

## TRANSFORMAÇÕES DE FASE DURANTE O ENVELHECIMENTO ISOTÉRMICO A 475°C DO AÇO UNS S31803<sup>1</sup>

Evelin Barbosa de Melo<sup>2</sup>  
 Rodrigo Magnabosco<sup>3</sup>

### Resumo

O presente trabalho tem por objetivo investigar através da técnica de microdureza a possível ocorrência de transformações de fase na austenita em um aço inoxidável dúplex UNS S31803, tendo em vista que o envelhecimento isotérmico a 475°C leva à formação de fases secundárias indesejáveis na ferrita, como a fase alfa linha. O material foi solubilizado a 1175°C por 30 minutos, e resfriado em água. O envelhecimento a 475°C foi, então, conduzido por tempos de até 360 horas. As amostras foram analisadas por microscopia óptica e medições de microdureza Vickers foram realizadas com carga de 0,5kgf, de modo a avaliar a microdureza global do material, e com carga de 0,01kgf, para avaliar a microdureza das fases ferrita e austenita separadamente. O envelhecimento a 475°C promove um contínuo aumento na microdureza global do material, assim como das fases ferrita e austenita. O aumento verificado na microdureza da fase ferrita deve estar relacionado à formação de fase alfa linha. Já o aumento nos valores de microdureza observados na fase austenita, com relação à austenita da amostra solubilizada, pode indicar a ocorrência de transformações de fase na austenita. A análise crítica da literatura sugere duas hipóteses para explicar o aumento de microdureza na austenita: a formação de fase G ou de nitretos de cromo finamente dispersos nesta fase.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável dúplex; Fase austenita; Fase G; Nitreto de cromo.

### PHASE TRANSFORMATIONS DURING ISOTHERMAL AGING AT 475°C OF UNS S31803 DUPLEX STAINLESS STEEL

#### Abstract

The aim of this work is to study through microhardness technique the possible phase transformations which may occur in the austenite phase of UNS S31803 duplex stainless steel, as it is known that isothermal aging at 475°C leads to the formation of undesirable secondary phases in the ferrite phase such as the alpha prime phase. The material was solution treated at 1175°C and water quenched, and then aged at 475°C for times up to 360h. Samples were analyzed by optical microscopy and Vickers microhardness measurements were also performed with two different loads, 0.5kgf, to evaluate the global material microhardness, and 0.01kgf, in order to evaluate ferrite and austenite phases microhardness separately. Aging at 475°C leads to a continuous increasing of global material microhardness, as well as of ferrite and austenite phases. The increase of ferrite microhardness may be related to alpha prime phase formation. On the other hand, the increase of austenite phase microhardness, comparing with austenite phase in the solubilized sample, may indicate the occurrence of phase transformations in austenite phase. A critical literature analysis suggests two hypotheses to explain the increase in austenite phase microhardness: G phase formation or chromium nitride formation both finely dispersed in this phase.

**Key words:** Duplex stainless steel; Austenite phase; G phase; Chromium nitride.

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

<sup>2</sup> Engenheira Química, [evy.barbosa@gmail.com](mailto:evy.barbosa@gmail.com)

<sup>3</sup> Coordenador do Curso de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, [rodrmag@fei.edu.br](mailto:rodrmag@fei.edu.br).

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis dúplex são aqueles que possuem estrutura constituída por duas fases, ferrita e austenita, presentes em frações volumétricas aproximadamente iguais.<sup>(1)</sup> São amplamente empregados em indústrias de óleo e gás, petroquímicas e de papel e celulose. Além disso, são frequentemente utilizados em soluções aquosas contendo cloretos, onde têm substituído, com certa vantagem, os aços inoxidáveis austeníticos, que são mais susceptíveis à corrosão sob tensão e por pite.<sup>(2)</sup>

Uma atrativa combinação de resistência à corrosão e propriedades mecânicas numa faixa de temperaturas entre -50°C e 250°C é oferecida pelos aços inoxidáveis dúplex. No entanto, pode ser formada uma grande variedade de fases secundárias indesejáveis numa faixa de temperaturas que vai de 300°C a 1.000°C, devido a envelhecimento isotérmico ou em decorrência de tratamento térmico realizado de forma inadequada.<sup>(1)</sup>

