

EFEITOS DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS DUPLEX

Francis Gabriel Wasserman, francis.gw@gmail.com¹
Debora Carneiro Moreira, debbiemoreira@yahoo.com.br¹
Juan Manuel Pardal, juanmanuelpardal@yahoo.com.br²
Sérgio Souto Maior Tavares, ssmtavares@terra.com.br²

¹UFF – Universidade Federal Fluminense, PGMEC – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria, 156, Sala 302, CEP 24210-240, São Domingos, Niterói-RJ, Brasil.

²UFF – Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, Sala 206B, CEP 24210-240, São Domingos, Niterói-RJ, Brasil.

Resumo: Os aços inoxidáveis Duplex (AID) e Lean Duplex (AILD) constituem uma família de aços inoxidáveis comumente empregados em umbilicais, equipamentos e tubulações de processo na indústria petroquímica e offshore, onde são requeridos materiais com altos valores de resistência mecânica e elevada resistência à corrosão. No entanto, tratamentos térmicos em baixas temperaturas podem provocar o endurecimento e aumento da resistência ao desgaste destes aços. Neste trabalho foram realizados tratamentos térmicos de envelhecimento nos aços UNS S32304 e UNS S32205 a 400°C e 475°C para diferentes intervalos de tempo. Deste modo, mediante os valores experimentais de dureza obtidos, foram modeladas as curvas de envelhecimento de modo a evidenciar a cinética de precipitação da fase α' na matriz ferrítica. Os resultados obtidos foram analisados e comparados entre os aços inoxidáveis estudados. Este estudo possibilitou a observação de dois estágios de envelhecimento nos AID e AILD tratados a 475°C, além da modelagem de um desses estágios.

Palavras-chave: Aços duplex, Propriedades Mecânicas, Modelagem

1. INTRODUÇÃO

Os Aços Inoxidáveis Duplex (AID) são cada vez mais utilizados no Brasil nas indústrias química, petroquímica e no setor energético (Reick, 1992). Sua vasta aplicação se deve à sua excelente resistência à corrosão aliada à elevada resistência mecânica e tenacidade ao impacto, conferidas por uma microestrutura bifásica composta por proporções semelhantes de ferrita (δ) e austenita (γ) (Muthupandi, 2003).

Nos anos 80 foram desenvolvidas ligas do tipo Lean Duplex (AILD) que possuem uma menor concentração de elementos de liga, em especial o Mo, o que faz com que sejam muito atrativas por causa do baixo custo, ainda que mais susceptíveis à corrosão e com menor resistência mecânica se comparados com os AID (Butting, 2009).

Entretanto, apesar das boas características dos AID e AILD, ao serem aquecidos em certas faixas de temperaturas apresentam a precipitação de fases intermetálicas tais como α' , γ_2 e σ causando endurecimento mecânico, perda da resistência à corrosão e da tenacidade ao impacto. Este fenômeno é mais recorrente nos AID se comparados aos AILD devido ao maior teor de Mo na liga. Este fato faz com que a temperatura de trabalho desses aços seja limitada, uma vez que aproximadamente entre 300 e 550°C já é observada a precipitação de α' , sendo a cinética de precipitação mais elevada a 475°C, fenômeno conhecido como fragilização a 475°C (Tavares, 2005).

Muitos trabalhos (Maehara, 1983; Tavares, 2000 e Pardal, 2009) foram realizados a respeito do envelhecimento dos AID e aços inoxidáveis super duplex (AISD) em altas temperaturas de tratamento de modo a estudar principalmente a precipitação da fase sigma (σ). No entanto, sobre a precipitação de α' pela decomposição espinoidal da fase ferrítica encontram-se alguns estudos feitos para longos períodos de envelhecimento (Llanes, 1997; Park, 2002 e Pardal, 2009). Deste modo, o objetivo deste trabalho é caracterizar e modelar a cinética da precipitação da fase α' para estágios iniciais de envelhecimento nos AILD UNS S32304 e AID UNS S32205, de acordo com as curvas de endurecimento levantadas.

