



Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco – Departamento de Engenharia Mecânica  
[rodrmagn@fei.edu.br](mailto:rodrmagn@fei.edu.br) - Centro Universitário da FEI – <http://www.fei.edu.br/~rodrmagn>  
Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972 – Bairro Assunção  
São Bernardo do Campo – SP – Brasil – 09850-901  
tel: +55 11 43532900 ext. 2173 - fax: +55 11 41095994

## PROJETO DE PESQUISA

# INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO A 950 °C NA MICROESTRUTURA DE AÇO UNS S32750

**Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco<sup>#</sup>**  
**Candidato: Rodolfo Lopes da Silva Pacca**  
n° FEI 11.106.016-6  
[ropacca@hotmail.com](mailto:ropacca@hotmail.com)

*Início: fevereiro de 2009*  
*Provável conclusão: janeiro de 2010*

**Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos - CDMatM**  
**Departamento de Engenharia Mecânica**  
**Centro Universitário da FEI**  
Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

---

<sup>#</sup> Engenheiro metalurgista – EPUSP – 1993.  
Mestre em engenharia – EPUSP – 1996.  
Doutor em engenharia – EPUSP – 2001.  
Professor do Departamento de Engenharia Mecânica da FEI, [rodrmagn@fei.edu.br](mailto:rodrmagn@fei.edu.br)

## RESUMO DO PROJETO

Durante envelhecimento isotérmico, determinadas seqüências de tratamento térmico, conformação a quente ou soldagem, pode ocorrer nos aços inoxidáveis superdúplex a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente, pode ocorrer fase sigma e nitretos de cromo, com transformações de fase extensamente estudadas entre 700°C e 900°C. No entanto, vonsiderando a ausência de dados da cinética das transformações de fase no aço UNS S32750 a 950°C, o presente projeto de pesquisa tem por objetivo estudar a influência do tempo de envelhecimento a 950°C na microestrutura deste aço.

**Palavras-chave:**

1. Aço inoxidável superdúplex.
2. Fase sigma.
3. Nitretos de cromo.
4. Transformação de fases.
5. Equilíbrio termodinâmico.
6. Thermo-Calc<sup>®</sup>.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os aços inoxidáveis dúplex são freqüentemente utilizados em aplicações onde é necessária grande resistência mecânica combinada a resistência à corrosão<sup>[1-4]</sup>. O UNS S31803, apresentando composição química típica 22% Cr - 5% Ni - 3% Mo - 0,15% N – 0,02% C<sup>[2]</sup>, tem limite de escoamento próximo de 515 MPa (praticamente o dobro do encontrado em aços inoxidáveis austeníticos como os AISI 304 e 316<sup>[2]</sup>) aliada a resistência à corrosão superior a dos aços austeníticos, mesmo os de baixo teor de carbono. De maior resistência à corrosão, o UNS S32750 (SAF 2507, cuja composição química típica é 25%Cr-7%Ni-4%Mo-0,27%N) apresenta 900 MPa de limite de resistência, 550 MPa de limite de escoamento, e alongamento em 50 mm mínimo de 25%. A maior resistência mecânica do aço UNS S32750 (SAF 2507) é associada ao maior teor de nitrogênio, que em sua maioria se encontra em solução sólida intersticial na austenita, e do maior teor de elementos substitucionais, como cromo, níquel e molibdênio<sup>[2,5,6]</sup>. A estrutura típica destes aços é composta em média por 40 a 45% de ferrita e 55 a 60% de austenita, obtidas após solubilização entre 1000°C e 1200°C e resfriamento brusco<sup>[6]</sup>.

De modo geral, afirma-se<sup>[7]</sup> que a resistência à corrosão por pite nos aços dúplex solubilizados é, sem dúvida, função da composição química; de fato, a resistência à corrosão por pite (ou a modificação do potencial de início destes para valores mais nobres) cresce com o aumento do “índice de pite”, dado normalmente por  $IP = (\%Cr + 3,3.\%Mo + 16.\%N)$ . A composição química típica do UNS S32750 fornece a este aço valor de  $IP=42,5$ ; como  $IP$  ultrapassa 40, o UNS S32750 é considerado um aço inoxidável superdúplex<sup>[8]</sup>.

