

# INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NA MORFOLOGIA E FRAÇÃO DE FASES DE UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX DO TIPO UNS S32304\*

Charles Henrique Xavier Morais Magalhães<sup>1</sup>

Geraldo Lúcio de Faria<sup>2</sup>

Leonardo Barbosa Godefroid<sup>3</sup>

Leonardo Evangelista Lagoeiro<sup>4</sup>

Leandro Nakamura<sup>5</sup>

## Resumo

Os Aços Inoxidáveis Duplex possuem uma estrutura constituída basicamente por ferrita e austenita na proporção aproximada de 50%. Este trabalho estudou a influência da temperatura de um tratamento térmico na morfologia e fração de ferrita e austenita no aço UNS S32304. Os tratamentos térmicos realizados consistiram no aquecimento das amostras, desde a temperatura ambiente até a temperatura de 1250°C, seguido de um resfriamento lento em um segundo forno estável em uma determinada temperatura. As amostras permaneceram neste segundo forno por um intervalo de tempo necessário para que suas temperaturas atingissem exatamente um valor desejado, sendo então imediatamente retiradas e resfriadas em água a 20°C para preservar a estrutura resultante do ciclo térmico aplicado. As amostras foram metalograficamente preparadas, atacadas e analisadas com o auxílio de um microscópio ótico. As frações de fases medidas por MO se aproximaram dos resultados obtidos por simulação utilizando o software *Thermo-Calc*. A morfologia das fases variou significativamente com a diminuição da temperatura de tratamento, uma vez que a austenita se mostrou mais fragmentada nas temperaturas mais baixas, porém o bandeamento não deixou de existir na estrutura. A transformação da ferrita em austenita se mostrou fortemente dependente do tempo.

**Palavras-chave:** Transformação de fases; Morfologia; Aço inoxidável duplex UNS S32304.

## INFLUENCE OF HEAT TREATMENT TEMPERATURE ON MORPHOLOGY AND PHASE FRACTIONS IN A DUPLEX STAINLESS STEEL TYPE UNS S32304

### Abstract

The Duplex Stainless Steels have a structure composed mainly of ferrite and austenite in the approximate ratio of 50%. This work studied the influence of heat treatment temperature on the morphologies and fractions of ferrite and austenite in the UNS S32304 steel. The applied heat treatment consisted of heating the sample from room temperature until 1250°C followed by slow cooling in a second stable furnace at a certain temperature. The samples remained in this furnace until their temperatures reached a desired value, and then they were removed and immediately cooled in water at 20°C aiming to preserve the structures obtained from the applied treatments. The samples were metallographically prepared and analyzed with the aid of an optical microscope (OM). The phase fraction measurements, done in OM, were close to the results obtained by computational simulation, using the Thermo-Calc software. The phase morphologies varied significantly as the temperature decreased with the heat treatment temperature decreasing. At lower temperature, there are more fragmented austenite grains. However, for all studied conditions, the banded structure still exists. The ferrite to austenite transformation were strongly time dependent.

**Keywords:** Phase transformation; Morphology; Duplex stainless steel UNS S32304.

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia Metalúrgica. DEMET, EM, UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil. charles\_magalhaes@live.com

<sup>2</sup> Físico. Dr. Professor. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET), EM, UFOP, MG, Brasil; geraldofaria@demet.em.ufop.br

<sup>3</sup> Engenheiro Metalúrgico. Dr. Professor. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET), EM, UFOP, MG, Brasil; leonardo@demet.em.ufop.br

<sup>4</sup> Geólogo. Dr. Professor. Departamento de Geologia, EM, UFOP, Brasil. leonardo.lagoeiro@gmail.com.

<sup>5</sup> Físico, MSc. Pesquisador, Centro de Pesquisa - Aperam South America, Timóteo, MG, Brasil; leandro.nakamura@aperam.com.

## 1 INTRODUÇÃO

Os Aços Inoxidáveis Duplex são aços bifásicos constituídos de austenita e ferrita. Estes aços são caracterizados por uma boa combinação de propriedades mecânicas e resistência a corrosão [1].

Segundo o IMO A [2], os aços inoxidáveis duplex podem ser divididos em cinco grupos:

- “Lean” duplex, assim como o UNS S32304 que possui uma composição com menor teor de molibdênio;
- “Standard” duplex, assim como o UNS S32205, responsável por mais de 80% da aplicação dos aços inoxidáveis duplex;
- 25 Cr duplex, com uma boa resistência à corrosão por pites;
- “Super” duplex, com elevada resistência à corrosão por pites;
- “Hyper” duplex, altamente ligado.

