



# UTILIZAÇÃO DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NA ANÁLISE QUANTITATIVA DE FASES DO AÇO INOXIDÁVEL DÚPLEX UNS S31803 ENVELHECIDO A 850°C<sup>1</sup>

Daniella Caluscio dos Santos<sup>2</sup>  
Rodrigo Magnabosco<sup>3</sup>

## Resumo

O objetivo deste trabalho baseia-se no estudo da utilização de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a análise quantitativa das fases presentes em aço inoxidável dúplex (AID) UNS S31803 envelhecido a 850°C. Para isto, corpos-de-prova do aço UNS S31803 solubilizados foram envelhecidos isotermicamente a 850°C em tempos entre 5 minutos a 360 horas possibilitando a formação de diferentes teores de fases intermetálicas. Após preparação metalográfica, foram obtidas imagens de elétrons retroespalhados de cada amostra, em diferentes campos colhidos aleatoriamente, permitindo a análise quantitativa das fases para cada condição. Em seguida, as imagens coletadas foram submetidas à análise quantitativa com o auxílio de software computacional. O desenvolvimento desta técnica visa a exata quantificação das fases intermetálicas formadas neste material em decorrência do envelhecimento isotérmico, facilitando posteriores estudos das transformações de fase envolvidas no processo de envelhecimento do aço UNS S31803.

**Palavras-chave:** Aço inoxidável dúplex; Fases intermetálicas; Análise quantitativa.

## UTILIZATION OF SCANNING ELECTRON MICROSCOPY IN QUANTITATIVE ANALYSIS OF THE PHASES FORMED IN UNS S31803 DUPLEX STAINLESS STEELS AGED AT 850°C

## Abstract

The main purpose of this work is the evaluation of the utilization of scanning electron microscopy (SEM) in quantitative analysis of the phases formed in UNS S31803 duplex stainless steel (DSS) after aging at 850°C. Solution-treated samples of UNS S31803 DSS were aged isothermally at 850°C between 5 minutes to 360 hours enabling different content of intermetallic phase formation. After the metallographic preparation of the samples, backscattered electron images (BEI) were randomly collected from each sample in different fields, allowing the quantitative analysis of the phases in each aging condition. The collected images were submitted to quantitative analysis with computer software. This technique development aims the quantification of the intermetallic phases formed after aging of UNS S31803 DSS, enabling future studies of the mechanisms and kinetics of phase transformations involved in this process.

**Key-words:** Duplex stainless steel; Intermetallic phases; Quantitative analysis.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Doutoranda do Instituto Tecnológico da Aeronáutica – ITA/CTA, daniellacaluscio@gmail.com

<sup>3</sup> Prof. Dr. do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Universitário da FEI, rodrmag@fei.edu.br

## 1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis dúplex são aços bifásicos que possuem frações aproximadamente iguais de ferrita e austenita em sua estrutura sendo ambas consideradas inoxidáveis por conterem no mínimo 12% de cromo.<sup>(1)</sup> A combinação destas fases faz com que os aços inoxidáveis dúplex apresentem uma excelente resistência mecânica, bem como uma excelente resistência à corrosão. Estes aços são utilizados principalmente nas indústrias química, petroquímica, *off-shore*, óleo e gás, para a fabricação de tubos, umbilicais, poços e sistemas de incêndio, plantas de dessalinização, equipamentos para controle de poluição, construção de pontes e papel e celulose.<sup>(2)</sup>

Entretanto, a exposição de um aço inoxidável dúplex a elevadas temperaturas pode causar uma série de transformações metalúrgicas, dentre elas a formação das fases intermetálicas como sigma e chi numa faixa de temperaturas entre 600°C e 1.000°C dependendo da composição química do material.<sup>(3)</sup>

Entre as fases passíveis de precipitar num aço inoxidável dúplex, a fase sigma é considerada por alguns autores a fase mais deletéria devido à sua fragilidade. Além de reduzir substancialmente a tenacidade do material, a formação de sigma pode reduzir sua resistência à corrosão pela formação de zonas empobrecidas em cromo e molibdênio nas regiões vizinhas à sua formação, principalmente na ferrita e austenita secundárias.<sup>(4-7)</sup>

Assim como a formação de fase sigma, porém em menores frações volumétricas, a formação de fase chi causa a diminuição na resistência mecânica, bem como na resistência à corrosão do material. Este efeito deletério ocorre devido ao empobrecimento em cromo e molibdênio das suas adjacências, sendo esta fase mais rica em molibdênio e menos rica em cromo em relação à fase sigma.<sup>(8)</sup> Entretanto, devido à dificuldade na diferenciação das fases sigma e chi utilizando-se ataques seletivos e posterior análise por microscopia óptica, muitas vezes a fase chi é desconsiderada em detrimento à dificuldade na sua quantificação.

