

QUANTIFICAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS EM AÇO INOXIDÁVEL SUPERDÚPLEX POR ESTEREOLOGIA QUANTITATIVA – EFEITO DE DIFERENTES FONTES DE IMAGENS

Mariana Bortoletto Paschoal¹

Raquel Romana²

Rodrigo Magnabosco¹

Resumo

O objetivo deste trabalho é a quantificação por estereologia quantitativa de fases intermetálicas formadas em envelhecimento a 850°C de aço inoxidável superdúplex utilizando imagens de elétrons retroespalhados obtidas por microscopia eletrônica de varredura (BSC-MEV), comparando com a quantificação realizada com imagens de microscopia óptica (MO) após ataque eletrolítico seletivo de 10% de KOH. Para tal, amostras do aço inoxidável superdúplex UNS S32750, previamente laminado a quente e tratado a 1.100°C por 30 minutos com resfriamento em água, foram envelhecidas isotermicamente a 850°C entre 10 min e 816 h, com o objetivo de produzir microestruturas com diferentes frações de fases. Ao final do procedimento experimental, pode-se observar que com o microscópio eletrônico de varredura pode se quantificar a fração de fases intermetálicas chi e sigma, além de nitretos de cromo, não distinguíveis no microscópio ótico; além disso, a somatória da fração de sigma e chi obtida por BSC-MEV é sempre inferior a fração destas fases obtidas por MO, mostrando as vantagens se quantificar estas fases por estereologia quantitativa de imagens de BSC-MEV.

Palavras-chave: Aço inoxidável superdúplex; Fases intermetálicas; Análise quantitativa.

QUANTIFICATION OF INTERMETALLIC PHASES IN SUPERDUPLEX STAINLESS STEEL BY QUANTITATIVE STEREOLOGY – EFFECT OF DIFFERENTS SOURCES OF IMAGES

Abstract

The objective of this work is the quantification by quantitative stereology of intermetallic phases formed in aging at 850°C of superduplex stainless steel using backscattered electron images obtained by scanning electron microscopy (BSC-SEM), comparing with the quantification performed on images of optical microscopy (OM) after selective electrolytic etching in 10% KOH. Samples of superduplex stainless steel UNS S32750, previously hot rolled and treated for 30 min at 1100°C followed by water quenching, were aged between 10 min and 816 h, in order to obtain microstructures with different phases fractions. It can be observed that chi and sigma intermetallic phases can be quantified from BSC-SEM images, and also chromium nitrides can be quantified, being those phases indistinguishable in OM; furthermore, the sum of sigma and chi fractions obtained by BSC-SEM is always inferior to the fraction of phases obtained by optical microscopy, showing the advantages of quantifying this phases by quantitative stereology of images by BSC-SEM.

Keywords: Superduplex stainless steel; Intermetallic phases; Quantitative analysis.

1 INTRODUÇÃO

A demanda por um material de alta resistência mecânica e à corrosão em indústrias químicas, petroquímicas e *offshore* tem aumentado, e para suprir tal demanda uma boa opção é a classe dos aços inoxidáveis dúplex (AID), constituídos de aproximadamente 50% de ferrita e 50% de austenita em sua estrutura [1].

Entretanto, para se obter esta estrutura deve se submeter os AID a temperaturas elevadas, entre 1.000°C e 1.200°C, resfriando-os rapidamente a seguir, para evitar várias transformações na estrutura como formação das fases sigma (σ), chi (χ) e nitretos de cromo (Cr_2N), que se formam entre 600°C e 950°C, já que a formação destas

¹Departamento de Engenharia de Materiais, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, SP, Brasil. E-mail: mariana.paschoal@hotmail.com

²Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, SP, Brasil.

fases deletérias compromete diretamente sua tenacidade e sua resistência à corrosão [1,2].

A fase sigma é considerada a principal responsável pela degradação das propriedades do aço, tanto mecânicas devido a sua fragilidade, quanto de resistência à corrosão, devido aos seus altos teores de cromo e de molibdênio, levando a empobrecimento nestes elementos na matriz adjacente. Como os AID possuem molibdênio, também poderá ocorrer a precipitação de fase chi, sendo esta considerada núcleo de precipitação para a fase sigma. Além disso, devido a redução da fração volumétrica de austenita presente, consumida pela fase sigma, há um aumento de nitrogênio nesta fase e a consequente precipitação de nitretos de cromo [3].

