

INFLUÊNCIA DO ENCRUAMENTO NA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE FASE SIGMA EM AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX¹

Rodrigo Magnabosco²
 Camila Carioni de Ávila³
 Fernando Maraccini Rabechini⁴

Resumo

A formação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex durante envelhecimento isotérmico é extensamente relatada na literatura, mas a influência de encruamento prévio ao envelhecimento na cinética de formação desta fase não foi alvo de estudos sistemáticos até então. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência do grau de encruamento e do tempo de envelhecimento a 650°C e 850°C na microestrutura do aço UNS S31803. Encruamento em laminador de planos foi realizado, obtendo-se quatro séries de amostras com 0%, 10%, 30% e 80% de redução de área transversal. Na sequência, as quatro séries sofreram envelhecimento isotérmico a 650°C ou 850°C por tempos variando de 10 min a 96, seguido de resfriamento em água. Para a quantificação de fase sigma foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% KOH, e a fração volumétrica de ferrita foi obtida com o auxílio de ferritoscópio. Observou-se que o aumento do encruamento aumenta a possibilidade de nucleação heterogênea de fase sigma no interior dos grãos de ferrita, o que levou a aumento da taxa de formação de sigma e de consumo de ferrita com o aumento do tempo de envelhecimento nas duas temperaturas estudadas.

Palavras-chave: Fase sigma; Aços inoxidáveis dúplex; Cinética de formação.

INFLUENCE OF COLD WORK ON THE KINETICS OF SIGMA PHASE FORMATION IN DUPLEX STAINLESS STEEL

Abstract

The formation of sigma phase in duplex stainless steels during isothermal aging is widely reported in the literature, but the influence of strain hardening prior to aging on the kinetics of formation of this phase was not a subject of systematic studies so far. The objective was to study the influence of the cold work degree and aging time in aging at 650°C or 850°C of the UNS S31803 steel. Cold rolling was conducted, resulting in four sets of samples with 0%, 10%, 30% and 80% cross sectional area reduction. Those samples were submitted to isothermal aging between 10 and 96min, followed by water quenching. Sigma phase quantification was possible after selective electrolytic etching with 10% KOH solution, and the volume fraction of ferrite was obtained with the aid of ferritscope. It was observed that increasing the strain hardening increases the possibility of heterogeneous nucleation of sigma phase within the ferrite grains, leading to increased rate of formation of sigma and consumption of ferrite with increasing aging time at both temperatures studied.

Key words: sigma phase, duplex stainless steels, transformation kinetics.

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

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

³ Aluna de graduação do Dep. Eng. Mecânica – FEI, camila_panda@hotmail.com.

⁴ Aluno de graduação do Dep. Eng. Mecânica – FEI, ferdi_mr@hotmail.com.

1 INTRODUÇÃO

Os mecanismos de formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 foram explorados em alguns trabalhos,⁽¹⁻⁴⁾ onde se constata de forma geral que em até 0,1 h de envelhecimento entre 700°C e 900°C a fase sigma se forma 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 h de envelhecimento, as frações volumétricas de ferrita e de austenita decrescem, 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 num destes trabalhos,⁽¹⁾ indicando que a maior cinética de precipitação se dá a 850°C.

Em aço inoxidável superdúplex Fe-25,4%Cr-3,6%Mo-7%Ni-0,23%N reporta-se⁽⁵⁾ que há formação de fase sigma tanto após aquecimentos a 800°C por tempos de 5 minutos a 30 minutos, quanto após procedimentos de soldagem com aumento gradativo do fornecimento de calor. Já em ligas Fe-24,6%Cr-3,12%Mo-6,6%Ni-0,25%N solubilizadas por 2 h a 1.050°C e envelhecidas a 850°C nota-se⁽⁶⁾ formação de 2% (vol) de fase sigma em 10 minutos de envelhecimento, sendo que este valor supera 30% após 10 h de envelhecimento.

Os dois principais mecanismos de formação de fase sigma nos aços dúplex (decomposição eutetóide da ferrita ou nucleação e crescimento da ferrita) são fortemente influenciados pela presença de defeitos microestruturais, como contornos de grão, já que são processos que podem se iniciar por nucleação heterogênea. Em aços inoxidáveis austeníticos é conhecido o efeito do grau de encruamento no aumento da cinética de formação de fase sigma.⁽⁷⁾ Contudo, dados desta natureza não estão disponíveis para aços dúplex, que em diferentes condições de deformação plástica (oriundas de processamento mecânico) deve ser soldado em estruturas, e portanto será aquecido em temperaturas onde a fase sigma pode se formar. Por este motivo, é fundamental avaliar se a cinética de formação de fase sigma nestes aços sofre alterações significativas em diferentes graus de encruamento, permitindo a prevenção da formação desta fase deletéria ao desempenho deste aço.

