

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI

RODOLFO LOPES DA SILVA PACCA

**INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO ENTRE 550°C e 650°C NA  
MICROESTRUTURA DE AÇO UNS S32750**

**Relatório final apresentado ao Centro  
Universitário da FEI, como parte dos  
requisitos Estabelecidos pelo Programa  
de Bolsas de Iniciação Científica (PBIC),  
orientado pelo Prof. Dr. Rodrigo  
Magnabosco.**

São Bernardo do Campo

2010

A Deus pelo dom da vida...

## **AGRADECIMENTOS**

Inicialmente gostaria de agradecer a Deus, a quem sempre esteve presente em minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, por confiar em mim novamente, por sua paciência e por cobranças para que eu pudesse concluir este trabalho.

Aos meus pais João e Valéria, e a minha namorada Halina, pela ajuda, apoio e incentivo, durante todo este trabalho.

Aos técnicos do CDMatM-FEI (Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos do Centro Universitário da FEI) e parceira Daniella Caluscio dos Santos pela ajuda no decorrer da pesquisa e amizade.

Ao Centro Universitário da FEI pelo incentivo a pesquisa.

A todos que de uma forma ou de outra colaboraram para este resultado.

## RESUMO

O presente trabalho analisou a influência do tempo de envelhecimento nas temperaturas entre 550°C e 650°C por até 1032 horas na microestrutura do aço inoxidável dúplex UNS S32750 (SAF 2507), avaliando principalmente a formação de fase sigma. O material, após os tratamentos térmicos, foi submetido a caracterização microestrutural por microscopia óptica, onde a fração volumétrica de sigma foi encontrada por meio de estereologia quantitativa; o volume de ferrita foi determinado através de um ferritoscópio e a fração volumétrica de austenita foi calculada considerando apenas a presença de austenita, ferrita e sigma. A presença da fase sigma também foi acompanhada indiretamente pela medição da microdureza Vickers. Foi constatado que no início do envelhecimento entre 550°C a 650°C ocorre aumento da fração volumétrica de austenita, juntamente com um decréscimo na fração em volume da ferrita, que é consequência da formação de austenita de reequilíbrio. A 550°C sigma surge após 12 horas, sendo principalmente formada através da austenita, porém entre 36 e 96 horas ocorre o surgimento de sigma tanto a partir da austenita quanto da ferrita. A 600°C sigma começa a precipitar após 12 horas sendo formada tanto a partir da ferrita quanto da austenita, e a partir de 240 horas é gerada apenas através da ferrita. No envelhecimento a 650°C sigma já pode ser encontrada em 4 horas de envelhecimento, originada tanto a partir da ferrita quanto da austenita, e entre 96 e 240 horas sigma é formada através da ferrita, formando também austenita secundária. Durante esses tratamentos sigma apresenta predominantemente morfologia maciça, e origina-se inicialmente nas interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita, e crescem sobre a ferrita. Após 240 horas no envelhecimento a 650°C sigma também se origina na interface austenita/austenita. Nos tratamentos de 550°C a 650°C a sigma originária da ferrita teve como principal mecanismo de formação a precipitação contínua e crescimento a partir da ferrita; porém a 650°C sigma teve também como mecanismo de formação a decomposição eutetóide divorciada. A microdureza das amostras envelhecidas a 550°C praticamente continua inalterada em relação a amostra solubilizada; a 600°C ocorre um aumento expressivo na microdureza apenas após 480 horas de envelhecimento; e na amostra envelhecida a 650°C, após 4 horas, há um aumento considerável na microdureza até aproximadamente 240 horas onde esta se estabiliza. Foi constatado também que a microdureza do aço em estudo é proporcional a fração volumétrica de sigma presente no mesmo, e essa proporcionalidade aumenta conforme o aumento da temperatura de envelhecimento.

**Palavras-chave:** 1. Aço inoxidável superdúplex.  
2. Fase sigma.  
3. Nitretos de cromo.  
4. Alfa linha.  
5. Transformação de fases.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida a 650°C por 360h. Verifica-se a presença das fases ferrita (cinza escuro), austenita (cinza intermediário), sigma (cinza claro) e chi (branca), além da presença de nitretos de cromo (pontos mais escuros) (**De MELO, 2010**).....14
- Figura 2 - Coeficientes de difusão de cromo na ferrita e austenita em função da temperatura (**DOS SANTOS, 2009**).....16
- Figura 3 - Gráfico da relação entre os coeficientes de difusão da ferrita e austenita ( $D_{\alpha}/D_{\gamma}$ ) em função da temperatura (°C) (**DOS SANTOS, 2009**).....17
- Figura 4 - Diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) do aço inoxidável dúplex SAF 2205(**SEDRIKS, 1996**).....18
- Figura 5 - Diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 (**MAGNABOSCO, 2005**).....19
- Figura 6 - Fração de fase sigma em função do tempo de envelhecimento de dois aços inoxidáveis superdúplex (**TURNBULL, et al., 2002**), (**DOMÍNGUEZ-AGUILAR; NEWMAN, 2006**) e um dúplex (**PARK, SHANKAR-RAO, KWON, 2005**).....20
- Figura 7 - Microdureza (HV 0,5) em função da fração volumétrica da fase sigma, do aço UNS S31803 (SAF2205) em diferentes temperaturas (**MAGNABOSCO, OIYE, SUTTO, 2003**).....21
- Figura 8 - Fração de fase austenita em função do tempo de envelhecimento, do aço UNS S31803 (SAF 2205) em diferentes temperaturas (**MAGNABOSCO, DONATO, GERZELY, 2003**).....24
- Figura 9 - Gráfico da microdureza (0,5HV) das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C em função do tempo de envelhecimento (**De MELO, 2010**).....25

Figura 10 - Forno tubular Lindberg, com atmosfera controlada. CDMatM-FEI.....	27
Figura 11 - Amostra do aço (UNS S32750) cortado na longitudinal e embutido em resina termofixa de cura a quente (baquelite).....	27
Figura 12 - Equipamento de polimento semi-automático Struers Abramin. CDMatM-FEI.....	28
Figura 13 - Equipamento para ataque eletrolítico STRUERS LECTROPOL-5. CDMatM-FEI.....	28
Figura 14 - Microscópio LEICA DMLM. CDMatM-FEI.....	29
Figura 15 - Microdurômetro Shimadzu HMV-2. CDMatM-FEI.....	29
Figura 16 - Ferritoscópio FISCHER modelo MP30. CDMatM-FEI.....	30
Figura17 - Fração volumétrica de sigma e de ferrita da amostra envelhecida a 550°C em função do tempo de tratamento, do aço UNS S32750 (SAF2507).....	31
Figura18 - Fração volumétrica de sigma e de ferrita da amostra envelhecida a 600°C em função do tempo de tratamento, do aço UNS S32750 (SAF2507).....	32
Figura19 - Fração volumétrica de sigma e de ferrita da amostra envelhecida a 650°C em função do tempo de tratamento, do aço UNS S32750 (SAF2507).....	33
Figura 20 - Fração volumétrica da fase austenita em função do tempo de envelhecimento a 550°C, do aço UNS S32750 (SAF2507).....	34
Figura 21 - Fração volumétrica da fase austenita em função do tempo de envelhecimento a 600°C, do aço UNS S32750 (SAF2507).....	35

Figura 22 - Fração volumétrica da fase austenita em função do tempo de envelhecimento a 650°C, do aço UNS S32750 (SAF2507).....	36
Figura 23 - Microdureza (HV 0,5) da amostra envelhecida a 550°C em função do tempo de envelhecimento, do aço UNS S32750 (SAF2507).....	37
Figura 24 - Microdureza (HV 0,5) da amostra envelhecida a 600°C em função do tempo de envelhecimento, do aço UNS S32750 (SAF2507).....	38
Figura 25 - Microdureza (HV 0,5) da amostra envelhecida a 650°C em função do tempo de envelhecimento, do aço UNS S32750 (SAF2507).....	39
Figura 26 - Microdureza (HV 0,5) em função da fração volumétrica da fase austenita, do aço UNS S32750 (SAF2507) envelhecido a 550°C.....	49
Figura 27 - Microdureza (HV 0,5) em função da fração volumétrica da fase austenita, do aço UNS S32750 (SAF2507) envelhecido a 600°C.....	49
Figura 28 - Microdureza (HV 0,5) em função da fração volumétrica da fase austenita, do aço UNS S32750 (SAF2507) envelhecido a 650°C.....	50

## LISTA DE MICROGRAFIAS

- Micrografia 1: amostra envelhecida a 550°C por 12 horas, atacada com 10%KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X....40
- Micrografia 2: amostra envelhecida a 600°C por 12 horas, atacada com 10%KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X....40
- Micrografia 3: amostra envelhecida a 650°C por 4 horas, atacada com 10%KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.....41
- Micrografia 4: amostra envelhecida a 550°C por 240 horas, atacada com 10%KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.....42
- Micrografia 5: amostra envelhecida a 550°C por 1032 horas, atacada com 10%KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.....42
- Micrografia 6: amostra envelhecida a 600°C por 240 horas, atacada com 10%KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.....43
- Micrografia 7: amostra envelhecida a 600°C por 480 horas, atacada com 10%KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.....44
- Micrografia 8: amostra envelhecida a 600°C por 1016 horas, atacada com 10%KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.....44
- Micrografia 9: amostra envelhecida a 650°C por 240 horas, atacada com 10%KOH onde a sigma é a fase mais escura, e austenita a mais clara, aumento 500x.....45



Micrografia 10: amostra envelhecida a 650°C por 480 horas, atacada com 10%KOH onde a sigma é a fase mais escura, e austenita a mais clara, aumento 500x.....46

Micrografia 11: amostra envelhecida a 650°C por 1032 horas, atacada com 10%KOH onde a sigma é a fase mais escura, e austenita a mais clara, aumento 500x.....46

## SUMÁRIO

<b>1 OBJETIVO.....</b>	<b>11</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 Introdução.....</b>	<b>12</b>
<b>2.2 Fase sigma.....</b>	<b>15</b>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>26</b>
<b>4 RESULTADOS .....</b>	<b>31</b>
<b>4.1 Análise quantitativa das transformações de fase.....</b>	<b>31</b>
<b>4.2 Determinação da microdureza.....</b>	<b>36</b>
<b>4.3 Caracterização microestrutural da fase sigma.....</b>	<b>39</b>
<b>5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>47</b>
<b>6.CONCLUSÃO.....</b>	<b>51</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>52</b>

## **1 OBJETIVO**

Nos aços inoxidáveis dúplex, ao ser realizado envelhecimento isotérmico, determinadas sequências de tratamento térmico, soldagem ou conformação a quente, a precipitação de fases indesejáveis pode ocorrer, ocasionando tanto redução de propriedades mecânicas quanto a diminuição a resistência à corrosão. Principalmente, ocorrem as precipitações de fase sigma e nitretos de cromo, que são amplamente estudadas entre 700°C e 900°C, além da formação de fase alfa linha, estudada em temperaturas próximas de 475°C. Porém, considerando a carência de dados da cinética das transformações de fase no aço UNS S32750 entre 550°C e 650°C, o atual projeto de pesquisa tem por objetivo estudar a influência do tempo de envelhecimento nestas temperaturas na microestrutura deste aço.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Introdução

Aços inoxidáveis são aços com teores de cromo livre na matriz superior a 11% em massa, e por isso tem capacidade de formar película superficial aderente, não porosa e auto-regenerativa chamada de película passiva, que confere grande resistência à corrosão, especialmente por pite. Além disso, adições de outros elementos de liga aumentam ainda mais sua resistência à corrosão. São eles: molibdênio, níquel e nitrogênio (**SEDRIKS, 1996**).

São geralmente utilizados nas indústrias onde há necessidade de altas resistências mecânica e à corrosão, como por exemplo, as indústrias petrolíferas, químicas, papel e celulose, dentre outras. Entre os aços inoxidáveis existem os ferríticos e os austeníticos, sendo que os primeiros apresentam elementos ferritizantes, como o cromo, silício e molibdênio, que tem capacidade de atuar como estabilizadores da fase ferrita, (CCC) (**SOLOMON e DEVINE, 1982**). Esses aços ferríticos apresentam ductilidade e tenacidade menores que os austeníticos e também apresentam transição de fratura dúctil-frágil. Contudo, são imunes a corrosão sob tensão e possuem baixo custo (**POTGIETER e CORTIE, 1991**).

Já os austeníticos além de possuírem elementos austenitizantes, que são: níquel, manganês, cobre, carbono e nitrogênio, os quais tem capacidade de estabilizar a austenita (CFC) (**SOLOMON e DEVINE, 1982**), possuem grande ductilidade, soldabilidade e tenacidade (**ECKENROD e PINNOW, 1984**), porém possuem alto custo devido ao preço do níquel, e são suscetíveis à corrosão sob tensão (**POTGIETER e CORTIE, 1991**).

Os aços inoxidáveis dúplex combinam as qualidades dos aços ferríticos e austeníticos (**POTGIETER e CORTIE, 1991**), principalmente grande resistência a corrosão, resistência mecânica e tenacidade.

O UNS S32750 (ou 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), comparado com outro aço inoxidável comum, 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 (**ECKENROD e PINNOW, 1984**), (**AGARWAL, 1988**), (**NILSSON, 1992**). Segundo Floreen e Hayden (**1968**) outro mecanismo de endurecimento importante nos aços inoxidáveis dúplex está associado ao diminuto tamanho de grão desse material. 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 (NILSSON, 1992).

Nos aços inoxidáveis dúplex a resistência à corrosão por pite está diretamente ligada a composição química (SOLOMON e DEVINE, 1982); a resistência à corrosão por pite varia de acordo com o “índice de pite” (IP), quanto maior o IP maior será a sua resistência a corrosão, sendo o  $IP = (\%Cr + 3,3 \%Mo + 16\%N)$ . A composição química típica do UNS S32750 fornece a este aço valor de  $IP=42,5$ , IP acima de 40, sendo portanto considerado um aço inoxidável superdúplex (SEDRIKS, 1996).

No entanto, a precipitação de fase sigma, rica em elementos estabilizadores de ferrita, diminui consideravelmente a resistência à corrosão. Uma amostra solubilizada do aço SAF 2205 (UNS S31803), sem a presença de sigma, apresenta maiores potenciais de pite e de proteção que uma amostra envelhecida desse mesmo aço; o que mostra um resultado maléfico na presença de fase sigma sobre a resistência a corrosão por pite deste aço (MAGNABOSCO e ALONSO-FALLEIROS, 2003). Os pites em amostras envelhecidas deste mesmo aço acontecem nas interfaces entre a fase sigma e a matriz metálica, o que possivelmente acontece pelo empobrecimento em cromo e molibdênio dessas regiões. Proporcionando dureza e fragilidade elevadas, a fase sigma não é magnética à temperatura ambiente. Em sua presença a resistência à corrosão e a tenacidade do aço inoxidável ficam prejudicadas, mas pode ser útil por aumentar a dureza da liga de alto cromo quando esta for desejável (GILMAN, 1951).

Estudos (MAGNABOSCO, 2001) mostram que o aço UNS S31803 envelhecido a 850°C a partir de 1008h apresenta em sua microestrutura além de austenita e sigma, nitreto de cromo do tipo  $Cr_2N$ .

Nitretos de cromo, particularmente os do tipo  $Cr_2N$ , com o aumento do teor de nitrogênio como elemento de liga nos aços dúplex, podem precipitar principalmente entre 700°C e 900°C, e no resfriamento da temperatura de solubilização, pela supersaturação de nitrogênio na ferrita durante o resfriamento, levando a precipitação intergranular na ferrita e gerando austenita secundária. A precipitação de nitretos de cromo gera um empobrecimento de cromo nas regiões adjacentes aos precipitados podendo causar corrosão intergranular nos aços inoxidáveis. Para que essa região empobrecida em cromo não apresente uma alta velocidade de corrosão o teor de cromo deve estar preferencialmente acima de 12%.

Partículas de nitretos em tratamento isotérmicos se dão de preferência na interface ferrita/austenita pela mobilidade de cromo ser maior na ferrita e pelo fornecimento de nitrogênio da austenita (NILSSON, 1992). Assim a austenita se torna mais sensível a

corrosão, pelo fato de ter um teor de cromo menor que a ferrita. Estudos mostram que também as propriedades mecânicas desses aços são afetadas pela precipitação de nitretos de cromo.

Devido a frações volumétricas relativamente pequenas, a presença de nitretos é muito menos prejudicial ao aço que outras fases intermetálicas, como a fase sigma (NILSSON e WILSON, 1993).

Em temperaturas de 700°C a 900°C é provável a formação de fase chi em aços inoxidáveis dúplex (NILSSON, 1992). Estudo de LO, SHEK e LAI (2009) sugere que a fase chi, que é formada anteriormente à fase sigma, se transforma em fase sigma com o aumento do tempo de envelhecimento. Trabalho de De Mélo (2010) mostra a presença de chi e nitreto de cromo além de sigma, austenita e ferrita, no aço UNS S31803 envelhecido a 650°C por 360 horas, como mostrado na figura 1.