O diagrama de fase apresentado na Fig. (1) ilustra esquematicamente a precipitação das fases intermetálicas de acordo com a temperatura de envelhecimento e a influência dos elementos de liga que aumentam a velocidade das reações assim como a faixa de temperatura em que elas ocorrem.

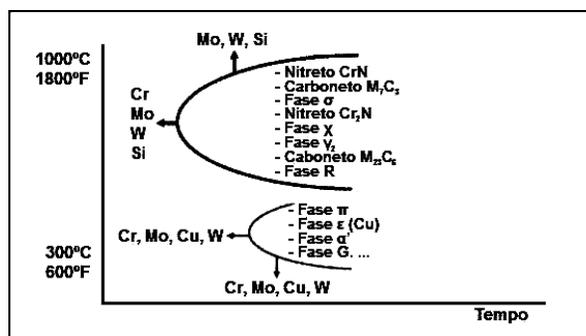


Figura 1. Diagrama TTT esquemático das fases precipitadas em AID (Charles, 2007)

Na Fig. (2) são mostradas as curvas de precipitação típicas de diferentes aços da família duplex, segundo Charles (2007). Como se pode observar neste diagrama, a partir de aproximadamente 1 hora exposto à temperatura de 475°C a precipitação de α' começa a ocorrer nos AID UNS S32205. Enquanto que a precipitação de α' no AILD UNS S32304 só deveria ocorrer após 3 horas de exposição. Este fato é corroborado qualitativamente pela Fig. (1), onde teores mais elevados de Cr, Cu e Mo são responsáveis pela diminuição do tempo necessário para que α' comece a se precipitar.

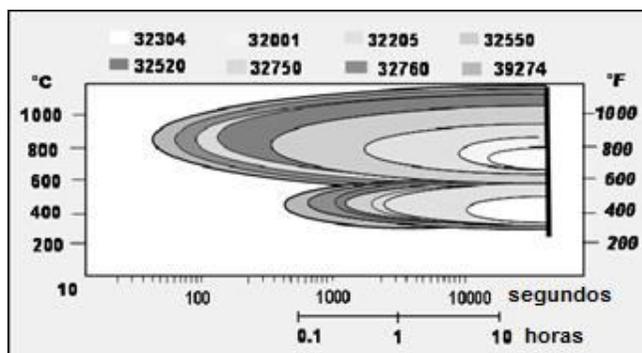


Figura 2. Diagrama TTT de fases precipitadas em AID, AILD e AISD (Charles, 2007)

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho, foram recebidos dois tipos de aços inoxidáveis (AI) atendendo às designações UNS S32205 e UNS S32304, Duplex e Lean Duplex, respectivamente. A Tab. (1) apresenta as características dos produtos como recebidos, assim como as Tab. (2) e Tab. (3) mostram, respectivamente, os valores referentes às propriedades mecânicas e composição química de cada um destes materiais.

Tabela 1. Características dos AID estudados.

| Designação do Material | Produto | Espessura (mm) | Tratamento Térmico |
|------------------------|---------|----------------|--------------------|
| UNS S32205 | Chapa | 1,00 | Solubilização |
| UNS S32304 | Chapa | 1,00 | Solubilização |

Tabela 2. Propriedades mecânicas típicas na temperatura ambiente (24-27 °C) dos AID estudados.

| Material | σ_{LE} (MPa) | σ_{LR} (MPa) | Alongamento (%) |
|------------|---------------------|---------------------|-----------------|
| UNS S32205 | 500 | 620-720 | 25 |
| UNS S32304 | 400 | 600 | 25 |

Tabela 3. Composição química dos AI analisados.

