

# FORMAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS EM ENVELHECIMENTOS ENTRE 550 E 650°C EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX<sup>1</sup>

Rodrigo Magnabosco<sup>2</sup>  
Rodolfo Lopes da Silva Pacca<sup>3</sup>

## Resumo

A formação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex e superdúplex durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C é extensamente relatada na literatura; todavia, a extrapolação das curvas de transformação isotérmica destes aços indica que para maiores tempos de envelhecimento a formação de fases intermetálicas (sigma e chi) é possível em temperaturas inferiores a 700°C. Deste modo, o objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de formação de fases intermetálicas no aço UNS S32750 durante o envelhecimento isotérmico entre 550°C e 650°C. A partir do material como recebido, envelhecimento isotérmico a 550°C, 600°C e 650°C foi conduzido por tempos variando de 10 minutos a 1.032 h, seguido de resfriamento em água, com o objetivo de produzir microestruturas com diferentes frações de fases. Para a quantificação de fase sigma foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% KOH, e a fração volumétrica de ferrita foi obtida com o auxílio de ferritoscópio. Caracterizou-se deste modo a cinética das transformações de fases que levam à formação das fases intermetálicas descritas.

**Palavras-chave:** Fases intermetálicas, aços inoxidáveis dúplex, cinética de formação.

## FORMATION OF INTERMETALLIC PHASES DURING AGING BETWEEN 550 AND 650°C IN A SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL

### Abstract

The formation of sigma phase in duplex and superduplex stainless steels during isothermal aging between 700°C and 900°C is widely reported in the literature. However, extrapolation of the curves of isothermal transformation of these steels indicates that for longer periods of aging the formation of intermetallic phases (sigma and chi) is possible at temperatures below 700°C. Thus, the objective of this work was the study of the kinetics of formation of intermetallic phases in the UNS S32750 steel during isothermal aging between 550 and 650°C. From the as received material, isothermal aging at 550°C, 600°C and 650°C was conducted for times ranging from 10 minutes to 1032 h, followed by immersion in water. Quantification of sigma phase was performed after selective electrolytic etching with 10% KOH solution, and the volume fraction of ferrite was obtained with a ferritscope. It was characterized the kinetics of phase transformations that lead to the formation of intermetallic phases described.

**Key words:** Intermetallic phases; Duplex stainless steels; Transformation kinetics.

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

<sup>3</sup> Aluno de graduação do Dep. Eng. Mecânica – FEI, [ropacca@hotmail.com](mailto:ropacca@hotmail.com).

## 1 INTRODUÇÃO

Aços inoxidáveis dúplex são amplamente utilizados em situações que demandem a combinação de alta resistência mecânica, alta tenacidade e grande resistência à corrosão.<sup>(1-5)</sup> São ligas Fe-Cr-Ni-Mo-N, com microestrutura típica composta por 40%-45% de ferrita e 55%-60% de austenita, obtidas após tratamento de solubilização entre 1.000°C e 1.200°C, seguido de resfriamento em água.<sup>(6)</sup>

No entanto, pode ocorrer a formação de fases intermetálicas ricas em cromo e molibdênio, notadamente as fases chi e sigma, durante o aquecimento entre 600°C e 1.000°C, resultando em fragilidade, associada a grande redução da resistência a corrosão, devido ao empobrecimento em cromo das regiões adjacentes a estas fases. Usualmente a formação de fase chi se dá nos instantes iniciais de envelhecimento, em temperaturas inferiores a 700°C, com posterior consumo de chi para a formação de fase sigma; assim, a fase chi formada age como local para nucleação heterogênea de fase sigma.<sup>(6-14)</sup> Deste modo, a distinção entre fases sigma e chi, difícil por microscopia óptica, leva ao tratamento simplificado da formação destas duas fases como formação apenas de fase sigma, e neste trabalho a formação de fases intermetálicas será tratada de forma simplificada como formação de fase sigma.

Os mecanismos de formação destas fases intermetálicas são semelhantes. As evidências experimentais mostram que acima de 850°C a formação se dá pela precipitação direta a partir da ferrita, com nucleação heterogênea nos contornos de grão ferrita-ferrita e interfaces ferrita-austenita, gerando morfologia de partículas isoladas. Para temperaturas inferiores, a taxa de nucleação heterogênea aumenta, possibilitando inclusive a precipitação descontínua; em alguns casos, é possível a ocorrência de decomposição eutetóide da ferrita em austenita e fase sigma<sup>[15-16]</sup>.

Diagrama TTP de formação de fase sigma em aços dúplex foi apresentado na literatura,<sup>(17)</sup> e a extrapolação em valores inferiores a 700°C indica a possibilidade de formação de fase sigma (ou chi). Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar a cinética de formação de fase sigma no aço UNS S32750 durante o envelhecimento isotérmico entre 550°C e 650°C.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material estudado foi adquirido como barra cilíndrica de 20 mm de diâmetro laminada a quente e posteriormente tratada a 1.100°C por 30 minutos e resfriada em água. A composição química do material pode ser constatada na Tabela 1.

