

# CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DA FASE SIGMA NO AÇO INOXIDÁVEL SUPERAUSTENÍTICO ASTM A744 Gr. CN3MN\*

Maria do Socorro da Silva<sup>1</sup>  
Giovani Gonçalves Ribamar<sup>2</sup>  
Ana Larissa Melo Feitosa<sup>2</sup>  
Marcelo José Gomes da Silva<sup>3</sup>

## Resumo

Aços inoxidáveis são aços caracterizados principalmente por sua alta resistência à corrosão em diversos ambientes. Essa característica advém da formação de uma camada de óxido de cromo. A classe de aços inoxidáveis superausteníticos é derivada dos austeníticos pela adição de elementos de liga. A temperatura do ambiente de trabalho pode favorecer a formação de precipitados que podem afetar as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão desses aços. Em decorrência da quantidade de Mo, Ni e Cr ocorre precipitação de fases secundárias, sendo mais comuns as fases sigma ( $\sigma$ ) e qui ( $\chi$ ). Para caracterizar a microestrutura e formação da fase  $\sigma$  nos superausteníticos, foram realizados os seguintes tratamentos térmicos de solubilização: 1170°C (para formação da maior fração volumétrica da fase  $\sigma$ ) e 1210°C (para menor fração volumétrica da fase  $\sigma$ ) por 2h. Foram realizadas caracterizações por meio das técnicas de microscopia óptica e eletrônica, assim como a utilização das técnicas de análise por energia dispersiva de raios-X (EDX) e dispersão de elétrons retroespalhados (EBSD). Os resultados obtidos foram comparados ao estado como recebido do material (bruto de fusão). Verifica-se a presença da fase  $\sigma$  em todas as condições, havendo diferença quanto a fração volumétrica em função do tratamento aplicado.

**Palavras-chave:** Fase sigma; Aço superaustenítico; Solubilização; Caracterização.

## MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION SIGMA PHASE IN SUPERAUSTENITIC STAINLESS STEEL ASTM A744 GR CN3MN

### Abstract

Stainless steels are mainly characterized by high corrosion resistance in various environments. This characteristic comes from the formation of a chromium oxide film, requiring at least 11%wt Cr. The superaustenitic stainless steel class is derived from austenitic stainless steel by the addition of alloying elements. The work environment temperature can favour precipitate formation that can affect the mechanical and the corrosion resistance properties of these steels. Due Mo, Ni and Cr content precipitation of secondary phases can occur, being the most common: sigma phase ( $\sigma$ ) and chi phase ( $\chi$ ). For the characterization of the microstructure and of sigma phase formation in superaustenitic steels, solution anneal heat treatments were realized: 1170°C and 1210°C for 2h. The heat treated samples were characterized by optical and electron microscopy techniques, besides energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and electron backscatter diffraction (EBSD). The results were compared with as received state (as-cast) samples. It can be observed the presence of sigma phase in both heat treatments and as-cast states, but with volume fraction variations as a function of the applied heat treatment.

**Keywords:** Sigma phase; superaustenitic stainless steel; Solubilization; Characterization.

<sup>1</sup> Mestranda em Engenharia e Ciência de Materiais, Estudante, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

<sup>2</sup> Graduando(a) em Engenharia Metalúrgica, Estudante, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

<sup>3</sup> Engenharia Nuclear, Doutor, Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Aço Inoxidável Superaustenítico

Aços inoxidáveis superausteníticos são largamente usados em ambientes extremos, como tubulações de petróleo em alto-mar, equipamentos de processamento químico e alimentício e sistemas que utilizam água do mar, por sua excelente resistência à corrosão e alta tenacidade [1]. No caso dos aços inoxidáveis superausteníticos ASTM 744 Gr. CN3MN, são grandemente utilizados na fabricação de componentes para equipamentos que trabalham em ambientes sob corrosão severa, como tubulações de petróleo em alto mar. Elementos de liga adicionados a este aço modificam suas propriedades de resistência mecânica e à corrosão, como: cromo, que garante alta resistência à corrosão devido à formação de uma fina camada de óxido desse elemento na superfície do material; níquel e nitrogênio, que estabilizam a fase austenítica em temperatura ambiente; e molibdênio, o qual aumenta tanto a resistência à corrosão por pite quanto as propriedades mecânicas [2].