Para quantificar a formação de fases intermetálicas (sigma e chi) e nitretos utiliza-se a estereologia quantitativa a partir de imagens obtidas ou por microscopia eletrônica de varredura (BSC-MEV) de amostras polidas, ou por microscopia óptica (MO) após ataque seletivo às fases de interesse, sendo o mais comum o eletrolítico a 2 Vcc em solução 10% de KOH por 1 minuto.

Por microscopia eletrônica de varredura, usando imagens de elétrons retroespalhados (BSC-MEV) de superfícies apenas polidas metalograficamente, todas as fases podem ser facilmente identificadas. Sendo a fase chi mais rica em molibdênio (o elemento de maior massa atômica na composição nominal dos aços dúplex) do que a fase sigma, que por sua vez é mais rica em molibdênio que ferrita e austenita, é possível o contraste diferencial entre estas fases. Devido a concentração diferencial de átomos nestas fases, átomos com maior massa atômica, geram um espalhamento elástico mais intenso de elétrons na qual tiveram interação com o feixe eletrônico, ou seja, a energia de espalhamento da fase chi é superior do que a fase sigma, concluindo que a fase chi tem aspecto mais claro que a fase sigma. Em contrapartida, como os nitretos, quando formados, são compostos por nitrogênio e cromo, a massa atômica média desta fase é inferior a todas as demais, e assim estes se apresentarão pretos nas imagens de elétrons retroespalhados, devido a menor energia na qual houve o característico espalhamento. Assim, usando-se BSC-MEV é possível a distinção destas três fases (sigma, chi e nitretos), permitindo sua quantificação [4-7].

Já o ataque eletrolítico em solução 10% KOH gera película sobre as fases intermetálicas sigma e chi, diferenciando-as das demais fases, mas não fazendo distinção das mesmas.

Sendo assim, este trabalho tem como objetivo o estudo do aço UNS S32750 através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a quantificação por estereologia quantitativa das fases formadas durante envelhecimento isotérmico a 850°C, comparando os resultados com os obtidos após quantificação usando imagens de microscopia óptica após ataque seletivo à fase sigma.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O material em estudo foi adquirido como barra cilíndrica de 20 mm de diâmetro, laminada a quente e posteriormente tratada a 1.100°C por 30 minutos e resfriada em água. As barras foram cortadas transversalmente com espessura de 10 mm, produzindo-se 11 amostras que foram envelhecidas a 850°C entre 10 min e 816h. A composição química do material pode ser constatada na Tabela 1.

As amostras passaram pelo processo de preparação metalográfica até a obtenção de superfície com acabamento polido em diamante de 1 µm de granulometria.

Após este processo, foram obtidas de cada condição 20 imagens de elétrons retroespalhados, em microscópio eletrônico de varredura (BSC-MEV) CamScan CS3200LV, correspondendo a área total de observação de 0,224 mm². Para equalização do contraste entre as fases em todas as imagens de uma mesma condição, o ajuste dos parâmetros do microscópio eletrônico de varredura foi padronizado, compreendendo tensão de aceleração aplicada ao feixe de elétrons mantida em 20kV, e com manutenção de valores de brilho, contraste e distância de trabalho.

Devido à análise de elétrons retroespalhados das amostras envelhecidas permitir a diferenciação das fases sigma, chi e nitretos por diferentes tons de cinza, foi realizada análise de estereologia quantitativa utilizando o software OLYMPUS AnalySIS para determinação de frações volumétricas destas três fases.

Após a obtenção das imagens BSC-MEV das superfícies polidas, as amostras sofreram ataque eletrolítico seletivo com solução de 10% de hidróxido de potássio (KOH) com diferença de potencial de 2Vcc por 1 minuto. Este ataque permitiu a obtenção de micrografias (MO), pelo uso do microscópio óptico Leica modelo DMLM, a revelação das fases intermetálicas chi e sigma em tom escuro, permitindo a quantificação da fração volumétrica de fases intermetálicas, com o uso do mesmo software já citado, medindo-se área equivalente a analisada por BSC-MEV.

