

**LUCIANE FERNANDES SCHIAVON**

**DISSOLUÇÃO DE FASE SIGMA EM UM AÇO SUPERFERRÍTICO  
(28%Cr – 4%Ni – 2%Mo – Nb)**

**São Paulo  
2007**

**LUCIANE FERNANDES SCHIAVON**

**DISSOLUÇÃO DE FASE SIGMA EM UM AÇO SUPERFERRÍTICO  
(28%Cr – 4%Ni – 2%Mo – Nb)**

Trabalho de Formatura apresentado ao  
Departamento de Engenharia de Materiais  
e Metalurgia da Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo.

Área de Concentração:  
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:  
Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

São Paulo  
2007

# SUMÁRIO

Agradecimentos	
Sumário	
Resumo	
Abstract	
1. Introdução .....	1
1.1 – Histórico .....	2
1.2 – Elementos de Liga.....	3
1.3 – Aços Ferríticos .....	4
1.4 – Gerações de Aços Inoxidáveis Ferríticos .....	5
1.5 – Aços Inoxidáveis Superferríticos .....	6
1.6 – Fases Intermetálicas .....	6
1.7 – Fase Sigma nos Aços Inoxidáveis Superferríticos .....	8
1.8 – Dissolução da fase sigma nos Aços Inoxidáveis Ferríticos .....	11
2. Objetivos do Trabalho .....	12
3. Materiais e Métodos.....	13
3.1 – Material .....	13
3.2 – Tratamentos Térmicos .....	14
3.3 – Técnicas de Análise Microestrutural.....	14
3.4 – Medidas de estereologia quantitativa .....	15
4. Resultados e Discussão.....	16
4.1 – Amostra A .....	16
4.2 – Amostra B .....	18
4.3 – Amostra C .....	22
5. Conclusões .....	26
6. Referências Bibliográficas.....	27

## AGRADECIMENTOS

À Deus. Aos meus pais, **João Batista Schiavon e Marlene Fernandes**, pela oportunidade, compreensão e apoio incondicional durante todo o curso. À **Roberta Kawassaki** por estar presente em todos os momentos e colaborar de forma decisiva para que eu chegasse até aqui.

Ao meu orientador, **Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha**, pela sua dedicação, orientação, paciência, persistência e objetividade.

Ao **Engenheiro Olmede Celestino dos Santos Filho** pelo estímulo e ajuda durante a realização dos tratamentos térmicos.

A aluna **Satiko Hirakata** pelo auxílio no embutimento das amostras.

Ao **IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas** e, em especial, a **Engenheira Tarita Shiraishi Furlan** pela enorme disponibilidade durante toda a realização deste trabalho e pela ajuda no polimento das amostras.

A todos do **Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP**, em especial ao **Técnico Cláudio Roberto dos Santos**, que colaboraram na realização deste trabalho.

Aos meus amigos, **Beatriz Amaral Campos, Caroline Santa Rosa Landgraf, Fernando Kameoka, Jefferson Fonseca Vieira e Marcelo Henrique Vidal Arruda** por me ajudarem a tornar esse sonho possível.

## RESUMO

A precipitação de fase sigma ( $\sigma$ ) ocorre de maneira rápida e copiosa no aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb (DIN 1.4575 ou X1 CrNiMoNb 28 4 2), comprometendo suas ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão. Portanto, o estudo da dissolução da fase sigma, restaurando suas propriedades, tem relevância tanto científica como tecnológica.

O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar as modificações microestruturais que ocorrem em três amostras deste aço com frações volumétricas, morfologias e distribuições distintas de fase sigma, após serem submetidas ao mesmo tratamento térmico a 900°C por 10 horas.

As amostras foram analisadas com auxílio de microscopia eletrônica de varredura e as microestruturas foram quantificadas por meio de medidas de metalografia quantitativa.

Enquanto na amostra isenta de sigma (solubilizada) ocorreu pequena precipitação de sigma durante o tratamento térmico a 900°C por 10 horas, nas duas amostras pré-envelhecidas a 700 e a 800°C e contendo grande quantidade de sigma ocorreu significativa dissolução da fase sigma e mudanças significativas na microestrutura.

A seqüência de precipitação observada (precipitação primeiro nas junções triplas de grãos, seguida de precipitação nos contornos e finalmente no interior dos grãos) não foi detectada durante a dissolução, que ocorreu simultaneamente nos contornos e no interior dos grãos.

Amostras com frações volumétricas, morfologias e distribuições distintas de fase sigma durante tratamento térmico a 900°C por 10 horas convergem para frações totais muito próximas.

## ABSTRACT

The sigma phase ( $\sigma$ ) precipitation appears in a quick and intense manner in superferritic stainless steel 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb (DIN 1.4575 or X1 CrNiMoNb 28 4 2), which affect its ductility, toughness and resistance to corrosion. Therefore, the study of the dissolution of the sigma phase, that restore its properties, has both scientific and technologic relevance.

The present work has as the main objective to consider the microstructure modifications that occurs in three samples of this particular type of stainless steel with distinct volumetric fractions, morphology and sigma phase distribution, after they were submit to the same heat treatment at 900°C for 10 hours.

The samples were analyzed with the use of the scanning electronic microscopy (SEM) and the microstructures were quantified by metalographies methods.

While in the sample that was free of sigma phase (in solution) occurred very little precipitation during the heat treatment (900°C for 10 hours), both of the samples that were pre-aged at 700°C and at 800°C and that had a considerable quantity of the sigma phase had an expressive sigma phase dissolution and significant changes in the microstructure.

The sequence observed in the precipitation (first in the triple junctions of the grain, followed by precipitation at the boundaries and finally inside the grains) was not detected during the dissolution, that occurred simultaneously in the boundaries and inside the grains.

The three samples studied in this work with volumetric fractions, morphology and sigma phase distribution, submitted to the same heat treatment at 900°C for 10 hours, all converted to very close total fractions.

## 1. Introdução

Aços inoxidáveis são ligas baseadas nos sistemas ferro-cromo, ferro-cromo-carbono e ferro-cromo-níquel. Elementos de liga como o molibdênio, manganês, silício, cobre, titânio, nióbio, vanádio e nitrogênio eventualmente são adicionados para melhorar propriedades específicas.

Os aços inox, como são comercialmente chamados, possuem alta resistência à corrosão e à oxidação, uma das principais razões para seu preço ser superior ao dos aços comuns.

Atualmente são utilizados nas mais diversas aplicações, tais como: construção civil, utensílios domésticos, indústria automobilística, naval e aeronáutica, implantes e instrumentos cirúrgicos, indústria de alimentos e indústria química/petroquímica. Especialmente nas indústrias de alimentos é usado em reatores e tubulações, o que garante menor índice de contaminação devido à baixa corrosão e consequente baixo desprendimento de partículas.

A produção mundial chegou, em 2006, há  $28359 \cdot 10^3$  t, enquanto no Brasil a produção não passou os  $407 \cdot 10^3$  t, o que corresponde a apenas, aproximadamente, 1,43% do total mundial [18].

A classificação dos aços inoxidáveis divide-os em famílias, que, dependendo da microestrutura, são chamados martensíticos, austeníticos, ferríticos, duplex (ferrítico-austenítico) e endurecíveis por precipitação, sendo esses últimos conhecidos também como aços inoxidáveis ph, do inglês “*precipitation hardening*”.

A figura 1 ilustra as possíveis microestruturas em função dos teores de cromo e níquel [5].

