

# ESTUDO DA FORMAÇÃO DA FASE SIGMA EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDUPLEX UNS S32750 A 800°C\*

Phelipe Matias de Oliveira<sup>1</sup>  
Werner Correa Bighetti<sup>2</sup>  
Gláucio Soares da Fonseca<sup>3</sup>

## Resumo

Os aços inoxidáveis superduplex possuem em sua constituição as fases austenita e ferrita em proporções semelhantes, esses aços apresentam propriedades mecânicas oriundas da combinação dessas duas fases. As fases sigma ( $\sigma$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ) surgem nesses aços, de uma possível reação de decomposição eutetóide da ferrita ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ). Este trabalho estuda as transformações de fases, a caracterização das microestruturas do aço inoxidável superduplex UNS S32750, através de microscopia óptica, ferritoscopia, quantificação de fases, evolução da dureza Vickers do material, e a precipitação da fase  $\sigma$  após tratamento térmico de recozimento a 800°C em tempos variados. Essa fase é prejudicial ao aço, pois diminui a resistência à corrosão do mesmo e o fragiliza, sua formação ocorre entre 600°C e 1.000°C. Foi estudada a evolução da fase  $\sigma$  através do método do caminho microestrutural proposto por Vandermeer, geralmente aplicado a recristalização e não em estudos de precipitação da fase  $\sigma$ . Os resultados indicam que a nucleação da fase  $\sigma$  ocorreu por saturação de sítios.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável superduplex; Fase sigma; Caminho microestrutural.

## STUDY OF THE FORMATION OF SIGMA PHASE IN SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL UNS S32750 AT 800°C

### Abstract

The superduplex stainless steels have in its constitution the austenite and ferrite phases of preferences in similar proportions, which present mechanical properties coming from the combination of the two phases. A possible decomposition reaction is the eutectoid reaction of decomposition of ferrite, which gives origin to sigma phase ( $\sigma$ ) and secondary austenite ( $\gamma_2$ ). The objective is to study the phase transformations, the characterization of the microstructure of superduplex stainless steel UNS S32750, by Optical Microscopy, Ferritoscope, quantification of phases, the evolution of the Vickers Hardness of the material, and the precipitation of sigma phase after heat treatment at 800°C in varied times. The sigma phase is detrimental to steel because it reduces its corrosion resistance and weakens it and the formation occurs between 600°C and 1,000°C. The development of sigma phase was studied by the method of microstructural path proposed by Vandermeer, usually applied on recrystallization, not being used on studies of precipitation on sigma phase. The results show that the nucleation of sigma phase occurred by saturation sites.

**Keywords:** Superduplex stainless steel; Sigma phase; Microstructural path.

<sup>1</sup> Engenharia Metalúrgica, Mestrando em Engenharia Metalúrgica, PPGEM, UFF – EEIMVR, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>2</sup> Engenharia Metalúrgica, Engenheiro Metalurgista, UFF - EEIMVR, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.

<sup>3</sup> Engenharia Metalúrgica, Doutor, Professor, PPGEM, UFF – EEIMVR, Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis duplex (AID) e superduplex (AISD) começaram a ser utilizados no Brasil a partir da década de 90, já na Europa e Estados Unidos na década de 70. Tais aços surgiram de um erro de adição de maior teor de Cromo (Cr) e menor teor de Níquel (Ni) enquanto era fundido um aço inoxidável [1], o qual possibilitou uma melhor combinação de resistência mecânica e à corrosão.

Os AISD são largamente empregados na indústria química, de óleo e gás, na indústria de celulose, aplicados a dutos e armazenamento de material, além de serem amplamente utilizados na indústria petroquímica, na extração de petróleo nas plataformas *offshore* e em tanques de estocagem de produtos químicos.

Os AID e AISD possuem frações aproximadas das fases ferrítica e austenítica. Eles têm uma associação das propriedades dos aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos, e possuem excelente resistência a corrosão sob tensão, fadiga e em diversos meios, boa tenacidade e elevada resistência mecânica [2].