Para discussão dos resultados, foi também utilizado o software Thermo-Calc® e a base de dados TCFE7, obtendo-se as frações volumétricas de fases em equilíbrio na temperatura de 850°C.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens da Figura 1 foram obtidas por microscopia óptica (MO) após o ataque eletrolítico de KOH (Figura 1a) e por microscopia eletrônica de elétrons retroespalhados (BSC-MEV) da amostra envelhecida a 850°C por 1 hora, e mostram as formas microestruturais típicas das amostras

Tabela 1. Composição química (% em massa) do aço UNS S32750 em estudo

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

estudadas, podendo-se observar a diferença de ferrita (α), austenita (γ), sigma (σ), chi (χ) e nitretos de cromo (Cr_2N), na imagem BSC-MEV (Figura 1b), observando-se inclusive a microestrutura “coral” da fase sigma, já apresentada por outros autores [8]. Contudo, percebe-se que a imagem de MO (Figura 1a) é incapaz de distinguir as duas fases intermetálicas (σ e χ), e não revela a riqueza morfológica da microestrutura, dada a menor resolução do microscópio óptico e a formação de película sobre as fases intermetálicas.

Nas Figura 2a, b, a aparição dos nitretos de cromo (Cr_2N) nas amostras envelhecidas a 850°C por 2 horas e 12 horas pode ser detectada quando se usam imagens de elétrons retroespalhados. Também se notam pontos brancos nestas figuras, que podem ser associados a fase chi (χ), mais rica em molibdênio.

Na Figura 3a, referente a amostra envelhecida a 850°C por 10 min, podem ser destacadas as três principais fases alvo de quantificação neste estudo: chi (branca), sigma (cinza clara) e nitretos (pretos). Na Figura 3b, uma imagem da amostra

solubilizada mostra que poucas inclusões de óxidos também possuem cor preta nas imagens. Assim quantificou-se a fração de inclusões nesta amostra, resultando em $0,14 \pm 0,07\%$. Na quantificação de nitretos, devido a impossibilidade de separação entre estes e as inclusões, mediu-se a fração total de fase “preta”, descontando-se este valor de inclusões.

Avaliando-se vários intervalos de tempo de envelhecimento, pode-se observar que a quantidade de sigma (σ) e nitretos (Cr_2N), aumenta, sendo decrescente a formação da fase chi confirmando sua solubilização na fase sigma [1].

De acordo com a Figura 4, pode se identificar o aumento da fração de fase sigma para valores de até aproximadamente 32% em 816 horas. Entre 10 minutos e 6 horas, pode-se identificar um aumento contínuo desta fase, verificando em tempos maiores uma certa estabilidade de sua fração volumétrica.

Para melhor análise, as Figura 5a, b indicam o aumento da fase sigma no envelhecimento a 850°C no intervalo de