No entanto, durante envelhecimento isotérmico, determinadas seqüências de tratamento térmico, conformação a quente ou soldagem, pode ocorrer nos aços inoxidáveis dúplex a precipitação de fases indesejáveis, que causam tanto redução de propriedades mecânicas quanto afetam a resistência à corrosão. Particularmente entre 700°C e 900°C, pode ocorrer a formação de fase sigma, por três mecanismos distintos: como produto da decomposição eutetóide da ferrita original (gerando também austenita secundária), através de nucleação e crescimento a partir da ferrita original, e a partir da austenita presente, após o total consumo da ferrita<sup>[6,9]</sup>. Nitretos de cromo, particularmente os do tipo Cr<sub>2</sub>N, também são observados em duas situações distintas: (1) após longos tempos de exposição a 850°C<sup>[10]</sup>, resultado da redução da fração volumétrica de austenita presente, consumida na formação de fase sigma, o que aumenta a concentração de nitrogênio; (2) durante a redução de temperatura subsequente a aquecimentos superiores a 1200°C, onde a formação de nitreto ocorre conjuntamente ao aumento da fração de austenita, chamada secundária<sup>[11]</sup>.

Os mecanismos de formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 foram explorados em alguns trabalhos do proponente deste projeto<sup>[9,10,12,13]</sup>, onde se constata de forma geral que em até 0,1 hora de envelhecimento entre 700°C e 900°C a fase sigma se forma em interfaces ferrita/ferrita ou ferrita/austenita, por meio da transformação da ferrita presente por decomposição eutetóide, gerando também austenita secundária. A partir de 0,1 hora de envelhecimento, as frações volumétricas de ferrita e de austenita

decrecem, indicando que o crescimento da fração volumétrica da fase sigma se deu pelo consumo tanto da ferrita quanto da austenita presentes, aliadas à decomposição eutetóide da ferrita. O diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 foi obtido num destes trabalhos [9], indicando que a maior cinética de precipitação se dá a 850 °C, como mostra a Figura 1.

