

# INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS DE RECOZIMENTO NAS FRAÇÕES DE FASES E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX UNS S31803

Maria Amélia Martins <sup>1</sup>

Geraldo Lúcio Faria <sup>1</sup>

Tarcísio Reis de Oliveira <sup>2</sup>

## Resumo

Neste trabalho a influência de diferentes tratamentos térmicos nas frações de fases (ferrita, austenita e sigma) e seus efeitos nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável duplex UNS S31803 foram investigados. A quantificação dessas fases foi feita por técnicas de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e as propriedades mecânicas avaliadas através de ensaios de tração uniaxial e impacto Charpy-V. As análises das fases primárias indicaram que a fração de austenita foi superior à de ferrita em todas as condições estudadas. A análise de fase sigma indicou que para uma mesma temperatura de recozimento, quanto maior o tempo de encharque, maiores as frações de sigma encontradas e maiores os valores de limite de resistência. Além disso, as amostras recozidas em menor tempo de encharque foram as que alcançaram os maiores valores de energia de absorvida.

**Palavras-chave:** Aços inoxidáveis duplex; Tratamento térmico; Fração de fases; Propriedades mecânicas.

## INFLUENCE OF DIFFERENT ANNEALING HEAT TREATMENT ON PHASES FRACTION AND THE MECHANICAL PROPERTIES OF DUPLEX STAINLESS STEEL UNS S31803

## Abstract

In this work the influence of different isothermal heat treatments on phase fraction (ferrite, austenite and sigma) and its effects on mechanical properties of duplex stainless steel UNS S31803 were investigated. It has been performed heat treatments varying temperature and aging time. The quantification of phases were analyzed through light optical microscopy and scanning electron microscopy and the mechanical properties were evaluated using uniaxial tensile and Charpy-V impact tests. The results of primary phases have indicated that the austenite fraction was higher than ferrite in all conditions studied. On the other hand, high amounts of sigma phase were observed on the isothermal long time annealing conditions. Furthermore, the results of impact test of samples with low soaking time and, smaller fraction of sigma phase, were the ones that reached the highest values of impact energy absorption.

**Keywords:** Duplex stainless steel; Heat treatment; Phases fraction; Mechanical Properties.

## I INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) apresentam uma microestrutura mista composta de ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) em proporções aproximadamente iguais [1]. Esses materiais surgiram na década de 30 e tiveram seu uso comercial iniciado de forma massiva na década de 70 [2], período no qual os AID tiveram grande evolução tecnológica em sua fabricação. Estes aços vêm se apresentando como uma

alternativa para aplicações em que elevada resistência à corrosão e alta resistência mecânica são requeridas [3].

Os AID iniciam sua solidificação em campo ferrítico, e a transformação em austenita ocorre prosseguindo com o resfriamento durante a solidificação. Esta solidificação se inicia abaixo de 1450 °C e a austenita se forma, em temperaturas por volta de 1000 °C, dependendo da composição da liga [4].

<sup>1</sup>Universidade Federal de Ouro Preto – UFOP, Ouro Preto, MG, Brasil. E-mail: mariameliam92@gmail.com

<sup>2</sup>Centro de Pesquisa, Aperam South America, Timóteo, MG, Brasil.



Posteriormente a elaboração e solidificação, os AID requerem um controle especial durante os processos de fabricação industrial subsequentes, devido à possibilidade de formação de fases intermetálicas indesejáveis, que podem precipitar e comprometer as propriedades no produto final. Essas fases intermetálicas geralmente se formam em temperaturas acima de 300 °C, o que limita a aplicação dos AID a temperaturas mais elevadas. A fase intermetálica mais significativa é a sigma ( $\sigma$ ) que precipita na faixa de temperatura entre 650 e 950 °C [5,6] e por ser rica em compostos metálicos pode levar a fragilização mecânica e deteriorar a resistência à corrosão do aço [7-10]. Os AID com elevada adição de cromo e molibdênio são mais propensos à precipitação de fase sigma, uma vez que esses elementos aceleram sua cinética de precipitação [11]. Embora a sigma seja a fase intermetálica mais crítica para as propriedades mecânicas, outras fases também podem precipitar a baixas temperaturas, como a fase chi ( $\chi$ ), carbonetos, nitretos e alfa linha ( $\alpha'$ ) [5] e comprometer outras propriedades. Assim, a formação dessas fases pode ser evitada por meio da aplicação de um correto processamento termomecânico, que assegure as propriedades desejadas.