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

Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	Fe
24,95	6,91	3,79	0,43	0,263	0,015	0,26	0,083	Balanço

A partir do material como recebido, três séries de amostras foram produzidas através de envelhecimento isotérmico a 550°C, 600°C e 650°C, por tempos de até 1.032 horas, seguidos de resfriamento em água, com o objetivo de produzir diferentes microestruturas. Os tratamentos foram conduzidos em dois fornos tubulares, com variação máxima de temperatura de 2°C. Após a realização de vácuo na retorta dos fornos, optou-se pelo uso de atmosfera de nitrogênio puro

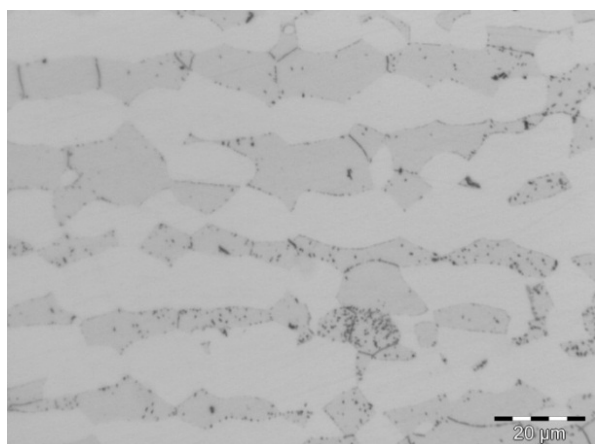
(99,99% N<sub>2</sub>), com pressão levemente superior à atmosférica, para evitar a oxidação das amostras e poupar o uso contínuo do sistema de vácuo.

Após os tratamentos térmicos as amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos, com a superfície de observação correspondendo à seção longitudinal da barra original. Estes corpos-de-prova metalográficos sofreram lixamento até 500 *mesh*, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de granulação 6 μm, 3 μm e finalmente 1 μm, sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico.

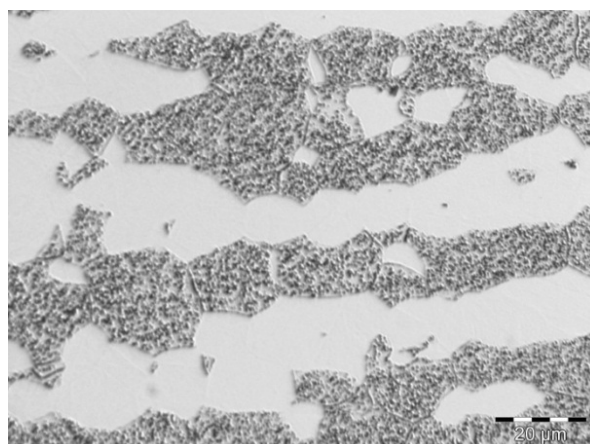
A fração volumétrica de ferrita foi obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições foram realizadas em cada uma das séries de amostras. Já a fração volumétrica de fase intermetálica foi determinada por estereologia quantitativa: as amostras, após o ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto, foram submetidas à análise de imagens através do software *Analysis*, acoplado a microscópio óptico LEICA DMLM pertencente ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos (CDMatM-FEI). Foram analisados 40 campos por amostra, colhidos aleatoriamente. Como o ataque de KOH não permite a distinção de fases sigma ou chi, neste trabalho as fases intermetálicas detectadas serão tratadas, por simplificação, como apenas fase sigma.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