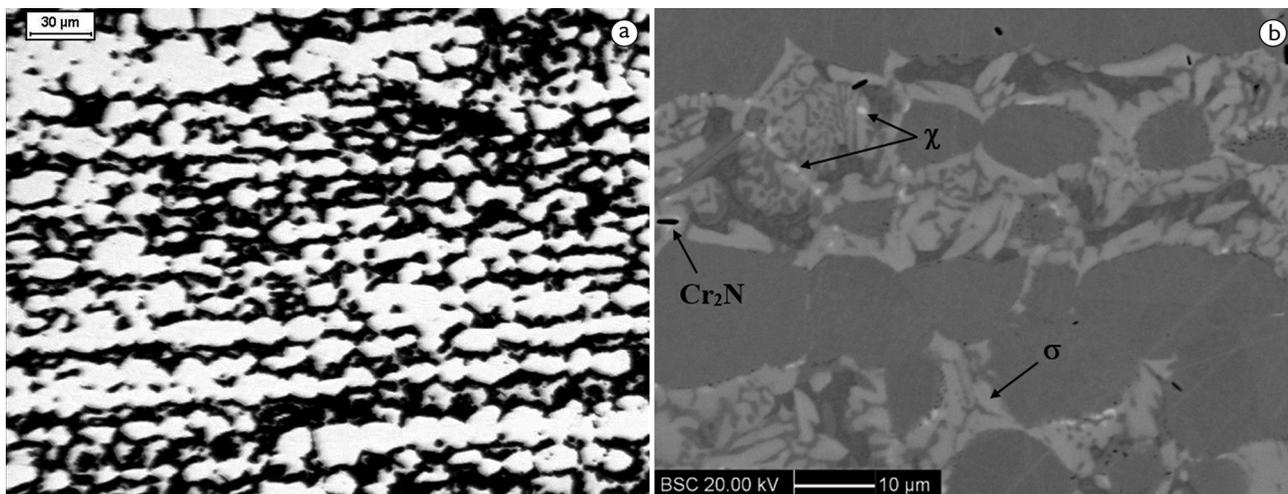


Figura 1. Microestrutura da amostra envelhecida a 850°C por 1 h: (a) MO, (b) MEV-BSC.

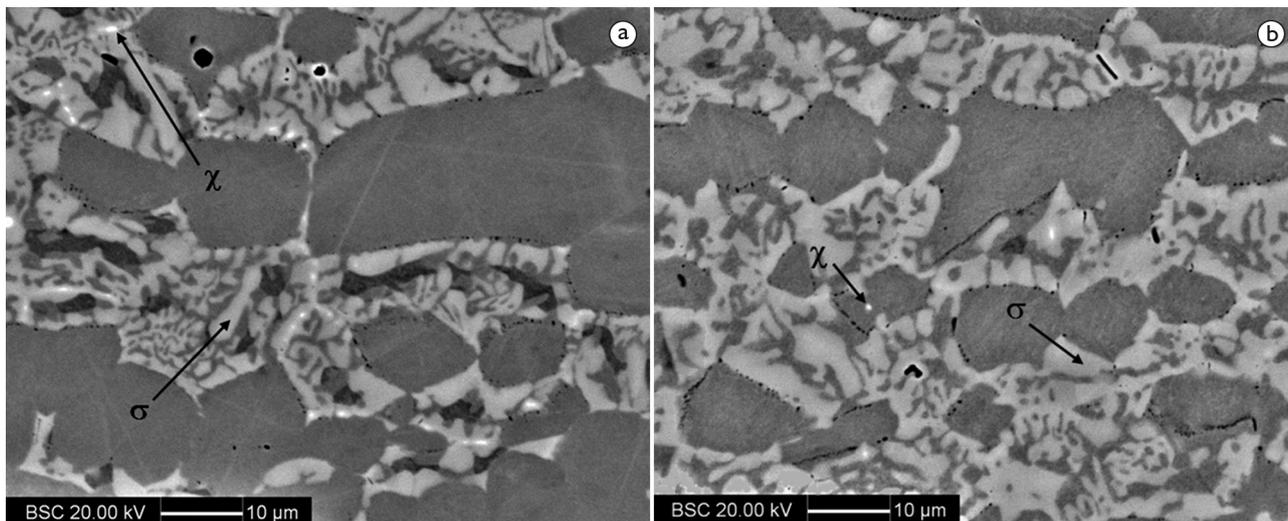


Figura 2. Microestrutura observada por MEV-BSC da amostra envelhecida a 850°C por: (a) 2 h; (b) 12h.