Pode-se considerar que as fases secundárias indesejáveis mais importantes, que podem precipitar em uma faixa de temperaturas que varia de 300°C a 1.000°C, são as fases alfa linha ( $\alpha'$ ) e sigma ( $\sigma$ ). A fase  $\alpha'$  é rica em cromo e, dependendo da composição da ferrita, sua formação pode ser tanto via nucleação e crescimento de precipitados como pelo desenvolvimento de decomposição espinodal.<sup>(3)</sup> Além disso, a formação da fase  $\alpha'$  é esperada em temperaturas inferiores a 500°C<sup>(1)</sup>, sendo particularmente estudada a 475°C. Já a fase  $\sigma$  é rica em cromo e molibdênio se comparada à matriz da liga<sup>(4)</sup> e sua formação é esperada em uma faixa de temperaturas de 650°C a 900°C.<sup>(5)</sup>

Além da decomposição da ferrita em  $\alpha'$  rica em cromo e  $\alpha$  rica em ferro outras transformações microestruturais podem ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex num intervalo de temperaturas de 250°C a 500°C, sendo uma delas a precipitação da fase G.<sup>(6)</sup> A fase G é definida como um silicieto<sup>(7)</sup> de estrutura cúbica de face centrada<sup>(6,7)</sup>, que pode ser formada tanto em aços ferríticos como em aços austeníticos.<sup>(7)</sup>

Sabe-se ainda que apesar de haver aços austeníticos com elevados teores de nitrogênio, estes podem se tornar termicamente instáveis em temperaturas de 600°C a 1000°C, o que leva à formação de nitretos.<sup>(8)</sup>

A cinética de precipitação de nitretos é altamente dependente da composição e da temperatura, além da presença de elementos como o níquel servirem como aceleradores para sua formação. Além disso, como primariamente a formação de nitretos está relacionada à difusão de cromo, a formação de nitretos de cromo pode ser retardada em temperaturas inferiores a 500°C. Assim, os nitretos ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ) são geralmente formados nos contornos de grão por um mecanismo de precipitação celular, podendo também ser formados internamente à matriz em algumas ligas.<sup>(8)</sup>

Assim, o presente trabalho tem por objetivo investigar através da técnica de microdureza a possível ocorrência de transformações de fase na austenita em um aço inoxidável dúplex UNS S31803, tendo em vista que o envelhecimento isotérmico a 475°C leva à formação de fases secundárias indesejáveis na ferrita, como a fase alfa linha.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O aço em estudo (UNS S31803) foi adquirido sob a forma de chapa de 3,0mm de espessura, laminada a 1100°C e resfriada por jato de ar e água forçado. A composição química do material é apresentada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química (%-m) do aço em estudo

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Co	P	S	Nb	Fe
% em massa	22,48	5,74	3,20	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	0,07	0,019	0,001	0,006	Balanço

O material como recebido passou inicialmente por tratamento térmico de solubilização a 1.175°C por 30 minutos, seguido de resfriamento em água. Em seguida, foi preparada uma série de amostras através de tratamento térmico de envelhecimento isotérmico, na temperatura de 475°C, por tempos variando de 20 minutos a 360 h, seguido de resfriamento em água. Os tratamentos foram realizados em forno tubular (com variação máxima de temperatura de 2°C), sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N<sub>2</sub>) de modo a evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos mais longos.

As amostras foram embutidas em resina fenólica de cura a quente, gerando corpos-de-prova metalográficos para a realização da caracterização microestrutural, sendo a superfície de observação correspondente à direção longitudinal com relação ao sentido de laminação.

De forma a verificar a presença de fases ricas em cromo nas amostras envelhecidas foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de ácido oxálico, a 6 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Todas as amostras preparadas metalograficamente foram observadas em microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI.

