ESTUDO DAS TRANSFORMAÇÕES DE FASE FERRITA-AUSTENITA NO RESFRIAMENTO ATÉ 1050°C EM UM AÇO INOXIDÁVEL DUPLEX DO TIPO UNS S32304 NOS ESTADOS: PARCIALMENTE E COMPLETAMENTE FERRITIZADOS

C.H. X. M. Magalhães⁽¹⁾ G. L. de Faria ⁽²⁾

 ⁽¹⁾Campus Universitário do Morro do Cruzeiro, Bauxita. Ouro Preto-MG, CEP:35400-000 Universidade Federal de Ouro Preto
 Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

RESUMO

Os Aços Inoxidáveis Duplex possuem uma estrutura constituída basicamente por ferrita e austenita na proporção aproximada de 50%. Várias alterações estruturais podem ocorrer nos aços inoxidáveis duplex durante tratamentos térmicos. As transformações de fase que ocorrem durante o aquecimento e resfriamento da liga são complexas e dependem de muitas variáveis. Neste contexto, este trabalho propôs a realização de ensaios em um forno do tipo mufla e em um dilatômetro de têmpera de modo a submeter amostras do aço UNS S32304 a variados ciclos térmicos com o objetivo de se estudar o efeito do processamento térmico nas transformações de fase no aço em questão. Os resultados mostraram que: a transformação da austenita em ferrita durante o resfriamento é fortemente dependente do tempo, da taxa de resfriamento, da quantidade de austenita dissolvida no aquecimento e do tamanho de grão ferrítico.

Palavas-chave: Aço Inoxidável Duplex; Transformação de Fase; Ciclos Térmicos; Austenita; Ferrita.

1. INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis duplex (AID's) têm sido cada vez mais utilizados em uma variedade de aplicações na construção naval, indústrias químicas, petroquímicas e de celulose, devido às suas excelentes combinações de propriedades mecânicas e resistência à corrosão⁽¹⁻³⁾. É bem conhecido que tais combinações de propriedades dos AID's dependem fortemente de uma microestrutura bifásica balanceada consistindo de, aproximadamente, igual quantidade de austenita (γ) e ferrita (α) e pouca ou nenhuma formação de fases secundárias prejudiciais, tais como Nitreto de Cromo e Sigma^(1, 4). Este balanço de fases é obtido na rota de produção por meio do rígido controle da composição química e tratamentos térmicos apropriados^(5, 6).

Várias alterações estruturais podem ocorrer nos aços inoxidáveis duplex durante o processamento térmico. A maioria destas transformações ocorre preferencialmente na ferrita, onde a taxa de difusão dos elementos é, aproximadamente, cem vezes maior do que na austenita ⁽⁷⁾.

Um exemplo de processamento térmico que altera drasticamente a microestrutura de um AID é a soldagem. Tanto na zona fundida (ZF) quanto na zona termicamente afetada (ZTA), a quantidade e morfologia das fases são alteradas a depender das variáveis dos ciclos térmicos empregados durante o processo de soldagem⁽⁸⁾.

Durante o ciclo térmico de soldagem, a liga é aquecida até temperaturas elevadas na ZTA, aproximadamente 1350°C, em um curto intervalo de tempo, mantida nesta temperatura por poucos segundos, e subsequentemente resfriada até a temperatura ambiente. No período de aquecimento e encharque a maioria das ilhas de austenita se dissolvem na matriz ferrítica e os grãos ferríticos crescem grosseiramente ⁽⁴⁾.

Durante o resfriamento, parte da ferrita se transforma em austenita. Dependendo da temperatura em que esta transformação ocorre,a austenita pode se manisfetarcom três morfologias distintas. Abaixo da temperatura de equilíbrio *solvus*, em temperaturas mais elevadas, as condições são favoráveis para a formação de austenita alotriomórfa (ou de contorno de grão); em temperaturas intermediárias a morfologia de Widmanstätten prevalece; em temperaturas mais baixas a austenita se forma como precipitados intragranulares na ferrita ^(2,3,5). É importante lembrar que a precipitação de austenita é um processo de nucleação e crescimento controlado

5204

por difusão. A formação de austenita é controlada por um mecanismo de transformação para-equilíbrio onde a difusão dos elementos intersticiais, carbono e nitrogênio é fundamental no controle da cinética de nucleação e crescimento da austenita⁽⁸⁾.