A classificação superaustenítico propõe alta quantidade de Cr, Ni, Mo, N e Mn na composição química do aço, garantindo elevada resistência à corrosão, porém, altas quantidades de Mo, Cr e Ni facilitam a precipitação de fases secundárias, como os carbonetos  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ , e de fases intermetálicas: sigma ( $\sigma$ ), fases de Laves e fase chi ( $\chi$ ) [3]. A precipitação de fases nos aços superausteníticos modifica as propriedades mecânicas e tribológicas, necessitando de mais estudos sobre este fenômeno para seu completo entendimento. [3]

### 1.2 Fase Sigma

A fase sigma é uma fase intermetálica de estrutura tetragonal [4], a qual ocorre nos aços inoxidáveis por meio de precipitação, através da difusão principalmente de cromo e molibdênio das regiões adjacentes a sua formação. Acredita-se que a presença dessa fase está diretamente ligada com a diminuição da resistência à corrosão do material, visto que a região empobrecida dos elementos de liga citados torna-se mais propensa à corrosão.

A cinética de precipitação desta fase é bastante lenta, pois ela tem dificuldade de nucleação (nucleia sempre incoerentemente com a matriz em locais de alta energia, tais como junções triplas de grãos, contornos de grão e contornos de macla) e de crescimento (depende da baixa difusividade dos elementos substitucionais). Como não dissolve elementos intersticiais, há necessidade do empobrecimento prévio da matriz nestes elementos para sua posterior precipitação [5].

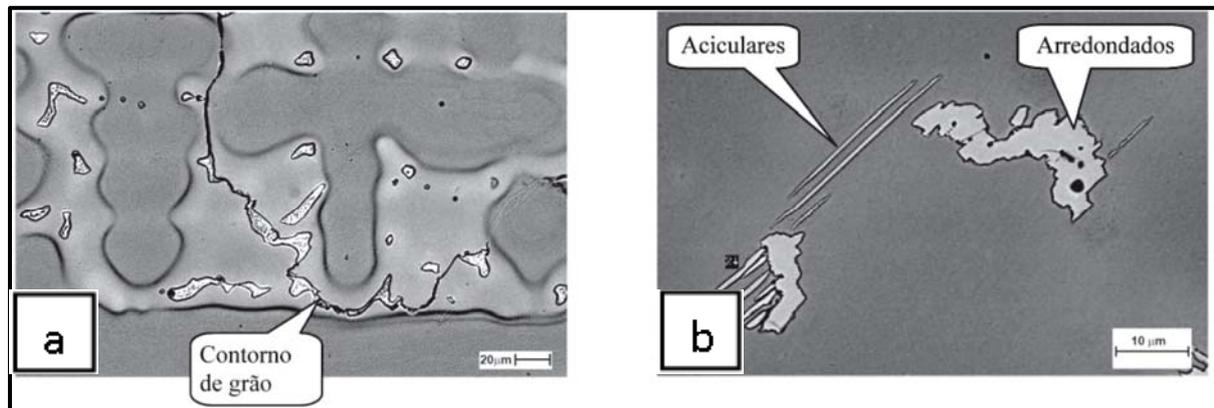
A sua morfologia e comportamento sob ataque metalográfico, além da sua composição, são bastante variáveis, o que dificulta sua identificação [5]. A Figura 1 apresenta diferentes morfologias e locais de ocorrência da fase sigma.

### 1.3 Caracterização de Fase

Atualmente, existem diversas técnicas de caracterização de fases, como análise morfológica superficial (microscopia óptica e eletrônica de varredura), difração de elétrons retroespalhados e de energia dispersiva de raios-X.

A técnica de análise por energia dispersiva de raios-x (EDX) é acoplada a um sistema de microscopia eletrônica, tendo como objetivo a análise química superficial

de um material. Esta técnica possibilita tanto a análise química qualitativa, produção de mapas de composição química, como quantitativa, análise química pontual.



**Figura 1.** Ocorrência de fase sigma (a) nos contornos de grão e (b) no interior dos grãos [2].

A técnica de análise por elétrons retroespalhados (EBSD) também é uma técnica acoplada ao microscópio eletrônico. Constituindo-se de um padrão de difração dos elétrons retroespalhados, que aparecem na forma de raias (padrões de Kikuchi), permitindo a determinação de orientações de qualquer plano ou direção cristalográfica em regiões muito pequenas ou em todo o agregado cristalino.