Além das fases intermetálicas citadas, nos aços inoxidáveis dúplex podem ser encontrados nitretos de cromo que podem se formar entre 700°C e 900°C quando envelhecidos isotermicamente, ou durante o resfriamento a partir da temperatura de solubilização em regiões onde ocorre a supersaturação de nitrogênio na ferrita.<sup>(3)</sup>

Um método para a quantificação das fases intermetálicas formadas nos aços inoxidáveis dúplex após envelhecimento isotérmico consiste na utilização de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Este método baseia-se na obtenção de imagens de elétrons retroespalhados (*back scattered electrons – BSE*) das amostras sem ataque em diferentes campos, para posterior análise por esteorologia quantitativa. Nas imagens de elétrons retroespalhados a diferenciação entre sigma e chi torna-se possível à medida que a fase chi contém um maior teor de elementos pesados como o molibdênio em relação à fase sigma, fazendo com que esta apareça com tonalidade mais clara.<sup>(8-10)</sup>

A descrição quantitativa da microestrutura das fases intermetálicas formadas após envelhecimento isotérmico nos aços inoxidáveis dúplex são de grande importância pois possibilitam a análise dos mecanismos e da cinética das transformações de fases ocorridas durante o processo de envelhecimento que são a base do desenvolvimento e da otimização de novos materiais e novos processos de produção.<sup>(9)</sup> Desta forma, o desenvolvimento desta técnica visa a exata quantificação das fases intermetálicas formadas neste material em decorrência do

envelhecimento isotérmico, facilitando posteriores estudos das transformações de fase envolvidas no processo de envelhecimento do aço UNS S31803.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

O material em estudo foi adquirido como chapa de 3 mm de espessura laminada a 1.100°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 850°C. As amostras envelhecidas por 10 minutos, 20 minutos, 2 horas, 36 horas e 360 horas 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 por 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 foram polidos até 1 µm.

A superfície de observação dos corpos-de-prova corresponde à seção longitudinal da chapa, com relação à direção de laminação, com área exposta variando entre 0,4 cm<sup>2</sup> e 0,6 cm<sup>2</sup>.

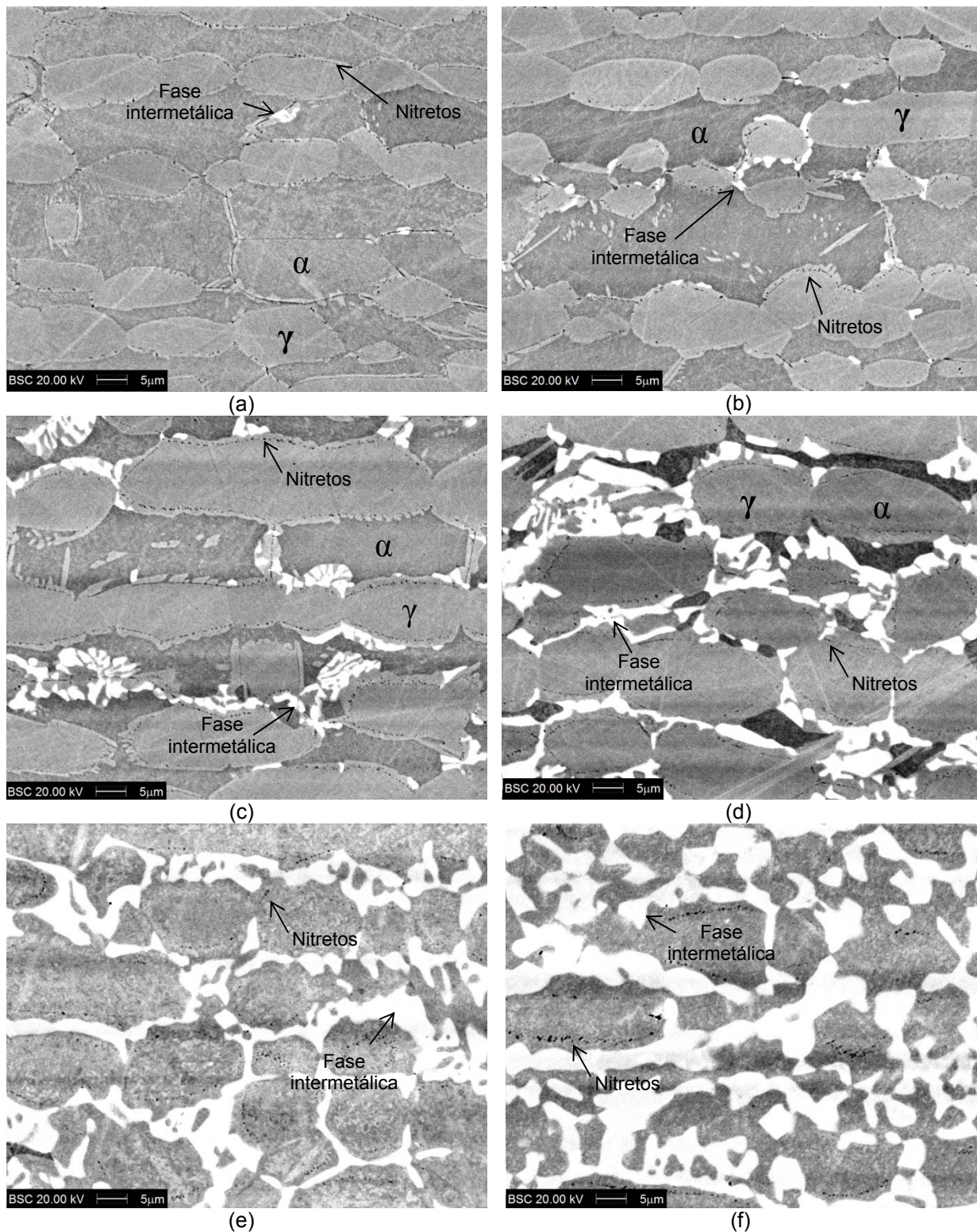
Após preparação metalográfica, as amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura Camscan CS3200 do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos do Centro Universitário da FEI (CDMatM-FEI), de onde foram obtidas cinco imagens de elétrons retroespalhados de cada amostra.

