

ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASES DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803 QUANDO SUBMETIDO A ALTAS TEMPERATURAS

Alex Maia do Nascimento

alexmn@pop.com.br

João Paulo Sampaio

Eufrásio Machado

jpnufmec@bol.com.br

Ana Vlândia Cabral Sobral

avladia@scrcel.com.br

Hamilton Ferreira Gomes de

Abreu

hamilton@dem.ufc.br

Resumo

Os aços inoxidáveis duplex possuem uma microestrutura austeno-ferrítica. Os duplex possuem boas propriedades mecânicas no estado solubilizado - resistência mecânica elevada, boa ductilidade, tenacidade e soldabilidade - e são resistentes a corrosão. Porém eles podem ser fragilizados quando expostos a determinadas faixas de temperatura. Essa fragilização se dá devido ao surgimento de novas fases. Procurando detalhar melhor a cinética de transformação das novas fases, utilizamos o aço inoxidável duplex UNS S31803 para a realização do trabalho, inicialmente foram preparadas 18 amostras, e estas amostras foram expostas em um forno de mufla, em diferentes temperaturas: 450°C, 600°C e 850°C, para os tempos de 10h, 24h e 100h, o que implicou em duas amostras para cada temperatura e tempo de exposição. O resfriamento foi realizado dentro do próprio forno. Após cada tratamento térmico, foi realizada a caracterização microestrutural por meio de um microscópio eletrônico de varredura e ensaio de dureza Brinell, ambos para verificar a influência das novas fases com relação ao aumento da fragilidade. A resistência à corrosão do aço duplex UNS S31803 também foi verificada, utilizando técnicas eletroquímicas (EPR-DL).

Palavras-chave: aço inoxidável duplex, transformação de fases.

Abstract

Duplex Stainless Steel, with ferritic-austenitic microstructure, have excellent mechanical properties and corrosion resistance. However, when duplex stainless steel are exposed to temperatures between 300°C and 1000°C, some phase transformations can occur such as chromium nitrides precipitation, precipitation of a Cr-rich phase (α'), sigma phase and the chromium carbides precipitation. The formation of such compounds leads to loss in both corrosion resistance and fracture toughness. The negative effects of the formation of chromium nitrides, carbides, α' precipitation and sigma phase are due to the chromium depletion in the matrix. The aim of this work is to identify and characterize the phase transformations, which occur when aging heat treatments are carried out at temperatures at which the kinetics is the fastest for the reactions mentioned. The aging heat treatments were then carried out at 450°C, 600°C and 850°C for 10h, 24h and 100h. Microstructural characterization was done by using SEM. The identification of the phases by its morphology and the colour acquired after the metallographic etching can be made in a conclusive way because many of the phase transformations occurred during aging treatment are well known. The age hardening was measured by Brinell hardness tests and the corrosion resistance by DL-EPR electrochemical tests.

Keywords: duplex stainless steel, phase transformations.

1 Introdução

Atualmente, em sistemas de recirculação e refrigeração de usinas nucleares, bem como na indústria química em vasos de pressão, reatores e em tubulações de trocadores de calor, e na indústria de papel, são largamente utilizados os aços inoxidáveis

duplex. Na maioria dos casos, os aços inoxidáveis duplex são escolhidos por causa da combinação de alta resistência mecânica e resistência à corrosão (SHEK, WONG e LAI, 1999). O uso crescente dos aços inoxidáveis duplex em estruturas e na fabricação de tubos na indústria petrolífera tem provocado uma demanda cada vez maior no estudo das propriedades mecânicas desses aços.

Hoje, o aço inoxidável duplex está em competição direta com os aços inoxidáveis das classes dos ferríticos e austeníticos (REICK, POHL e PADILHA, 1998).

A classe de aços inoxidáveis duplex contém uma mistura de grãos de ferrita e austenita. Uma microestrutura completamente ferrítica é formada durante a solidificação. A transformação parcial para austenita ocorre durante o resfriamento, com a precipitação de austenita na matriz ferrítica. Durante a laminação a quente e recozimento, a microestrutura conserva-se dentro do campo bifásico do diagrama de fases Fe-Cr-Ni, constituindo-se de lamelas alternadas de ferrita e austenita.

Os aços inoxidáveis duplex são processados por laminação a quente ou forjamento e laminação a frio, seguido por um recozimento de recristalização conveniente, e têmpera para equalizar a proporção das duas fases.