| Material | Composição química (% em peso). Fe balanço. | | | | | | | | | | |
|------------|---|------|------|------|------|-------|------|---|-------|------|-------|
| | Cr | Ni | Mo | Mn | Si | N | Cu | W | C | P | S |
| UNS S32205 | 22,5 | 5,30 | 2,90 | 1,85 | 0,32 | 0,166 | 0,03 | - | 0,023 | 0,03 | 0,001 |
| UNS S32304 | 23 | 4,50 | 0,30 | 1,0 | 0,50 | 0,10 | 0,30 | - | 0,030 | 0,04 | 0,04 |

Amostras de aproximadamente 13 x 15 x 1mm foram retiradas dos materiais como recebidos para realização de ensaios de dureza e caracterização microestrutural por microscopia óptica (MO). Em seguida foram tratadas isotermicamente a 400 e 475°C em intervalos de 2 horas no período de 0 a 24 horas, utilizando água como meio de resfriamento. Posteriormente foram realizados ensaios de dureza pelo método Vickers, tanto nas amostras como recebidas, como naquelas tratadas isotermicamente.

Para a análise por MO, foi empregado um microscópio óptico modelo OPTON. Esta caracterização permitiu avaliar as mudanças microestruturais em comparação com as amostras como recebidas das condições que apresentaram o maior endurecimento. Para o ataque metalográfico foi utilizada uma solução aquecida composta de 20ml de HCl em 100ml H₂O destilada e 0,3 a 0,6g de metabissulfato de potássio, ataque também conhecido por Beraha (ASM HANDBOOK, 2004), de modo a quantificar o percentual de ferrita (δ) e austenita (γ) e eventualmente verificar a precipitação de fases deletérias.

As fases de ferrita (δ) e austenita (γ) foram quantificadas com o auxílio do programa *Image Tools* v.3.0.(UTHSCSA, 2009), onde a análise foi realizada tomando como média 10 imagens por condição de tratamento e aumentos metalográficos diferentes.

Após a obtenção das curvas de endurecimento dos aços foi feita uma modelagem das mesmas de modo aproximar os resultados reais aos modelados através da equação obtida por Pardal (2009). Em seguida, a equação que descreve a variação de dureza com o tempo de envelhecimento foi avaliada de forma a identificar e analisar as suas variáveis efetuando uma correlação com as condições obtidas nos ensaios.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. (3) são comparadas as curvas de endurecimento do AID nas temperaturas de 400°C e 475°C. O gráfico demonstra que as amostras envelhecidas a 475°C apresentam um endurecimento mais acentuado nas primeiras 8h de envelhecimento, alcançando 310HV, após as quais a curva assume um crescimento mais suave até às 22h, com um aumento de 14HV neste período. Começa então um segundo estágio de endurecimento que atinge 346HV. A 400°C acontece um endurecimento significativo nas duas primeiras horas de envelhecimento, alcançando 276HV e após 18h experimentaram-se variações nos valores de dureza medidos. Devido à menor cinética de precipitação, a dureza das amostras envelhecidas a 400°C é inferior à obtida a 475°C para todas as condições ensaiadas.