Deste modo, considerando a ausência de dados da cinética das transformações de fase no aço UNS S31803 encruado, o presente projeto de pesquisa tem por objetivo estudar a influência do grau de encruamento e do tempo de envelhecimento a 650°C e 850°C na microestrutura deste aço.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material em estudo (UNS S31803) foi adquirido pelo Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI – 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.

A partir do material como recebido, encruamento no laminador do CDMatM-FEI foi realizado, obtendo-se quatro séries de amostras: com 0%, 10%, 30% e 80% de redução de área transversal. Na sequência, as quatro séries sofreram envelhecimento isotérmico a 650°C ou 850°C por tempos variando de 10 min a 96,

seguido de resfriamento em água, com o objetivo de produzir microestruturas com diferentes frações de fases. Os tratamentos foram conduzidos em forno tubular (com variação máxima de temperatura de 2°C), sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N₂) para evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos mais longos, e impedir a perda de nitrogênio das amostras, como constatado em trabalho anterior.⁽²⁾

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

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	P	S	Fe
22,1	5,4	3,15	0,76	0,178	0,015	0,45	0,02	0,005	balanço

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, em equipamento de polimento semi-automático do CDMatM-FEI. Para a revelação da microestrutura foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas num microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI. Ataque eletrolítico em solução 10% de ácido oxálico foi também empregado com o intuito de revelar os contornos entre ferrita e austenita das amostras solubilizadas.

A fração volumétrica de ferrita (% α) foi obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições foram realizadas em cada uma das séries de amostras. Já a fração volumétrica de fase sigma (% σ) será determinada por estereologia quantitativa: as amostras, após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio já descrito, foram submetidas a análise de imagens através do software *QMetals*, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500/W, conectado ao microscópio LEICA DMLM anteriormente citado, também pertencente ao CDMatM-FEI. Foram analisados 20 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentadas as microestruturas típicas do aço na condição solubilizada, com diferentes graus de encruamento. Além do aparente encruamento, mais claramente observado na amostra com 80% de redução de área (Figura 1.a), nota-se que a fração de ferrita das amostras com encruamento diminui com o aumento do grau de encruamento, como mostra a Figura 2. Tal observação pode ser um indício de que há formação de austenita de reequilíbrio, já relatada em outros trabalhos^(8,9) nos instantes iniciais de envelhecimento, mas que nesta condição mostra-se como a transformação de ferrita em austenita induzida por deformação. Tal fenômeno deverá ser estudado em maior profundidade em trabalhos posteriores.

Nas amostras envelhecidas a 650°C (Figura 3) nota-se que a formação de fase sigma se dá preferencialmente nas interfaces ferrita-ferrita, como apresenta a Figura 3.a, além da formação intragranular na ferrita, como mostra a Figura 3.b. Com o aumento do tempo de envelhecimento e do grau de encruamento, nota-se que a formação de sigma intragranular a ferrita é intensificada, como mostram as Figuras 3.c e 3.d. Tais observação comprovam a tese de que o encruamento, e a

estrutura de discordâncias decorrente, cria mais pontos de nucleação heterogênea de sigma no interior dos grãos de ferrita.

Na Figura 4 é apresentada a fração de fase sigma em função do tempo de envelhecimento a 650°C e do grau de encruamento imposto previamente ao envelhecimento. Até 30% de trabalho a frio, nota-se pequeno efeito da presença de encruamento no aumento da cinética de formação de fase sigma; todavia, as amostras encruadas com 80% de trabalho a frio apresentam velocidade de formação de fase sigma muito superior às demais condições.

