

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO ISOTÉRMICO NA PRECIPITAÇÃO DE FASES SECUNDÁRIAS DO AÇO SUPERDUPLEX SAF 2507

Pereira, Marco Vinícius Cunha¹, markunha@hotmail.com
Mendes, Aloísio Augusto dos Santos¹, aloisio_mendes88@yahoo.com.br
Farias, Cláudia Teresa Teles¹, claudiateles@ifba.edu.br
Silva, Mário Cezar Alves da¹, mariocezar@ifba.edu.br
Sobral, Maria Dorotéia Costa¹, doroteia@ifba.edu.br

¹IFBA, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia, Departamento de Tecnologia de Mecânica e Materiais, Rua Emídio dos Santos s/n CEP 40301-015, Campus Salvador, Bahia, Brasil.

Resumo: Os aços Superduplex tem sido desenvolvidos nas últimas décadas por sua notável resistência à corrosão aliada a propriedades mecânicas relativamente elevadas. Estas propriedades podem ser prejudicadas com a presença de fases secundárias deletérias, como Sigma e Chi. O presente trabalho teve o intuito de avaliar, para um aço superduplex SAF 2507, a influência dos parâmetros de tratamento térmico na precipitação de fases intermetálicas deletérias medida através de análise microestrutural por microscopia ótica e eletrônica de varredura, e da dureza Rockwell C. As amostras estudadas foram tratadas nas temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C com tempos de duração de 15, 30, 60 e 120 minutos. Os resultados mostram que a precipitação das fases deletéria influenciam diretamente na variação da dureza.

Palavras-chave: Aço inox superduplex; Microestrutura; Precipitação de fases; Propriedades mecânicas

1. INTRODUÇÃO

Assim como os aços inoxidáveis duplex (AID), os superduplex (AISD), que surgiram como evolução dos mesmos, possuem conteúdo de fase ferrítica em semelhantes proporções ao de fase austenítica (Muthupandi, 2003), o que os fazem congregam propriedades mecânicas de ambas as matrizes, além de possuírem uma composição química refinada e orientação adequada dos componentes microestruturais. Salvo poucas diferenças, o que distingue os dois materiais é o índice de corrosão por pite ou pela sigla PReN o qual para os AISD obtêm-se valores superiores a 40 e para os AID valores inferiores a essa marca. Cromo, molibdênio e nitrogênio são os elementos de liga que determinam esse índice que pode ser expresso quantitativamente pela equação 1.

$$PReN = [wt\%Cr] + (3,3)[wt\%Mo] + (16) [wt\%N] \quad (1)$$

Todas essas propriedades mecânicas e químicas são bastante dependentes da composição química e da orientação da matriz, de forma que qualquer flutuação nos parâmetros de obtenção e de aplicação provocará o aparecimento de fases intermetálicas indesejáveis como fase sigma, Chi, CrN e épsilon. Estas fases podem ocorrer principalmente nos processos de conformação a quente e nos processos de soldagem.

Dentre as fases mais estudadas, a fase sigma tem despertado bastante interesse de pesquisadores por sua notável interferência das propriedades e na microestrutura dos AISD (Lopez, 1999 e Tavares, 2000). A fase sigma é um composto intermetálico que se nucleia incoerentemente com a matriz e nos pontos de mais alta energia (Ramirez Lodoño, 1997). Ou seja, ela tem orientação de crescimento que não acompanha a direção da matriz ferrítica ou a austenítica. A princípio ela cresce na interface austenita/ferrita direcionando seu crescimento para a fase ferrítica, devido às mesmas possuírem o Cromo como principal elemento de formação. A fase sigma também pode crescer em direção a fase austenítica, quando todo campo ferrítico já foi preenchido e as condições de precipitação ainda sejam favoráveis.

Devido sua cinética de precipitação lenta, a faixa de nucleação situa-se entre 650°C e 1000°C (Gunn, 2003) a depender da composição química do aço e das condições de tratamento térmico e velocidade de resfriamento é possível não encontrar fase sigma em percentuais notáveis. Assim o estudo concentra-se em avaliar a influência das condições de tratamento térmico na precipitação de fases e na mudança microestrutural e a sua provável interferência acerca das propriedades mecânicas de um aço inoxidável superduplex

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado para estudo foi o AISD SAF 2507 sob diferentes condições de tratamento térmico. A composição química deste aço, como recebido, é mostrada na tabela 1. Para o tratamento térmico, amostras de aproximadamente 20 mm x 12 mm x 10 mm foram cortadas do material original. Logo em seguidas sofreram o tratamento de envelhecimento a 700, 800 e 900°C em tempos de 15, 30, 60 e 120 minutos. Em continuação, ensaios de

dureza Rockwell C foram realizados nas peças tratadas. Uma breve representação dos tratamentos realizados nos corpos de prova é mostrada na figura 1.