São ligas Fe-Cr-Ni-Mo, que contém até 0,3% de Nitrogênio em peso, que é estabilizador da fase austenítica e possuem uma matriz ferrítica-austenítica. Porém quando sofrem tratamento térmico, fases secundárias podem aparecer na forma de precipitados, como a fase chi ( $\chi$ ) e a fase sigma ( $\sigma$ ), que são compostos intermetálicos, além de nitretos e carbonetos. Estes compostos são prejudiciais às propriedades do aço, pois interferem na microestrutura do material, modificando suas propriedades mecânicas, como por exemplo, diminuição da resistência à corrosão e da tenacidade [1].

O crescimento da fase sigma nesses aços e a cinética de nucleação são dependentes da composição química utilizada na liga metálica, da temperatura de solubilização, dos tratamentos termomecânicos sofridos e também dos teores de ferrita e austenita. O estudo da determinação da cinética de precipitação da fase sigma nesses aços é de suma importância, visto que essa fase é prejudicial ao AISD, o que pode limitar suas aplicações.

Este trabalho objetiva caracterizar as microestruturas do aço inoxidável superduplex UNS S32750, revelando as fases que se apresentam após tratamento térmico a 800°C, estudar a relação entre a dureza do material e a precipitação da fase sigma nesse aço, além de determinar a cinética de precipitação da fase sigma durante esses tratamentos térmicos e o seu caminho microestrutural, o qual não foi muito explorado na literatura.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Material

De uma chapa espessa laminada à quente de aço inoxidável superduplex UNS S32750 foram extraídas 12 amostras através de sucessivos cortes num formato de prisma retangular de dimensões 20x20x10 mm. Sua composição química típica está representada na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição química típica de aço Superduplex UNS 32750(%peso) [3]

Cr	Ni	Mo	N	C	Si	Mn	P	S
24-26	6-8	3-5	0,24-032	0,03	0,5	1,2	0,03	0,015

## 2.2 Tratamento Térmico (TT)

As amostras foram tratadas isotermicamente em um forno vertical à temperatura de 800°C em 11 tempos diferentes, descritos na Tabela 2, seguidos de resfriamento ao ar até a temperatura ambiente. Dentre elas, uma amostra foi analisada como recebida para devidas comparações.

**Tabela 2.** Tempos dos Tratamentos Térmicos a 800°C

<b>Amostras</b>	<b>Tempo de Tratamento Térmico (s)</b>
A0	0
A1	1.800
A2	2.700
A3	3.600
A4	5.400
A5	7.200
A6	12.600
A7	27.000
A8	43.200
A9	72.000
A10	108.000
A11	180.000

## 2.3 Preparação Metalográfica e Caracterização Microestrutural

Para a preparação metalográfica as amostras foram submetidas ao lixamento em lixadeiras manuais com lixas d'água de granulometria de 80 a 2500 mesh. Em seguida foram polidas em uma politriz manual com Alumina de granulometria de 1, 0,3 e 0,05  $\mu\text{m}$ .

Prosseguiu-se então com ataque químico Behara (80% Água Destilada -  $\text{H}_2\text{O}$ , 20% Ácido Clorídrico -  $\text{HCl}$  e adição de Metabissulfeto de Potássio -  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), o qual consistiu em imersão de até 10s da amostra na solução. Esse ataque foi realizado para que fossem reveladas as microestruturas de ferrita/austenita. Para que a fase sigma fosse revelada, foi realizado o ataque eletrolítico, portanto foi montado um circuito eletroquímico com uma fonte de tensão, uma placa de aço inoxidável (catodo) e as amostras (anodos). Os parâmetros do ataque eletrolítico foram de 3 V para voltagem, 10 s de tempo de imersão e corrente de resposta entre 0,8 e 1,2 A, numa solução de 10% Hidróxido de Potássio ( $\text{KOH}$ ) e 90%  $\text{H}_2\text{O}$ .