Apesar de existirem estudos investigando a cinética de precipitação de fase sigma [11-13], trabalhos mostrando os efeitos de pequenas frações desta fase nas propriedades mecânicas clássicas (limite de escoamento, resistência e alongamento) e na tenacidade ao impacto do material em tempos curtos (< 10min), são pouco encontrados na literatura científica. Tais informações são fundamentais para, conhecer as condições limites que a fase sigma poderia precipitar nos AID UNS S31803 de modo a não prejudicar as propriedades, e fornecer diretrizes para os processos termomecânicos industriais.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho foi o aço inoxidável duplex UNS S31803 produzido em escala industrial pela Aperam South America e fornecido na condição de laminado a quente. Amostras de 5mm de espessura do referido material foram utilizadas para este estudo. A Tabela 1 mostra a faixa de composição química para o referido aço.

Inicialmente, todas as amostras do material laminado a quente foram submetidas a um tratamento térmico para homogeneização da microestrutura e solubilização de possíveis fases indesejáveis. Este tratamento térmico foi realizado a 1070 °C com encharque de 10 minutos, posteriormente foram realizados os tratamentos térmicos de recozimento mostrados na Tabela 2.

Todos os tratamentos térmicos de recozimento realizados neste trabalho foram conduzidos em um forno estacionário tipo Mufla, da Combustol, em atmosfera controlada com 100% N<sub>2</sub> de modo a evitar oxidação da superfície do aço. Em todos estes tratamentos térmicos, após atingir o tempo de encharque, foi realizado resfriamento rápido em recipiente contendo água e gelo a 0 °C, com o objetivo de evitar transformações de fase durante o resfriamento. Na superfície central de cada amostra foi fixado um termopar tipo-K ligado a um registrador Yaskawa MV1000 para medição dos perfis térmicos que são apresentados na Figura 1. Os dados deste registrador permitiram medir as taxas de aquecimento e de resfriamento. As médias desses valores ficaram entre 1,2 e 3,3 °C/s para as taxas de aquecimento e 15 e 22 °C/s para as taxas de resfriamento.

As medições das fases primárias (ferrita e austenita) e da fase sigma foram feitas utilizando microscopia óptica (MO) em um microscópio LEICA DMRM equipado com um software analisador de imagem. Foram medidos vinte campos em cada amostra, escolhidos aleatoriamente, com aumento de 1000X. Amostras do material recozido foram embutidas, lixadas, polidas e posteriormente submetidas a ataques químicos e eletrolíticos para revelar as microestruturas. Um ataque com o reativo Behara (solução de estoque: 48g de bifluoreto de amônio + 800 mL de água destilada + 400 mL de ácido clorídrico, solução de ataque: 100 mL de solução de estoque + 1g de bissulfito de potássio) foi feito para revelar as fases primárias e para revelar as fases ricas em cromo, como a fase sigma, foi utilizado o reativo aquoso de hidróxido de potássio (KOH 10%). Além disso, o MO também foi utilizado para realizar análises de micropureza seguindo a norma ASTM E45-D [15]. A quantificação de fases também foi realizada usando difração de elétrons retroespalhados (EBSD – “Electron Back Scatter Diffraction”) acoplada a um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo Philips XL-30. Para a quantificação das fases

**Tabela 1.** Faixa de composição química (% em peso) do AID UNS S31803 baseada na norma ASTM A-240 [14]

Aço	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn
UNS S31803	0,01-0,03	21,0-23,0	4,5-6,5	2,5-3,5	0,08-0,20	2,00