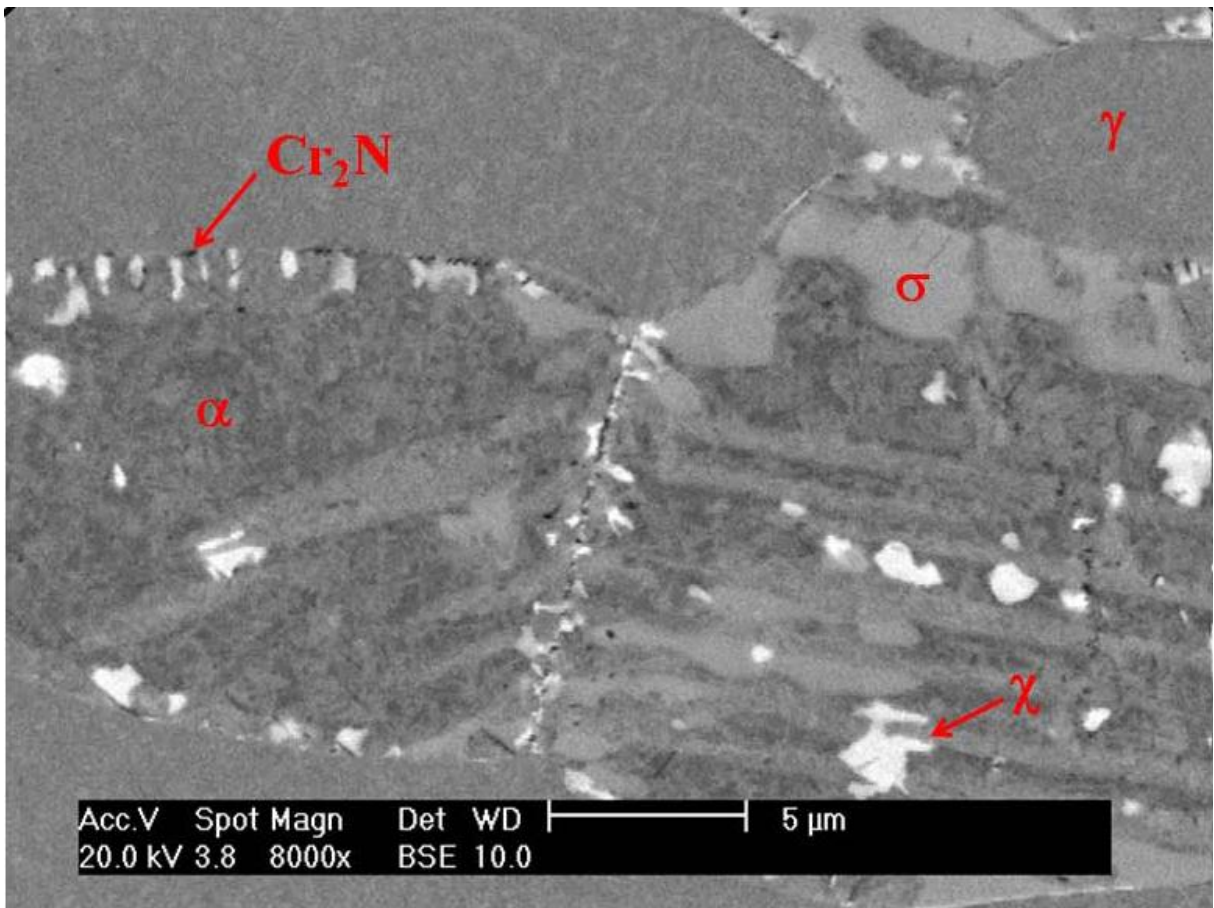


Figura 1. Imagem de elétrons retroespalhados da amostra envelhecida a 650°C por 360h. Verifica-se a presença das fases ferrita (cinza escuro), austenita (cinza intermediário), sigma (cinza claro) e chi (branca), além da presença de nitretos de cromo (pontos mais escuros) (De Melo, 2010).

Durante o envelhecimento isotérmico em aços dúplex em temperaturas entre 340°C e 516°C deve ocorrer a precipitação de fase  $\alpha'$  (SEDRICKS, 1996). A formação de fase  $\alpha'$  gera uma fragilização da ferrita, além de aumento de dureza (NILSSON, 1992). Solomon e Koch (1979), trabalhando com o aço inoxidável dúplex U50, observaram o aparecimento de fase  $\alpha'$  após pequenos tempos de envelhecimento a 600°C, mostrando que a maior temperatura onde é esperado o surgimento de fase  $\alpha'$  nos diagramas binários Fe-Cr pode ser superior em ligas com elementos como Ni, Mo e/ou Cu. Borba e Magnabosco (2008), em estudos com o aço UNS S31803 também constatam a provável formação de fase  $\alpha'$  em temperaturas de 550°C e 600°C, simultaneamente com a presença de sigma em envelhecimentos realizados a 600°C. Ainda com o aço UNS S31803, De Melo (2010), conclui que com a ausência de fases intermetálicas como chi e sigma, o aumento da microdureza global no envelhecimento isotérmico nas temperaturas de 500°C, 550°C e 600°C provavelmente está ligada a formação de fase  $\alpha'$  na ferrita original.

## 2.2 Fase sigma

A formação de fase sigma ocorre geralmente entre 700°C e 900°C (NILSSON, 1992), e esta fase origina-se basicamente da ferrita, por decomposição eutetóide (também gerando austenita secundária) e por nucleação e crescimento a partir da ferrita, pois a difusão de elementos formadores de sigma, particularmente cromo, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita (LAGNEBORG, 1991). Como mostrado em trabalho recente (DOS SANTOS, 2009) a difusão de Cr na fase ferrítica é mais rápida do que na fase austenítica, como apresenta a Figura 2.

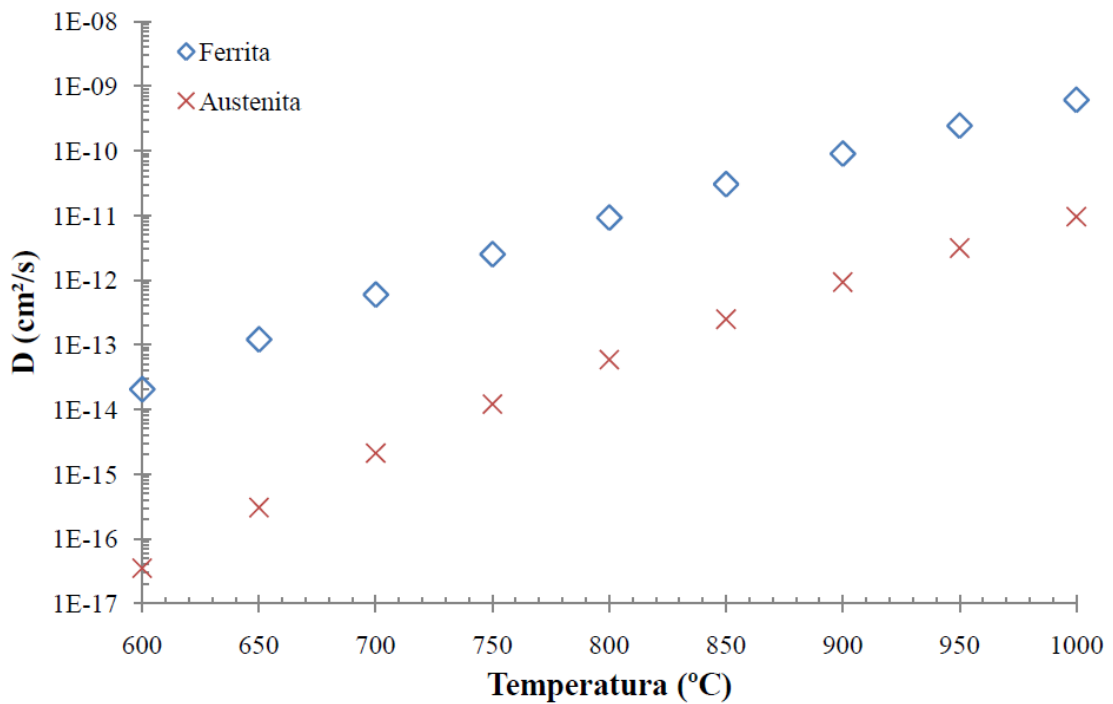


Figura 2. Coeficientes de difusão de cromo na ferrita e austenita em função da temperatura (DOS SANTOS, 2009).

No mesmo trabalho (DOS SANTOS, 2009) mostra-se que a difusão de cromo na ferrita é bem maior em relação a difusão de cromo austenita, em função da temperatura, como se percebe no gráfico da figura 3, onde nota-se que a razão entre o coeficiente de difusão de ferrita pelo coeficiente de difusão de austenita, quando a temperatura é 1000°C, é por volta de 50. Já quando a temperatura é 600°C a difusão da ferrita chega a ser em torno de 580 vezes maior.



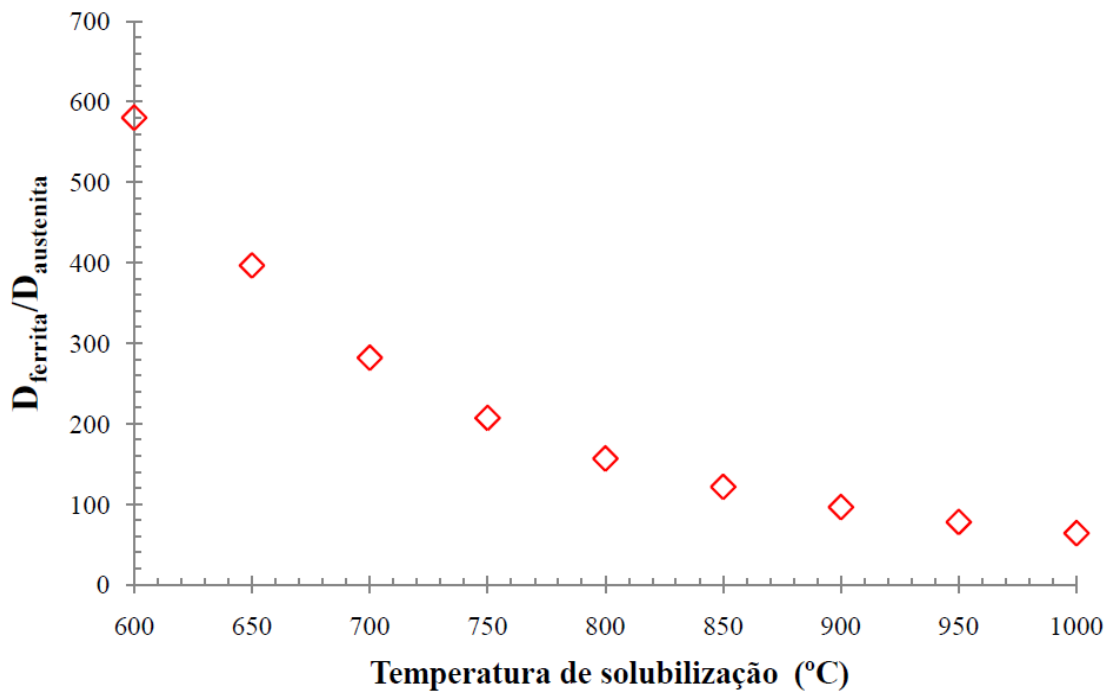


Figura 3. Gráfico da relação entre os coeficientes de difusão da ferrita e austenita ( $D_{\alpha}/D_{\gamma}$ ) em função da temperatura (°C) (DOS SANTOS, 2009).

Magnabosco (2009) estudando o comportamento do aço UNS S31803 em envelhecimentos de 700 a 900°C, demonstra que energia de ativação para a nucleação e crescimento de sigma na ferrita é similar à energia de ativação para a difusão do Cr na ferrita, e menor que a energia de ativação para a difusão do Cr na austenita, reforçando a idéia de que o principal mecanismo formador de fase sigma é a nucleação e crescimento desta fase a partir da fase ferrítica. No entanto, esse comportamento não é observado para o material envelhecido a 900°C. Já a difusão de Mo na ferrita, no entanto, apresenta maior energia de ativação do que a energia de ativação para nucleação e crescimento da fase sigma na ferrita, ou seja, uma dificuldade maior de se locomover-se na ferrita. Isso mostra que provavelmente a difusão de Cr é o principal processo termicamente ativado envolvido na formação de fase sigma.

Após o consumo de toda ferrita para formação de sigma, pode ocorrer a formação de fase sigma a partir da austenita (THORVALDSSON et al., 1984), (NILSSON, 1992) e (MAGNABOSCO, 2001).

A formação de fase sigma em aços inoxidáveis ocorre principalmente entre as temperaturas de 650 a 900°C, como mostra o diagrama TTP da Figura 4 (HALL; ALGIE, 1966); porém neste mesmo diagrama pode-se notar que em envelhecimentos mais longos, acima de 30 horas, ocorre também a precipitação de fase sigma em temperaturas inferiores a 650°C.

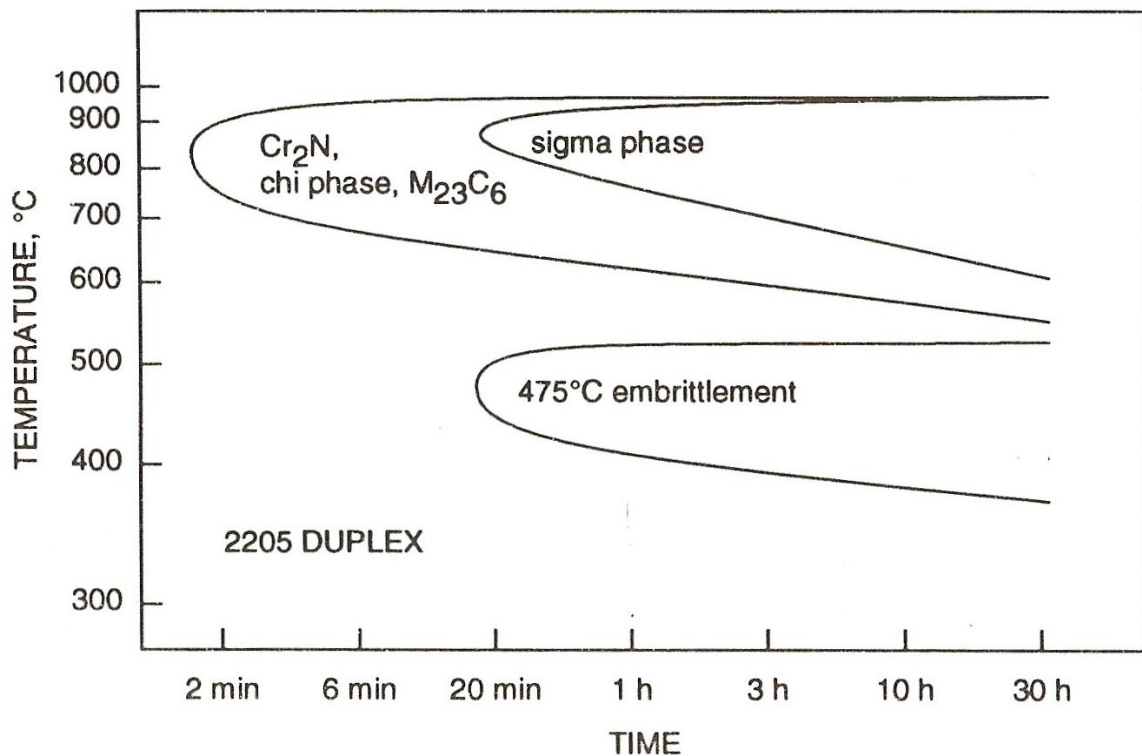


Figura 4. Diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) do aço inoxidável dúplex SAF 2205 (SEDRIKS, 1996).

O diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 foi determinado em um trabalho de Magnabosco (2005), onde o mesmo mostra que a maior cinética de precipitação acontece a 850°C, como mostra a Figura 4; contudo pela configuração do gráfico ser do tipo “curva em C” sugere que em temperaturas inferiores a 700°C haverá precipitação de fase sigma em envelhecimentos mais extensos.

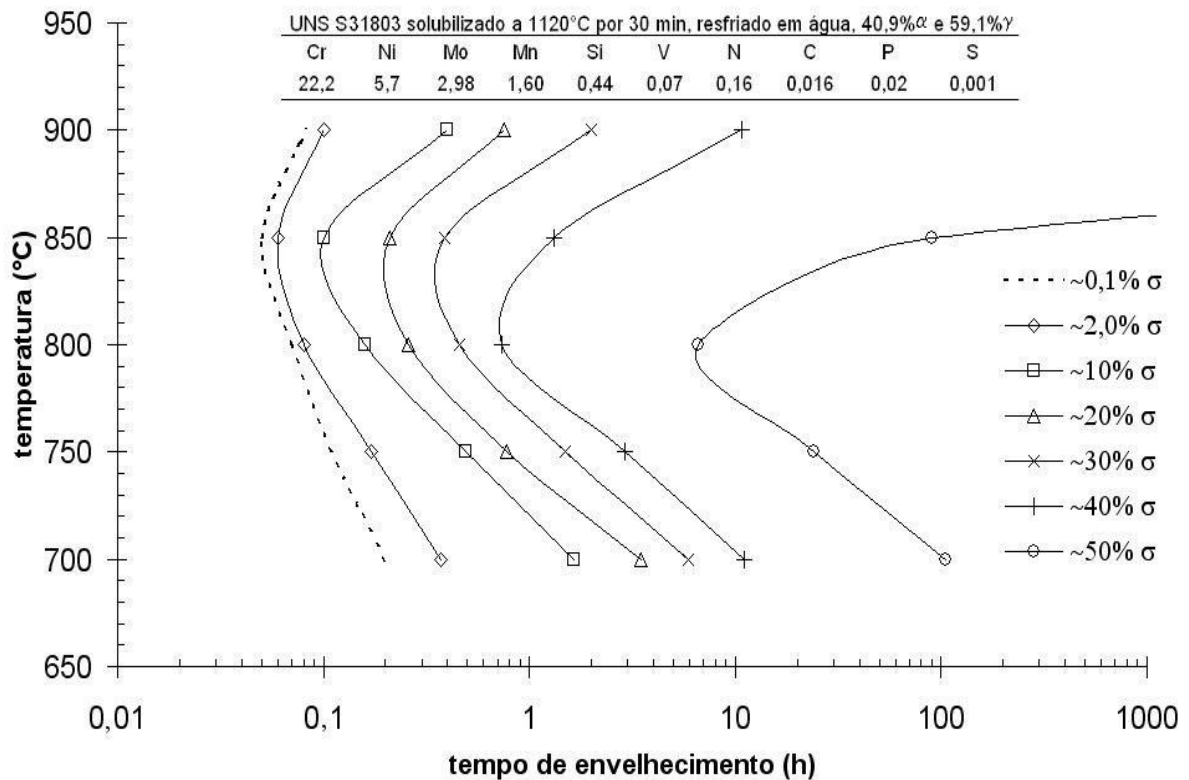


Figura 5. Diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 (MAGNABOSCO, 2005).

A figura 6 mostra o gráfico que descreve a cinética de precipitação de fase sigma entre 800°C e 850°C de alguns aços inoxidáveis: dois aços inoxidáveis superdúplex (TURNBULL, et al, 2002), (DOMÍNGUEZ-AGUILAR, NEWMAN, 2006) e um dúplex (PARK, SHANKAR-RAO, KWON, 2005). Percebem-se grandes diferenças nos resultados encontrados, que possivelmente estão relacionadas à fração de ferrita presente nos aços superdúplex (o que pode mudar a composição química da ferrita, alterando a precipitação de fase sigma decorrente desta fase) ou à quantidade de contornos de grão e/ou interfaces ferrita/austenita presentes, capaz de comprometer o número de sítios de nucleação de fase sigma, o que também acarretaria mudanças na cinética de formação desta fase.