As microestruturas do material foram visualizadas, caracterizadas e quantificadas com a utilização de Microscópio Óptico *Leitz Mettalovert* com câmera *Evolution Media Cybernetics* e softwares analisadores de imagens *Image J* e *Image Pro Plus*. Para cada tempo de tratamento térmico, foram capturadas 10 imagens.

## 2.4 Ferritoscópico

Essa análise mensurou a fração volumétrica da ferrita através do método de indução magnética [4], já que a ferrita é uma fase ferromagnética. As fases sigma e austenita secundária são fases paramagnéticas e sua formação ocorre preferencialmente a partir da ferrita. Quando as fases paramagnéticas se apresentam, o Ferritoscópico, aparelho usado para fazer as devidas medições, apresenta um decréscimo no sinal de leitura da fase ferromagnética na amostra, que é a ferrita.

O Ferritoscópio utilizado foi Helmut Fischer, modelo FMP30 e conta com uma faixa de medição de 0,1 a 80% de ferrita e padrões de calibragem de acordo com os requisitos das normas ISO 8249:2000.

Para estimar a fração volumétrica da fase sigma ( $\sigma$ ) e austenita secundária ( $\gamma_2$ ) foi utilizado uma equação baseada na quantificação da fase ferrita ( $\alpha$ ) (Equação 1).

$$\% \sigma + \gamma_2 = \% \alpha_{CR} - \% \alpha_{TT} \quad (1)$$

Em que  $\% \alpha_{CR}$  é o percentual da ferrita estimada da amostra A0 (como recebida),  $\% \alpha_{TT}$  o percentual da ferrita estimada da amostra tratada termicamente e o valor de  $\% \sigma + \gamma_2$  foi determinado de acordo com o tempo de TT a 800°C. E foram realizadas medidas de durezas do material através de Dureza Vickers.

## 2.5 Metalografia Quantitativa

Baseado em métodos clássicos de estereologia [5], que consistem na sobreposição de uma grade na micrografia, foi considerado que a relação de pontos coincidentes é igual a fração volumétrica ( $V_v$ ) [6] [7]. A sobreposição da grade foi realizada em todas as imagens capturadas de cada amostra. A grade continha 130 pontos, a partir daí foram feitas as contagens de pontos incidentes nos grãos das fases presentes na microestrutura. Após obtenção desses valores, foi possível realizar o cálculo de  $V_v$ , dividindo o número de pontos incidentes em cada fase pelo total de pontos, de acordo com a equação (Equação 2).

$$V_v = P_p / 130 \quad (2)$$

Em que  $P_p$  é o número de pontos incidentes no grão da fase contada. Em seguida também foi realizado o cálculo da área interfacial por unidade de volume ( $S_v$ ). Para esse cálculo foram utilizadas 10 linhas horizontais e realizada a contagem do número de interceptos ocorridos entre os contornos de grão das fases presentes na microestrutura conforme equação (Equação 3).

$$S_v = 2 \times P_L \quad (3)$$

$P_L$  é a razão do número de interceptos entre a linha horizontal e os grãos pelo comprimento total das linhas da grade, neste caso, 10 linhas de 0,16 mm, ou seja, 1,6 mm.

Vandermeer [8] propôs um método que relaciona fração volumétrica ( $V_v$ ) com a área interfacial por unidade de volume ( $S_v$ ), que ficou conhecido como caminho microestrutural (Equação 4).