Para que as imagens fossem obtidas de maneira satisfatória, ajuste do microscópio eletrônico foi padronizado para todas as imagens de elétrons retroespalhados a serem coletadas por amostra. Este ajuste compreende dentre outros parâmetros a de tensão de aceleração aplicada ao feixe de elétrons (mantida em 20 kV), ajuste da corrente elétrica emitida pelo filamento (mantida em 100 µA), e manutenção de valores constantes de brilho e contraste das imagens. Estes ajustes devem garantir que as tonalidades e o delineamento das fases sejam os mesmos em todas as imagens coletadas, evitando diferenças na identificação e quantificação das fases.

As imagens foram em seguida analisadas utilizando-se software de análise de imagens Olympus AnalySIS para a quantificação das fases formadas.

## 3 RESULTADOS

As imagens de elétrons retroespalhados das amostras envelhecidas a 850°C seguem apresentadas na Figura 1, onde nota-se a evolução microestrutural do aço UNS S31803 após envelhecimento isotérmico.



**Figura 1.** Imagens de elétrons retroespalhados (BSE) das amostras envelhecidas a 850°C por (a) 5 minutos, (b) 10 minutos, (c) 20 minutos, (d) 2 horas, (e) 36 horas, (f) 360 horas.

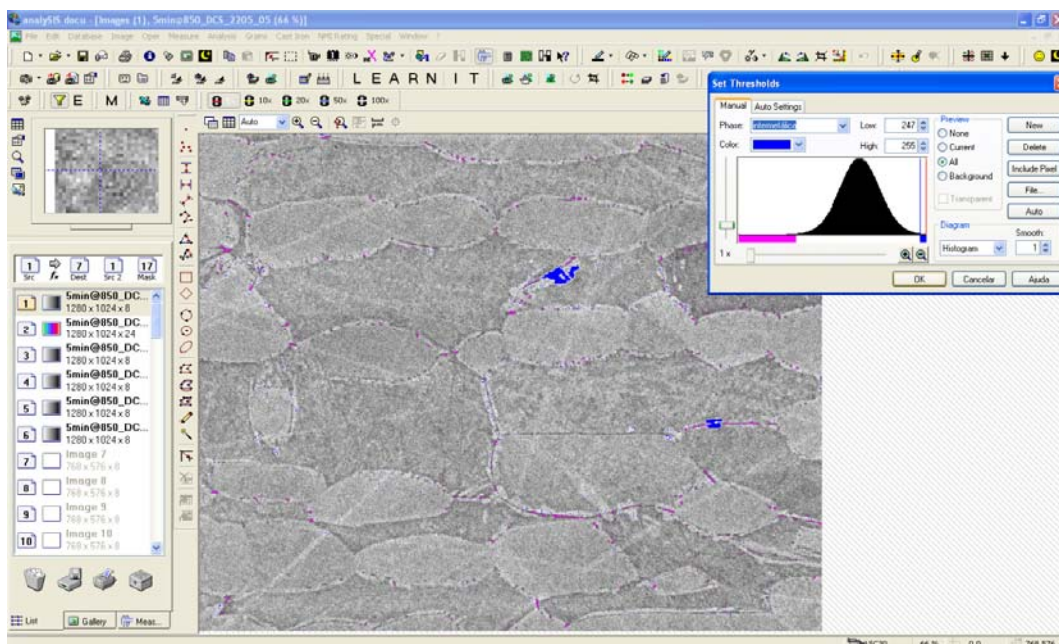
Logo no início do envelhecimento (Figura 1a) percebe-se a formação de uma fase intermetálica (branca) principalmente associada às interfaces ferrita/austenita. Com o aumento do tempo de envelhecimento nota-se um aumento na fração volumétrica desta fase com crescimento preferencial em direção à ferrita. Esta fase

provavelmente está associada à fase sigma ou chi como mostram estudos anteriores destes autores,<sup>(7)</sup> bem como outros trabalhos.<sup>(1,3-6,7-10)</sup>

Embora a análise das imagens de elétrons retroespalhados das amostras envelhecidas permita a diferenciação das fases chi e sigma como citado anteriormente, nas imagens obtidas neste trabalho torna-se impossível a identificação de uma ou outra fase, já que não foi registrada diferença de contraste suficiente para esta afirmação. Portanto neste trabalho a fase branca, que por sua coloração mais clara provavelmente possui um maior teor de elementos como o cromo e molibdênio em relação à matriz, provavelmente se relaciona à fase sigma ou fase chi, que serão chamadas indistintamente de fase intermetálica.

Notam-se também nestas imagens, a presença de partículas negras no interior dos grãos de austenita já para os menores tempos de envelhecimento. Estas partículas são provavelmente nitretos formados após o envelhecimento do material.

Neste trabalho a análise por esteorologia quantitativa foi realizada visando à quantificação de fase intermetálica e da quantificação de nitretos. Na Figura 2 é apresentado o método para a medida de fração volumétrica das fases com o software computacional citado anteriormente. A análise baseia-se na diferenciação das fases em termos de tons de cinza com posterior medição na porcentagem de área selecionada pelo operador.