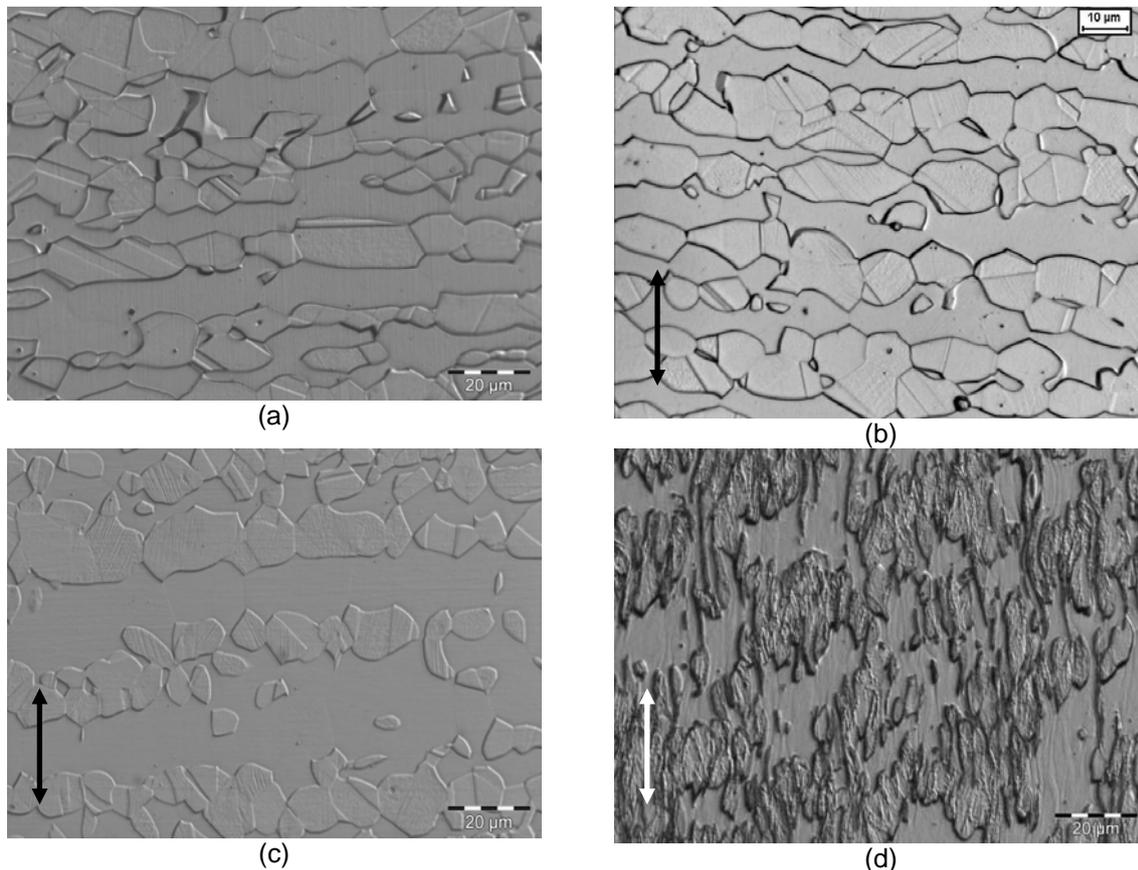


Figura 1. Microestruturas do aço em estudo após ataque eletrolítico em solução 10% ácido oxálico, na condição solubilizada com (a) ausência de trabalho a frio, (b) 10% de trabalho a frio, (c) 30% de trabalho a frio, (d) 80% de trabalho a frio. As setas indicam o sentido de laminação.