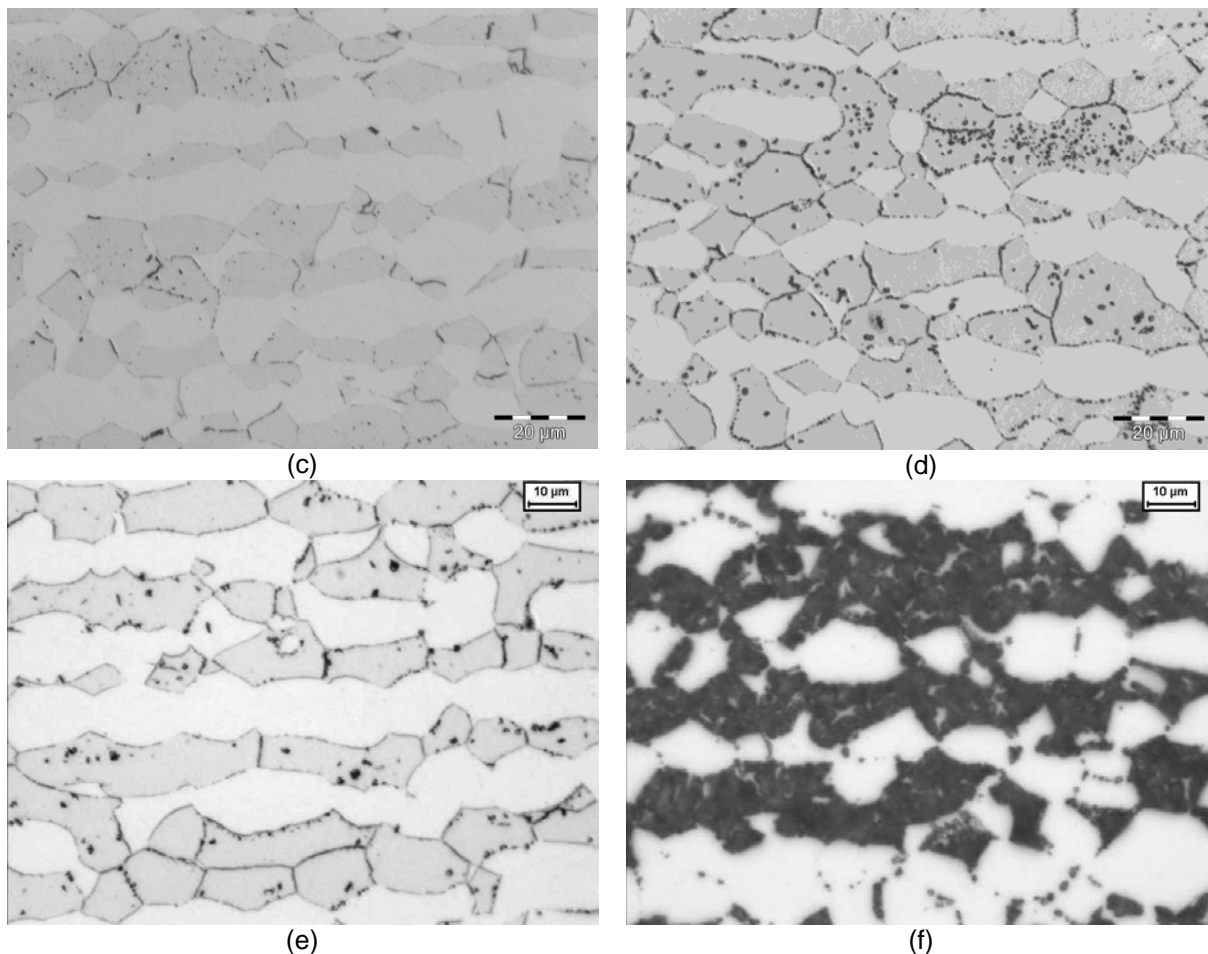
Na Figura 1, representando as amostras envelhecidas a 550°C, 600°C e 650°C nota-se que a formação de fase sigma se dá inicialmente por nucleação heterogênea nos contornos de grão ferríticos, e intragranularmente nos grãos de ferrita, permanecendo a austenita praticamente isenta de formação intragranular de sigma.



(a)



(b)



**Figura 1.** Microestruturas do aço em estudo após ataque eletrolítico em solução 10% KOH a 2 Vcc por 1min, após envelhecimento a (a) 550°C por 12 h, (b) 550°C por 96 h, (c) 600°C por 4 h, (d) 600°C por 12 h, (e) 650°C por 4 h e (f) 650°C por 1.032 h.

As frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento são apresentadas nas Figuras 2 a 4. Nota-se que a 550°C (Figura 2) não há detecção de fase sigma em tempos inferiores a 4 h de envelhecimento; todavia, a fração de ferrita neste intervalo de tempo é inferior a fração de ferrita observada na amostra solubilizada, o que indica que nos instantes iniciais do envelhecimento ocorre reequilíbrio entre as frações de ferrita e austenita presentes.

A formação de austenita de reequilíbrio pode ser verificada nas Figuras 5 a 7, onde é apresentada a fração de austenita nas amostras, calculada considerando-se a presença apenas de ferrita, austenita ou sigma nas amostras. A 550°C (Figura 5) nota-se que a fração de austenita em tempos de até 4 h (onde não existe fase sigma) é superior àquela apresentada na amostra solubilizada, indicando que austenita foi formada da ferrita presente.

O mesmo comportamento é observado nos envelhecimentos a 600°C (Figuras 3 e 6) e a 650°C (Figuras 4 e 7); nestas, a formação de sigma só é observada após 4h e 1h de envelhecimento, respectivamente, apesar da redução no teor de ferrita e do aumento do teor de austenita (Figuras 6 e 7). Deste modo, confirma-se a hipótese de formação de austenita de reequilíbrio, através do consumo da ferrita original.

Após a formação de austenita de reequilíbrio anteriormente citada, a formação de fase sigma é fortemente marcada pelo consumo da ferrita presente, sem contudo levar ao total consumo desta fase, como é comum em temperaturas

superiores a 700°C.<sup>(17,18)</sup> Todavia, a 550°C (Figura 5) nota-se que após 200 h a fração de austenita residual é próxima de 34%, menor que a fração de austenita original. Assim, pode se supor que há crescimento de fase sigma a partir da austenita, provavelmente dos núcleos de fase sigma formados nas interfaces ferrita/austenita, com crescimento ocorrendo tanto sobre a ferrita quanto sobre a austenita presentes.

A 600°C nota-se que o crescimento de fase sigma também deve ter se dado pelo consumo tanto da ferrita quanto da austenita presente; após 1.032 h, contudo, a fração de ferrita se encontra em valores próximos a 10%, menores que as frações observadas a 550°C.

Na Figura 4 percebe-se que após 200h de envelhecimento a 650°C a fração de ferrita é próxima de 3%, mostrando que nesta temperatura a formação de fase sigma é fortemente dependente do consumo da ferrita presente.