Na ZTA, nitretos como Cr₂N e/ou CrN podem se formar. O Cr₂N é normalmente formado devido a um rápido resfriamento a partir de uma solução sólida ferrítica. Durante o resfriamento, ocorre a supersaturação de nitrogênio na ferrita e posterior formação de Cr₂N,uma vez que a sua cinética de formação é mais rápida do que a da austenita. Sob esta condição, a formação de austenita é suprimida pela precipitação de nitretos. A baixa fração de austenita aliada à presença de nitretos é extremamente prejudicial às propriedades desta liga⁽¹⁰⁾.

Logo, se um AID é submetido a qualquer ciclo térmico, é preciso se ter o controle das alterações que irão ocorrer na liga para que o material tenha o desempenho desejável quando utilizado em determinada aplicação. O controle das possíveis alterações microestruturais é obtido por meio da correta manipulação e determinação das variáveis envolvidas em um processamento térmico, por exemplo, temperatura, tempo, taxa de aquecimento e taxa de resfriamento. Portanto, pode-se dizer que é de grande importância a compreensão dos parâmetros e fenômenos que regem estas transformações quando um AID é submetido a determinado ciclo térmico.

Neste contexto, este estudo propôs a execução de ensaios em um forno do tipo mulfla e em um dilatômetro de têmpera para que as transformações de fases em um AID do tipo UNS S32304, quando submetido a variados ciclos térmicos, possam ser melhor compreendidas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras (100mmx100mmx20mm) do aço inoxidável duplex UNS S32304, com composição química especificada na Tab. 1, foram fornecidas pela Empresa Aperam South America para a realização deste trabalho. As amostras foram retiradas de chapas laminadas a quente com espessura final de 20mm.

С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Мо	Ν
0,02	1,35	0,39	0,028	0,0004	22,45	3,63	0,44	0,13

Tabela 1 - Especificação química do aço UNS S32304 (%em massa).

Duas destas amostras foram tratadas termicamente em um forno do tipo mulfla. A partir de algumas amostras foram confeccionados corpos de prova (CP's) cilíndricos de diâmetro igual a 3mm e comprimento igual a 10mm para o processamento térmico em um dilatômetro de têmpera (R.I.T.A L78 da fabricante LINSEIS).

A cada CP se aplicou um ciclo térmico distinto. No total, seis ciclos térmicos diferentes foram aplicados, apenas os dois primeiros foram realizados no forno do tipo mufla. A maior parte dos ensaios foram realizados no dilatômetro pelo fato de se ter um controle mais preciso dos parâmetros de tratamento térmico, porém sem abrir mão do forno mulfla, uma vez que neste tipo de forno as condições de tratamento se aproximam mais das industriais. A Tab. 2 descreve resumidamente os ciclos térmicos aplicados às amostras. Deve-se destacar que os resfriamentos foram feitos até 1050°C, pois esta é aproximadamente a temperatura no final do processo de laminação a quente onde se obtém um balanço de fases próximo ao desejado.

	Aquecimento até a temperatura de pico	Encharque na temperatura de pico (min)	Resfriamento até 1050°C (°C/s)	Encharque a 1050°C (min)	Resfriamento até T _{amb} (°C/s)
M1	2°C/s até 1250°C (Forno Mulfla)	5	0,5	-	30
M2	2°C/s até 1250°C (Forno Mulfla)	5	0,5	5	30
D1	10°C/s até 1250°C (Dilatômetro)	5	-	-	200
D2	10°C/s até 1300°C (Dilatômetro)	5	-	-	200
D3	10°C/s até 1300°C (Dilatômetro)	5	200	10	200
D4	10°C/s até 1300°C (Dilatômetro)	5	2	10	200

Com a realização destes ciclos térmicos, buscou-se avaliar os seguintes efeitos: Efeito da temperatura de pico (1250°C e 1300°C) sobre a dissolução da

austenita; efeito da evolução da dissolução da austenita (parcial ou total) sobre a transformação ferrita-austenita no resfriamento; efeito da velocidade de resfriamento da temperatura de pico até 1050°C sobre a transformação ferrita-austenita.