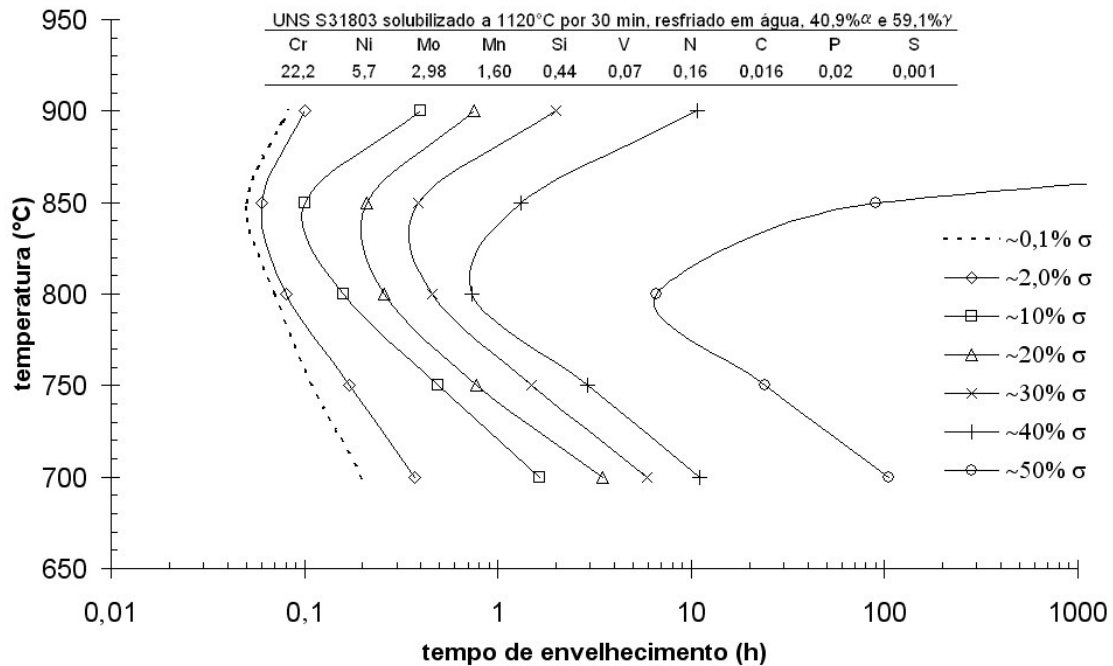


Figura 1. Diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 [9].

Em aço inoxidável superdúplex Fe-25,4%Cr-3,6%Mo-7%Ni-0,23%N reporta-se [14] que há formação de fase sigma tanto após aquecimentos a 800 °C por tempos de 5 a 30 minutos, quanto após procedimentos de soldagem com aumento gradativo do fornecimento de calor. Já em ligas Fe-24,6%Cr-3,12%Mo-6,6%Ni-0,25%N solubilizadas por 2 h a 1050 °C e envelhecidas a 850 °C nota-se [15] formação de 2% (vol) de fase sigma em 10 minutos de envelhecimento, sendo que este valor supera 30% após 10 h de envelhecimento.

Alguns trabalhos [16,17] mostram que a formação de fase sigma entre 850 °C e 900 °C pode ser precedida pela formação de pequenas quantidades de fase chi ( $\chi$ ) se a composição química do aço contiver frações apreciáveis de tungstênio (4 a 8%), em substituição ao molibdênio. Observa-se contudo o poder do tungstênio em reduzir a cinética de formação de fase sigma. Em aço de estrutura ferrítica Fe-29,1%Cr-4,19%Mo (composição próxima a da fase ferrítica de aços superdúplex), a fração de fase chi é menor do que 1%, mesmo para envelhecimentos a 850 °C superiores a 100 h [17].

Na Figura 2 mostram-se dados de literatura [14,15,17,18] que descrevem a cinética de formação de fase sigma entre 800 °C e 850 °C de dois aços inoxidáveis

superdúplex, um dúplex e de um aço ferrítico cuja composição química é semelhante a da fase ferrítica de um aço superdúplex. Nota-se que há grande variação de resultados, que provavelmente devem estar relacionados à fração de ferrita presente nos aços superdúplex (o que pode alterar a composição química da ferrita, alterando a formação de fase sigma a partir desta fase) ou à quantidade de contornos de grão e/ou interfaces ferrita/austenita presentes, podendo afetar o número de sítios de nucleação de fase sigma, o que também afetaria a cinética de formação desta fase.

