



Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco – Departamento de Engenharia Mecânica
rodrmagn@fei.edu.br - Centro Universitário da FEI – <http://www.fei.edu.br/~rodrmagn>
Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972 – Bairro Assunção
São Bernardo do Campo – SP – Brasil – 09850-901
tel: +55 11 43532900 ext. 2173 - fax: +55 11 41095994

PROJETO DE PESQUISA

INFLUÊNCIA DO ENCRUAMENTO E DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO A 850°C NA MICROESTRUTURA DE AÇO UNS S31803

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco[#]
Candidato: Fernando Maraccini Rabechini
n° FEI 11.107.150-2
ferdi_mr@hotmail.com

Início: fevereiro de 2010
Provável conclusão: janeiro de 2011

Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos - CDMatM
Departamento de Engenharia Mecânica
Centro Universitário da FEI
Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

[#] Engenheiro metalurgista – EPUSP – 1993.
Mestre em engenharia – EPUSP – 1996.
Doutor em engenharia – EPUSP – 2001.
Professor do Departamento de Engenharia Mecânica da FEI, rodrmagn@fei.edu.br



RESUMO DO PROJETO

Durante envelhecimento isotérmico, determinadas sequências de tratamento térmico, conformação a quente ou soldagem, pode ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente, pode ocorrer fase sigma, com transformações de fase extensamente estudadas entre 700°C e 900°C. No entanto, considerando a ausência de dados da cinética das transformações de fase no aço UNS S31803 a 850°C, em condições onde existe encruamento do material, o presente projeto de pesquisa tem por objetivo estudar a influência do grau de encruamento e do tempo de envelhecimento a 850°C na microestrutura deste aço.

Palavras-chave:

1. Aço inoxidável dúplex.
2. Fase sigma.
3. Encruamento.
4. Transformação de fases.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os aços inoxidáveis dúplex são frequentemente utilizados em aplicações onde é necessária grande resistência mecânica combinada a resistência à corrosão^[1-4]. O UNS S31803, apresentando composição química típica 22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,15% N – 0,02% C^[2], tem limite de escoamento próximo de 515 MPa (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316^[2]) aliada a resistência à corrosão superior a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono. De maior resistência à corrosão, o UNS S32750 (SAF 2507, cuja composição química típica é 25%Cr-7%Ni-4%Mo-0,27%N) apresenta 900 MPa de limite de resistência, 550 MPa de limite de escoamento, e alongamento em 50 mm mínimo de 25%. A maior resistência mecânica do aço UNS S32750 (SAF 2507) é associada ao maior teor de nitrogênio, que em sua maioria se encontra em solução sólida intersticial na austenita, e do maior teor de elementos substitucionais, como cromo, níquel e molibdênio^[2,5,6]. A estrutura típica destes aços 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^[6].

De modo geral, afirma-se^[7] que a resistência à corrosão por pite nos aços dúplex solubilizados é, sem dúvida, função da composição química; de fato, a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes para valores mais nobres) cresce com o aumento do “índice de pite”, dado normalmente por $IP = (\%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N)$. A composição química típica do UNS S32750 fornece a este aço valor de $IP=42,5$; como IP ultrapassa 40, o UNS S32750 é considerado um aço inoxidável superdúplex^[8].

No entanto, durante envelhecimento isotérmico, determinadas sequências de tratamento térmico, conformação a quente ou soldagem, pode ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex 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 formação de fase sigma, por três mecanismos distintos: como produto da decomposição eutetóide da ferrita original (gerando também austenita secundária), através de nucleação e crescimento a partir da ferrita original, e a partir da austenita presente, após o total consumo da ferrita^[6,9].

Os mecanismos de formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 foram explorados em alguns trabalhos do proponente deste projeto^[9-12], onde se constata de forma geral que em até 0,1 hora 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 hora 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 [9], indicando que a maior cinética de precipitação se dá a 850°C, como mostra a Figura 1.

