

# COMPORTAMENTO MECÂNICO E ESTUDO METALOGRÁFICO DO AÇO INOXIDÁVEL HIPER DUPLEX SAF3207HD TRATADO TERMICAMENTE

<sup>1</sup> Fabiana Miwa Tasaka; <sup>2</sup> Susana Marraccini Giampietri Lebrão

<sup>1</sup> Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

<sup>2</sup> Professora da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

**Resumo.** *Este trabalho tem como objetivo investigar as alterações microestruturais causadas pelo tratamento térmico à temperatura de 475°C para o aço UNS 2707HD. O material em estudo foi submetido ao tratamento térmico de envelhecimento em uma temperatura estável de 475°C, sendo analisadas suas características em 10,60 e 600 minutos, e solubilizado a 1100°C por 40 minutos, sendo posteriormente resfriado em água. Após os tratamentos térmicos foram avaliadas as microestruturas com ataque Behara II, KOH, NH<sub>4</sub>OH e reagente Vilella, para verificação de precipitação nas temperaturas próximas de 475°C e posteriormente realizado um ensaio de dureza. Foi possível observar que o aumento de dureza ocorrido nos corpos de prova ocorreu proporcionalmente com o tempo de tratamento que o aço foi submetido, podendo ser evidenciado pela presença da precipitação da fase  $\alpha'$ , uma vez que as imagens microestruturais obtidas não apresentaram nenhuma outra precipitação de fase na temperatura em estudo, podendo ser evidenciadas apenas as fases de ferrita e austenita. Assim pôde-se concluir que a formação da fase  $\alpha'$  remete ao aço maiores valores de dureza e consequentemente menor tenacidade.*

## Introdução

Há mais de 15 anos, em indústrias químicas e petroquímicas, indústrias de óleo, gás e refinarias são encontradas diversas aplicações dos aços inoxidáveis, sendo os principais utilizados o duplex, super-duplex e o hiper-duplex. Suas propriedades são atribuídas à combinação de alta resistência à corrosão, excelentes propriedades mecânicas além de possuir baixo custo quando comparado a outros materiais de alto desempenho, como por exemplo, ligas de níquel e aços inoxidáveis superausteníticos.

A utilização de aços inoxidáveis duplex tem obtido sucesso dentro de diversas aplicações nas indústrias. Sua combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão são particularmente valorizadas na área petroquímica. A deformação a quente nas duas fases deste material ainda é um ponto crítico a ser tratado, pois a resposta mecânica é diferente nas fases presentes, sendo elas a fase austenita e ferrita, muitas vezes, conduzindo a formação de fendas na estrutura. Em função de melhorar este material, foram criados então os aços inoxidáveis hiperduplex. Exposto em altas temperaturas (aproximadamente 250°C) por períodos prolongados, há mudanças em sua microestrutura, resultando na redução de resistência ao impacto do material.

Aços hiperduplex são os aços inoxidáveis duplex modernos criados recentemente, com maiores adições de cromo, molibdênio, níquel e nitrogênio. Os teores elevados destes componentes em conjunto pode dar a liga uma alta resistência mecânica. Apesar de possuírem excelentes propriedades mecânicas e ótima resistência à corrosão, quando são expostos a temperaturas entre 600 e 1000°C, algumas transformações de fases podem ocorrer, como por exemplo, uma possível precipitação de nitreto de cromo, carboneto de cromo e a formação da fase sigma.

Os aços inoxidáveis são agrupados em três classes, sendo elas os martensíticos, os ferríticos e os austeníticos. Os martensíticos são ligas de ferro e cromo com composições que interceptam o campo austenítico no diagrama de fases sendo endurecíveis por tratamento térmico de têmpera. Os ferríticos são ligas de ferro e cromo que não endurecem por tratamento térmico de têmpera. Já os austeníticos são ligas de ferro, cromo e níquel que não

endurecem por tratamento térmico de têmpera, sendo predominantemente austeníticas após tratamento térmico comercial (SILVA E MEI, 1988).