A Figura 1 apresenta a seqüência usual de processamento dos aços inoxidáveis duplex.

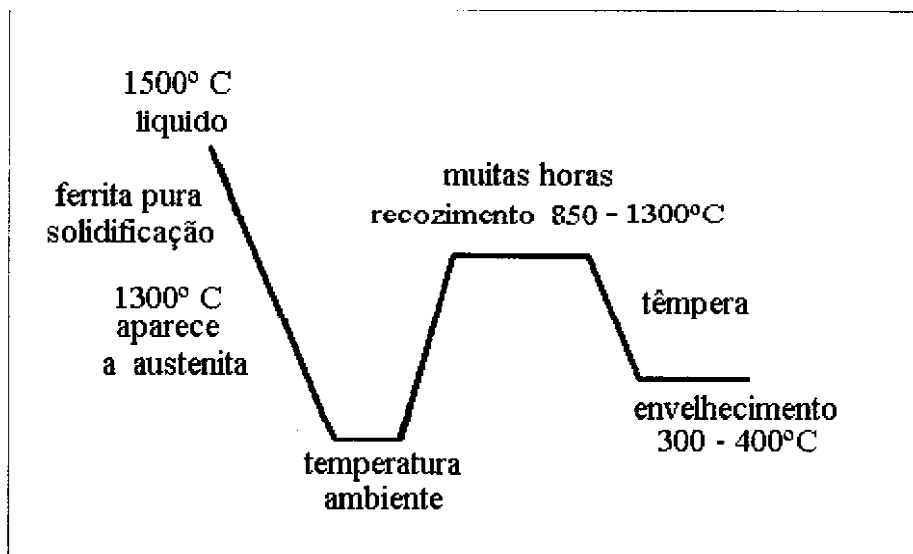


Figura 1 - Desenho esquemático do processo de fabricação dos aços inoxidáveis

A Figura 2 apresenta uma microestrutura típica de um aço inoxidável duplex.



Figura 2 - Microestrutura de um aço inoxidável duplex UNS S31803: a ferrita é a fase escura e a austenita é a fase clara.

Como principais características, os aços inoxidáveis duplex apresentam:

- Excelente resistência à corrosão, conferida pelas adições de Mo e N e pela elevação do teor de Cr. Esses elementos aumentam a resistência à corrosão por pites. Além disso, por conter cerca de 50% de ferrita, os aços inoxidáveis duplex possuem melhor resistência à corrosão sob tensão do que os aços inoxidáveis austeníticos;
- Resistência mecânica superior à dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, devido ao efeito de refino de grão obtido pela estrutura bifásica e ao endurecimento por solução sólida. A Tabela (1) apresenta uma comparação entre as propriedades em tração dos aços inoxidáveis austenítico, ferrítico e duplex.

Tabela 1 - Comparação das propriedades típicas dos aços inoxidáveis austenítico, ferrítico e duplex, no estado recosido.

Aço inoxidável	Propriedades mecânicas Típicas em Tração		
	Limite de Escoamento	Limite de Resistência	Alongamento (%)
Austenítico	≈ 250	≈ 550	>50
Ferrítico	≈ 350	≈ 550	25-30
Duplex	500-550	700-800	≈ 40

- Melhor ductilidade e tenacidade do que os aços inoxidáveis ferríticos;
- Melhor soldabilidade do que os ferríticos, pelo menos.

Apesar de boas propriedades mecânicas no estado solubilizado, os aços inoxidáveis duplex podem ser fragilizados quando aquecidos em determinadas faixas de temperatura. No estágio atual de desenvolvimento, pode-se dizer que a temperatura de serviço dos aços inoxidáveis duplex não deve ultrapassar os 300°C. Os principais fenômenos de fragilização que podem ocorrer nos inox duplex são os seguintes: *fragilização por fase sigma*, *precipitação de carbonetos de cromo*, *fragilização por fase α'* (TAVARES, 2002).

A fragilização por fase sigma ocorre quando o duplex experimenta temperaturas na faixa de 600 a 1000°C, sendo mais crítica a faixa de 700 a 900°C. A fase σ se forma preferencialmente na ferrita, que possui mais cromo. Quando a fase σ se forma, as regiões ferríticas adjacentes ficam empobrecidas de cromo e, por isso, se convertem em austenita, com essa formação o aço endurece e se fragiliza rapidamente (MACHADO, 1999).

