostradas na Figura 2, onde se nota o aumento da fração volumétrica de fase sigma com o aumento do tempo de envelhecimento. Além disso, observa-se elevada cinética de precipitação de fase sigma a 850°C, já que a

microestrutura obtida em 1 minuto de envelhecimento nesta temperatura (Figura 2(d), que mostra detalhe de região onde a precipitação foi mais intensa na amostra) é equivalente àquela obtida após envelhecimento por 10 minutos a 700°C (Figura 2(a)) ou por 8 minutos a 750°C (Figura 2(b)). Nas Figuras 3 a 7 encontram-se as frações volumétricas de ferrita, austenita e sigma em função do tempo de envelhecimento.

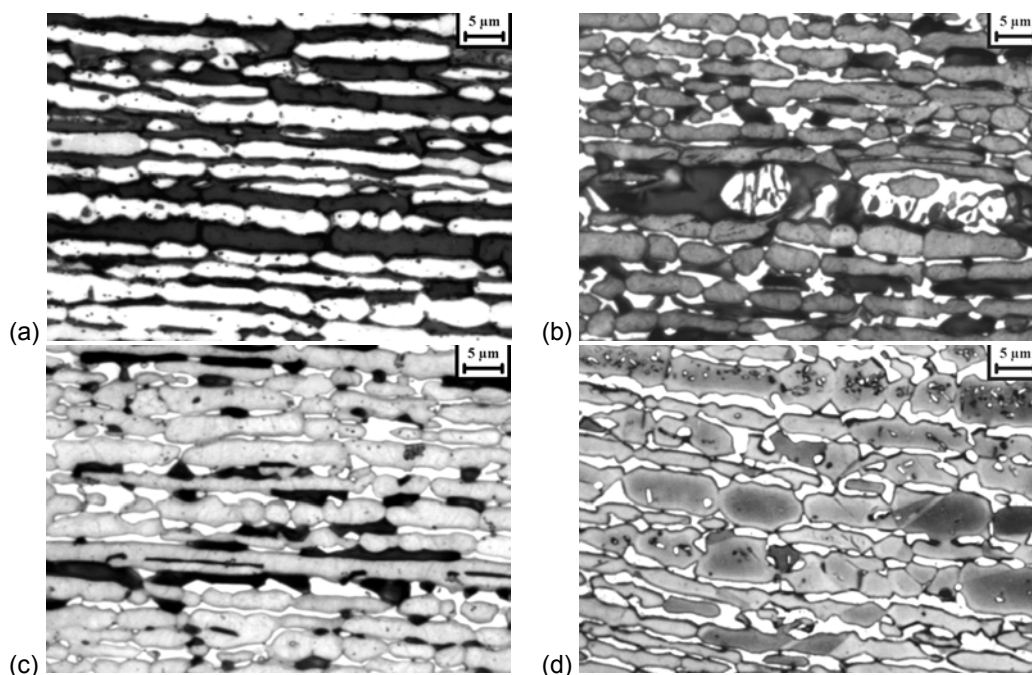


Figura 1. Microscopia óptica das amostras após ataque metalográfico com reativo de *Behara* modificado: (a) amostra solubilizada, com ferrita (escura) e austenita (cinza); em (b) amostra envelhecida a 850°C por 30 minutos e (c) amostra envelhecida a 850°C por 1 hora com ferrita (escura), austenita (cinza) e sigma (branca). Em (d) amostra envelhecida a 850°C por 100 horas, com austenita (cinza) e sigma (branca).