O EBSD, usado em conjunto com o EDX, permite a identificação de qualquer material cristalino a partir dos elementos constituintes, da simetria e dos parâmetros do retículo cristalino [6].

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material, Aço inoxidável superaustenítico ASTM A744 Gr. CN3MN, foi fabricado por fundição em molde de areia.

Foram realizados cálculos termodinâmicos pelo *software* de simulação termodinâmica, THERMOCALC®, para construção do diagrama de fases em equilíbrio, e assim determinar as temperaturas dos tratamentos térmicos de solubilização buscando uma máxima e uma mínima fração volumétrica de fase sigma.

Amostras foram retiradas do estado como recebido e foram realizados tratamentos térmicos de solubilização a temperaturas de 1170°C e 1210°C, ambos por duas horas, em forno do tipo muffla. As três condições, como recebida, 1170°C/2h e 1210°C/2h, foram caracterizadas após: lixamento e polimento com lixadeira e politriz semiautomática, respectivamente, e ataque químico com água régia (HCl e HNO<sub>3</sub>, 3:1).

Foi realizada a análise microestrutural por meio de microscopia óptica (microscópio de luz visível, Zeiss) e microscopia eletrônica de varredura (Phillips XL30 e Shimadzu).

Para identificação da fase sigma, além do uso de imagem por elétrons retroespalhados, foi utilizada a técnica EBSD com o *software* Tango. Ademais, foi utilizada a técnica de EDX com o *software* Bruker, para análise da composição química referente à matriz austenítica e a fase sigma.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Diagrama de Fases

A composição química do material é mostrada na Tabela 1. Com os dados do Aço utilizado, foi construído o diagrama de fases em equilíbrio (Figura 2), para esta liga, por meio do software THERMOCALC®.

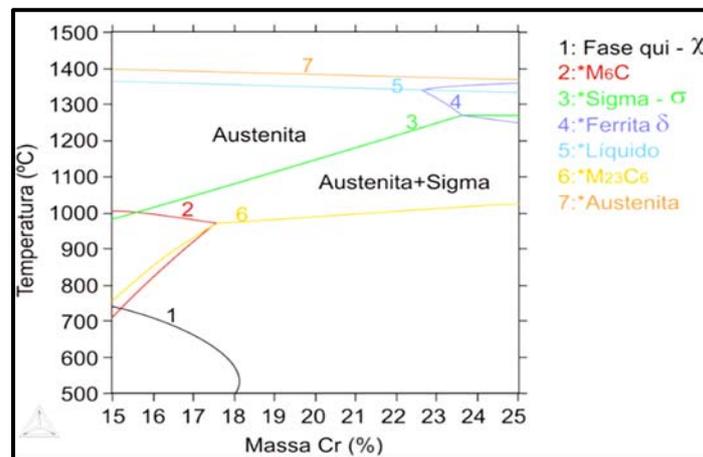
Do diagrama de fases obtido, foram selecionadas as temperaturas de 1170°C e 1210°C, na tentativa de prever uma situação de máxima e mínima fração volumétrica da fase sigma, respectivamente [7].

**Tabela 1.** Composição química do aço A744 Gr CN3MN

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	N
Norma	0,03*	2,00*	1,00*	0,04*	0,01*	20,0-22,0	23,5-25,5	6,0-7,0	0,75	0,18-0,26
Aço utilizado	0,019	0,88	0,69	0,02	0,006	21,98	24,84	6,35	0,01	0,23

\*Valores máximos permitidos pela norma ASTM A744 Gr CN3MN

Fonte: informações do fornecedor do material.

