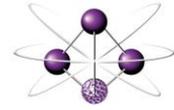




Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco – Departamento de Engenharia de Materiais  
[rodrmagn@fei.edu.br](mailto:rodrmagn@fei.edu.br) - Centro Universitário da FEI – <http://fei.edu.br/~rodrmagn>  
Av. Humberto de Alencar Castelo Branco, 3972 – sala K5-09  
São Bernardo do Campo – SP – Brasil – 09850-901  
tel: +55 11 43532900 ext. 2051 - fax: +55 11 41095994



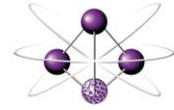
## PROJETO DE PESQUISA

# INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO ORIGINAL NA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DE FASE SIGMA EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX

**Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco**  
**Candidato: Paulo César de Oliveira Falcão**  
n° FEI 11.210.243-9  
[pcofalcao@hotmail.com](mailto:pcofalcao@hotmail.com)

*Início: março de 2014*  
*conclusão: fevereiro de 2015*

**Departamento de Engenharia de Materiais**  
**Centro Universitário da FEI**  
Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros

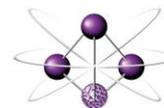


## RESUMO DO PROJETO

Durante envelhecimento isotérmico, determinadas sequências 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 a formação de fase sigma e nitretos de cromo, com transformações de fase extensamente estudadas entre 700°C e 900°C. O objetivo deste trabalho é avaliar se a cinética de formação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex é afetada devido a diferentes tamanhos de grão de ferrita e austenita, e portanto em função de diferentes quantidades de interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita, já que a formação desta fase se dá por nucleação heterogênea nas interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita. Objetivo secundário, mas não menos importante, é o treinamento do aluno selecionado na operação do MEV, o que certamente se caracterizará como diferencial importante na formação deste futuro engenheiro de materiais.

**Palavras-chave:**

1. Aço inoxidável superdúplex.
2. Fase sigma.
3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
4. Estereologia quantitativa.
5. Transformação de fases



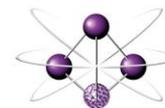
## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os aços inoxidáveis dúplex são frequentemente utilizados em aplicações onde é necessária grande resistência mecânica combinada à 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 à 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 sequências 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  $Cr_2N$ , 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.

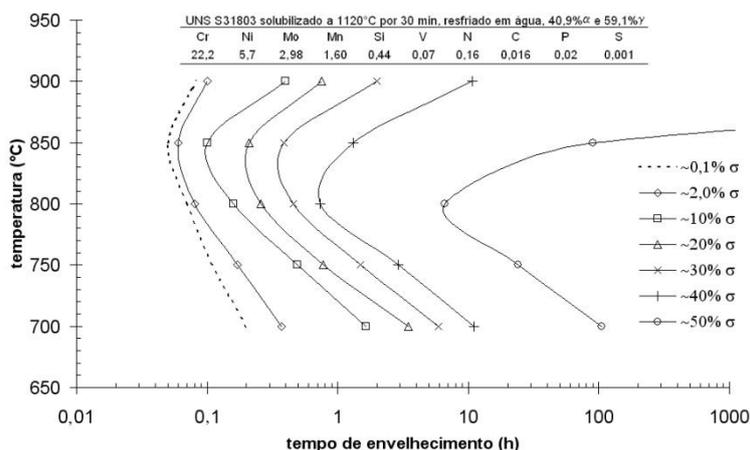


Figura 1. Diagrama de precipitação isotérmica de fase sigma (tempo-temperatura-precipitação, TTP) para o aço UNS S31803 [9].

A Figura 2 traz simulação de equilíbrio termodinâmico obtida por “software” Thermo-Calc®, 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 850°C a simulação prevê a ocorrência de aproximadamente 29%<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.

Trabalhos do grupo de pesquisa do proponente deste projeto [14-16] investigaram a formação de fase sigma em aço UNS S32750 durante envelhecimento isotérmico entre 550°C e 900°C, mostrando que a formação de fase sigma é um fenômeno fortemente governado pela nucleação heterogênea nas interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita, como mostra a Figura 3. Assim, a avaliação da cinética de formação desta fase em função de diferentes tamanhos de grão das fases ferrita e austenita, e portanto em função de diferentes quantidades de interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita disponíveis passa a ter relevância, e será explorada inicialmente por este projeto de iniciação científica.