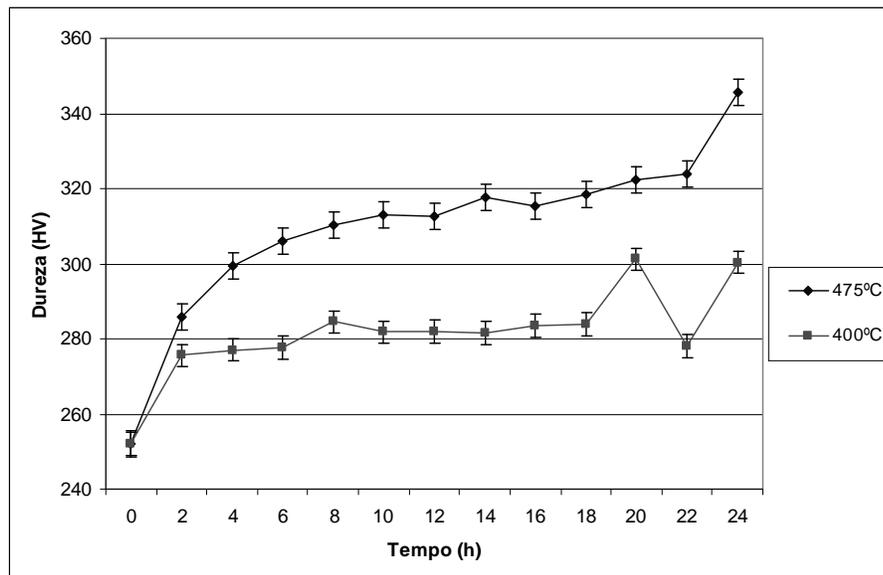


Figura 3. Valores de dureza obtidos nas amostras do AID envelhecidas a 400°C e 475°C

Ao comparar o endurecimento do AILD envelhecido a 400°C e 475°C, observa-se na Fig. (4) que a dureza aumenta continuamente até 6h de envelhecimento a 475°C, alcançando 283HV. Logo, os valores se mantêm constantes até as 16h de envelhecimento, onde se inicia a segunda etapa do endurecimento, atingindo finalmente 307HV. Para a temperatura de 400°C o incremento na dureza ocorre continuamente até as 4h, passando de 233HV para 259HV, momento a partir do qual se exhibe uma pequena oscilação nos valores. Assim como no AID, as amostras envelhecidas a 400°C apresentam valores de dureza inferiores se comparados àquelas envelhecidas a 475°C.

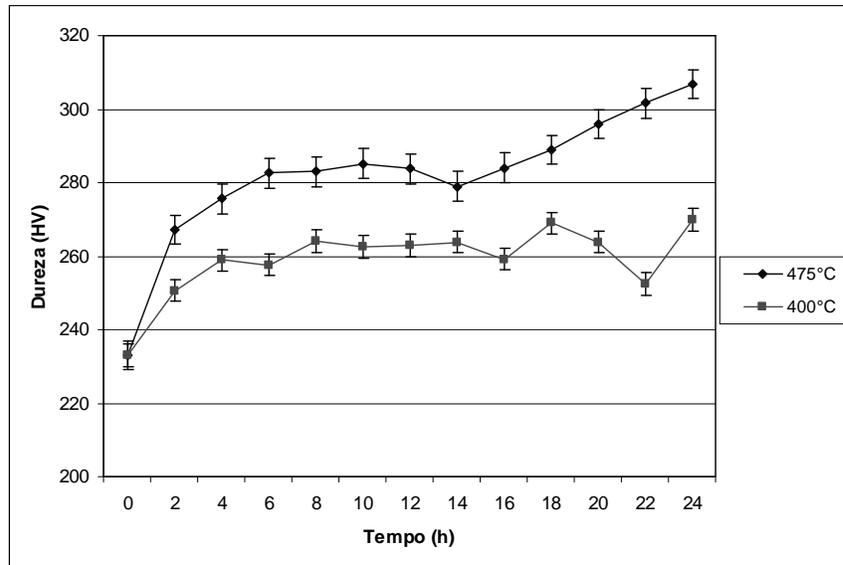


Figura 4. Valores de dureza obtidos nas amostras do AILD envelhecidas a 400°C e 475°C

A Fig. (5) mostra as durezas obtidas de acordo com o tempo de envelhecimento a 475°C para as amostras dos dois aços estudados. Como esperado, as amostras de AID apresentam maior dureza que as amostras de AILD para qualquer tempo de envelhecimento devido à maior concentração de Mo e, por este mesmo motivo é possível identificar que a diferença de dureza entre o AID e o AILD cresce ao longo do tempo de envelhecimento, variando de 19HV a 39HV para 24h de envelhecimento. Observa-se também que o endurecimento a 475°C se dá em dois estágios para o AID e o AILD.