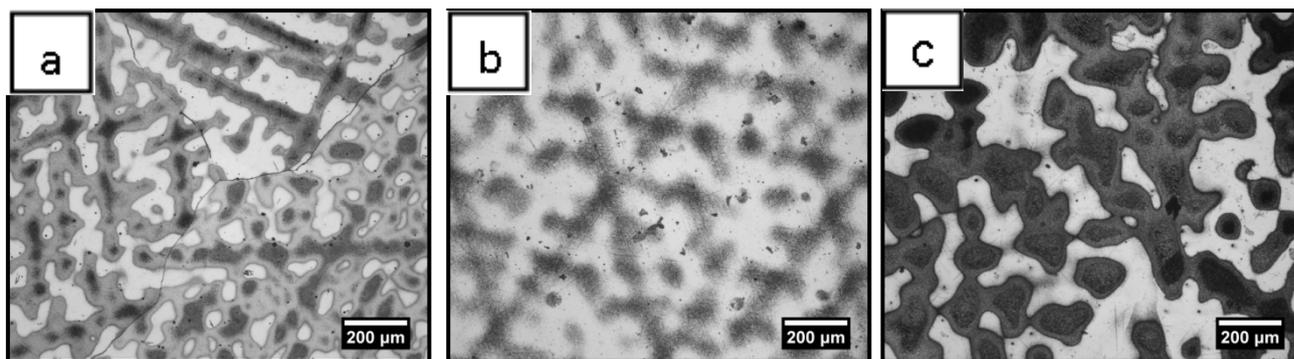


**Figura 2.** Diagrama de fases de equilíbrio.

#### 3.2 Análise microestrutural

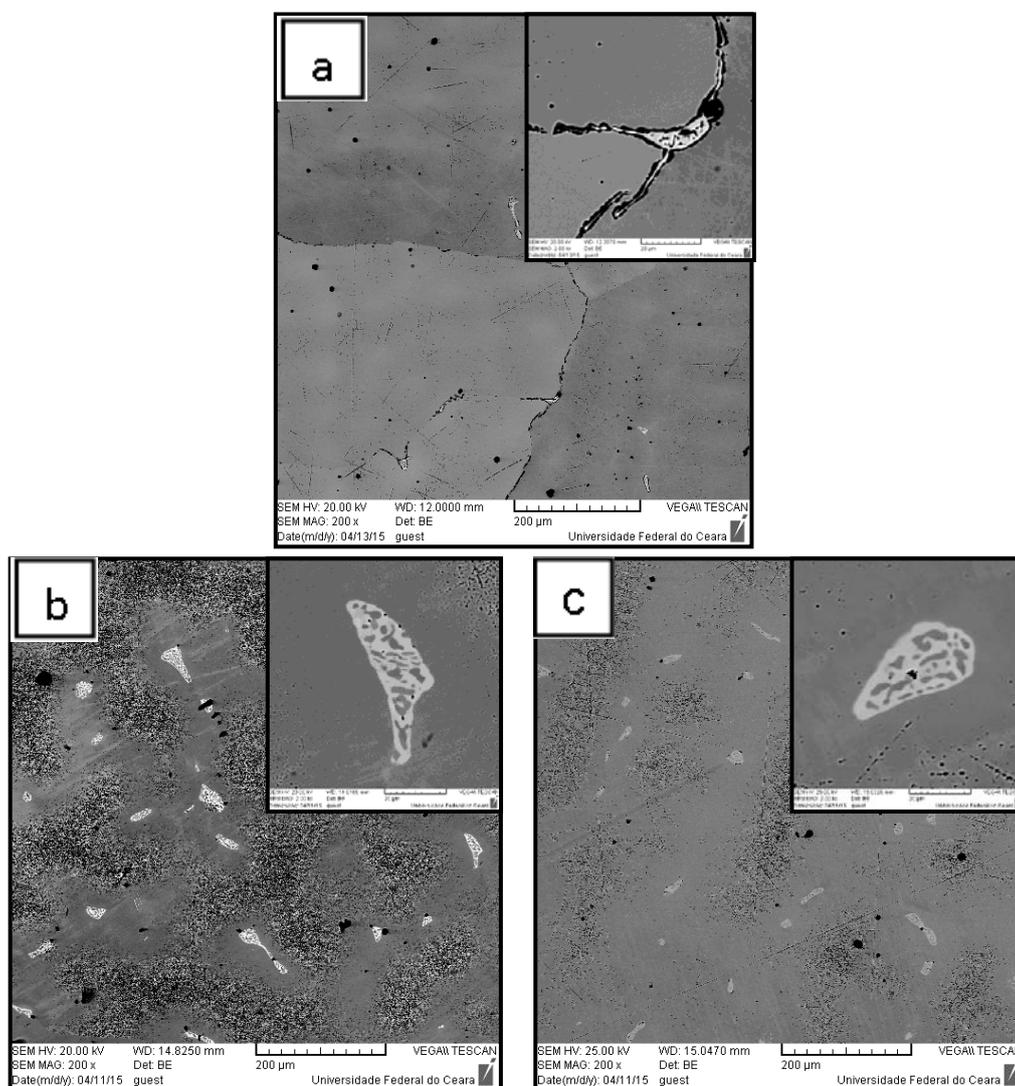
As micrografias das três condições são mostradas na Figura 3. Observa-se, em todas as imagens, estrutura dendrítica, que se forma durante a solidificação do material fundido [8]. Percebe-se também o aumento da largura das dendritas, se comparada a condição como recebida com as condições tratadas.