Todos os CP's de dilatometria, após os ensaios, foram cortados na metade do comprimento para a análise da seção transversal via MO equipado com o software analisador de imagem LAS-LEICA. Estes CP's foram embutidos e preparados metalograficamente seguindo os procedimentos padrões da Norma ASTM E3-01⁽¹¹⁾, fazendo-se uso de suspensão aquosa de alumina de 1µm, pasta de diamante de 1µm e pasta de diamante de 0,25µm na etapa de polimento. O reativo utilizado para a geração de um contraste adequado foi o Behara II. A superfície analisada foi sempre a do plano que intercepta perpendicularmente o eixo longitudinal do sentido de laminação.

Das amostras tratadas nos fornos do tipo mulfla foram retiradas amostras nas dimensões de 2mmx2mmx20mm para análise metalográfica com os mesmos procedimentos descritos acima, analisando-se sempre o plano da espessura da placa no sentido de laminação. Utilizando-se da composição química do aço em estudo, cálculos, no estado de equilíbrio termodinâmico foram realizados no software Thermo-Calc Windows v5.0 usando a base de dados TCFE6 (TCS Steels/Fe-Alloys Database v6.2) para prever as transformações de fases que acontecem neste aço na faixa de temperatura em que foram realizados os tratamentos térmicos. Embora este software possa prever a transformação das diversas fases de um sistema multicomponente, os autores deste trabalho concentraram-se somente nas fases majoritárias, que são ferrita e austenita.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da simulação no Thermo-Calc, mostrados na Fig. 1, indicaram ~95% de ferrita a 1300°C, ~84% a 1250°C e 50% de ferrita entre 1050°C e 1060°C.



Figura 1 - Simulação da fração de austenita e ferrita em função da temperatura no equilíbrio para o aço UNS S32304 realizada no software Thermo-Calc

A microestrutura do estado de entrega do material, apresentada na Fig. 2, revelou um aspecto bandeado típico de aço inoxidável duplex laminado a quente. Observam-se ilhas de austenita primária (fase clara) em uma matriz ferrítica (fase escura) e ilhas de austenita secundária finamente dispersas na matriz. A fração de austenita total medida foi de ~47%.



Figura 2 - Micrografia do estado entrega com diferentes aumentos. (a) MO - 50x; (b) MO - 200x; (c) MO - 500x. Ataque Behara II.

A Fig. 3 mostra as microestruturas obtidas em cada tratamento térmico realizado. Na Fig. 3(a), microestrutura correspondente à amostra M1, observou-se uma estrutura bandeada de lamelas alternadas de austenita em uma matriz ferrítica, assim como no estado de entrega. Porém, não se observou ilhas de austenita refinadas, chamadas de austenita secundária, como na amostra correspondente ao estado de entrega. O aquecimento até 1250°C por 5min levou à dissolução da austenita secundária e à diminuição da espessura das lamelas de austenita e,

consequentemente, da fração de austenita, mas manteve o bandeamento da microestrutura, como observado em trabalho anterior⁽¹²⁾.

Durante o resfriamento lento até 1050°C, a fração de austenita atingiu o valor de 34,9%, valor este inferior à fração de austenita no estado inicial e também ao previsto pela simulação no Thermo-Calc. Observou-se um aumento na espessura das lamelas de austenita mas não ocorreu a formação de ilhas de austenita refinada (secundária).

A amostra M2 (Fig. 3(b)) foi submetida a um tratamento térmico semelhante à amostra M1, a única diferença foi um encharque de 5min a 1050°C antes do resfriamento em água. Portanto, durante o aquecimento e o resfriamento antes deste encharque, ocorreram os mesmos fenômenos descritos para a amostra M1. Porém, observou-se a presença de austenita secundária refinada na amostra M2, ficando evidente que este tipo de austenita nucleou e cresceu durante o tempo de encharque. A fração de fases medida foi de 45,7%, (valor este próximo ao previsto pelo Thermo-Calc para a temperatura de 1050°C) evidenciando a dependência da formação de austenita com o tempo na temperatura em questão⁽¹²⁾.