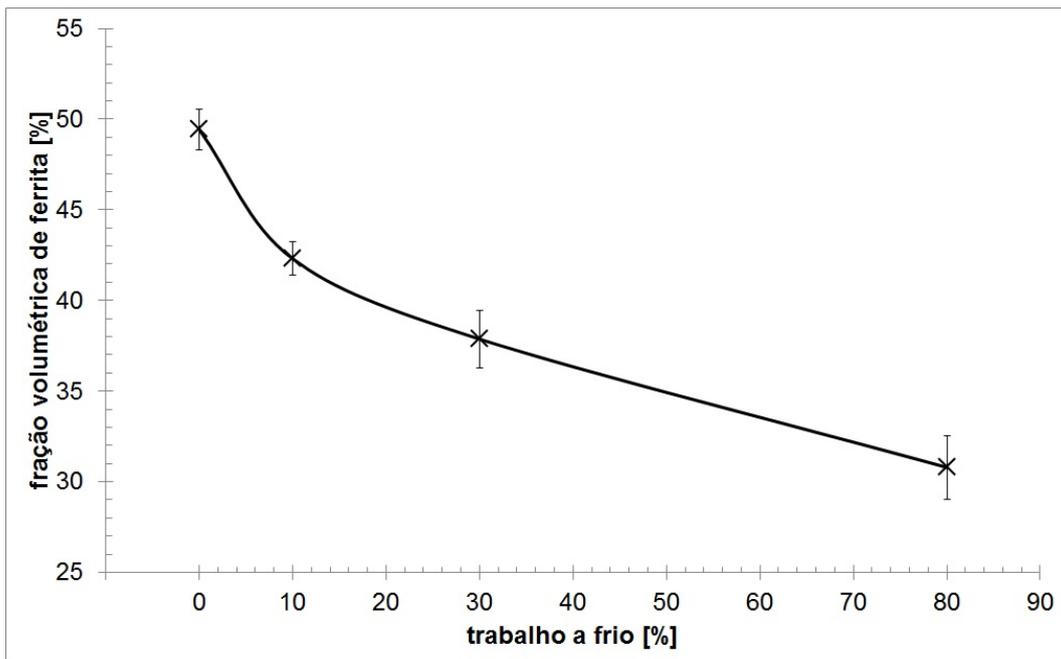


Figura 2. Fração de ferrita das amostras solubilizadas em função do trabalho a frio sofrido.

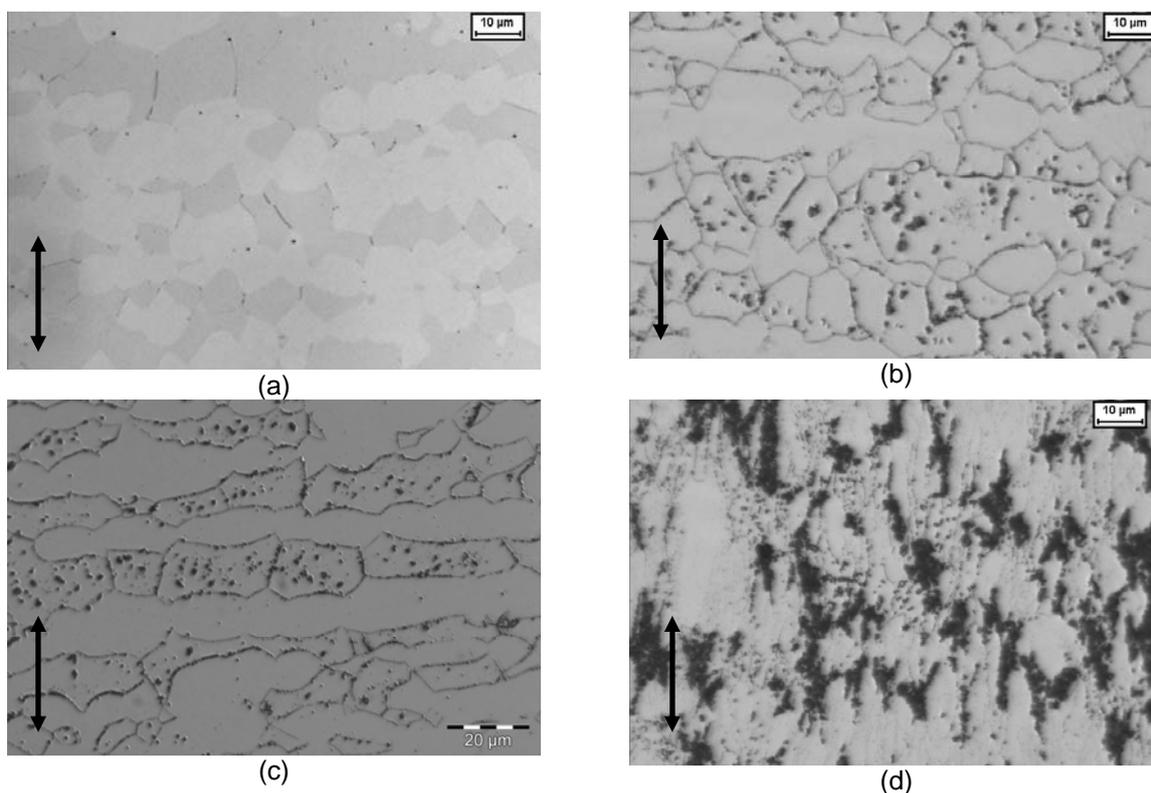


Figura 3. Microestruturas do aço em estudo após ataque eletrolítico em solução 10% KOH, na condição envelhecida a 650°C com (a) 30% trabalho a frio e 30min de envelhecimento, (b) 30% de trabalho a frio e 24h de envelhecimento, (c) 10% de trabalho a frio e 96h de envelhecimento, (d) 80% de trabalho a frio e 24h de envelhecimento. As setas indicam o sentido de laminação.