A Figura 4 mostra as micrografias eletrônicas de varredura com contraste por elétrons retroespalhados obtidas. É possível observar a presença da fase sigma, com morfologia arredondada, presente no interior do grão para as condições tratadas termicamente, enquanto que para o estado como recebido, nota-se a presença também nos contornos de grão, inclusive a Figura 4 (a) apresenta a fase sigma em uma junção tripla de grão, o que também é encontrado por Koutsoukis et al [9].

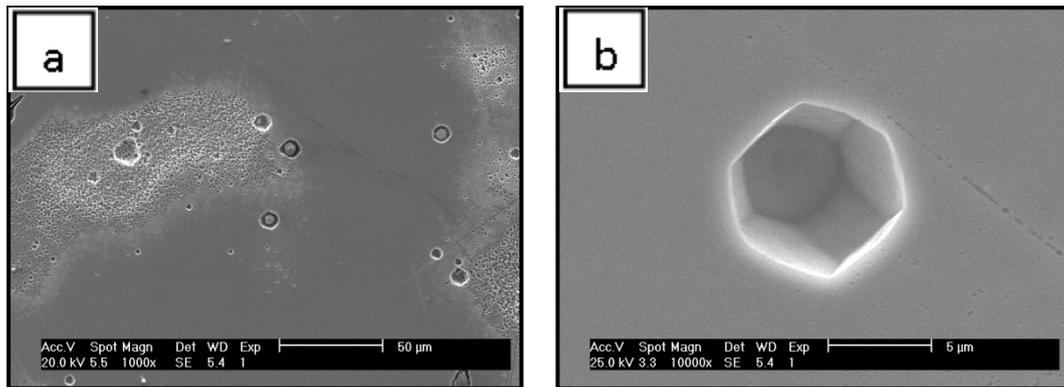


**Figura 3.** Microscopia óptica das amostras (a) como recebida, (b) 1170°C/2h e (c) 1210°C/2h.

No estado como recebido, notou-se a presença de outra fase, além da austenita e da fase sigma (Figura 5), que apresenta morfologia arredondada e dispersa na matriz austenítica. Esta outra fase apresenta-se rica em Si e Mn, levando-se a crer que o processo de fundição em molde de areia foi o responsável por sua formação.