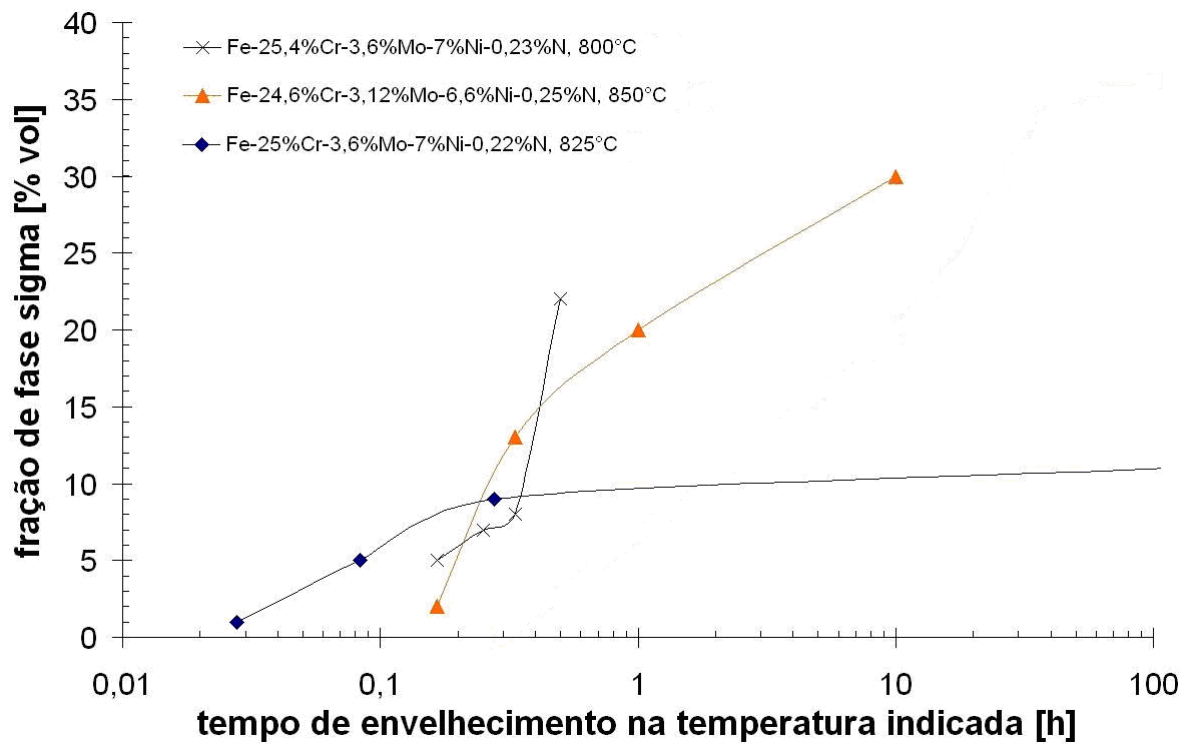


Figura 6. Fração de fase sigma em função do tempo de envelhecimento de dois aços inoxidáveis superdúplex (TURNBULL, et al., 2002), (DOMÍNGUEZ-AGUILAR; NEWMAN, 2006) e um dúplex (PARK, SHANKAR-RAO, KWON, 2005.).

A figura 7 mostra um gráfico da microdureza (0,5 HV) em função da fração volumétrica da fase sigma comprovando que com o aumento da fração volumétrica de sigma maior é a microdureza do aço UNS S31803 (MAGNABOSCO, OIYE, SUTTO, 2003).

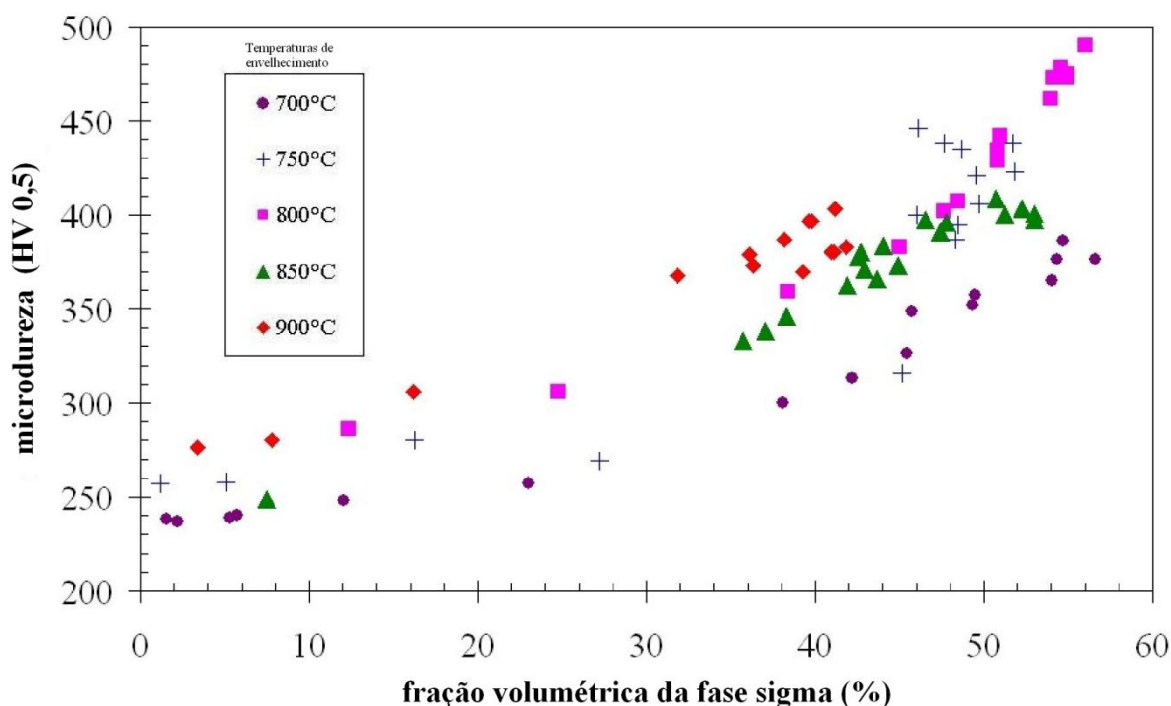


Figura 7. microdureza (HV 0,5) em função da fração volumétrica da fase sigma, do aço UNS S31803 (SAF2205) em diferentes temperaturas (MAGNABOSCO, OIYE, SUTTO, 2003).

Existem três prováveis maneiras de se formar fase sigma nos aços inoxidáveis: a primeira delas é nucleação e crescimento a partir da ferrita, podendo ser contínua ou descontínua. A ferrita se transforma em sigma e ferrita pobre em cromo e molibdênio. A ferrita carente de seus elementos estabilizadores pode tornar-se rica em níquel (elemento estabilizador da austenita) e ficar instável, gerando austenita secundária, que por sua composição química diferente da austenita original acaba sendo chamada desta maneira (WAGNER e ZWILLING, 1984).

O segundo mecanismo possível é a decomposição eutetóide da ferrita em fase sigma e austenita secundária, que pode se dar em morfologia lamelar ou divorciada (MARTINS E CASTELETTI 2009). A terceira maneira de formação da fase sigma é a partir da austenita, após o consumo de toda a ferrita presente no aço (MAGNABOSCO e ALONSO-FALLEIROS, 2005).

Assim, pode-se assumir a existência de quatro mecanismos para a formação de sigma a partir da ferrita nos aços inoxidáveis dúplex (BRANDI, PADILHA, 1990):

a. Precipitação contínua a partir da ferrita dando origem à ferrita empobrecida em Cr e Mo ( $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ );

- b. Precipitação descontínua a partir da ferrita dando origem à ferrita empobrecida em Cr e Mo ( $\alpha \rightarrow \sigma + \alpha_2$ );
- c. Decomposição eutetóide lamelar a partir da ferrita formando a austenita empobrecida em Cr e Mo ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ );
- d. Decomposição eutetóide divorciada a partir da ferrita formando a austenita empobrecida em Cr e Mo ( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ).

Os mecanismos a e d geram sigma com morfologia maciça, e b e c geram sigma de morfologias lamelares (**BRANDI, PADILHA, 1990**). Segundo os autores, na temperatura de 700°C observou-se a formação de sigma começando como eutetóide lamelar, e posteriormente evoluindo com o tempo para eutetóide divorciado. Logo na temperatura de 850°C, para um aço DIN. W.Nr. 1.4460 de composição química: 22,2%Cr-5,77%Ni-2,92%Mo-0,13%Ni-0,22%C-0,41%Si-1,74%Mn, ocorre a formação desde o início por uma reação eutetóide divorciada, causando uma morfologia de sigma maciça com ilhas de austenita em seu interior.

Nilsson et al. (2000) afirmam que, ao serem comparadas diferentes temperaturas, constata-se que nas mais elevadas ocorre a formação de partículas maiores, sendo que podem ocorrer estruturas eutetóides compostas de fase sigma e austenita em alguns casos.

Em alguns trabalhos (**MAGNABOSCO, 2001**), (**MAGNABOSCO, 2005**) e (**MAGNABOSCO e ALONSO-FALLEIROS, 2005**) a precipitação de fase sigma foi explorada, e se constatou que de forma geral em até 0,1 hora de envelhecimento entre 700°C e 900°C a fase sigma se formou nas interfaces ferrita/ferrita ou ferrita/austenita, pela decomposição eutetóide da ferrita presente, gerando também austenita secundária. Após 0,1 hora de envelhecimento constatou-se que as frações volumétricas de ferrita e austenita diminuíram, mostrando que o aumento da fração volumétrica da fase sigma partiu tanto pelo consumo da ferrita quanto da austenita presentes, juntamente com a decomposição eutetóide da ferrita. Após 100 horas de envelhecimento a 850°C do aço SAF 2205 (UNS S31803) as únicas fases presentes eram sigma e austenita (**MAGNABOSCO, OIYE, SUTTO, 2003**).

Em estudos de Romana (2009) com o aço UNS S32750 envelhecido entre 700 e 900°C, foi constatado que a 700°C, a fase ferrita foi consumida completamente após 48 horas. Nas demais temperaturas a fase ferrita foi consumida mais rapidamente, inexistindo a partir de 12 horas, o que demonstra como a fase sigma se forma de preferência a partir da ferrita presente no aço. A partir deste momento há uma mudança no mecanismo de formação e crescimento de sigma, que se dá a partir da fase austenita, que também possui os elementos geradores de sigma.

Ainda neste mesmo trabalho (ROMANA, 2009) as amostras estudadas foram divididas em dois grupos, um de 700 a 800°C, e outro de 850 a 900°C. No grupo com as menores temperaturas, foi identificada morfologia lamelar nas microestruturas e mecanismos semelhantes na formação da fase sigma. Houve decomposição eutetóide lamelar, precipitação descontínua e crescimento de sigma a partir da austenita e ferrita, apenas com um desvio na ocorrência de cada mecanismo entre as temperaturas.

Já as amostras envelhecidas entre 850 e 900°C proporcionaram uma fase sigma com morfologia maciça em sua maioria. Nestas temperaturas os mecanismos de formação de sigma foram: decomposição eutetóide divorciada, precipitação contínua, e formação e/ou crescimento de sigma a partir da austenita e ferrita. Nessas temperaturas foi verificado que a formação de sigma aconteceu por meio de mais de um mecanismo num mesmo intervalo de tempo. Tal fato mostra que temperaturas mais elevadas ofertam condições mais propícias à formação de sigma, comprovado ao se constatar volumes expressivos desta fase logo nos tratamentos mais curtos.

Tais observações confirmam o estudo de Barbosa *et al.* (1976) com um aço inoxidável dúplex de composição 31,03%Cr – 8,99%Ni – 0,34%Si – 1,4%Mn – 0,12%C, onde os autores afirmam que em temperaturas mais elevadas (por exemplo 900°C) há predominantemente morfologia de sigma maciça. Já para temperaturas mais baixas há a predominância de microestrutura lamelar.

Em estudos com o aço UNS S31803, Magnabosco (2009) demonstra que existem grandes evidências de que a fase sigma formada a 900° C apresenta morfologia de partículas isoladas, formadas a partir da ferrita. No entanto, entre 700 e 800° C é observada decomposição eutetóide da ferrita, gerando uma morfologia lamelar de fase sigma e austenita secundária (empobrecida em Cr e Mo). Já a 850°C, a fase sigma pode ser formada a partir de três mecanismos diferentes: nucleação e crescimento a partir ferrita original, decomposição eutetóide da ferrita (também formando austenita secundária) e crescimento a partir austenita após o consumo total da ferrita original. Estes três mecanismos levam a diminuição de Cr na matriz metálica ao redor da fase sigma, conseqüentemente diminuindo a resistência a corrosão.

A figura 8 mostra a fração volumétrica da fase austenita, do aço UNS S31803 (SAF2205), em função do tempo (MAGNABOSCO, DONATO, GERZELY, 2003), que variou bastante dependendo da temperatura de envelhecimento. Entende-se que quando aumenta a fração de austenita o mecanismo de formação da fase sigma se deu principalmente pela decomposição eutetóide da ferrita, gerando sigma e austenita; e quando diminui a fração

de austenita, sigma está sendo formada pela nucleação e crescimento a partir da austenita na ausência da ferrita. A fração volumétrica de austenita foi calculada a partir da equação  $\% \gamma = 100 - \% \alpha - \% \sigma$  onde  $\gamma$ ,  $\alpha$  e  $\sigma$  são respectivamente a fração volumétrica de austenita, ferrita e sigma (MAGNABOSCO, DONATO, GERZELY, 2003).

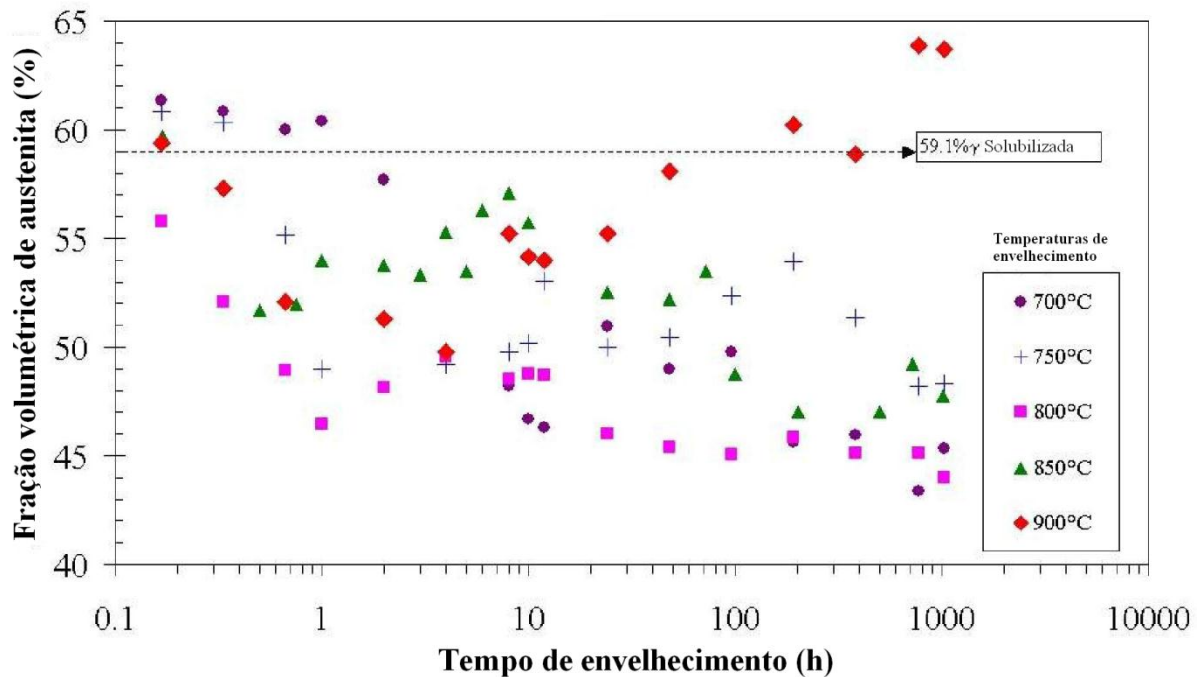


Figura 8. Fração de fase austenita em função do tempo de envelhecimento, do aço UNS S31803 (SAF 2205) em diferentes temperaturas (MAGNABOSCO, DONATO, GERZELY, 2003).

De Melo (2010) em estudo com o UNS S31803, demonstra que tal aço em envelhecimento a 550°C por 4h, não apresenta fração volumétrica de sigma, porém já nas amostras envelhecidas por 20 minutos já surgem regiões ricas em cromo, sendo que a fase sigma só é vista a partir do envelhecimento de 12 horas. As amostras envelhecidas a 600 °C, contudo, já apresentam sigma em 1 hora de envelhecimento. No envelhecimento a 650°C os primeiros traços de sigma já são vistos logo em 20 minutos. Apesar da presença de sigma a microdureza das amostras de 550°C e 600°C após 20 minutos apresentam uma redução; já as amostras envelhecidas a 650°C desde o início já apresentam uma redução da microdureza em relação a amostra solubilizada, como mostrado na figura 9. Esse decréscimo se deve a uma provável formação de austenita de reequilíbrio, que é a formação de austenita a partir da ferrita, com isso observa-se um aumento volumétrico de austenita e conseqüentemente um decréscimo da ferrita, que é uma fase mais dura que a austenita, o que causa a diminuição da microdureza.



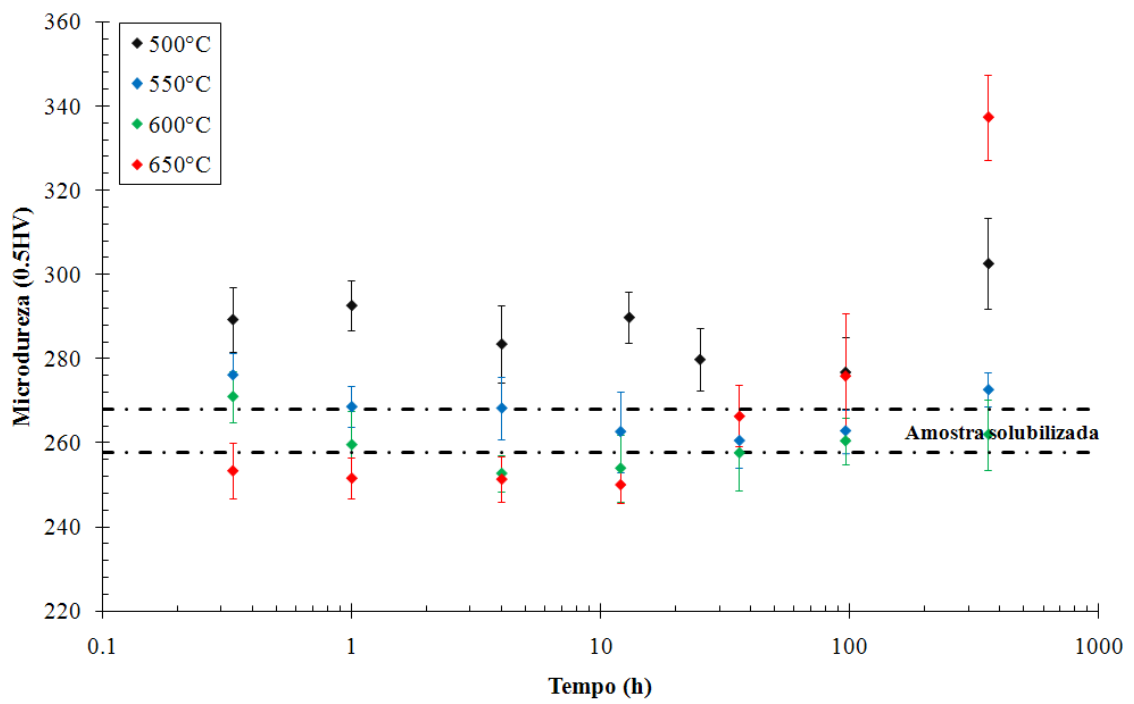


Figura 9. Gráfico da microdureza (0,5HV) das amostras envelhecidas entre 500°C e 650°C em função do tempo de envelhecimento (De Melo, 2010).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

O material analisado foi o aço UNS S32750 de propriedade do Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM-FEI – que foi recebido para este trabalho na forma discos de 20 mm de diâmetro por 5 mm de espessura, inicialmente tratados a 1100°C por 30 minutos e resfriados 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

O material foi envelhecido isotermicamente a 550°C, 600°C e 650°C por tempos variando entre 20 minutos e 1032 horas. Após o envelhecimento as amostras foram resfriadas em água, com a finalidade de produzir microestruturas com diferentes frações de fases, como sigma, chi, austenita, ferrita e possivelmente ferrita rica em cromo ( $\alpha'$ ). Os tratamentos foram conduzidos no forno tubular Lindberg (Figura 10), (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 pelo professor-proponente em trabalhos anteriores (**MAGNABOSCO, 2001**).

As amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite) (Figura 11); para depois sofrerem lixamento até granulometria 600 mesh, e em seguida polimento utilizando pasta de diamante de granulação 6  $\mu$ m, 3  $\mu$ m e por fim 1 $\mu$ m, sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico, em equipamento de polimento semi-automático Struers Abramin (Figura 12) do CDMatM-FEI.

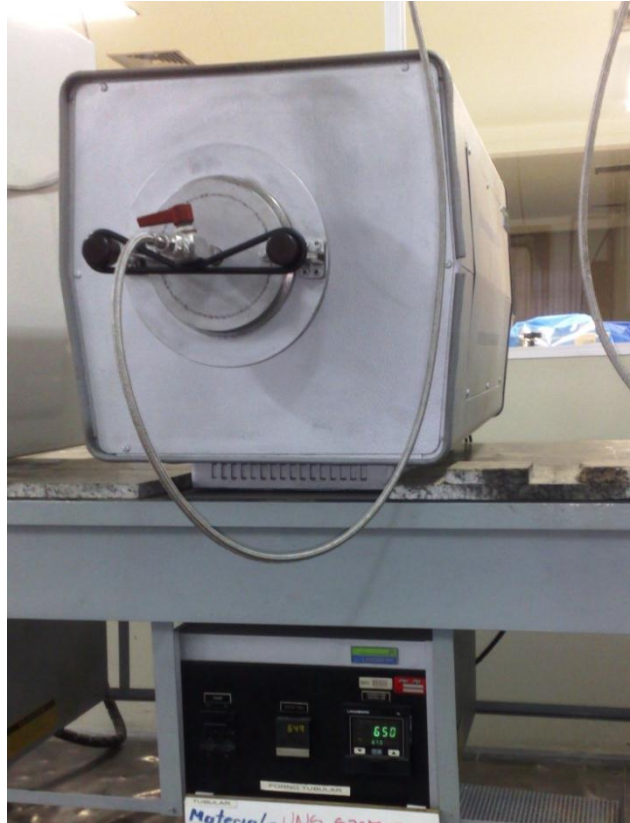


Figura 10. Forno tubular Lindberg, com atmosfera controlada. CDMatM-FEI.

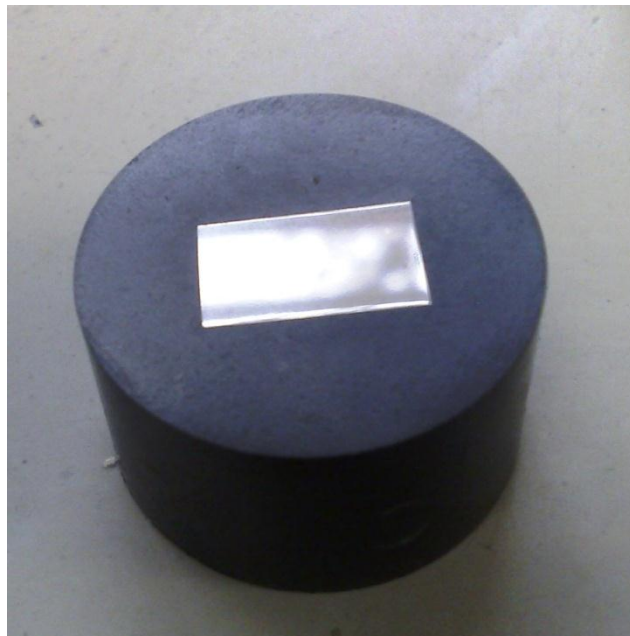


Figura 11. Amostra do aço (UNS S32750) cortado na longitudinal e embutido em resina termofixa de cura a quente (baquelite).



Figura 12. Equipamento de polimento semi-automático Struers Abramin. CDMatM-FEI

Para a identificação de fase sigma foi utilizado ataque eletrolítico seletivo com solução 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante 1 minuto, realizado no equipamento para ataque eletrolítico STRUERS LECTROPOL-5 (Figura 13). Todas as amostras preparadas metalograficamente, foram observadas no microscópio LEICA DMLM do CDMatM-FEI (Figura 14).



Figura 13. Equipamento para ataque eletrolítico STRUERS LECTROPOL-5. CDMatM-FEI.



Figura 14. Microscópio LEICA DMLM. CDMatM-FEI.

A formação de fase sigma nas amostras envelhecidas foi também acompanhada indiretamente pela medição de microdureza Vickers das amostras no microdurômetro Shimadzu HMV-2 do CDMatM-FEI (Figura 15). Foram realizadas 20 medições por amostra, utilizando carga de 0,5 kgf.



Figura 15. Microdurômetro Shimadzu HMV-2. CDMatM-FEI.

A fração volumétrica de ferrita (%) foi obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER modelo MP30 do CDMatM-FEI (Figura 16) , calibrado com o auxílio de padrões, tendo como limite de detecção 0,1% de ferrita. Vinte medições foram realizadas em cada uma das amostras.



Figura 16. Ferritoscópio FISCHER modelo MP30. CDMatM-FEI.

Já a fração volumétrica de fase sigma (%) foi 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 (Figura 14) anteriormente citado, também pertencente ao CDMatM-FEI. Foram analisados 20 campos por amostra, colhidos aleatoriamente.



## 4 RESULTADOS

### 4.1 Análise quantitativa das transformações de fase

A identificação da fase sigma foi feita a partir do ataque eletrolítico a 2 Vcc com solução 10% de hidróxido de potássio. A partir desse ataque pôde-se determinar a fração volumétrica de sigma, por estereologia quantitativa através do software QMetals; já a fração volumétrica de ferrita foi obtida com o auxílio de um ferritoscópio FISCHER, onde foram realizadas 20 medições em campos diferentes em cada uma das amostras envelhecidas. Com a aquisição dessas frações volumétricas do material envelhecido entre 550°C e 650°C em tempos que vão de 20 minutos até 1032 horas, foram gerados os gráficos apresentados nas figuras 17 a 19.

A 550°C (Figura 17) pode-se observar que a sigma surge significativamente a partir de 12 horas e cresce conforme o aumento do tempo de envelhecimento, porém nota-se que mesmo com esse crescimento de sigma a quase 40% em fração volumétrica a ferrita decresce muito pouco, sugerindo que sigma está sendo formada principalmente pela austenita presente na amostra solubilizada.

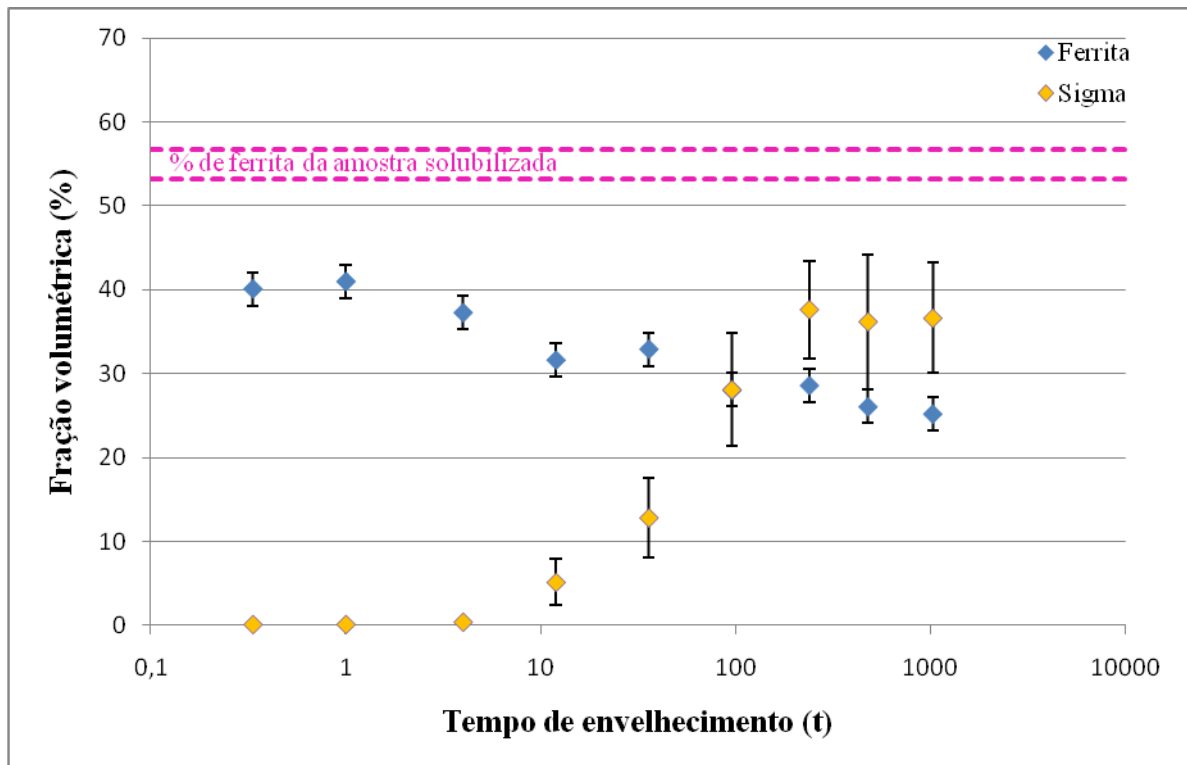


Figura17. Fração volumétrica de sigma e de ferrita da amostra envelhecida a 550°C em função do tempo de tratamento, do aço UNS S32750 (SAF2507).

Na figura 18, observa-se que o aparecimento de sigma na amostra envelhecida a 600°C acontece também só após 10 horas e cresce significativamente até o fim do tratamento; ao mesmo tempo ocorre um decréscimo expressivo da fração volumétrica de ferrita, indicando ser o principal meio de formação de sigma.

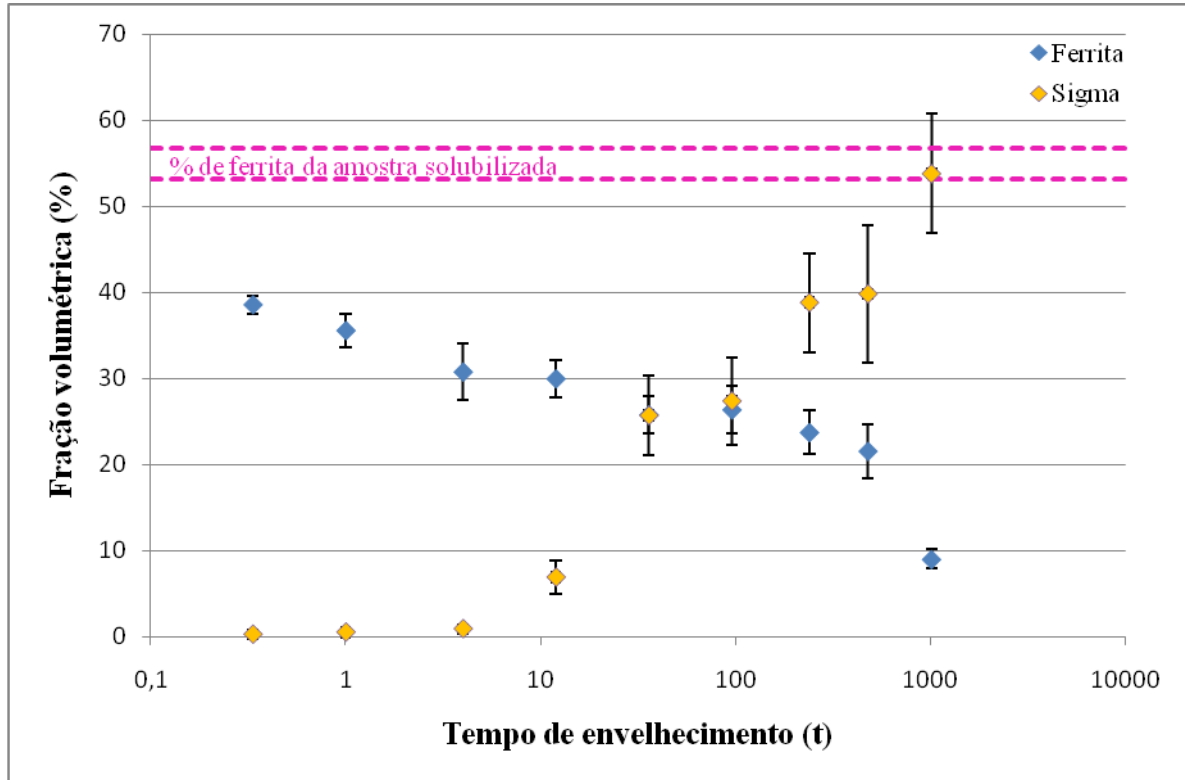


Figura18. Fração volumétrica de sigma e de ferrita da amostra envelhecida a 600°C em função do tempo de tratamento, do aço UNS S32750 (SAF2507).

No gráfico da figura 19, é possível notar como a fração volumétrica de sigma aumenta em função do tempo de envelhecimento isotérmico a 650°C. Nota-se que já em 4 horas de envelhecimento a amostra apresenta pequenas frações de fase sigma, a qual cresce até aproximadamente 240 horas, onde praticamente se estabiliza; ao mesmo tempo observa-se que o decréscimo da fase ferrita se deu de forma acentuada desde o início e já a partir de 240 horas a fração volumétrica de ferrita é praticamente zero, comprovando o total consumo de desta fase para gerar a fase sigma.



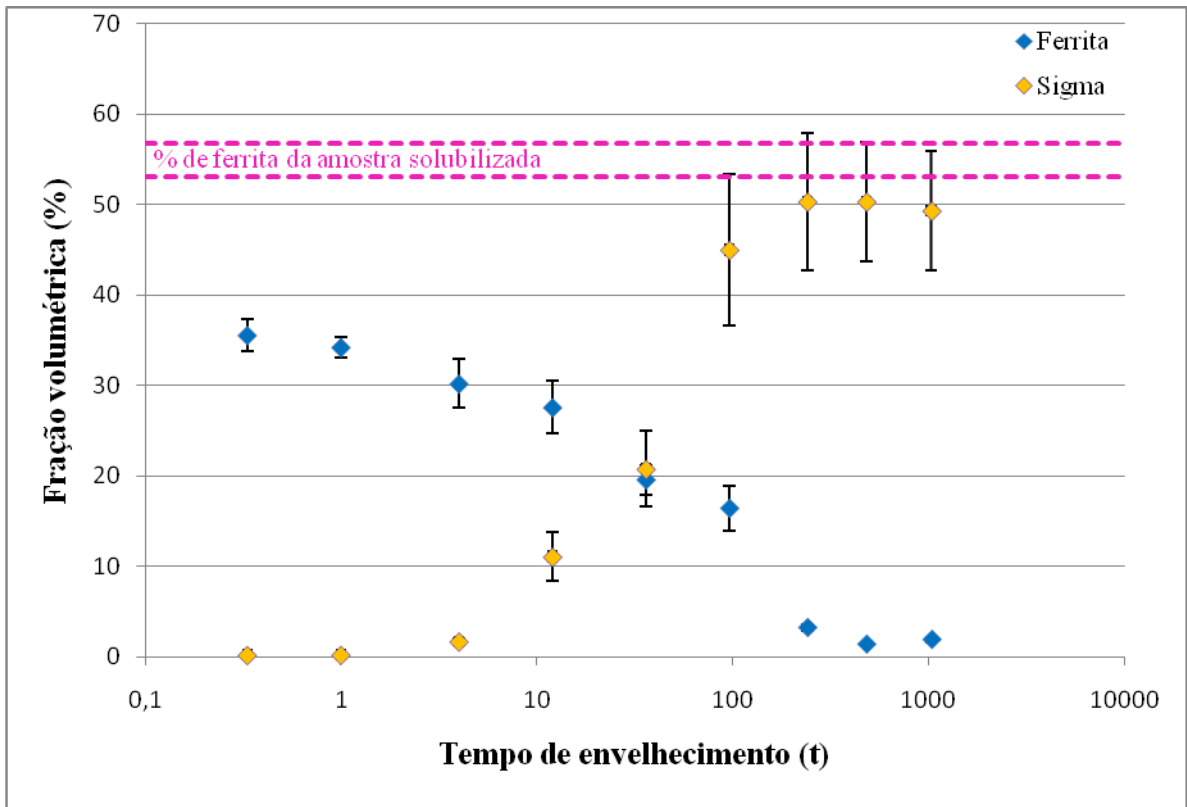


Figura19. Fração volumétrica de sigma e de ferrita da amostra envelhecida a 650°C em função do tempo de tratamento, do aço UNS S32750 (SAF2507).

A fração volumétrica de austenita foi obtida através da equação  $\% \gamma = 100 - \% \alpha - \% \sigma$  onde  $\% \gamma$ ,  $\% \alpha$  e  $\% \sigma$  são respectivamente as frações volumétricas de austenita, ferrita e sigma, já que o exame metalográfico mostrou que apenas estas três fases podem estar presentes nas amostras estudadas. A partir da fração volumétrica de austenita em função do tempo de envelhecimento nas temperaturas entre 550°C e 650°C obtiveram-se as Figura 20 a 22.