Para se compreender o comportamento dos aços inoxidáveis duplex quando submetidos a tratamentos térmicos e aplicações envolvendo variações de temperatura, é essencial se estudar a partição dos elementos de liga nas fases presentes, no caso, austenita e ferrita. Na literatura técnica, é consenso que a ferrita possui maior concentração dos elementos P, W, Mo, Si e Cr e a austenita de C, N, Ni, Cu e Mn. Várias alterações estruturais podem ocorrer nos aços inoxidáveis duplex durante os tratamentos térmicos. A maioria destas transformações ocorre preferencialmente na ferrita, onde a taxa de difusão dos elementos é, aproximadamente, cem vezes mais alta do que na austenita. Isto ocorre devido, principalmente, a uma consequência do menor fator de empacotamento da estrutura cúbica de corpo centrada da ferrita que promove um relativo aumento da energia interna do sistema com a diminuição da temperatura. Além disso, como já mencionado, a ferrita é enriquecida em Mo e Cr, elementos que podem promover a formação de fases intermetálicas, o que também é favorecido pela diminuição da solubilidade de elementos com a diminuição da temperatura durante os tratamentos térmicos [3].

Os aços inoxidáveis duplex se solidificam completamente no campo da ferrita, para séries padrões e taxas de resfriamento normais. A solidificação é seguida por uma transformação no estado sólido para austenita durante o resfriamento até 1050°C. Esta transformação é, naturalmente, reversível. Portanto, qualquer aumento de temperatura entre 1050°C e 1300°C leva a um aumento no conteúdo de ferrita. Logo, com este aumento da temperatura ocorre uma redução no coeficiente de partição de elementos substitucionais entre as fases (ferrita/austenita). Em adição a isto a ferrita se enriquece em elementos intersticiais como C e N [3].

Na faixa de temperatura entre 650°C e 900°C pode ocorrer a precipitação de austenita secundária de Widmanstätten. Este tipo de austenita, que possui morfologia acicular, é formada a partir de uma região da matriz ferrítica onde ocorre a concentração de elementos gamagêneos e diminuição de elementos alfa-gêneos. Esta fase possui menor concentração de cromo e nitrogênio quando comparada à austenita primária [3].

Tendo em vista a grande importância dos aços inoxidáveis duplex, este trabalho visou estudar o efeito de determinados tratamentos térmicos seguidos de elevadas taxas de resfriamento na fração e morfologia das fases no aço inoxidável duplex UNS S32304.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Material

O material objeto deste estudo consistiu no aço inoxidável duplex UNS S32304, cuja composição química está apresentada na Tabela 1. A Figura 1 apresenta micrografias da amostra no estado de entrega, neste caso, laminada a quente e recozida entre 1080°C e 1120°C por 10min (Amostra C4). A austenita é representada pelas estruturas mais claras e a matriz escurecida é a ferrita.

**Tabela 1** - Composição química do aço UNS S32304 (%em massa)

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N
0,02	1,35	0,39	0,028	0,0004	22,45	3,63	0,44	0,13



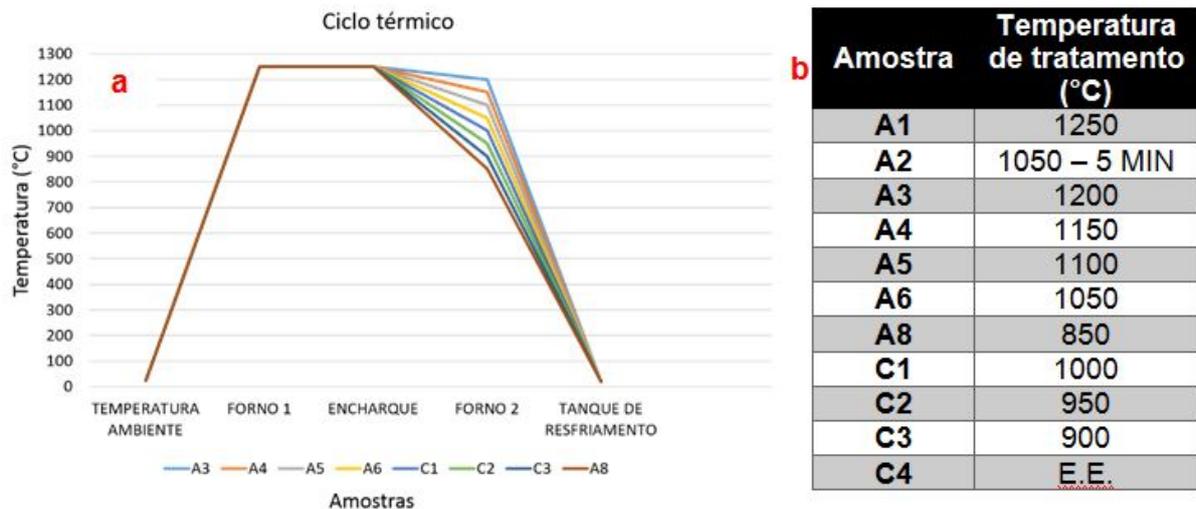
**Figura 1** – Micrografia da amostra C4 (a) Ataque eletrolítico com solução aquosa de 10% de KOH; (b) Ataque Behara II – MO – 200x