**Figura 4.** Micrografias eletrônicas de varredura das amostras (a) como recebida, (b) 1170°C/2h e (c) 1210°C/2h.

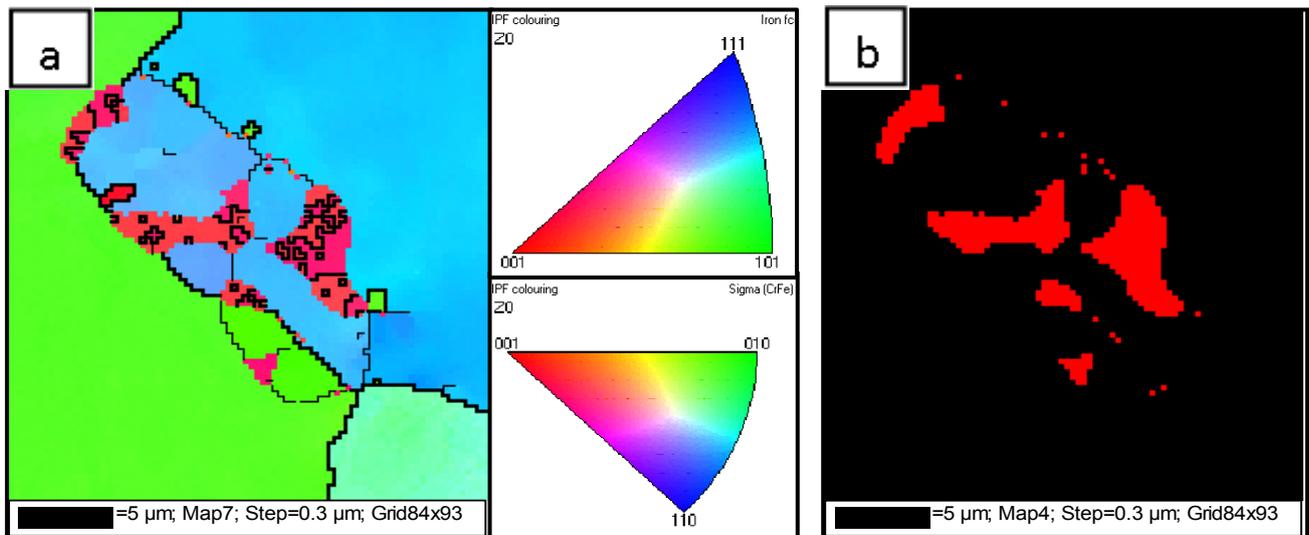


**Figura 5.** Micrografia eletrônica de varredura da amostra no estado como recebido, mostrando (a) dispersão da fase rica em Si e (b) sítio da fase totalmente dissolvida.

### 3.3 Análise por EBSD

A Figura 6 mostra o mapa de orientação cristalográfica e de fases, obtido pela técnica de EBSD, para as fases austenita e sigma.

Nota-se, pela Figura 6 (a), a presença da fase sigma (coloração vermelha) próxima a grãos austeníticos (coloração azul e verde) com orientação (212) e (101). A fase sigma, por sua vez, apresenta orientação (001). Nota-se ainda, pela Figura 6 (b), a quantificação das fases sigma e austenita, em que, na região analisada, obteve-se aproximadamente 93% de austenita e 7 % de sigma.



**Figura 6.** Mapa de (a) contraste por orientação cristalográfica com figuras de polo inversa para estrutura CFC (superior) e TCC (inferior), e (b) fases para as fases austenita (preto) e sigma (vermelho).