Tabela 1- composição química e o PREn do material como recebido. PREn* Eq 1.

SAF 2507	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	Cu	N	PREn*
Composição (%)	24,90	7,07	3,81	0,014	0,35	0,76	0,15	0,28	42

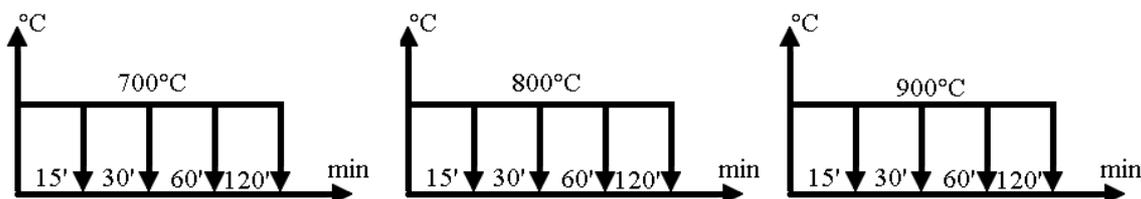


Figura 1. Representação esquemática dos tratamentos térmicos aplicados aos corpos de prova.

As amostras foram postas no forno assim que o mesmo atingiu a temperatura de tratamento desejada. Após permanecerem pelo tempo pré-estabelecido, as amostras foram retiradas e imediatamente resfriadas em água.

Os reagentes para ataque metalográfico foram preparados conforme recomendação de Vander Voort, (1984) segundo qual foi sugerido o ataque químico Beraha composto de uma solução aquecida de: 20% de HCl em H₂O destilada + 0,3 a 0,6g de metabissulfito de potássio proferido à temperatura ambiente com o objetivo de revelação das fases microestruturais. Para a visualização metalográfica foram utilizados dois microscópios óticos, um modelo Neophot 2 e outro Unimet modelo Union 9117 com a ajuda de uma câmera digital Nikon modelo D-50. Um modelo Jeol JSM T330A foi utilizado para análises de microscopia eletrônica de varredura com emissões secundárias de 10 a 20 kV realizadas a partir do programa Noram Sistem SIX.

Finalmente foram feitas 5 medições de dureza Rockwell C para cada condição de tratamento sobre a superfície da peça já lixada polida e fotografada.

A análise estatística foi efetuada utilizando o teste t de student, devido à amostragem ser de pequena grandeza (n< 30), através do qual é possível calcular o intervalo de confiança da amostragem. Nesse experimento utilizamos coeficiente de segurança de 95%, visto na equação 2.

$$\text{Intervalo de confiança: } \bar{X} \pm \frac{t_c}{\sqrt{n-1}} \quad (2)$$

Onde \bar{X} representa a média das durezas para uma condição de tratamento específica, n é o número de ensaios de dureza realizados para uma determinada condição de tratamento (n= 5). O fator t_c referente ao coeficiente de segurança de 95% ($t_c=2,13$) foi achado com uso da Tabela III de Fisher e Yates (*Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research. 5th Edition. Oliver and Boyd Ltd, Edinburgh*)

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A microestrutura representada na figura 2 mostra o material como recebido (tratamento de solubilização a 1200°C por 30min) e foi atacada com Beraha. É possível identificar duas fases distintas, a mais escura representa a austenita e a porção mais clara a ferrita.

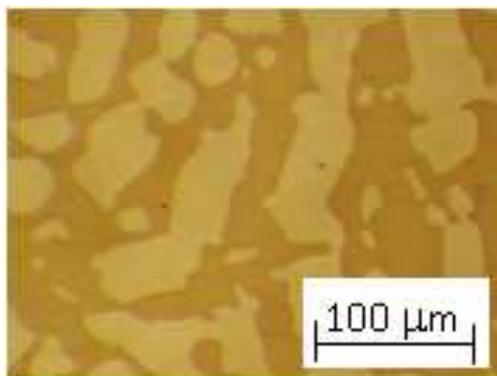


Figura 2. Micrografias do AISD SAF 2507 como recebido.