Já a precipitação de carbonetos de cromo, na faixa de 600 a 950°C, pode provocar a perda de resistência à corrosão e fragilização (TAVARES, 1997).

A formação da fase α' ocorre quando esses aços são expostos a temperaturas na faixa de 300 a 500°C, a fase α' é rica em cromo. Essa precipitação ocorre por um mecanismo de decomposição spinoidal, pelo qual a ferrita se decompõe em um ferrita rica e outra pobre em cromo. A precipitação é mais rápida a 475°C, mas pode ocorrer em temperaturas tão baixas quanto 300°C, para longos períodos de exposição (TAVARES et al, 2001).

Procurando detalhar melhor a cinética de transformação das novas fases nos duplex, utilizamos o aço inoxidável duplex UNS S31803 para a realização deste trabalho

2 Procedimento Experimental

As amostras foram fabricadas e analisadas através da *Avesta Sheffield Plate Inc.* e cedida pela Empresa *Kvaerner* (Curitiba-PR).

O aço inoxidável duplex UNS S31803 utilizado na realização deste trabalho apresentou a composição química mostrada na Tab. (2).

Tabela 2 - Composição química do aço inoxidável duplex UNS S31803 (%peso)

C	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	Co	Cu	N	Nb	Sn	S	P	Fe
0,018	22,22	1,48	5,59	3,08	0,45	0,13	0,28	0,18	0,021	0,012	0,001	0,019	66,50

As amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 450°C, 600°C e 850°C para os tempos de exposição em forno mufla de 10h, 24h e 100h - resfriamento no próprio forno. Logo após, foram submetidas a caracterização microestrutural através de um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 acoplado a um sistema de análise por energia dispersiva de raios-X

(EDX) Link Analytical QX-200, para ataque utilizamos do reagente de Murakami e do eletrolítico em solução de 10% ácido oxálico, o primeiro foi utilizado quando o objetivo era distinguir as fases, porém não revelava os contornos de grão das fases. Quando o objetivo era esse, ou então revelar carbonetos ou nítetos de cromo, utilizamos o ataque eletrolítico de 10% ácido oxálico (TAVARES, 1997).

O ensaio de dureza Brinell segundo norma ASTM E-10-96, foi utilizado para mostrar a relação entre as transformações de fase e a dureza, para isso utilizamos Durômetro com esfera de aço de ϕ 2,5mm e carga de 187,5 Kgf.

Já a resistência à corrosão foi analisada pelo método eletroquímico de reativação potencinética cíclica – EPR-DL (Double Loop Electrochemical Potentionkinetic Reactivation Method), utilizamos do eletrodo de calomelano saturado – ECS(Hg/Hg₂Cl₂) como eletrodo de referência, empregando capilar de Luggin, contendo solução saturada de KCl como ponte salina, para contraeletrodo utilizamos o eletrodo de platina e a solução de 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN.

3 Resultados e Discussão

A Tabela (3) mostra a variação da dureza com os tratamentos térmicos de envelhecimento nas temperaturas de 450°C, 600°C e 850°C para tempos de 10h, 24h e 100h. A precipitação da fase α' (450°C) promove um aumento na dureza do material, como pode ser observado. O aumento da dureza pode ser observado já nas primeiras 10h de envelhecimento, já a diminuição da resistência à corrosão não pôde ser observada para os tempos de exposição na temperatura de 450°C pela técnica eletroquímica de reativação potencinética EPR-DL (YI e SHOJI, 1996; SANG e YOON, 1995) como mostrado na Fig. 3 e na Fig. 4.

Tabela 3 - Aumento da dureza com os tratamentos térmicos de envelhecimento.

Temperatura / tempo de Envelhecimento	Dureza Brinell / HB	$[(HB_{med}/ HB_0) - 1] \times 100$
Estado Inicial	244	0%
450°C / 10 horas	321	31,5%
450°C / 24 horas	337	38,1%
450°C / 100 horas	329	34,8%
600°C / 10 horas	345	41,4%
600°C / 24 horas	266	9,0%
600°C / 100 horas	321	31,5%
850°C / 10 horas	306	25,4%
850°C / 24 horas	337	38,1%
850°C / 100 horas	337	38,1%

O resultado do ensaio de EPR-“double loop” é a razão I_p/I_c . Quando a razão é igual a zero implica em afirmar que o material não está susceptível a corrosão, e foi o que pudemos observar quando o aço inoxidável duplex foi exposto a 450°C para os diferentes períodos. O ensaio de EPR-DL foi realizado três vezes para cada amostra, para obtenção de confiabilidade nos resultados.