Os dados da Figura 4, todavia, mostram que a máxima formação de fase sigma das amostras encruadas a 80% de trabalho a frio é muito superior aos valores comumente encontrados na literatura,⁽⁹⁾ o que indica que o ataque de KOH pode estar revelando, além da fase sigma, outras ocorrências microestruturais, o que

indica a necessidade de novas investigações para a correta determinação da fração de fase sigma nestas condições.

A fração de ferrita tem comportamento semelhante ao relatado em trabalhos que tratam da formação de sigma em aços dúplex: com o progresso do envelhecimento, a fração de ferrita presente é consumida para a formação da fase sigma. Todavia, nem mesmo após 96 h de envelhecimento das amostras deformadas a 80% (que apresentaram os elevados valores de fase sigma anteriormente relatados) a ferrita não foi totalmente consumida.

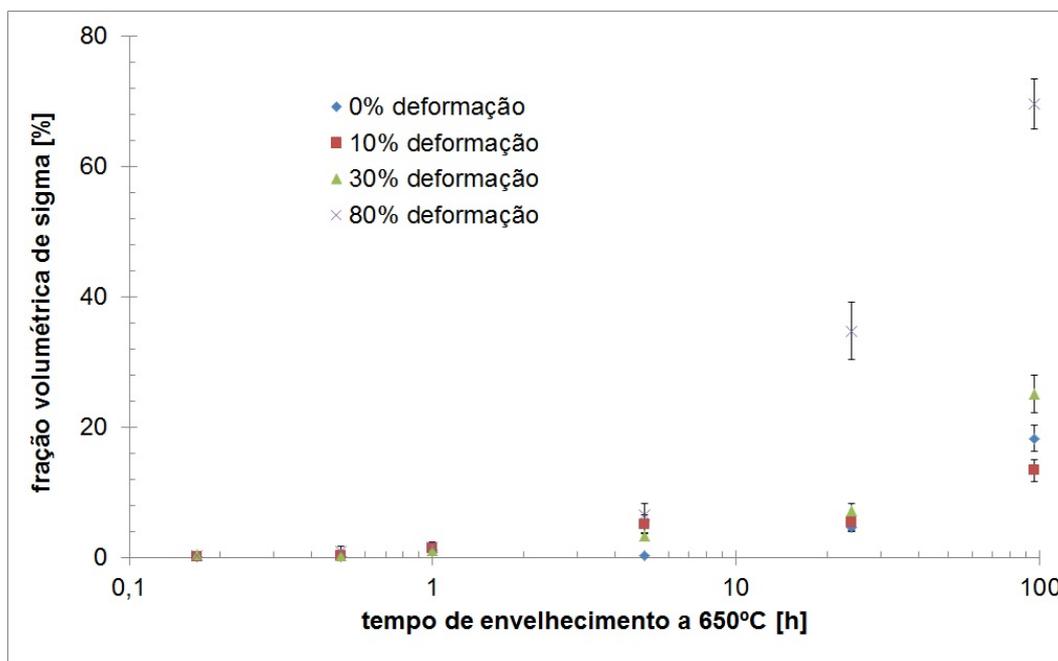


Figura 4. Fração de fase sigma em função do tempo de envelhecimento a 650°C e do grau de encruamento imposto previamente ao envelhecimento.

A Figura 6 apresenta as microestruturas típicas do aço envelhecido a 850°C após diferentes tempos e condições de trabalho a frio anterior ao envelhecimento. Nota-se mais uma vez que a formação de sigma se dá inicialmente nas interfaces ferrita-ferrita, como apresentam as Figuras 6.a e 6.b, contudo com morfologia mais maciça se comparada às amostras envelhecidas a 650°C (Figura 3). Com maiores tempos de envelhecimento e maiores graus de encruamento, passa-se a observar a formação intragranular de sigma na ferrita, como mostram as Figura 6.c e 6.d. Mais uma vez, comprova-se a tese de que o encruamento, e a estrutura de discordâncias decorrente, cria mais pontos de nucleação heterogênea de sigma no interior dos grãos de ferrita. Todavia, a maior facilidade de difusão a 850°C leva a formação de estruturas mais compactas, fazendo com que o efeito de nucleação heterogênea só se manifeste com mais intensidade na amostra com maior deformação (como a apresentada na Figura 6.d).