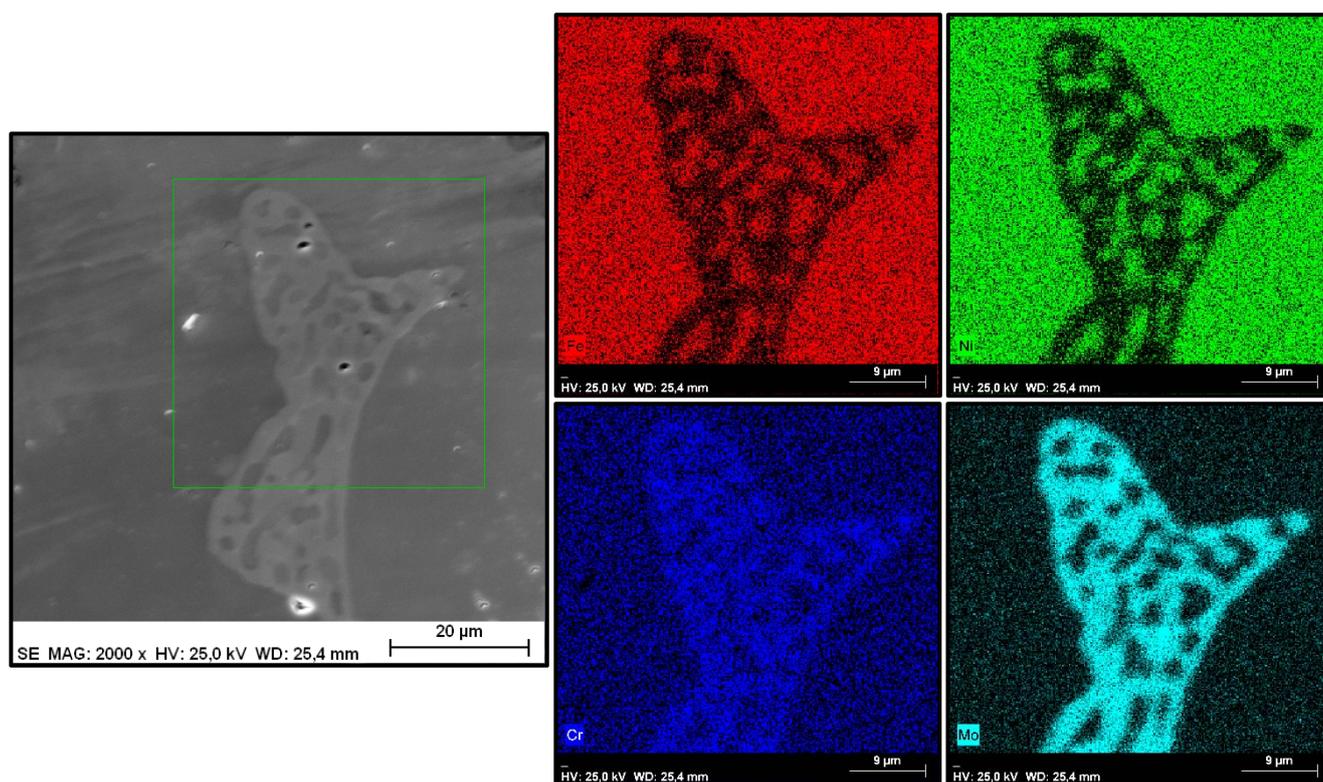
### 3.4 Análise por EDX

Por meio da análise química pontual utilizando a técnica de EDX com energia de 25 kV, determinou-se a composição química da matriz e da fase sigma, obtendo-se: 26-28% Cr, 19-24% Mo, 12-15% Ni, 36-39% Fe para a fase sigma, enquanto que teores de 23-24% Cr, 9-10% Mo, 22-23% Ni e 44-45% Fe para a matriz austenítica. Essa variação de composição da fase sigma está de acordo com Padilha [3], que afirma haver diferentes composições da mesma fase para diferentes tipos de aços.

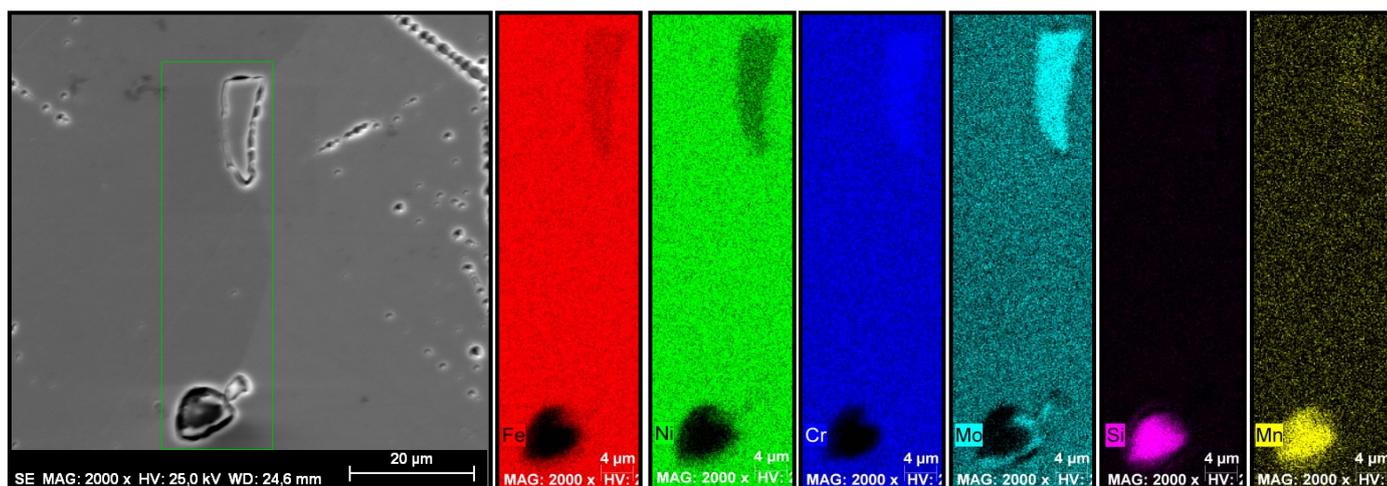
A Figura 7 mostra mapas de composição química para os elementos Cr, Ni, Fe e Mo, para o estado 1170°C/2h.

Nota-se, pelos mapas de composição química, Figura 7, a presença muito maior de Mo na fase sigma, da mesma forma que um teor menor de Fe e Ni na mesma. Nota-se também uma variação um pouco menor no teor Cr entre a austenita e a sigma.

A Figura 8 mostra o mapa de composição química para uma amostra na condição de como recebida, evidenciando as características de composição da sigma, assim como a composição da fase rica em Silício e Manganês.