A figura 20 mostra o gráfico da amostra envelhecida a 550°C, onde é possível notar como logo no início do tratamento térmico já ocorre um considerável aumento na fração volumétrica de austenita, indicando que houve formação de austenita de reequilíbrio uma vez que a precipitação de sigma nessa temperatura começa ser significativa a partir de 12 horas, que coincide também com a diminuição da austenita, sugerindo que a partir desse momento a sigma começa a ser formada principalmente a partir da austenita. Já aproximadamente após 200 horas a austenita praticamente se estabiliza coincidindo-se com a estabilização da sigma.

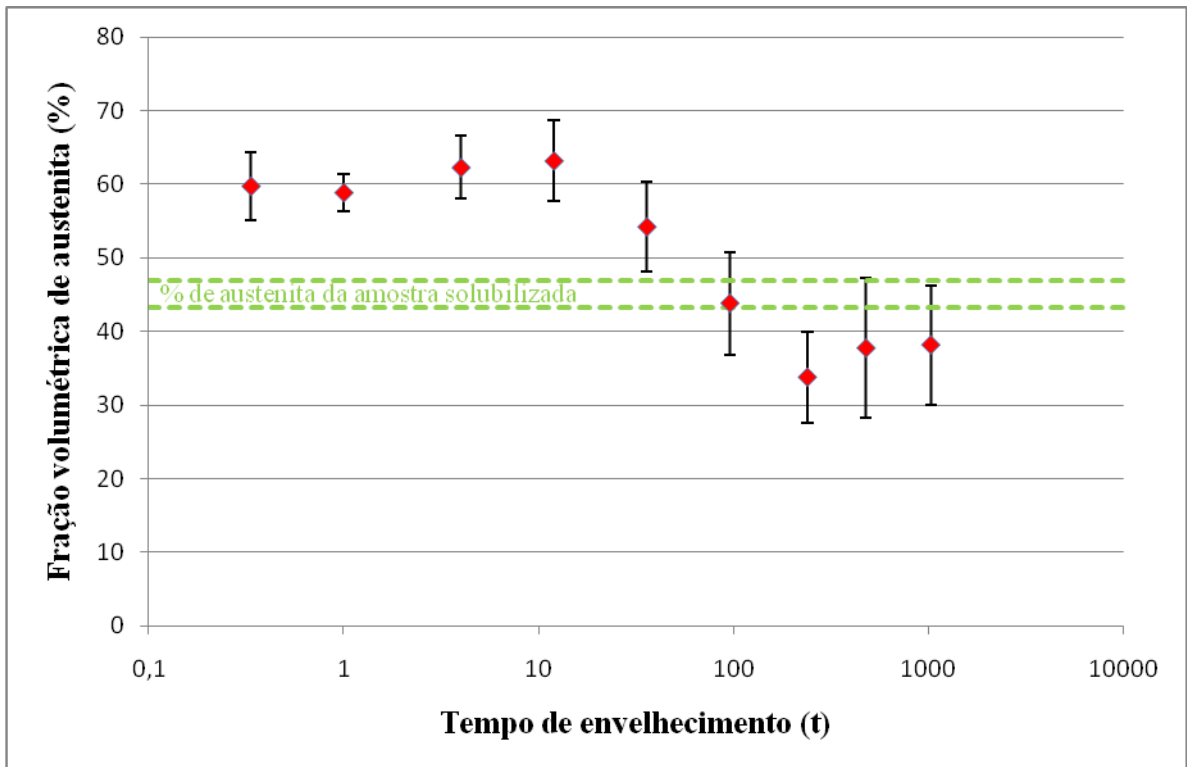


Figura 20. Fração volumétrica da fase austenita em função do tempo de envelhecimento a 550°C, do aço UNS S32750 (SAF2507).

Da figura 21, vê-se no gráfico da amostra envelhecida a 600°C que a austenita cresce desde o início, indicando que ocorreu a formação de austenita de reequilíbrio a partir da ferrita até 4 horas de tratamento; posteriormente a austenita começa a decrescer, ao mesmo momento que começa a precipitação de sigma, mostrando que nesse momento sigma além de ser formada a partir da ferrita é formada também a partir da austenita. Esse decréscimo de austenita perdura até aproximadamente 200 horas onde se estabiliza.

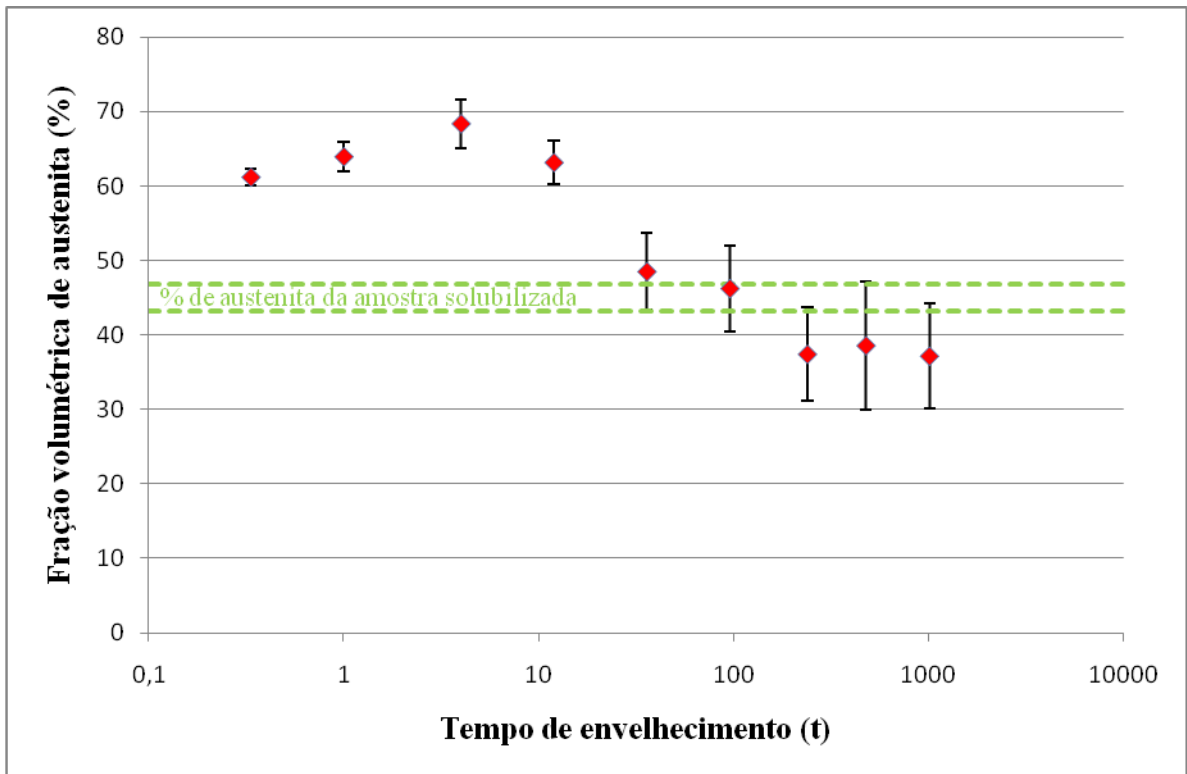


Figura 21. Fração volumétrica da fase austenita em função do tempo de envelhecimento a 600°C, do aço UNS S32750 (SAF2507).

O gráfico da figura 22, da amostra tratada termicamente a 650°C, pode ser dividido em 3 partes, a primeira mostra um inicial aumento no volume de austenita, sugerindo a formação de austenita de reequilíbrio a partir da ferrita presente no material solubilizado; a segunda parte se dá após 36 horas, onde a fração de austenita diminui, indicando o surgimento de sigma a partir da austenita; e a terceira parte se dá após aproximadamente 100 horas, onde ocorre um aumento da fração volumétrica de austenita, que pode ser proveniente da formação de sigma a partir da ferrita por decomposição eutetóide, que gera também austenita secundária.

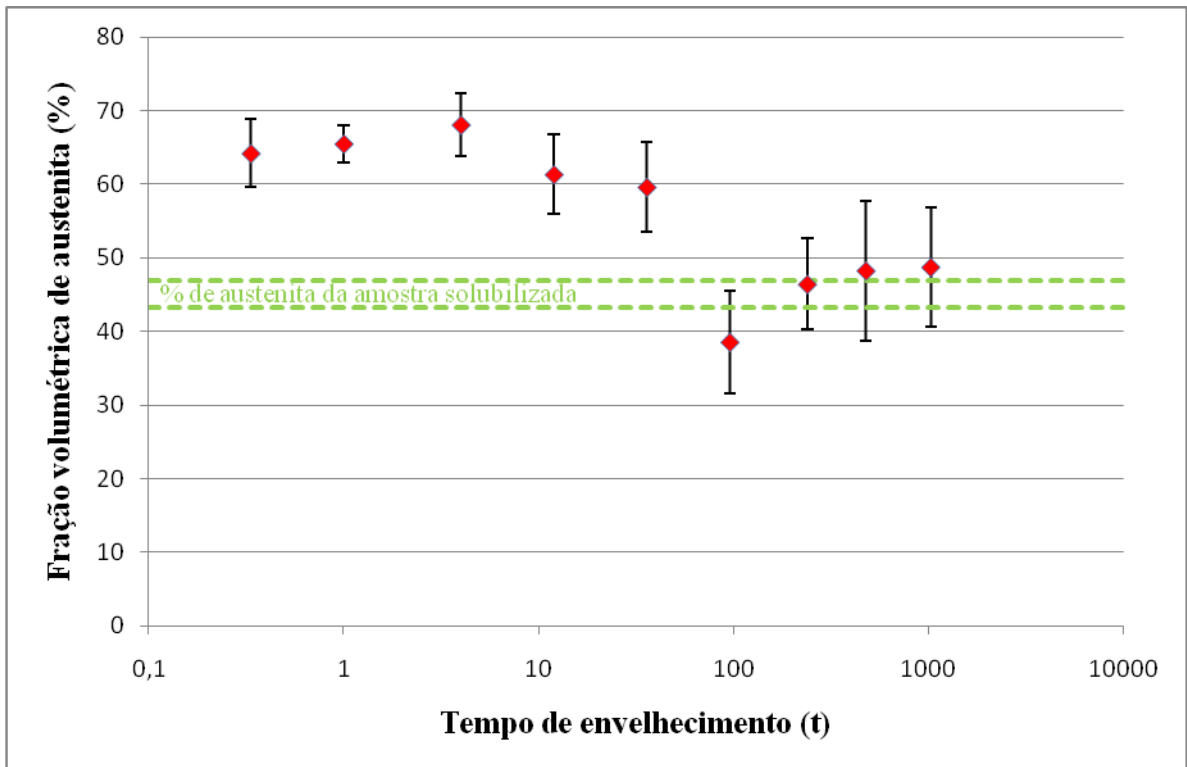


Figura 22. Fração volumétrica da fase austenita em função do tempo de envelhecimento a 650°C, do aço UNS S32750 (SAF2507).

#### 4.2 Determinação da microdureza

A microdureza Vickers do aço UNS 32750 foi determinada através do microdurômetro Shimadzu HMV-2, onde foram realizadas 20 medições em diagonal de cada uma das amostras envelhecidas, a fim de se evitar que fossem medidos os mesmos campos de ferrita, austenita, ou sigma. A partir das medições conseguiram-se os gráficos das figuras 23 a 25, de microdureza Vickers 0,5 HV por tempo de envelhecimento nas diferentes temperaturas (entre 550°C e 650°C).

Na figura 23, nota-se pelo gráfico da amostra envelhecida a 550°C, que a microdureza do material, durante o tempo de envelhecimento, praticamente continua a mesma da amostra quando solubilizada, porém observa-se que inicialmente a microdureza diminui levemente, o que deve estar ligado ao aumento inicial de fase austenita, uma fase menos dura que a ferrita que a gerou; em um segundo momento pode-se ver um aumento pouco expressivo a partir de 10 horas, fato que acontece juntamente com o surgimento de sigma, e perdura até aproximadamente 100 horas, onde se estabiliza, novamente ocorre ao mesmo momento em que a sigma se estabiliza.

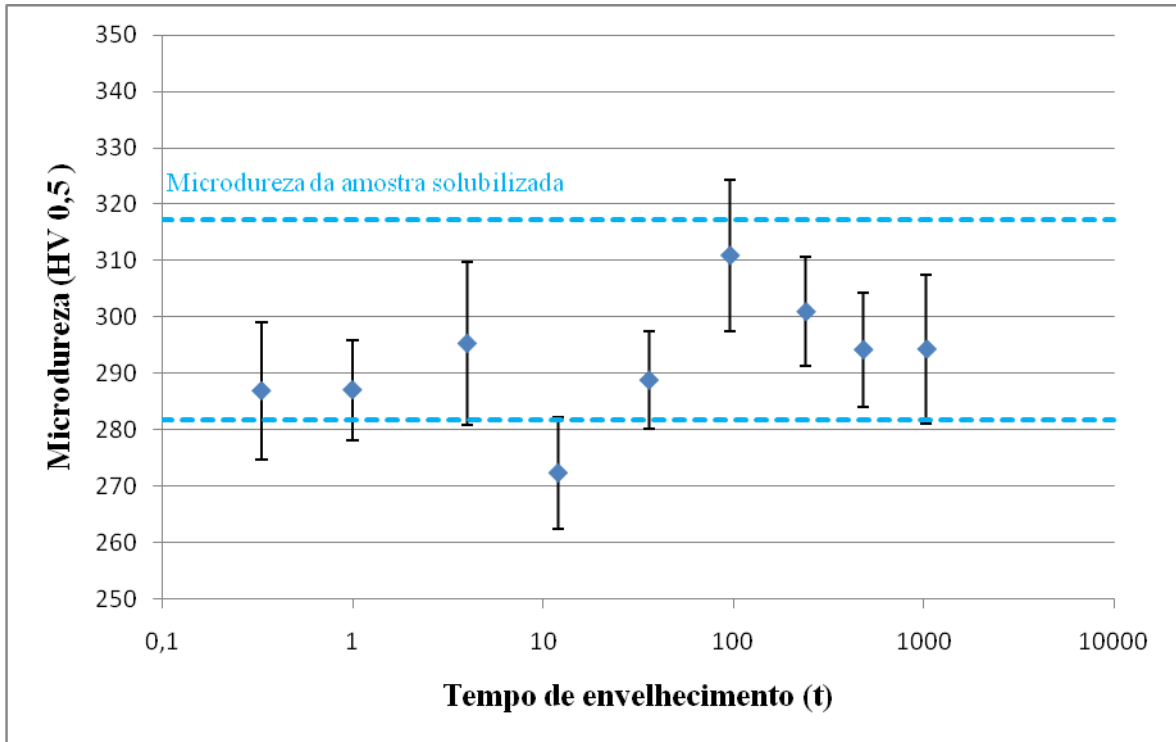


Figura 23. Microdureza (HV 0,5) da amostra envelhecida a 550°C em função do tempo de envelhecimento, do aço UNS S32750 (SAF2507).

A 600°C (Figura 24) pode-se notar que inicialmente a microdureza da amostra decresce muito pouco, igualmente a 550°C, o que provavelmente também está relacionado formação de austenita de reequilíbrio, que é a formação de austenita a partir da ferrita, fase que é mais dura que a austenita, esclarecendo o decréscimo da microdureza; posteriormente aumenta um pouco e se estabiliza até 480 horas, onde por fim apresenta um considerável aumento a 1016 horas de tratamento térmico.

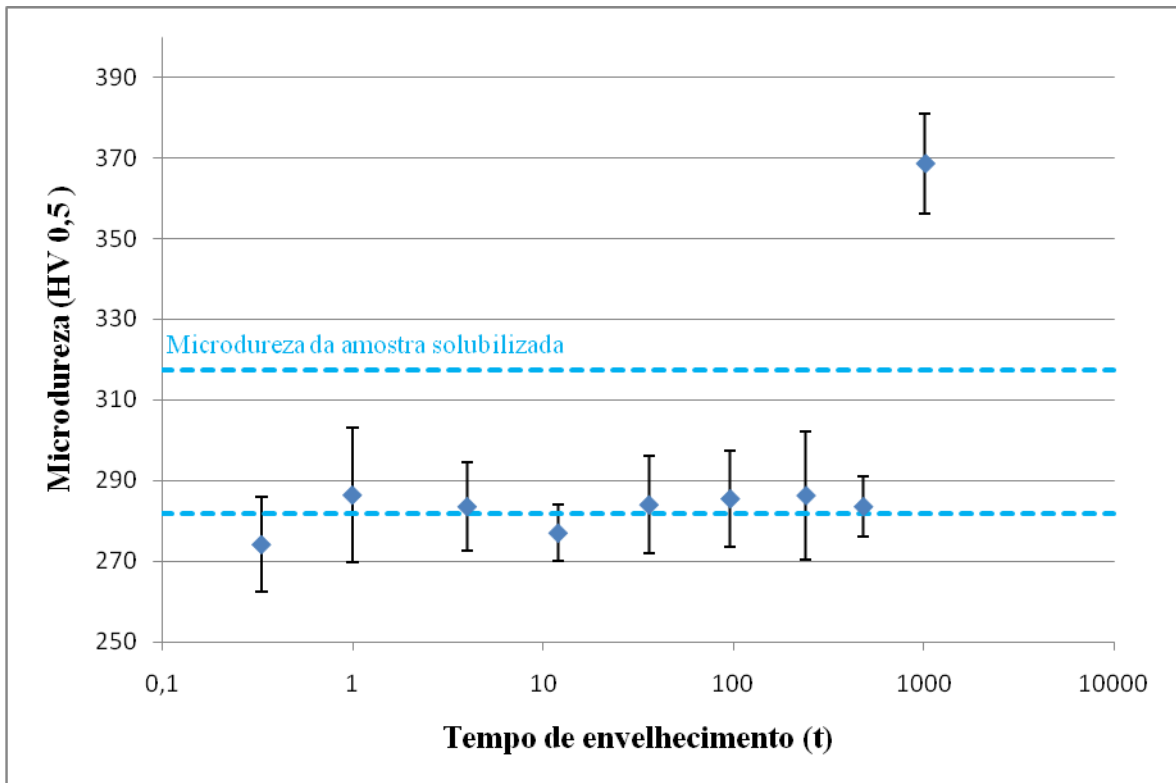


Figura 24. Microdureza (HV 0,5) da amostra envelhecida a 600°C em função do tempo de envelhecimento, do aço UNS S32750 (SAF2507).