4 DISCUSSÃO

Nos primeiros estágios do envelhecimento a fase sigma se forma em interfaces α/α ou α/γ , (Figuras 1(a) a 1(c)) através da transformação da ferrita presente por decomposição eutetóide, gerando austenita secundária, já que em todas as temperaturas estudadas há aumento da fração volumétrica de austenita em tempos de envelhecimento de até 0,1 hora (Figuras 3 a 7). A partir de 0,1 hora de envelhecimento, as frações volumétricas de ferrita e de austenita decrescem, indicando que há crescimento da fração volumétrica da fase sigma pelo consumo tanto da ferrita quanto da austenita presentes. Contudo, a decomposição eutetóide da ferrita, gerando austenita secundária e sigma, não pode ser descartada, já que indicativo desta transformação é a ocorrência de estruturas lamelares (Figura 1(b)). A maior cinética de formação de fase sigma se dá a 850°C, e tal fenômeno é melhor observado no diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) mostrado na Figura 8, obtido com os resultados mostrados nas Figuras 3 a 7. O diagrama TTP da Figura 8 tem a típica configuração de “curvas em C” esperada para processos de precipitação.

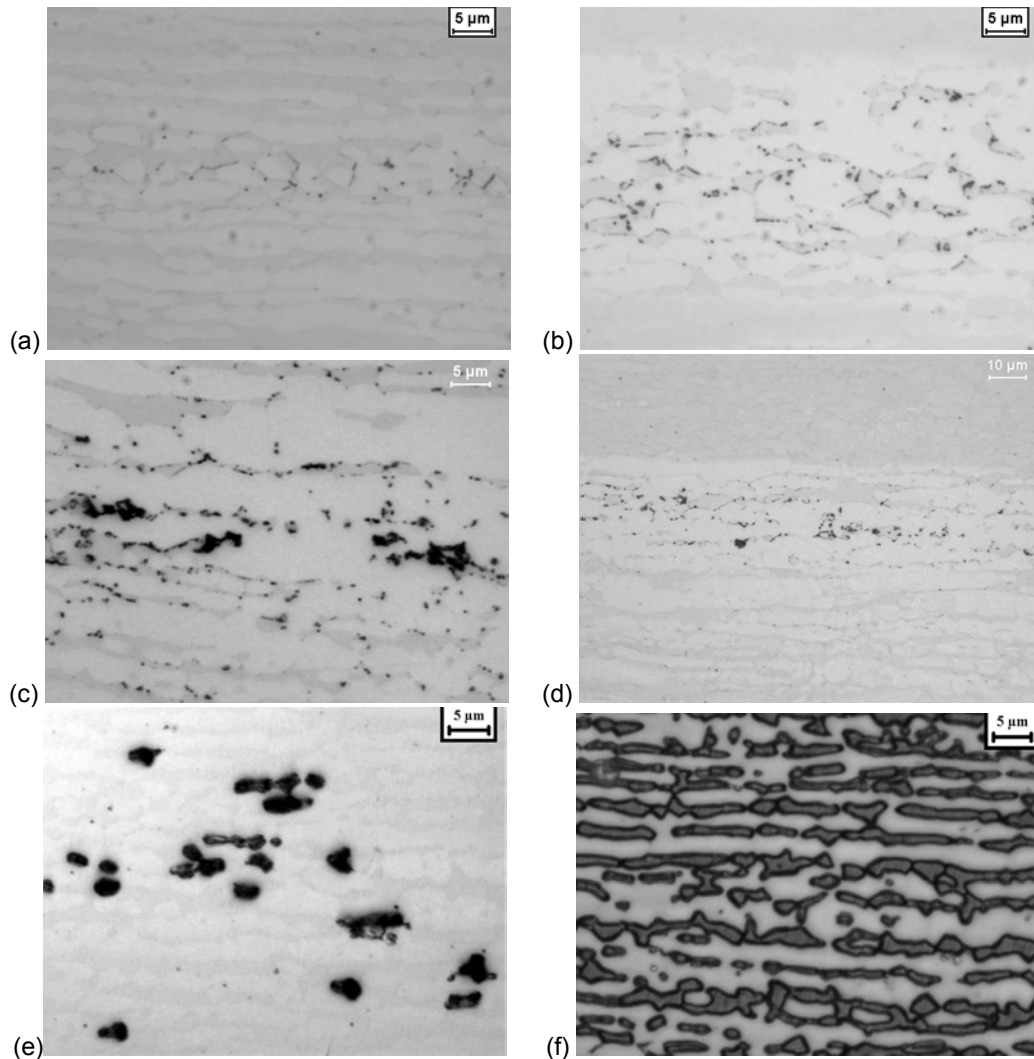