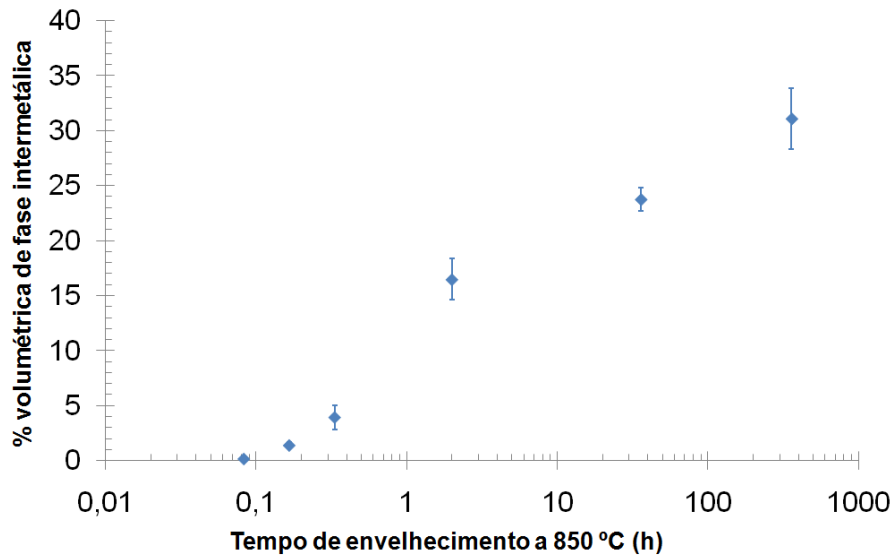


**Figura 2.** Software computacional utilizado para a quantificação das fases presentes nas amostras do aço UNS S31803 envelhecidas a 850°C. Em azul tem-se a fase intermetálica detectada; em fúcsia, a apresentam-se os possíveis nitretos formados.

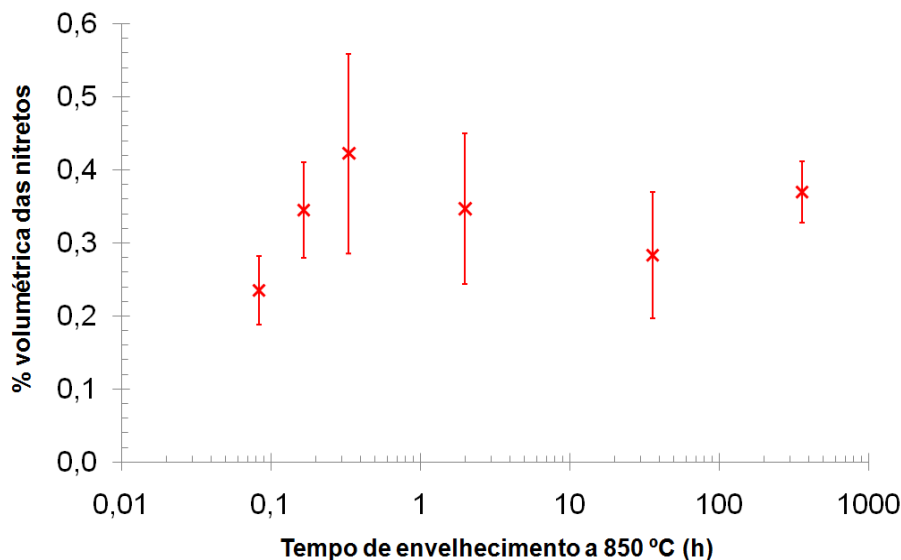
Após a análise das imagens coletadas, foram obtidos os gráficos apresentados nas Figuras 3 e 4. Na Figura 3 é apresentado o gráfico da porcentagem volumétrica da fase intermetálica formada em função do tempo de envelhecimento a 850°C, onde nota-se o aumento na fração da fase formada com o aumento do tempo de envelhecimento. Já na Figura 4 é apresentado o gráfico da porcentagem volumétrica de nitretos formados em função do tempo de envelhecimento a 850°C.

## 4 DISCUSSÃO

Mediante os dados apresentados no gráfico da Figura 3 percebe-se que ocorre um aumento na fração de fase intermetálica com o aumento do tempo de envelhecimento a 850°C, o que está de acordo com trabalhos anteriores destes <sup>(7)</sup> e de outros autores. <sup>(1-6,9-10)</sup> Além disso, nota-se que os desvios padrão obtidos para as medidas são satisfatórios levando-se em conta o número de imagens consideradas para a quantificação.