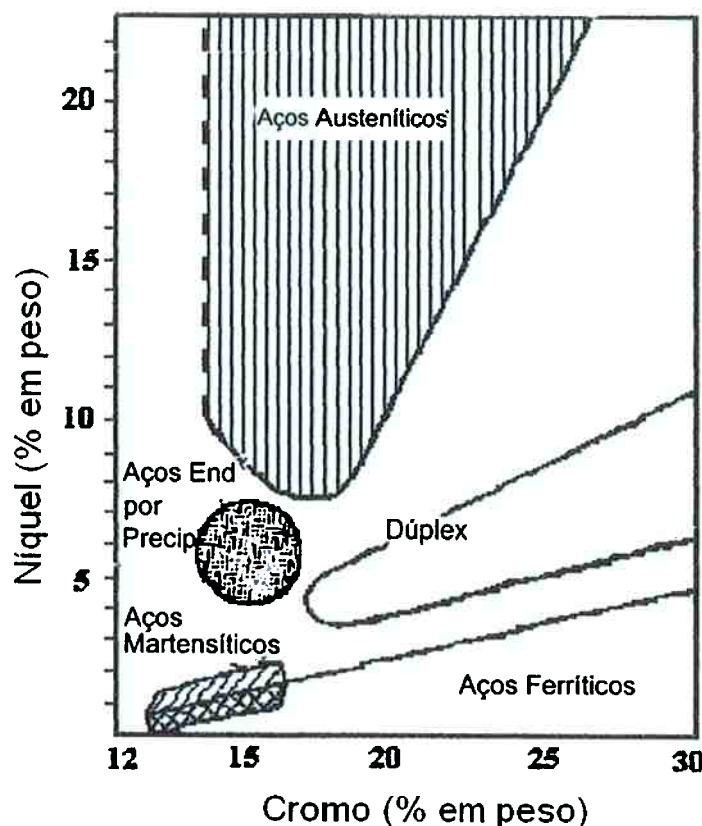


Figura 1 – Concentração de cromo e níquel (porcentagem em peso) dos principais tipos de aços inoxidáveis [5].

### 1.1 – Histórico

A descoberta dos aços inoxidáveis ocorreu no início do século XX, por volta de 1911/1912, porém, é preciso reforçar que diversos fatos anteriores colaboraram para essa descoberta. Entre eles, destaca-se que: em 1797, o elemento cromo foi isolado a partir do minério crocoíta ( $PbCrO_4$ ); em 1821, o francês P. Berthier constatou que a adição de cromo torna o ferro mais resistente ao ataque de ácidos e em 1891, H. Goldschmidt, na Alemanha, patenteou o processo de produção por aluminotermia de ferrocromo e cromo metálico com baixos teores de carbono [1].

Há ainda, registradas nos anos posteriores, quatro publicações que embasam todo o desenvolvimento dos aços inoxidáveis: em 1906, L. Guillet publicou um artigo intitulado “Constituição e propriedades dos aços ternários ao cromo e ao níquel”; em 1909, A. M. Portevin publicou “Estudo sobre aços martensíticos e ferríticos” e W Giesen “Aços austeníticos ao cromo e ao níquel” e, por fim, em 1911, P. Monnartz estudou ligas ferro-cromo, com ênfase na resistência ao ataque por ácidos.

No ano seguinte, 1912, em Sheffield, na Inglaterra, Harry Brearley (1871 - 1948) investigou aços com composições distintas a pedido de fabricantes de armas de fogo que precisavam de um aço resistente ao desgaste, porém, ao tentar atacar o aço com ácido nítrico, o mesmo não sofria ataque, concluiu-se então que o mesmo resistia à corrosão [6]. A esse material foi dada à designação de aço inoxidável martensítico, patenteado por Brearley. Comercialmente eles passaram a ser produzidos no primeiro semestre de 1914 [1]. Os aços ferríticos foram objeto de estudo de Christiam Dantsizen, nos EUA, desde 1911 e a sugestão para utilização desse material foi dada em 1915, orientando o uso em turbinas.

Com esses desenvolvimentos, a indústria química e as aplicações em altas temperaturas dispuseram de um material bastante eficiente para os seus processos altamente agressivos. Entre 1950 e 1980 a produção de aço inoxidável aumentou cerca de 20 vezes, sendo dois terços dessa produção de austeníticos.

## **1.2 – Elementos de Liga**

Os elementos de liga podem contribuir para estabilizar fases ferríticas ou austeníticas, dependendo de qual é esse elemento e de sua quantidade na liga.

Para avaliar os efeitos austenitizantes ou ferritizantes dos elementos de liga foram desenvolvidas expressões que resultam em um cromo ou níquel equivalente. O diagrama de Schaeffler (Figura 2) é constituído a partir dessas equações e fornece uma primeira aproximação da microestrutura de solidificação a ser obtida numa determinada composição química.

Elementos de liga também podem ser decisivos na propriedade mecânica. Apesar dessa propriedade não ser a mais procurada em aços inoxidáveis, também há grande importância em conhecê-la e melhorá-la.

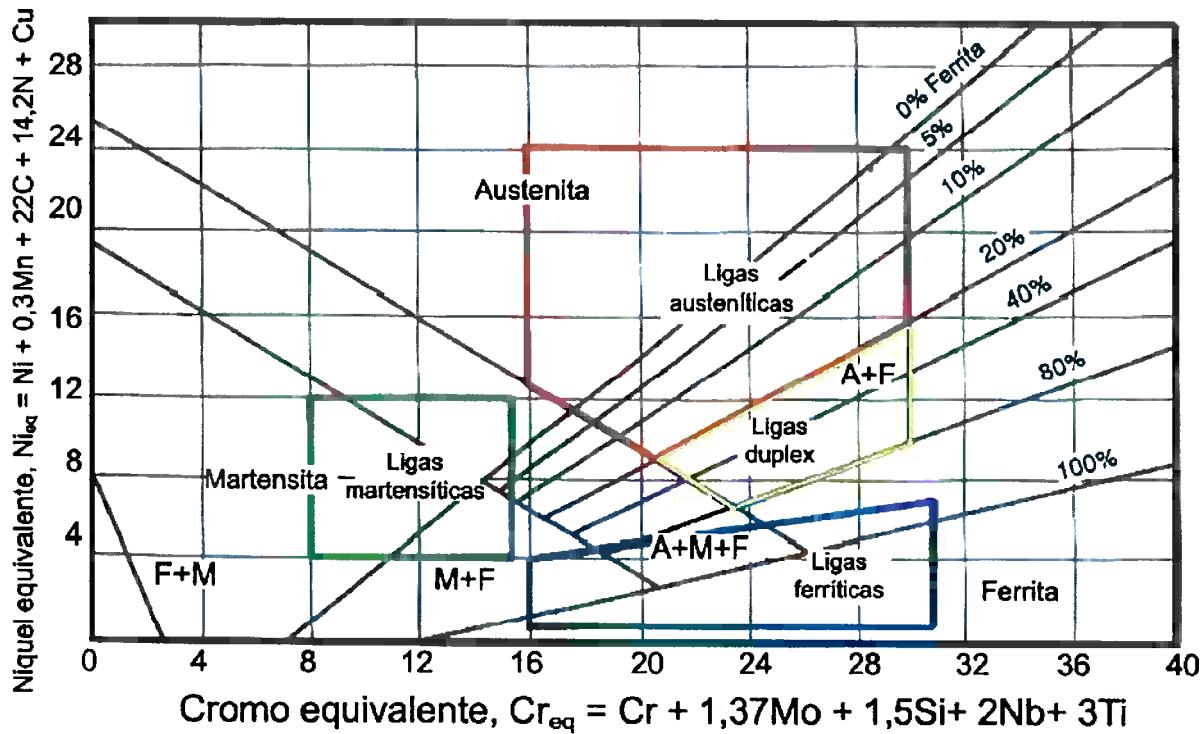


Figura 2 – Diagrama de Schaeffler mostrando os tipos de aços inoxidáveis [7].

### 1.3 – Aços Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas à base de Fe contendo entre 11 e 30% de Cr. O limite superior de cromo é arbitrário e 30% representa os teores mais elevados em ligas comerciais [3].

A estrutura cristalina é CCC (cúbica de corpo centrado), são magnéticos e, em geral, não são endurecidos por tratamento térmico. No estado solubilizado, possuem limite de escoamento entre 275 e 350 MPa. A baixa tenacidade limita sua fabricabilidade e tamanho máximo de seção utilizável.

São vantajosos para algumas aplicações em relação aos outros aços inoxidáveis pois possuem alta resistência à fratura por corrosão sob tensão em cloreto, alta resistência à corrosão atmosférica, alta resistência à oxidação e um custo relativamente baixo.

Apesar do baixo custo perante ligas austeníticas, os aços ferríticos não são largamente empregados pois possuem menor ductilidade, maior susceptibilidade à fragilização, maior sensibilidade ao entalhe e baixa soldabilidade. Essas características reunidas geram uma menor fabricabilidade.

A distribuição da utilização das ligas ferríticas está relacionada a quantidade de cromo presente:

- 11 a 16% Cr – sistemas de exaustão da indústria automobilística, reservatórios e outras aplicações funcionais;
- 16 a 18% Cr – peças de acabamento automotivo e em utensílios de cozinha;
- 19 a 30% Cr – meios agressivos que exijam altos níveis de resistência à corrosão e à oxidação (superferríticos).