A exposição do aço inoxidável austenítico em elevadas temperaturas por longos períodos de tempo pode resultar na formação de diversas precipitações. A precipitação de carbonetos pode dar origem ao fenômeno conhecido como sensitização, que pode causar a corrosão intergranular em certos ambientes (Sedriks, 1996).

Quando os aços duplex são submetidos a temperaturas abaixo de 525°C, numa faixa entre 425 a 475°C, ocorre a transformação de fase através da decomposição espinodal para formação da fase  $\alpha'$ , tendo sua cinética mais rápida a 475°C. (ALBUQUERQUE et al., 2010). Este mecanismo é responsável pela formação da fase  $\alpha$  inicial em duas fases, uma fase  $\alpha$  pobre em cromo e outra fase,  $\alpha'$  rica em cromo. Uma observação a ser feita é que a fase austenita não sofre transformação nesta região (SILVA et al., 2009).

A ferrita após envelhecimento a temperaturas inferiores a 475°C pode se decompor em fase  $\alpha'$  (rica em cromo, paramagnética e não podendo ser reconhecida por ferritoscópio) e fase  $\alpha$  (rica em ferro e sendo assim ferromagnética e reconhecida por um ferritoscópio). Constata-se que a formação da fase  $\alpha'$  em aços próximos ao aço inoxidável dúplex UNS S31803 pode ocorrer também pela decomposição espinodal da ferrita; foi observada apenas a formação da fase  $\alpha'$  a partir da ferrita original (MAGNABOSCO, 2007).

A formação de fase  $\alpha'$  provoca o endurecimento dos aços dúplex por partículas finamente dispersas de  $\alpha'$  na própria ferrita original. O surgimento da fase  $\alpha'$  é indicado com o aumento da dureza com os tempos de envelhecimento na temperatura de 475°C, assim como a diminuição da tenacidade devido ao aumento da dureza (SOLOMON e DEVINE, 1982).

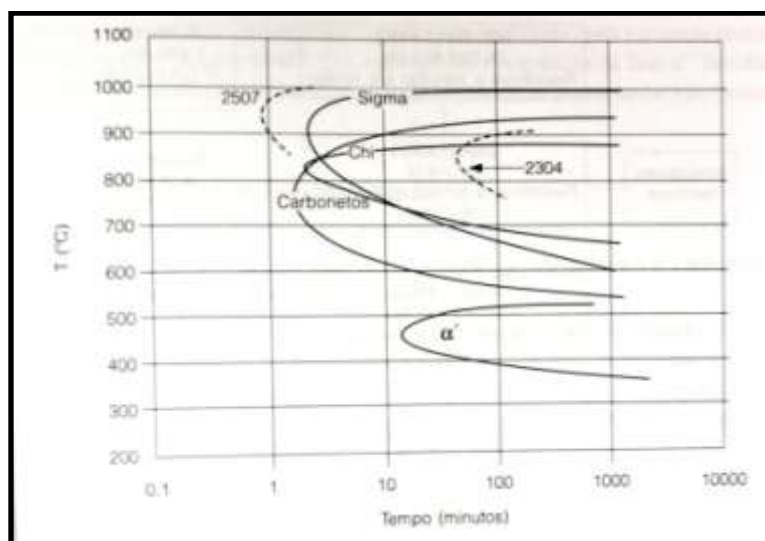


Figura 1 – Curva de transformação isotérmica de precipitação em aço DIN – W.Nr. 1.4462 (2505 / UNS S31803) após solubilização a 1050°C. FONTE: Silva e Mei, 2006.

As curvas da figura 1 indicam o tempo necessário, a cada temperatura, para o início da precipitação da fase indicada (carbonetos, sigma, chi ou  $\alpha'$ ). As linhas pontilhadas indicam o início da precipitação de intermetálicos em duas outras composições típicas de aços duplex (2507/ UNS S31803 e 2304/UNS S32304). A precipitação é mais rápida no aço com teores de cromo e molibdênio mais altos (2507/UNS S32750).

