

# ESTUDO DOS MECANISMOS E DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE FASE SIGMA NO AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 ENVELHECIDO A 700°C<sup>1</sup>

*Daniella Caluscio dos Santos<sup>2</sup>*

*Rodrigo Magnabosco<sup>3</sup>*

*Carlos de Moura Neto<sup>4</sup>*

## Resumo

O objetivo desta contribuição consiste no estudo dos mecanismos e da cinética de formação de sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido a 700°C. Corpos-de-prova do material em estudo foram solubilizados a 1.175°C e, em seguida, envelhecidos entre 1 min e 360 h a 700°C gerando a formação de diferentes teores de sigma. A caracterização microestrutural do material foi realizada utilizando as técnicas microscopia eletrônica de varredura, análises magnéticas e difração de raios X para identificação e quantificação das fases formadas. O estudo mostra que, até 2 h de envelhecimento, ocorre o reequilíbrio nos teores de ferrita e austenita após a solubilização. Já entre 6 e 36 h ocorre a formação de sigma por nucleação e crescimento a partir da ferrita e, entre 36 e 360 h de envelhecimento, ocorre a formação de sigma a partir da austenita. A análise da cinética de formação de sigma com o modelo de J-M-A-K confirma que até 6 h de envelhecimento ocorre a nucleação de sigma relacionada à precipitação descontínua, controlada por interface. A partir de 6 h de envelhecimento, ocorreria o crescimento de sigma controlado por difusão.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável dúplex; Fase sigma; Mecanismos de formação.

## STUDY OF THE MECHANISMS AND KINETICS OF SIGMA PHASE FORMATION IN UNS S31803 DUPLEX STAINLESS STEEL AGED AT 700°C

## Abstract

The aim of this contribution consists in the study of the mechanisms and kinetics of sigma phase formation in a UNS S31803 duplex stainless steel aged at 700°C. Samples of the studied material were solution-treated at 1175°C and aged between 1 min and 360h at 700°C generating samples with different sigma contents. The microstructural characterization of the samples was conducted using scanning electron microscopy, magnetic measurements and X-ray diffraction to identify and quantify the phases of the material. The study of the mechanisms of sigma phase formation shows that until 2 h of ageing occurs the re-equilibrium of ferrite and austenite after solubilization. Between 6 and 36h sigma is formed by nucleation and growth from ferrite, and between 36 and 360h sigma forms from austenite. The kinetic analysis based on J-M-A-K model confirms that until 6h hours of ageing occurs the sigma interface controlled growth, related to discontinuous precipitation, followed by sigma diffusion controlled growth.

**Key-words:** Duplex stainless steel; Sigma phase; Mechanisms of formation.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Prof<sup>a</sup>. M.Sc. do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, [dcaluscio@fei.edu.br](mailto:dcaluscio@fei.edu.br) - Doutoranda do Instituto Tecnológico da Aeronáutica – ITA/DCTA

<sup>3</sup> Prof. Dr. do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Universitário da FEI, [rodrmagm@fei.edu.br](mailto:rodrmagm@fei.edu.br)

<sup>4</sup> Prof. Dr. do Instituto Tecnológico da Aeronáutica – ITA/DCTA, [mneto@ita.br](mailto:mneto@ita.br).

## 1 INTRODUÇÃO

A demanda por aços inoxidáveis dúplex (AID) tem aumentando constantemente nos dias atuais, para diferentes aplicações como nas indústrias química, petroquímica, papel e celulose, equipamentos de controle de poluição, plantas de dessalinização de água e em aplicações *offshore*, mais particularmente na fabricação de umbilicais para extração de petróleo em águas profundas (pré-sal).<sup>[1]</sup> Esses materiais são utilizados nas mais diversas aplicações devido ao seu excelente comportamento mecânico e alta resistência à corrosão aliando características das fases ferrita e austenita que são encontradas em frações aproximadamente iguais na sua estrutura.<sup>[2,3]</sup>

Entretanto, esses materiais devem ser processados e trabalhados de maneira adequada, já que quando submetidos a temperaturas elevadas como nos processos de soldagem, particularmente entre 600 e 1.000°C, podem sofrer uma série de transformações metalúrgicas como a formação de fase sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ) e nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ), que podem comprometer não só sua resistência mecânica, mas também sua resistência à corrosão.<sup>[2]</sup>

A fase sigma é uma fase intermetálica frágil, que pode comprometer a resistência mecânica desses materiais, e rica em Cr e Mo, comprometendo seu comportamento eletroquímico devido ao empobrecimento destes elementos em regiões adjacentes à sua formação. A formação de sigma nos AID vem sendo largamente estudada, pois segundo alguns autores esta é uma das fases mais deletérias dentre as passíveis de precipitação nestes materiais.<sup>[2-4]</sup>

A fase sigma pode se formar por três mecanismos distintos: (a) formação a partir da ferrita formando sigma e ferrita secundária empobrecida em Cr e Mo ( $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ ) e que dependendo do seu empobrecimento em Cr e enriquecimento em Ni pode se transformar em austenita secundária ( $\alpha_2 \rightarrow \gamma_2$ ); (b) formação por decomposição eutetóide da ferrita formando sigma e austenita secundária empobrecida em Cr e Mo ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ); e (c) formação a partir da austenita ( $\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ).<sup>[4-6]</sup> Além disso, a cinética de formação de sigma segue o modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov que consiste numa modificação da equação de Avrami, proposta por Mehl e, em seguida, adaptada por Kolmogorov em 1937. O aumento da fração de fase sigma possui um comportamento sigmoide em função do tempo<sup>[7,8]</sup> (Equação 1):

$$f = 1 - e^{(-k.t^n)}. \quad (1)$$

Não só a fase sigma, mas também chi também pode se formar nos AID neste intervalo de temperaturas.<sup>[2,3]</sup> Embora seja uma fase rica em Cr e Mo assim como a fase sigma, chi possui um teor de Mo mais elevado o que torna possível sua diferenciação utilizando imagens de elétrons retroespalhados (*Backscattered Electron Image* – BEI).<sup>[9-11]</sup> Segundo alguns autores, a formação de chi precede a formação de sigma, pode atuar como núcleo heterogêneo para a formação de esta fase,<sup>[9]</sup> provocando comportamento deletério do material.