#### **1.4 – Gerações de Aços Inoxidáveis Ferríticos**

A evolução dos aços ferríticos é classificada em gerações [7].

A primeira geração de aços inoxidáveis ferríticos foi concebida no início do século XX, com concentrações de carbono e cromo relativamente altas. Os principais representantes desta geração são os aços AISI 430 e AISI 446. Nessa geração os aços não são totalmente ferríticos em toda faixa de composições e temperaturas [8].

A segunda geração tem carbono e nitrogênio mais baixos e contém elementos fixadores desses elementos, como é o caso do titânio. Por estas razões, esta geração tem microestrutura completamente ferrítica. O aço AISI 409 é um representante típico desta geração.

A terceira geração de aços inoxidáveis ferríticos surgiu por volta de 1970 e pode usufruir de técnicas mais eficientes de descarburação. Eles apresentam teores de carbono e nitrogênio tipicamente da ordem de 0,02% ou até mais baixos, são estabilizados com titânio ou nióbio e frequentemente contém molibdênio. Como exemplo desta geração temos o aço AISI 444.

Na quarta geração são também chamados de aços inoxidáveis superferríticos. Esses aços só puderam ser desenvolvidos pelo aumento do teor de cromo para valores acima de 25% e adições de molibdênio (elemento ferritizante forte). A combinação de alto cromo, alto molibdênio e baixo carbono, permitiu a adição de níquel, sem que ocorresse a desestabilização da ferrita.

A adição de níquel é importante para melhorar a tenacidade, embora ele também desempenhe papel positivo na resistência à corrosão em condições redutoras e melhore a resistência à corrosão por pite e em frestas [9].

## **1.5 – Aços Inoxidáveis Superferríticos**

As ligas superferríticas são materiais relativamente novos. Seu desenvolvimento ocorreu na década de 60, após pesquisas intensas, visando uma alternativa de baixo custo para ligas de titânio e superligas de níquel-molibdênio em ambientes salobros e marítimos [9].

Os superferríticos foram inicialmente desenvolvidos para aplicação em meios contendo cloretos, nos quais, quando com baixo teor de níquel e estabilizados com titânio, mostram uma resistência excepcional à corrosão sob tensão. Em outros meios agressivos, tanto na indústria química quanto na petroquímica, os aços inoxidáveis superferríticos têm mostrado uma ótima resistência à corrosão. Não podem ser substituídos pelos inoxidáveis austeníticos pois os mesmos são susceptíveis à corrosão localizada. Por exemplo, em água do mar, são propensos à corrosão por fresta.

Devido ao alto módulo de elasticidade (superior a 200 GPa), os tubos fabricados com superferríticos possuem excelente resistência à carga vibracional e podem possuir paredes finas, diminuindo o custo de matéria prima por metro de tubulação. O coeficiente de expansão térmica é menor que dos aços austeníticos, tornando suas dimensões mais estáveis [9].

Precipitação de nitretos e carbonetos de cromo diminuem a resistência à corrosão e ao impacto desses aços. Nesse sentido, o progresso na tecnologia de fusão foi essencial para que os aços superferríticos pudessem ser produzidos com baixíssima quantidade de intersticiais. Quando a pureza em relação aos intersticiais (carbono e nitrogênio) não é suficientemente grande, usa-se titânio e nióbio, que fixam o carbono e nitrogênio na forma de carbonetos e nitretos respectivamente [10].

As maiores aplicações dos aços inoxidáveis superferríticos ocorrem nas indústrias petroquímicas, químicas, papel e celulose e em instalações de dessalinização.

## **1.6 – Fases Intermetálicas**

Fases intermetálicas são indesejáveis nos aços inoxidáveis pois causam fragilização do material, empobrecem a matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V, e ainda podem

causar endurecimento do material por precipitação. As fases intermetálicas que ocorrem mais freqüentemente nos aços inoxidáveis são: fase  $\alpha'$ , fase  $\sigma$ , fase  $\chi$  e fase de Laves [1].

O cromo, o molibdênio, o níquel, o titânio e o nióbio têm influência marcante na cinética de precipitação a alta temperatura de fases intermetálicas frágeis. A presença de Mn e Si interfere menos na formação de fases secundárias.

A figura 3 apresenta o diagrama binário ferro-cromo, onde se pode observar o efeito alfatérmico do cromo e a presença das fases sigma e alfa linha [11].

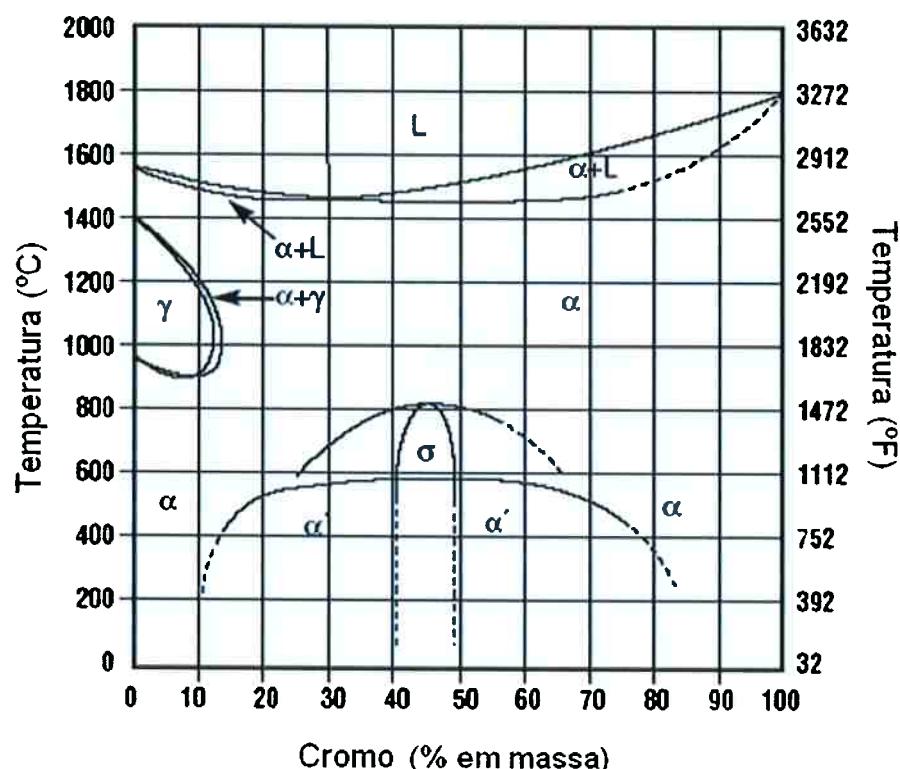


Figura 3— Diagrama de fases ferro-cromo evidenciando as fases intermetálicas [11].

A presença de alguns elementos de liga interfere fortemente na estabilidade microestrutural do aço e o torna susceptível a formação de fases intermetálicas. O cromo e o molibdênio favorecem a precipitação das fases sigma ( $\sigma$ ) e qui ( $\chi$ ). Ferritas contendo mais de 18% de cromo são susceptíveis à fragilização que ocorre a 475°C, causada pela fase alfa linha ( $\alpha'$ ).

O aspecto determinante na ocorrência de fases intermetálicas é, principalmente nos casos das fases  $\sigma$  e  $\chi$ , o balanceamento adequado da matriz [1].

Utilizando cortes isotérmicos do diagrama Fe-Cr-Ni-Mo, pode-se concluir que após tratamento térmico de solubilização a 1050°C, uma liga contendo 4% de níquel e 2% de molibdênio, similar ao aço DIN W. Nr. 1.4575 (CrNiMoNb 28 4 2), objeto de estudo deste trabalho, deve ser totalmente ferrítica. Outra conclusão que pode ser extraída do diagrama da figura 4 é que o teor de molibdênio no aço não é suficiente para propiciar a formação de fases mais ricas em molibdênio (como é o caso da fase  $\chi$ ), tornando sua precipitação pouco provável [13].