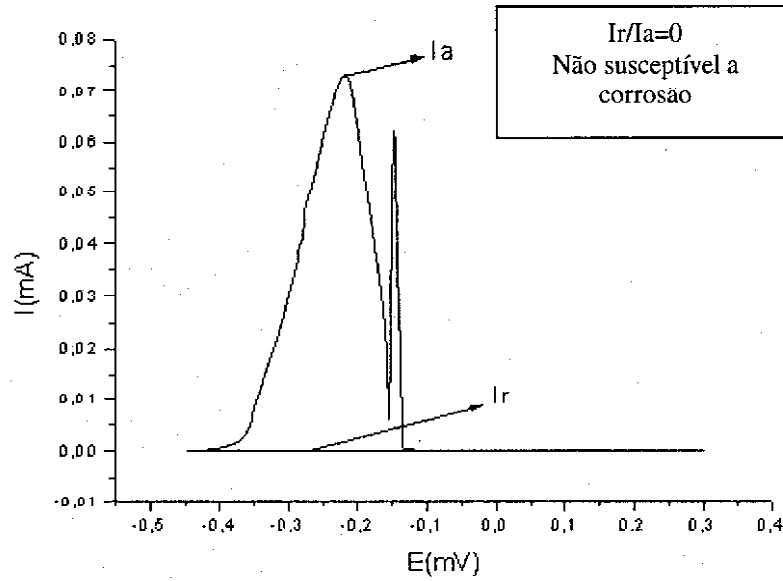


Figura 3 - Resultado do EPR-DL para o aço inoxidável duplex - 450°C / 10h

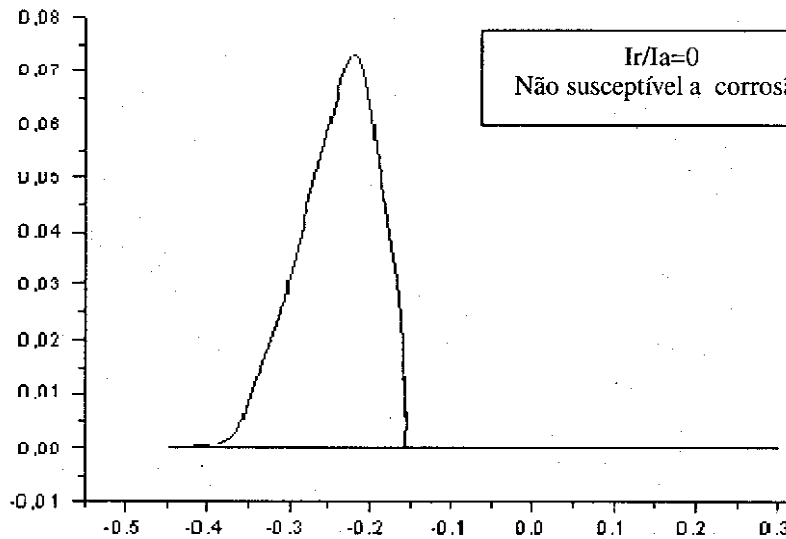


Figura 4 - Resultado do EPR - DL para o aço inoxidável duplex - 450°C / 100h

A Figura 5 mostra a microestrutura do material no estado como recebido, isento de novas fases. Já a Fig. 6, a Fig. 7 e Fig. 8 mostram algumas fases originadas dos tratamentos térmicos de envelhecimento. Podemos observar a precipitação de nitretos de cromo, carbonetos de cromo e a fase sigma, presentes na microestrutura dependendo da temperatura e tempo de envelhecimento, fazendo com que o material se torne mais frágil. O aço chega a ter um aumento na sua dureza superior a 25% em quase todos os tratamentos térmicos de envelhecimento, o que é bastante considerável.



Figura 5 - Microestrutura do aço inoxidável duplex 2205, como recebido, grãos claros (austenita), grãos escuros (ferrita), ataque: Murakami, 1000X.