$$S_v = C(1 - V_v) \{ \ln[1 / (1 - V_v)] \}^q \quad (4)$$

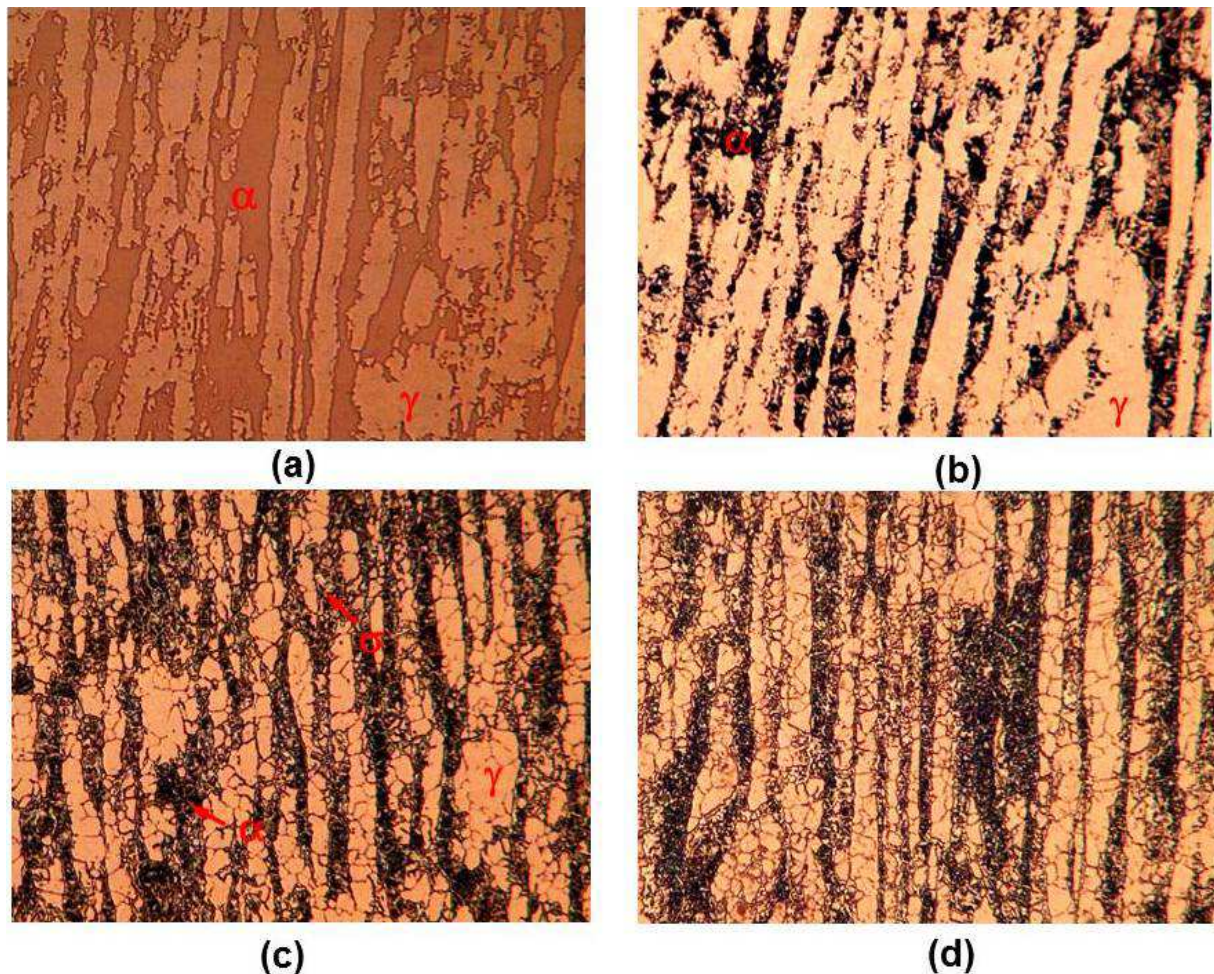
Em que  $q$  é uma constante que é utilizada para descrever o tipo de nucleação e  $C$ , se refere ao fator geométrico de crescimento. Para nucleação por saturação de sítios é sabido que o valor de  $q$  é 2/3, e o valor de 4/3 é para uma nucleação constante [6].