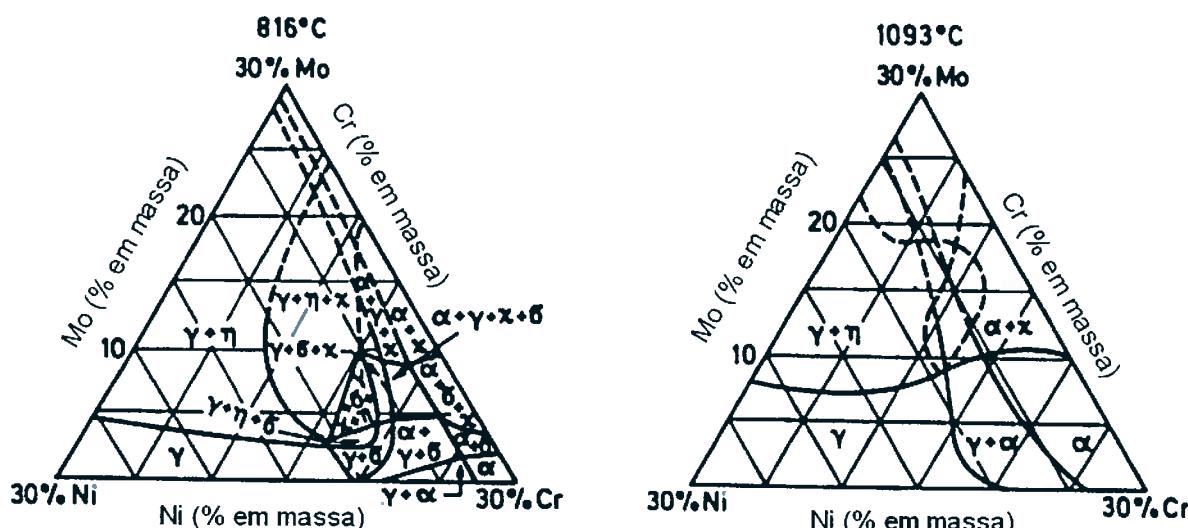


Figura 4 – Secções isotérmicas do sistema Cr-Ni-Mo, a 816°C e a 1093°C para 70% de Fe [13].

### 1.7 – Fase Sigma nos Aços Inoxidáveis Superferríticos

A precipitação de fase sigma nos aços inoxidáveis pode ocorrer tanto nos tipos austeníticos, como nos ferríticos e nos ferríticos-austeníticos com microestrutura dúplex [4] e pode-se formar quando o teor de cromo estiver, aproximadamente, acima de 18% e em aços com teores menores de cromo quando houver a presença de molibdênio.

A fase sigma é do tipo  $(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$ , ocorre em temperaturas entre 550 e 1050°C, sua estrutura é TCC (tetragonal de corpo centrado) com 30 átomos em sua célula unitária e é a fase mais encontrada nos aços inoxidáveis de alto desempenho [12,13]. A temperatura máxima de precipitação varia com a composição do aço.

A importância dessa fase está diretamente ligada aos seus efeitos nas propriedades mecânicas e de corrosão das ligas. Embora a formação de fase sigma seja acompanhada pelo incremento da dureza da liga, ela causa perda de ductilidade e de tenacidade, especialmente na temperatura ambiente [18].

Nas ligas superferríticas, o alto teor de cromo e molibdênio em solução sólida é um fator essencial para esse tipo de aço, portanto, minimizar a ocorrência da fase sigma pode significar o sucesso no desempenho desses materiais.

A cinética de precipitação e a alta temperatura de solubilização desta fase tornam difícil a produção desses aços livres de sigma. Observa-se que um aumento nos teores de cromo e molibdênio desloca o início de precipitação para tempos mais curtos e temperaturas mais altas. Por exemplo, em aços contendo 18% de cromo, a precipitação ocorre por volta de 550°C em um tempo superior a 1000h. Em aços contendo 28% de cromo, grandes quantidades de sigma precipitam em poucos minutos a 900°C [13].

A precipitação inicia-se preferencialmente pelos contornos de grão ferríticos, especialmente nas junções triplas, e resulta no empobrecimento do cromo e molibdênio nas regiões adjacentes aos contornos de grão da matriz e, confere-se a esse fenômeno a redução da resistência à corrosão próxima a fase sigma [14].

A fase sigma também é determinante na fratura dos materiais ferríticos. No aço superferrítico CrNiMoNb 28 4 2, a presença de fase sigma em baixa quantidade e sem rede contínua, possibilita uma fratura mista do material, ou seja, frágil na fase sigma e dúctil alveolar na ferrita. O mesmo material com elevado teor de sigma precipitada apresenta fratura frágil exatamente sobreposta a rede contínua nos contornos de grão [3].

Adições de alumínio atrasam a formação de fase sigma e fase qui e podem eventualmente eliminá-las totalmente se as adições forem suficientemente altas. O cobre também tem efeito retardador para essas duas fases [15].

Devido a particularidade de, nos aços inoxidáveis, os dois elementos que aumentam a resistência à corrosão (cromo e molibdênio) também favorecem a formação das fases intermetálicas prejudiciais faz com que, em seu processo de fabricação, procure-se um ponto ótimo, ou seja, máxima resistência à corrosão e retardo das reações de precipitação, permitindo uma boa processabilidade.

Na ferrita, a difusividade é cerca de duas ordens de grandeza mais elevada que na austenita, facilitando a formação de segunda fase. O aço inoxidável ferrítico

é pouco tolerante a fases secundárias devido à baixa tenacidade da estrutura e baixa solubilidade para os elementos intersticiais.

De qualquer modo, a família dos aços inoxidáveis ferríticos é normalmente utilizada após o tratamento térmico de solubilização. Os diagramas TTT nesta classe de aços ilustram a competição entre a precipitação das diversas fases [10]. As curvas do diagrama TTT têm a forma de C para início de precipitação.

Para o aço W. Nr. 1.4575 foram obtidos os diagramas TTT para a fase sigma conforme figuras 5 e 6 [13].

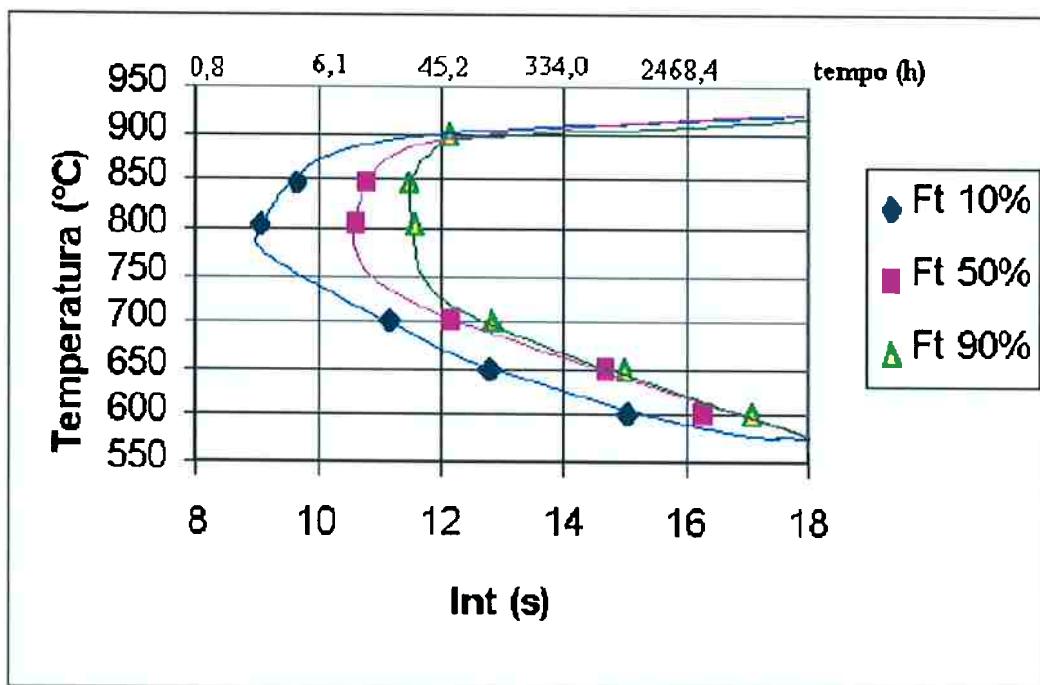


Figura 5 – Diagrama TTT para a precipitação de fase sigma. As linhas representam 10, 50 e 90% de transformação, obtidas a partir de medidas magnéticas [13].