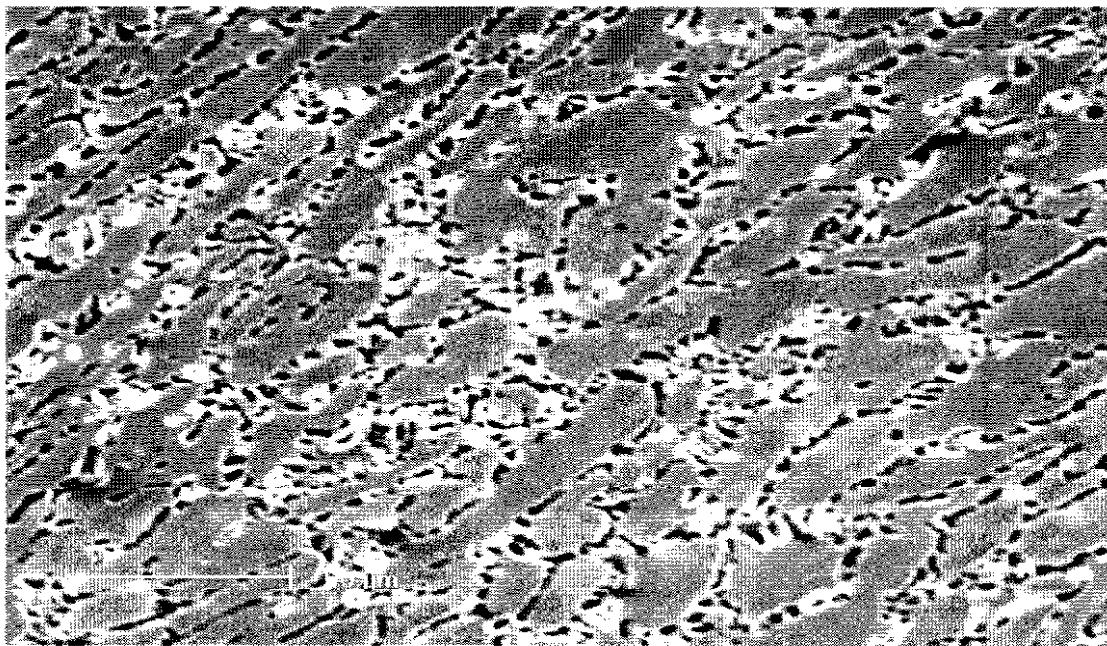


Figura 6 - Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803, 450°C / 10 horas de exposição, dissolução da ferrita em α' , ataque: Murakami, 1000X.