Na figura 25, observa-se a microdureza da amostra a 650°C, onde é possível notar um inicial decréscimo da microdureza, fato que também está ligado à formação de austenita de reequilíbrio, que é a austenita formada a partir da ferrita; após esse decréscimo a microdureza se mantém praticamente a mesma até aproximadamente 4 horas, onde começa a crescer, o que coincide com o surgimento mais significativo de sigma. Tal crescimento da microdureza ocorre até aproximadamente 240 horas, onde praticamente se estabiliza, o que mais uma vez acontece juntamente com a estabilização de sigma.

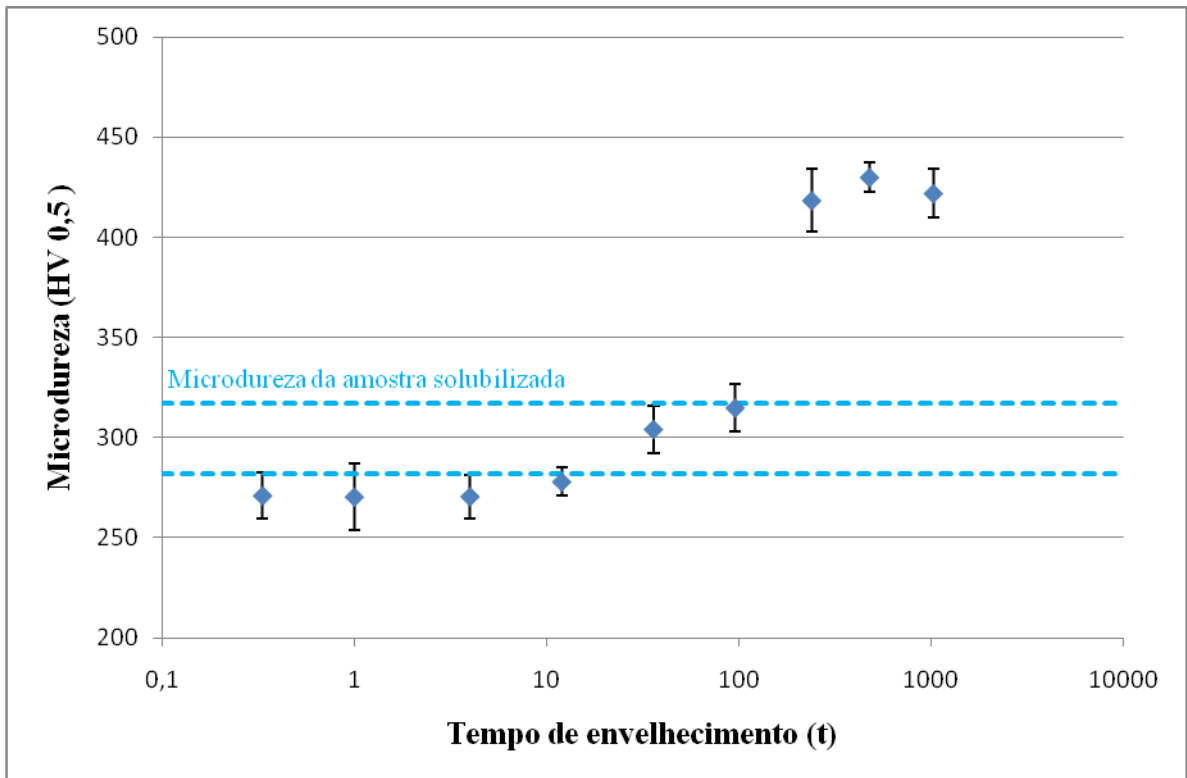
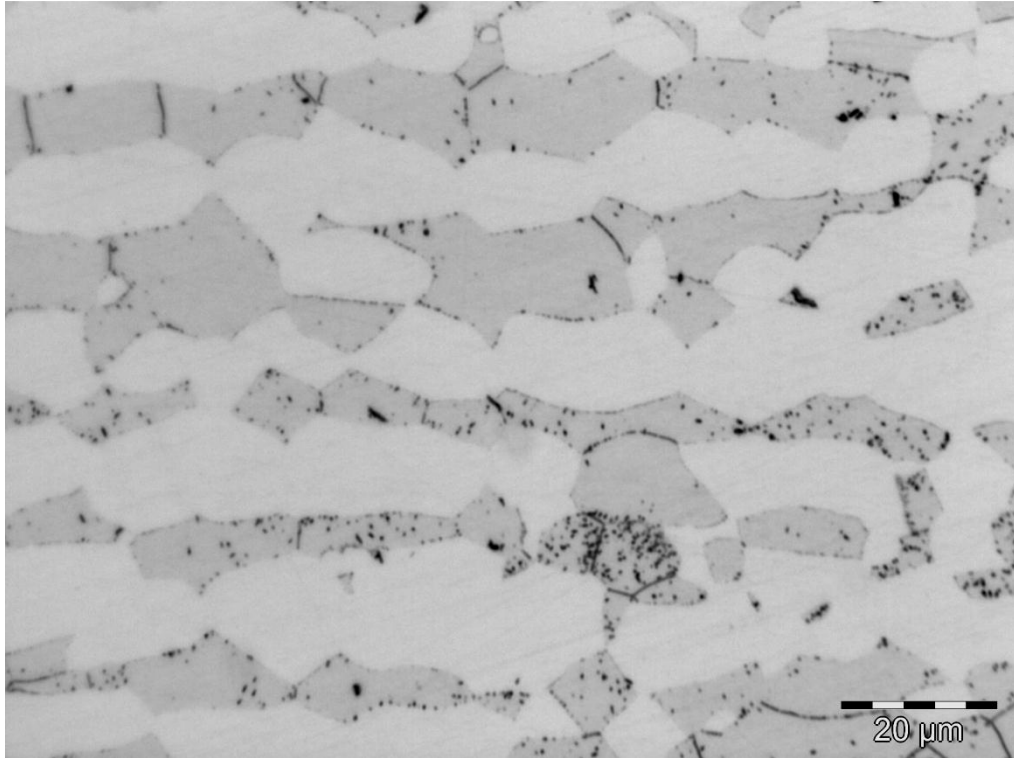


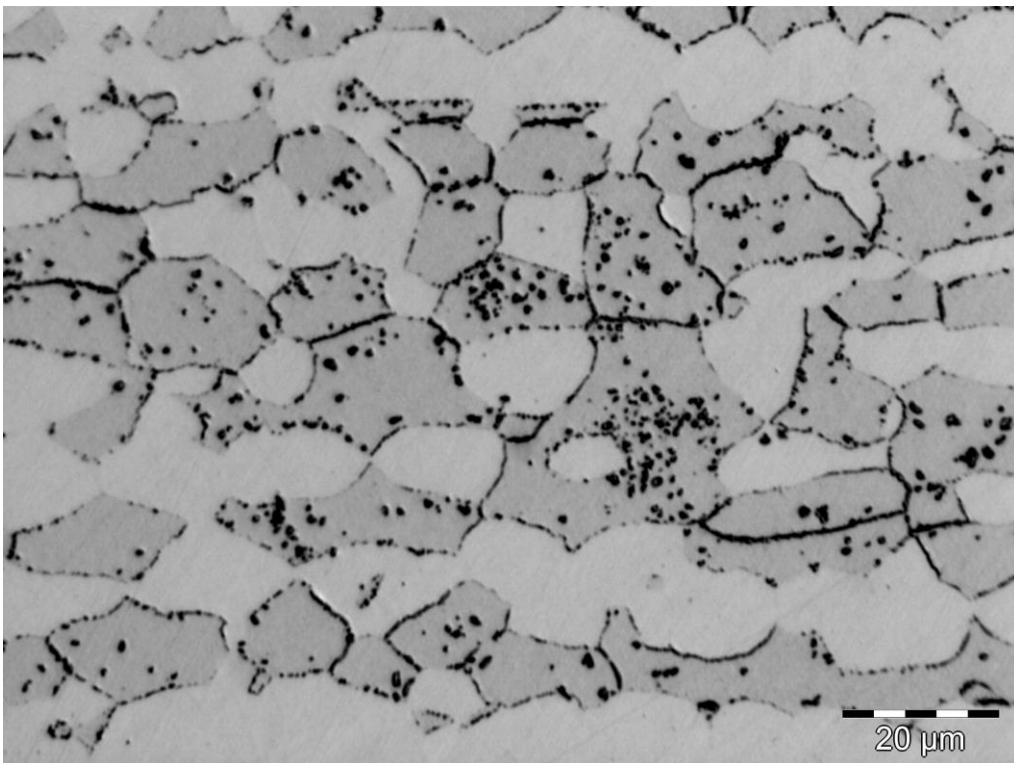
Figura 25. Microdureza (HV 0,5) da amostra envelhecida a 650°C em função do tempo de envelhecimento, do aço UNS S32750 (SAF2507).

### 4.3 Caracterização microestrutural da fase sigma.

Através das micrografias 1 a 3, onde a fase branca é a austenita, a fase cinza é a ferrita e a fase mais escura (preta) é a sigma, observa-se o surgimento de sigma nas temperaturas de 550°C a 650°C, onde nas temperaturas de 550°C e 600°C (micrografias 1 e 2) a fração volumétrica de sigma começa a ser mais significativa após 12 horas de envelhecimento; já na temperatura de 650°C (micrografia 3) a fração volumétrica de sigma começa a ser significativa após 4 horas de tratamento. Nas três temperaturas (micrografias 1 a 3) é possível observar que a fase sigma inicialmente nucleia a partir da ferrita, tanto no seu interior quanto nas interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita.

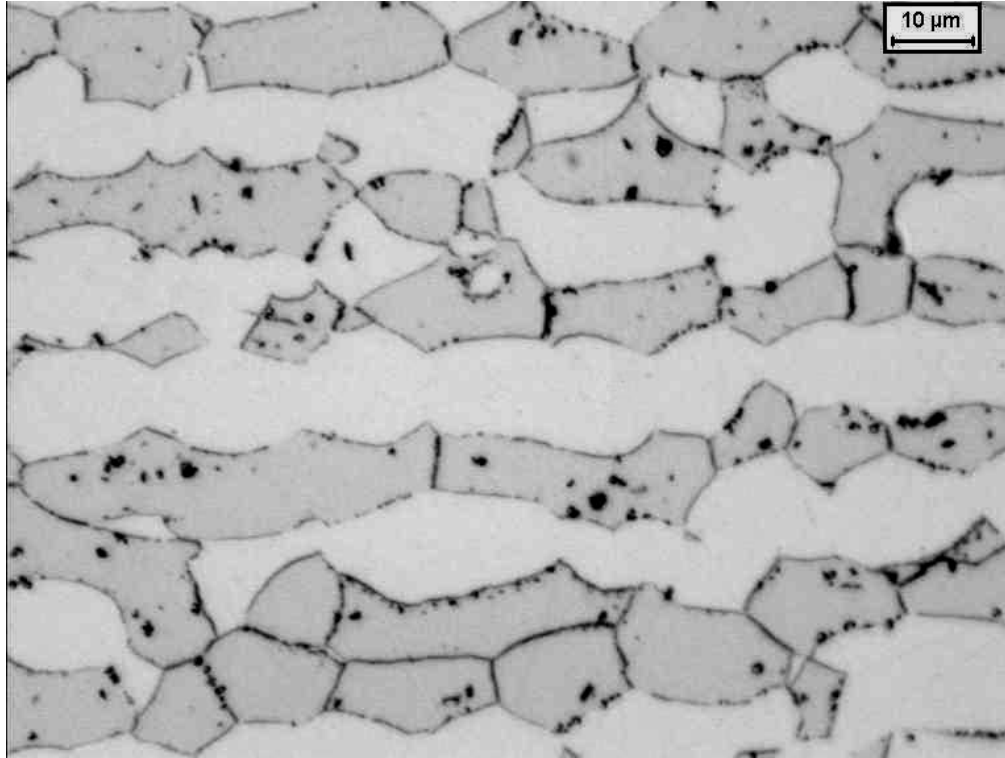


Micrografia 1: amostra envelhecida a 550°C por 12 horas, atacada com 10%KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.



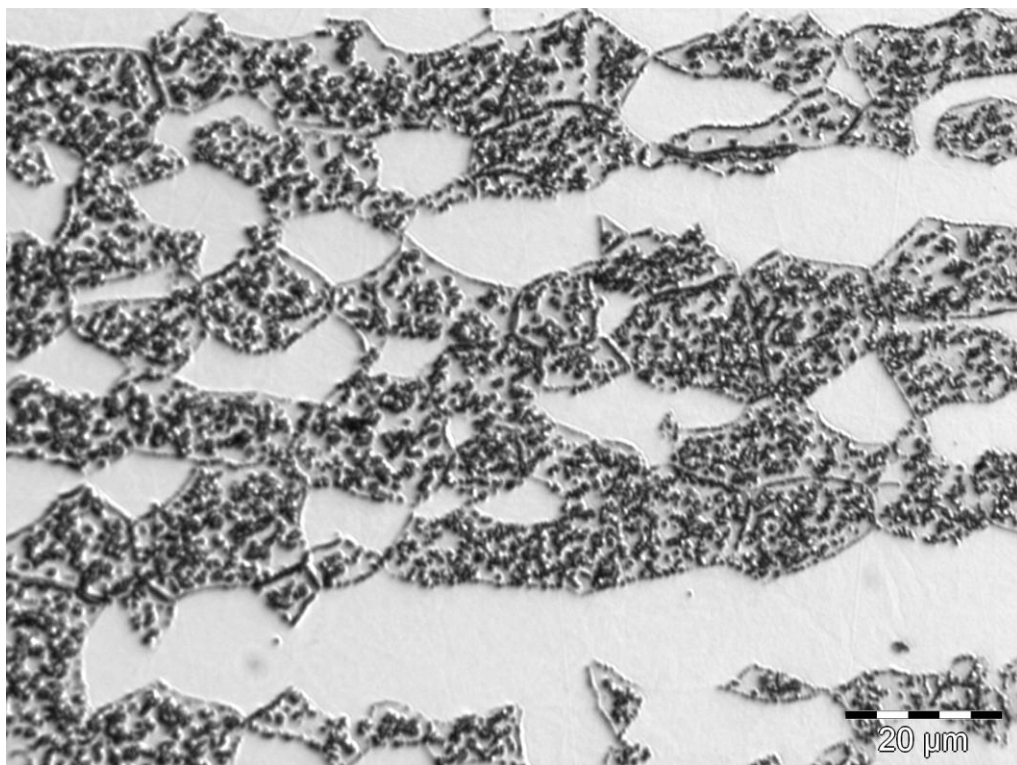
Micrografia 2: amostra envelhecida a 600°C por 12 horas, atacada com 10%KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.



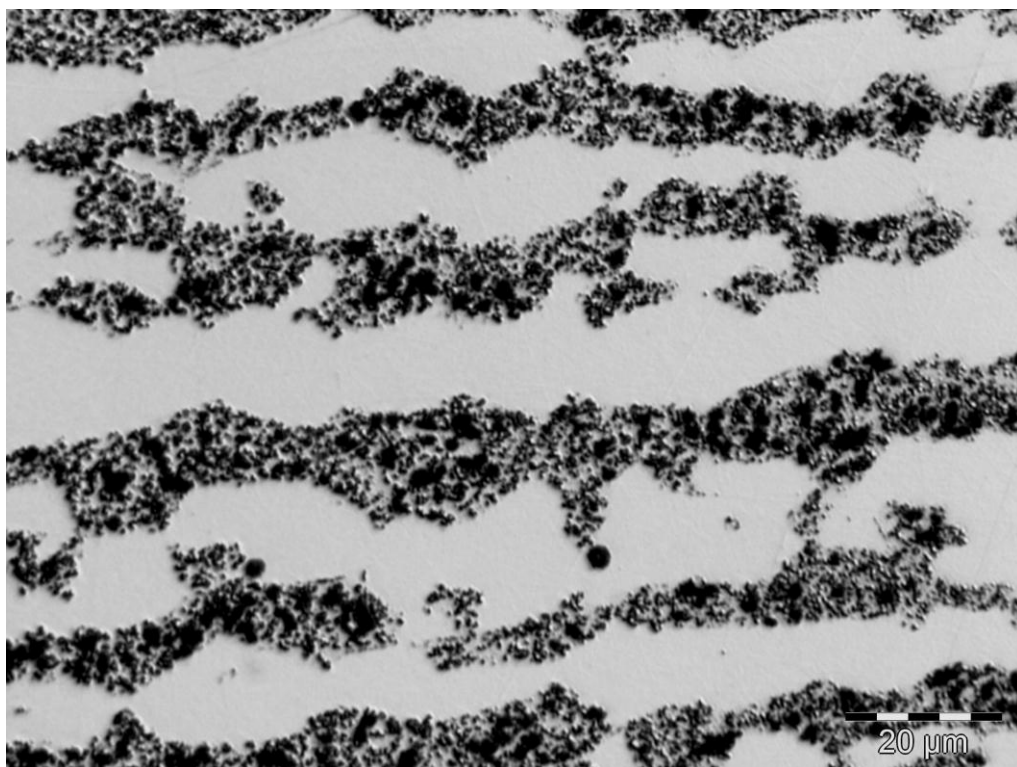


Micrografia 3: amostra envelhecida a 650°C por 4 horas, atacada com 10% KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.

A 550°C em 240 horas de envelhecimento (micrografia 4) pode-se observar como a fração volumétrica de sigma cresceu conforme o tempo de tratamento térmico se comparada com a amostra de 12 horas de envelhecimento (micrografia 1), nota-se também que sigma originou-se principalmente sobre a ferrita. É possível observar através da micrografia 5 que a 1032 horas de envelhecimento a fração de sigma é praticamente a mesma de 240 horas de tratamento a 550°C e ainda há uma considerável fração volumétrica de ferrita ao redor da fase sigma.