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização Microestrutural

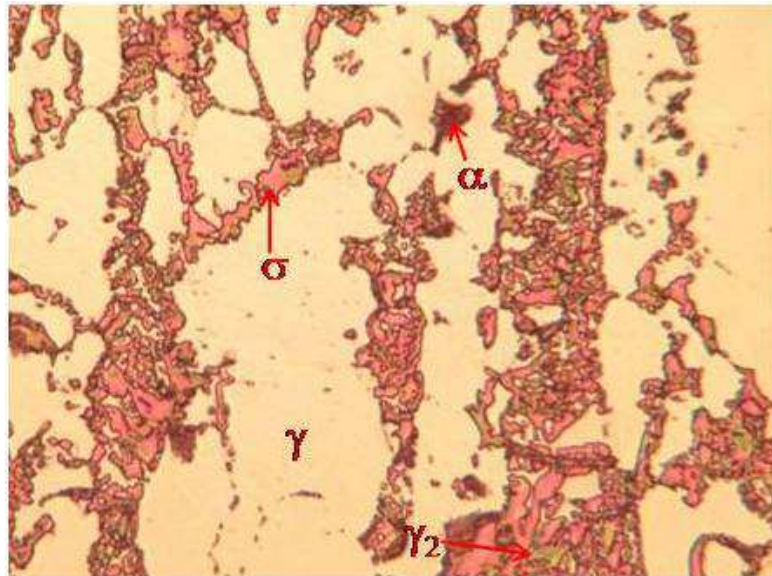
As Figuras 1 (a), (b), (c) e (d) apresentam as micrografias obtidas através de microscópio óptico, num aumento de 100x. Elas demonstram a evolução de acordo com o tempo de tratamento térmico da microestrutura, em que a ferrita ( $\alpha$ ) se apresenta como a fase mais escura e a austenita ( $\gamma$ ) como a fase mais clara. Porém

a fase sigma ( $\sigma$ ) associada a ferrita tem seu surgimento evidenciado nas amostras que sofreram tratamento térmico e se apresenta como pontos brancos.



**Figura 1.** Micrografias: (a) Amostra A0 – 0 s; (b) Amostra A1 – 1.800 s; (c) Amostra A8 43.200 s; (d) Amostra A11 – 180.000 s. Aumento 100x, ataque Behara.

Com o surgimento da fase sigma, conforme demonstrado na evolução da Figura 1, foi necessário um ataque eletrolítico para que se diferenciasse de maneira mais eficaz as fases presentes. A Figura 2 apresenta a microestrutura com ataque eletroquímico em solução de KOH.

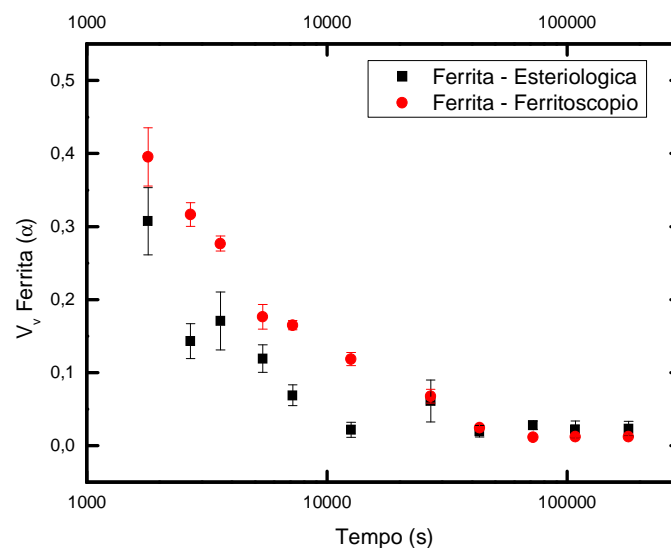


**Figura 2.** Micrografia Amostra A5 – 7.200 s. Aumento 500x. Ataque eletroquímico em solução de KOH.

Na Figura 2 a austenita ( $\gamma$ ) se apresenta como a fase mais clara, a ferrita ( $\alpha$ ) como a fase em um marrom bem escuro, a fase sigma ( $\sigma$ ) numa cor rosa e uma outra fase em tom verde, que indica ser a austenita secundária ( $\gamma_2$ ) como encontrado na literatura [9].