Figura 2. Microscopia óptica das amostras após ataque metalográfico com reativo 10% KOH, seletivo a fase sigma. Amostras envelhecidas a: (a) 700°C por 10 minutos; (b) 750°C por 8 minutos; (c) 800°C por 8 minutos; (d) 850°C por 1 minuto; (e) 900°C por 20 minutos; (f) 850°C por 100 horas.

Nas Figuras 3 a 7 nota-se ainda total consumo da ferrita presente após aproximadamente 100 horas a 700°C, 20 horas a 750°C, 10 horas a 800°C e 850°C e 60 horas a 900°C. A fração volumétrica de fase sigma, todavia, só se estabiliza após aproximadamente 100 horas de envelhecimento entre 700°C e 850°C, em aproximadamente 54% σ . Assim, após total consumo da ferrita presente há crescimento da fração volumétrica de sigma pelo consumo da austenita presente, além da possibilidade de nucleação de fase sigma no interior da austenita (Figura 1(d)).

Para o envelhecimento a 900°C, contudo, a fração volumétrica de fase sigma estabiliza-se após 60 horas em aproximadamente 40%, valor menor que aqueles encontrados entre 700°C e 850°C, indicando diferenças nas composições de sigma e austenita nas diferentes temperaturas estudadas.

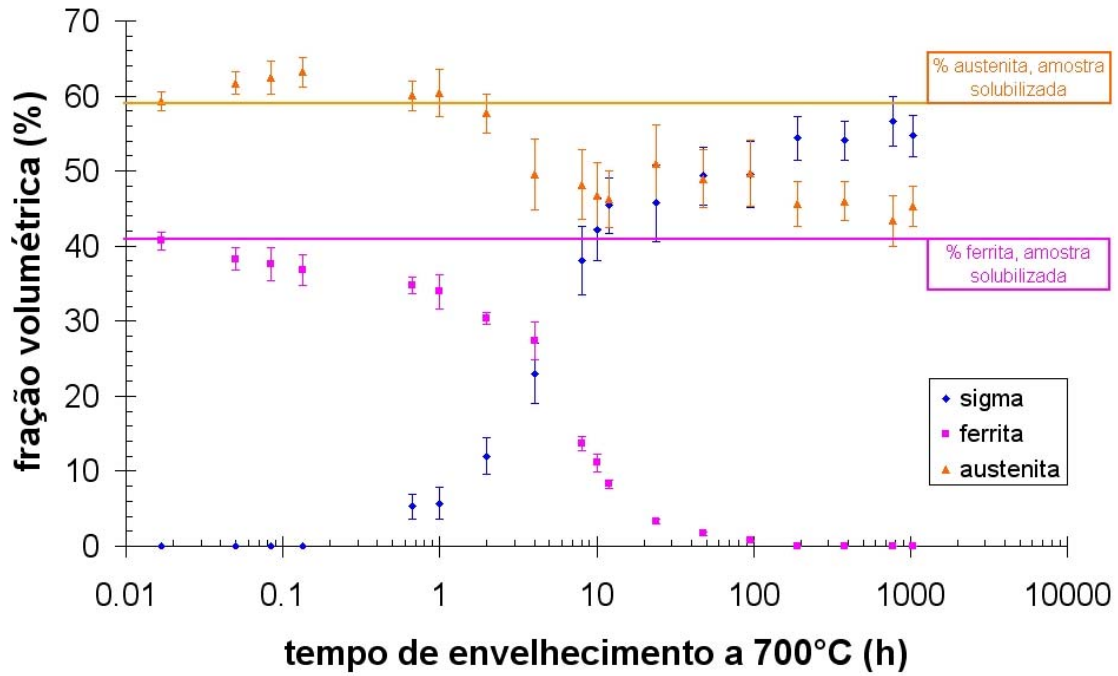


Figura 3. Frações volumétricas de austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 700°C.