Prosseguindo o experimento, para o tempo de tratamento de 15 minutos só é possível observar a presença de fases deletérias a 900°C, como observado na figura 3.

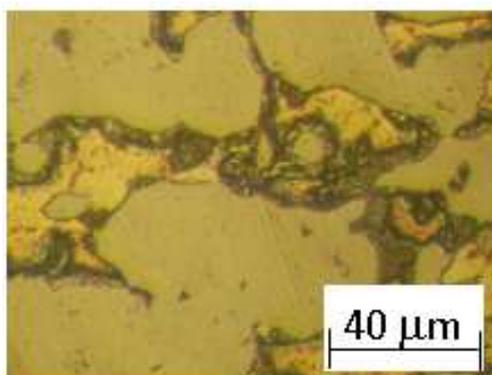


Figura 3. Micrografia do AISD tratado à 900° por 15 min.

Segundo Ramirez Lodoño, 1997, a fase sigma tem precipitação lenta já que se nucleia incoerente com a sua matriz, nos pontos de mais alta energia, além disso, como a fase sigma não dissolve impurezas substitucionais, como carbono, boro, ela depende de um empobrecimento local desses elementos, normalmente ocorrida pela precipitação de carbonetos e boretos (Padilha, A. e Guedes, M., 2004). Já a fase Chi é mais rápida, pois se nucleia coerentemente com a sua matriz e dissolve elementos substitucionais, de forma não precisar de empobrecimento local. Quando se compara o efeito do tempo de permanência a uma determinada temperatura percebe-se pela figura 4 que existe uma influência direta deste fator, culminando numa maior quantidade de precipitados. Na figura 4.a nota-se que a quantidade de precipitados a temperatura de 900°C por 30min é mais evidente que o tratamento a 15min mostrado na figura 3. É importante ressaltar que para a temperatura de 700°C não foi observada uma presença significativa de precipitados ao longo da microestrutura em nenhuma faixa de tempo. Para 800°C a precipitação começou a ser evidente quando o material fora exposto a um tempo de 30 minutos de envelhecimento, como visto na figura 4.b, e quanto maior o tempo de exposição maior a zona ocupada anteriormente por ferrita fora tomada pelas fases deletérias, como ocorrera a 900°C.

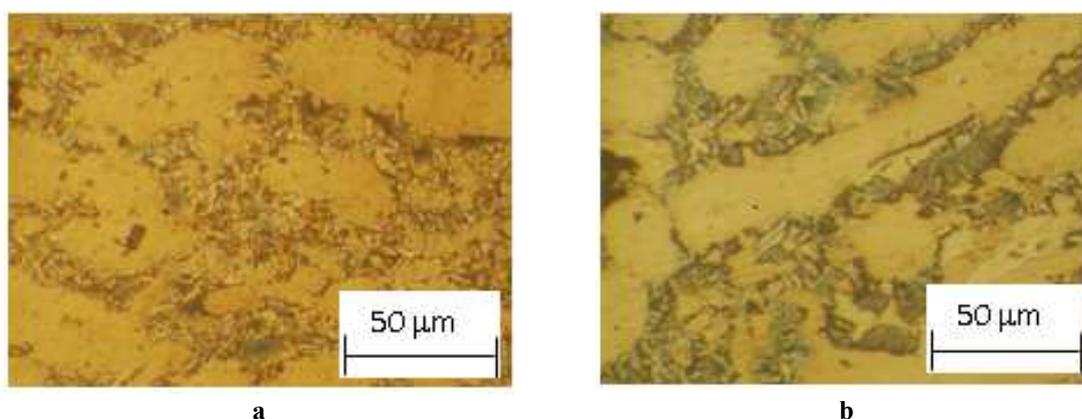


Figura 4. a microscopia ótica do AISD tratado a 900°C por 30 min. 4.b AISD tratado a 800°C por 30min.

O ensaio de dureza tem como objetivo avaliar a influência dos precipitados nas propriedades mecânicas do material. Para tanto foi necessário o uso de um durômetro na escala Rocwell C.

O resultado deste ensaio juntamente com a análise estatística é mostrado na tabela 2.

Tabela 2- Valores obtidos no ensaio de dureza (HRC) e análise estatística.