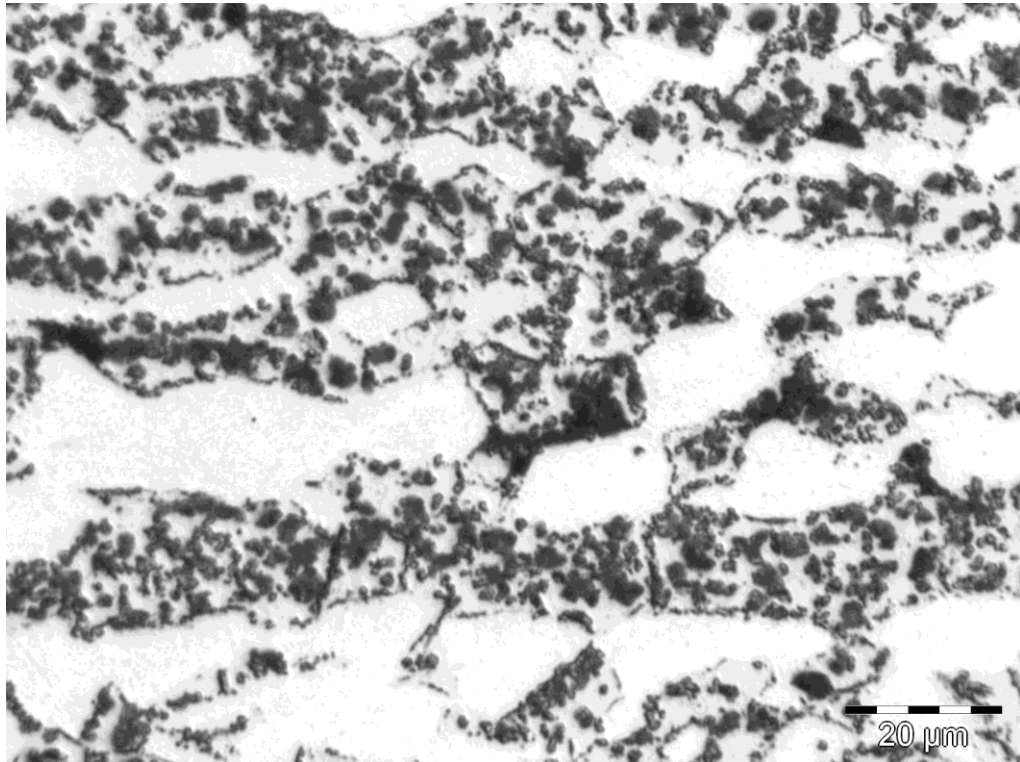


Micrografia 4: amostra envelhecida a 550°C por 240 horas, atacada com 10% KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.

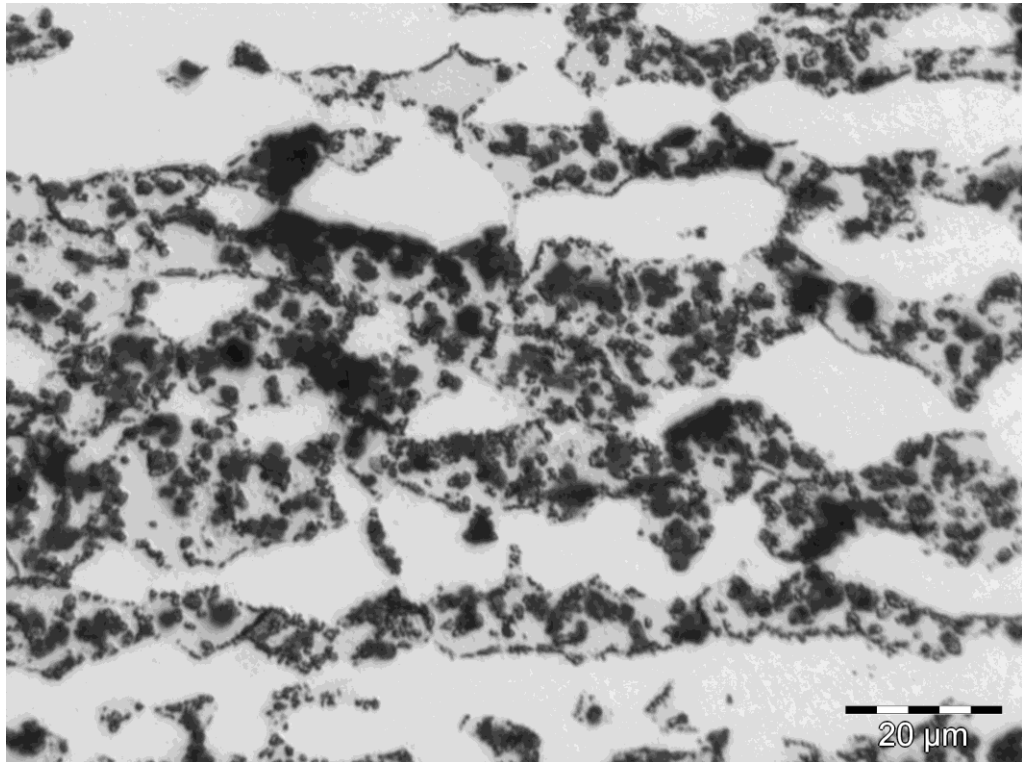


Micrografia 5: amostra envelhecida a 550°C por 1032 horas, atacada com 10% KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.

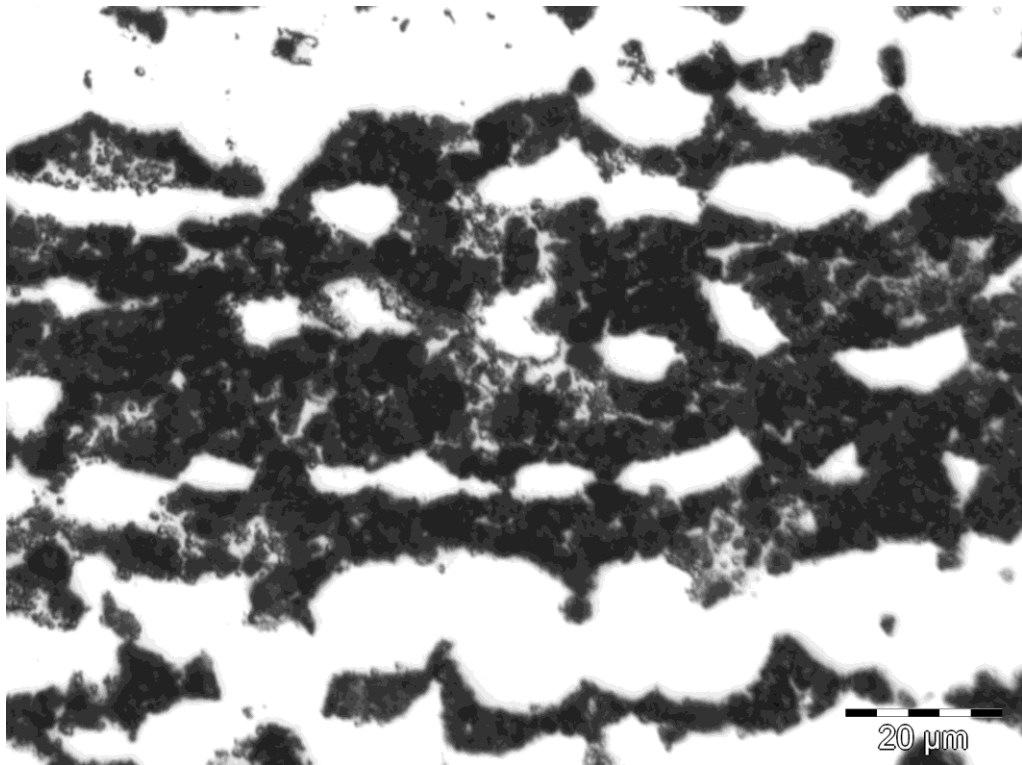
As micrografias 6 a 8 a seguir são de amostras envelhecidas a 600°C em tempos que variam de 240 a 1016 horas e mostram como a sigma cresce ao longo do tempo de tratamento e continua a crescer até a ultima temperatura do ensaio, ou seja, não se estabiliza. Também é possível observar que sigma nucleia em blocos pequenos que crescem e se unem em blocos maiores, preferencialmente sobre a ferrita.



Micrografia 6: amostra envelhecida a 600°C por 240 horas, atacada com 10% KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.

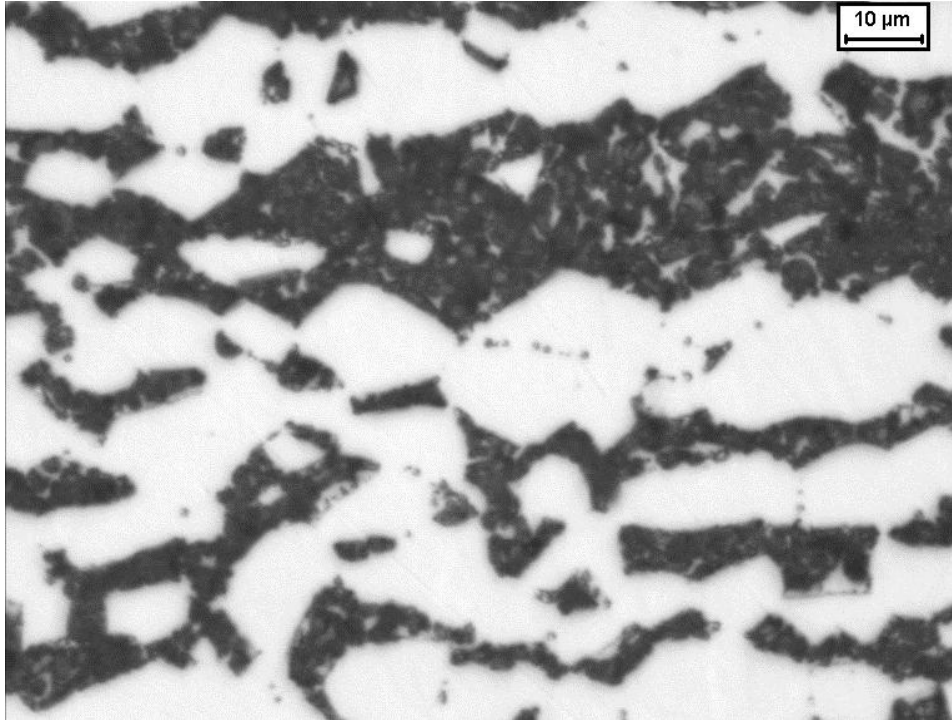


Micrografia 7: amostra envelhecida a 600°C por 480 horas, atacada com 10% KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.

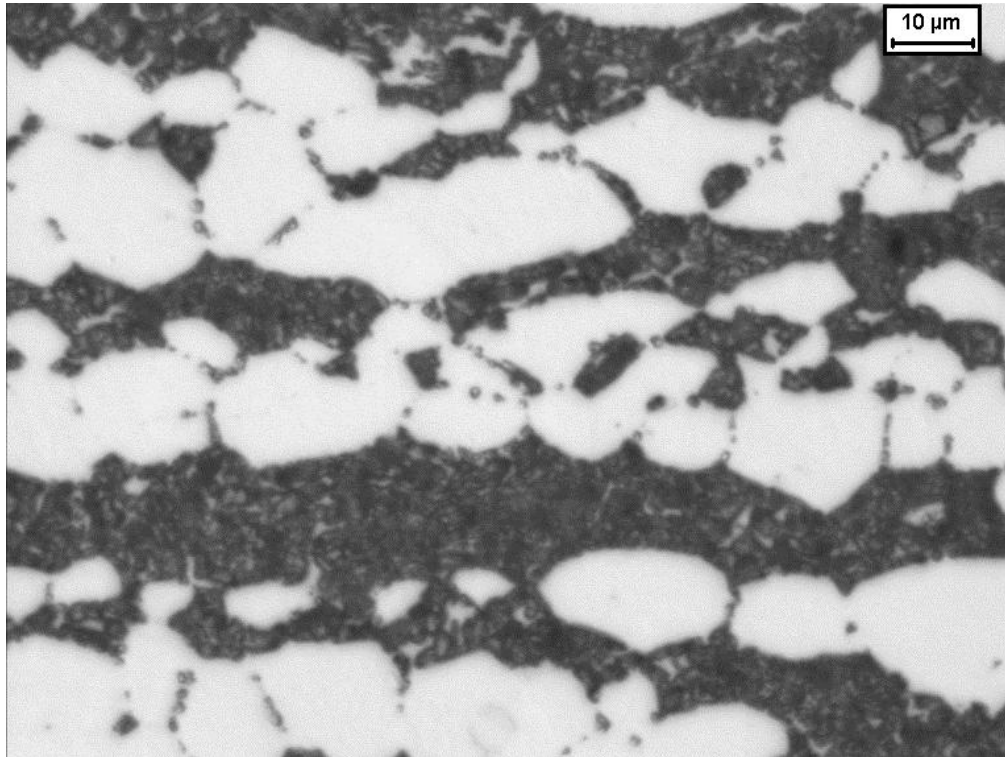


Micrografia 8: amostra envelhecida a 600°C por 1016 horas, atacada com 10% KOH onde sigma é a fase preta, ferrita é a fase cinza escura e a austenita a cinza mais clara, aumento 500X.

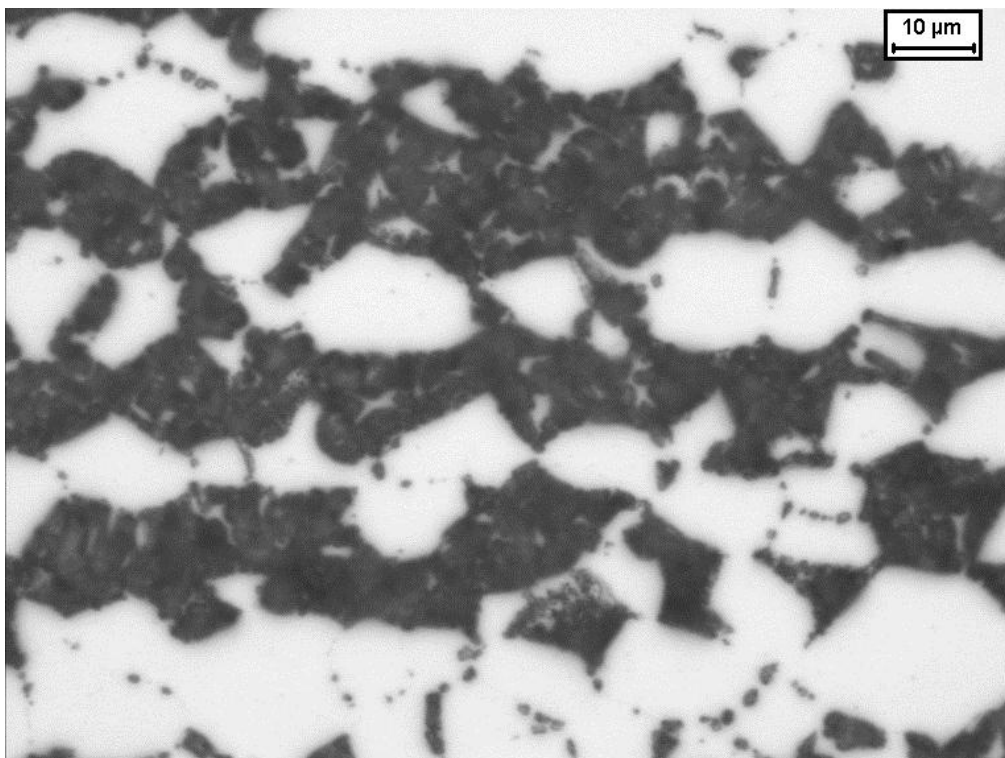
As micrografias 9 a 11 mostram o grande aumento de fase sigma, e que já a partir de 240 horas de envelhecimento a presença de fase ferrita é praticamente nula; é possível notar também a formação de sigma nas interfaces austenita/austenita.



Micrografia 9: amostra envelhecida a 650°C por 240 horas, atacada com 10% KOH onde a sigma é a fase mais escura, e austenita a mais clara, aumento 500x.



Micrografia 10: amostra envelhecida a 650°C por 480 horas, atacada com 10% KOH onde a sigma é a fase mais escura, e austenita a mais clara, aumento 500x.



Micrografia 11: amostra envelhecida a 650°C por 1032 horas, atacada com 10% KOH onde a sigma é a fase mais escura, e austenita a mais clara, aumento 500x.

## 5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Após o envelhecimento isotérmico em temperaturas entre 550°C a 650°C do aço UNS32750, em tempos que variam de 20 minutos a 1032 horas, foi constatado que quanto maior o tempo de envelhecimento maior é a fração volumétrica da fase sigma formada na amostra, esse aumento da fração de sigma varia de acordo com a temperatura do tratamento. Constatou-se também que a fase sigma foi formada tanto a partir da fase ferrita quanto da fase austenita.

Nessas três temperaturas de tratamento, foi possível observar um significativo aumento inicial na fração volumétrica de austenita (Figuras 20 a 22) juntamente com um também considerável decréscimo de ferrita (Figuras 17 a 19); esse aumento provavelmente ocorreu pelo reequilíbrio entre a ferrita e a austenita, que acontece porque na temperatura de solubilização o volume de austenita é menor em relação ao volume de equilíbrio na temperatura de envelhecimento; desta forma, no início do envelhecimento haveria uma redução no volume de ferrita e um aumento no de austenita, buscando um reequilíbrio entre as fases.

A 550°C sigma começou a nuclear aproximadamente em 12 horas de envelhecimento (Figura 17), principalmente a partir da austenita, pois quando sigma começou a precipitar a fração volumétrica de ferrita continuou praticamente a mesma e a fração volumétrica de austenita começou a decrescer (Figura 20); em um segundo momento (entre 36 e 96 horas) a fração de ferrita, assim como a de austenita, decresceram, indicando que sigma foi gerada a partir dessas duas fases; e finalmente a partir de 240 horas há uma estabilização das três fases.

No envelhecimento a 600°C sigma também começou a precipitar aproximadamente em 12 horas de tratamento (Figura 18), e foi gerada tanto a partir da ferrita quanto da austenita (Figura 21), pois essas duas fases apresentaram um decréscimo em suas frações volumétricas, sendo que a fração de austenita se estabilizou em aproximadamente em 240 horas, e a fração de ferrita continuou decrescendo até o fim do tratamento, da mesma maneira que sigma também continuou crescendo até o termino do tratamento, indicando que após 240 horas o crescimento de sigma se deu a partir da ferrita.

A 650°C de envelhecimento sigma começou a precipitar mais rapidamente (Figura 19), já a partir de 4 horas, e foi gerada tanto a partir da ferrita quanto da austenita (Figura 22), pois as frações dessas duas fases sofreram um decréscimo; a fração de austenita decresceu até aproximadamente 96 horas, onde aconteceu um aumento até 240 horas, indicando que nesse momento sigma foi gerada a partir da ferrita formando também austenita secundária; já a

fração volumétrica de ferrita decresceu até aproximadamente 240 horas, onde juntamente com as frações volumétricas de austenita e sigma se estabilizaram.

Nas temperaturas entre 550°C a 650°C é possível observar que a morfologia predominante de sigma foi a maciça, como se pôde notar nas micrografias 1 a 11. Observou-se também, que sigma origina-se na interface ferrita/ferrita e ferrita/austenita (Micrografias 1 a 3), e cresce sobre a ferrita (Micrografias 4 a 8); nas amostras envelhecidas a 650°C a partir de 240 horas nota-se como a sigma origina-se também na interface austenita/austenita (Micrografias 9 a 11). A 550°C e a 600°C sigma quando originada a partir da ferrita teve como mecanismo de formação a precipitação contínua gerando também ferrita empobrecida e a formação e crescimento a partir da ferrita; já a 650°C além da formação de sigma pela precipitação contínua e a formação e crescimento a partir da ferrita, também teve como mecanismo de formação de sigma a decomposição eutetóide divorciada, uma vez que se notou aumento da fração de sigma, juntamente com o aumento da fração de austenita a partir de 96 horas de tratamento.