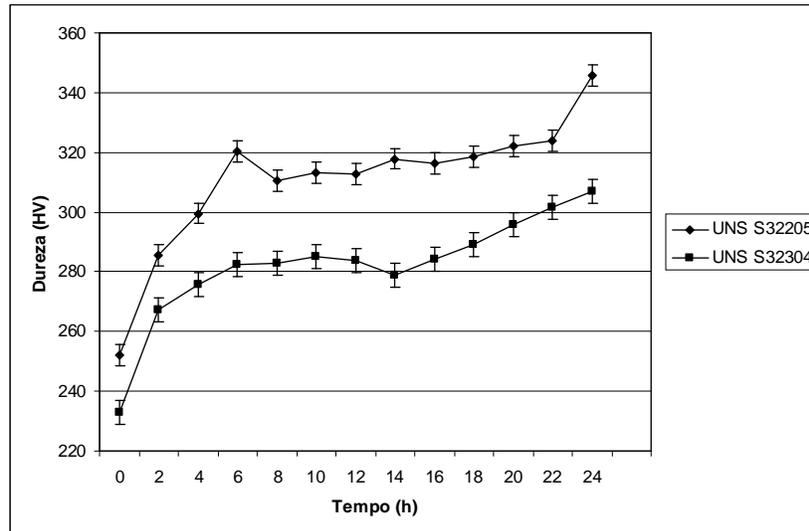


Figura 5. Comparação entre as durezas obtidas para as amostras de Lean Duplex (UNS S32304) e Duplex (UNS S32205) envelhecidas a 475°C.

Com o intuito de compreender a divisão de estágios no endurecimento, foi realizado o estudo metalográfico das amostras de AID como recebida e envelhecidas por 10h e 14h, assim como das amostras de AILD como recebida e envelhecida por 10h. Nas Fig. (6a) e Fig. (6c) estão as micrografias das amostras no estado solubilizado e nas Fig. (6b) e Fig. (6d) as amostras envelhecidas por 10 horas. As amostras de AID e AILD como recebidas apresentaram um percentual de ferrita de 65% e 63%, respectivamente, enquanto que as amostras envelhecidas por 10h apresentaram 71% e 70% de ferrita, respectivamente.

Modificações microestruturais significativas não foram evidenciadas em ambos os materiais estudados, denotando que muito provavelmente o efeito de endurecimento tenha sido somente atribuído à precipitação de α' , como observado por Tavares (2000). No entanto, estudos mais profundos empregando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) devem ser realizados para corroborar estes fatos.