A precipitação em estudo neste presente trabalho da fase  $\alpha'$  (fragilização de 475°C) pode ser detectada após longos períodos de tempo em temperaturas baixas, aproximadamente 300°C. As principais características desta fase estão expostas na tabela I.

Tabela 1 – Principais características da fase  $\alpha'$ 

Fase	Estrutura Cristalina	Faixa de Temperatura de formação [°C]	Composição Química [%]				
			Fe	Cr	Ni	Mo	Outros
$\alpha'$	CCC	300 - 525	12	72	3	10	3 Si

Fonte: Londoño, 1997

Uma variedade de técnicas tem sido desenvolvida para a detecção de fase  $\alpha'$ . Ensaios de emissão acústica (Acoustic Emission - AE) apresentaram uma boa correlação com a quantidade  $\alpha'$  que forma em deformações diferentes em aços 304 inoxidáveis austeníticos. Esta técnica pode ainda detectar a presença da martensita pré-existente. O mais comum é a verificação da fase  $\alpha'$  por microscopia de transmissão.

Não existe ataque metalográfico específico para caracterizar a fase  $\alpha'$ . Para a análise das principais precipitações nos aços inoxidáveis duplex, podem ser realizados os ataques descritos na tabela 2.

Tabela 2 – Ataques possíveis e indicados para o estudo da precipitação em aços inoxidável duplex.

Ataque	Especificações	Resultado observado
NH <sub>4</sub> OH	Concentrado. Ataque eletrolítico com 1,5 - 6V de diferença de potencial. Duração do ataque: 10 - 60s	Com 1,5V: Carbonetos completamente atacados dentro de 40s. Fase sigma não identificada em 180s. Com 6V: Fase sigma atacada em 40s e não há especificações quanto a coloração obtida.
Behara II	200 mL de HCl + 1000mL de H <sub>2</sub> O	Adiciona-se de 0,5 - 1,0g de K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> para cada 100mL de solução. Imergir o corpo na solução em temperatura ambiente em um período de 30 - 120s ou até que a superfície se torne avermelhada. Austenita aparece com coloração amarelada (bege) e ferrita com cor azulada.
KOH (Reagente Murkami)	10g de K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> + 10g de KOH ou 7g de NaOH. Ataque em temperatura ambiente.	Ataque em 60s: Revela-se carbonetos. Fase sigma é identificada com ataque de 3 minutos, adquirindo cor azulada. Fase ferrítica adquire coloração amarelada (amarelo + marrom). Não há a identificação da fase austenítica.
Reagente Vilella	1g de ácido pícrico + 5mL de HCl + 100mL de Etanol	Ataque de 1min: Há a evidência de limites de partículas secundárias, como os carbonetos, fase sigma, ferrita delta e ataque a fase martensítica.

FONTE: American Society for Metals, 1971

## Materiais e Métodos

### Confeção dos corpos de prova e tratamento térmico

Foram confeccionados para este experimento quatro corpos de prova, do aço inoxidável hiperduplex UNS 2707HD cuja composição química pode ser observada na tabela 2. Os corpos de provas foram obtidos a partir de um tubo de diâmetro de 1" (25,4 mm), de acordo com a figura 2.

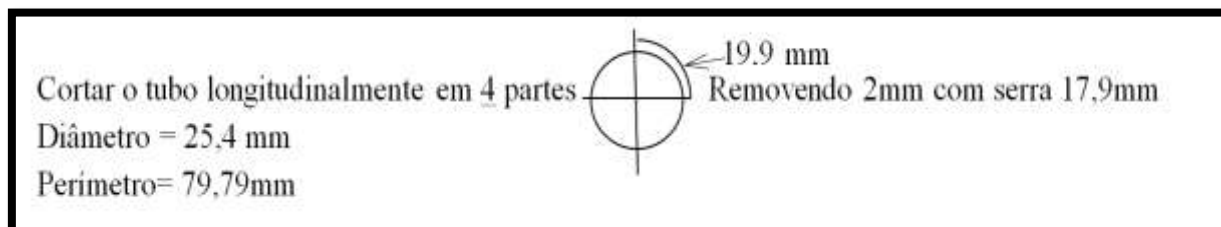


Figura 2 – Obtenção dos corpos de prova para realização do experimento.