	900°C				800°C				700°C			
	15min	30min	60min	120min	15min	30min	60min	120min	15min	30min	60min	120min
Dureza (HRC)	27,020	28,230	34,570	35,780	19,550	28,220	38,870	37,320	20,470	19,920	20,320	21,470
Desvio padrão	0,891	0,625	0,628	1,151	0,339	1,357	1,525	0,595	0,969	0,440	0,588	0,891
Ic95%	26,071	27,564	33,901	34,554	19,189	26,775	37,245	36,687	19,438	19,451	19,694	20,521
	±0,949	±0,665	±0,669	±1,226	±0,361	±1,445	±1,625	±0,633	±1,032	±0,469	±0,626	±0,949
	27,969	28,895	35,239	37,006	19,911	29,665	40,495	37,953	21,502	20,389	20,946	22,419

A análise estatística demonstra que para o tempo de tratamento 120 minutos as temperaturas de 800°C e 900°C não produzem resultados diferentes de dureza HRC, o que pode ser comprovado quando comparamos os intervalos de confiança de ambas as condições de tratamento, levando à conclusão parcial que as durezas são iguais. Com 15 minutos as temperaturas de 700°C e 800°C atuam sobre a precipitação da mesma forma, ou não produzem diferença estatística significativa na microestrutura e conseqüente variação na dureza, fato este explicado devido ao pouco tempo de exposição para temperaturas mais baixas.

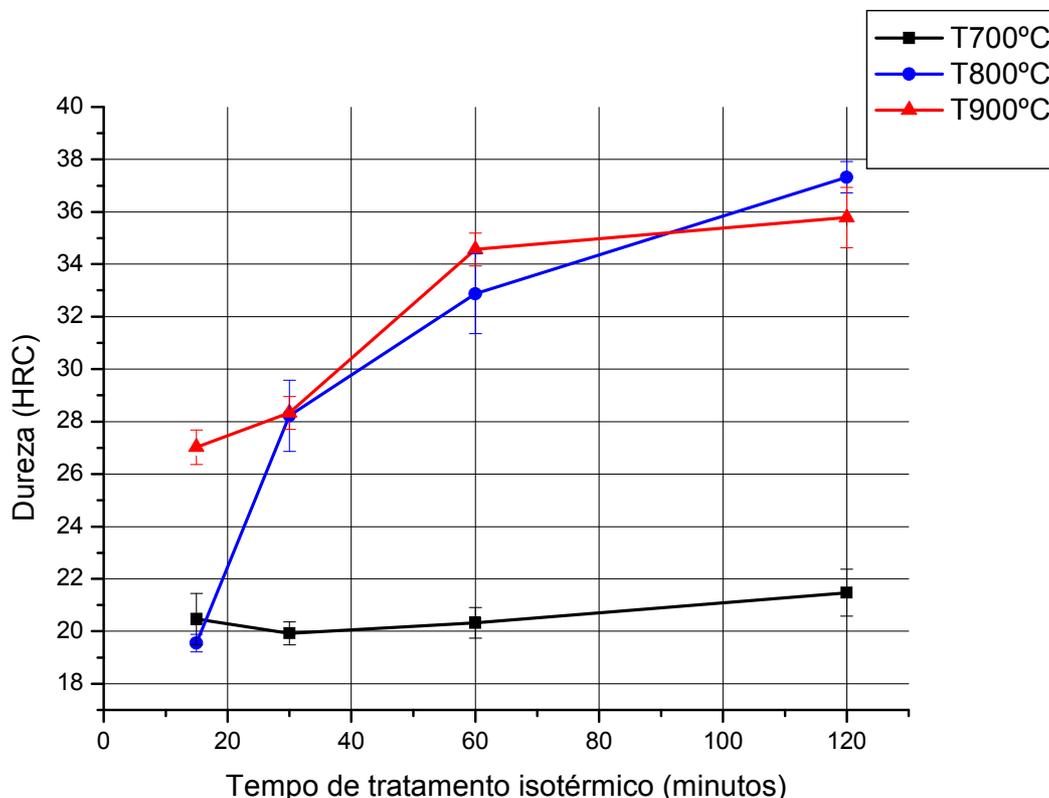


Figura 5. Curva da dureza por tempo de tratamento para 700°C, 800°C e 900°C.