A Fig. 3(c) mostra a microestrutura da amostra D1, processada termicamente no forno do dilatômetro de têmpera. O aquecimento até 1250°C mostrou que, em altas temperaturas, parte da fase austenítica é transformada em ferrita e que os grãos ferríticos crescem à medida que as lamelas de austenita são consumidas. Porém, a temperatura de 1250°C por 5min não foi suficiente para ferritizar completamente a estrutura. Logo, pode-se concluir que as amostras M1 e M2 foram resfriadas a partir de um estado parcialmente ferritizado, o que também foi observado em trabalho anterior⁽¹²⁾.



Figura 3 - (a) Micrografia da amostra M1; (b) Micrografia da amostra M2; (c)
Micrografia da amostra D1; (d) Micrografia da amostra D2; (e) Micrografia da amostra D3; (f) Micrografia da amostra D4. Ataque Behara II. MO - 50x.

A microestrutura da amostra D2 (Fig. 3(d)), aquecida e resfriada sob as mesmas taxas que a amostra D1, com diferença na temperatura de pico (1300°C), revelou uma microestrutura completamente diferente. Ficou evidente que a microestrutura inicial foi severamente modificada e que toda, ou a maior parte da austenita anterior se transformou em ferrita, o que também foi observado em outros

trabalhos que simularam ciclos térmicos de soldagem com temperatura de pico de 1350°C por poucos segundos em aços inoxidáveis duplex 2304 e 2205^(1,3). Este estado foi considerado como sendo um estado completamente ferritizado. Porém, existem opiniões divergentes sobre a existência de uma região completamente ferrítica abaixo da linha *solidus*⁽¹³⁾. Observou-se que os grãos ferríticos, após a dissolução completa da austenita, cresceram grosseiramente com o tratamento térmico a 1300°C.

Segundo Ramirez et al.⁽¹⁴⁾, a microestrutura observada na amostra D2 é uma microestrutura metaestável resultante de um rápido resfriamento a partir do campo ferrítico e que pode formar uma abundante precipitação de nitretos de cromo, austenita alotriomórfa e austenita de Widmasntätten. Como a taxa de resfriamento foi de 200°C/s não houve tempo para a formação de austenita de Widmanstätten nesta condição. Porém observa-se a formação de um "cordão" de austenita policristalina⁽³⁾ bem definido nos contornos de grãos ferríticos e várias estruturas escuras em forma de um emaranhado de linhas no interior dos grãos ferríticos.

Sob aumentos maiores é possível observar que este cordão de austenita é descontínuo, como observado por Muthupandi et al.⁽⁵⁾. As estruturas em forma de linhas, de acordo com trabalhos prévios^(3, 6, 15), são nitretos de cromo precipitados nos contornos de sub-grãos da matriz ferrítica supersaturada em nitrogênio. Além de austenita alotriomórfa, observou-se pequenos grãos de austenita em forma de pontos dispersos na matriz. Observou-se que a maioria destas estruturas austeníticas nuclearam-se em inclusões, sítios preferencias de nucleação, assim como são os contornos de grãos⁽¹⁶⁾.

Na condição da amostra D3 (Fig. 3(e)) é possível observar o resultado da seguência de formação da austenita citada na introdução deste trabalho. Como um resfriamento rápido foi realizado a partir de uma microestrutura completamente ferritizada, a formação da austenita se deu da seguinte forma: a austenita alotriomórfa, tipo com а maior temperatura de formação, nucleou-se heterogeneamente nos contornos de grãos ferríticos durante o resfriamento. Em seguida, a austenita de Widmanstätten nucleou-se em contornos de grãos ferríticos, ou em austenita alotriomórfa recém-formada e cresceu ao longo de planos específicos da matriz como um conjunto de ripas paralelas. No interior dos grãos ferríticos, uma variedade de tipos de austenita pôde ser observada. Esta austenita

5211

intragranular precipita em temperaturas relativamente baixas e é favorecida pela supersaturação de nitrogênio na matriz ferrítica⁽³⁾.