A formação de sigma também foi acompanhada através da microdureza das amostras (Figura 23 a 25), onde a microdureza Vickers nas amostras tratadas termicamente a 550°C praticamente continuou a mesma da amostra solubilizada; a 600°C ocorreu apenas na amostra envelhecida por 1016 horas um aumento significativo na microdureza; fatos curiosos, uma vez que com a precipitação e crescimento da fase sigma a tendência seria que a microdureza aumentasse já que esta fase possui microdureza maior que as outras fases presentes no material; a 650°C houve um inicial decréscimo em relação a amostra solubilizada, causado pela formação austenita de reequilíbrio, e após 4 horas essa microdureza aumentou consideravelmente até aproximadamente 240 horas onde se estabilizou. Porém como se observa nas figuras 26 a 28, de maneira geral a microdureza das amostras está ligada diretamente a fração volumétrica de sigma, e essa relação direta aumentou conforme aumentou a temperatura de envelhecimento.



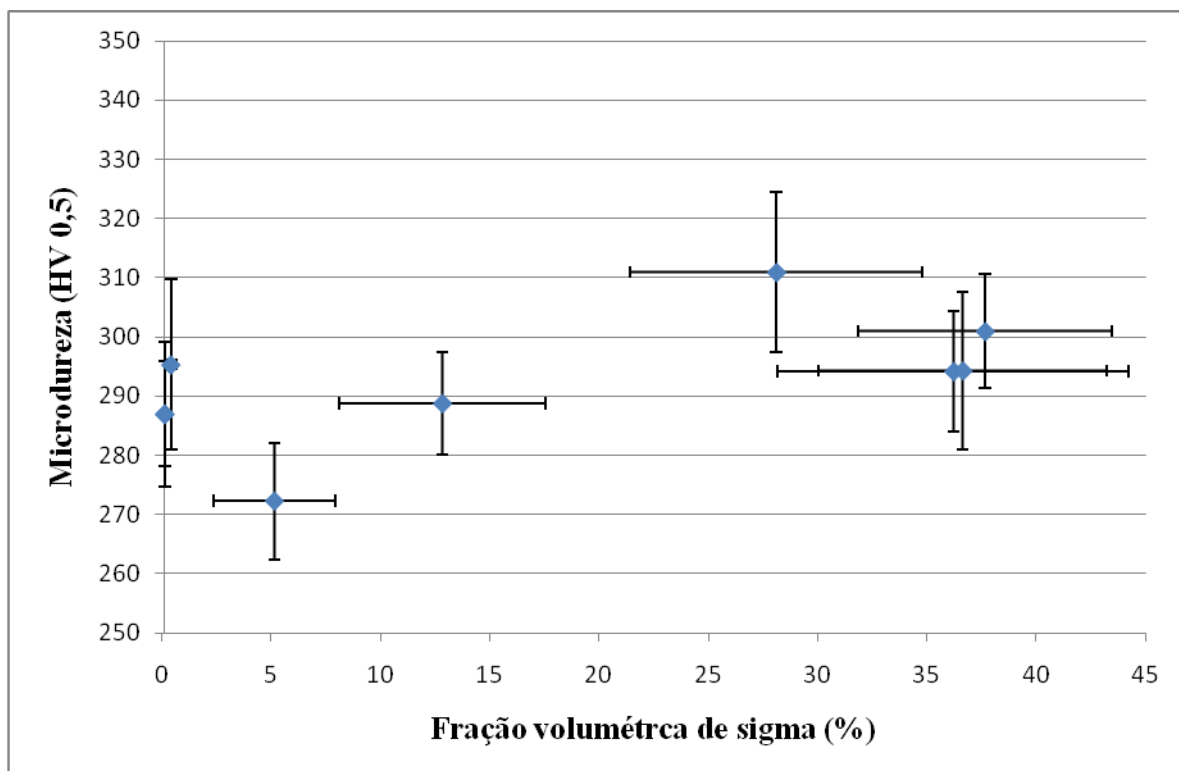


Figura 26. Microdureza (HV 0,5) em função da fração volumétrica da fase austenita, do aço UNS S32750 (SAF2507) envelhecido a 550°C.

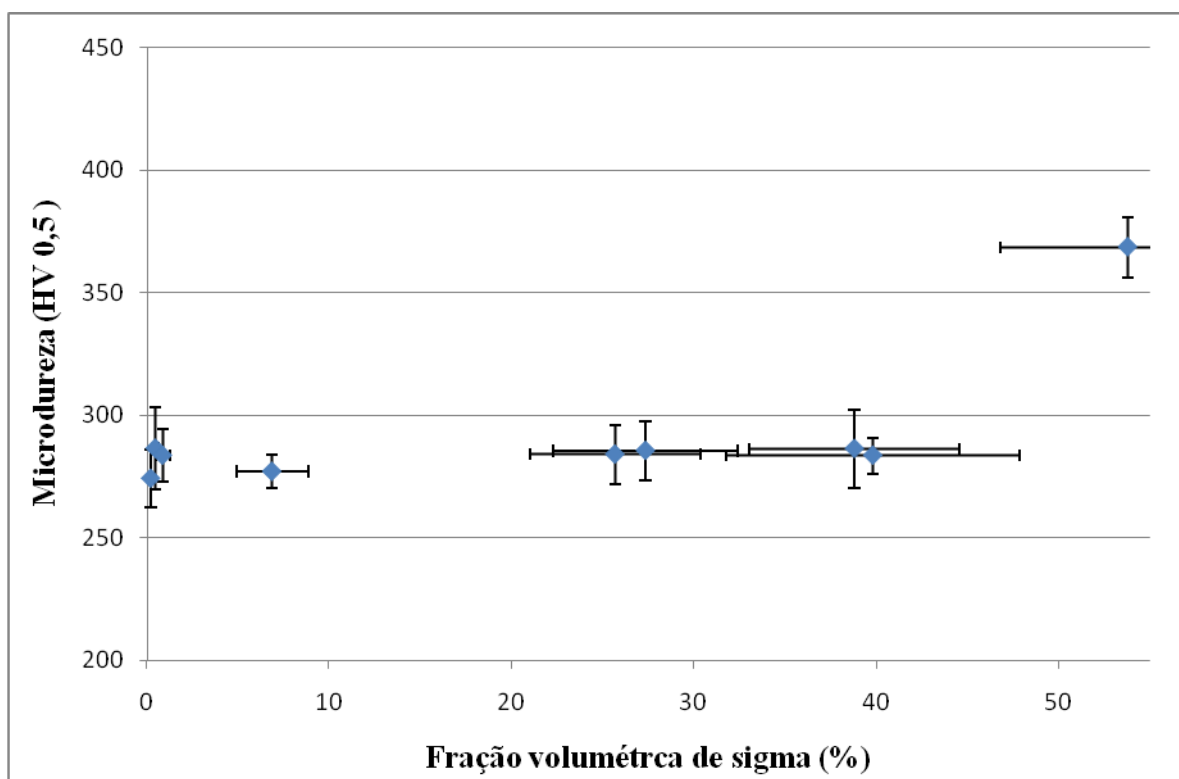


Figura 27. Microdureza (HV 0,5) em função da fração volumétrica da fase austenita, do aço UNS S32750 (SAF2507) envelhecido a 600°C.

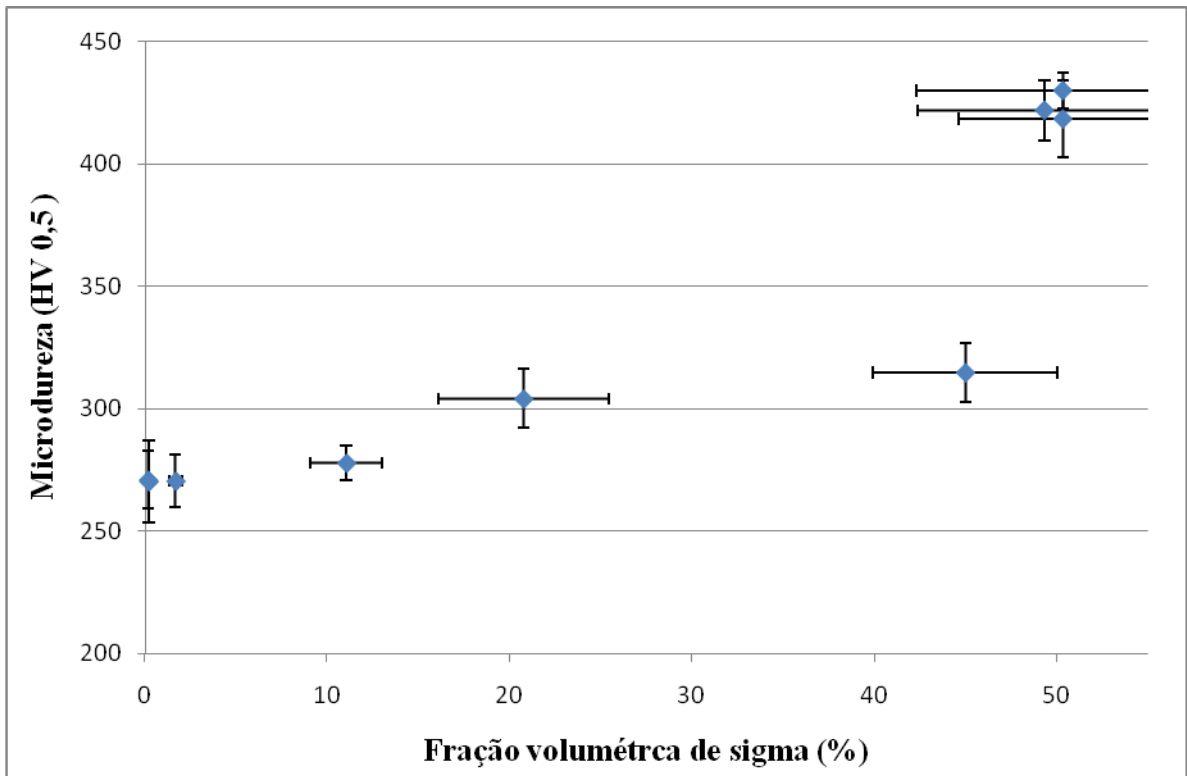


Figura 28. Microdureza (HV 0,5) em função da fração volumétrica da fase austenita, do aço UNS S32750 (SAF2507) envelhecido a 650°C.

## 6 CONCLUSÃO

A partir dos resultados do presente trabalho pôde-se concluir que:

1. O envelhecimento do aço em estudo nas temperaturas de 550°C a 650°C gera um inicial aumento na fração volumétrica de austenita, acompanhado de um decréscimo na fração em volume de ferrita; tal fato está ligado a formação de austenita de reequilíbrio.
2. A 550°C a fase sigma é vista após 12 horas de envelhecimento, e seu surgimento se dá principalmente a partir da austenita; entre 36 e 96 horas sigma foi gerada tanto a partir de austenita quanto de ferrita; e finalmente a partir de 240 horas há uma estabilização entre essas três fases presentes no material.
3. No envelhecimento a 600°C sigma começa a precipitar aproximadamente em 12 horas, sendo gerada tanto a partir da ferrita quanto da austenita, e a partir de 240 horas até o fim do tratamento é formada apenas através da ferrita.
4. A 650°C sigma começou a precipitar logo em 4 horas, sendo gerada tanto a partir da ferrita quanto da austenita. Entre 96 e 240 horas sigma foi gerada a partir da ferrita formando também austenita secundária; já a partir de 240 horas ocorre uma estabilização entre as frações de sigma, ferrita e austenita.
5. A morfologia predominante de sigma foi a maciça. Observou-se também, que sigma origina-se primeiramente na interface ferrita/ferrita e ferrita/austenita, e cresce sobre a ferrita. No envelhecimento a 650°C a partir de 240 horas sigma origina-se também na interface austenita/austenita.
6. A sigma originária da ferrita nos tratamentos entre 550°C e 650°C teve como mecanismos de formação a precipitação contínua e crescimento a partir da ferrita; porém no tratamento a 650°C teve também como mecanismo de formação de sigma a decomposição eutetóide divorciada.
7. A microdureza Vickers nas amostras envelhecidas a 550°C praticamente continua inalterada em relação a amostra solubilizada; a 600°C ocorre um aumento significativo na microdureza apenas na amostra envelhecida por 1016 horas; a 650°C, após 4 horas, há um aumento considerável na microdureza até aproximadamente 240 horas onde esta se estabiliza. Constatou-se também que a microdureza do aço em estudo é diretamente proporcional a fração volumétrica de sigma presente no mesmo, e essa proporcionalidade aumenta conforme o aumento da temperatura de envelhecimento.

## REFERÊNCIAS

AGARWAL, D. C. Duplex stainless steels – The cost effective answer to corrosion problems of major industries. Key Eng. Mater. n. 2 v. 20-28 1988 p. 1677-92.

BARBOSA, et al. Formação de Fase Sigma em Aço Inoxidável Austenítico Ferrítico. Metalurgia-ABM, v. 32, n. 227, p.669-673, out. 1976.

BORBA, R. M.; MAGNABOSCO, R. Alterações microestruturais entre 550°C e 650°C para o aço UNS S31803 (SAF 2205). In: INOX 2008, 9., 2008, São Paulo.

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.

DE MÉLO, E.B. Corrosão por pite em solução 0,6m de cloreto de sódio do aço uns s31803 em função do tempo de envelhecimento entre 300°C e 650°C. - Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário da FEI , São Bernardo do Campo 2010, 137p.

DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M. A; NEWMAN, R. C. Detection of deleterious phases in duplex stainless steel by weak galvanostatic polarization in halide solutions. Corrosion Science, v.48, 2006, p. 2577-2591.

DOS SANTOS, D. C. Corrosão por pite em solução 0,6m de cloreto de sódio do aço uns s31803 em função do tempo de envelhecimento entre 700°C e 900°C, Exame de qualificação de Mestrado em Engenharia Mecânica com Ênfase em Materiais e Processos - Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2009, 155 p.

ECKENROD, J. J. PINNOW, K. E. Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel. In: New developments in stainless steel technology. Detroit 1984 p.77-87.

FLOREEN, S. HAYDEN, H. W. The influence of austenite and ferrite on the mechanical properties of two-phase stainless steels having microduplex structures. Trans. ASM v. 61 1968 p. 489-99.

GILMAN, J. J. Hardening of high-chromium steels by sigma phase formation. Transaction of the ASM, vol. 43, 1951.

LAGNEBORG, R. The physical metalurgy of stainless steels. Proceedings of international conference on stainless steels, 1991, Chiba, Japan jun. 1991. p. 11-24

MAGNABOSCO, R. 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. 42

MAGNABOSCO, R.; ALONSO-FALLEIROS, N. Efeito de rápido envelhecimento a 850 C na resistência a corrosão por pite do aço SAF 2205 (UNS S31803). In: 7ª COTEQ - Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 2003, Florianópolis. 7ª COTEQ - Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. Rio de Janeiro: ABRACO, 2003. v. CD-Rom.

MAGNABOSCO, R. Donato, G.H.B; Gerzely, R.D.P; changes in volumetric fraction of ferrite and sigma phases after isothermal aging between 700°C and 900°C of uns s31803 (saf 2205) duplex stainless steel, São Bernado do Campo, 2003 , 7 p.

MAGNABOSCO, R; OIYE, L. E; SUTTO, C. K. Microhardness of uns s31803 (saf 2205) duplex stainless steel after isothermal aging between 700°C and 900°C, São Bernardo do Campo, 2003 , 7 p.

MAGNABOSCO, R. Formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex UNS S31803 durante envelhecimento isotérmico entre 700°C e 900°C. In: 60º Congresso Internacional Anual da ABM, 2005, BELO HORIZONTE. 60º Congresso Internacional Anual da ABM -anais. São Paulo: ABM, 2005.

MAGNABOSCO, R; ALONSO-FALLEIROS, Neusa . 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.

MAGNABOSCO, R. Formação de fase sigma no aço inoxidável dúplex 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.

MAGNABOSCO, R. Kinetics of Sigma phase formation in a duplex stainless steel. Materials Research, n. 3, 2009.

MARTINS, M., CASTELETTI, L.C. Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel. Material Characterization 60, 2009.

NILSSON, J. O. Super duplex stainless steels. Materials science and technology ago. 1992 v. 8 p. 685-700.

NILSSON, J. O. WILSON, A. Influence of isothermal phase transformations on toughness and pitting corrosion of super duplex stainless steel SAF 2507. Materials science and technology jul. 1993 v. 9 p. 545-54. 43

NILSSON, J. O. KANGAS, P. KARLSSON, T. WILSON, A. Mechanical properties, microstructural stability and kinetics of  $\sigma$ -phase formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0,38N superdúplex stainless steel. Metallurgical and materials transactions A. v. 31A, p. 35-45, jan. 2000.

PARK, C. J; SHANKAR-RAO, V; KWON, H. S. Effects of Sigma Phase on the initiation and Propagation of Pitting Corrosion of Duplex Stainless Steel. Corrosion (Houston), Houston, TX, 2005, v. 61, n. 1, p. 76-83.

POTGIETER, J. H. CORTIE, M. B. Determination of the microstructure and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels. Materials characterization v. 26 1991 p. 155-65.

ROMANA, R. Cinética de formação de fase sigma entre 700°C e 900°C no aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF 2507)- Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário da FEI , São Bernardo do Campo 2009, 79p.

SEDRIKS, A. J. Corrosion of stainless steels. John Wiley : NY 1996 2. ed. p. 1-4.

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 1982 p. 693-756.

THORVALDSSON, T. ERIKSSON, H. KUTKA, J. SALWÉN, A. Influence of microstructure on mechanical properties of a duplex stainless steel. Stainless steels`84 Conf. Proceedings The Institute of Metals, London, 1985 p. 101-5.

TURNBULL, A; FRANCIS, P. E; RYAN, M. P; ORKNEY, L. P; GRIFFITHS, A. J; HAWKINS, B. A Novel Approach to Characterizing the Corrosion Resistance of Super Duplex Stainless Steel Welds. Corrosion (Houston), Houston, TX, 2002 ,. 58, n. 12, p. 1039-1048.

WAGNER, G. H. ZWILLING, G. On the characterization of sensitized high alloy chromium nickel steels by potentiostatic etching in the active region. Pract. Metallogr. v. 21 1984 p.190-9.