Na Figura 8 apresenta-se a comparação das frações de fase sigma nas diferentes temperaturas de envelhecimento, onde se constata que a maior cinética de formação de fase sigma se dá a 650°C, provavelmente associada a maior velocidade de difusão dos elementos formadores de sigma, como Cr e Mo; nota-se também que após 1.032 h de envelhecimento a 550°C tem-se fração de sigma inferior à obtida nas temperaturas maiores, apesar da estabilização da fração de fase sigma a partir de 200 h de envelhecimento, indicando que provavelmente há alteração no mecanismo de formação nestas temperaturas, o que deve ser investigado em mais detalhes em trabalhos futuros.

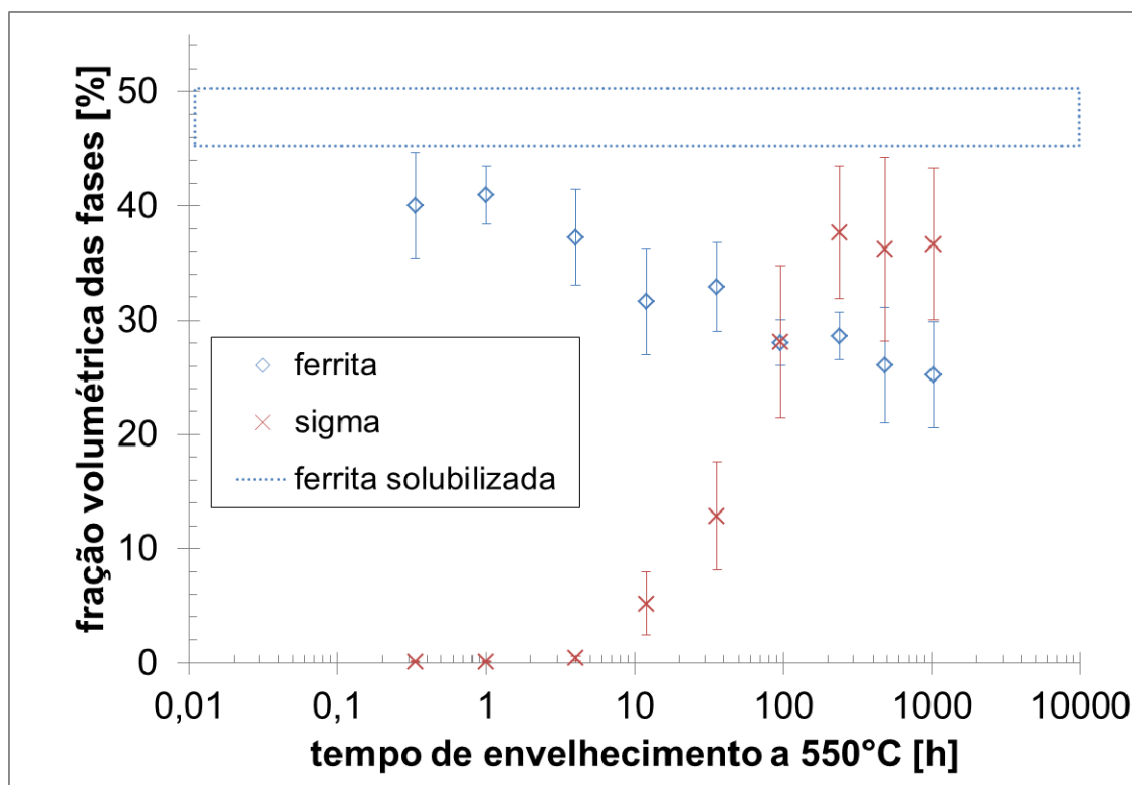


Figura 2. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 550°C.