Já a formação de nitretos de cromo ocorreria entre 700 e 900°C quando envelhecidos isotermicamente, ou durante o resfriamento a partir da temperatura de solubilização devido à supersaturação de nitrogênio na ferrita, numa fração volumétrica muito baixa em relação à fase sigma.<sup>[3]</sup>

Diante da complexidade microestrutural dos aços inoxidáveis dúplex o presente trabalho procura descrever a análise dos mecanismos e da cinética formação de sigma no aço UNS S31803 envelhecido a 750°C.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O material em estudo foi adquirido como chapa de 3 mm de espessura laminada a 1100°C e resfriada por jato de ar e água forçado. A composição química do material é apresentada na Tabela 1.

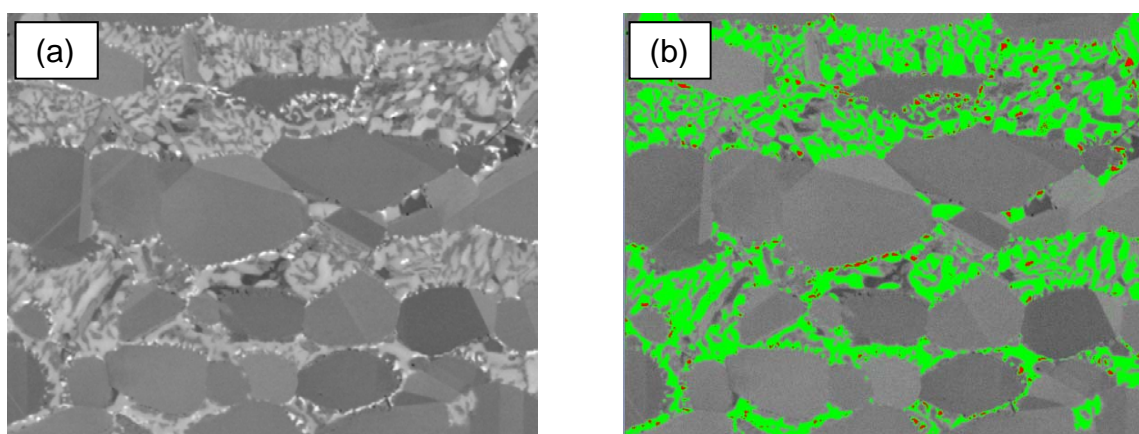
**Tabela 1.** Composição química (% em massa) do aço UNS S31803 em estudo

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Fe
22,48	5,74	3,20	1,42	0,162	0,018	0,35	0,15	Bal.

A partir do material como recebido, foi realizado tratamento térmico de solubilização a 1.175°C por 30 minutos, seguido de resfriamento em água buscando-se estrutura homogênea de ferrita e austenita. Em seguida, foi conduzido o envelhecimento isotérmico das amostras a 700°C, onde as amostras foram envelhecidas entre 1 minuto e 360 h. As amostras envelhecidas a partir de 10 minutos foram tratadas em forno tubular sob atmosfera de N<sub>2</sub> para se evitar oxidação excessiva, seguido de resfriamento em água, para produzir microestruturas com diferentes frações de fases intermetálicas. Já o tratamento térmico da amostra envelhecida entre 1 e 5 minutos foi conduzido em banho de alumínio líquido em forno tipo mufla.

As amostras envelhecidas tiveram todas as suas faces lixadas até a obtenção de superfície com o acabamento conferido por lixa de granulometria 220 *mesh*. Em seguida, as amostras foram embutidas em resina fenólica de cura a quente, gerando corpos-de-prova metalográficos que foram lixados até granulometria de 600 *mesh*, e em seguida polidos até 1 µm. A superfície de observação dos corpos-de-prova corresponde à seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação.

As amostras polidas foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no modo imagens de elétrons retroespalhados (*Backscattered Electron Images* – BEI) em MEV CAMSCAN CS3200, também do CDMatM-FEI; foram obtidas cinco imagens de elétrons retroespalhados de cada amostra. Além disso, foi realizada análise semi-quantitativa por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para identificação das fases presentes com auxílio do software Oxford-INCA, que é parte integrante do conjunto MEV CAMSCAN. As imagens foram, em seguida, analisadas utilizando-se software de análise de imagens OLYMPUS AnalySIS para a quantificação das fases formadas, como exemplificado na Figura 1.



**Figura 1.** (a) Imagem de elétrons retroespalhados de amostra envelhecida por 36 horas a 700°C (b) Método utilizado para a quantificação das fases chi (vermelho) e sigma (verde) na mesma amostra.