### 2.2 Procedimentos Experimentais

Onze amostras do aço em questão foram fornecidas pela Empresa Aperam South America para a realização deste trabalho. As amostras foram retiradas de chapas grossas (chapas laminadas a quente com redução na espessura de 200mm para 150mm no laminador desbastador, esmerilhadas, reaquecidas, laminadas a quente para 20mm de espessura, cortadas, recozidas e decapadas). Cada amostra foi identificada por uma letra e um número. Destas, dez foram tratadas termicamente e uma foi preservada em seu estado de entrega para caracterização e para ser utilizada como parâmetro de referência.

Os tratamentos térmicos realizados consistiram no aquecimento das amostras, desde a temperatura ambiente até a temperatura de 1250°C em um forno do tipo mufla. As mesmas foram mantidas nesta temperatura durante cinco minutos e posteriormente foram transferidas para um segundo forno, o qual estava 50°C abaixo da temperatura de tratamento ( $T_t$ ). As amostras permaneceram neste segundo forno por um intervalo de tempo necessário para que sua temperatura atingisse exatamente o valor desejado ( $T_i$ ), sendo então imediatamente retiradas e resfriadas em água a 20°C para preservar a estrutura resultante do ciclo térmico aplicado. A Figura 2 consiste em um esquema que ilustra os ciclos térmicos aplicados. A amostra A2 foi submetida ao mesmo ciclo térmico que a amostra A6, com a exceção de que ela foi submetida a um encharque de cinco minutos na

temperatura de teste, neste caso 1050°C. A amostra A1 foi resfriada diretamente em água a partir da temperatura de 1250°C.



**Figura 2 -** (a) Ciclos térmicos aos quais foram submetidas as amostras (b) respectivas temperaturas de tratamento

A amostra do estado de entrega e as termicamente tratadas foram metalograficamente preparadas seguindo os procedimentos padrão da Norma ASTM E3-11 [4], fazendo uso de suspensão aquosa de alumina de 1 $\mu$ m, pasta de diamante de 1 $\mu$ m e pasta de diamante de 0,25 $\mu$ m na etapa de polimento.

Todas as amostras foram submetidas a procedimentos para medição das frações volumétricas de ferrita e austenita com o objetivo de se obter a variação deste parâmetro em função do ciclo térmico a que foram submetidas.

A medição das frações de fases, ilustrada na Figura 3, foi feita em um microscópio óptico (MO) equipado com um software analisador de imagens. Foram medidos 30 campos, utilizando um aumento de 100 vezes, em cada amostra, os quais foram escolhidos aleatoriamente de forma a não medir um mesmo campo duas ou mais vezes. O reativo utilizado para a geração de um contraste adequado foi o Behara II (80ml de água destilada, 40ml de ácido clorídrico, 4,8g de bifluoreto de amônio e 1g de metabissulfato de potássio; tempo de imersão de 10s).

Utilizando-se da composição química do aço em estudo, cálculos, no estado de equilíbrio termodinâmico foram feitos no software *Thermo-Calc Windows v5.0 usando a base de dados TCFE6 (TCS Steels/Fe-Alloys Database v6.2)* para prever as transformações de fases que acontecem neste aço na faixa de temperatura em que foram realizados os tratamentos térmicos. Embora este software possa prever a transformação das diversas fases de um sistema multicomponente, os autores deste trabalho concentraram-se somente nas fases majoritárias, que são ferrita e austenita.