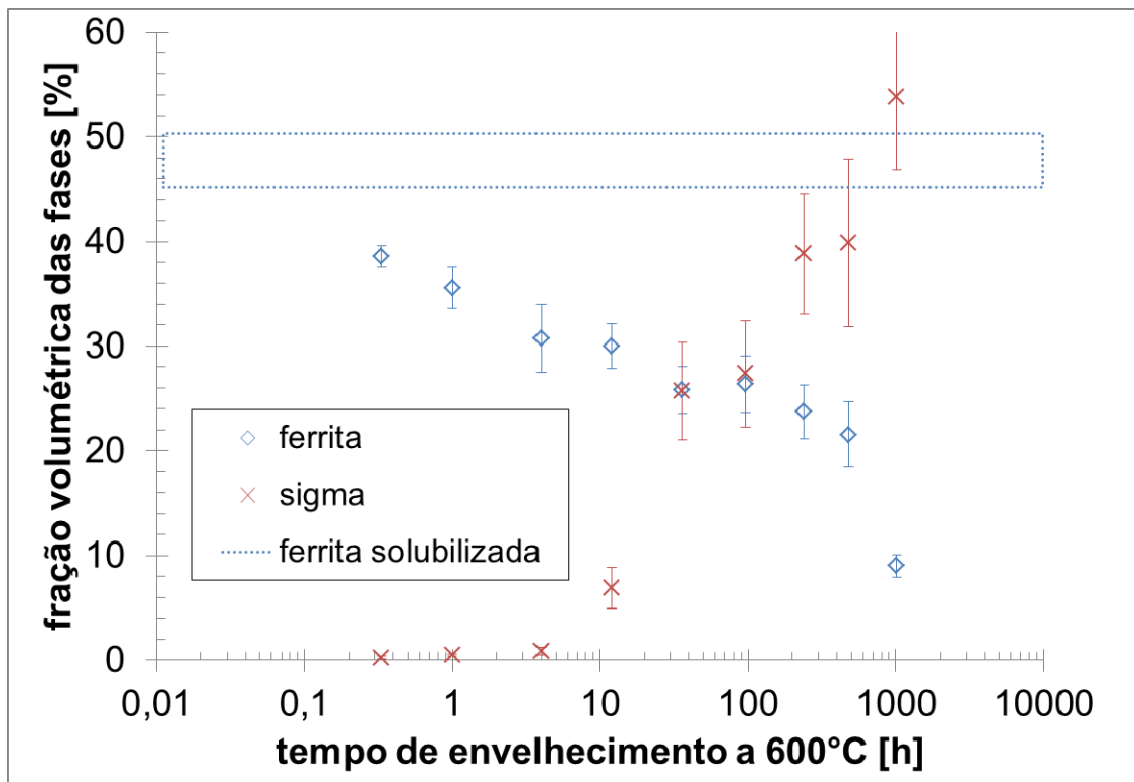


Figura 3. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 600°C.