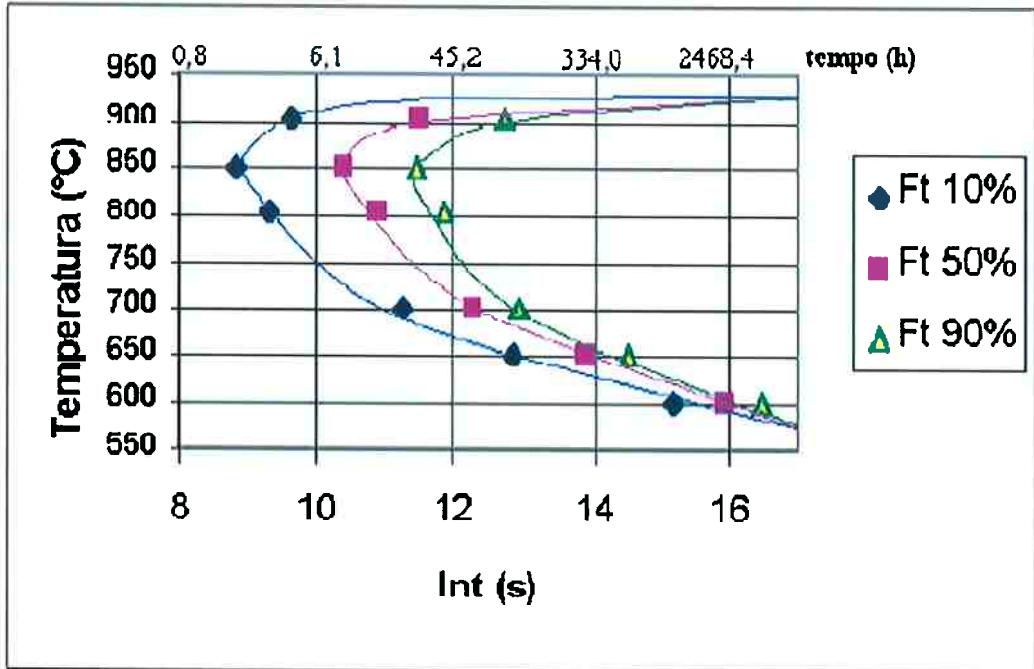


Figura 6 – Diagrama TTT para a precipitação de fase sigma. As linhas representam 10, 50 e 90% de transformação, obtidas a partir de medidas de fração volumétrica por metalografia quantitativa [13].

### **1.8 – Dissolução da fase sigma nos Aços Inoxidáveis Ferríticos**

A dissolução de fases está diretamente relacionada ao coeficiente de difusão dos componentes das fases.

Pimenta Jr [13] realizou vários tratamentos térmicos de recozimento entre 900 e 1050°C visando a dissolução de fase sigma no mesmo aço inoxidável superferrítico DIN W. Nr. 1.4575.

Os recozimentos em temperaturas abaixo de 1000°C, causaram dissolução parcial de fase sigma, a 1014°C observou-se uma dissolução quase completa com evidências de recristalização secundária e a 1040°C a dissolução ocorreu completamente e não foram encontradas evidências de recristalização secundária.

## 2. Objetivos do Trabalho

A formação de fases intermetálicas em aços inoxidáveis superferríticos é bastante prejudicial para o seu desempenho, comprometendo propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

Em trabalho anterior, Pimenta Jr [13] partiu de amostras solubilizadas e estudou a precipitação da fase sigma e de outras fases.

O objetivo principal do presente trabalho é analisar como se comportam amostras do mesmo aço W Nr. 1.4575 utilizado por Pimenta Jr [13], com frações volumétricas diferentes de fase sigma precipitada, após sofrerem o mesmo tratamento térmico.

### 3. Materiais e Métodos

Neste capítulo será descrito o material utilizado bem como os tratamentos térmicos a que foram submetidas as amostras e as técnicas de análise microestrutural utilizadas.

#### 3.1 – Material

O material utilizado neste trabalho é o aço inoxidável superferrítico DIN 1.4575 na forma de amostras retangulares 8x5x5 mm. A sua composição química, em porcentagem em massa, está apresentada na tabela 1 [13].

Tabela 1 – Composição química, em porcentagem em peso, do aço utilizado [13].

C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V	Ni	Co	Nb	Ti	Cu	N
0,01	0,35	0,22	0,014	0,003	28,12	0,02	2,44	0,05	3,91	0,02	0,31	0,01	0,04	0,011

Ao lançar a composição da Tabela 1 no Diagrama de Schaeffler, observa-se que o material encontra-se totalmente no campo ferrítico, conforme figura 7. Foram utilizadas as fórmulas de cromo e níquel equivalentes apresentadas na figura 2.

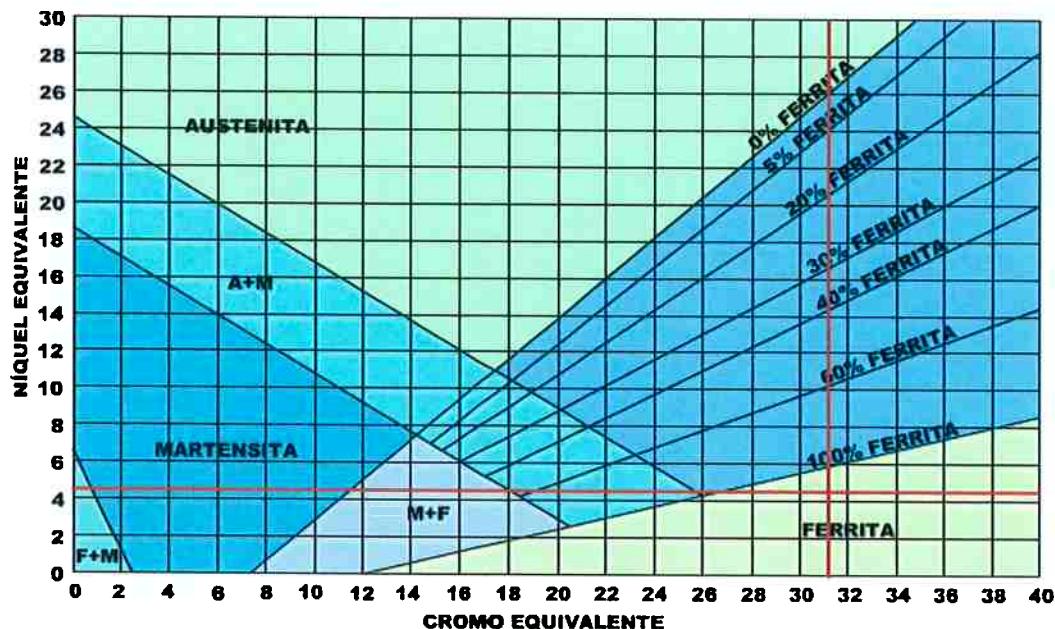


Figura 7 – O material estudado lançado no diagrama de Schaeffler [16].

### **3.2 – Tratamentos Térmicos**

Partiu-se de três amostras iniciais distintas, A, B e C, que sofreram os seguintes pré-tratamentos:

- Amostra A – tratamento térmico de solubilização a 1050°C por 30 minutos e resfriada em água;
- Amostra B – tratamento térmico de precipitação a 700°C por 169h;
- Amostra C – tratamento térmico de precipitação a 800°C por 64h e 18min.

As três amostras passaram por tratamento térmico de dissolução por 10h a 900°C ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ) em forno de aquecimento resistivo Brasimet (Figura 8).



Figura 8 – Forno mufla fabricado pela Brasimet e instalado no PMT-EPUSP [17].

### **3.3 – Técnicas de Análise Microestrutural**

As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas até lixa # 1000 e polidas em diamante com pasta até  $1\mu\text{m}$ . Após o polimento foram observadas em microscópio óptico para garantir a existência de poucos riscos.

Com o objetivo de evidenciar a fase sigma presente nas amostras, fez-se ataque manual com água régia (10ml de água destilada, 12ml de HCl e 8ml de HNO<sub>3</sub>).

As amostras foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) obtendo-se de imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. O microscópio utilizado é da marca Phillips, modelo XL-30, instalado no PMT/USP. A tensão aplicada foi de 20,0 keV, em um vácuo de  $3,7 \cdot 10^{-6}$  mBar.

### **3.4 – Medidas de estereologia quantitativa**

Foram determinadas basicamente as frações volumétricas por meio da porcentagem de pontos incidentes na região desejada ( $P_P$ ) e por meio da fração de linha teste ( $L_L$ ), seguindo as recomendações da norma ASTM [19].