**Figura 3.** Porcentagem volumétrica da fase intermetálica formada em função do tempo de envelhecimento a 850°C.



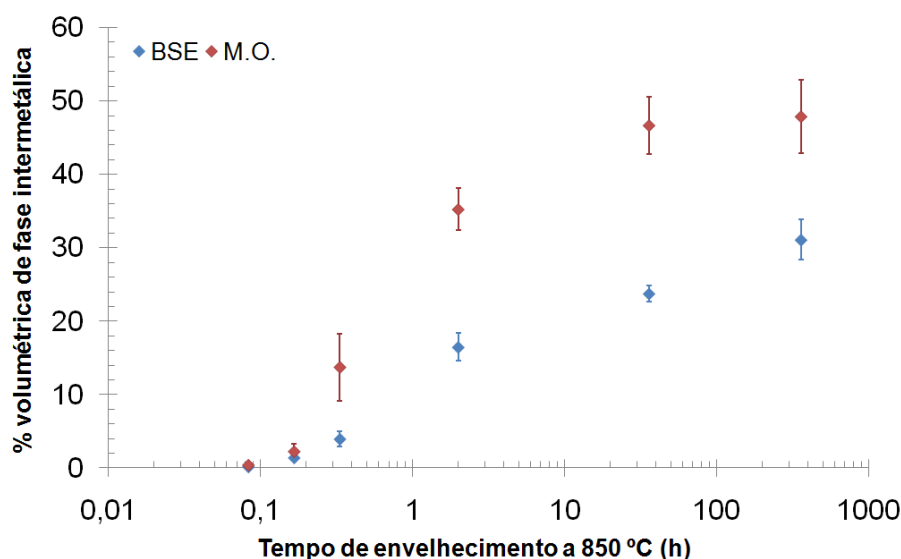
**Figura 4.** Porcentagem volumétrica de nitretos formados em função do tempo de envelhecimento a 850°C.

Na Figura 4 observa-se que ocorre um leve aumento na porcentagem volumétrica de nitretos de cromo até 20 minutos de envelhecimento com posterior estabilização. Contudo, dados os desvios padrão das medidas, pode-se dizer que após 10 minutos de envelhecimento a porcentagem volumétrica média de nitretos formados gira em torno de 0,3%, mantendo-se aproximadamente constante até 360 horas de

envelhecimento. Entretanto, não serão discutidos neste trabalho os mecanismos e a cinética de formação das fases intermetálicas, pois para isto serão necessários estudos mais detalhados sobre estes assuntos, o que foge do escopo desta contribuição.

A utilização da metodologia em estudo para a determinação das frações volumétricas de fases apresenta-se como mais uma possibilidade para a análise quantitativa de fases em meio à complexidade microestrutural dos aços inoxidáveis dúplex. Uma vantagem na utilização desta técnica consiste na realização das medidas de fração volumétrica das fases sem que se faça necessária a utilização de ataques químicos para a revelação da microestrutura, mas apenas o polimento das amostras a serem analisadas. De posse das imagens de elétrons retroespalhados com contraste necessário para a correta diferenciação da fase a ser analisada, a quantificação da mesma com o auxílio de softwares computacionais torna-se altamente confiável devido à precisão no delineamento das fases. Além disso, a utilização destes softwares torna sistemático o método, evitando possíveis erros de quantificação quando da utilização das técnicas convencionais de normalizadas pela ASTM E562-02,<sup>(11)</sup> o que pode ser considerada outra vantagem em se utilizar este método de quantificação.

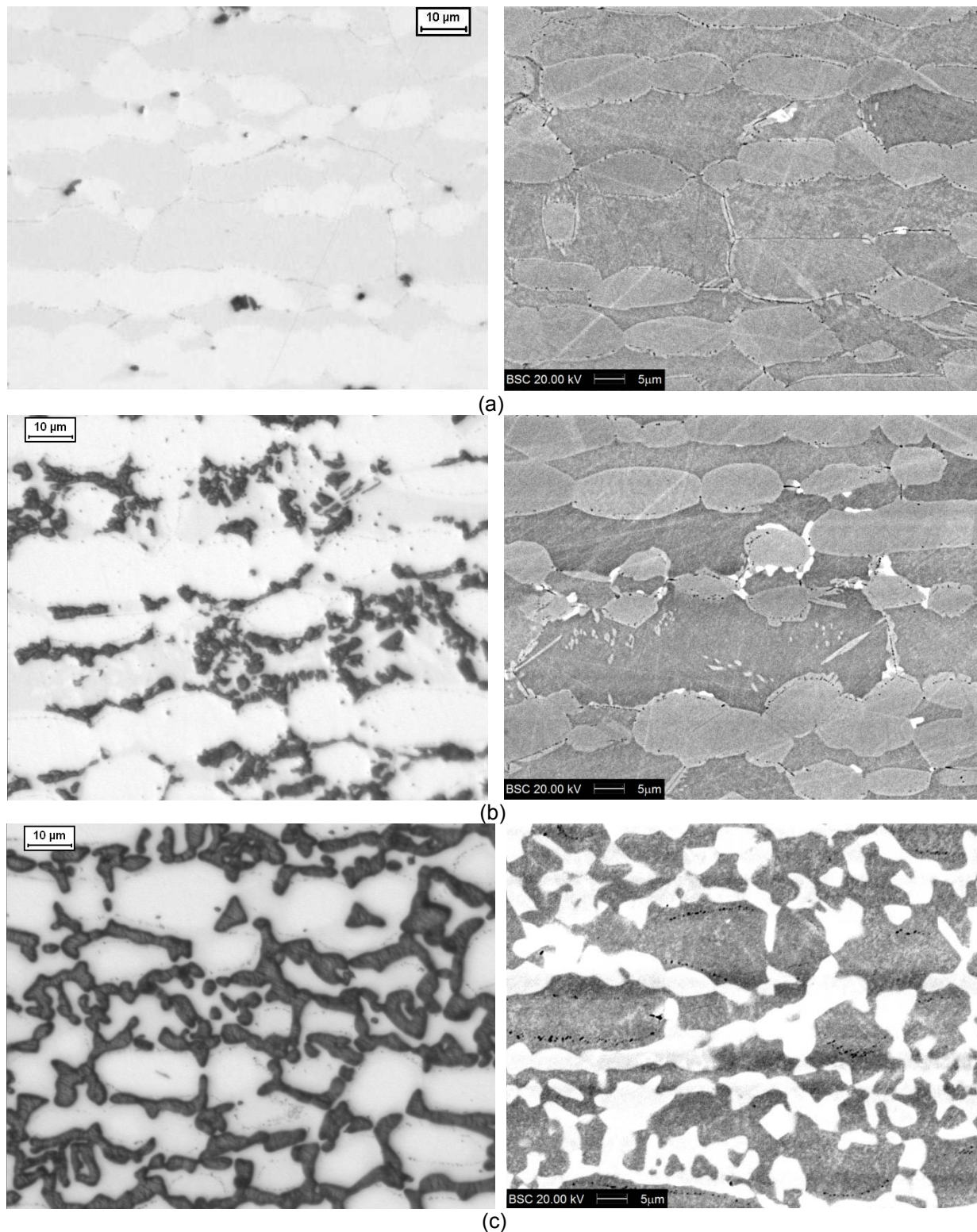
Os dados obtidos apresentados no item anterior foram comparados com os dados obtidos em trabalho recente dos presentes autores.<sup>(7)</sup> Neste trabalho também foi quantificada a fase sigma formada pelo envelhecimento a 850°C no mesmo material deste trabalho, entretanto para isto as amostras polidas foram atacadas eletroliticamente utilizando-se ataque de KOH 10% a 2Vcc por 1 minuto, e posterior quantificação com o auxílio de um conjunto de microscópio óptico acoplado a um software de análise de imagens. Um gráfico comparativo destes tipos de quantificação segue apresentado na Figura 5. Neste gráfico nota-se que as porcentagens volumétricas de fase intermetálica quantificada utilizando-se a técnica proposta neste trabalho são menores em relação à quantificação utilizando-se microscopia óptica.