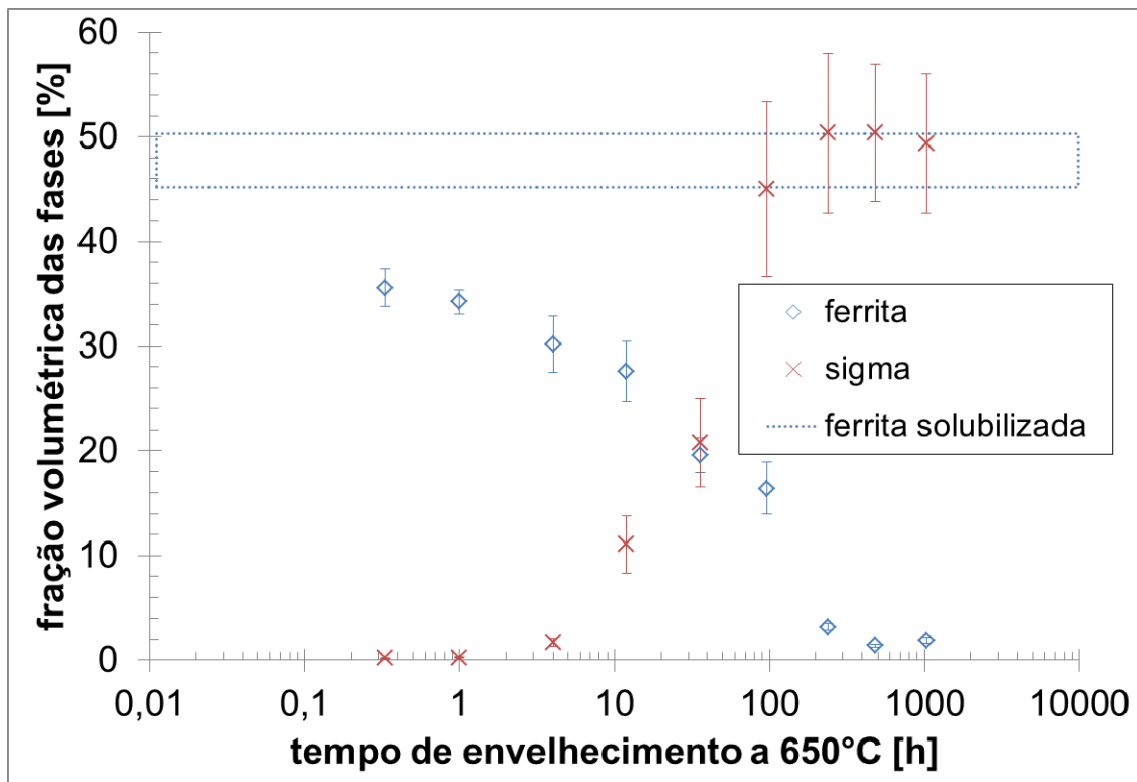
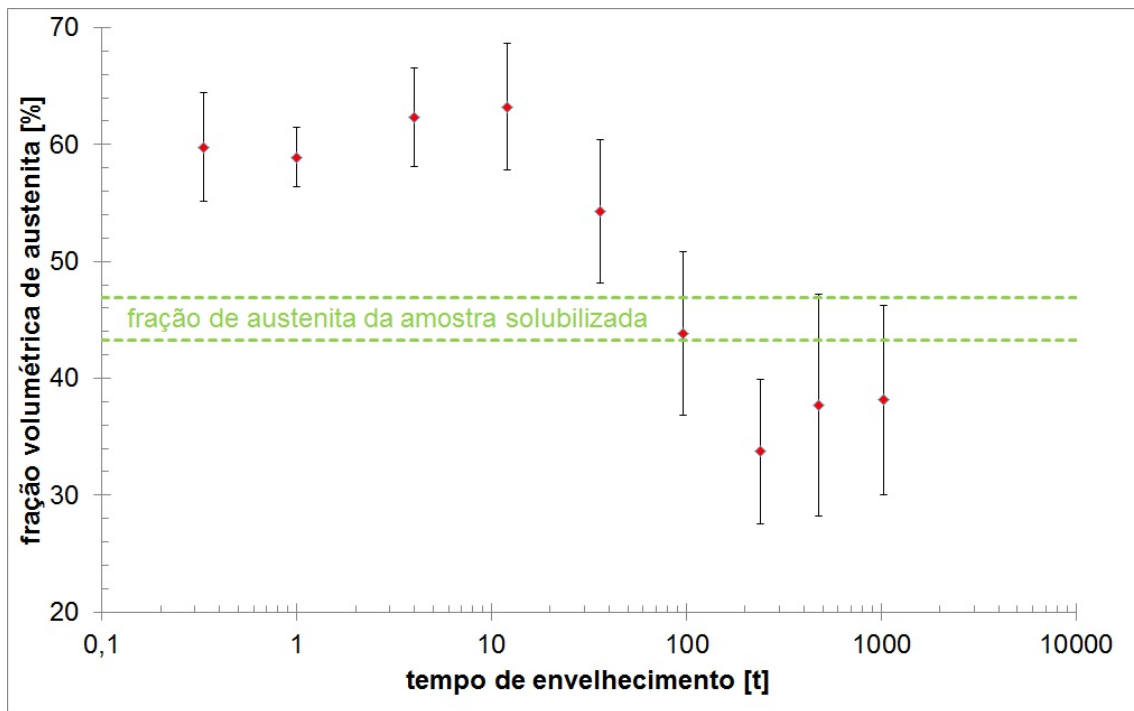
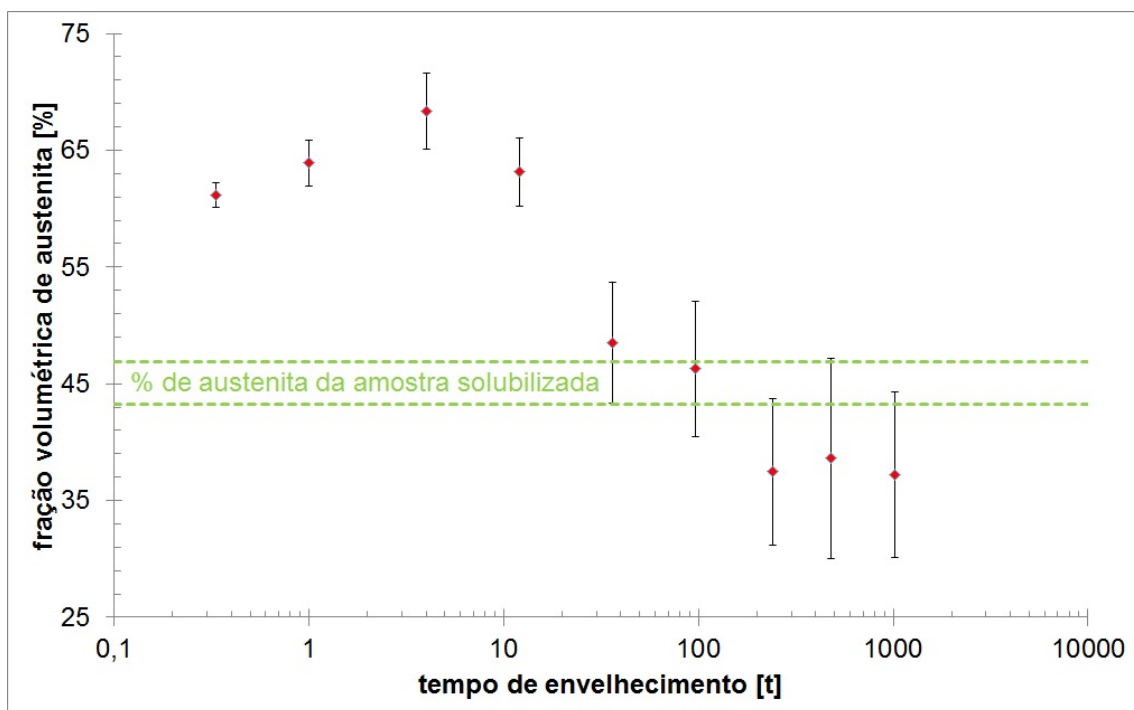