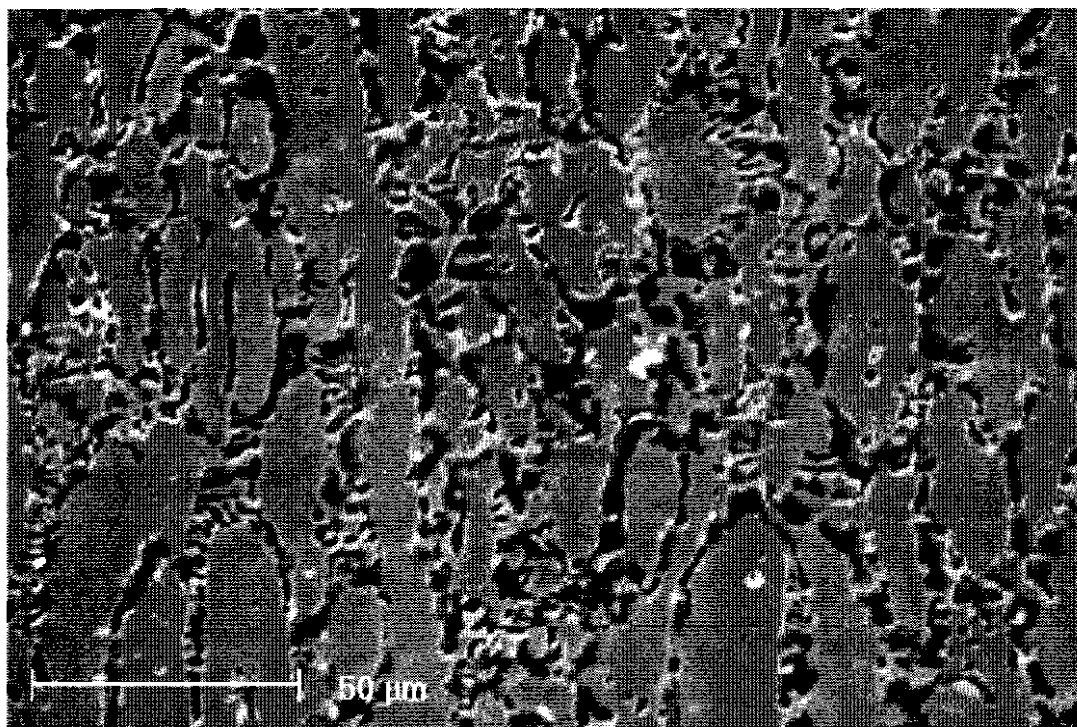


Figura 7 - Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803, 600°C / 10 horas de exposição, precipitados de carbonetos e nitretos de cromo, ataque: ácido oxálico 10%, 1000X.

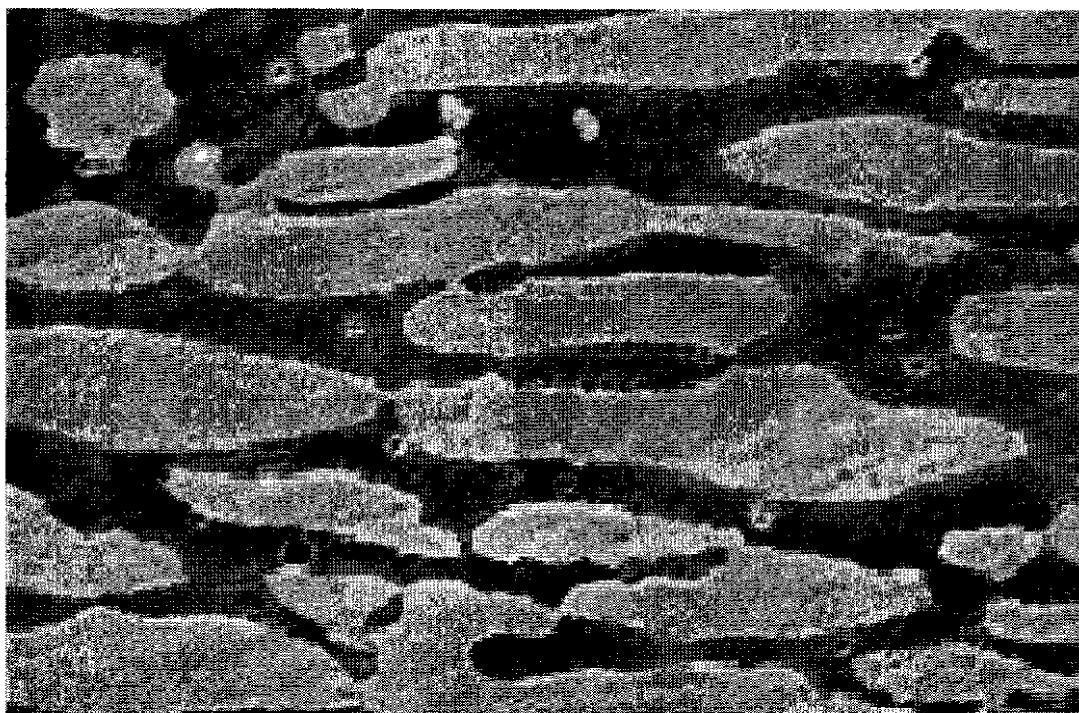


Figura 8 - Microestrutura do aço inoxidável duplex UNS S31803, 850°C / 10 horas de exposição, formação da fase sigma na interface austenita/ferrita, ataque: Murakami, 1000X.

Nas temperaturas de 600°C e 850°C, a técnica eletroquímica EPR-DL conseguiu mostrar a queda na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803, devido à precipitação de carbonetos e nitretos de cromo, como podemos verificar na Fig. 9 e na Fig. 10.