Foi utilizado um aço inoxidável hiper duplex UNS 2707HD, composição nominal na tabela II, que será submetido ao processo de envelhecimento em uma temperatura estável de 475°C, sendo analisadas suas características em 10, 60 e 600 minutos, posteriormente resfriado em água com objetivo de identificar a precipitação da fase  $\alpha'$ .

Tabela 2 - Composição química do aço UNS 3207HD (Sandvik, 2011) Wt%.

%C máx.	%Si	%Mn	%P máx.	%S máx.	%Cr	%Ni	%Mo	%Co	%N
0,02	0,30	0,60	0,020	0,015	27,0	9,0	4,5	1,0	0,2

### Ensaio metalográficos

Para a realização do ensaio metalográfico, as amostras do aço UNS 2707HD foram embutidas em baquelite, lixadas com lixas 220, 320, 400 e 600 grana. A seguir, foram polidas com pasta diamante 6µm e 1µm. Em seguida os corpos de prova foram atacados com Behara II, KOH e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

### Análise de dureza e metalográfica

Para a análise da dureza dos corpos de prova, serão realizados ensaios padrões, determinados pelas normas ASTM E92, e os corpos de prova deverão ser confeccionados a partir destas normas.

As amostras para análise metalográfica serão preparadas conforme a norma ASTM E3, seguidas dos seguintes ataques (Zucato, 2002):

- 1- Behara II: Ferrita e austenita possuem cores diferentes. Após ataque de 15s, ferrita fica com coloração azulada e austenita com coloração amarelada. Diferença de potencial do ataque eletrolítico utilizado: 1,5V
- 2- KOH: O ataque eletrolítico é composto por uma solução de KOH 10N. 2,5V são aplicados por 60s na amostra mergulhada na solução de KOH. Esse procedimento diferencia a fase sigma das demais.

- 3-  $\text{NH}_4\text{OH}$ : O ataque eletrolítico é composto por uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . É realizado aplicando 1,5V nas amostras, durante 40s. Dessa forma diferencia carbonatos e nitretos das demais fases.
- 4- Reagente Vilella: Este ataque evidencia os limites de partículas secundárias, como os carbonetos, fase sigma, ferrita delta e ataque a fase martensítica.

Foram analisadas as precipitações que ocorreram na peça, à temperatura de 475°C.

Foi realizado o teste de dureza nos corpos de prova, para avaliar se houve uma variação na dureza em relação a possível precipitação da fase  $\alpha'$  (alfa linha).

## Resultados e Discussão

À partir da realização dos ataques Behara II,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , KOH e Vilella, foram obtidas as microestruturas que estão apresentadas nas figuras 3, 4 e 5 para os tempos de 10 minutos, 60 minutos e 600 minutos de tratamento, respectivamente.

As imagens obtidas pelas microestruturas dos ataques de KOH e Vilella não foram exibidas neste trabalho, pois não foi possível observar nenhuma precipitação visível. No caso do ataque de KOH, foi possível apenas observar a evidência de contornos de grão, enquanto o ataque de Vilella não apresentou nem contornos de grão atacados.

No caso da figura 6, as imagens microestruturais com o ataque Behara II mostraram que ao solubilizar o aço à temperatura de 1100°C, evidencia-se austenita pela cor amarela e ferrita pela cor azulada.

É importante realizar a solubilização do material ao início do experimento, pois assim há a verificação do material em estudo, ou seja, é possível analisar se há precipitações. Como foi possível observar, neste caso não há nenhuma precipitação.