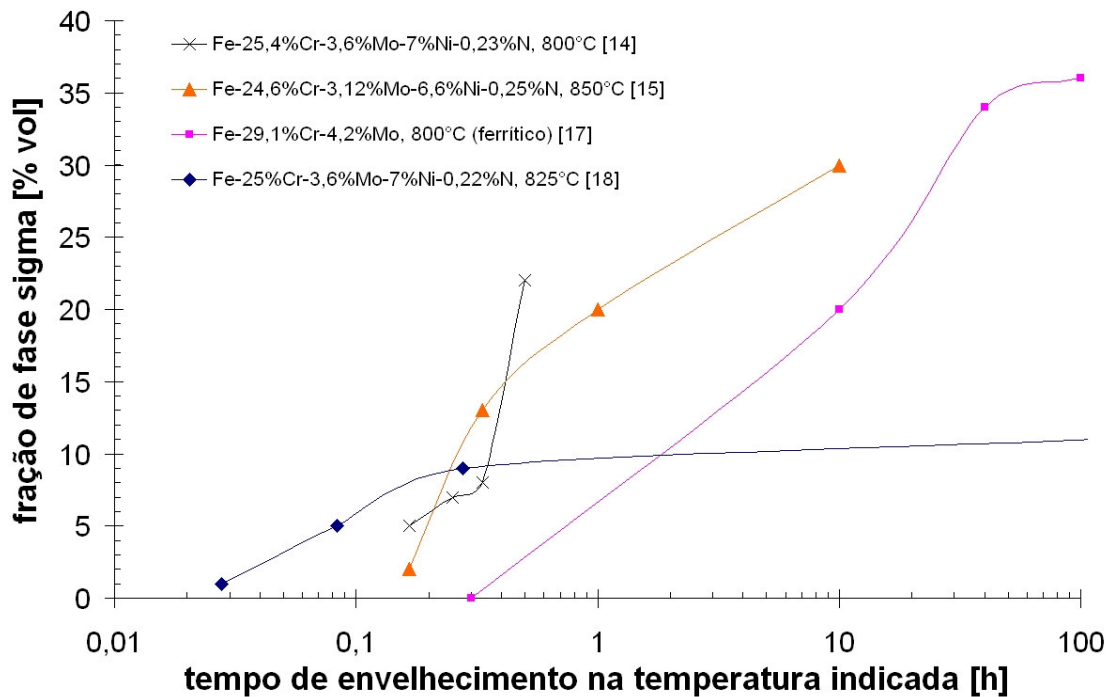


Figura 2. Fração de fase sigma em função do tempo de envelhecimento de dois aços inoxidáveis superdúplex<sup>[14,18]</sup>, um dúplex<sup>[15]</sup> e um aço ferrítico<sup>[17]</sup>.

A Figura 3 traz simulação de equilíbrio termodinâmico obtida por “software” Thermo-Calc<sup>®</sup>, utilizando a base de dados TCFE5, das frações volumétricas das possíveis fases do aço UNS S32750 entre 800 °C e 1200 °C. Nota-se que a 950 °C a simulação prevê a ocorrência de aproximadamente 21%<sub>vol</sub> de fase sigma, e uma pequena fração de nitretos de cromo do tipo Cr<sub>2</sub>N, indicando a necessidade de complementar os estudos das transformações de fase do aço UNS S32750 nesta temperatura.