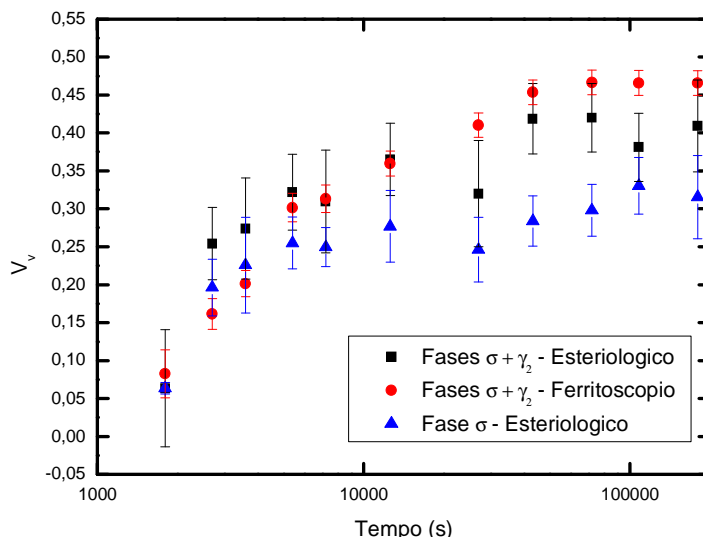
### 3.2 Análise Estereológica e por Ferritoscopia

A ferrita foi medida estereologicamente e através do ferritoscópio, o qual possibilitou a quantificação dessa fase. Após realizados os cálculos das médias dos valores de Fração Volumétrica ( $V_V$ ) de cada tempo de TT, os resultados foram plotados, Figura 3, para comparação dos dois métodos.



**Figura 3.** Comparação das frações volumétricas medidas por estereologia e ferritoscópio da Ferrita ( $\alpha$ ).

A Figura 3 mostra que, com o aumento do tempo no tratamento térmico, a fração volumétrica de ferrita diminui, tendendo a se transformar totalmente nas outras fases quando o tratamento térmico tiver um período muito longo. De maneira inversa, as fases  $\sigma$  e  $\gamma_2$  crescem com o aumento do tempo de tratamento térmico. As curvas da Figura 4 demonstram esse comportamento.

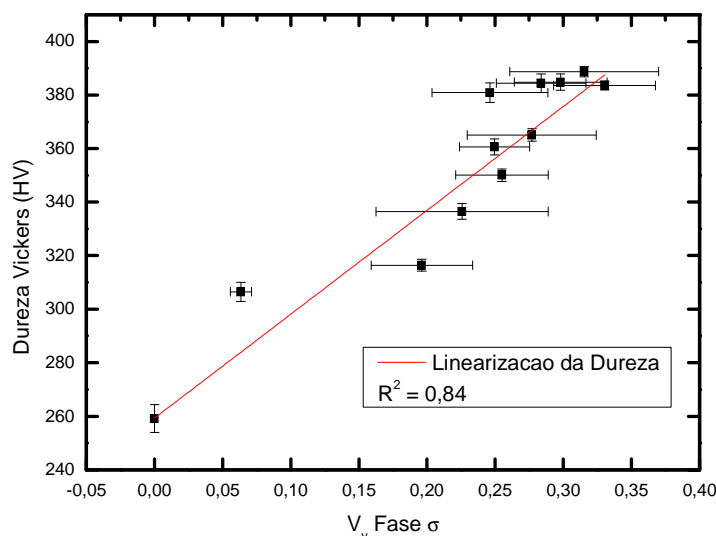


**Figura 4.** Frações volumétricas das fases  $\sigma$  e  $\sigma + \gamma_2$  medidas por estereologia e ferritoscópio.