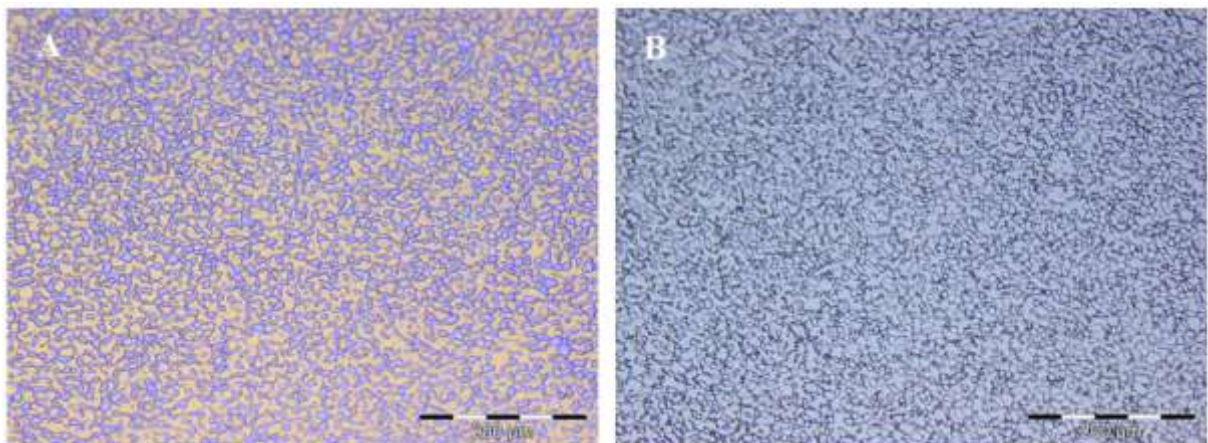


Figura 3 – Imagens obtidas pelo microscópio óptico das micrografias do aço inoxidável hiperduplex UNS 2707HD sensibilizados a temperatura de 475°C por 10 minutos e atacados com (a): Behara II, (b):  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Aumento 100x.



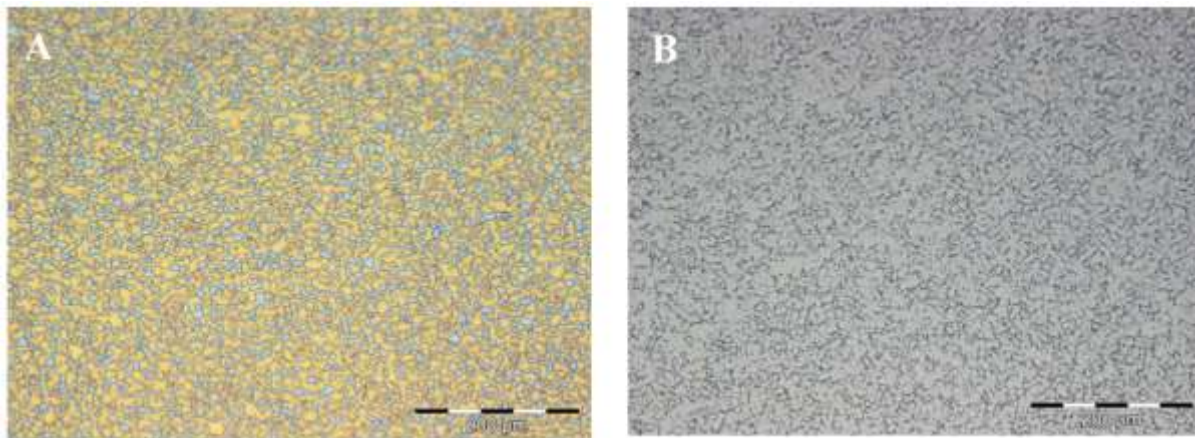


Figura 4 - Imagens obtidas pelo microscópio óptico das micrografias do aço inoxidável hiperduplex UNS 2707HD sensitizados a temperatura de 475°C por 60 minutos e atacados com (a): Behara II, (b):  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Aumento 100x.