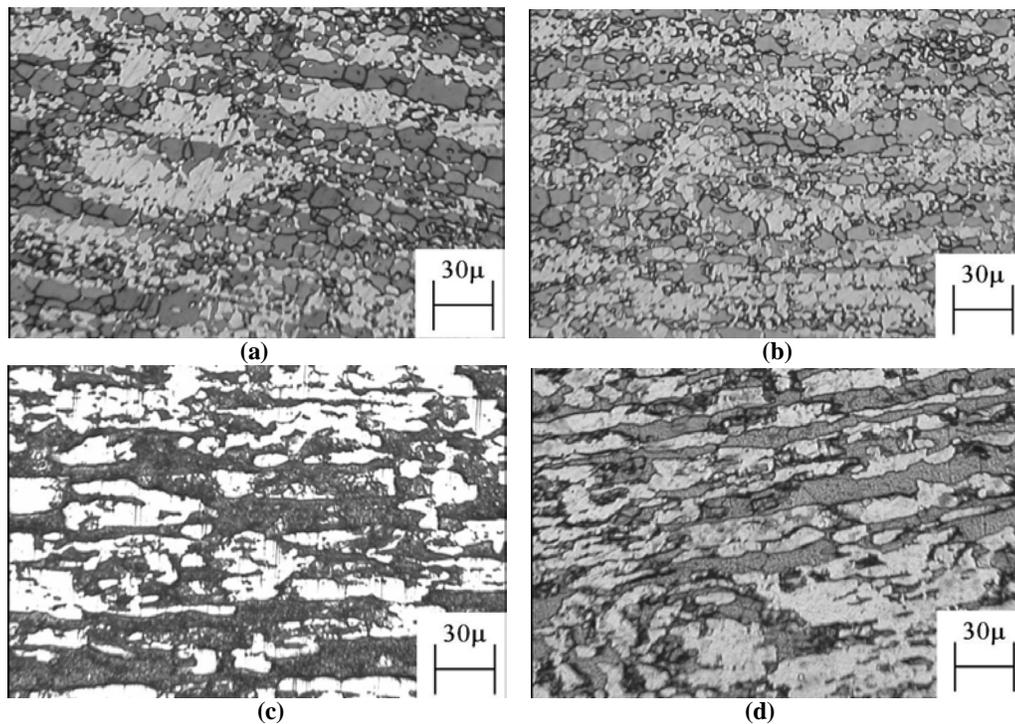


Figura 6. Micrografias das amostras de AID e AILD: (a) Duplex solubilizado; (b) Duplex envelhecido por 10h; (c) Lean Duplex solubilizado; (d) Lean Duplex envelhecido por 10h.

Pelas curvas de precipitação mostradas na Fig. (2) pode-se observar que a partir de aproximadamente 1 hora exposto à temperatura de 475°C a precipitação de α' começa a ocorrer nos AID UNS S32205, o que condiz com a prévia suposição de que o endurecimento observado se deva ao surgimento de α' . No entanto, também se pode observar que a precipitação de α' no AILD UNS S32304 só deveria ocorrer após 3 horas de exposição, o que não explicaria o endurecimento inicial obtido. Porém, o endurecimento poderia ser atribuído à presença de outras fases, tais como a fase ϵ rica em Cu, pois o teor deste elemento é aproximadamente 10 vezes maior em relação ao UNS S32205. No entanto, este fato deveria também ser corroborado por MET.

Na Fig. (5) podem-se identificar duas etapas no envelhecimento dos AID e AILD quando tratados a 475°C. Análises mais profundas permitem evidenciar certas semelhanças das curvas em estágios iniciais de envelhecimento. Deste modo pode ser realizada uma modelagem do comportamento nesses estágios utilizando a Eq. (1).

$$HV_{(t)} = \frac{HV_i}{1 - a \cdot t^b} \quad (1)$$

Onde:

$HV_{(t)}$ – Valor de dureza Vickers em função do tempo de envelhecimento

HV_i – Valor de dureza Vickers no estado inicial

a – Constante dependente dos valores de dureza em estágios iniciais de envelhecimento

b – Expoente do tempo de envelhecimento

t – Tempo de envelhecimento (h)

Nas Figs. (7) e (8) mostram-se as respectivas funções ajustadas aos valores experimentais de cada material no tratamento a 475°C nas primeiras 15h de envelhecimento, exibindo um coeficiente de correlação próximo da unidade.

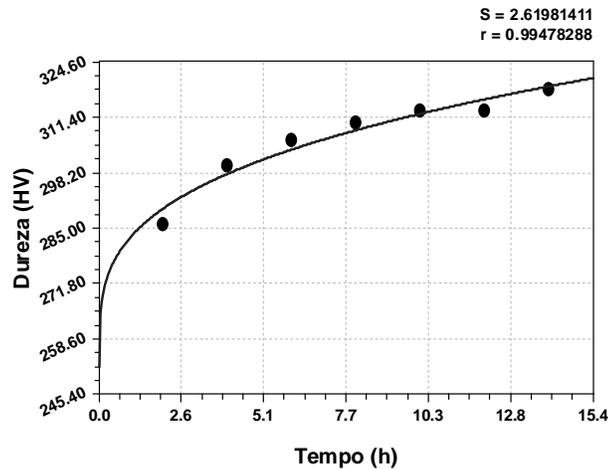


Figura 7. Modelagem da dureza a 475°C do UNS S32205.