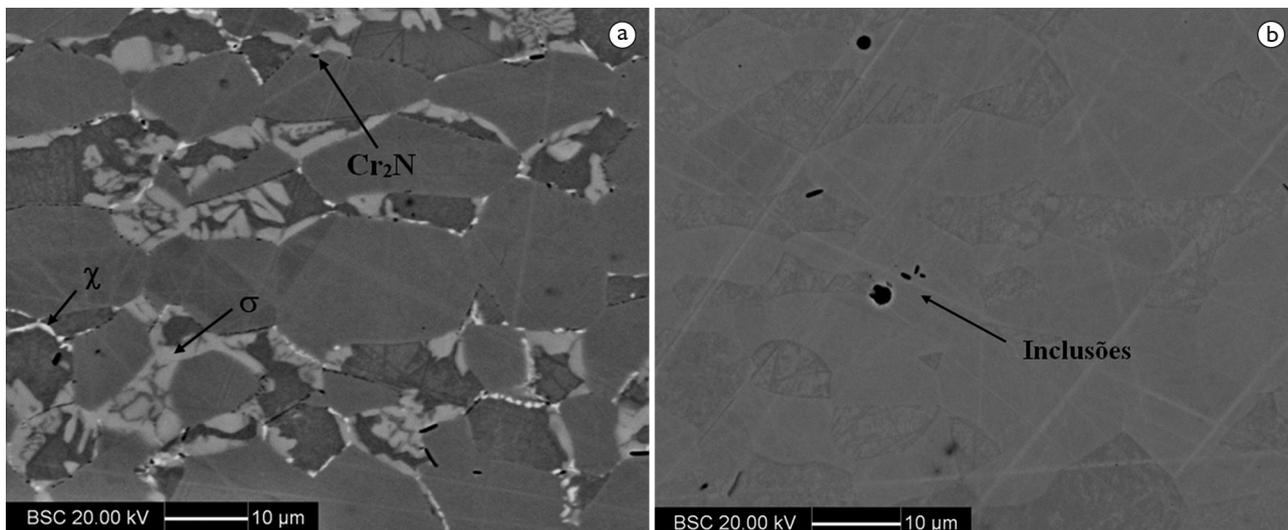


Figura 3. Microestrutura observada por MEV-BSC: (a) amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos, e (b) amostra solubilizada.

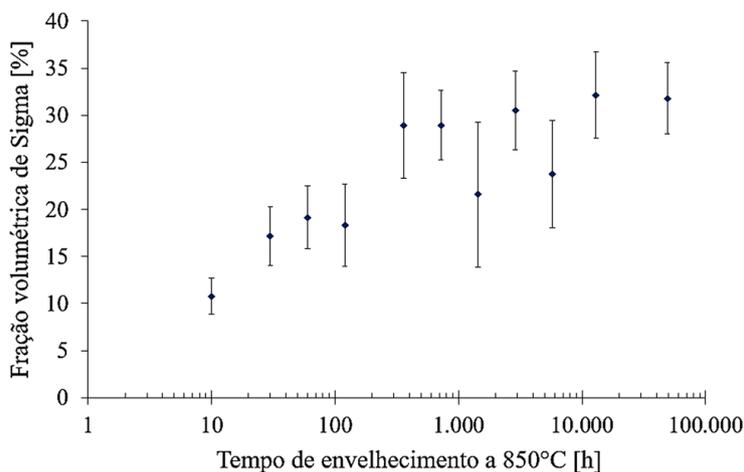


Figura 4. Fração volumétrica de sigma determinada em imagens de BSC-MEV em função do tempo de envelhecimento a 850°C.

30 minutos e 816 horas, respectivamente, e a mudança morfológica de fase sigma, da estrutura coral para estrutura maciça, devido ao crescimento e coalescimento desta fase [8].

Devido maior teor de nitrogênio na austenita, e maior teor de cromo na ferrita, há formação de nitretos de cromo nas interfaces entre ferrita e austenita, próximo da formação de fase sigma [3]. Como observado nos dados de fração volumétrica da Figura 6, ocorre a precipitação de nitretos de cromo, que se torna mais pronunciada após 10 h de envelhecimento a 850°C.

Observa-se por imagens obtidas de elétrons retroespalhados a formação destes nitretos em 24 horas de envelhecimento na temperatura de 850°C na Figura 7a, e seu aumento considerável em 216 horas, na Figura 7b.

Ao contrário da fase sigma e dos nitretos, há uma diminuição significativa da fase chi (χ), como observado na Figura 8. Analisando-se o aumento do volume de sigma e a diminuição de chi nos mesmos parâmetros de envelhecimento,

pode-se considerar válida a hipótese de chi atuar como núcleo heterogêneo para a precipitação da fase sigma e ser consumido durante o crescimento desta, como já mostrado em outros trabalhos [9, 10].