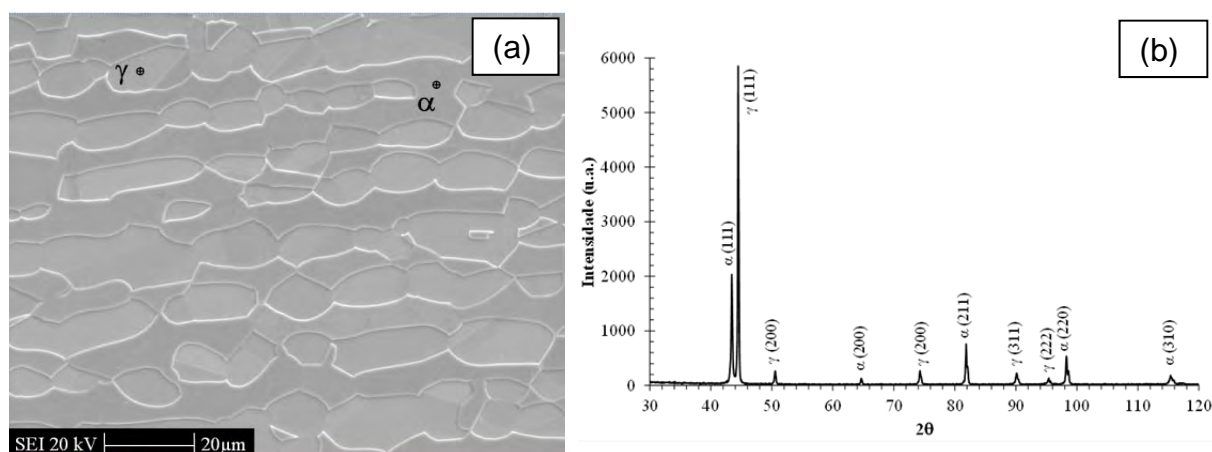
A quantificação de ferrita foi realizada com o auxílio de análises magnéticas com ferritoscópio Fischer MP-30 calibrado com auxílio de padrões. Considerando apenas a presença de ferrita, austenita e fases intermetálicas nas amostras, a fração em volume de austenita foi estimada de acordo com a equação (2):

$$\% \gamma = 100 - (\% \alpha + \% \text{ intermetálicas}). \quad (2)$$

Foram realizadas ainda análises por difração de raios X em difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD-7000 do CDMatM-FEI. Foi utilizada radiação Cu-K $\alpha$ , gerada com tensão de aceleração de 30 kV e corrente de filamento de 30 mA. Foi utilizada velocidade de 1°/min e passo de 0,04°.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2(a) é apresentada a imagem de elétrons secundários da amostra solubilizada atacada com reagente ácido oxálico 10% a 6Vcc por 10 segundos, mostrando ausência de fases intermetálicas. Isto pode ser confirmado no espectro de raios X apresentado na Figura 2(b) que mostra a presença apenas de picos referentes às fases ferrita e austenita. A amostra após solubilização apresenta 57,3 $\pm$ 2,3% de ferrita de 42,7 $\pm$ 2,3% de austenita.



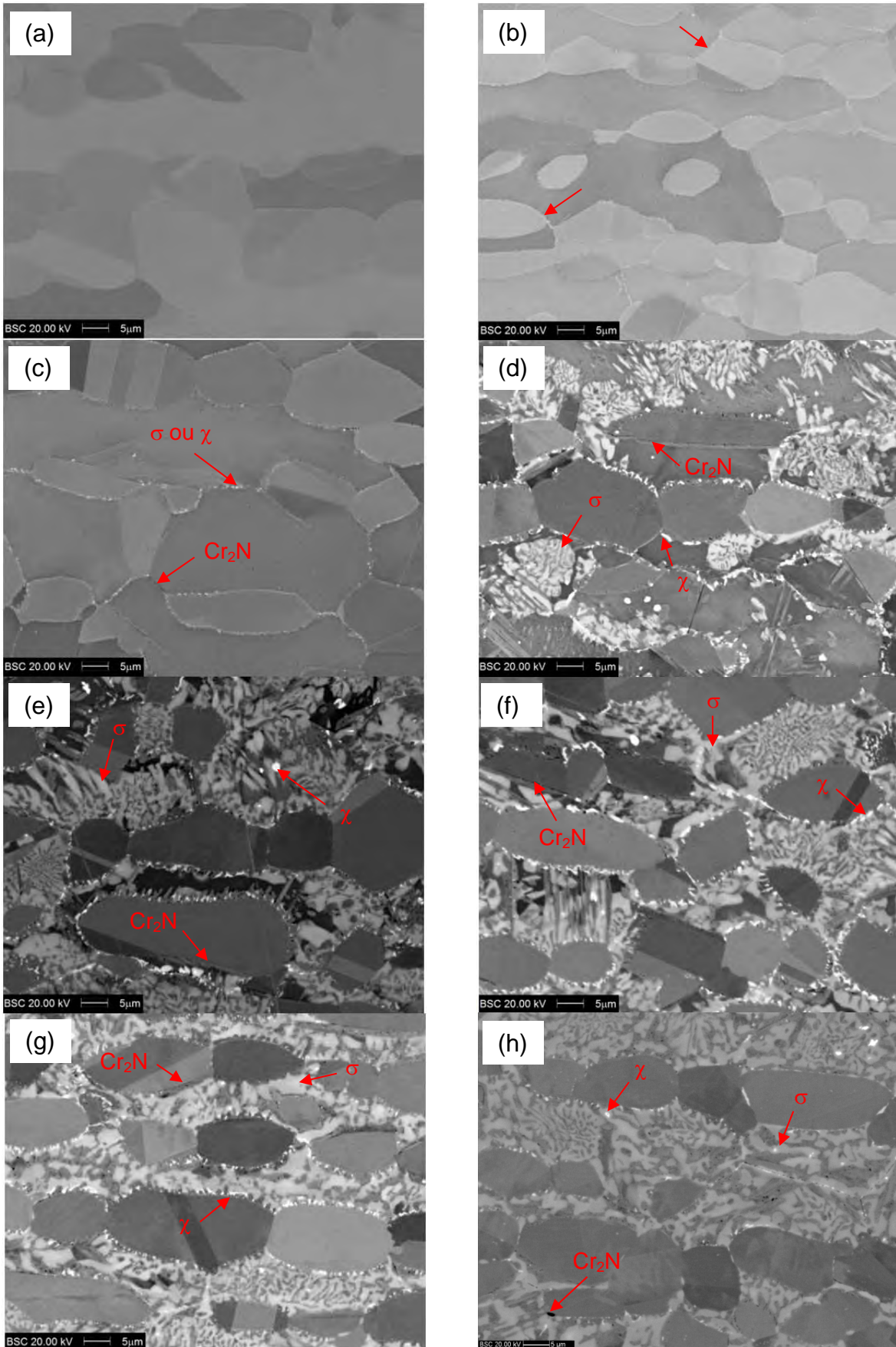
**Figura 2.** (a) Imagem de elétrons secundários da amostra solubilizada. Ataque: Ácido oxálico 10%; (b) Espectro de raios X da amostra solubilizada.