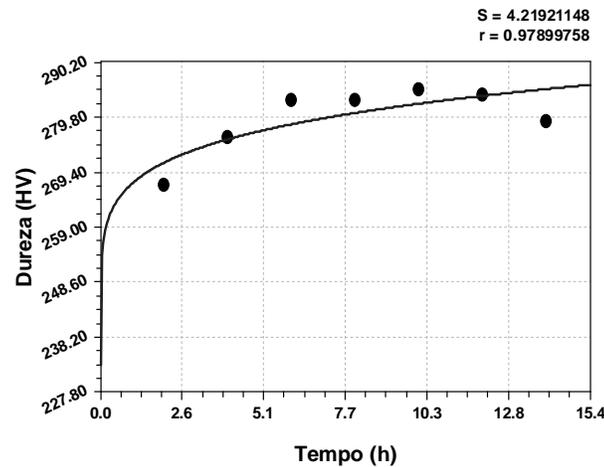


Figura 8. Modelagem da dureza a 475°C do UNS S32304.

Por serem curvas diferentes percebe-se que as constantes usadas na equação de aproximação mudam de acordo com o material. A Tab. (4) apresenta os valores encontrados para as constantes (HV_i , a e b) usadas na função para cada um dos dois materiais estudados.

Tabela 4. Valores das constantes obtidas para cada material tratado a 475°C.

| Material | Constantes | | |
|------------|------------|----------|----------|
| | HV_i | a | b |
| UNS S32205 | 252 | 0,110621 | 0,242834 |
| UNS S32304 | 233 | 0,128899 | 0,132986 |

A partir da análise da Tab. (4) percebe-se que os valores assumidos para HV_i estão diretamente relacionados com os valores encontrados experimentalmente para a dureza de cada material no estado inicial, sendo 233HV para os AILD e 252HV para os AID. Os valores das constantes a e b são relacionados à cinética de precipitação da fase α' de acordo com Pardal (2009). Isso pode ser visualizado na comparação das Figs. (7) e (8) com a Tab.(4) onde se denota que para maiores valores de a há um aumento inicial da dureza maior. Os valores da constante a obtidos para os AILD e AID encontram-se próximos, porém, para obter uma distinção mais precisa das mesmas deverão ser realizados uma maior quantidade de ensaios de envelhecimento no período de até 2 horas. Entretanto, os valores obtidos da constante a mostram-se compatíveis com aqueles obtidos por Pardal (2009) para AISD. Por outra parte, a constante b está diretamente relacionada com o aumento do raio de curvatura da função e com os valores de dureza em estágios mais avançados.

4. CONCLUSÕES

O presente estudo permite concluir que:

Foram diferenciados dois estágios de envelhecimento nos AID e AILD tratados a 475°C.

Foi noticiado maior endurecimento no AID devido ao maior teor de Mo que acelera a cinética de precipitação de α' .

O endurecimento no AILD pode ser atribuído à provável formação da fase ϵ , porém, estudos mediante MET devem ser realizados para comprovar a presença deste precipitado.

Foi possível a realização da modelagem mediante a equação $HV_{(t)} = HV_i/(1-a.t^b)$ no primeiro estágio de envelhecimento com bom coeficiente de correlação para ambos os materiais.

5. AGRADECIMENTOS

À CAPES, FAPERJ e CNPq pelo suporte financeiro na realização deste trabalho.