**Tabela 2.** Temperaturas e tempos de tratamento térmico de recozimento

Temperatura (°C)	Tempo de tratamento (min.)		
800	2	5	10
850	2	5	10
900	2	5	10

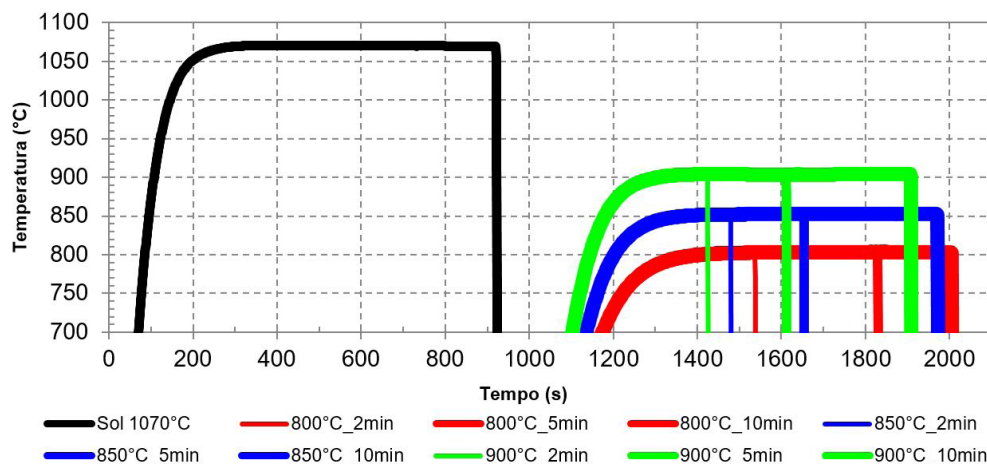
(ferrita, austenita e sigma), utilizou-se um passe do feixe (step-size) de  $0,2\mu\text{m}$  com aumento de 2500X, em uma área de  $28\mu\text{m} \times 86,78\mu\text{m}$ . Esta medição foi feita em cinco campos ao longo da espessura na região central da amostra.

Para avaliar as propriedades mecânicas foram confeccionados três corpos de prova de secção retangular conforme a norma ASTM E8M [16] com 300mm de comprimento e 50mm de largura para cada uma das condições de tratamento térmico mencionada anteriormente. Os corpos de prova foram submetidos ao ensaio de tração uniaxial na direção longitudinal a direção de laminação. Foi utilizado o equipamento Instron 5583, equipado com célula de carga de 15t e com vídeo extensômetro infravermelho Bluehill. O ensaio de impacto Charpy-V foi realizado em todas as amostras recozidas e na amostra solubilizada. Para a realização deste ensaio foram confeccionados cinco corpos de prova conforme a norma ASTM A923 [17] com 55mm de comprimento e 10mm de largura. Para cada condição ensaiada, dos cinco resultados o maior e o menor valor foram descartados. Os entalhes foram feitos na direção de laminação e o ensaio foi realizado em um equipamento Wolpert PW 30/15.

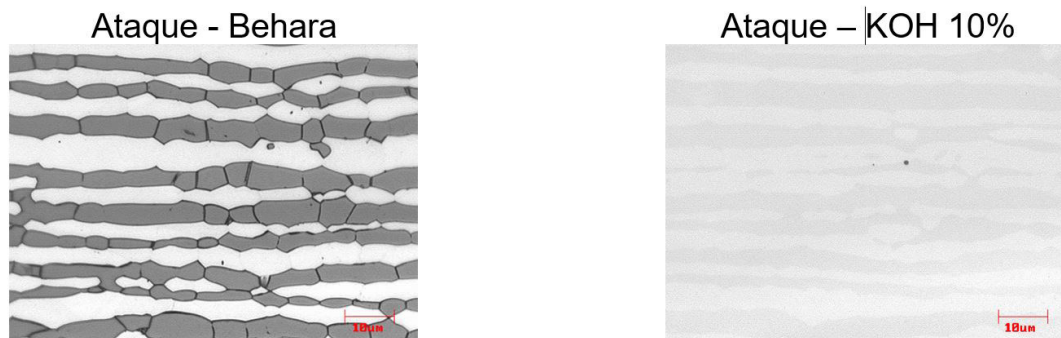
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta as microestruturas por MO do material após tratamento térmico para solubilização e homogeneização. Nota-se pela micrografia obtida através do ataque com o reagente Behara, uma microestrutura composta por ferrita (fase escura) e austenita (fase clara), apresentando alongamento na direção de laminação. A fração de fases encontrada após a solubilização foi de 46% de ferrita e 54% de austenita. De acordo com a micrografia obtida através do ataque com o reagente KOH 10% observa-se que a microestrutura do material solubilizado apresenta-se praticamente livre de precipitados. Esta mesma característica também foi notada em vários outros campos analisados. A análise de micropureza realizada com base na norma ASTM E45-D [15] indicou que esta solubilização reduziu em cerca de 20% o grau de impureza em relação ao material laminado a quente.