Como não há a possibilidade de identificação direta da formação de fase  $\alpha'$  por microscopia óptica, foi empregado como método de avaliação indireta das transformações de fase nas amostras envelhecidas a 475°C a microdureza Vickers, sendo realizadas 20 medições por amostra utilizando-se carga de 0,5kgf, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI. Além disso, para avaliar o comportamento das fases ferrita e austenita frente às transformações de fase, foram realizadas cinco medições de microdureza Vickers em cada fase utilizando-se carga de 0,01 kgf, também no microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI. As medições de microdureza com carga de 0,5 kgf foram realizadas nas amostras polidas enquanto as medições com carga de 0,01 kgf foram realizadas nas amostras polidas e após ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% a 6 Vcc de diferença de potencial durante dez segundos.

Já a avaliação da porcentagem de ferrita presente na amostra solubilizada foi realizada com auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com auxílio de padrões, com limite de detecção 0,1% de ferrita. Foram realizadas 20 medições na amostra solubilizada.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

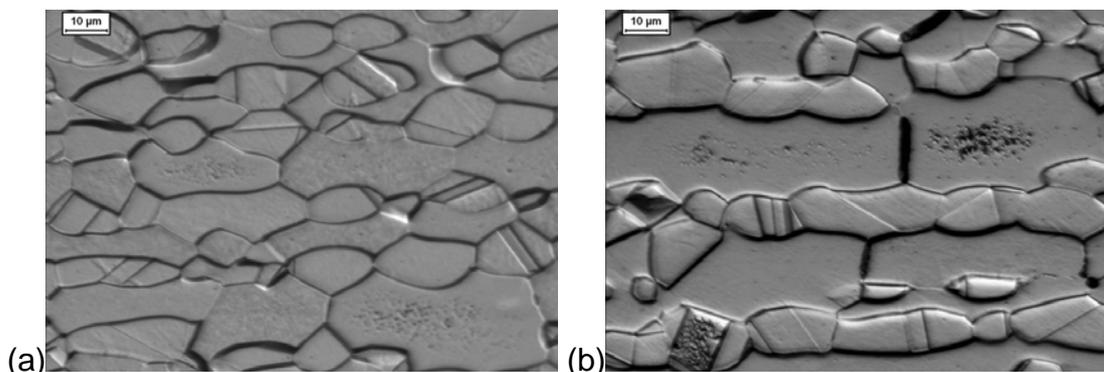
A Tabela 2 mostra as características microestruturais da amostra solubilizada. Com relação aos valores de microdureza apresentados na Tabela 2 se observa que não é válida a lei das misturas para a microdureza das fases ferrita e austenita em comparação à microdureza global. Isso pode estar relacionado a uma influência das cargas utilizadas, já que cargas menores (como as utilizadas na medida de microdureza das fases ferrita e austenita) sofrem um efeito maior do atrito entre o penetrador e a amostra e, por isso, a média dos valores da microdureza das fases ferrita e austenita medidas com carga de 0,01 kgf possui um valor superior ao da microdureza global da amostra medida com carga de 0,5 kgf.

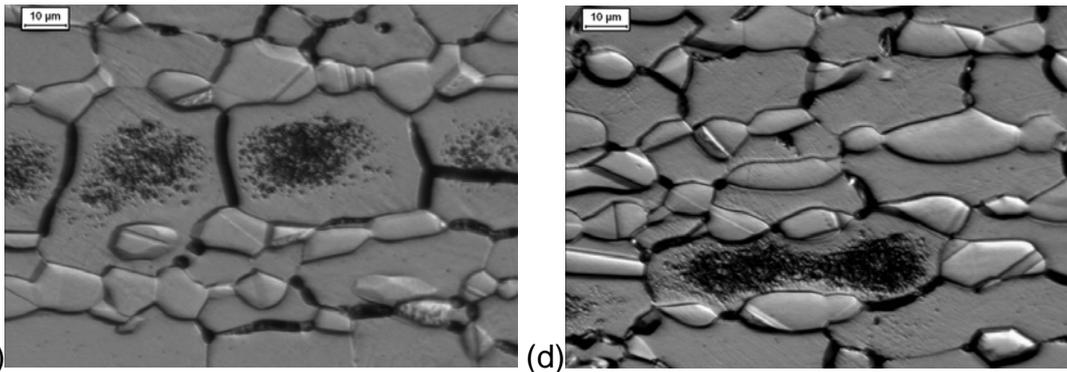
**Tabela 2.** Características microestruturais da amostra solubilizada