O gráfico da figura 5 mostra o efeito do tempo e temperatura de tratamento nos valores de dureza do aço investigado. Tanto para 800°C quanto para 900°C percebemos a influência positiva do tempo de tratamento, fato este essencialmente causado pela presença de fases intermetálicas, o que não é visto para a temperatura de 700°C confirmando os resultados obtidos em microscopia ótica de não haver presença significativa das fases deletérias.

Existe uma relação indireta entre precipitação e concentração de energia. Quando nas zonas mais propícias a precipitação acumula energia provinda do tratamento térmico, a precipitação é prejudicada. Como observado no gráfico da figura 5, para tempos superiores a 90 minutos, a temperatura de 800°C apresenta valores maiores de dureza que a de 900°C. Uma das possíveis razões reside no fato de existir maior energia onde preferencialmente as fases frágeis precipitam-se, assim existiria um retardo em sua nucleação.

A figura 6 mostra o resultado obtido por MEV de uma amostra tratada a 800°C por 60 minutos, onde é possível visualizar a presença de precipitados intermetálicos com maior clareza. Normalmente as fases deletérias costumam apresentar-se em coloração diferente das matrizes.

Através do programa Noram six podemos inferir dados acerca da composição química pontual de uma determinada amostra. Para tanto é necessário salientar que uma correção percentual (ZAF) é realizada, pelo próprio sistema, em virtude de haver diferenças na emissão de fundo para cada diferente forma que os elementos se apresentam, seja combinado a outras espécies, grupos ou mesmo livres. Fato este ocorre com a emissão de Si que na amostra apresenta um pico maior que a emissão secundária do Fe. Isso não deve ser tomado com verdadeiro uma vez que, já sabemos, através da composição fornecida pelo fabricante que o Fe apresenta uma quantidade maior que Si. Um modo de explicar isto é porque o Si apresenta-se em forma combinada ao carbono. Outro fator a ser considerado durante a análise química é o fato de o sistema ponderar os picos de elementos mais leves como Ca, Al, Mg entre outros, dessa forma maquiando resultados e encobrindo a aparição de emissões de elementos mais importantes. Nesse caso teríamos elevadas quantidades de Al, Ca e Mg quando em condições normais esses elementos estão em baixíssimas quantidades, resultantes do processo de desoxidação e dessulfuração dos aços, além disso, a quantidade total é resultante da integração do pico referido e não apenas do valor do pico fato este visto nos resultados da composição química. As figuras 7.a e 7.b representam resultado do difratograma da análise feita no ponto representado na figura 6.a e 6.b respectivamente. Nas figuras 8.a e 8.b sua respectiva análise química.

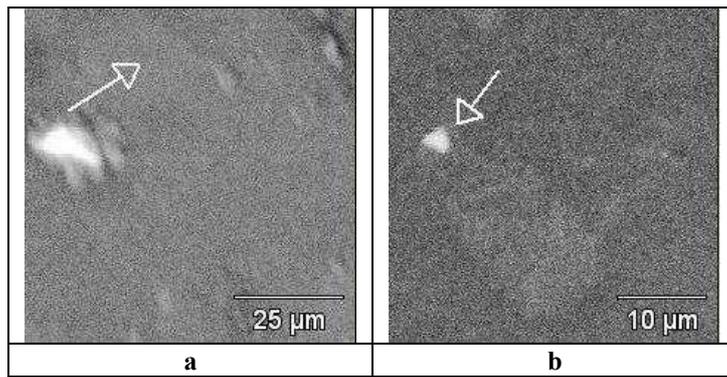


Figura 6.a MEV na região da austenita, 6.b região do precipitado.