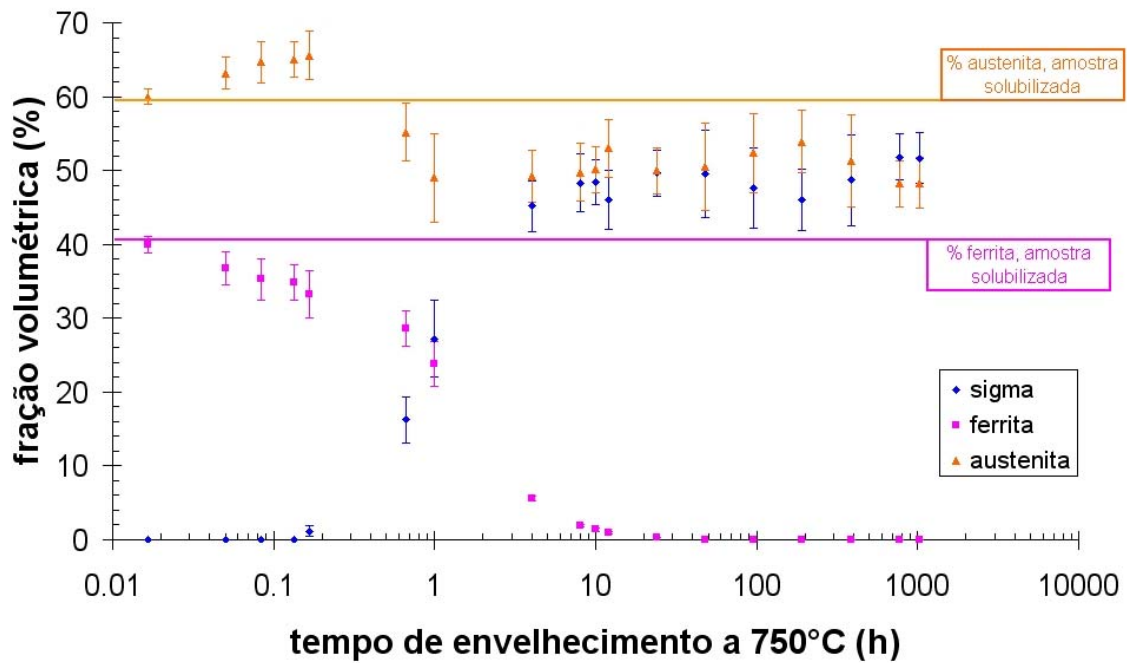


Figura 4. Frações volumétricas de austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 750°C.