Foram realizadas análises pontuais por EDS, indicadas na Figura 1(a) visando identificar as fases citadas anteriormente. Esta análise é apresentada na Tabela (2) mostrando maiores teores de Cr e Mo associados à ferrita.

**Tabela 2.** Análise por EDS da amostra solubilizada.

(%p)	Cr (%p)	Ni (%p)	Mo (%p)	Si (%p)	Mn (%p)
$\gamma$	21,87 $\pm$ 0,17	7,10 $\pm$ 0,17	2,86 $\pm$ 0,19	0,50 $\pm$ 0,06	1,55 $\pm$ 0,12
$\alpha$	24,28 $\pm$ 0,06	4,61 $\pm$ 0,15	4,50 $\pm$ 0,21	0,44 $\pm$ 0,06	1,71 $\pm$ 0,12

A evolução microestrutural decorrente do envelhecimento pode ser estudada analisando-se a Figura 3 que apresenta imagens de elétrons retroespalhados de amostras envelhecidas a 700°C.



**Figura 3.** Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das amostras envelhecidas a 850°C por: (a) 10 min; (b) 1 h; (c) 2 h; (d) 6 h; (e) 12 h; (f) 36 h; (g) 144 h; (h) 360 h.

Nota-se nestas imagens que, no início do envelhecimento, há a ausência de fases intermetálicas formadas (Figura 3.a). Somente a partir de 1 hora de envelhecimento (Figura 3.b) é registrada a formação de fase intermetálica (clara) preferencialmente associada aos contornos ferrita/ferrita e ferrita/austenita. Devido à sua coloração mais clara em relação à matriz, esta fase é provavelmente mais rica em elementos como Cr e Mo; portanto, pode ser associada às fases sigma ou chi. A partir de 2 h de envelhecimento (Figura 3.c) também são observados precipitados escuros que podem ser nitretos de cromo formados na estrutura.

Já a partir de 6 h de envelhecimento (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** Figura 3.d) pode-se notar uma distinção entre as fases intermetálicas formadas à medida que são observadas duas fases intermetálicas mais claras; a fase branca pode estar associada à formação de chi e a fase cinza clara, à sigma. A partir deste tempo de envelhecimento nota-se o aumento na fração de sigma e a diminuição na fração de chi, indicando que provavelmente chi é consumida para a formação de sigma em tempos de envelhecimento mais elevados. Foram realizadas análises por EDS nas fases destacadas na Figura 4, com resultados apresentados na Tabela 3, que confirmam o maior teor de Mo presente na fase clara, sendo esta provavelmente associada à fase chi.

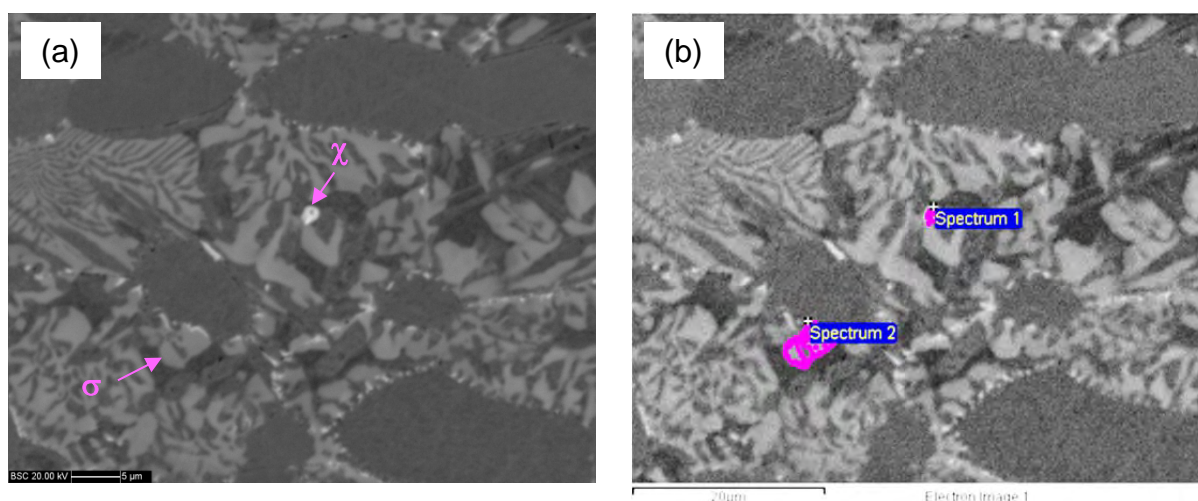


Figura 4. Análises por EDS realizadas na amostra envelhecida por 36 horas a 750°C.

Tabela 3. Análise por EDS da amostra envelhecida por 36 h a 700°C

	Cr (%p)	Ni (%p)	Mo (%p)	Si (%p)	Mn (%p)
$\chi$	23,25±0,18	2,57±0,17	19,52±0,16	0,93±0,05	1,26±0,12
$\sigma$	29,03±0,16	3,04±0,16	5,92±0,15	0,56±0,06	1,39±0,11

Mais um indício da presença de chi, além da fase sigma, é apresentado nos difratogramas de raios X das amostras envelhecidas (Figura 5) onde se nota que, diferentemente da amostra solubilizada (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** 2), observam-se picos de características desta e de outras fases intermetálicas como sigma ( $\sigma$ ) e nitretos de cromo ( $\text{Cr}_2\text{N}$ ). É importante ressaltar que os ângulos de difração da fase chi são, em sua maioria, coincidentes com a fase sigma, o que torna difícil a identificação de fase chi por esta técnica. O mesmo pode ocorrer com os picos de difração dos nitretos de cromo da estrutura que são em sua maioria coincidentes com a austenita. Entretanto, a análise neste trabalho é

conduzida analisando-se os difratogramas apresentados e as micrografias obtidas para as condições estudadas.