Pode-se perceber que as medidas realizadas por estereologia e ferritoscopia seguem a mesma tendência, comprovando o aumento de  $\sigma + \gamma_2$  para TT com tempos maiores. Na Figura 4, também estão representadas as medidas estereológicas da fase  $\sigma$  (pontos em azul), o qual evidencia o crescimento de sua fração volumétrica com o aumento do tempo do TT.

### 3.3 Dureza Vickers

Foram realizadas medidas de dureza do material e correlacionadas com as Frações Volumétricas da fase  $\sigma$ , conforme mostra a Figura 5.



**Figura 5.** Fração volumétrica da fase  $\sigma$  x Dureza Vickers.

A Figura 5 evidencia que com o aumento do percentual da fase  $\sigma$  há o aumento da dureza do material, fragilizando o mesmo, já que essa fase é prejudicial ao aço em questão. Ao linearizar a relação HV x  $V_v$  foi obtido um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) igual a 0,84 que indica uma boa relação linear.

### 3.4 Evolução Microestrutural

A evolução da microestrutura é dada pela relação da área interfacial por unidade de volume ( $S_v$ ) em função do tempo. A Figura 6 representa essa evolução.

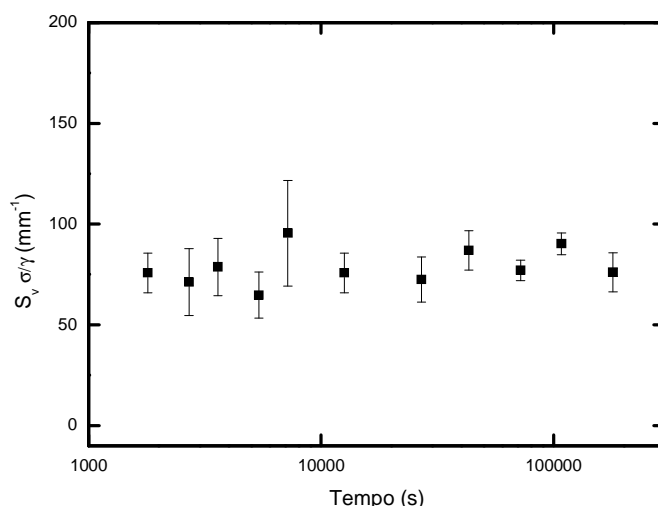


Figura 6.  $S_v \sigma/\gamma$  x tempo.

Como demonstra a Figura 6, a evolução da área interfacial de  $\sigma/\gamma$  em função do tempo tem um pequeno crescimento. Já a Figura 7 apresenta o caminho microestrutural da fase  $\sigma$  que está relacionado com a forma de nucleação da mesma.

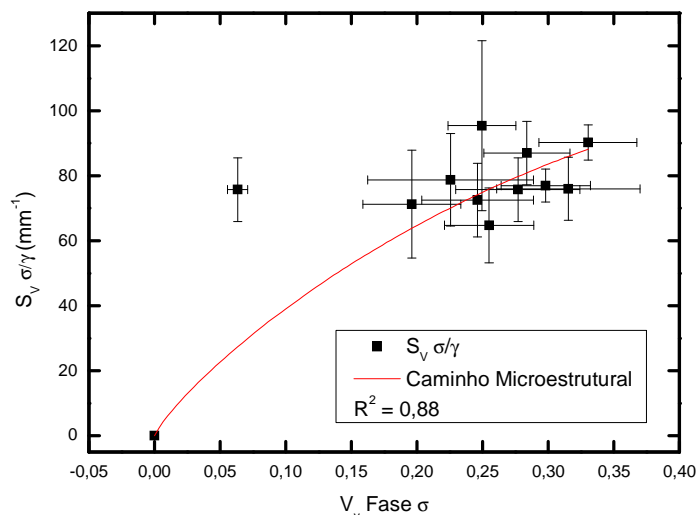


Figura 7. Caminho microestrutural da fase  $\sigma$ .