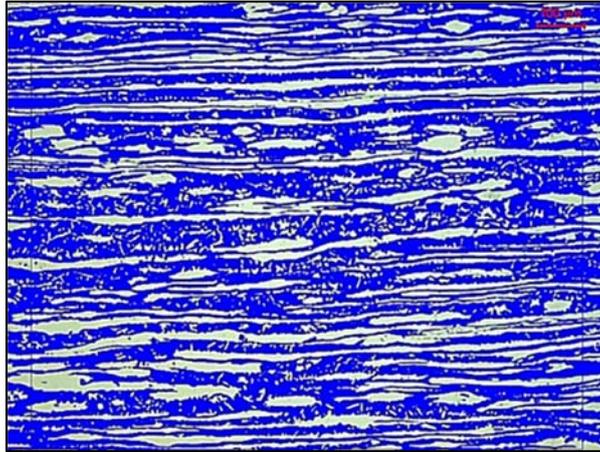


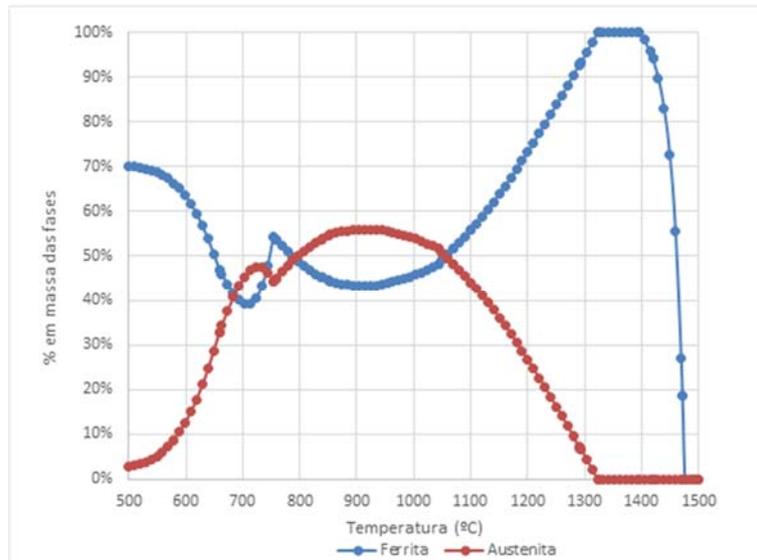
Figura 3: Ilustração da metodologia de quantificação de fases - MO - 100x.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

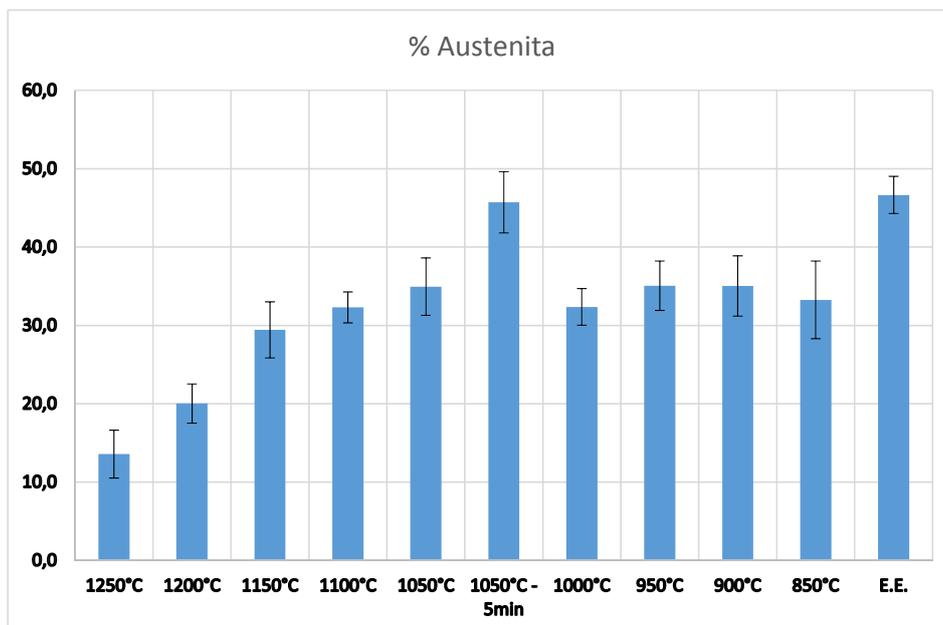
#### 3.1 Tratamentos Térmicos

A Figura 4 apresenta os resultados dos cálculos obtidos pelo software *Thermo-Calc* que mostra a variação da fração das fases austenita e ferrita em função da temperatura de tratamento para a composição química apresentada na Tabela 1. Observa-se que acima de 1300°C a fração de ferrita é de 100%. Com a diminuição da temperatura inicia-se a formação de austenita até atingir uma fração de 50% a aproximadamente 1050°C. Entre 1050°C e 800°C a fração de austenita se torna maior que a de ferrita e depois atinge 50% novamente a aproximadamente 800°C.