Na Figura 3 são mostradas as microestruturas com a fase sigma revelada nas diferentes condições de recozimento. Os pontos escuros correspondem a fase sigma, a fase cinza clara corresponde à austenita e a cinza escura à ferrita. Nota-se que as partículas de fase sigma estão



**Figura 1.** Perfis térmicos registrados nas amostras referentes ao tratamento de solubilização e homogeneização e as diferentes condições de recozimento isotérmico.



**Figura 2.** Microestruturas da amostra solubilizada reveladas com os reativos Behara para as fases primárias e KOH 10% para as fases ricas em cromo, como a fase sigma.

preferencialmente no contorno de grão da ferrita, também observado em trabalhos anteriores [10]. Além disso, para cada condição isotérmica de recozimento, com o aumento do tempo de encharque, houve um aumento na quantidade de partículas de fase sigma.

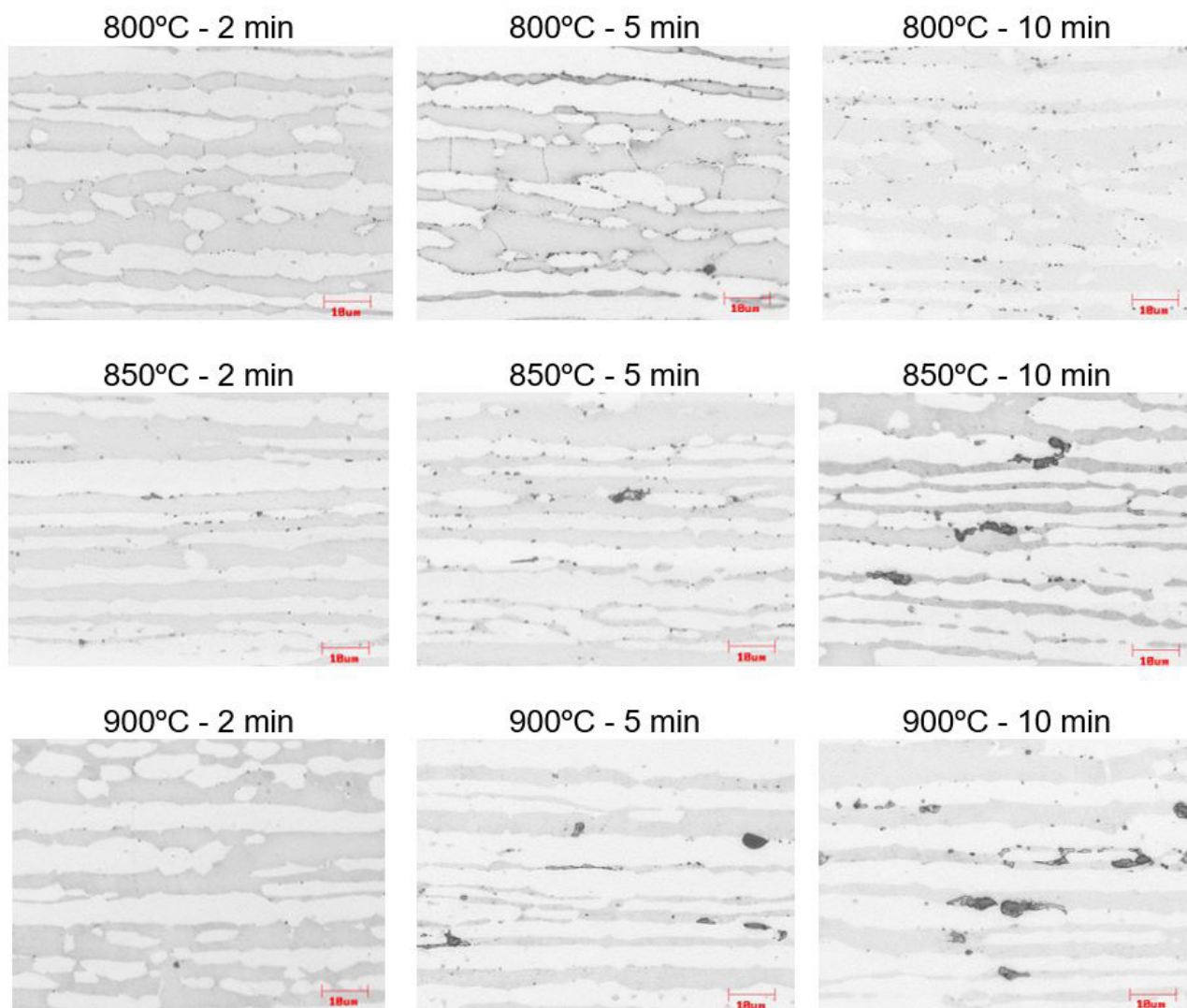
A Figura 4 apresenta o mapa de fases obtido por meio da análise por EBSD para a amostra recozida a 850 °C com 10 minutos de tratamento. A fase vermelha representa a ferrita ( $\alpha$ ), a verde a austenita ( $\gamma$ ) e a amarela representa a fase sigma ( $\sigma$ ).