<b>% Volumétrica de fase ferrita</b>	57,3±2,3 %
<b>% Volumétrica de fase austenita</b>	42,7±2,3 %
<b>Microdureza global da amostra (0,5kgf)</b>	263±5,2HV
<b>Microdureza da fase ferrita (0,01kgf)</b>	333±18,1 HV
<b>Microdureza da fase austenita (0,01kgf)</b>	277±9,7 HV

A microestrutura obtida após o tratamento térmico a 475°C e ataque eletrolítico de ácido oxálico 10% a 6 Vcc de diferença de potencial durante um minuto é apresentada na Figura 1. As amostras envelhecidas durante 36 h (Figura 1b), 96 h (Figura 1c) e 360 h (Figura 1d) a 475°C apresentaram regiões mais escuras, quando comparadas à amostra solubilizada (Figura 1a), devido a remoção de material durante o ataque. Essas regiões, compostas principalmente por contornos de grão ferrita-ferrita e por regiões dispersas internamente no grão de ferrita, devem ser regiões mais ricas em cromo, já que o ataque eletrolítico de ácido oxálico as ataca preferencialmente.

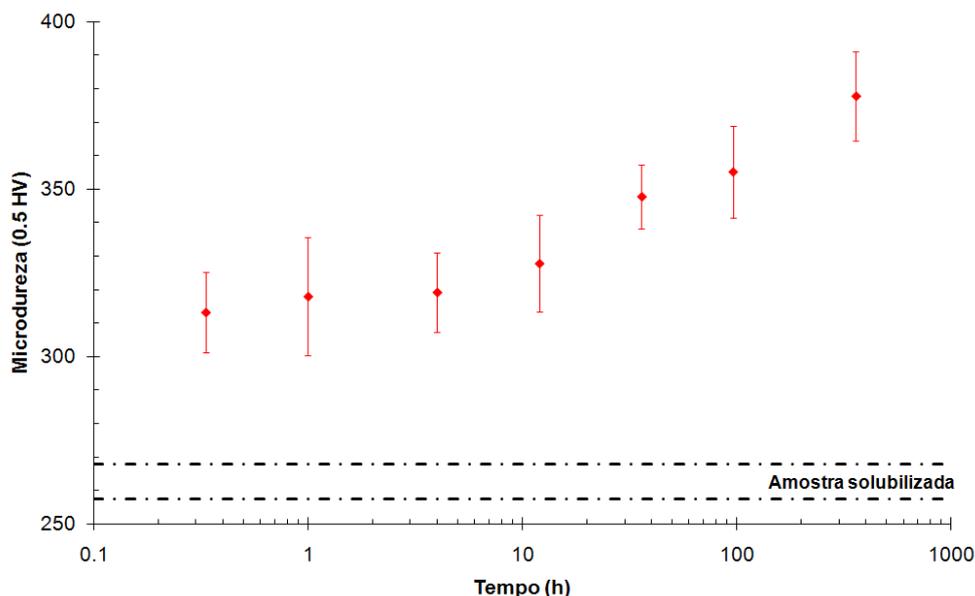
Desta forma, considerando-se o fato de que o ataque eletrolítico de ácido oxálico ataca preferencialmente regiões ricas em cromo, e que nas amostras envelhecidas (mostradas na Figura 1) o ataque ocorreu com maior intensidade nos contornos de grão, pode-se sugerir que essas regiões preferencialmente atacadas constituem regiões onde ocorreu a formação de fase  $\alpha'$ . Além disso, pode-se sugerir ainda que a possível formação de fase  $\alpha'$  em contornos de grão é um indício da ocorrência de um mecanismo de nucleação e crescimento de precipitados, mais especificamente nucleação heterogênea. Pode-se ainda reforçar o fato da característica da fase formada através de decomposição espínodal envolver exclusivamente a formação de partículas finamente dispersas no interior do grão.





**Figura 1:** Microscopia óptica após ataque eletrolítico de ácido oxálico da amostra solubilizada (a) e das amostras envelhecidas a 475°C por 36h (b), 96h (c) e 360h (d). Nas amostras envelhecidas as regiões mais escuras indicam as regiões ricas em cromo.