A Figura 5 apresenta as frações de fases medidas em cada amostra após o tratamento térmico. Observa-se que a previsão do *Thermo-Calc* foi bastante coerente, uma vez que, através das medições realizadas pelo método da metalografia quantitativa usando o MO, a 1050°C por 5 minutos, a amostra A2 atingiu a fração de 45,7% de austenita, e a 1250°C a ferrita atingiu a fração de 86,4%. Observou-se também que a formação da austenita é bastante dependente do tempo, pois um intervalo de tempo adicional de 5 minutos a 1050°C foi suficiente para elevar à uma diferença de 10,8% na fração de austenita entre as amostras A6 e A2 que foram tratadas à mesma temperatura. Outro aspecto que reforça esta observação sobre o efeito da cinética da transformação é o fato das frações de austenita medidas nas amostras C1, C2, C3 e A8 (onde nenhum tempo adicional ao de encharque foi aplicado) serem menor que 50%, onde se esperava uma fração de austenita superior a 50%.



**Figura 4:** Simulação feita no Software *Thermo-Calc* da fração de austenita e ferrita em função da temperatura no aço UNS S32304.



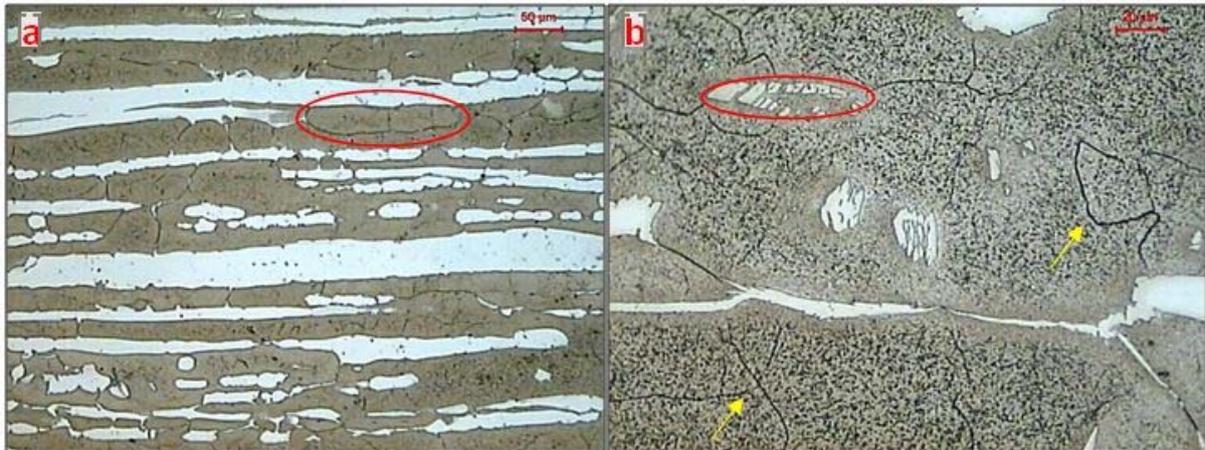
**Figura 5:** Fração de austenita medida em cada amostra após o tratamento térmico. Temperatura de teste crescente da esquerda para a direita.

A Figura 6 mostra a evolução da formação de austenita com a diminuição da temperatura de tratamento. Observa-se que austenita se torna cada vez mais fragmentada na matriz ferrítica e que também não perde o bandejamento resultante da laminação a quente. Este bandejamento pode estar associado à segregação de elementos de liga, principalmente os substitucionais que possuem menor mobilidade. Desta forma, a austenita nucleia-se preferencialmente em regiões com menor concentração de elementos alfacêneos (regiões onde antes existia austenita e que se transformou em ferrita durante o aquecimento até 1250°C), como o Cr, mantendo assim o bandejamento. Quanto às regiões onde se observa uma austenita bastante fragmentada, com morfologia acicular (austenita secundária de Windmanstätten), serão abordadas a seguir.