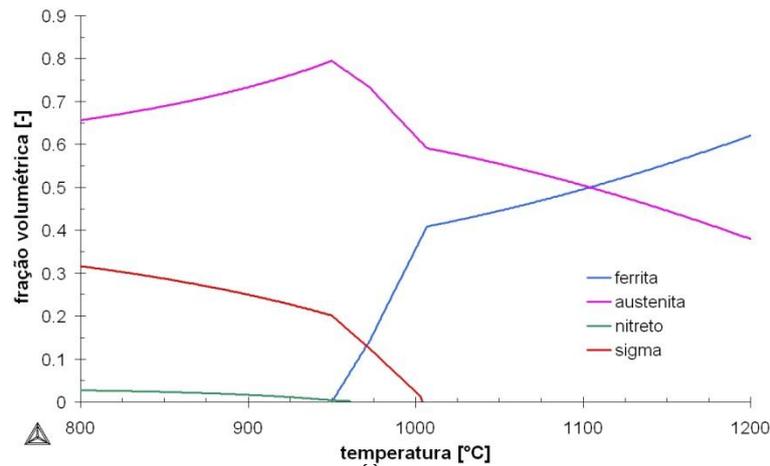
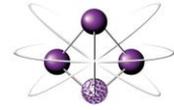


Figura 2. Simulação por Thermo-Calc<sup>®</sup>, utilizando a base de dados TCFE5, das possíveis frações volumétricas das fases presentes no aço UNS S32750 entre 800°C e 1200°C.

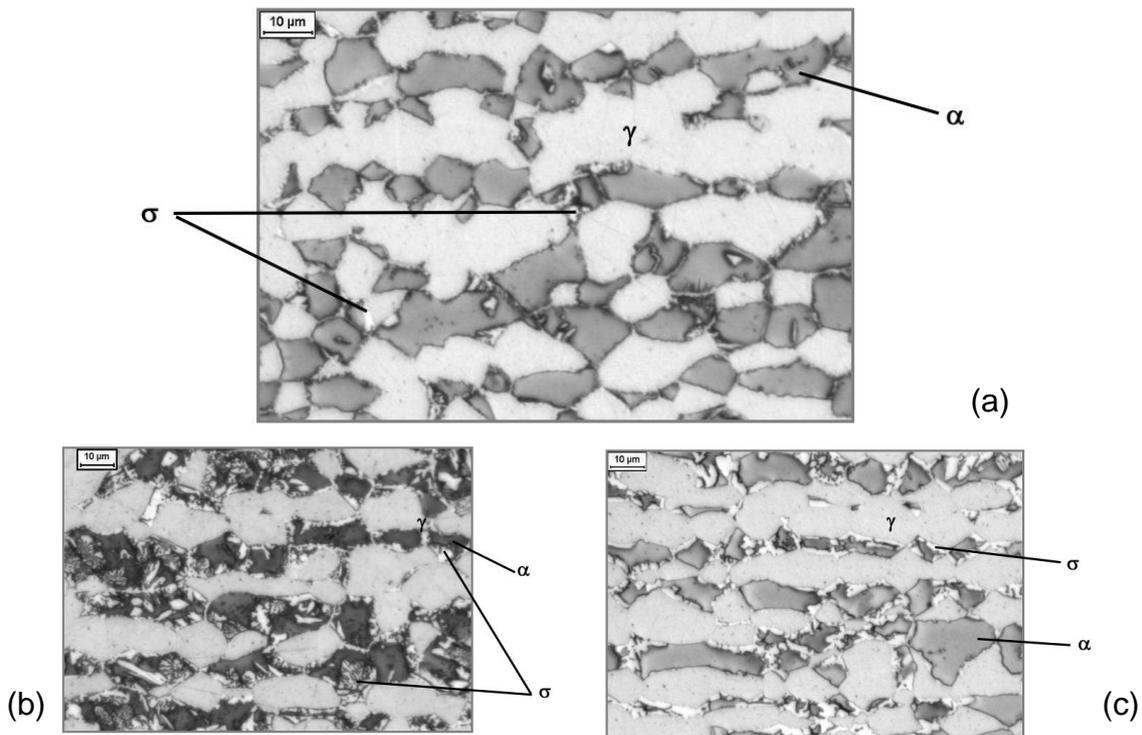
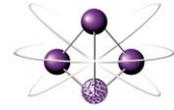


Figura 3. Amostras de aço UNS S32750 envelhecidas a (a) 750°C por 1 hora, (b) 800°C por 1 hora e (c) 900°C por 10 min, mostrando que a formação de fase sigma se inicia por nucleação heterogênea nas interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita<sup>[14]</sup>. Microscopia óptica após ataque de Beraha modificado.