## 4. Resultados e Discussão

Conforme mencionado anteriormente (item 3.2), a amostra A foi solubilizada e as amostras B e C passaram por tratamento térmico de precipitação. Posteriormente, as três amostras sofreram tratamento térmico sob a mesma temperatura e durante o mesmo intervalo de tempo (900°C;10h). Discutiremos abaixo os resultados e observações resultantes de análises das micrografias obtidas com auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As determinações de fração volumétrica de fase sigma presente foram realizadas utilizando a técnica de malha de pontos [19,20] e o método da linha teste [20].

Para facilitar as discussões sobre o mecanismo de precipitação e dissolução das fases, separou-se a fração volumétrica total em regiões de contorno ou interior do grão.

### 4.1 – Amostra A

Neste caso trata-se do aço inoxidável superferrítico 28Cr4Ni2MoNb, solubilizado a 1050°C, ou seja, sem fase precipitada.

Após o tratamento térmico a 900°C por 10h, observou-se que uma pequena quantidade de fase sigma se precipitou. Esse resultado corrobora o trabalho de Pimenta Jr. [13], conforme figuras 5 e 6, onde se prevê que o tratamento a 900°C no tempo mencionado ocasionará apenas um início de precipitação. Nas tabelas 2 e 3 são apresentados os resultados das medições de fração volumétrica.

Tabela 2 – Fração volumétrica da amostra A, medida por malha de pontos.

Região da Amostra	Contorno	Interior do grão	Total
01	1,5 %	0 %	1,5 %
02	2,25 %	0 %	2,25 %
03	11,5 %	0,75 %	12,25 %
04	2 %	0 %	2 %
05	6 %	0 %	6 %
Amostra A	4,65 %	0,15 %	4,8 %

Tabela 3 – Fração volumétrica da amostra A, medida por linha teste.

Região da Amostra	Contorno	Interior do grão	Total
01	4,9%	0 %	4,9 %
02	2,6 %	0 %	2,6 %
03	3,5 %	0,6 %	4,1 %
04	1,7 %	0 %	1,7 %
05	3,4 %	0 %	3,4 %
Amostra A	3,22 %	0,12 %	3,34 %

A região 3 ilustra a seqüência de precipitação . Após uma pré-saturação dos contornos de grão há início de precipitação no interior do grão. A região 3 é mostrada na figura 9, e, indicada pela seta vermelha, podendo-se observar a fase sigma precipitada no interior do grão.

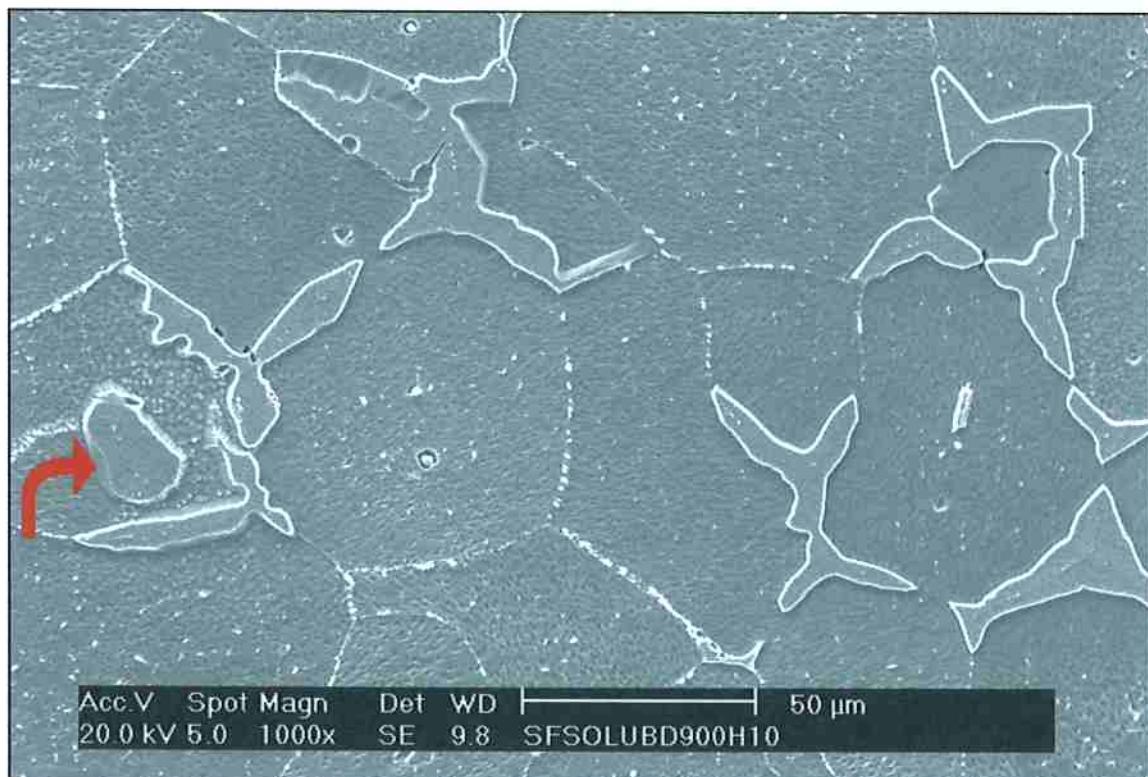


Figura 9 – Precipitação de fase sigma na região 3 da amostra A.

Uma outra observação interessante é que os pontos triplos ou junções triplas (em duas dimensões) de grãos são as regiões naturalmente mais propensas a formação de fase sigma. A figura 10 exemplifica essa afirmação,

pois contém baixa fração de fase sigma, localizada exatamente nesses pontos de intersecção.

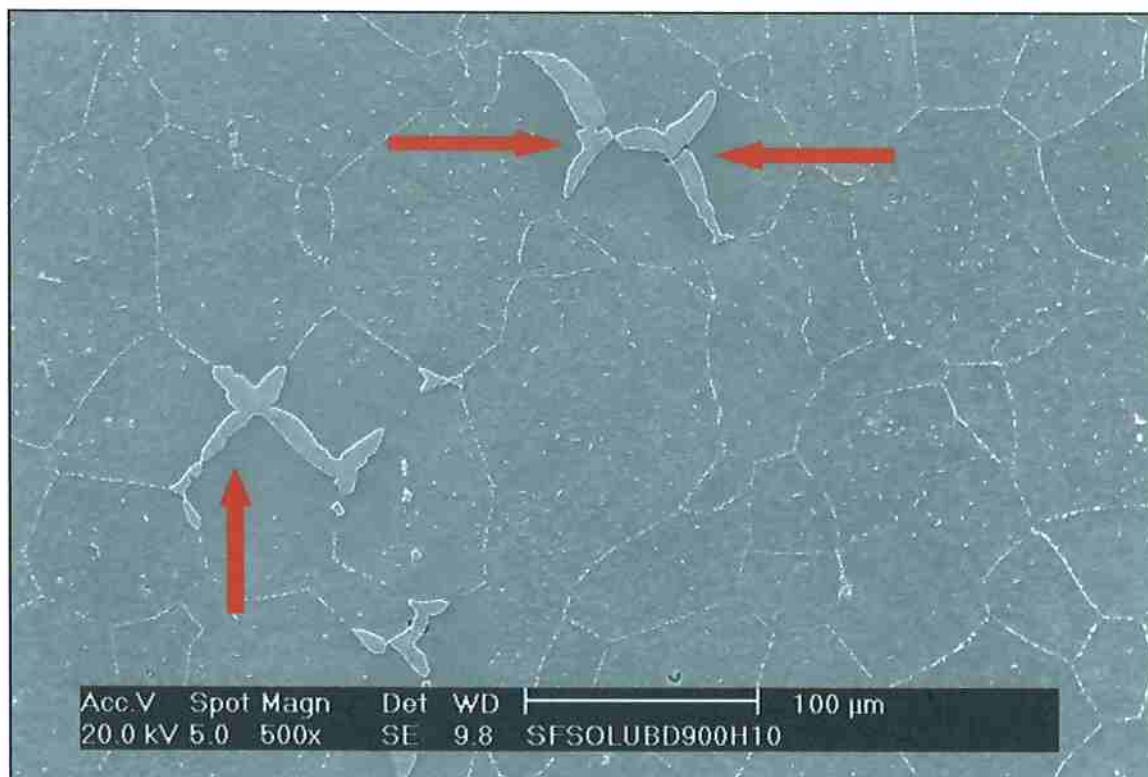


Figura 10 – Região da amostra A que contém precipitações em pontos de intersecção de grãos.