Nas Figura 9a, b, pode-se observar que a quantidade de fase chi diminuiu significativamente entre o intervalo de envelhecimento de 10 minutos e 6 horas.

Na Figura 10, comparam-se os valores de frações de fases obtidas das imagens de MEV-BSC com os medidos por microscopia óptica (MO) após ataque eletrolítico em solução 10% KOH. Pode se observar que a quantidade de fase sigma atinge um valor máximo de 32%, quando medida em imagens BSC-MEV; contudo, através de MO, observa-se que a porcentagem quase atinge 70%, mostrando que na técnica de microscopia óptica a fração de sigma é superestimada. Além disso, a comparação da fração total de fases intermetálicas (sigma e chi) medidas nas imagens MEV-BSC com a fração de intermetálicos medida nas

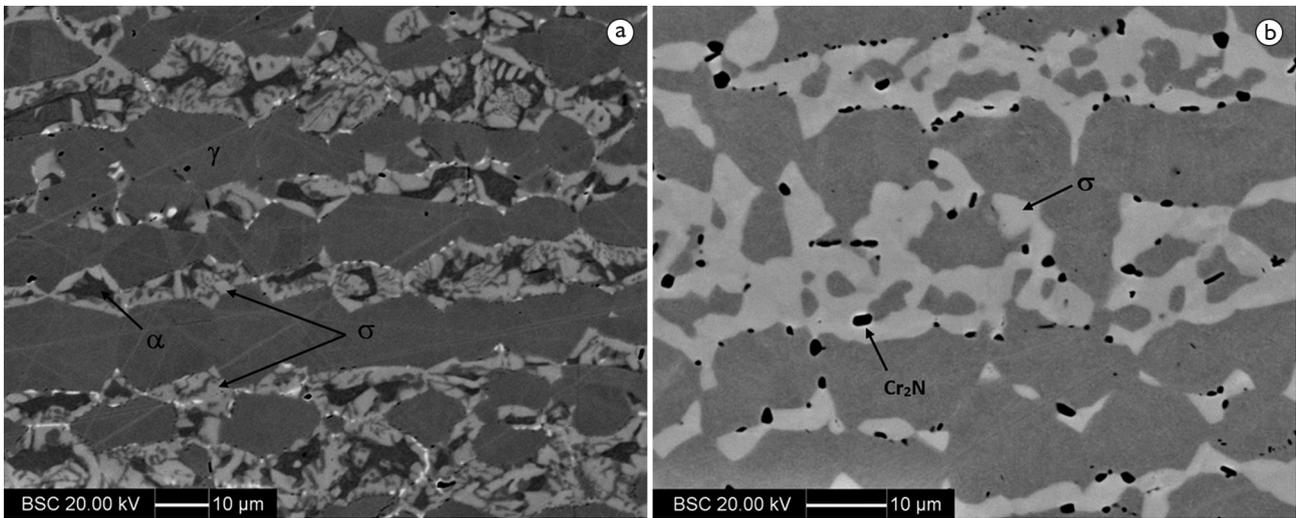


Figura 5. Microestrutura observada por MEV-BSC: (a) amostra envelhecida a 850°C por 30 minutos, (b) amostra envelhecida a 850°C por 816 horas.

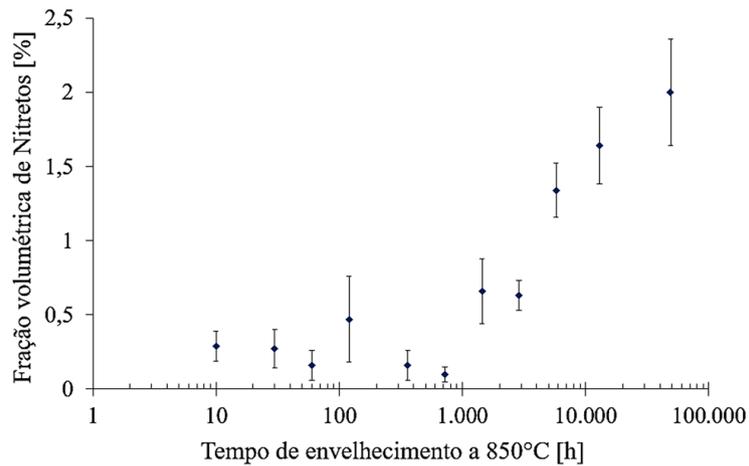


Figura 6. Fração volumétrica de nitretos de cromo medida em imagens de BSC-MEV em função do tempo de envelhecimento a 850°C.