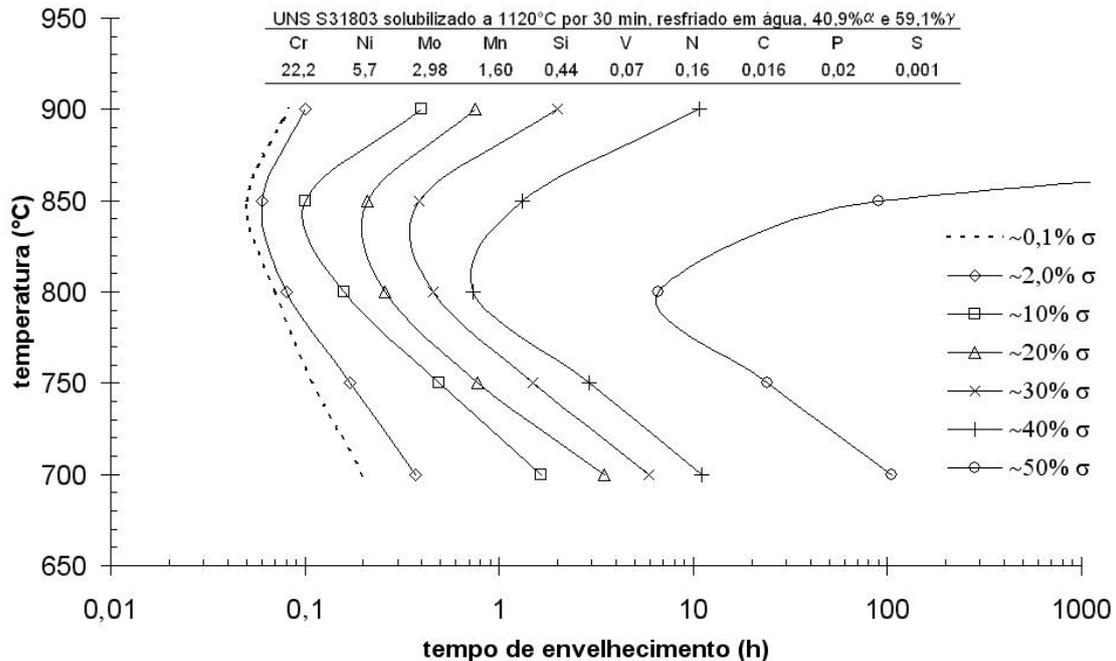


Figura 1. Diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 [9].

Em aço inoxidável superdúplex Fe-25,4%Cr-3,6%Mo-7%Ni-0,23%N reporta-se^[13] que há formação de fase sigma tanto após aquecimentos a 800°C por tempos de 5 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 1050°C e envelhecidas a 850°C nota-se^[14] formação de 2% (vol) de fase sigma em 10 minutos de envelhecimento, sendo que este valor supera 30% após 10 h de envelhecimento.

Alguns trabalhos^[15,16] mostram que a formação de fase sigma entre 850°C e 900°C pode ser precedida pela formação de pequenas quantidades de fase chi (χ) se a composição química do aço contiver frações apreciáveis de tungstênio (4 a 8%), em substituição ao molibdênio. Observa-se contudo o poder do tungstênio em reduzir a cinética de formação de fase sigma. Em aço de estrutura ferrítica Fe-29,1%Cr-4,19%Mo (composição próxima a da fase ferrítica de aços superdúplex), a fração de fase chi é menor do que 1%, mesmo para envelhecimentos a 850°C superiores a 100 h^[16].

Na Figura 2 mostram-se dados de literatura^[13,14,16,17] que descrevem a cinética de formação de fase sigma entre 800°C e 850°C de dois aços inoxidáveis superdúplex, um dúplex e de um aço ferrítico cuja composição química é semelhante a da fase ferrítica de um aço superdúplex. Nota-se que há grande variação de resultados, que provavelmente devem estar relacionados à fração de ferrita presente nos aços superdúplex (o que pode alterar a composição química da ferrita, alterando a formação de fase sigma a partir desta fase) ou à quantidade de contornos de grão e/ou interfaces ferrita/austenita presentes, podendo afetar o número de sítios de nucleação de fase sigma, o que também afetaria a cinética de formação desta fase.