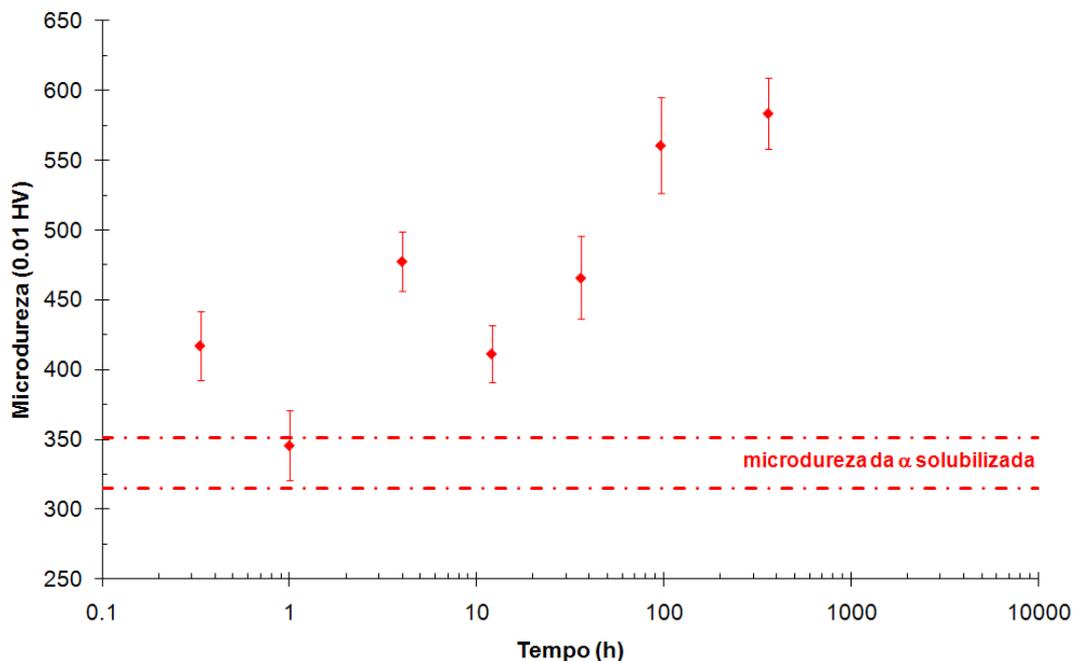
Outro indício da formação de fase  $\alpha'$  nas amostras envelhecidas a 475°C, mas desta vez de forma intragranular na ferrita, é o aumento da microdureza global com o tempo de envelhecimento que pode ser observado na Figura 2. Verifica-se, porém, que a microdureza das amostras envelhecidas a 475°C aumenta continuamente até 360 h de envelhecimento. Desta forma, não se pode afirmar que a formação da fase  $\alpha'$  foi finalizada após 360h de envelhecimento já que para tal se faz necessária a análise da microdureza do material em estudo em tempos superiores a 360 h de envelhecimento a 475°C.



**Figura 2.** Microdureza Vickers (carga de 0,5kgf) em função do tempo de envelhecimento a 475°C.

Observando-se o comportamento da microdureza da fase ferrita (carga de 0,01 kgf) das amostras envelhecidas a 475°C (Figura 3) verifica-se que há uma tendência de aumento embora haja uma oscilação nos valores principalmente nos tempos iniciais de envelhecimento. De modo a proporcionar uma melhor visualização desta oscilação de valores foi elaborada a Figura 4 que mostra a tendência média dos valores de microdureza da fase ferrita para as amostras envelhecidas a 475°C Assim, a curva da Figura 4 foi dividida em quatro trechos onde podem estar ocorrendo diferentes fenômenos. Uma possível explicação para as flutuações

observadas pode estar relacionada a mudanças no tipo de interface entre os precipitados de fase  $\alpha'$  e a matriz de fase  $\alpha$ .