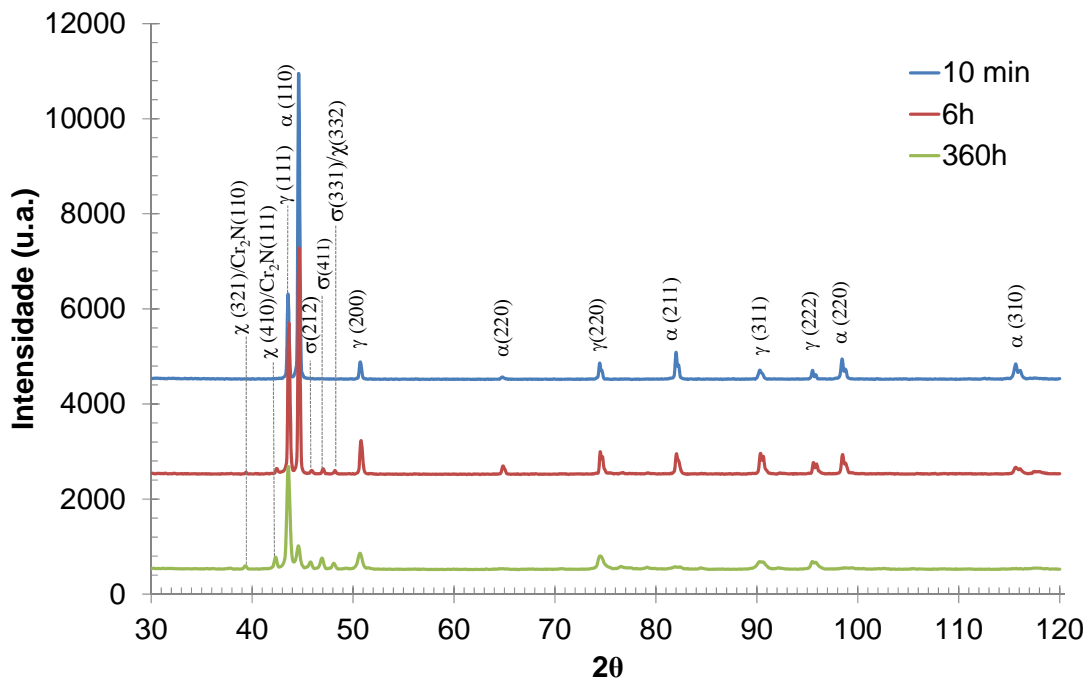


Figura 5. Difratogramas de raios X das amostras envelhecidas por 10 min, 6 h e 36 h a 700°C.

A partir da identificação das fases ferrita, austenita, sigma, e chi em cada uma das amostras procedeu-se à sua quantificação, de acordo com as técnicas mencionadas na metodologia deste trabalho gerando o gráfico da Figura 6. Para facilitar o estudo dos mecanismos de formação de sigma, o envelhecimento foi dividido em quatro trechos, como apresentado na Figura 6.

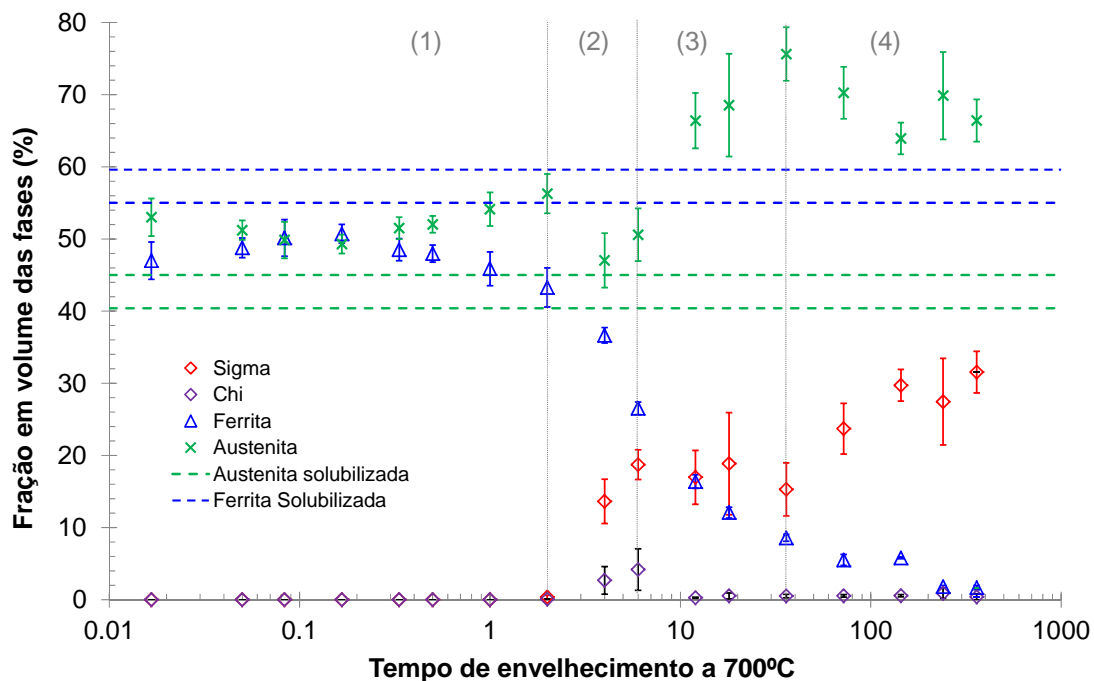


Figura 6. Fração em volume das fases em função do tempo de envelhecimento a 700°C.