#### 4.2 – Amostra B

Neste caso, trata-se do aço inoxidável superferrítico 28Cr4Ni2MoNb, com tratamento térmico de precipitação a 700°C.

Após o tratamento térmico a 700°C por 169h, o material apresenta fase sigma copiosamente precipitada, conforme ilustra a figura 11.



Figura 11 – Região da amostra B, com fase sigma copiosamente precipitada.

Os valores de fração volumétrica (porcentual) encontrados são apresentados nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Fração volumétrica da amostra B, medida por malha de pontos.

Região da Amostra	Contorno	Interior do grão	Total
01	37%	32,5 %	69,5 %
02	40,1 %	34,4 %	74,5 %
03	34,25 %	39,5 %	73,75 %
04	29,5 %	42 %	71,5 %
05	33,5 %	41,75 %	75,25 %
Amostra B	34,9 %	38 %	72,9 %

Tabela 5 – Fração volumétrica da amostra B, medida por linha teste.

Região da Amostra	Contorno	Interior do grão	Total
01	31,9%	27,8 %	59,7 %
02	33,2 %	32 %	65,2 %
03	28 %	33,5 %	61,5 %
04	24,5 %	37,5 %	62 %
05	30 %	34,5 %	64,5 %
Amostra B	29,5 %	33 %	62,5 %

Após tratamento térmico de dissolução a 900°C por 10h, grande parte da fase sigma foi dissolvida, conforme ilustra a figura 12.



Figura 12 – Região da amostra B, após tratamento de dissolução.

De acordo com estudos de Pimenta Jr [13] e resultados do item 4.1, o início da precipitação ocorre preferencialmente pelos contornos de grão e mais especificamente nas junções triplas de grãos.

Durante o tratamento de dissolução verificou-se que não houve uma região preferencialmente dissolvida. Ou seja, ocorreu dissolução concomitante no contorno de grão e em seu interior. Na figura 13 podemos analisar essa afirmação. Há um “desmanche” proporcional de fase sigma em todas as regiões da amostra.

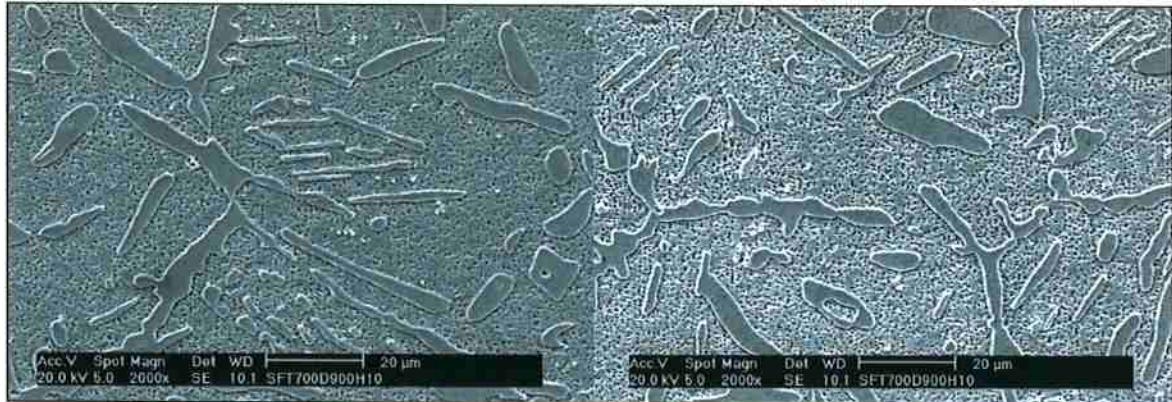


Figura 13 – Regiões da amostra B, após tratamento de dissolução.

Os teores encontrados são apresentados nas tabelas 6 e 7. Há uma dificuldade na leitura da fração volumétrica nos contornos de grão, pois a fase precipitada nessas regiões se desmancha, dificultando distinguir fases do contorno e fases do interior do grão.

Tabela 6 – Fração volumétrica da amostra B, medida por malha de pontos.

Região da Amostra	Contorno	Interior do grão	Total
01	8%	14,75 %	22,75 %
02	11 %	11,9 %	22,9 %
03	8,25%	20 %	28,25 %
04	10,75 %	12,75 %	23,5 %
05	11,25 %	17 %	28,25 %
Amostra B	9,85 % %	15,3 %	25,15 %

Tabela 7 – Fração volumétrica da amostra B, medida por linha teste.

Região da Amostra	Contorno	Interior do grão	Total
01	10,2 %	23,1 %	33,3 %
02	15,6 %	18 %	33,6 %
03	7,1 %	14,7 %	21,8 %
04	10,9 %	13,3 %	24,2 %
05	16 %	9,8 %	25,8 %
Amostra B	12%	15,8 %	27,8 %

Como podemos ver, o teor de dissolução ultrapassou 30%. A tabela 8 consolida as frações iniciais e finais e mostra a porcentagem de fase dissolvida.

Tabela 8 – Consolidação das informações extraídas para a amostra B.

Método	Fração	Contorno	Grão	Total
Malha de Pontos	Precipitada	34,9 %	38 %	72,9 %
	Pós tratamento	9,85 %	15,3 %	25,15 %
	Dissolvida	28,2 %	40,3 %	34,5 %
Linha Teste	Precipitada	29,5 %	33 %	62,5 %
	Pós tratamento	12 %	15,8 %	27,8 %
	Dissolvida	40,7 %	47,9 %	44,5 %

#### 4.3 – Amostra C

Neste caso, trata-se do aço inoxidável superferrítico 28Cr4Ni2MoNb, com tratamento térmico de precipitação a 800°C.

Assim como a amostra B, após o tratamento térmico de precipitação (64h), a fase sigma apresenta-se contínua nos contornos de grão e densa no interior dos mesmos. A figura 14 apresenta fase sigma bastante definida nos contornos de grão e em seu interior.



Figura 14 – Região da amostra C, após tratamento de precipitação.

Os teores encontrados são apresentados nas tabelas 9 e 10.

Tabela 9 – Fração volumétrica da amostra C, medida por malha de pontos.

Região da Amostra	Contorno	Interior do grão	Total
01	42 %	13,25 %	55,25 %
02	42,25 %	16,25 %	58,5 %
03	22 %	28,75 %	50,75 %
04	39,75 %	20,25 %	60 %
05	29,25 %	20,5 %	49,75 %
Amostra B	35,05 %	19,8 %	54,85 %

Tabela 10 – Fração volumétrica da amostra C, medida por linha teste.

Região da Amostra	Contorno	Interior do grão	Total
01	39,75 %	11,5 %	51,25 %
02	40,25 %	12,5 %	52,75 %
03	19 %	27,75 %	46,75 %
04	40,25 %	22 %	62,25 %
05	24,5 %	14,75 %	39,25 %
Amostra B	32,75 %	17,7 %	50,45 %

Após tratamento térmico de dissolução a 900°C por 10h, grande parte da fase sigma foi dissolvida, conforme ilustra a figura 15.