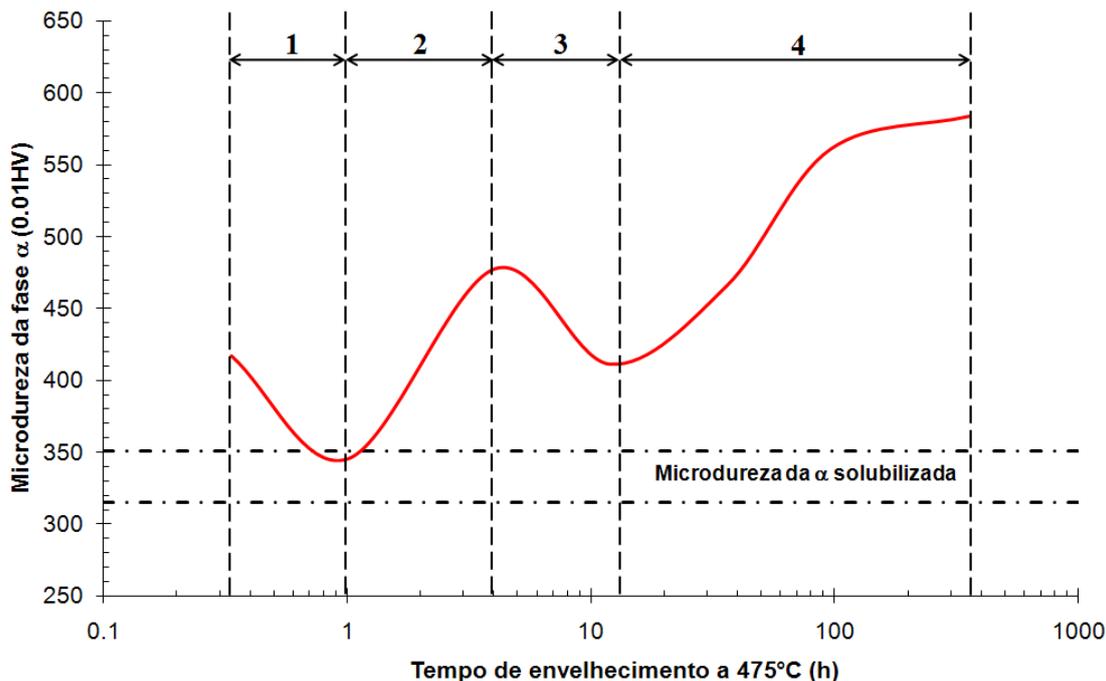


**Figura 3.** Microdureza Vickers da fase ferrita (carga de 0,01 kgf) em função do tempo de envelhecimento a 475°C.

No trecho 1 da Figura 4, verifica-se que a microdureza da amostra envelhecida a 475°C por 20 minutos é superior à da amostra solubilizada provavelmente devido à formação de precipitados coerentes de fase  $\alpha'$  de tamanho bastante reduzido e finamente dispersos na matriz de fase  $\alpha$ . Ainda no trecho 1 da Figura 4, verifica-se que entre 20 minutos e 1 h de envelhecimento a 475°C há uma queda nos valores de microdureza, que pode estar relacionada a um coalescimento dos precipitados de fase  $\alpha'$  inicialmente formados.

No trecho 2 da Figura 4 verifica-se que há uma elevação na microdureza entre 1 h e 4 h, que pode estar relacionada à formação de interfaces semi-coerentes entre os precipitados de fase  $\alpha'$  e a matriz de fase  $\alpha$ , que aumentaria o poder endurecedor dos precipitados, por dificultar a movimentação de discordâncias, impedindo o corte dos precipitados pelo escorregamento de discordâncias anteriormente possível. Com o aumento do tempo de envelhecimento, entre 4 h e 12 h de envelhecimento provavelmente os precipitados de fase  $\alpha'$  (com interfaces semi-coerentes em relação à matriz de fase  $\alpha$ ) sofrem coalescimento, além de ocorrer um maior distanciamento entre os precipitados formados, promovendo nova redução na microdureza que pode ser observada no trecho 3 da Figura 4. Já no trecho 4 da Figura 4 o aumento observado na microdureza entre 12 h e 360 h de envelhecimento pode estar relacionado tanto a uma nova mudança nas interfaces precipitado/matriz como a um aumento na fração de precipitados de fase  $\alpha'$ .