**Figura 7.** Mapa de composição química para os elementos Fe, Ni, Cr e Mo, para o estado tratado termicamente a 1170°C/2h.



**Figura 8.** Mapa de composição química para os elementos Fe, Ni, Cr, Mo, Si e Mn para o estado como recebido.

Percebe-se uma forte presença de Mo na região próxima a partícula rica em Si e Mn, o que poderia atuar como sítio para nucleação de fase sigma após tratamentos térmicos apropriados.

#### 4 CONCLUSÃO

No estado como recebido, encontra-se estrutura dendrítica, estrutura característica de materiais fundidos, o que também ocorre nas condições tratadas termicamente, além do que, para estes tratamentos, também há o aumento da largura das dendritas.

Por meio da técnica *EBSD*, confirmou-se a presença da fase  $\sigma$  em todas as condições. Devido ao processo de fundição, há a formação de um precipitado rico em Si e Mn, que é dissolvido após qualquer dos tratamentos térmicos propostos.

Há um acréscimo na fração volumétrica de fase  $\sigma$  com o tratamento de solubilização a 1170°C, precipitando principalmente no interior dos grãos, contrário a presença da fase nos contornos de grão da condição como recebida, levando-se a crer que a região adjacente ao precipitado atuou como sítio para nucleação e crescimento da fase  $\sigma$ , pois a fase rejeita Cr e Mo, que são os principais elementos formadores da fase  $\sigma$ .

A composição da fase  $\sigma$  apresenta teores de Cr e Mo maiores que a matriz, causando empobrecimento dos mesmos elementos nas regiões vizinhas a fase. Para o tratamento de solubilização a 1210°C não houve a total dissolução da fase  $\sigma$  devido a sua baixa cinética de dissolução, assim, necessita-se de tratamentos a um tempo maior que duas horas para que a transformação ocorra totalmente.

Por meio de ataques químicos de intensidade menor e maior, foi verificada de forma indireta, que a morfologia da fase rica em Si apresenta-se facetada.

#### Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ)

Ao professor Dr. orientador Marcelo José Gomes da Silva.

Ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM).

À Universidade Federal do Ceará (UFC).

#### REFERÊNCIAS

- 1 BASKAN, M.; CHUMBLEY, S. L.; KALAY, Y. E. Embrittlement in CN3MN Grade Superaustenitic Stainless Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, maio, 2014; v 45, n. 5, p.2405-2411.
- 2 RITONI, M.; MARTINS, M.; MEI, P. R. Efeito do tratamento térmico na estrutura e nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN. *Revista Escola de Minas*, jan./mar., 2007; v. 60, n.1, p. 155/161.
- 3 NASCIMENTO, F. C.; MEI, P. R.; Caracterização das propriedades estruturais, mecânicas e tribológicas do aço superaustenítico ASTM A 744Gr.CN3Mn. *XI Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável (INOX)*, 10/2012; Vol. cd, pp.1-9, São Paulo, SP, Brasil, 2012.
- 4 WEI, L.; XIAO-GANG, L.; YAN-LIN, H. Modeling of molar volume of the sigma phase involving transition elements. *Revista Computational Materials Science*, v. 95, dez. 2014, p. 540/550.
- 5 PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 1994, p.170.

- 6 DEOGEO, UFOP. Disponível em <<http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm>> Acesso em: 27 de março de 2015.
- 7 RITONI, M.; MEI, P. R. ; MARTINS, M. Efeito do tratamento térmico de solubilização na microestrutura e nas propriedades de impacto do aço inoxidável superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN. Revista Escola de Minas, jan./mar., 2010; v. 63, n.1, p. 13/20.
- 8 RAMUHALLI, P.; GOOD, M. S.; DIAZ, A. A. Ultrasonic Characterization of Cast Austenitic Stainless Steel Microstructure: Discrimination between Equiaxed- and Columnar-Grain Material – An Interim Study. U.S. Nuclear Regulatory Commission under an Interagency Agreement with the U.S. Department of Energy. Springfield, 2009.
- 9 KOUTSOUKIS, T., REDJAIMIA, A., FOURLARIS G., Characterization of precipitation sequences in superaustenitic stainless steels, Diffusion and Defect Data Pt. B: Solid State Phenomena, A172, p.493-498, 2011.