No primeiro trecho de envelhecimento, correspondente às amostras envelhecidas por até 2 h ocorre a diminuição na fração de ferrita de  $57,30 \pm 2,3\%$  para  $43,28 \pm 2,71\%$  enquanto a fração de austenita aumenta de  $42,70 \pm 2,30\%$  para  $56,28 \pm 2,72\%$ . Entretanto, a formação de fase intermetálica neste trecho é incipiente conforme as observações anteriores. Isto indica que neste trecho há um reequilíbrio destas fases após o início do envelhecimento, não necessariamente relacionadas à formação de fases intermetálicas. Na temperatura de solubilização a fração de austenita seria menor em relação à fração de equilíbrio na temperatura de envelhecimento, como apresentado em trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa.<sup>[12,13]</sup> Com o início do tratamento ocorre um aumento na fração de austenita e, em consequência, a diminuição na fração de ferrita, como pode ser percebida no envelhecimento a  $700^\circ\text{C}$ .

No segundo trecho do envelhecimento (trecho 2 - Figura 6), que compreende o intervalo entre 2 a 6 h de envelhecimento, observa-se a diminuição na fração de ferrita (de  $43,28 \pm 2,71\%$  para  $26,52 \pm 0,89\%$ ) e a manutenção nos valores da fração de austenita se considerados os desvio padrão das medidas (de  $56,28 \pm 2,72\%$  para  $50,0 \pm 3,65\%$ ), em paralelo ao aumento de sigma ( $0,37 \pm 0,25\%$  a  $18,71 \pm 2,06\%$ ) e chi ( $0,07 \pm 0,04$  a  $4,18 \pm 2,88\%$ ). Neste trecho, a formação de sigma se dá a partir da ferrita, dada a diminuição significativa na fração desta fase e observando-se também a manutenção na fração em volume de austenita. Desta forma, neste trecho provavelmente ocorre a formação de sigma pela nucleação crescimento a partir da ferrita, formando sigma e ferrita secundária empobrecida em Cr e Mo em relação à ferrita original ( $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ ). Como não há aumento na fração de austenita, a decomposição eutetóide da ferrita, gerando sigma e austenita secundária ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ) pode ser descartada, já que deste modo ocorreria o aumento na fração de austenita. Destaca-se ainda que, neste trecho, registra-se a formação de chi, sendo que esta fase atinge seus maiores valores de fração em volume no envelhecimento por 6 h. Como esta fase é rica em Cr e Mo, elementos alfacênicos, a formação desta fase provavelmente contribuiu para a o consumo da ferrita das amostras.

No terceiro trecho do envelhecimento compreendido entre 6 e 36 h de envelhecimento a  $700^\circ\text{C}$  (trecho 3 - Figura 6), nota-se: a redução da fração de ferrita de  $26,52 \pm 0,89\%$  para  $8,57 \pm 0,89\%$ ; o aumento na fração de austenita de  $50,59 \pm 3,65\%$  para  $75,64 \pm 3,41\%$ ; a manutenção na fração de sigma de  $18,71 \pm 2,06\%$  para  $15,79 \pm 3,41\%$ ; e praticamente o consumo total de chi de  $4,18 \pm 2,88$  para  $0,5 \pm 0,23\%$ , considerando os desvios das medidas. Provavelmente, o empobrecimento em Cr e Mo da ferrita em decorrência da formação de sigma e chi, pode ter provocado a instabilidade termodinâmica de parte da ferrita remanescente, provocando sua transformação em austenita. Isto geraria o aumento observado na fração em volume desta fase. Cabe ressaltar que, levando em conta a manutenção na fração de sigma, a ocorrência de decomposição eutetóide da ferrita que levaria à formação de austenita secundária, aumentando a fração total de austenita nas amostras, seria muito pouco provável.

No último trecho do envelhecimento a  $700^\circ\text{C}$  (trecho 4 - Figura 6), nota-se o consumo de ferrita (de  $8,57 \pm 0,48\%$  para  $1,66 \pm 0,3\%$ ) e austenita (de  $75 \pm 3,71\%$  para  $66,42 \pm 2,93\%$ ) paralelamente a um aumento na fração de sigma de  $15,29 \pm 3,68\%$  para  $31,53 \pm 2,88\%$  e a manutenção dos valores de fração de chi considerando os desvios das medidas ( $0,50 \pm 0,23$  a  $0,39 \pm 0,18\%$ ). Sendo assim, neste trecho a formação de sigma pode estar relacionada não só ao consumo de ferrita, mas também ao consumo de austenita, podendo ocorrer, além da formação de sigma



pela nucleação e crescimento a partir da ferrita, a formação de sigma a partir da austenita. Sabendo-se que neste trecho ocorre a queda na fração de austenita, as hipóteses de formação de austenita secundária tanto oriunda da desestabilização de ferrita secundária, quanto da decomposição eutetóide da ferrita, tornam-se pouco prováveis, já que neste caso ocorreria um aumento na fração de austenita. Isto mostra que a fase sigma não se formaria a partir da austenita só após o total consumo de ferrita, já que existe ferrita até o final do envelhecimento a 700°C, mas também pode se formar antes deste ponto devido provavelmente ao elevado grau de empobrecimento da ferrita neste trecho de envelhecimento.

Destaca-se ainda que nem a ferrita, nem a fase chi foram totalmente consumidas até o envelhecimento por 360 h. Desta forma, a fase chi pode ter atuado como sítio de nucleação para a formação de sigma, mas esta não foi totalmente transformada em sigma até 360 h de envelhecimento. Da mesma forma, a ferrita não foi totalmente consumida para a formação de sigma. Estes fatores sugerem que o equilíbrio ainda não fora atingido até 360 h de envelhecimento.

Na Tabela 4 é apresentado resumo dos principais mecanismos de formação de sigma.