As Figuras 5 e 6 apresentam as frações de fases primárias (ferrita e austenita) e da fase sigma medidas por MO e por EBSD, para as diferentes condições de tratamento térmico e sua relação com o limite de resistência (LR). Os resultados da Figura 5 mostram que para as fases primárias, tanto nas medidas realizadas no MO quanto no EBSD, a fração de austenita foi maior do que a de ferrita.

Resultados análogos [12, 18] também identificaram a maior presença de austenita na faixa de temperatura investigada neste trabalho. Por sua vez o LR não apresentou correlação direta com a fração de fases primárias.

Os resultados da fração de fase sigma da Figura 6 realizada por MO mostram que, a condição que apresentou maior quantidade desta fase foi a 850 °C com 10 minutos de encharque. Por outro lado, a medida realizada no EBSD mostrou maior presença de fase sigma à 800 °C com 10 minutos de encharque. Trabalhos anteriores identificaram as maiores frações de sigma nas proximidades das temperaturas de 800 e 850 °C [13]. Para todas as temperaturas de recozimento as amostras com 2 minutos de encharque apresentaram a menor quantidade de fase sigma e as com 10 minutos de encharque apresentaram a maior quantidade.

Além disso, quando comparadas as frações de sigma medidas no MO e EBSD com o LR da Figura 6, nota-se que



**Figura 3.** Microestrutura do AID UNS S32304 com presença de fase sigma nas diferentes condições de recozimento – Ataque KOH e aumento de 1000x.

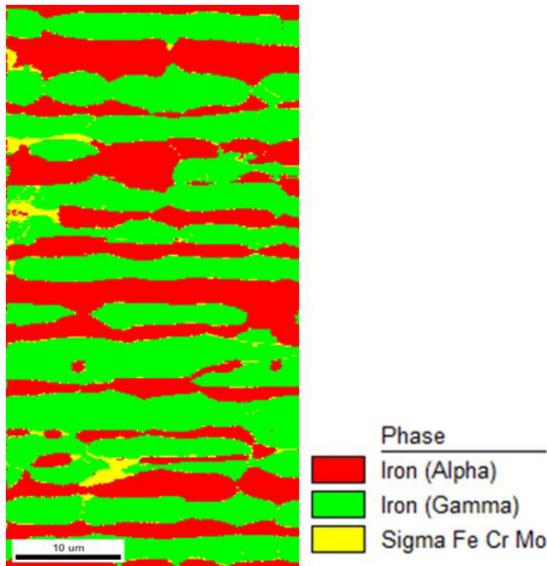


Figura 4. Mapa de fases obtido por meio da análise realizada no EBSD para o recozimento realizado a 850 °C com 10 minutos de tratamento.

com o aumento do tempo de encharque, em uma condição isotérmica de recozimento, houve aumento na fração da fase sigma e também aumento no LR. Esse aumento no LR provavelmente está relacionado com o mecanismo de endurecimento por precipitação causado pelas partículas de fase sigma [19]. Estas partículas por terem características cristalográficas diferentes da matriz, conforme foi mostrado na Figura 4, são barreiras mecânicas que restringem a movimentação das deslocções, o que aumenta a resistência mecânica.