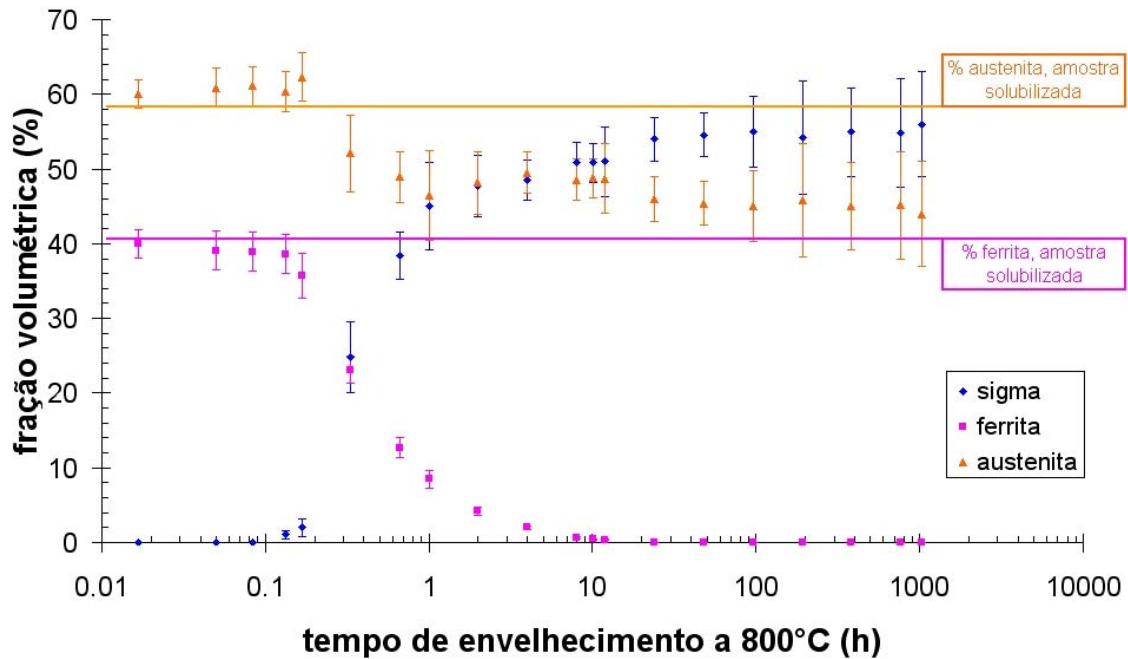


Figura 5. Frações volumétricas de austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 800°C.

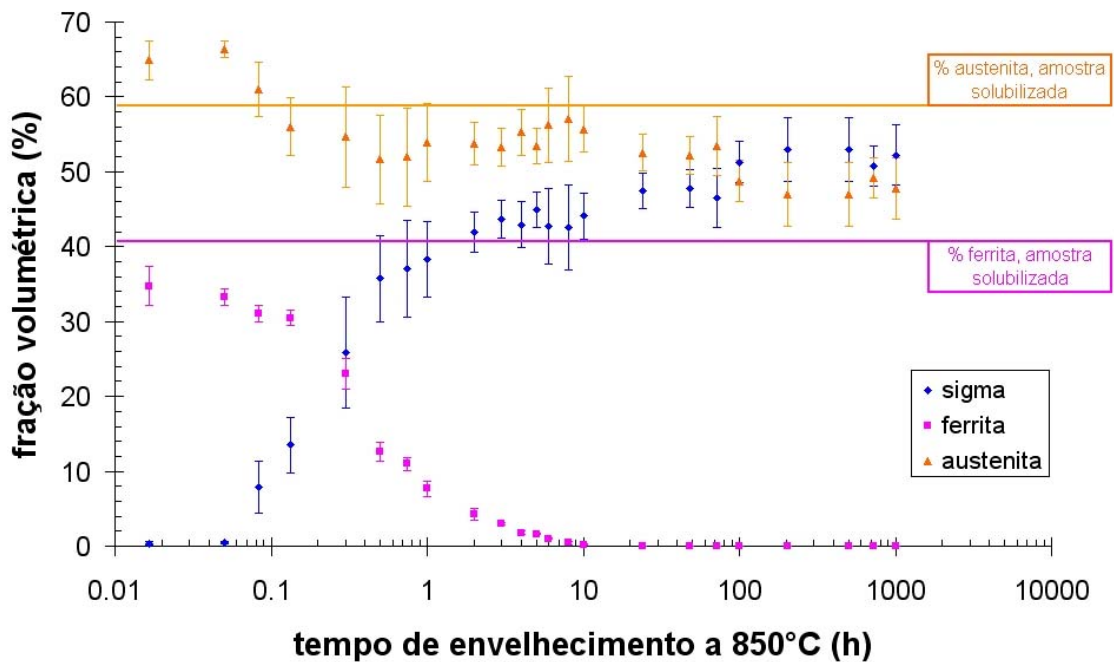


Figura 6. Frações volumétricas de austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 850°C.