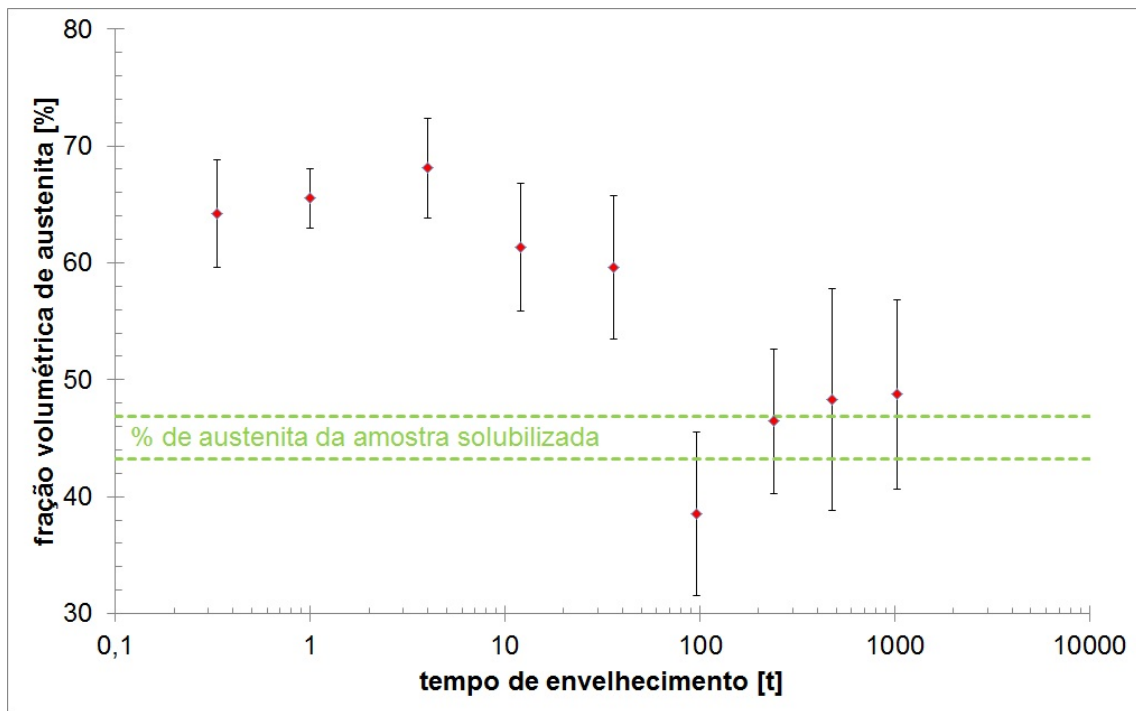
Figura 4. Frações volumétricas de ferrita e sigma em função do tempo de envelhecimento a 650°C.



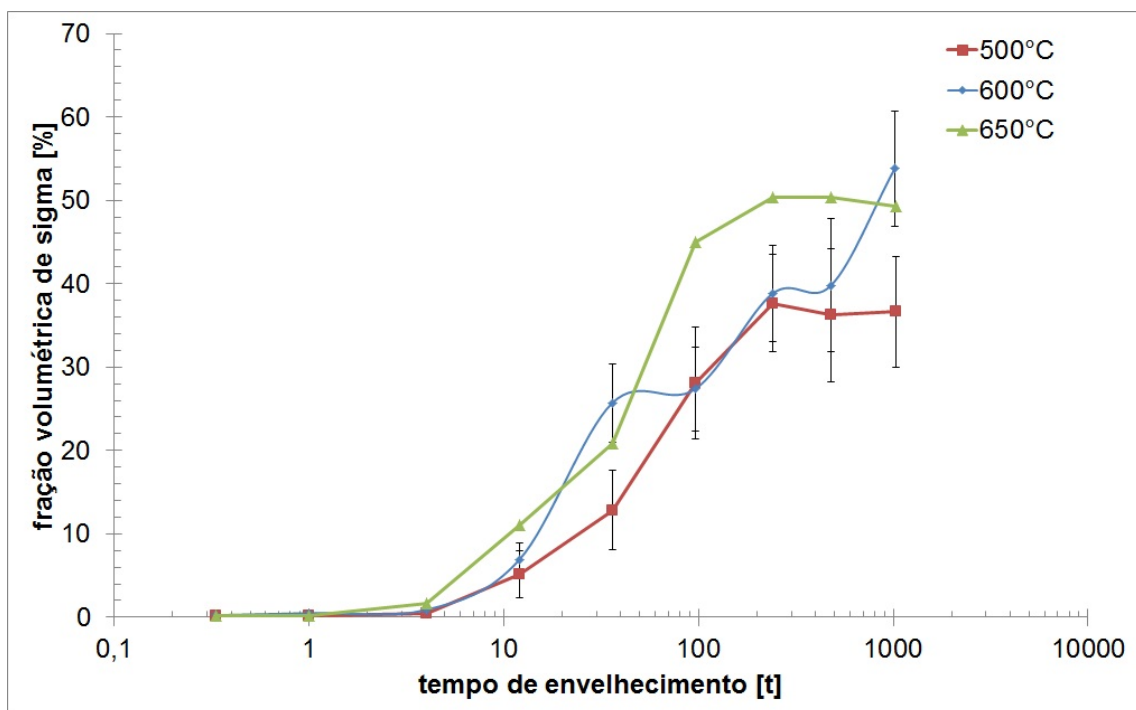
**Figura 5.** Fração volumétrica calculada de austenita em função do tempo de envelhecimento a 550°C.