Apesar das frações de fases primárias (ferrita e austenita) e de fase sigma medidas pelo MO e pelo EBSD não terem sido iguais em valores, estas seguem a mesma tendência quando comparadas na mesma condição de tratamento térmico. Na microscopia óptica as análises são geralmente realizadas por meio da diferenciação de contrastes ópticos, obtidos por ataques químicos reveladores. Sendo assim, se houverem regiões onde o contraste não for suficiente para ser detectado, poderá não haver a quantificação. Por outro lado, nas técnicas de EBSD a principal limitação é devido ao

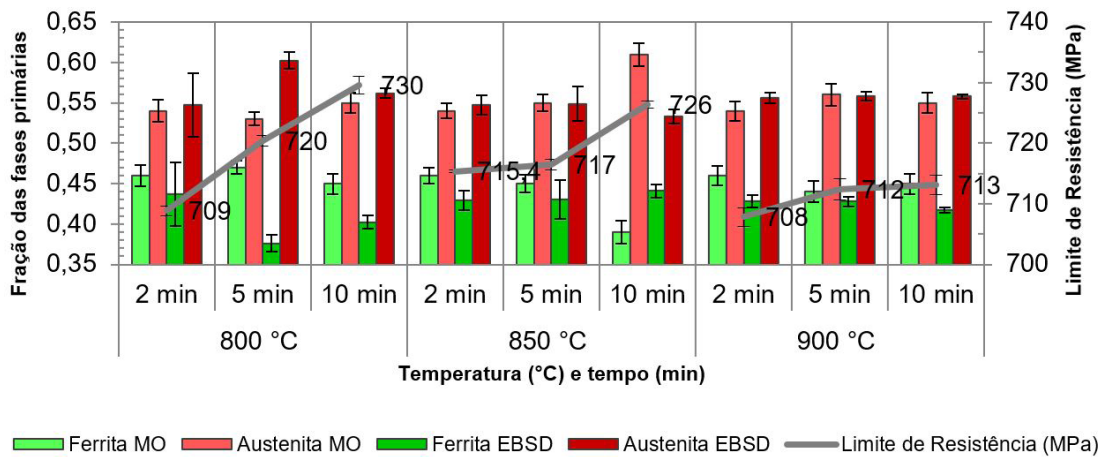


Figura 5. Frações das fases primárias medidas no MO e no EBSD e os valores de limite de resistência a tração.

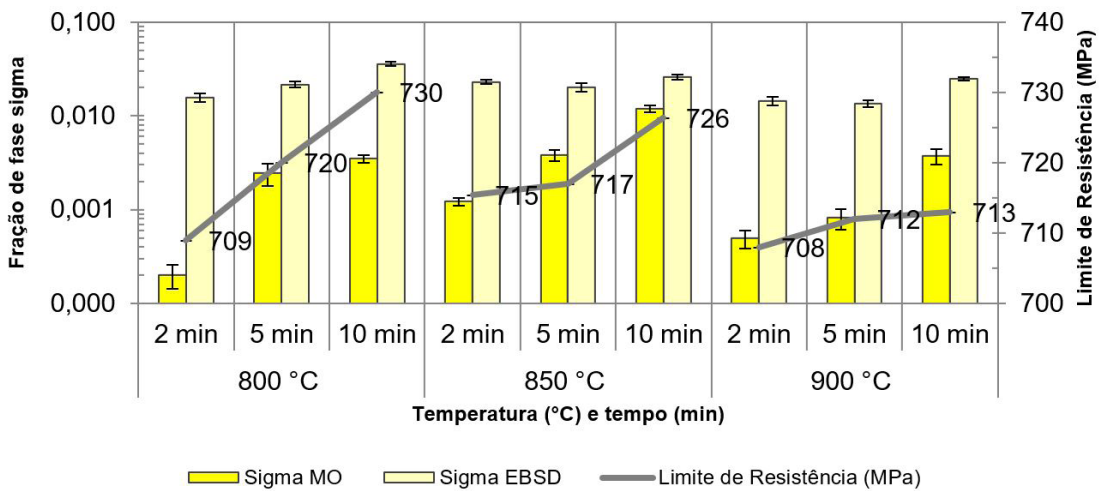
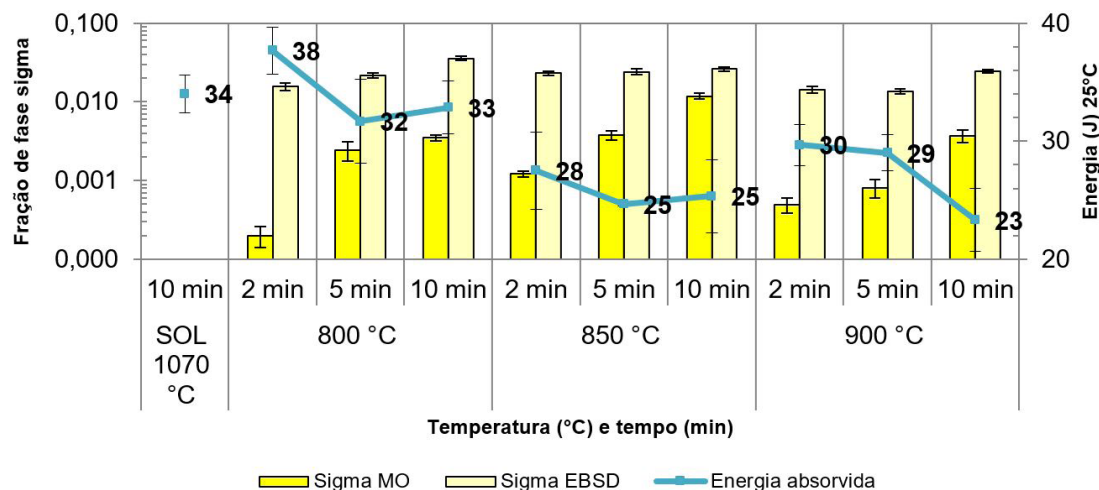