**Figura 5.** Comparação entre as análises quantitativas a partir de imagens de elétrons retroespalhados (BSE) e por imagens de Microscopia Óptica (M.O.).<sup>(7)</sup>

Importante salientar que um delineamento refinado da microestrutura do material e um bom ajuste dos níveis de detecção quando da utilização de softwares de análise

de imagens são fundamentais. Comparando-se as imagens de elétrons espalhados das amostras do aço UNS S31803 envelhecido a 850°C, com as imagens obtidas com microscópio óptico após ataque eletrolítico de KOH10% a 2Vcc por 1 minuto nota-se por comparação que o ataque realizado é seletivo às fases sigma e possivelmente chi, e também aos nitretos formados (Figura 6).



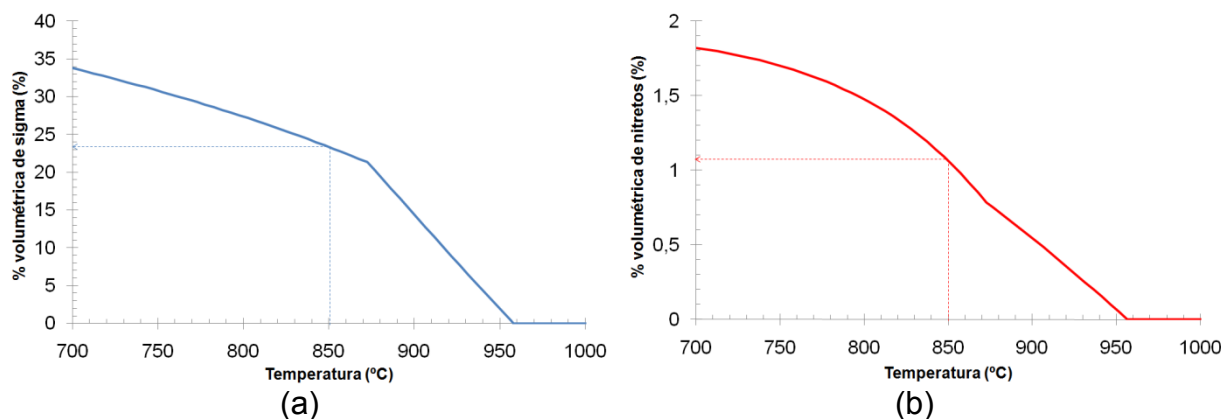
**Figura 6.** Comparativo das imagens obtidas por microscopia óptica após ataque KOH 10% 2Vcc por 1 minuto e microscopia eletrônica de varredura utilizando-se a técnica de imagens de elétrons retroespalhados. (a) 5 minutos; (b) 10 minutos; (c) 360 horas.



Além disso, comparando-se as micrografias obtidas por ambas as técnicas para cada condição, percebe-se o melhor delineamento entre a matriz e as fases intermetálicas nas imagens de elétrons retroespalhados em relação às imagens obtidas por microscopia óptica. Isto ocorre pois quando as amostras sofrem ataque eletrolítico de KOH 10%, as áreas ricas em cromo como as fases sigma, chi e nitretos sofrem uma espécie de corrosão seletiva, fazendo com que a matriz fique em relevo em relação às regiões atacadas, o que dificulta o ajuste do foco, quando analisadas por microscopia óptica, para definição das fases. Desta forma, como para a obtenção das imagens de elétrons retroespalhados não se faz necessário o ataque seletivo às fases intermetálicas, o delineamento das fases é mais eficiente, fazendo com que também os níveis de detecção das fases no software de análise de imagens sejam mais facilmente ajustáveis.