Contudo, uma investigação destes precipitados formados através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) se faz necessária para a verificação da ocorrência dos fenômenos descritos.



**Figura 4.** Tendência média dos valores de microdureza da fase ferrita das amostras envelhecidas a 475°C em função do tempo de envelhecimento.

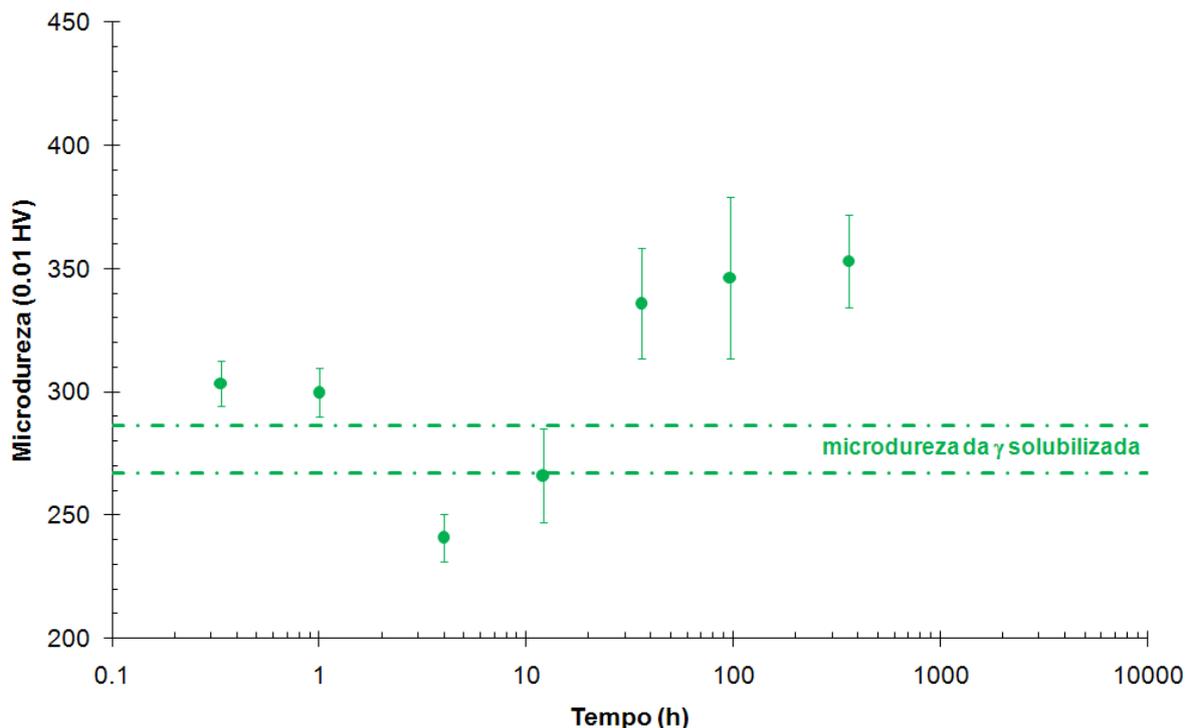
Na Figura 5, verifica-se que apesar da microdureza da austenita das amostras envelhecidas a 475°C apresentar uma tendência de aumento de seus valores com relação à austenita da amostra solubilizada, entre 1 h e 4 h de envelhecimento há uma queda em seus valores.

Esse aumento nos valores de microdureza da fase austenita com relação à austenita da amostra solubilizada pode estar relacionado à ocorrência de alguma transformação de fase na austenita. Duas hipóteses podem ser formuladas: a formação de fase G ou de nitretos de cromo finamente dispersos na austenita.

Sabe-se que em aços austeníticos pode ocorrer a formação de fase G em temperaturas de 250°C a 500°C,<sup>(6,7)</sup> que é uma fase cúbica de face centrada, ou seja, possui a mesma estrutura cristalina da austenita.