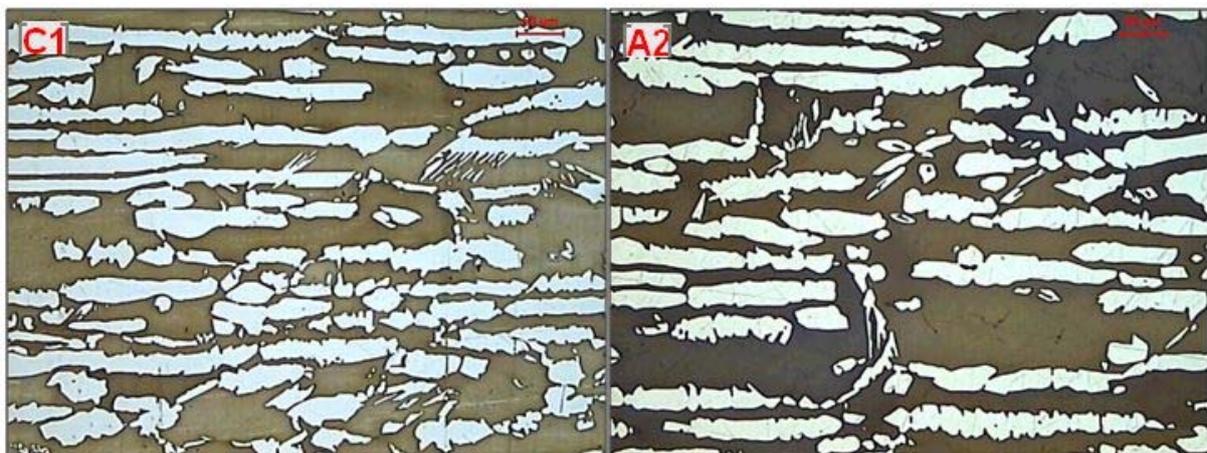
**Figura 6:** Micrografia das amostras A1, A4, A2 e C1; Ataque Behara II MO – 200x.

Pode-se observar na Figura 7 (destaque em vermelho) indícios da transformação da austenita em ferrita em temperaturas elevadas. Na Figura 7-a, observam-se grãos de ferrita com contornos muito bem definidos e com morfologia semelhante à dos grãos austeníticos. Também na Figura 7-b (destaque em vermelho), observam-se grãos de austenita fragmentados, com a presença de ferrita, provavelmente, formada a partir de contornos de maclas prévios. Ainda nesta figura, verifica-se, uma possível formação de nitreto de cromo (setas amarelas). No resfriamento rápido a partir de temperaturas elevadas pode ocorrer a precipitação de nitreto de cromo nos contornos de grãos ferríticos ou contornos de subgrãos da matriz ferrítica. Segundo Kullmann et al. [5], um rápido resfriamento a partir de altas temperaturas causa uma supersaturação de nitrogênio na ferrita, o que leva à formação de nitreto de cromo. De acordo com Perren et al. [6], este tipo de nitreto de cromo nucleia nas estruturas celulares de discordâncias que são responsáveis pela distribuição de subgrãos ferríticos. Eles se acumulam principalmente no centro das regiões ferríticas e raramente são encontrados próximos aos contornos de grãos ferrita/austenita. Durante o resfriamento, o nitrogênio escapa para a fase austenítica adjacente onde este elemento possui uma maior solubilidade. Porém, a alta densidade de discordâncias nos contornos de subgrãos da ferrita pode impedir a difusão do nitrogênio para a fase austenítica durante o resfriamento. Logo, o nitrogênio retido na ferrita forma o composto  $\text{Cr}_2\text{N}$  e precipita.