Figura 6. Fração de fase sigma medidas no MO e EBSD e os valores de limite de resistência a tração.



**Figura 7.** Relação entre os valores obtidos no ensaio de impacto realizado a 25 °C e as diferentes frações de sigma medidas através das técnicas de MO e EBSD.

volume de interação elétron-amostra, também conhecido como “pêra” [20]. Os elétrons retroespalhados por partículas pequenas do material, que é o caso das partículas de fase sigma presentes nesse material, podem não ser suficientes para sensibilizar os detectores e, analogamente ao MO, não serem quantificadas.

A Figura 7 apresenta os valores de energia absorvida obtidos por ensaio de impacto realizado à temperatura ambiente (25°C) das amostras recozidas e da amostra solubilizada e a relação desses resultados com as frações de fase sigma obtidas pelas técnicas de MO e EBSD. Observa-se que para cada condição isotérmica de recozimento as amostras com o menor tempo de encharque e menores frações de fase sigma, foram as que apresentaram os maiores valores de energia absorvida. Sendo o maior valor encontrado na amostra recozida a 800 °C com 2 minutos de encharque, que foi a amostra que apresentou menor fração de fase sigma de todas as condições analisadas. A fase sigma é conhecida por afetar negativamente a tenacidade do material [19,21], quanto menor for sua fração, menos frágil estará o material e maiores serão os valores de energia absorvida obtidos quando comparados com amostras que possuem frações de fase sigma mais elevadas. Ao comparar os valores de energia absorvida da amostra solubilizada, que é livre de sigma, com as demais amostras recozidas observa-se que os valores obtidos são próximos, estando quase sempre dentro da dispersão esperada do ensaio. Porém, há uma tendência de os menores valores de energia absorvida terem sido encontrados nas condições 850 e 900 °C, que tiveram as maiores frações de fase sigma, principalmente nas condições com maiores tempos de encharque.

Medidas de limite de escoamento (LE), alongamentos uniforme (AU) e total (AT) e dureza também foram realizadas, porém, não foi encontrada uma correlação entre estes parâmetros e as medições de fração das fases nas condições de recozimento realizadas neste estudo.

## 4 CONCLUSÕES

Em todas as condições de recozimento propostas a fração de austenita foi superior à de ferrita.

Observou-se que para cada condição isotérmica de recozimento, com o aumento do tempo de tratamento, houve aumento na fração de fase sigma e aumento nos valores de LR. Esse aumento no LR se deve ao endurecimento causado pelas partículas de fase sigma e não por aumento da fração de austenita na faixa de tratamentos térmicos investigada neste estudo. Por outro lado, as variações das frações de fases ferrita, austenita e sigma não alteraram significativamente propriedades mecânicas, tais como limite de escoamento (LE), alongamento uniforme (AU) e total (AT) e dureza.

A análise do ensaio de impacto do material após os tratamentos térmicos de recozimento revelou que as amostras com menor tempo de encharque e menores frações de fase sigma, apresentaram os maiores valores de energia absorvida.