Além disso, o limite de solubilidade de nitrogênio em um aço austenítico processado à pressão atmosférica é de cerca de 0,4% e, apesar de haver aços austeníticos com elevados teores de nitrogênio, estes se tornam termicamente instáveis em temperaturas entre 600°C a 1.050°C, o que leva à formação de nitretos.<sup>(8)</sup>

Outra correlação importante é que apesar da cinética de precipitação de nitretos ser altamente dependente da composição e da temperatura, a presença de elementos como o níquel, presente na fase austenita do material em estudo, podem servir como aceleradores para sua formação. Além disso, a formação de nitretos de cromo ( $Cr_2N$ ) pode ocorrer nos contornos de grão ou internamente à matriz, podendo haver a formação de nitretos em temperaturas inferiores a 500°C, de forma mais lenta do que em temperaturas mais altas.<sup>(8)</sup>



**Figura 5.** Microdureza Vickers da fase austenita (carga de 0,01 kgf) em função do tempo de envelhecimento a 475°C.

Para o material em estudo pode ser feita uma consideração quanto à porcentagem de nitrogênio presente na austenita. Fazendo-se uma aproximação que considera que todo o nitrogênio do material está na austenita e, sabendo-se que a porcentagem volumétrica de austenita do material em estudo na condição solubilizada (Tabela 2) está entre 40,4% e 45%, além de no total o material apresentar 0,162% em massa de nitrogênio, a porcentagem de nitrogênio presente na austenita estaria entre 0,360% em massa e 0,401% em massa. Assim, apesar de na média a porcentagem de nitrogênio presente na austenita do material em estudo (na condição solubilizada) estar abaixo do limite de solubilidade, o extremo superior dos valores de porcentagem de nitrogênio (0,401% em massa) é próximo do limite de solubilidade (0,4% em massa), o que pode ser um indicativo da provável presença de nitretos.

Desta forma, o aumento de microdureza da austenita observado durante o envelhecimento a 475°C, pode estar relacionado tanto à formação de fase G quanto à formação de nitretos de cromo, ambos de forma finamente dispersa na fase austenita.

É importante ressaltar que tanto as partículas de fase G quanto de nitretos de cromo finamente dispersos devem ser de dimensões nanométricas, somente sendo possível sua identificação através de microscopia eletrônica de transmissão.

## 5 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode-se concluir que:

- a formação de fase  $\alpha'$  no aço UNS S31803 envelhecido a 475°C provavelmente ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento, já que foram observados indícios de nucleação heterogênea.



- a oscilação observada nos valores de microdureza da fase ferrita envelhecida a 475°C pode estar relacionada a mudanças no tipo de interface entre os precipitados de fase  $\alpha'$  e a matriz de fase  $\alpha$ . Entretanto, há a necessidade de investigação destes precipitados formados através de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a verificação da ocorrência destes fenômenos.
- o aumento de microdureza da fase austenita observado durante o envelhecimento a 475°C, pode estar relacionado tanto à formação de fase G quanto à formação de nitretos de cromo, ambos de forma finamente dispersa na fase austenita. Como as partículas de fase G e de nitretos de cromo finamente dispersos devem ser de dimensões nanométricas, somente será possível sua identificação através de microscopia eletrônica de transmissão.

## REFERÊNCIAS

- 1 NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*, [S.l.], v.8, p. 685-700, 1992.
- 2 TOTTEN, G. E. *Steel heat treatment: metallurgy and technologies*. 2. ed., NY: Taylor & Francis Group, 2006, p. 695-735.
- 3 SOLOMON, H. D.; DEVINE Jr., T. M. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: *Duplex stainless steels – Conference Proceedings*. ASM Metals Park: Ohio 1982 p. 693-756.
- 4 SEDRIKS, A.J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels. *Corrosion (NACE)*, [S.l.], v. 42, n. 7, p. 376-389, 1986.
- 5 HALL, E.O.; ALGIE, S.H. The sigma phase. *Metallurgical Reviews*, [S.l.], v. 11, p.61-88, 1966.
- 6 MATEO, A. et al. Characterization of the intermetallic G-phase in an AISI 329 duplex stainless steel. *Journal of Materials Science*, [S.l.], v. 32, n. 17, p. 4533-4540, 1997.
- 7 LO, K.H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R*, [S.l.], v. 65, p. 39–104, 2009.
- 8 SIMMONS, J. W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. *Materials Science and Engineering A*, [S.l.], v. 207, p. 159-169, 1996.