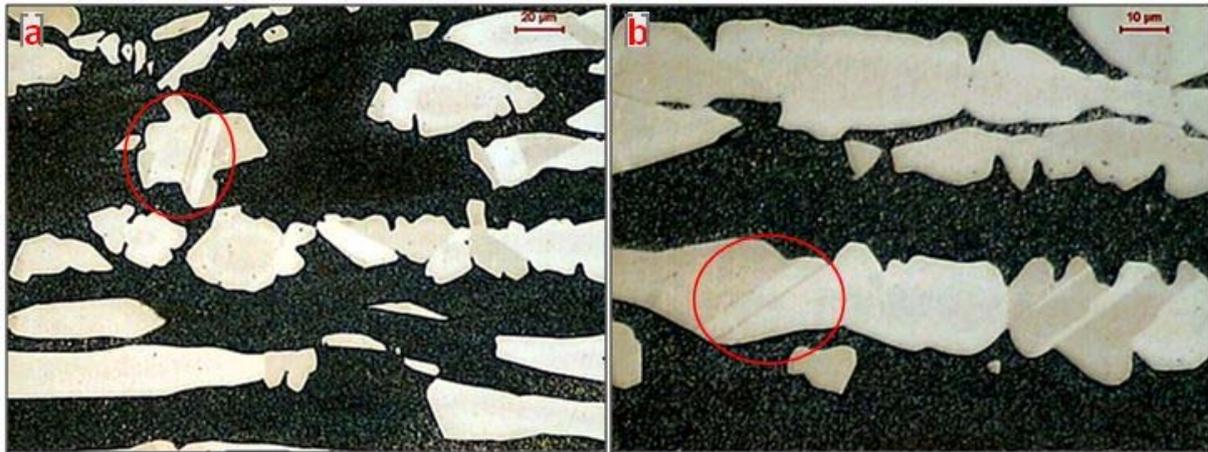
**Figura 7:** (a) Resultado da transformação da austenita em ferrita na amostra A1 MO - 200x e (b) da precipitação de nitrato de cromo sob temperaturas elevadas na amostra A1 MO - 500x.

Nas amostras tratadas à temperaturas abaixo de 1050°C e na amostra C4 (estado de entrega) observou-se a presença de austenita secundária de Widmanstätten (Figura 8). Segundo Gunn [3], este tipo de austenita, muitas vezes chamada de apenas austenita secundária, cresce em regiões bem localizadas onde ocorre a diminuição de elementos alfa-gêneos e segregação de elementos gama-gêneos, como contornos de grãos ferríticos. A formação de austenita secundária também pode estar ligada à precipitação de carbonetos de cromo, o que induz uma menor concentração de cromo nesta região e, portanto, cria condições para a formação da fase austenítica. Na formação da fase austenítica, devido à rejeição de cromo por esta fase, há condições termodinâmicas e cinéticas para a formação de novos precipitados de cromo de forma localizada [3, 7].



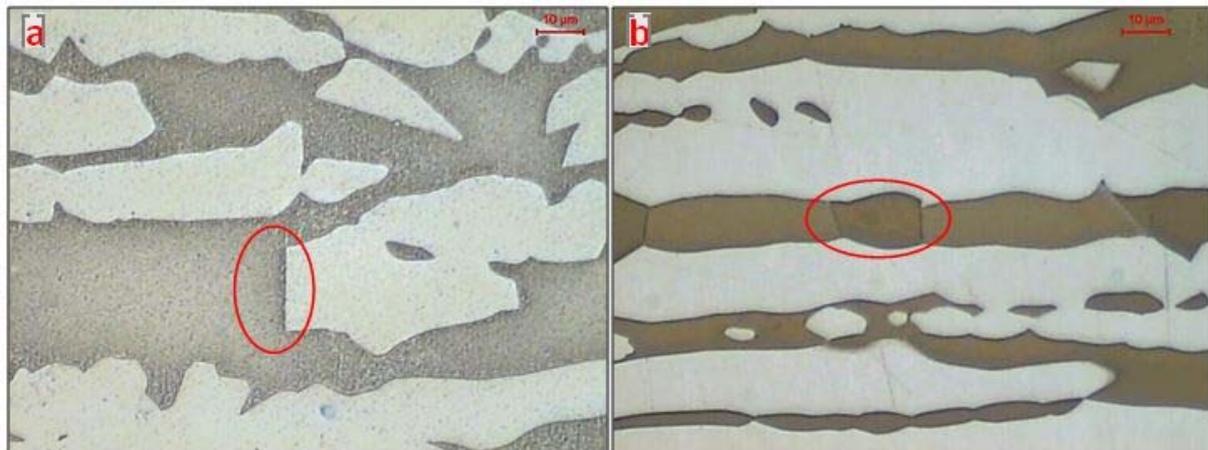
**Figura 8:** Efeito da recuperação da austenita e consequente formação de austenita secundária de Widmanstätten em temperaturas abaixo de 1050°C nas amostras C1 e A2 - MO - 200x.