Na condição da amostra D4 (Figura 3(f)) observa-se uma diferença marcante em relação à condição da amostra D3. Esta diferença ocorreu devido ao fato de o resfriamento de 1300°C até 1050°C na amostra D4 ter sido lento (2°C/s). Observouse novamente austenita alotriomórfa, austenita de Widmanstätten e austenita intragranular. Porém, a austenita intragranular se apresenta em menor quantidade e com disposições diferentes quando comparada à amostra D3. Estas estruturas intragranulares se mostraram num aspecto fragmentado que cresceram em *"clusteres"*, aparentemente em direções pré-definidas. O fato de não ter ocorrido a formação de muitos núcleos no interior do grão se deve ao baixo grau de superresfriamento de 1300°C até 1050°C, o que desfavorece a taxa de nucleação⁽¹⁶⁾. Por outro lado, como a difusão é favorecida em altas temperaturas, o crescimento dos grãos austeníticos é favorecido, o que justifica o fato de se observar estruturas austeníticas mais grosseiras do que a observada na condição de resfriamento acelerado.

Entretanto, com menos núcleos formados, a distância para difusão do nitrogênio, o principal elemento formador de austenita nos AID's, será maior. Segundo Garzón e Ramirez⁽¹⁷⁾, menores distâncias de difusão levam a uma maior fração de austenita reformada. A distância de difusão não é independente do tempo nem da temperatura, porém é fortemente dependente do número de partículas por unidade de volume e da distribuição espacial destas partículas⁽¹⁷⁾. Assim, o nitrogênio exerce um papel fundamental na formação da austenita durante o resfriamento.

Como a diferença de concentração dos elementos substitucionais (Fe, Cr, Ni e Mo) entre a ferrita e a austenita é bem menor do que a do nitrogênio, a rápida difusão de N irá controlar o crescimento da austenita⁽¹³⁾. Assim, como menos partículas de austenita são nucleadas sob uma baixa taxa de resfriamento (há poucas partículas grosseiras) e menor será a fração desta fase. Na amostra D3 obteve-se 29,5% de austenita, e na amostra D4, 25,5% de austenita.

5212

4. CONCLUSÕES

A simulação realizada no software Thermo-Calc para as frações de austenita e ferrita no equilíbrio se aproxima dos valores medidos experimentalmente para as condições em que, durante o aquecimento, não houve completa dissolução da austenita. O estado parcialmente ferritizado favorece a cinética da transformação ferrita-austenita;

Um intervalo de tempo de 5min na temperatura de 1300°C é suficiente para a dissolução completa da austenita e crescimento exagerado dos grãos ferríticos, o que não ocorre para a temperatura de 1250°C;

O resfriamento brusco de uma estrutura completamente ferritizada e supersaturada pode produzir uma abundante precipitação de nitretos de cromo e austenita alotriomórfa. Se este resfriamento é interrompido no campo austenítico, por exemplo a 1050°C, pode ocorrer a formação de austenita de Widmanstätten e austenita intragranular.

O resfriamento lento de uma estrutura completamente ferritizada e supersaturada leva à formação de austenita alotriomórfa, austenita de Widmanstätten grosseira e austenita intragranular na forma de "*clusteres*" grosseiros. O mecanismo que controla a formação da fase austenítica é, portanto, difusional e fortemente influenciado pela difusão do nitrogênio.

5. REFERÊNCIAS

- 1 TAN, H.; WANG, Z. Y.; JIANG, Y. M.; LI, J. Annealing temperature effect on the pitting corrosion resistance of plasma arc welded joints of duplex stainless steel UNS S32304 in 1.0 M NaCl. Corrosion Science, v. 53, p. 2191-2200. 2012.
- 2 MUTHUPANDI, V.; SRINIVASAN, P. B.; SESHADRI, S. K.; SUNDARESAN, S. Effect of weld metal chemistry and heat input on the structure and properties of duplex stainless steel welds. Materials Science and Engineering A, v. 358, p. 9-16. 2003.
- 3 CHEN, T. H.; YANG, J. R. Microstructural characterization of simulated heat affected zone in a nitrogen-containing 2205 duplex stainless steel. Materials Science & Engineering A, v. 338, p. 166-181. 2002.
- 4 CHEN, L.; TAN, H.; WANG, Z.; LI, J.; JIANG, Y. Influence of cooling rate on microstructure evolution and pitting corrosion resistance in the simulated heat-

affected zone of 2304 duplex stainless steels. Corrosion Science, v. 58, p. 168–174. 2012.