O caminho microestrutural da fase  $\sigma$  é representado pela curva em vermelho na Figura 7, o qual obteve um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) satisfatório, de 0,88. A  $S_v$  entre  $\sigma/\gamma$  cresce em função de sua  $V_v$ . O valor de  $q$  encontrado para a nucleação da



fase  $\sigma$  foi de  $0,83 \pm 0,17$ . Ao considerar o erro de  $q$  percebe-se que o valor de  $q$  fica bem próximo a  $2/3$ , o que indica uma nucleação por saturação de sítios. O erro de  $q$  em torno de 20% e  $R^2$  menor que 0,9 pode ter sido, pois não foi possível chegar a 100% de fase  $\sigma$ . Até o tempo de 180.000 s o valor de  $V_v \sigma$  foi 0,32 que junto com a formação da  $\gamma_2$  consumiu praticamente toda ferrita, Figura 3. Seriam necessários tempos muito maiores para obter 100% de  $\sigma$  e assim completar a Figura 7 e provavelmente diminuir o erro.

#### 4 CONCLUSÃO

Através do estudo e caracterização da formação da fase  $\sigma$  em aços superduplex UNS S32750 num tratamento térmico a 800°C, foi possível identificar que essa fase cresce à medida que aumenta o tempo em que a amostra é exposta ao TT, sendo que quanto maior o tempo maior será também o surgimento da  $\gamma_2$ . Além disso, também foi possível observar que a dureza do material cresce com o aumento do tempo de exposição ao TT em consequência do surgimento da nova fase  $\sigma$ , o qual provoca uma fragilização do material. Como observado nas Figuras apresentadas neste trabalho, pode-se confirmar que enquanto a ferrita diminui, a fase  $\sigma$  aumenta em função do tempo de TT. Através dos dados obtidos, pode-se afirmar que a nucleação da fase  $\sigma$  é dada por saturação de sítios, visto que o valor de  $q$  no caminho microestrutural encontrado foi de  $0,83 \pm 0,17$ .

#### Agradecimentos

Os autores desse trabalho agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado (Oliveira PM), à EEIMVR-UFF e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Metalúrgica pela utilização de equipamentos e suprimentos.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Martins M; Casteletti LC. Aços inoxidáveis duplex e superduplex – obtenção e caracterização. Revista Fundação e Serviços, 2007, Janeiro, 169.108-119.
- 2 Silva ALVC, MeiPR. Aços e ligas especiais. 3. ed. São Paulo: Editora Blucher; 2010.
- 3 Pardal JM, Tavares SSM, Ponzio EA, Schmitt VM. Uma revisão da resistência à corrosão em aços inoxidáveis duplex e superduplex. Rev Virtual de Quím 2013; 5(4): 658-77.
- 4 Tavares SSM, Castro JLG, Côrte RRA, Souza VM, Pardal JM. Detecção de pequenos teores de fase sigma e avaliação dos seus efeitos na resistência à corrosão do aço inoxidável duplex UNS S31803. Engevista 2006; 8(2): 77-82.
- 5 Russ JC, Dehoff RT. Practical Stereology. 2.ed. New York: Plenum Press; 2000.
- 6 Oliveira SC. Análise quantitativa da recristalização primária do ferro puro. Volta Redonda. Dissertação [Mestrado em Engenharia Metalúrgica] - Universidade Federal Fluminense; 2009.
- 7 Moura EM. Análise gráfica de estruturas porosas sobre a ótica da estereologia. Natal. Tese [Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais] - Universidade Federal do Rio Grande do Norte; 2011.
- 8 Vandermeer RA, Masmura RA, Rath BB. Microstructural paths of shape-preserved nucleation and growth transformations. Acta Mater 1991; 39(3): 383-9.
- 9 Dobranszky J, Szabo PJ, Berecz T, Hortko V, Portko M. Energy-dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction analysis of isothermally aged SAF 2507 type superduplex stainless steel. Spectrochimica acta part b 2004; 59: 1781-8.