Em recentes publicações do grupo de pesquisa do proponente deste projeto <sup>[17-21]</sup> explorou-se a possibilidade de quantificação das fases intermetálicas formadas em envelhecimentos isotérmicos de aços inoxidáveis dúplex a partir de imagens obtidas em microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando-se para a formação das imagens elétrons retroespalhados



(BSC, do inglês BackScattered electrons). Na Figura 4 é possível perceber que, devido ao maior teor de molibdênio presente nas fases intermetálicas sigma e chi, a distinção destas é possível (chi é mais rica em molibdênio, e aparece mais clara que a fase sigma, que por sua vez tem tom mais claro que ferrita e austenita, que contém Mo em menor quantidade), além de ser possível a observação de nitretos e inclusões de óxidos como fases em preto nas imagens de MEV, pela presença dos leves elementos nitrogênio e oxigênio, respectivamente. Além disso, o delineamento destas fases em MEV-BSC é mais nítido que aquele obtido por microscopia óptica após ataque seletivo em 10%KOH (Figura 4a) ou após ataque de Beraha modificado (Figura 3): o ataque óptico, além de propiciar pior definição das fases intermetálicas, impede a distinção entre fases sigma, chi e nitretos. Assim, estabelece-se neste grupo de pesquisa que a caracterização e quantificação por microscopia de aços dúplex com formação de fases intermetálicas deve ser feita por microscopia eletrônica de varredura usando-se imagens de elétrons retroespalhados, como as mostradas nas Figuras 4(b) e 4(c).

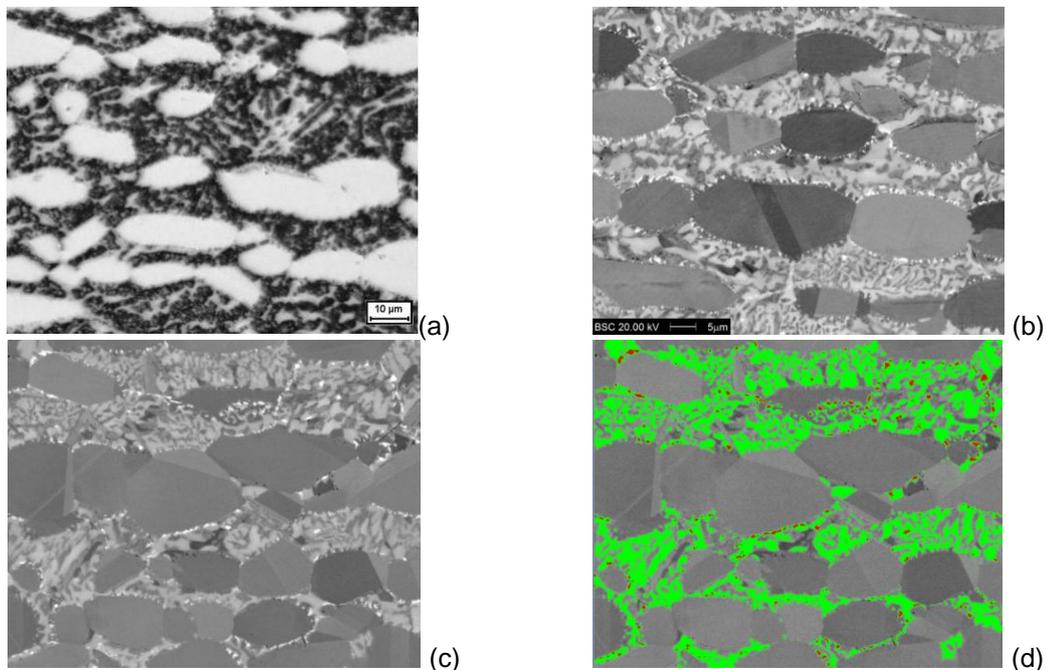
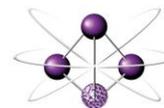


Figura 4. Amostras de aço UNS S31803. (a) Imagem de amostra envelhecida a 850°C por 144h após ataque eletrolítico em 10% KOH por 1 min a 2 Vcc, e (b) imagem de elétrons retroespalhados da mesma amostra; (c) imagem de elétrons retroespalhados de amostra envelhecida por 36 horas a 700°C e (d) Método utilizado para a quantificação das fases chi (vermelho) e sigma (verde) na mesma amostra <sup>[20]</sup>.



## PROJETO DE PESQUISA

### Objetivos

O objetivo deste trabalho é avaliar se a cinética de formação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex é afetada devido a diferentes tamanhos de grão de ferrita e austenita, e portanto em função de diferentes quantidades de interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita.

Objetivo secundário, mas não menos importante, é o treinamento do aluno selecionado na operação do MEV, o que certamente se caracterizará como diferencial importante na formação deste futuro engenheiro de materiais.

### 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 aluna pré-selecionada.

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.

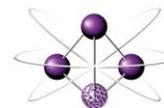
Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	N	C	Si	Cu	P	S	Fe
% em massa	24,95	6,91	3,79	0,43	0,263	0,015	0,26	0,083	0,017	0,001	Balanço

A partir do material como recebido, tratamento de solubilização será conduzido a 1200°C por 1 h e 96h, gerando estruturas constituídas pela mesma proporção de ferrita e austenita (já que esta proporção é determinada pelo equilíbrio das fases a temperatura) mas com diferentes tamanhos de grão.