Entretanto, possíveis diferenças na tonalidade das fases atacadas, ajustes do microscópio óptico, falhas no delineamento das fases, nos níveis de detecção, ou na captura das imagens, podem levar a erros nas medidas das frações volumétricas das fases de interesse. Já quando da utilização de imagens de elétrons retroespalhados para a quantificação, garantindo-se que para todas as imagens de cada amostra, os parâmetros de ajustes das imagens sejam idênticos, a reprodutibilidade das amostras garante à técnica uma precisão considerável.

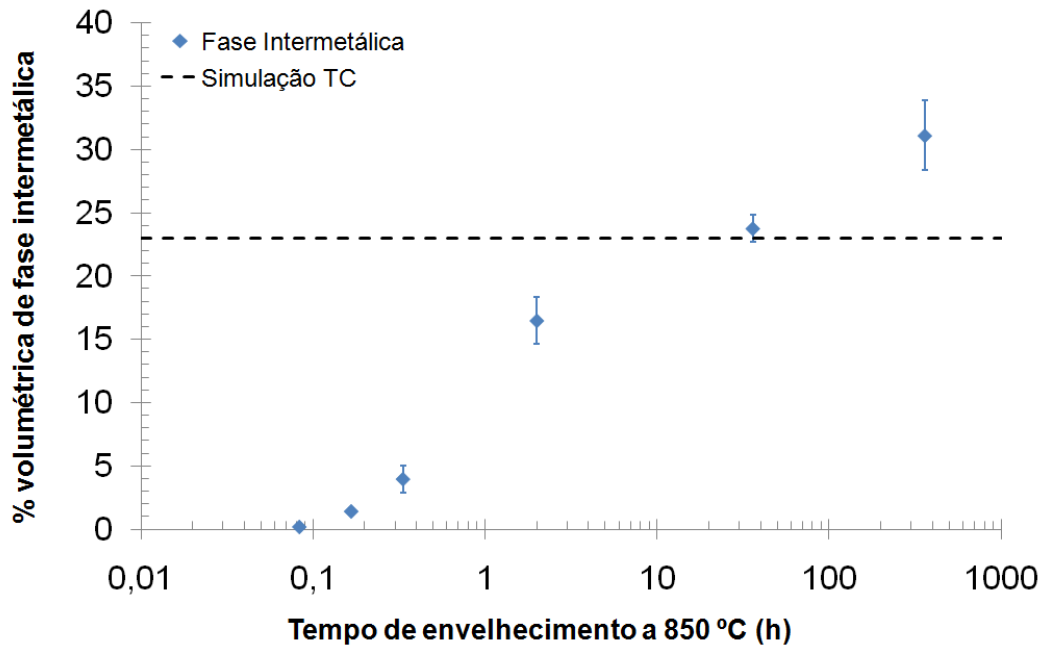
Com o auxílio do software Thermo-Calc<sup>®</sup>5 e da base de dados TCFE6 foram simuladas as condições de equilíbrio das fases sigma, chi e nitretos, para o aço UNS S31803 para as temperaturas entre 700°C e 1.000°C. Os gráficos da frações volumétricas de sigma e nitretos são apresentadas na Figura 7, já que segundo esta simulação, para as temperaturas citadas não ocorreria a formação de fase chi.



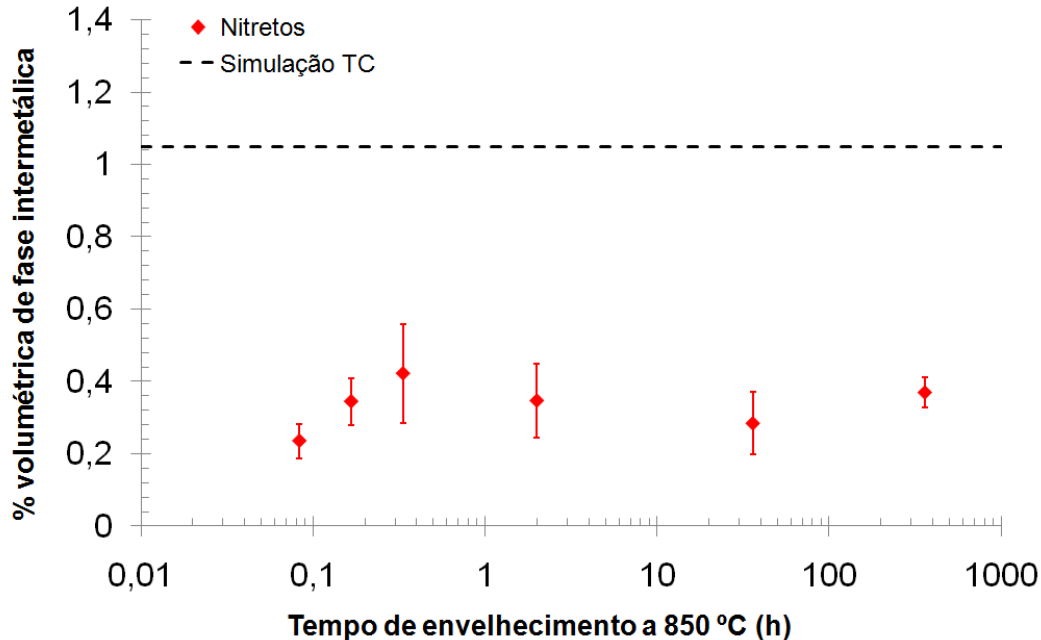
**Figura 7.** Fração volumétrica de fase em função da temperatura. (a) Sigma; (b) Nitretos.