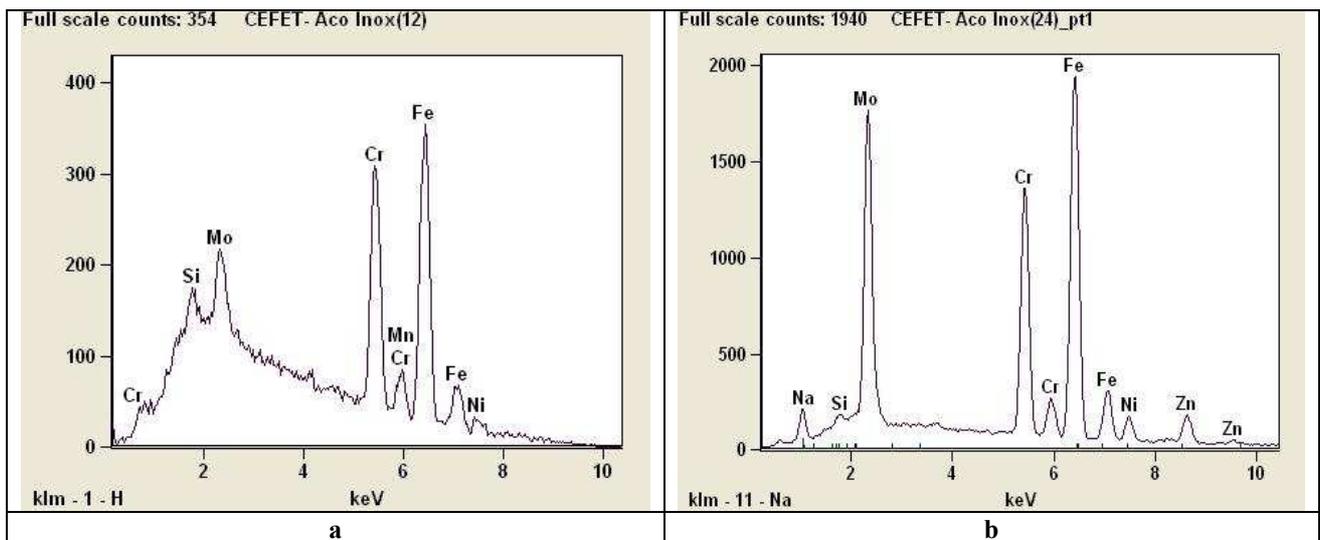


Figura 7.a Difratoograma na região da austenita, 7.b região do precipitado.

a			b		
Fri Dec 11 10:02:42 2009			Fri Dec 11 11:25:01 2009		
Filter Fit Chi-squared value: 1.276 Errors: +/-1 Sigma			Filter Fit Chi-squared value: 6.605 Errors: +/-1 Sigma		
Correction Method: Proza (Phi-Rho-Z)			Correction Method: Proza (Phi-Rho-Z)		
Acc.Voltage: 10.0 kV Take Off Angle: 35.0 deg			Acc.Voltage: 10.0 kV Take Off Angle: 35.0 deg		
Element	Element	Wt.%	Element	Element	Wt.%
Line	Wt.%	Error	Line	Wt.%	Error
Si K	0.31	+/-0.06	Na K	0.19	+/-0.03
Cr K	24.04	+/-0.87	Si K	0.04	+/-0.01
Mn K	1.84	+/-0.64	Cr K	19.79	+/-0.26
Fe K	70.41	+/-2.24	Fe K	71.71	+/-0.78
Ni L	1.10	+/-0.25	Ni L	0.00	+/-0.00
Mo L	2.29	+/-0.22	Zn L	0.53	+/-0.06
			Mo L	7.73	+/-0.12
Total	100.00		Total	100.00	

Figura 8.a Composição química na região da austenita, 8.b região do precipitado.

Sabendo se que a fase sigma concorre com austenita e ferrita pelo teor de cromo, o resultado da análise química mostra um precipitado empobrecido nesse elemento o que nos faz concluir que o precipitado exposto na figura 6.b seja a fase Chi uma vez que o seu teor de cromo apresentado na composição química é menor que na austenita da mesma amostra. Apesar de não existir um número significativo para a porcentagem de carbono não se deve julgar como fase sigma uma vez que na fase Chi o carbono é um elemento traço.

Outro fato a ser notado é o teor de níquel muito baixo. Isso pode ser explicado pelo fato que as emissões de Ferro e Níquel estão bem próximas, como visto nas figuras 7.a e 7.b, onde as emissões secundárias de ambos os elementos tem valores semelhantes. Isso faz com que a emissão principal do níquel não apareça diretamente, mas sim indiretamente na emissão do ferro.

4. CONCLUSÕES

Foi possível a observação, através de microscopia ótica, das fases deletérias nas faixas de temperaturas preestabelecidas, sendo que no tempo de 15 minutos foi verificada a formação de fases deletérias apenas na temperatura de 900°C e para a temperatura de 700°C não houve um expressivo aparecimento das mesmas.

Estatisticamente percebe-se pouca influência das condições extremas dos tratamentos térmicos aplicados sobre a precipitação. Temperaturas de 700 e 800° com tempo de 15 minutos e temperaturas de 800 e 900°C com tempo de 120 minutos não apresentaram variação significativa na dureza das amostras.