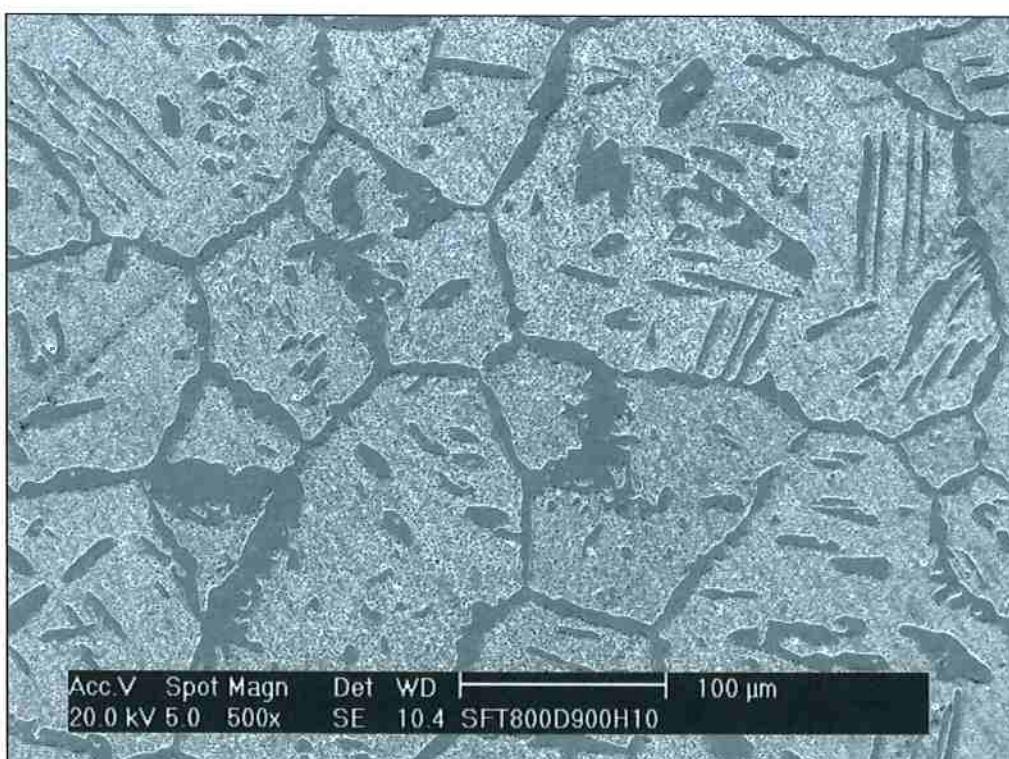


Figura 15 – Região da amostra C, após tratamento de dissolução.

Ao contrário da amostra B, a fase sigma que está no contorno de grão após a dissolução não é desmancada e é facilmente identificada, como podemos notar na comparação feita entre o pré e pós tratamento na figura 16. A fase é bem definida e contínua, além de ser espessa, quando do tratamento. Após ir ao forno, a fase “afina”, mas continua claramente perceptível.



Figura 16 – Comparação entre pré e pós tratamento de dissolução.

Os teores encontrados são apresentados nas tabelas 11 e 12.

Tabela 11 – Fração volumétrica da amostra C, medida por malha de pontos.

Região da Amostra	Contorno	Interior do grão	Total
01	9,25 %	14,25 %	23,5 %
02	17,5 %	11,5 %	29 %
03	20 %	11,25 %	31,25 %
04	22 %	10 %	32 %
05	18 %	13 %	31 %
Amostra B	17,35 %	12 %	29,35 %

Tabela 12 – Fração volumétrica da amostra C, medida por linha teste.

Região da Amostra	Contorno	Interior do grão	Total
01	15,3 %	7,6 %	22,9 %
02	20 %	8,2 %	28,2 %
03	23 %	5,6 %	28,6 %
04	17,8 %	10,5 %	28,3 %
05	16,9 %	8,9 %	25,8 %
Amostra B	18,6 %	8,2 %	26,8 %

Na tabela 13 consolidamos os resultados da amostra C. Nota-se que a dissolução é um pouco maior que na amostra B, porém, podemos observar que a quantidade de fase total presente após tratamento é bastante similar (mesma ordem de grandeza).

Tabela 13 – Consolidação das informações extraídas para a amostra C.

Método	Fração	Contorno	Grão	Total
Malha de Pontos	Precipitada	35,05 %	19,8 %	54,85 %
	Pós tratamento	17,35 %	12 %	29,35 %
	Dissolvida	49,5 %	60,6 %	53,51 %
Linha Teste	Precipitada	32,75 %	17,7 %	50,45 %
	Pós tratamento	18,6 %	8,2 %	26,8 %
	Dissolvida	56,8 %	46,3 %	53,1%

Analisando as micrografias percebe-se que toda a fase se dissolve proporcionalmente como em B. A leitura da fração volumétrica é mais precisa em C, justamente devido à morfologia da fase.

## 5. Conclusões

Com base na revisão da literatura e nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que, para o material estudado:

- Tratamentos térmicos realizados a 700°C e 800°C causam copiosa precipitação de fase sigma. Na temperatura mais baixa, a morfologia da fase precipitada é facetada, em agulhas. Na temperatura mais elevada, a morfologia tende a ser mais arredondada e a fase no contorno é mais claramente definida e espessa;
- Enquanto na amostra isenta de sigma (solubilizada) ocorreu pequena precipitação de sigma durante o tratamento térmico a 900°C por 10 horas, nas duas amostras pré-envelhecidas a 700 e a 900°C e contendo grande quantidade de sigma ocorreu significativa dissolução da fase sigma e mudanças significativas na microestrutura;
- Amostras com frações volumétricas, morfologias e distribuições distintas de fase sigma durante tratamento térmico a 900°C por 10 horas convergem para frações totais muito próximas;
- A seqüência de precipitação observada (precipitação primeiro nas junções triplas de grãos, seguida de precipitação nos contornos e finalmente no interior dos grãos) não foi detectada durante a dissolução, que ocorreu de forma simultânea nos contornos e no interior dos grãos.

## 6. Referências Bibliográficas

- [1]. A. F. PADILHA: Algumas observações sobre o descobrimento e o desenvolvimento dos aços inoxidáveis. *Anais do I Seminário Brasileiro sobre Aços Inoxidáveis*, pp 3-15, ABM, São Paulo, 1989.
- [2]. M. POHL, A. F. PADILHA: Aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. *Nickel, Ano III, nº8*, pp 7, 1988.
- [3]. P. T. GEMPERLE: Efeito das fases  $\sigma$  e  $\alpha'$  na fratura de um aço inoxidável superferrítico. *Trabalho de formatura*, pp 1-16, EPUSP, São Paulo, 2000.
- [4]. A. F. PADILHA, L. C. GUEDES: Aços Inoxidáveis Austeníticos – Microestrutura e Propriedades. *Hemus Editora Limitada*, pp 12, São Paulo, 1994.
- [5]. R. KIESSLING: 31ST Hatfield memorial lecture: stainless steels-materials in competition. *Metals Technology, vol 11*, pp 169-180, 1984.
- [6]. [www.intersteel.com.br](http://www.intersteel.com.br) – acesso em 08 de novembro de 2007 às 15h58
- [7]. J. R. DAVIS: ASM Speciality Handbook: Stainless Steels. *Metals Park*, v.1, pp 577, Ohio, 1994.
- [8]. B. BAROUX: The 17%Cr ferritic stainless steels. *P. Lacombe, B. Baroux and G. Beranger (Eds)*, pp 507 – 534, les éditions de physique, France, 1993.
- [9]. R. F. STEIGERWALD, H. J. DUNDAS, R. D. REDMOND and R. M. DAVISON: The physical metallurgy of Fe-Cr-Mo ferritic stainless steels. *In Stainless Steel' 77, R. Q. Barr (Editor)*, pp 57-76, Climax Molybdenum Company, London, England, 1978.
- [10]. T. F. ANDRADE: Precipitação de fase de laves no aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb, *Dissertação de Mestrado*, EPUSP, São Paulo, 2006.
- [11]. G. F. VANDER VOORT, G. M. LUCAS and E. P. MANILOVA: Metallography and microstructures of heat-resistant alloys, metallography and microstructures. *ASM Handbook, ASM International*, vol. 9, pp 820-859, 2004.
- [12]. METALS HANDBOOK, 8<sup>th</sup> EDITION: Metallography, Structures and Phase Diagrams, *American Society for Metals (ASM)*, vol. 8, pp 421-425, 1973.

- [13]. F. C. PIMENTA JUNIOR: Transformações de fase no estado sólido do aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb, *Tese de Doutorado*, EPUSP, São Paulo, 2001.
- [14]. B. WEISS, R. STICKLER: Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel, *Metallurgical Transaction*, vol. 3, pp 851-864, 1972.
- [15]. S. NANA and M. B. CORTIE: Retardation of intermetallic phase formation in experimental superferritic stainless steels, *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27A, pp 2436-2444, 1996.
- [16]. [www.labmat.com.br/diagrama.html](http://www.labmat.com.br/diagrama.html) – acesso em 13 de novembro de 2007 às 13h43
- [17]. [www.infocria.com.br](http://www.infocria.com.br) - acesso em 13 de novembro de 2007 às 13h59
- [18]. [www.nucleoinox.org.br](http://www.nucleoinox.org.br) – acesso em 13 de novembro de 2007 às 17h05
- [19]. ASTM (American Society for Testing and Materials): E0562 - Standard Test Method for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count, pp 1-7.
- [20]. P. R. RIOS, A. F. PADILHA: Transformações de Fase, *Editora Artliber*, pp 13-33, São Paulo, 2007.