Uma comparação entre os dados de simulação apresentados acima, com os dados obtidos na análise quantitativa do presente trabalho (comparando-se a fração de fase intermetálica à fração de sigma simulada) é apresentada nas Figuras 8 e 9. Na Figura 8 nota-se que não ocorre estabilização da porcentagem volumétrica de fases intermetálicas até 360 horas de envelhecimento, e por isso a comparação do equilíbrio de fase sigma simulado com o auxílio do software Thermo-Calc<sup>®</sup> e os dados obtidos torna-se impossível. Entretanto, fazendo-se o mesmo comparativo para os nitretos formados (Figura 9), onde as frações volumétricas de nitretos podem ser consideradas estáveis após 10 minutos de envelhecimento (considerando-se o desvio padrão das medidas), nota-se que a simulação realizada e os dados obtidos pela análise quantitativa das imagens de elétrons retroespalhados das amostras não são próximos. Desta forma, pode-se afirmar que tanto a análise das frações de fase intermetálica, nitretos, e o equilíbrio de fase para

o aço UNS S31803 proposto pela base de dados TCFE 6 do software Thermo-Calc<sup>®</sup> ainda necessitam ajustes.



**Figura 8.** Porcentagem volumétrica de fase intermetálica obtida a partir da análise de imagens de elétrons retroespalhados. Linha tracejada indica a porcentagem volumétrica de sigma no equilíbrio simulada com auxílio do software Thermo-Calc<sup>®</sup>5 e da base de dados TCFE6 para o aço UNS S31803 a 850°C.



**Figura 9.** Porcentagem volumétrica de nitretos obtida a partir da análise de imagens de elétrons retroespalhados. Linha tracejada indica a porcentagem volumétrica de nitretos no equilíbrio simulada com auxílio do software Thermo-Calc<sup>®</sup>5 e da base de dados TCFE6 para o aço UNS S31803 a 850°C.



## 5 CONCLUSÕES

O estudo da análise quantitativa das fases intermetálicas no aço UNS S31803 envelhecido a 850°C a partir de imagens de elétrons retroespalhados traz as seguintes conclusões:

- O método para a quantificação das fases do material se mostra interessante pois não se faz necessário ataque seletivo para revelação das fases de interesse, de forma que se utilizam apenas amostras polidas. Além disso, mediante o correto ajuste dos parâmetros do microscópio eletrônico de varredura, para que seja possível a diferenciação das fases de interesse, a aquisição de imagens, e posteriormente ajustando-se os níveis de detecção das fases de interesse no software de análise de imagens auxiliar, o procedimento torna-se altamente confiável devido à precisão no delineamento das fases e na quantificação das frações volumétricas.
- Comparando-se a quantificação da fase intermetálica identificada nas imagens de elétrons retroespalhados com o método convencional, que utiliza ataque metalográfico com posterior análise por microscopia óptica, foram registradas diferenças significativas entre as porcentagens volumétricas. Estas diferenças podem estar relacionadas a erros em decorrência de não uniformidades nas tonalidades das fases atacadas, ajustes do microscópio óptico, no delineamento das fases, nos níveis de detecção, ou na captura das imagens.
- A comparação entre a fração volumétrica de fase intermetálica, obtida pela análise das imagens de elétrons retroespalhados, e o equilíbrio de fase sigma proposto pelo software Thermo-Calc<sup>®</sup> torna-se impossível a medida que não ocorre estabilização da porcentagem volumétrica desta fase até 360 horas de envelhecimento.
- Para as frações volumétricas de nitretos, que podem ser consideradas estáveis a partir de 10 minutos de envelhecimento levando-se em conta os desvios padrão das medidas, a análise mostra que os dados da simulação realizada e os dados obtidos pela análise quantitativa das imagens de elétrons retroespalhados das amostras não são próximos, indicando que tanto a análise das frações de fase intermetálica, nitretos, e o equilíbrio de fase para o aço UNS S31803 proposto pela base de dados TCFE 6 do software Thermo-Calc<sup>®</sup> ainda necessitam de ajustes.

## REFERÊNCIAS

- 1 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
- 2 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.
- 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. 2005.



- 7 SANTOS, D.C.; MAGNABOSCO, R. Influência da formação de NaCl envelhecido a 850 e 900°C. In: Congresso Anual da ABM – Internacional, 65., Rio de Janeiro, 2010, São Paulo: ABM, Anais em mídia eletrônica.
- 8 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.
- 9 MICHALSKA, J.. SOZAŃSKA, M. Qualitative and quantitative analysis of  $\sigma$  phases in 2205 duplex stainless steel. *Materials Characterization*, n.56, p.355-362, 2006.
- 10 CALLIARI, I.; ZANESCO, M.; RAMOUS, E. Influence of Isothermal aging on secondary phases precipitation and toughness of a duplex stainless steel SAF 2205. *Journal of Materials Science*, n.41, p. 7643-7649, 2006.
- 11 ASTM E562–02. Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count. WestConshohocken: ASTM International, 2002.