Ao comparar os resultados do ensaio de impacto da amostra livre de fase sigma (amostra solubilizada) com as demais recozidas foi possível notar que mesmo a fração de fase sigma medida da ordem de 4% não alterou significativamente a tenacidade ao impacto do material, pois os valores ficaram muito próximos. Porém, foi identificado uma correspondência entre menores valores de energia absorvida nas amostras recozidas a 850 e 900 °C onde foram encontradas as maiores frações de fase sigma, principalmente nas condições com maiores tempos de encharque.

## Agradecimentos

À Aperam South America pelo apoio e realização dos experimentos e à Fundação Gorceix pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

- 1 Alvarez-Armas I. Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. *Recent Patents on Mechanical Engineering*. 2008;1(1):51-57. <http://dx.doi.org/10.2174/2212797610801010051>.
- 2 Pohl M. The ferrite/austenite ratio of duplex stainless steels. *Zeitschrift fur Metallkunde*. 1995;86(2):97-102.
- 3 Costa e Silva AL, Mei PR. *Aços e ligas especiais*. 3. ed. São Paulo: Blucher; 2010.
- 4 Nilsson JO. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*. 1992;8(8):685-700. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1992.8.8.685>.
- 5 Solomon HD, Devine TM Jr. Duplex stainless steels: a tale of two phases. In: *Proceedings of the Conference Duplex Stainless Steels*; 1982; Ohio. Ohio: ASM; 1982. p. 693-756.
- 6 Nilsson JO, Chai G. *The physical metallurgy of duplex stainless steels*. Sandviken: Sandvik Materials Technology, R&D Centre; 1997.
- 7 Charles J, Chemelle P. The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends. *World Iron & Steel*. 2012;1:46-57.
- 8 Sedriks AJ. *Corrosion of stainless steels*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 1996.
- 9 Magnabosco R. Kinetics of sigma phase formation in a duplex stainless steel. *Materials Research*. 2009;12(3):321-327. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000300012>.
- 10 Potgieter JH. Influence of  $\sigma$  phase on general and pitting corrosion resistance of SAF 2205 duplex stainless steel. *British Corrosion Journal*. 1992;27(3):219-223. <http://dx.doi.org/10.1179/000705992798268530>.
- 11 Sieurin H, Sandström R. Sigma phase in duplex stainless steel 2205. *Materials Science and Engineering*. 2007;444A(1-2):271-276. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.08.107>.
- 12 Costa e Silva AL, Avillez RR. Avaliação da cinética de precipitação de compostos intermetálicos em aços inoxidáveis duplex através de modelamento matemático da difusão. In: *Anais do 64º Congresso Anual da ABM*; 2009; Belo Horizonte. São Paulo: ABM; 2009.
- 13 Magnabosco R, Dos Santos DC. Formação de fases intermetálicas em envelhecimentos rápidos entre 850 e 950°C em aço inoxidável superduplex. In: *Anais do Congresso Anual da ABM*; 2011; São Paulo. São Paulo: ABM; 2011.
- 14 American Society for Testing and Materials. ASTM A240/A240M-12: standard specification for chromium and chromium-nickel stainless steel plate, sheet, and strip for pressure vessels and for general applications. West Conshohocken: ASTM; 2012.
- 15 American Society for Testing and Materials. ASTM E45-13: standard test methods for determining the inclusion content of steel. West Conshohocken: ASTM; 2013.
- 16 American Society for Testing and Materials. ASTM E8/ E8M-16A: standard test methods for tension testing of metallic materials. West Conshohocken: ASTM; 2016.
- 17 American Society for Testing and Materials. ASTM A923-14: standard test methods for detecting detrimental intermetallic phase in duplex austenitic/ferritic stainless steels. West Conshohocken: ASTM; 2014.
- 18 Nilsson JO. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*. 1992;8(8):685-700. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1992.8.8.685>.
- 19 Pohl M, Storz O, Glogowski T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization*. 2007;58(1):65-71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015>.
- 20 Brodusch N, Demers H, Gauvin R. Nanometres-resolution Kikuchi patterns from materials sciencespecimens with transmission electron forward scatter diffractionin the scanning electron microscope. *Journal of Microscopy*. 2013;250(Pt 1):1-14. <http://dx.doi.org/10.1111/jmi.12007>.
- 21 Outokumpu. *Handbook of stainless steel*. Sweden: Outokumpu; 2013.

Recebido em: 26 Out. 2017

Aceito em: 23 Mar. 2018