O comportamento da dureza é extremamente dependente dos conteúdos de fases intermetálicas, para as temperaturas de 800°C e 900°C, não representando, porém um fator de relevância, para a temperatura de 700°C.

5. AGRADECIMENTOS

À FAPESB pelo suporte financeiro fornecido para a realização do trabalho.

6. REFERÊNCIAS

Chen T.H.; Yang, J. R., 2000, “Effects of solution treatment and continuous cooling on sigma-phase precipitation in a 2205 duplex stainless steel”, *Materials Science and Engineering A311* (2001) 28–41.

Garim, J. L.; Mannheim, R. L., 2008, “Sigma phase precipitation upon industrial like heating of cast heat-resistant steels”, *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 3143–3148.

Ghosh S.K; Mondal S., 2008, “High temperature ageing behaviour of a duplex stainless steel”, *Materials Characterization* 59 (2008) 1776–1783.

Martins, M.; Casteletti, L. C., 2005, “Heat treatment temperature influence on ASTM A890 GR 6A super duplex stainless steel microstructure”, *Materials Characterization* 55 (2005) 225 – 233.

Martins, M.; Casteletti, L. C., 2008, “Microstructural characteristics and corrosion behavior of a super duplex stainless steel casting”, *Materials Characterization* 60 (2009) 150–155.

Martins, M.; Casteletti, L. C., 2009, “Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel”, *Materials Characterization* 60 (2009) 792–795.

Nilsson, J. O., Kangas P., Karlsson T, and Wilson A., 2000, “Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics of s-Phase Formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Superduplex Stainless Steel”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 31A, pp. 35 – 45.

Padilha, A.; Guedes, M., 2004, “Aços Inoxidáveis Austeníticos, Microestruturas e Propriedades”, Ed. Hemus. Curitiba, Brasil.

Pardal, J. M.; Tavares, S. S. M.; de Souza, J. A.; Corte R. R. A.; Abreu, H. F. G., 2008, “Influência do tamanho de grão na precipitação de fases deletérias no aço inoxidável superduplex UNS S32750” Congresso Nacional de Engenharia Mecânica 2008, Salvador, Brasil.

Sathirachinda, N; Pettersson, R.; Pan, J., 2009, “Depletion effects at phase boundaries in 2205 duplex stainless steel characterized with SKPFM and TEM/EDS”, *Corrosion Science* 51 (2009) 1850–1860.

Sieurin H.; Sandstrom R., 2006, “Phase precipitation in duplex stainless steel 2205”, *Materials Science and Engineering A* 444 (2007) 271–276.

Smuk, O.; Nenonen P.; Hanninen, H.; Liimainen, H. J., 2003, “Microstructures of a Powder Metallurgy–Hot-Isostatically Pressed Super Duplex Stainless Steel Forming in Industrial Heat Treatments”, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 35A, pp. 2103 – 2109.

Spiegel, R.S., 1984, “Estatística”, Ed McGraw-Hill, São Paulo, Brasil, Vol 2, pp 233-238;437.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

**INFLUENCE OF ISOTHERMAL TREATMENT CONDITIONS IN
SECONDARY PHASES PRECIPITATION OF SUPERDUPLEX STEEL
SAF 2507**

Pereira, Marco Vinícius Cunha¹, markunha@hotmail.com
Mendes, Aloísio Augusto dos Santos¹, aloisio_mendes88@yahoo.com.br
Farias, Cláudia Teresa Teles¹, claudiateles@ifba.edu.br
Silva, Mário Cezar Alves da¹, mariocezar@ifba.edu.br
Sobral, Maria Dorotéia Costa¹, doroteia@ifba.edu.br

***Abstract:** The Superduplex steels have been developed in last decades due to their remarkable corrosion resistance combined to mechanical properties relatively high. These properties can be reduced because of the secondary phases deleterious present in the steel, such as Sigma and Chi. This paper has worked in order to evaluate, for a superduplex SAF 2507 steel, the influence of thermal treatment parameters on precipitation of intermetallic phases, measured through microstructural analysis by light and scanning electronic microscopy, and Rockwell C hardness. The samples were treated in temperatures of 700°C, 800°C and 900°C, during 15, 30, 60 e 120 minutes. The results have shown that the precipitation of deleterious phases influence directly hardness changing.*

***Key-words:** Superduplex stainless steel; Microstructure; Precipitation; Mechanical properties.*