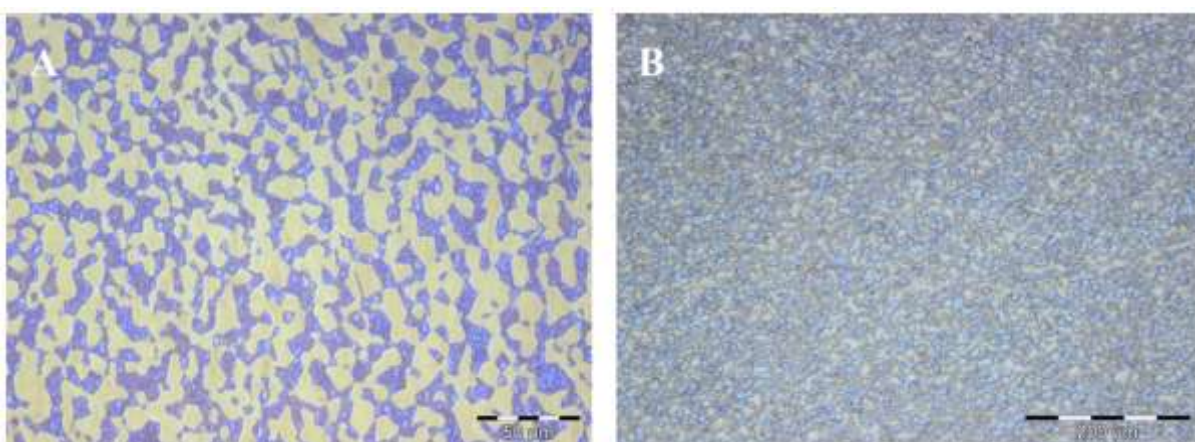


Figura 5 - Imagens obtidas pelo microscópio óptico das micrografias do aço inoxidável hiperduplex UNS 2707HD sensitizados a temperatura de 475°C por 600 minutos e atacados com (a): Behara II aumento 200x, (b):  $\text{NH}_4\text{OH}$ , aumento 100x.

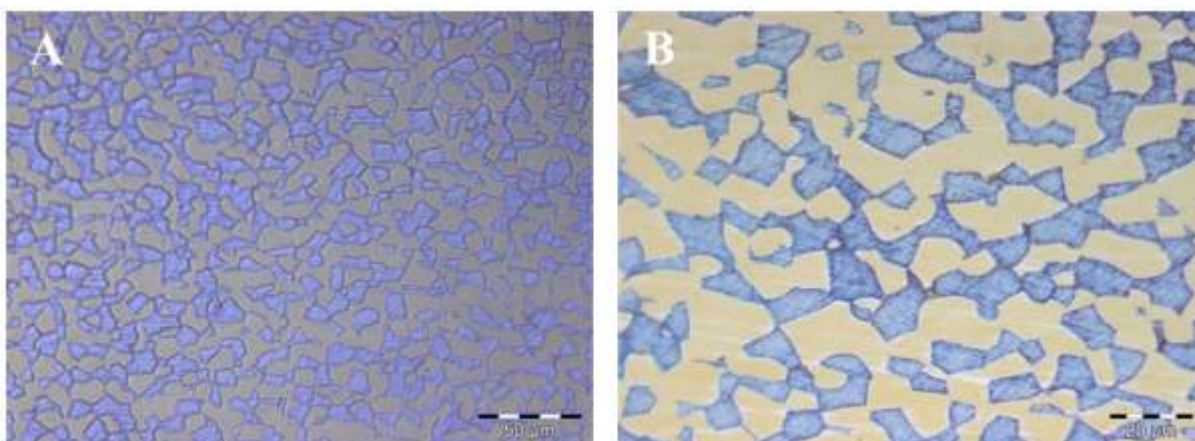


Figura 6 - Imagens obtidas pelo microscópio óptico das micrografias do aço inoxidável hiperduplex UNS 2707HD solubilizado a temperatura de 1100°C por 600 minutos e atacados com Behara com aumento de (a):200X, (b): 500X

Foram realizados os ensaios de dureza nos corpos de prova, com cinco medições em cada amostra, foi possível obter os dados na tabela 3 e o gráfico da figura 7, onde relaciona as médias das durezas obtidas com o tempo de tratamento em que o corpo de prova foi submetido.

Tabela 3 – Medições das durezas VICKERS, suas médias e desvio padrões, à mesma temperatura de 475°C.