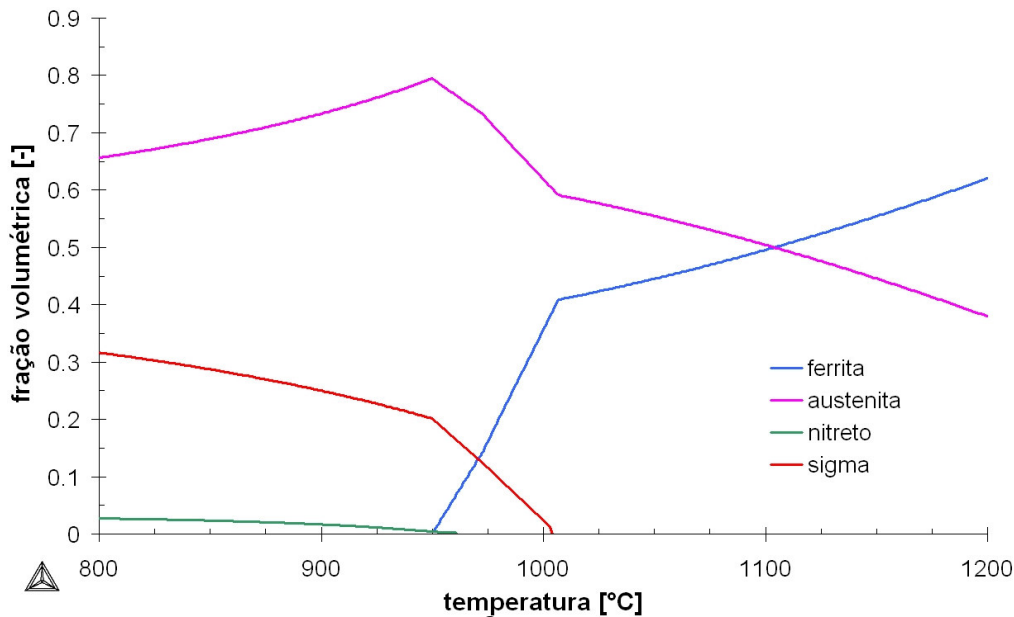


Figura 3. Simulação por Thermo-Calc<sup>®</sup>, utilizando a base de dados TCFE5, das possíveis frações volumétricas das fases presentes no aço UNS S32750 entre 800°C e 1200°C.

## PROJETO DE PESQUISA

### Objetivos

Considerando a ausência de dados da cinética das transformações de fase no aço UNS S32750 a 950°C, o presente projeto de pesquisa tem por objetivo estudar a influência do tempo de envelhecimento a 950°C na microestrutura deste aço.

### Metodologia

Além da dedicação do professor-proponente como orientador (que trabalha em regime de tempo integral nesta Instituição), será necessária uma bolsa de iniciação científica, pelo período de um ano, para aluno pré-selecionado. O material em estudo (UNS S32750) já é de propriedade do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI – e foi adquirido como barra cilíndrica de 20 mm de diâmetro laminada a quente e posteriormente tratada a 1100°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.

Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	P	S	Fe
% em massa	24,95	6,91	3,79	0,43	0,263	0,015	0,26	0,083	0,017	0,001	Balanço

A partir do material como recebido, envelhecimento isotérmico a 950°C será conduzido por tempos variando de 10 minutos a 1032 horas (em onze

diferentes intervalos<sup>#</sup>), seguido de resfriamento em água, com o objetivo de produzir microestruturas com diferentes frações de fases. Os tratamentos serão conduzidos em forno tubular (com variação máxima de temperatura de 2°C), sob atmosfera de nitrogênio puro (99,99% N<sub>2</sub>) para evitar oxidação excessiva da superfície nos tratamentos mais longos, e impedir a perda de nitrogênio das amostras, como constatado em trabalhos anteriores [21].

Corpos-de-prova metalográficos sofrerão 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 absoluto, em equipamento de polimento semi-automático do CDMatM-FEI. Para a revelação da microestrutura será utilizado o reativo de *Behara modificado*, cuja composição é 20 mL de ácido clorídrico, 80 mL de água destilada e deionizada e 1 g de metabissulfito de potássio; a esta solução de estoque, são adicionados 2 g de bifluoreto de amônio, e o ataque pode então ser conduzido durante até dois minutos de imersão. O ataque é interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto, auxiliada por jato de ar quente.

Para a identificação de fase sigma será utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto. Todas as amostras preparadas metalograficamente, e após os ensaios eletroquímicos que serão descritos a seguir, serão observadas num microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI. A formação de fase sigma nas amostras será também acompanhada indiretamente pela medição de microdureza *Vickers* das amostras, em microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI. Serão realizadas 30 medições por amostra, utilizando carga de 0,5 kgf.

A fração volumétrica de ferrita (%α) será obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI, calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições serão realizadas em cada uma das séries de amostras. Já a fração volumétrica de fase sigma (%σ) será determinada por estereologia quantitativa: as amostras, após o ataque eletrolítico em hidróxido de potássio já descrito, serão submetidas a análise de imagens através do software *QMetals*, parte integrante do sistema de análise de imagens LEICA Q500/W, conectado ao microscópio LEICA DMLM anteriormente citado, também pertencente ao CDMatM-FEI. Serão analisados 20 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.

A provável presença de nitretos de cromo será avaliada com o auxílio de microscópio eletrônico de varredura, que deverá ser adquirido pelo Centro Universitário ainda neste ano. Ressalta-se ainda que a caracterização das fases presentes poderá ser auxiliada por difratometria de raios-X, realizada em equipamento que deverá integrar o CDMatM-FEI a partir de abril de 2009.