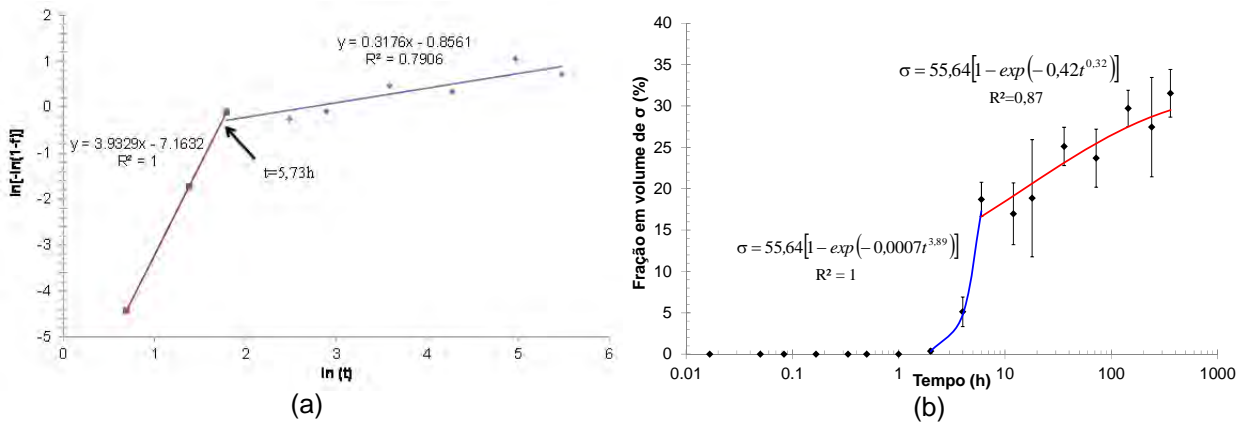
**Tabela 42.** Possíveis transformações de fase associadas ao envelhecimento 700°C.  $\alpha$ , ferrita original;  $\gamma$ , austenita original;  $\sigma$ , sigma;  $\chi$  chi;  $\alpha_2$ , ferrita secundária;  $\gamma_r$  austenita de reequilíbrio

Trecho	Transformação
Até 2 h	Reequilíbrio $\alpha/\gamma$ / Formação de $\gamma_r$
2 a 6 h	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ / $\alpha \rightarrow \chi + \alpha_2$
6 a 36 h	Reequilíbrio $\alpha/\gamma$
36 a 360 h	$\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ / $\gamma \rightarrow \sigma + \gamma_2$ / Estabilização de $\chi$

A partir dos dados de fração volumétrica de sigma em função do tempo de envelhecimento, e da equação de J-M-A-K apresentada previamente na equação **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), é estudada a cinética de formação de sigma onde são determinados a constante  $k$  e o expoente de J-M-A-K ( $n$ ) para a temperatura de 700°C. A partir da equação (1) linearizada, apresentada na Equação (3), e elaborando-se gráficos de  $\ln[-\ln(1-f)]$  em função de  $\ln(t)$  para cada temperatura, podem ser determinados os valores de  $k$  e  $n$  a partir dos gráficos da Figura 7. Para a elaboração dos gráficos de J-M-A-K, no tempo de envelhecimento de 360 h é considerada a máxima fração de sigma transformada ( $f = 1$ ). A partir dos valores de  $k$  e  $n$  podem ser estimados quais os mecanismos predominantes para a formação de sigma a partir de dados da literatura.<sup>[14]</sup> Os valores de  $k$  e  $n$  obtidos são apresentados na Tabela 5.

$$\ln[-\ln(1 - f)] = n[\ln(t)] + \ln(k) \quad (3)$$

A não linearidade dos gráficos apresentados sugere que haja uma mudança no principal mecanismo de formação de sigma com o aumento do tempo de envelhecimento de nucleação, para crescimento das partículas de sigma formadas.



**Figura 7.**(a) Gráfico de J-M-A-K; (b) Fração em volume de sigma em função do tempo de envelhecimento.

**Tabela 5.** Valores dos expoentes (n) e da constante (k) de J-M-A determinados para a temperatura de 700°C

Trecho	n		k	
	1	2	1	2
	3,89	0,32	0,0007	0,42

No Trecho (1) do gráfico da Figura 7 (a) - entre 2 h, que corresponde ao início da formação de sigma, a 6 h de envelhecimento - o valor do coeficiente de Avrami é 3,89, com coeficiente de correlação quadrático igual à unidade. Este valor, se comparado aos valores de Christian,<sup>[14]</sup> poderia se relacionar: à taxa de nucleação constante (4) ou taxa de nucleação decrescente relacionada à saturação dos sítios de nucleação (3-4), ambos relacionados à precipitação descontínua. Relacionando-se então esta informação com a análise dos mecanismos de formação, nota-se que para este trecho ocorreria a formação de sigma pela nucleação e crescimento a partir da ferrita e ainda a formação de fase chi, que poderia atuar como núcleo heterogêneo para a formação de sigma, justificando a nucleação de sigma neste trecho. A precipitação descontínua na forma de lamelas pode ser observada anteriormente nas Figuras 2 (c e d).

Na segunda inclinação do mesmo gráfico (correspondente aos tempos de envelhecimento entre 6 a 360 h) obtém-se o valor do expoente de Avrami de 0,32. Comparando-se este valor aos relatados por Christian<sup>[14]</sup> e admitindo-se que este pode ser considerado próximo a 0,5, possivelmente ocorreria o espessamento das partículas de sigma formadas; as duas hipóteses podem ser percebidas na Figura 2 (c a h), onde se observa o crescimento de sigma. Esta afirmação estaria de acordo com a análise dos mecanismos de formação de sigma que indica que a partir de 6 h de envelhecimento, poderia ocorrer a formação pela nucleação e crescimento, a partir da ferrita, e o crescimento de sigma a partir da austenita, ambos controlados por difusão.