A seguir, envelhecimento isotérmico a 850°C será conduzido por tempos variando de 1 a 60 minutos, seguido de resfriamento em água, com o objetivo de produzir microestruturas com diferentes frações de fases.

Corpos-de-prova metalográficos sofrerão lixamento até 600 *mesh*, para em seguida serem polidos utilizando pasta de diamante de granulação 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e finalmente 1  $\mu\text{m}$ , sempre utilizando como lubrificante das etapas de polimento álcool etílico absoluto, em equipamento de polimento semiautomático do Departamento de Engenharia de Materiais da FEI.

Os corpos-de-prova metalográficos, após polimento, serão observados no microscópio eletrônico de varredura (MEV) CamScan CS3200 LV do Departamento de Engenharia de Materiais da FEI, gerando-se pelo menos 20 imagens de elétrons retroespalhados (BSC) que garantam o contraste entre as possíveis fases presentes, buscando-se a diferenciação em tons de cinza de pelo menos fases sigma, chi e nitretos. As imagens serão usadas no software Olympus AnalySis Docu do Departamento de Engenharia de Materiais da FEI para quantificação por estereologia quantitativa. Amostra da condição pré-



envelhecimento (solubilizada) será também analisada para a quantificação de inclusões não metálicas.

O tamanho de grão das amostras solubilizadas a 1200°C por 1h e 96h será determinado por microscopia óptica (MO) após ataque eletrolítico de ácido oxálico a 6 Vcc por 15 a 30s; 20 imagens por amostra serão analisadas no mesmo analisador de imagens, medindo-se o tamanho de grão pelo método dos interceptos médios. Será avaliada a possibilidade de avaliação dos tamanhos de grão das fases ferrita e austenita em separado, e também será avaliada a possibilidade de quantificação da área média de interfaces ferrita/ferrita e ferrita/austenita, para auxílio na discussão dos resultados.

### Plano de trabalho e cronograma

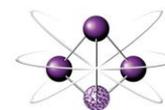
Para cumprir as metas anteriormente propostas, o trabalho será dividido conforme descreve o cronograma mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Cronograma global de atividades do projeto.

Atividade	meses												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Revisão bibliográfica	■												
Tratamentos térmicos	■	■											
Treinamento de operação do MEV		■	■	■	■								
Preparação metalográfica			■	■	■	■	■	■	■				
Obtenção de imagens em MEV				■	■	■	■	■	■	■			
Quantificação microestrutural (MEV E MO)				■	■	■	■	■	■	■	■		
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. R. ROMANA. Cinética de formação de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S32750. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica - Centro Universitário da FEI). 79p.
15. R. MAGNABOSCO, R. ROMANA. Cinética de precipitação de fase sigma entre 700 e 900°C no aço inoxidável superdúplex UNS S32750 (SAF 2507). In: 64 Congresso da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais - Anais, 2009, Belo Horizonte (anais em mídia eletrônica).
16. R. MAGNABOSCO, R. L. S. PACCA. Formação de fases intermetálicas em envelhecimentos entre 550 e 650°C em aço inoxidável superdúplex. In: 66 Congresso ABM - Anais, 2011, São Paulo (anais em mídia eletrônica). p. 844-853.
17. D. C. DOS SANTOS, R. MAGNABOSCO. Quantitative analysis of phases in UNS S31803 duplex stainless steel aged at 750°C using scanning electron microscopy. In: 7th European Stainless Steel Conference - Science and Market, 2011, Como. 7th European Stainless Steel Conference - Science and Market: Proceedings. Milão: AIM, 2011.
18. R. MAGNABOSCO, D. C. DOS SANTOS. Formação de fases intermetálicas em envelhecimentos rápidos entre 850 e 950°C em aço inoxidável superdúplex. In: 66 Congresso ABM, 2011, São Paulo. 66 Congresso da ABM - Anais. São Paulo: ABM, 2011. p. 821-830.
19. D. C. DOS SANTOS, R. MAGNABOSCO. Utilização de microscopia eletrônica de varredura na análise quantitativa de fases do aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido a 850°C. In: 66 Congresso ABM, 2011, São Paulo. 66 Congresso da ABM - Anais. São Paulo: ABM, 2011. p. 533-544.
20. D. C. DOS SANTOS, R. MAGNABOSCO, C. MOURA-NETO. Influência do método de quantificação de fases na análise da formação de sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803. In: 67th ABM International Congress, 2012, Rio de Janeiro. 67th ABM International Congress - Anais. São Paulo: ABM, 2012. p. 279-290.
21. R. MAGNABOSCO, D. C. DOS SANTOS. Intermetallic Phases Formation During Short Aging between 850°C and 950°C of a Superduplex Stainless Steel. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 1, p. 71-74, 2012.