Foi possível observar na amostra A6 (Figura 9) a presença de maclas de recozimento, uma característica que pode ser observada na fase austenítica dos aços inoxidáveis duplex [1, 8]. Segundo CHOI et al. [9], os contornos de maclas são regiões preferenciais para a nucleação da fase ferrítica durante o recozimento em determinadas temperaturas.



**Figura 9:** Amostra A6 superatacada com o reativo Behara II revelando a presença de maclas na austenita (a) MO – 500x e (b) MO -1000x.

A Figura 10 evidencia o resultado da formação de ferrita a partir dos contornos de maclas, tanto com ataque eletrolítico quanto Behara II. Na Figura 10(a) observa-se uma interface plana entre a matriz ferrítica e o grão austenítico, assim como na Figura 10(b) verifica-se um grão ferrítico delimitado por planos que, provavelmente, antes da transformação eram contornos de maclas. Segundo CHOI et. Al [9] isto ocorre pois, as regiões macladas são regiões de maior energia, portanto, são sítios propícios para a nucleação de uma nova fase.



**Figura 10:** Formação de ferrita a partir de regiões macladas nas amostras (a) A6 (ataque eletrolítico KOH) e (b) A4 (ataque Behara II) MO – 1000x.

#### 4 CONCLUSÕES

As frações de fases medidas por microscopia ótica foram próximas dos resultados obtidos por cálculos no estado de equilíbrio utilizando o software *Thermo-Calc*. Com o aquecimento até 1250°C a fração de ferrita aumentou e atingiu um máximo de 86,4% a 1250°C. Com o resfriamento a partir de 1250°C a fração de austenita aumentou e atingiu um máximo de 45,7% a 1050°C.

O tempo de permanência na temperatura de tratamento se mostrou um parâmetro de grande influência sobre a transformação da ferrita em austenita.

A morfologia das fases variou significativamente com a diminuição da temperatura de tratamento. A austenita se mostrou mais fragmentada nas temperaturas mais baixas, porém o bandeamento não deixou de existir na estrutura. Em amostras

resfriadas a partir de temperaturas mais elevadas ocorreu uma possível formação de nitreto de cromo nos contornos de grãos e subgrãos da fase ferrítica.

Durante o aquecimento das amostras, parâmetros como a distribuição de elementos de liga ao longo da amostra, assim como a densidade de contornos de maclas se mostraram influentes sobre o mecanismo de transformação da austenita em ferrita.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Empresa Aperam South America pelo fornecimento das amostras do aço inoxidável duplex UNS S32304 para a realização deste trabalho e aos Laboratórios de Tratamentos Térmicos e Microscopia Óptica (LTM) e de Ensaios Mecânicos do DEMET-EM-UFOP.

## REFERÊNCIAS

- 1 Herrera, C.; Ponge, D. E Raabe, D. Design of a novel Mn-based 1 GPa duplex stainless TRIP steel with 60% ductility by a reduction of austenite stability. *Acta Materialia*, v. 59, p. 4653–4664. 2011.
- 2 Practical Guidelines for the Fabricacion of Duplex Stainless Steel. 2ª edição. Londres: International Molybdenum Association (IMOA), 2009. 63p.
- 3 Gunn, R, N. Duplex Stainless Steels. Microstruture, properties and applications. Cambridge, England. Abington publishing, 2003. 204p.
- 4 ASTM E3-11, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.
- 5 Kullmann, J. H; Ph.D. Thesis, Institut fur Werkstoffkunde und Material prufung, TU Vienna, 1990.
- 6 Perren, R. A; Suter, T.; Solenthaler, C; Gullo, G; Uggowitz, P. J; Ohni, H. B; Speidel, M.O. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method II. Influence of precipitates. *Corrosion Science*, v. 43, p. 727-745. 2001.
- 7 Lee, K. M; Cho, H. S; Choi, D. C. Effect of thermal treatment of SAF 2205 duplex stainless steel on migration of  $\delta/\gamma$  interface boundary and growth of austenite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 285, p. 156–161. 1999.
- 8 Zhang, W. E Hu, J. Effect of annealing temperature on transformation induced plasticity effect of a lean duplex stainless steel. *Materials Characterization*, v. 79, p. 37-42. 2013.
- 9 Choi, J. Y.; Ji, J. H.; Hwangb, S. W.; Park, K. T. Effects of nitrogen content on TRIP of Fe–20Cr–5Mn–xN duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 534, p. 673–680. 2012.