**Figura 6.** Fração volumétrica calculada de austenita em função do tempo de envelhecimento a 600°C.



**Figura 7.** Fração volumétrica calculada de austenita em função do tempo de envelhecimento a 650°C.



**Figura 8.** Comparação das diferentes frações volumétricas de fase sigma em função do tempo e da temperatura de envelhecimento.





## 4 CONCLUSÕES

Do presente trabalho pode se concluir que durante o envelhecimento entre 550°C e 650°C de um aço inoxidável superdúplex a formação de fase sigma se dá inicialmente por nucleação heterogênea nos contornos de grão ferríticos, e intragranularmente nos grãos de ferrita, permanecendo a austenita praticamente isenta de formação intragranular de sigma. Além disso, constatou-se que nos instantes iniciais do envelhecimento, antes da formação de fases intermetálicas, ocorre reequilíbrio entre as frações de ferrita e austenita presentes, havendo consumo da ferrita para o crescimento da austenita inicialmente presente na estrutura solubilizada.

Observou-se ainda que formação de fase sigma é fortemente marcada pelo consumo da ferrita presente, sem contudo levar ao total consumo desta fase; pode constatar também que, apesar da ausência de formação intragranular de sigma na austenita, há crescimento de fase sigma a partir da austenita, provavelmente dos núcleos de fase sigma formados nas interfaces ferrita/austenita, com crescimento ocorrendo tanto sobre a ferrita quanto sobre a austenita presentes.

Por fim, se constata que a maior cinética de formação de fase sigma nas temperaturas estudadas se dá a 650°C, provavelmente associada a maior velocidade de difusão dos elementos formadores de sigma, como Cr e Mo.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo fomento a esta pesquisa, na forma de projeto aprovado no edital Universal MCT/CNPq 14/2008, processo n° 478447/08-6. Agradecem ainda ao Centro Universitário da FEI pela concessão de bolsa de iniciação científica a Rodolfo Lopes da Silva Pacca, dentro do programa PBIC-FEI.

## REFERÊNCIAS

- 1 M. L. ERBING, H. L. GROTH. Duplex-un'alternativa all'acciaio inossidabile 316 per il risparmio di peso in applicazioni offshore. *L'Acciaio Inossidabile*, n. 2, 1993, p. 10-13.
- 2 J. J. ECKENROD, K. E. PINNOW. Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel, *New Developments in Stainless Steel Technology*, Detroit, 77-87, 1984.
- 3 J. NORDSTRÖM, B. RUNG. Bollitori e torri di stoccaggio di pasta per carta in acciai inossidabili duplex consentono risparmio di peso e di costi. *L'Acciaio Inossidabile*, v. 2, 1995, p. 7-12.
- 4 B. LEFFLER. Alloy 2205 for marine chemical tankers. *Materials Performance*, 1990, p. 60-63.
- 5 D. C. AGARWAL. Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries. *Key Eng. Mater.*, n. 2, v. 20-28, 1988, p. 1677-1692.
- 6 J. O. NILSSON. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*, v. 8, 1992, p. 685-700.
- 7 R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS. Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850°C Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel. *Corrosion*, v. 61, n. 2, 2005, p. 130-136.
- 8 R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS. Sigma Phase and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid. *Corrosion*, v. 61, n. 8, 2005, p. 807-814.
- 9 J. J. GILMAN. Hardening of high-chromium steels by sigma phase formation. *Trans. ASM*, v. 43, 1951, p. 161-192.



- 10 T. P. HOAR, K. W. BOWEN. The electrolytic separation and some properties of austenite and sigma in 18-8-3-1 chromium-nickel-molybdenum-titanium steel. Trans. ASM, v. 45, 1953, p. 443-474.
- 11 E. O. HALL, S. H. ALGIE. The sigma phase. Metallurgical reviews, v. 11, 1966, p. 61-88.
- 12 H. D. SOLOMON, T. M. DEVINE Jr. Duplex stainless steels – a tale of two phases. In: Duplex stainless steels – conference proceedings. ASM, Metals Park : Ohio, 1982, p. 693-756.
- 13 ESCRIBA, D.M. et al. Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel. Materials Characterization, [S.l.], v.60, p.1214-1219, 2009.
- 14 J. H. POTGIETER, K. PREMACHANDRA, E. M. L. E. M. JACKSON, S. NANA. Duplex: complex or simplex. FWP journal, v. 31, 1991, p. 17-29.
- 15 C. A. BARBOSA, F. Y. MORI, M. H. C. SOUZA, I. G. S. FALLEIROS. Formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico-ferrítico. Metalurgia ABM, n. 227, v. 32, 1976, p. 669-673.
- 16 Y. S. SATO, H. KOKAWA. Preferential Precipitation Site of Sigma Phase in Duplex Stainless Steel Weld Metal. Scripta Materialia, v. 40, n. 6, 1999, p. 659-663.
- 17 R. MAGNABOSCO. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel. Materials Research, v. 12, p. 321-327, 2009.
- 18 R. MAGNABOSCO, R. ROMANA. Cinética de precipitação de fase sigma entre 750°C e 900°C no aço inoxidável superduplex UNS S32750 (SAF 2507). In: 64° Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2009, Belo Horizonte.