Tempo (min)	Dureza VICKERS	Média VICKERS	Desvio Padrão
10	313	351,2	25,84
	337		
	376		
	339		
	391		
60	388	373,6	30,32
	345		
	347		
	435		
	353		
600	453	436,6	17,68
	444		
	457		
	418		
	411		

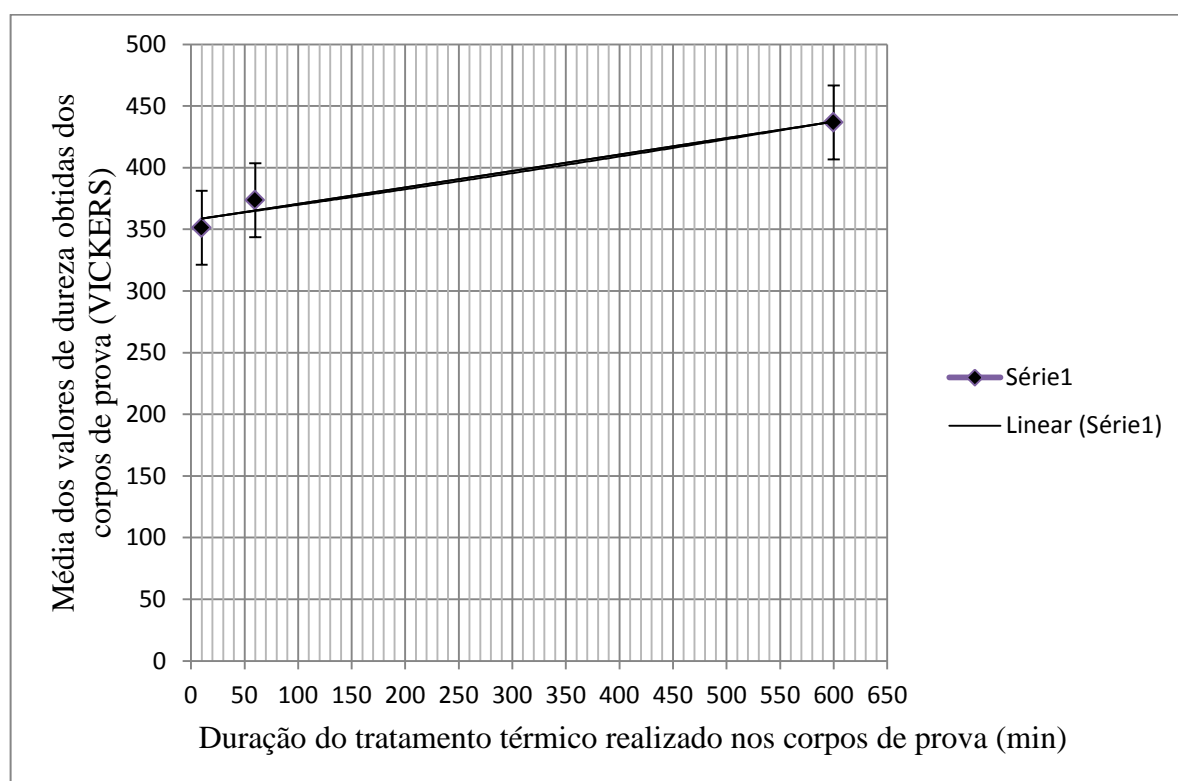


Figura 7 - Medidas de dureza obtidas experimentalmente em função do tempo de duração do tratamento

O gráfico da figura 7 mostrou um aumento na dureza conforme o aumento de tempo de tratamento em que os corpos de prova foram submetidos à temperatura de 475°C. Não foi evidenciada nenhuma precipitação de fase, e mesmo assim ocorreu o aumento da dureza, que pode ser relacionada à possível precipitação da fase alfa linha, já que os corpos de prova foram tratados na temperatura característica da fase  $\alpha'$ .