Não se pode descartar também a possibilidade de recuperação e recristalização da matriz deformada ocorrer concomitantemente ao processo de envelhecimento a 850°C, minimizando os efeitos de criação de pontos de nucleação heterogênea, particularmente nas amostras com trabalho a frio de até 30%. Tal hipótese também deve ser estudada em trabalhos futuros deste grupo de pesquisa.

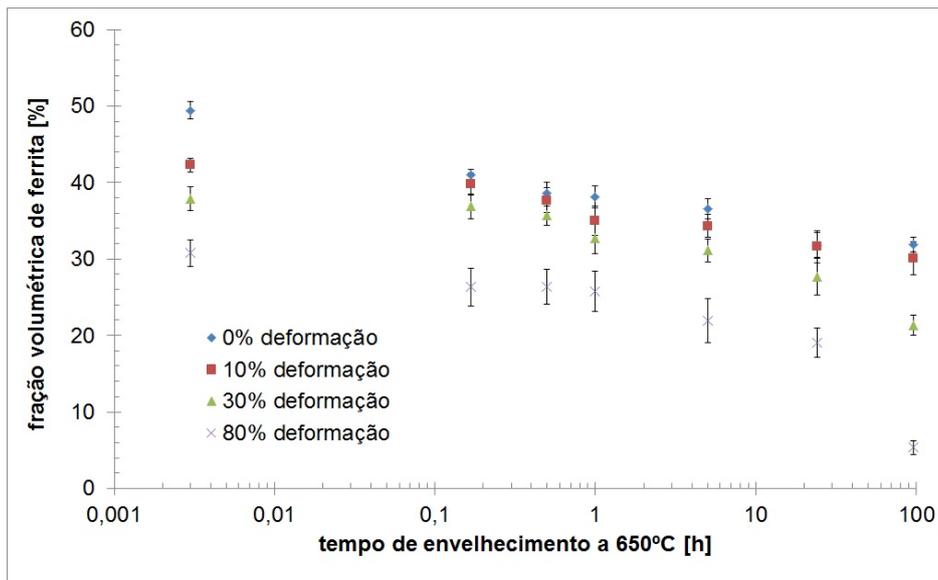


Figura 5. Fração de fase ferrita em função do tempo de envelhecimento a 650°C e do grau de encruamento imposto previamente ao envelhecimento.