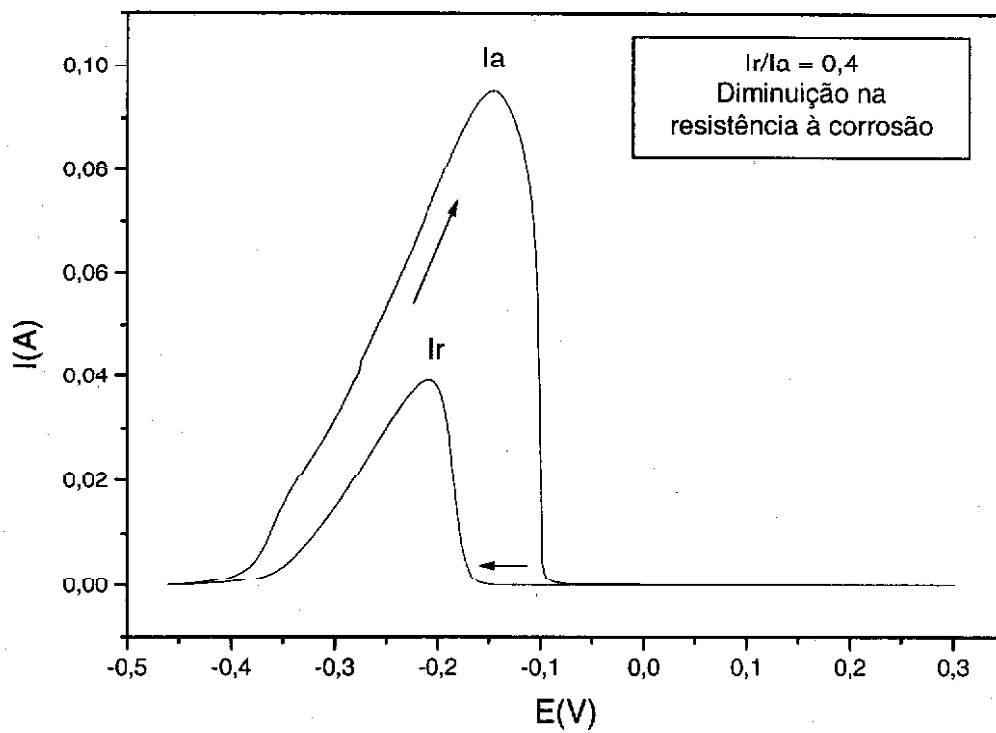


Figura 9 – Ensaio de EPR-DL da amostra exposta à 600°C/100h

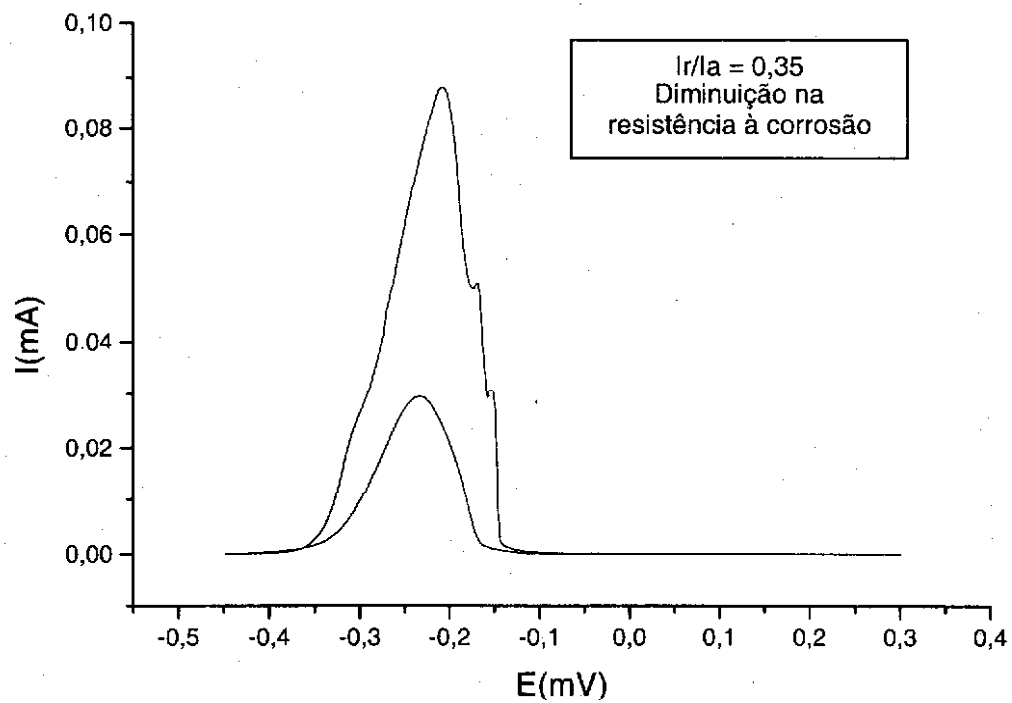


Figura 10 – Ensaio de EPR-DL da amostra exposta à 850°C/24h

4 Conclusões

- 1- Foram observadas novas fases (α -linha e sigma) devido aos tratamentos térmicos de envelhecimento do aço inoxidável duplex UNS S31803.
- 2- A precipitação da fase α' (450°C) e sigma (850°C) promoveram um aumento na dureza do material através do ensaio de dureza Brinell.
- 3- Os ensaios eletroquímicos mostraram a perda de resistência à corrosão do aço devido à precipitação de carbonetos e nitretos de cromo, nas temperaturas de 600°C e 850°C.

Agradecimentos

- Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq)
- Agência Nacional do Petróleo (ANP)

Referências

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E 10-96 *Standard test method for Brinell hardness of metallic materials*. West Conshohocken, 1996.
- MACHADO, L. F. *Transformações de fase no estado sólido em alguns aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos-austeníticos (duplex) contendo altos teores de nitrogênio*. 1999. 300f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, F. A. Recrystallization - transformation combined reactions during annealing of a cold rolled ferritic-austenitic duplex stainless steel. *ISIJ International*, Tokyo, v. 38, n. 6, p. 567-571, Feb. 1998.
- SANG, J.; YOON, Y. K. Scripta. *Met. Materialia*. Hong Kong, v. 32, p.1163, Mar. 1995.
- SEDRICKS, A. J. *Corrosion of stainless steels*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- SHEK, C. H.; WONG, K. W.; LAI, J. K. L. Review of temperature indicators and the use of duplex stainless steels for life assessment. *Materials Science and Engineering*. Hong Kong, v. 19, p. 153-200, May 1999.
- TAVARES, S. S. M. et al. 475°C embrittlement in a duplex stainless steel UNS S31803. *Materials Research*. São Carlos, v. 4, n. 4, p. 237-240, Oct. 2001.
- TAVARES, S. S. M. *O maravilhoso mundo dos aços inoxidáveis*. Apostila do Departamento de Engenharia Mecânica UFF. Niterói. 1997.