- 5 MUTHUPANDI, V.; SRINIVASAN, P. B. Effect of nickel and nitrogen addition on the microstructure and mechanical properties of power beam processed duplex stainless steel (UNS 31803) weld metals. Materials Letters, v. 59, p. 2305-2309. 2005.
- 6 GUO, Y.; SUN, T.; HU, J.; JIANG, Y.; JIANG, L.; LI, J. Microstructure evolution and pitting corrosion resistance of the Gleeble-simulated heat-affected zone of a newly developed lean duplex stainless steel 2002. Journal of Alloys and Compounds, v. 658, p. 1031-1040. 2016.
- 7 Dobranszky J, Szabo PJ, Berecz T, Hortko V, Portko M. Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2205 type superduplex stainless steel. Spectrochim Acta B, v. 59, p. 1781-1788. 2004.
- 8 HERTZMAN, S.; FERRIRA, P.J.; BROLUND, B. An experimental and theoretical study of heat-affected zone austenite reformation in three duplex stainless steels. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 28, p. 277-285. 1997.
- 9 BADJI, R.; BOUABDALLAH, M.; BACROIX, B.; KAHLOUN, C.; BELKESSA, B.; MAZA, H. Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds. Materials Characterization, v.59, p. 447–453. 2008.
- SIEURIN, H.; SANDSTROM, R. Austenite reformation in the heat-affected zone of duplex stainless steel. Materials Science and Engineering A, v. 418, p. 250-256. 2006.
- 11 ASTM E3-01, Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001, www.astm.org
- MAGALHÃES, C. H. X. M.; FARIA, G. L.; GODEFROID, L. B.; LAGOEIRO, L. E.; NAKAMURA, L. Influência da temperatura de tratamento térmico na morfologia e fração de fases de um aço inoxidável duplex do tipo UNS S32304.In: 70° CONGRESSO ANUAL DA ABM – Internacional, Rio de Janeiro, RJ, 2015.
- 13 WESSMAN, S.; SELLEBY, M. Evaluation of austenite reformation in duplex stainless steel weld metal using computational thermodynamics. Weld World, v. 58, p. 217– 224. 2014.
- 14 RAMIREZ, A. J.; LIPPOLD, J. C.; BRANDI, S. D. The Relationship between Chromium Nitride and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steels. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 34, p. 1575-1597. 2003.

- 15 PERREN, R. A; SUTER, T.; SOLENTHALER, C; GULLO, G; UGGOWITZER, P. J; OHNI, H. B; SPEIDEL, M.O. Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method II. Infuence of precipitates. Corrosion Science, v. 43, p. 727-745. 2001.
- 16 NOVIKOV, I. Teoria Dos Tratamentos Térmicos Dos Metais, Rio de Janeiro: UFRJ,
 1994. 550p.
- 17 GARZON, C. M.; RAMIREZ, A. J. Growth kinetics of secondary austenite in the welding microstructure of a UNS S32304 duplex stainless steel. Acta Materialia, v. 54, p. 3321-3331. 2006.

ABSTRACT

The Duplex Stainless Steels have a structure composed mainly of ferrite and austenite in the approximate ratio of 50%. Several structural changes may occur in the duplex stainless steels during heat treatment. The phase transformations that occur during alloy heating and cooling are complex and depend on many variables. In this context, this work proposed to carry out tests in a mufflefurnace type and in a quenching dilatometer so as to subject theUNS S32304 steel samples to varying thermal cycles in order to study the effect of thermal processing on the phase transformations in the steel in question. The results showed that the transformation of austenite into ferrite during cooling is strongly dependent, on time, on cooling rate, on amount of dissolved austenite in the heating and on ferritic grain size.

Keywords: Duplex Stainless Steel; Phase transformation; Thermal cycles; Austenite; Ferrite.