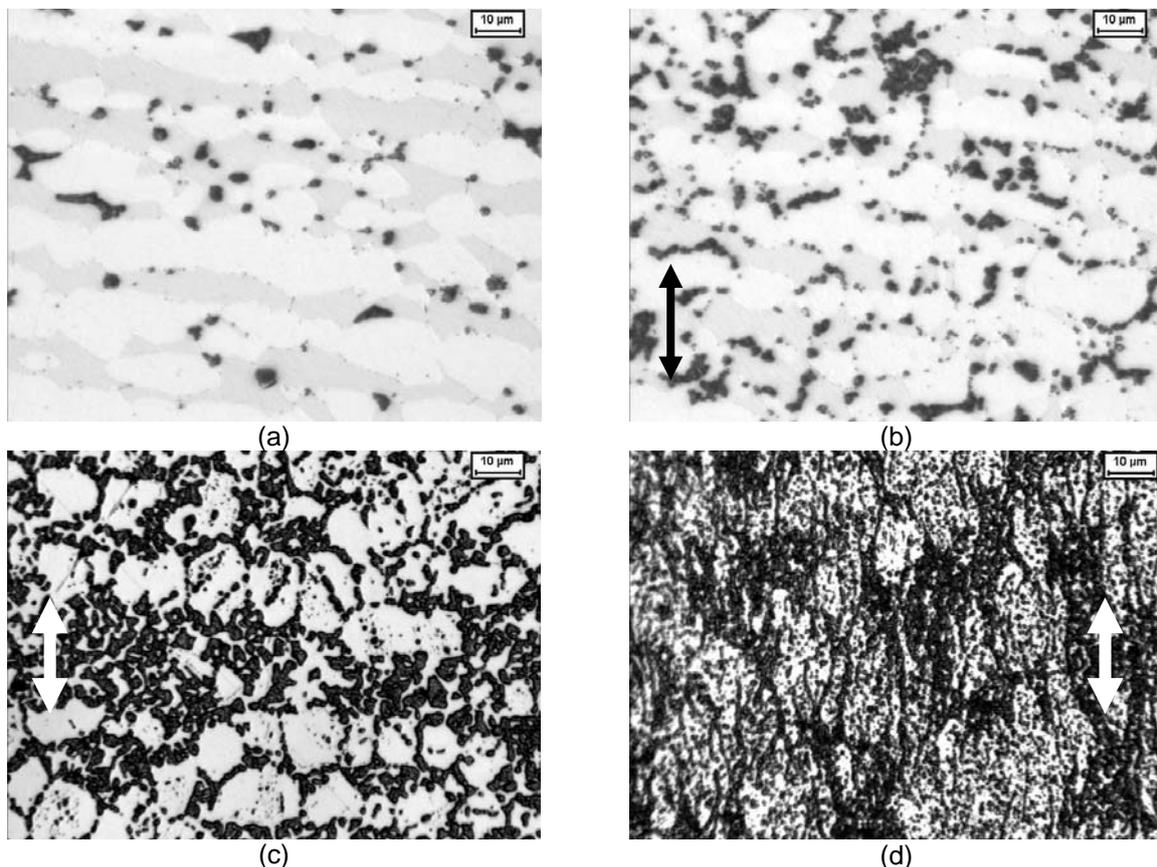


Figura 6. Microestruturas do aço em estudo após ataque eletrolítico em solução 10% KOH, na condição envelhecida a 850°C com (a) 0% trabalho a frio e 30min de envelhecimento, (b) 30% de trabalho a frio e 30min de envelhecimento, (c) 30% de trabalho a frio e 96h de envelhecimento, (d) 80% de trabalho a frio e 96h de envelhecimento. As setas indicam o sentido de laminação.

As Figuras 7 e 8 apresentam as frações de fase sigma e ferrita em função do tempo de envelhecimento a 850°C e do grau de encruamento imposto previamente ao envelhecimento. Nota-se mais uma vez que o aumento do tempo de envelhecimento, e o aumento do trabalho a frio imposto a estrutura original, levam a

aumento da fração de sigma formada, e como a formação de sigma está intimamente ligada ao consumo de ferrita, observa-se redução na fração volumétrica desta fase com o progresso do envelhecimento. Reforça-se contudo a ideia de que a presença de uma estrutura deformada leva a aumento da cinética de formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex em estudo.

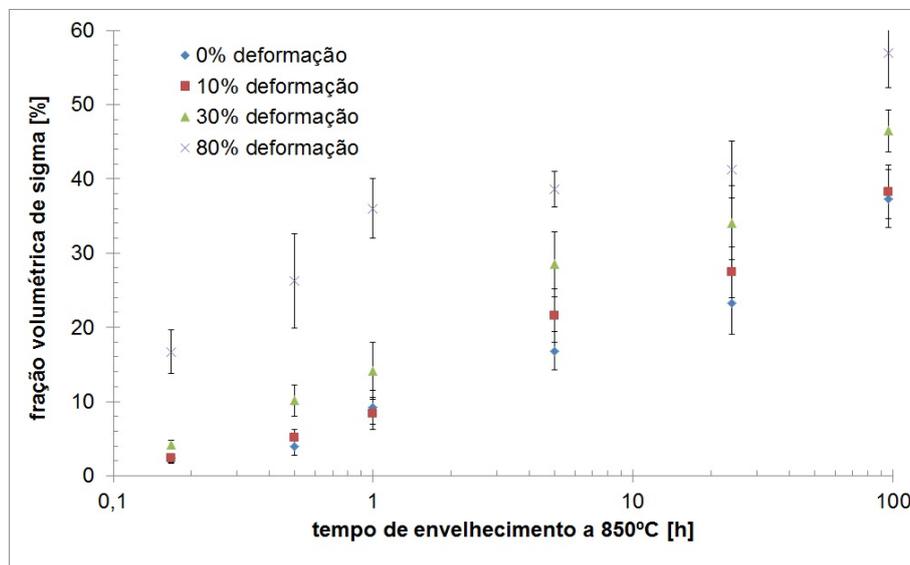


Figura 7. Fração de fase sigma em função do tempo de envelhecimento a 850°C e do grau de encruamento imposto previamente ao envelhecimento.