- TAVARES, S. S. M. Microstructural characterization and the effect of phase transformations on toughness of the UNS S31803 duplex stainless steel aged treated at 850C. *Materials Research*, São Carlos, v. 5, n. 3, p. 385-389, July 2002.
- YI, Y. S.; SHOJI, T. Quantitative evaluation of material degradation of thermally aged duplex stainless steels using chemical immersion test. *Journal of Nuclear Materials*. Sendai, v. 240, p. 62, Dec. 1996.

SOBRE OS AUTORES

Alex Maia do Nascimento

Técnico em Mecânica Industrial formado pela Escola Técnica Federal do Ceará em 2000.2. Atualmente é estagiário da LUBNOR-PETROBRAS e bolsista da ANP (Agência Nacional do Petróleo), orientado pelo Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu. O aluno cursa o último semestre de Engenharia Mecânica na Universidade Federal do Ceará (UFC).

João Paulo Sampaio Eufrásio Machado

Técnico em Mecânica Industrial formado pela Escola Técnica Federal do Ceará em 2000.2. Atualmente cursa o 6º semestre de Engenharia Mecânica na Universidade Federal do Ceará (UFC), onde desenvolve atividades de pesquisa na área de Corrosão na Indústria Petroquímica orientado pela Profa. Dra. Ana Vlândia Cabral Sobral.

Ana Vlândia Cabral Sobral

Graduada em Química industrial pela Universidade Federal do Ceará. Mestrado em Química Inorgânica pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Doutorado em Engenharia Mecânica com área de concentração em Engenharia e Ciência de Materiais (Metalurgia/Corrosão) e Doutorado *sandwich* na *Universidade Complutense de Madrid – Espanha*. Atualmente está como professora visitante no Departamento de Engenharia Mecânica e Produção da Universidade Federal do Ceará – UFC.

Hamilton Ferreira Gomes de Abreu

Graduado em Engenharia Naval pela Escola Politécnica da USP. Mestrado em Engenharia Nuclear na Universidade da Califórnia e Doutorado em Engenharia Metalúrgica pela COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Atualmente é Professor Adjunto III do Departamento de Engenharia Mecânica e Produção da Universidade Federal do Ceará –UFC.