6. REFERÊNCIAS

- ASM International, 2004, "Metals Handbook Volume 09. Metallography and Microstructures", CD-ROM., p. 2733.
- Butting, "Processing duplex/superduplex", Catálogo de Produtos, disponível em: <http://www.butting.com.cn/download/brochures/14DuplexGB-eg.pdf>
- Charles, J., 2007, "Past, present and future of duplex stainless steels", Duplex'07, Grado, Italy.
- Maehara, Y.; Koike, M.; Fujino, N.; Kunitake, T., 1983, "Precipitation of σ phase in a 25Cr-7Ni-3Mo Duplex Phase Stainless Steel", Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol. 23, N°3, pp. 240-246.
- Muthupandi, V.; Bala Srinivasan, P.; Seshadri, S.K.; Sundaresan, S., 2003, "Effect of Weld Metal Chemistry and Heat Input on the Structure and Properties of Duplex Stainless Steel Welds", Materials Science and Engineering A, Vol. 358, pp. 9-16.
- Llanes, L.; Mateo, A.; Violan, P.; Méndez, J.; Anglada, M., 1997, "On the High Cycle Fatigue Behavior of Duplex Stainless Steels: Influence of Thermal Aging", Materials Science and Engineering, Vol. A234-236, pp. 850-852.
- Pardal, J.M., 2009, "Efeitos dos Tratamentos Térmicos nas Propriedades Mecânicas, Magnéticas e na Resistência a Corrosão de Aços Inoxidáveis Superduplex", Tese de Doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói – Brasil.
- Park, C.-J.; Kwon, H.-S., 2002, "Effects of Aging at 475°C on Corrosion Properties of Tungsten-Containing Duplex Stainless Steels", Corrosion Science, Vol. 44, pp. 2817-2830.
- Reick, W; Pohl, M; Padilha, A.F., 1992, "O Desenvolvimento dos aços inoxidáveis Ferríticos-Austeníticos com Microestrutura Duplex", Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Belo Horizonte, Vol.48, N°409
- Tavares, S.S.M.; da Silva, M.R.; Neto, J.M., 2000, "Magnetic Property Changes During Embrittlement of a Duplex Stainless Steel", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 313, pp. 168-173.
- Tavares, S.S.M.; de Noronha, R.F.; da Silva, M.R.; Neto, J.M.; Pairs, S., 2001, "475°C Embrittlement in a Duplex Stainless Steel UNS S31803", Materials Research, N°4, pp. 237-240.
- Tavares, S.S.M.; Terra, V.F.; de Lima Neto, P.; Matos, D.E., 2005, "Corrosion Resistance Evaluation of the UNS S31803 Duplex Stainless Steels Aged at Low Temperatures (350 to 550°C) Using DLEPR Tests", Journal of Materials Science, Vol. 40, pp. 4025-4028.
- Image Tool Version 3.0 Department of Dental Diagnostics Science at Texas Health Science Center (UTHSCSA), San Antonio, Texas. Disponível em: <<http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>>

7. DIREITOS AUTORAIS

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



VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA
VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING
18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil
August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil

EFFECTS OF THERMAL AGING ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF DUPLEX STAINLESS STEELS

Francis Gabriel Wasserman, francis.gw@gmail.com¹
Debora Carneiro Moreira, debbiemoireira@yahoo.com.br¹
Juan Manuel Pardal, juanmanuelpardal@yahoo.com.br²
Sérgio Souto Maior Tavares, ssmtavares@terra.com.br²

¹UFF – Universidade Federal Fluminense, PGMEC – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Rua Passo da Pátria, 156, Sala 302, CEP 24210-240, São Domingos, Niterói-RJ, Brasil.

²UFF – Universidade Federal Fluminense, Rua Passo da Pátria, 156, Sala 206B, CEP 24210-240, São Domingos, Niterói-RJ, Brasil.

Abstract: *Lean Duplex(LDSS) and Duplex stainless steel (DSS) are a group of stainless steels commonly used umbilicals, equipment and process piping in the petrochemical and offshore industries, where materials with elevated values of mechanical strength with a high corrosion resistance are needed. Heat treatments at low temperatures can cause hardening and increasing the wear resistance of Duplex stainless steels. In this work aging treatment was carried in DSS UNS S32304 and UNS S32205 at 400 ° C and 475 ° C in different time conditions. Thus, with the experimental values of hardness obtained, were modeled aging curves in order to understand the kinetics of precipitation of alpha phase in the ferritic matrix. The results were analyzed and compared.*

Key Words: *Duplex Stainless Steel, Mechanical Properties, Modeling*