4 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode se concluir que:

- Há fortes indícios de que ocorre no aço inoxidável dúplex estudado a formação de austenita de reequilíbrio, que se dá como a transformação de ferrita em austenita induzida por deformação.
- Nas amostras envelhecidas a 650°C a formação de fase sigma se dá preferencialmente nas interfaces ferrita-ferrita, além da formação intragranular na ferrita.
- Com o aumento do tempo de envelhecimento e do grau de encruamento, nota-se que a formação de sigma intragranular a ferrita é intensificada, comprovando a tese de que o encruamento cria mais pontos de nucleação heterogênea de sigma no interior dos grãos de ferrita.
- A maior facilidade de difusão a 850°C leva a formação de estruturas de fase sigma mais compactas, fazendo com que o efeito de nucleação heterogênea só se manifeste com mais intensidade na amostra com maior deformação.
- O aumento do tempo de envelhecimento, e o aumento do trabalho a frio imposto a estrutura original, levam a aumento da fração de sigma formada, e como a formação de sigma está intimamente ligada ao consumo de ferrita, observa-se redução na fração volumétrica desta fase com o progresso do envelhecimento.
- A presença de uma estrutura deformada leva a aumento da cinética de formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex em estudo.

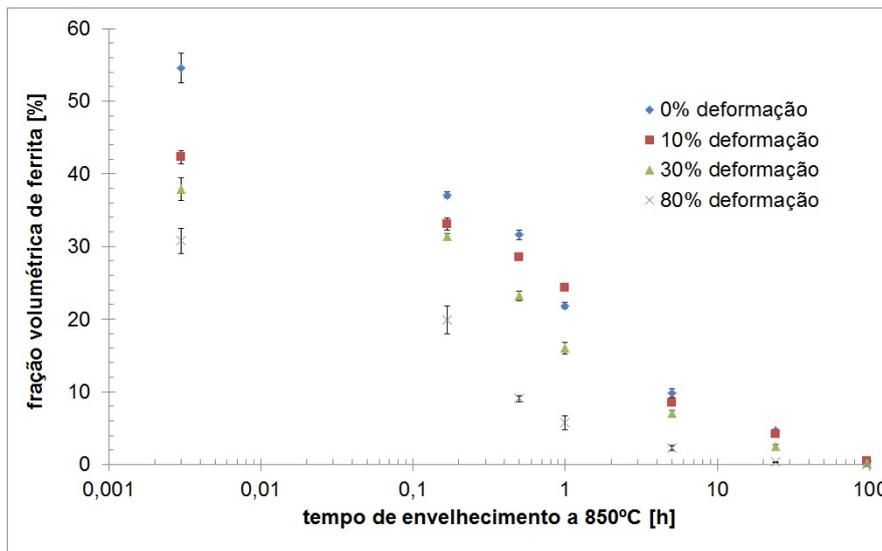


Figura 8. Fração de fase ferrita em função do tempo de envelhecimento a 850°C e do grau de encruamento imposto previamente ao envelhecimento.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Universitário da FEI pela concessão de bolsas de iniciação científica a Camila Carioni de Ávila e Fernando Maraccini Rabechini, dentro do programa PBIC-FEI.

REFERÊNCIAS

- 1 R. MAGNABOSCO, *Formação de fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C*. In: 60º Congresso Internacional Anual da ABM, 2005, BELO HORIZONTE. 60º Congresso Internacional Anual da ABM - anais. São Paulo : ABM, 2005.
- 2 R. MAGNABOSCO, *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*, Tese (doutorado em engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2001, 181 p.
- 3 R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS, *Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 61, n. 2, p. 130-136, 2005.
- 4 R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS, *Sigma Phase and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 61, n. 8, p. 807-814.
- 5 A. TURNBULL, P. E. FRANCIS, M. P. RYAN, L. P. ORKNEY, A. J. GRIFFITHS, B. HAWKINS, *A Novel approach to characterizing the corrosion resistance of super duplex stainless steel welds*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 58, n. 12, p. 1039-48.
- 6 C. J. PARK, V. SHANKAR-RAO, H. S. KWON, *Effects of Sigma Phase on the initiation and Propagation of Pitting Corrosion of Duplex Stainless Steel*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 61, n. 1, p. 76-83.
- 7 A. J. SEDRIKS, *Corrosion of stainless steels*. John Wiley : NY, 1996, 2. ed., p. 22-53.
- 8 D. C. dos SANTOS, R. MAGNABOSCO, *Influência da formação de sigma no potencial de pite do aço inoxidável duplex UNS S31803 em solução 0,6 M NaCl envelhecido a 850 e 900°C*. In: 65 Congresso da ABM - Internacional, 2010, Rio de Janeiro. p. 216-227.
- 9 E. B. 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.