Utilizando o *software* Thermo-Calc<sup>®</sup> e a premissa de equilíbrio local nas interfaces entre sigma e a matriz metálica pretende-se relacionar a fração volumétrica das fases medidas e suas composições químicas calculadas,

---

<sup>#</sup> a saber, 10 min, 30 min, 1h, 2h, 4h, 8h, 24h, 96h, 240h, 480h e 1032h.



verificando a possibilidade de simular computacionalmente as microestruturas obtidas.

### Plano de trabalho e cronograma

Para cumprir as metas anteriormente propostas, o trabalho será dividido conforme descreve o cronograma mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Cronograma global de atividades do projeto.

Atividade	meses												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Revisão bibliográfica													
<i>Tratamentos térmicos</i>													
<i>Caracterização microestrutural</i>													
<i>Medições de dureza</i>													
<i>Quantificação microestrutural</i>													
Análise dos resultados													
Elaboração de relatório parcial													
Elaboração do relatório final													

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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, abr. 1990, p. 60-3.
5. D. C. AGARWAL, *Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries*. Key Engineering Materials, n. 2, v. 20-28, 1988, p. 1677-92.
6. J. O. NILSSON, *Super duplex stainless steels*. Materials Science and Technology, ago. 1992, v. 8, p. 685-700.
7. 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.
8. A. J. SEDRIKS, *Corrosion of stainless steels*. John Wiley : NY, 1996, 2. ed., p. 47-53.
9. R. MAGNABOSCO, *Formação de fase sigma no aço inoxidável duplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700 °C e 900 °C*. In: 60° Congresso Internacional Anual da ABM, 2005, BELO HORIZONTE. 60° Congresso Internacional Anual da ABM - anais. São Paulo : ABM, 2005.
10. R. MAGNABOSCO, *Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)*, Tese (doutorado em engenharia), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2001, 181 p.
11. A. J. RAMIREZ, J. C. LIPPOLD, S. D. BRANDI. *The Relationship between Chromium and Secondary Austenite Precipitation in Duplex Stainless Steels*. Metallurgical and Materials Transactions A, v. 34A, Ago. 2003, p. 1575-1597.
12. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS, *Pit Morphology and its Relation to Microstructure of 850 °C Aged UNS S31803 Duplex Stainless Steel*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 61, n. 2, p. 130-136, 2005.



13. R. MAGNABOSCO, N. ALONSO-FALLEIROS, *Sigma Phase and Polarization Response of UNS S31803 in Sulfuric Acid*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 61, n. 8, p. 807-814.
14. A. TURNBULL, P. E. FRANCIS, M. P. RYAN, L. P. ORKNEY, A. J. GRIFFITHS, B. HAWKINS, *A Novel Approach to Characterizing the Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel Welds*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 58, n. 12, p. 1039-1048.
15. C. J. PARK, V. SHANKAR-RAO, H. S. KWON, *Effects of Sigma Phase on the initiation and Propagation of Pitting Corrosion of Duplex Stainless Steel*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 61, n. 1, p. 76-83.
16. J. S. KIM, T. H. HA, K. Y. KIM, *Effect of Tungsten Substitution on Precipitation Retardation and Stress Corrosion Cracking Properties of 25%Cr-6%Ni Duplex StainlessSteel*. Corrosion (Houston), Houston, TX, v. 57, n. 5, p. 452-464.
17. C. J. PARK, M. K. AHN, H. S. KWON, *Influences of Mo substitution by W on the precipitation kinetics of secondary phases and the associated localized corrosion and embrittlement in 29% Cr ferritic stainless steels*. Materials Science and Engineering A, v. 418, 2006, p. 211-217.
18. M. A. DOMÍNGUEZ-AGUILAR, R. C. NEWMAN, *Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in halide solutions*. Corrosion Science, v. 48, 2006, p. 2577-2591.