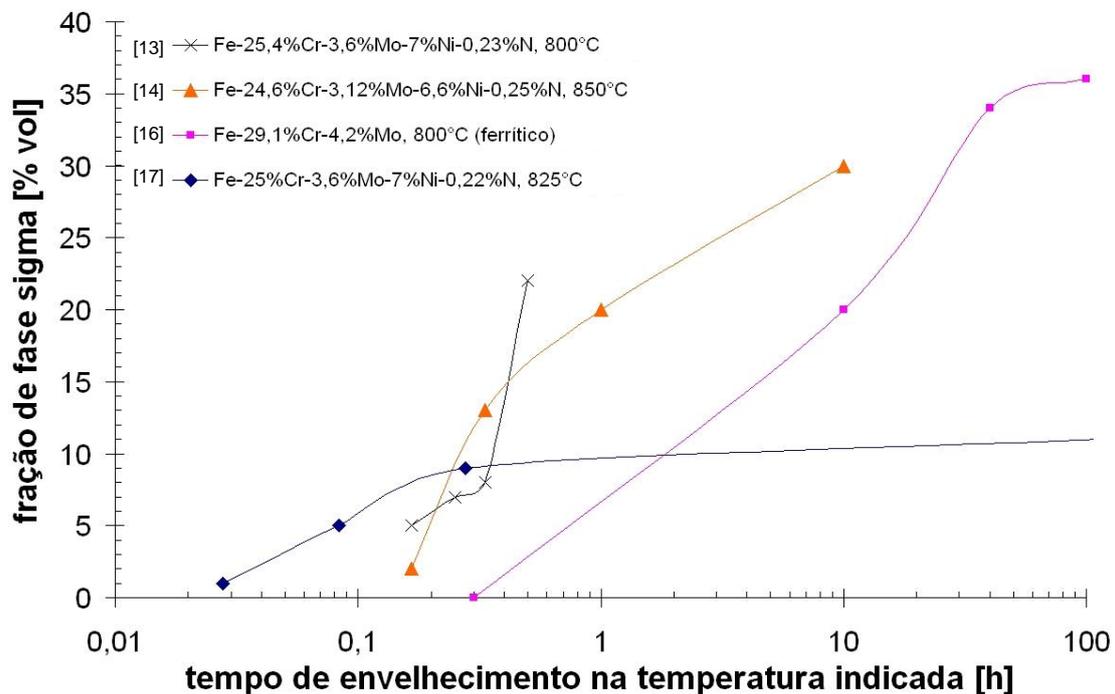


Figura 2. Fração de fase sigma em função do tempo de envelhecimento de dois aços inoxidáveis superdúplex^[13,14], um dúplex^[17] e um aço ferrítico^[16].

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, como mostra a Figura 3. 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.

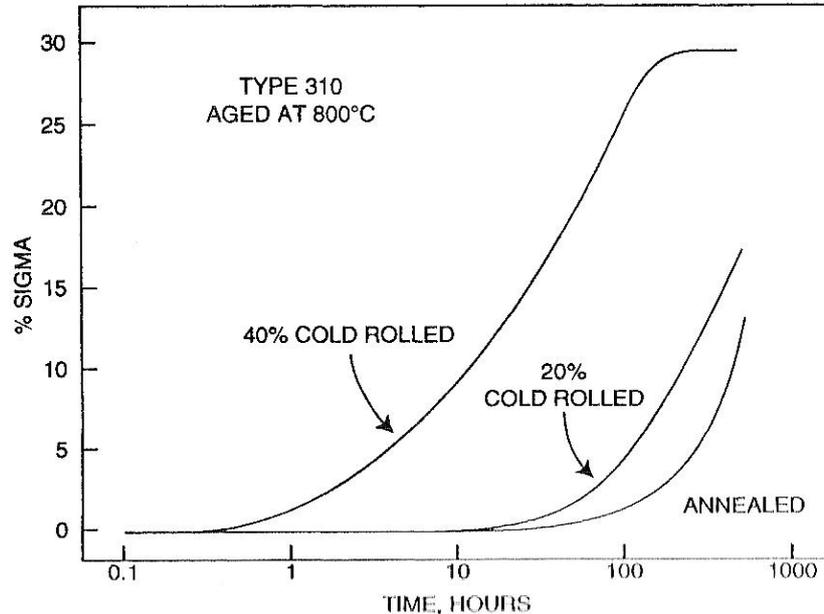


Figura 3. Influência do grau de encruamento na cinética de formação de fase sigma a 800°C num aço inoxidável austenítico do tipo 310^[8].

PROJETO DE PESQUISA

Objetivos

Considerando a ausência de dados da cinética das transformações de fase a 850°C 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 850°C na microestrutura deste aço.

Metodologia

Além da dedicação do professor-proponente como orientador (que trabalha em regime de tempo integral nesta Instituição), será necessária uma bolsa de iniciação científica, pelo período de um ano, para aluno pré-selecionado.

O material em estudo (UNS S31803) já é de propriedade do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI – e foi adquirido como barra cilíndrica de 20 mm de diâmetro laminada a quente e posteriormente

tratada a 1100°C por 30 minutos e resfriada em água. A composição química do material pode ser constatada na Tabela 1.