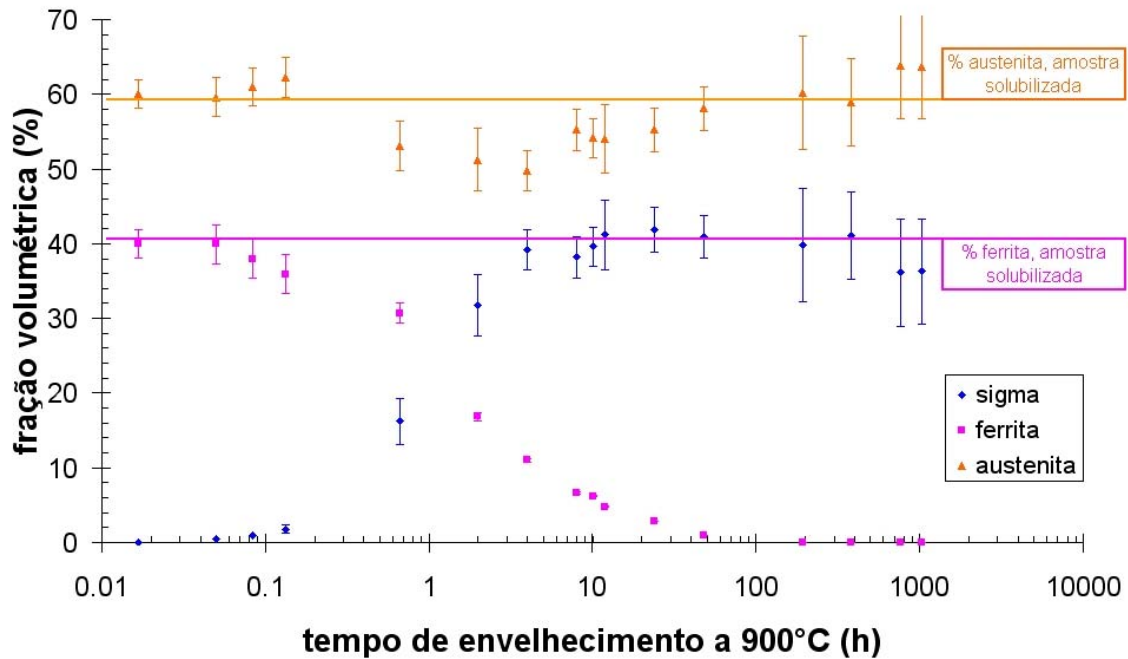


Figura 7. Frações volumétricas de austenita, ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 900°C.