## Conclusões

O aumento de dureza que pôde ser observado nos resultados do experimento ocorreu, possivelmente, devido à formação da fase  $\alpha'$ . Não foi possível visualizar esta fase nas imagens microestruturais obtidas no microscópio óptico, por ser uma fase muito pequena e de difícil visualização.

Em relação aos ataques estudados, nenhum deles evidenciou presença de nenhuma fase diferente de  $\alpha'$  na temperatura em estudo, como já era esperado teoricamente. Um método possível para visualização da existência da fase  $\alpha'$  seria a utilização do microscópio de transmissão.

Apesar de não poder ser visualizada nas imagens microestruturais, esta fase é evidenciada pelo aumento da dureza dos corpos de prova com seu tratamento a 475°C, estando relacionada com seu tempo de tratamento. Esta temperatura é característica da fase  $\alpha'$ , não sendo possível observar qualquer outra precipitação de fase, o que fortalece a possibilidade da causa do aumento da dureza ser o aparecimento da fase  $\alpha'$  no aço inoxidável hiperduplex em estudo.

## Referências Bibliográficas

- ALBUQUERQUE, V. H. C., Silva, E. M., Leite, J. P., Moura, E. P., Freitas, V. L. A., Tavares, J. M. R. S. **Spinodal decomposition mechanism study on the duplex stainless steel UNS S31803 using ultrasonic speed measurements**. Materials and Design Elsevier, v.31, p. 2147-50, 2010.
- AMERICAN Society for Metals. **Metals handbook**. 8. ed. Ohio: ASM, 1971. v. 6.
- ASTM INTERNATIONAL E3-11. **Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens**. 2013.
- ASTM INTERNATIONAL E92-82. **Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials**, 2010.
- HAN, Y., ZOU, D., CHEN, Z., FAN, G. e ZHANG, W. **Investigation on hot deformation behavior of 00Cr23Ni4N duplex stainless steel under medium–high strain**, China, 1997.
- MAGNABOSCO, R. **Formação de fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700 C e 900 C**. In: Congresso Internacional Anual da ABM, 60º, 2005, Belo Horizonte. **Anais...** São Paulo: ABM, 2005.
- NANEKAR, P. P.; SHAH, B. K.; **Characterization of material properties by ultrasonics**. National Seminar on Non-Destructive Evaluation, NDE 2003, Trivandrum, India.
- SANDVIK, **Welding wire**, Suécia 2011.
- SANDVIK, 27.9.5.L **Seamless tube and pipe UNS 2707 HD**, Suécia 2011.
- SANTIN, J. L. **Ultrassom técnica e aplicação**. 2 ed. Consultoria Pró END, 2003.
- SEDRIS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2 ed. New York: Chichester; Brisbane: John Wiley, 1996.
- SILVA, A. L. e MEI, P. **Aços e ligas especiais**, 2ª ed., Sumaré, SP: Eletrometal S. A. Metais Especiais, 1988.



- SILVA, E. M.; ALBUQUERQUE, V. H. C.; Leite, J. P.; VARELA, A. C. G.; MOURA, E. P.; TAVARES, J. M. R. S. **Phase transformations evaluation on a UNS S31803 duplex stainless steel based on nondestructive testing**. Materials Science and Engineering, A 516, p.126–30, Mar, 2009.
- SOLOMON, H. D. DEVINE Jr., T. M. **Duplex stainless steels – a tale of two phases**. In: *Duplex stainless steels – conference proceedings*. ASM Metals Park : Ohio 1982 p. 693-756.
- SOUZA, A., PEREA, E. e SIGNORELLI, R. **UNS 2707 HD® (UNS S32707) - Um aço inoxidável hiper-duplex para ambientes severos contendo cloretos**. São Paulo: Sandvik Materials Technology. Catalogo Comercial da Sandvik do Brasil.
- ZUCATO, I.; MOREIRA, M.C.; MACHADO, I. F.; LEBRÃO, S.M. G., **Microstructural Characterization and the Effect of Phase Transformations on Toughness of the UNS S31803 Duplex Stainless Steel Aged Treated at 850 °C**, *Mat. Res.* 2002, vol.5, n.3 , pp. 385-389 .