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

A partir do material como recebido, encruamento no laminador do CDMatM-FEI será realizado, obtendo-se quatro séries de amostras: com 0%, 10%, 30% e 80% de redução de área transversal. Na sequência, as quatro séries sofrerão envelhecimento isotérmico a 850°C por tempos variando de 10 min a 96 h (em seis diferentes intervalos[#]), seguido de resfriamento em água, com o objetivo de produzir microestruturas com diferentes frações de fases. Os tratamentos serão 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 trabalhos anteriores ^[10].

Corpos-de-prova metalográficos sofrerão lixamento até 500 *mesh*, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de granulação 6 µm, 3 µm e finalmente 1µm, sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico absoluto, em equipamento de polimento semi-automático do CDMatM-FEI. Para a revelação da microestrutura será utilizado 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 até dois minutos de imersão. O ataque é interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico, auxiliada por jato de ar frio.

Para a identificação de fase sigma será 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, e após os ensaios eletroquímicos que serão descritos a seguir, serão observadas num microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI. A formação de fase sigma nas amostras será também acompanhada indiretamente pela medição de microdureza *Vickers* das amostras, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI. Serão realizadas 30 medições por amostra, utilizando carga de 0,5 kgf.

A fração volumétrica de ferrita (% α) será obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com o auxílio

[#] a saber, 10 min, 30 min, 1h, 5h, 24h e 96h.

de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições serão realizadas em cada uma das séries de amostras. Já a fração volumétrica de fase sigma ($\% \sigma$) será determinada por estereologia quantitativa: as amostras, após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio já descrito, serão submetidas a análise de imagens através do software *QMetals*, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500W, conectado ao microscópio LEICA DMLM anteriormente citado, também pertencente ao CDMatM-FEI. Serão analisados 20 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.

Plano de trabalho e cronograma

Para cumprir as metas anteriormente propostas, o trabalho será dividido conforme descreve o cronograma mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Cronograma global de atividades do projeto.

Atividade	meses												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Revisão bibliográfica	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Tratamentos térmicos													
Caracterização microestrutural													
Medições de dureza													
Quantificação microestrutural													
Análise dos resultados													
Elaboração de relatório parcial													
Elaboração do relatório final													

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. L. ERBING, H. L. GROTH, *Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore*. L'Acciaio Inossidabile, n. 2, 1993, p. 10-13.
2. J. J. ECKENROD, K. E. PINNOW, *Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel*, New Developments in Stainless Steel Technology, Detroit, 77-87, 1984.
3. J. NORDSTRÖM, B. RUNG, *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.
4. B. LEFFLER, *Alloy 2205 for marine chemical tankers*. Materials Performance, abr. 1990, p. 60-3.
5. D. C. AGARWAL, *Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries*. Key Engineering Materials, n. 2, v. 20-28, 1988, p. 1677-92.
6. J. O. NILSSON, *Super duplex stainless steels*. Materials Science and Technology, ago. 1992, v. 8, p. 685-700.
7. H. D. SOLOMON, T. M. DEVINE Jr., *Duplex stainless steels – a tale of two phases*. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM Metals Park : Ohio, 1982, p. 693-756.

8. A. J. SEDRIKS, *Corrosion of stainless steels*. John Wiley : NY, 1996, 2. ed., p. 22-53.
9. R. MAGNABOSCO, *Formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C*. In: 60° Congresso Internacional Anual da ABM, 2005, BELO HORIZONTE. 60° Congresso Internacional Anual da ABM - anais. São Paulo : ABM, 2005.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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. 1039-1048.
14. 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.
15. J. S. KIM, T. H. HA, K. Y. KIM, *Effect of Tungsten Substitution on Precipitation Retardation and Stress Corrosion Cracking Properties of 25%Cr-6%Ni Duplex StainlessSteel*. *Corrosion* (Houston), Houston, TX, v. 57, n. 5, p. 452-464.
16. C. J. PARK, M. K. AHN, H. S. KWON, *Influences of Mo substitution by W on the precipitation kinetics of secondary phases and the associated localized corrosion and embrittlement in 29% Cr ferritic stainless steels*. *Materials Science and Engineering A*, v. 418, 2006, p. 211-217.
17. M. A. DOMÍNGUEZ-AGUILAR, R. C. NEWMAN, *Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in halide solutions*. *Corrosion Science*, v. 48, 2006, p. 2577-2591.