Desta forma, no início do envelhecimento a 700°C correspondente à primeira inclinação ocorreria a formação de sigma por precipitação descontínua controlada por interface. Na segunda inclinação o mecanismo de formação de sigma ocorreria controlado por difusão.

De posse dos valores de n e k para cada trecho das duas temperaturas estudadas, pode-se relacionar a curva experimental à calculada a partir da equação (4), onde a porcentagem de sigma de equilíbrio ( $\% \sigma_{eq}$ ) é determinada no tempo de envelhecimento de 360 h. Este gráfico é apresentado na Figura (7.b).

$$\% \sigma = \% \sigma_{eq} \cdot [1 - e^{-kt^n}] \quad (4)$$

Neste gráfico percebe-se que a utilização da equação no primeiro trecho para a estimativa da fração volumétrica de sigma é satisfatória devido ao excelente fator de correlação para a temperatura de 700°C. Entretanto, para o segundo trecho, embora a correlação entre os pontos experimentais e as curvas obtidas através pela Equação **Erro! Fonte de referência não encontrada.**(4) não se mostrem excelentes como no primeiro trecho, se considerados os desvios padrão das medidas experimentais as equações utilizadas são ferramentas úteis para a previsão da fração de sigma no envelhecimento a 700°C.

#### 4 CONCLUSÕES

1. No início do envelhecimento, nota-se que a formação de fases intermetálicas é evidente apenas a partir 2 h de envelhecimento a 700°C.
2. Análise das amostras por imagens de elétrons retroespalhados e por análises de difração de raios X confirmam a formação de sigma, e supõe a presença de chi e nitretos de cromo que se formaram durante o envelhecimento isotérmico.
3. O estudo dos mecanismos de formação de sigma mostra que até 2 h de envelhecimento a 700°C ocorreria um reequilíbrio entre a ferrita e a austenita. Já entre 2 e 6 h de envelhecimento a transformação de fase predominante a 700°C é a nucleação e crescimento de sigma a partir da ferrita, gerando também ferrita secundária, empobrecida em Cr e Mo.
4. O empobrecimento em Cr e Mo provavelmente faz com que a ferrita remanescente se desestabilize, formando austenita entre 6 e 36 h de envelhecimento a 700°C, já que os teores de sigma neste caso se mantiveram constantes neste trecho do envelhecimento.
5. Entre 36 e 360 h de envelhecimento a 700°C, onde provavelmente a ferrita remanescente está empobrecida em cromo e molibdênio, ocorre a formação de sigma a partir da austenita.
6. A análise da cinética de formação de sigma com o modelo de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov indica que entre 2 e 6 h de envelhecimento a 700°C ocorre a nucleação de sigma relacionada à precipitação descontínua, observada também nas micrografias apresentadas para os referidos tempos de envelhecimento, sendo o mecanismo de formação desta fase controlado por interface. Esta precipitação pode ter sido facilitada pela presença de chi que atuaria como núcleo heterogêneo para a formação de sigma. A partir de 6 h de envelhecimento, ocorre o crescimento de sigma controlado por difusão, que novamente é confirmado nas micrografias apresentadas.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem o financiamento do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq (Nr. 141094/2011-7) pelo auxílio no desenvolvimento desta contribuição.

## REFERÊNCIAS

- 1 CHARLES, J. Duplex stainless steels, a review after DSS'07 held in Grado. *Revue de Metallurgie - Cahiers Informations Techniques*, v.105, n.3, p.155-171, mar.2008.
- 2 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, p. 693-756. , 1982
- 3 NILSSON, J.O. Super Duplex Stainless Steel. *Materials Science and Technology*, v.8, p. 685-700. ago.1992.
- 4 HALL, E. O. ALGIE, S. H. The sigma phase. *Metallurgical reviews*, v. 11, p. 61-88, 1966.
- 5 BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. *INOX'90 (seminário)*, p. 135- 52, 1990.
- 6 MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged Duplex Stainless Steel. *Corrosion (NACE)*, v. 61, n.2, p.130-136, fev. 2005a.
- 7 MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma Phase Formation in a Duplex Stainless Steel. *Materials Research*, v.12, n.3, p.321-327, 2009.
- 8 PALMER, T.A. ; ELMER J.W.; SPECHT, E.D., Direct Observations of Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels Using In -Situ Synchrotron X-Ray Diffraction. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 38A, p. 464-475, mar. 2007.
- 9 ESCRIBA, D.M; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R.L. PADILHA, A.F. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. *Materials Characterization*, n.60, p.1214-1219, 2009.
- 10 DOS SANTOS, D.C.; MAGNABOSCO, R.; Utilização de microscopia eletrônica de varredura na análise quantitativa de fases do aço inoxidável duplex UNS S31803 envelhecido a 850°C. In: *Congresso Internacional da ABM*, 66., 2011, São Paulo.  
**Anais...**
- 11 DOS SANTOS, D.C.; MAGNABOSCO, R.; MOURA NETO, C. Influência do método de quantificação de fases na análise da formação de sigma em aço inoxidável duplex UNS S31803. In: *CONGRESSO INTERNACIONAL DA ABM*, 67., 2012, Rio de Janeiro.  
**Anais...**
- 12 DOS SANTOS, D.C.; MAGNABOSCO, R. Influência da formação de sigma no potencial de pite do aço inoxidável duplex UNS S31803 em solução 0,6M NaCl envelhecido a 850 e 900°C .
- 13 DOS SANTOS, D.C. Estudo da formação de sigma e sua influência no potencial de pite em solução 0,6M cloreto de sódio do aço UNS S31803 envelhecido a 850 e 900°C. *Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo*. 205 p.
- 14 CHRISTIAN, J.W. *The theory of Transformations in Metals and Alloys*. Part I, 2. ed., Pergamon, Oxford, United Kingdom, 2002, p.529-552.