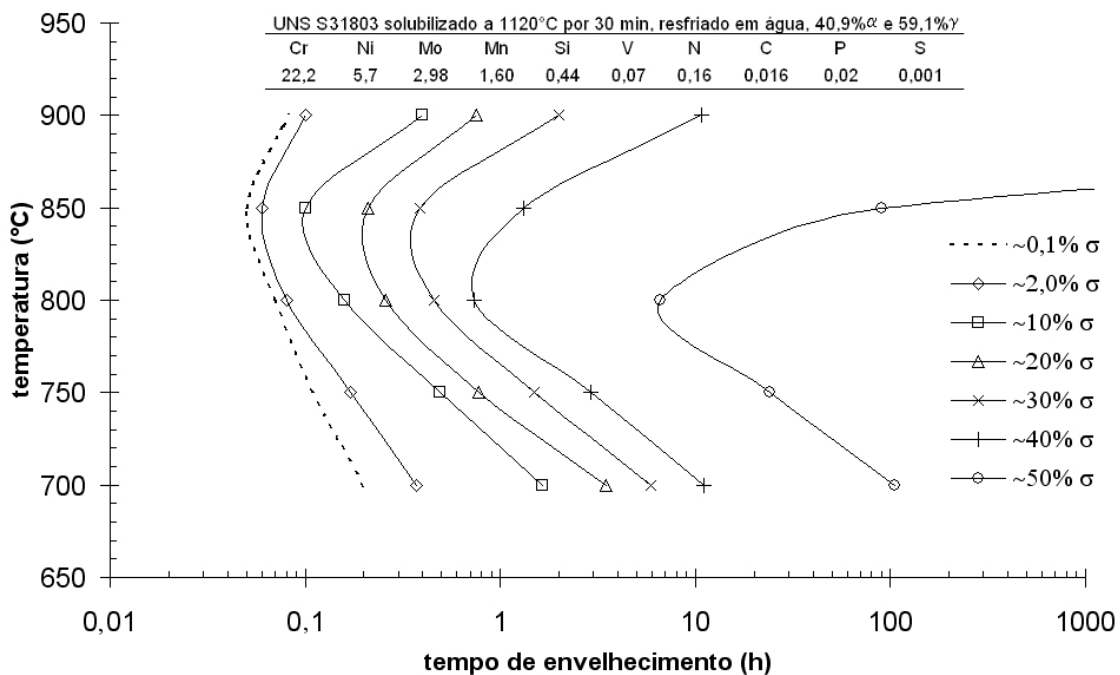


Figura 8. Diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803.

5 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- Até 0,1 hora de envelhecimento entre 700°C e 900°C a fase sigma se forma no aço UNS S31803 em interfaces α/α ou α/γ através da transformação da ferrita presente por decomposição eutetóide, gerando também austenita secundária.
- A partir de 0,1 hora de envelhecimento, as frações volumétricas de ferrita e de austenita do aço UNS S31803 decrescem, indicando o crescimento da fração volumétrica da fase sigma se dá pelo consumo tanto da ferrita quanto da austenita presentes, aliadas a decomposição eutetóide da ferrita.
- O diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 pode ser obtido, indicando que a maior cinética de precipitação se dá a 850°C.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. LEFFLER, B., *Alloy 2205 for marine chemical tankers* Materials performance abr. 1990 p. 60-3.
6. 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.
7. NILSSON, J. O., *Super duplex stainless steels*. Materials science and technology, ago. 1992, v. 8, p. 685-700.
8. AHN, Y. S.; KANG, J. P., *Effect of aging treatments on microstructure and impact properties of tungsten substituted 2205 duplex stainless steel*. Materials science and technology, v. 16, abr. 2000, p. 382-8.

SIGMA PHASE FORMATION DURING ISOTHERMAL HEATING BETWEEN 700°C AND 900°C OF UNS S31803 DUPLEX STAINLESS STEEL¹.

Rodrigo Magnabosco²

Abstract

Duplex stainless steels (DSS), usually formed by equal amounts of ferrite and austenite, were created to combine the best qualities of ferritic and austenitic steels, particularly improved corrosion resistance and toughness. However, during some heat treatment sequences or welding procedures undesirable phases could be formed, leading to reduction in mechanical properties and corrosion resistance. Between 700°C and 900°C sigma phase could be formed, and this work described sigma phase formation in UNS S31803 DSS, showing mechanisms and kinetics of sigma phase formation. Up to 0.1 hour of aging between 700°C and 900°C sigma was formed at ferrite/ferrite or ferrite/austenite interfaces through eutectoid decomposition of ferrite, also generating secondary austenite. After 0.1 hour of aging, ferrite and austenite volume fractions were reduced, indicating that the volume fraction of sigma was growing through ferrite and austenite consumption, together to eutectoid decomposition of ferrite. The isothermal precipitation diagram (time-temperature-precipitation, TTP) of sigma phase for UNS S31803 is determined, showing that sigma phase formation kinetics is higher at 850°C.

Key-words: Duplex stainless steel; Sigma phase; TTP diagram; UNS S31803.

¹ Paper presented at 60th Annual International Congress of ABM – São Paulo, July 25th to 28th, 2005.

² Assistant Professor, Mechanical Engineering Department – FEI, rodrmag@fei.edu.br.