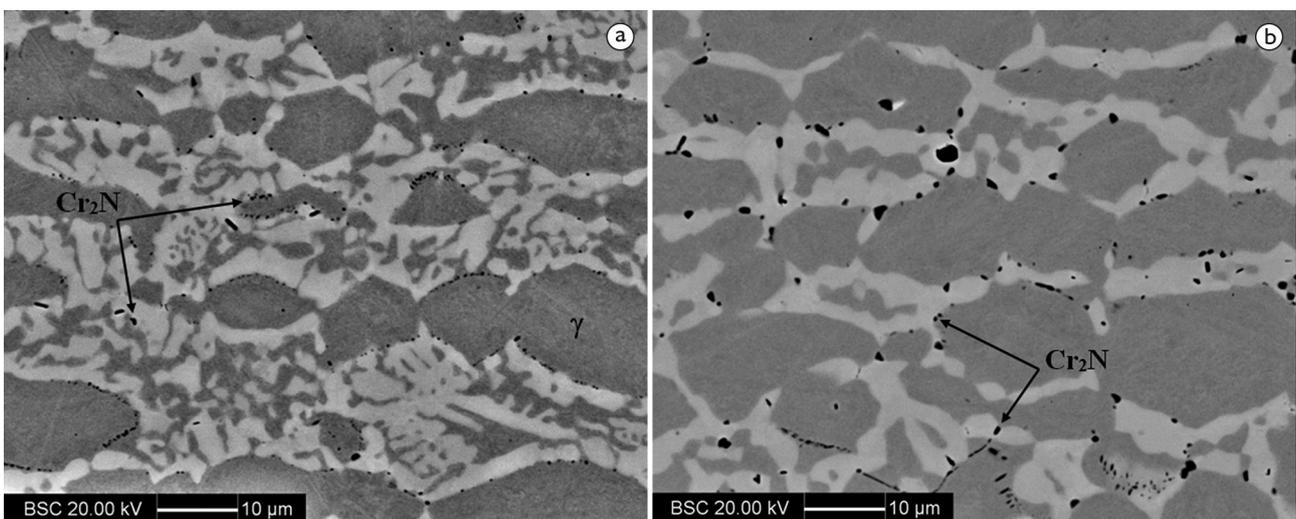


Figura 7. Microestrutura observada por MEV-BSC: (a) amostra envelhecida a 850°C por 24 horas, (b) amostra envelhecida a 850°C por 216 horas.

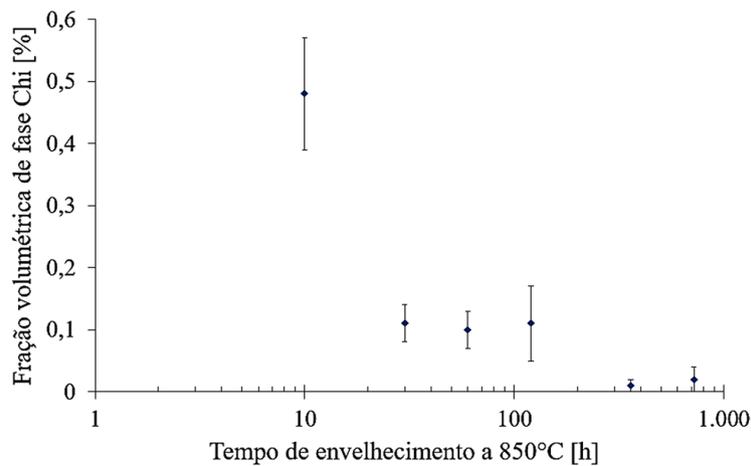


Figura 8. Fração volumétrica de fase chi medida em imagens de BSC-MEV em função do tempo de envelhecimento a 850°C.

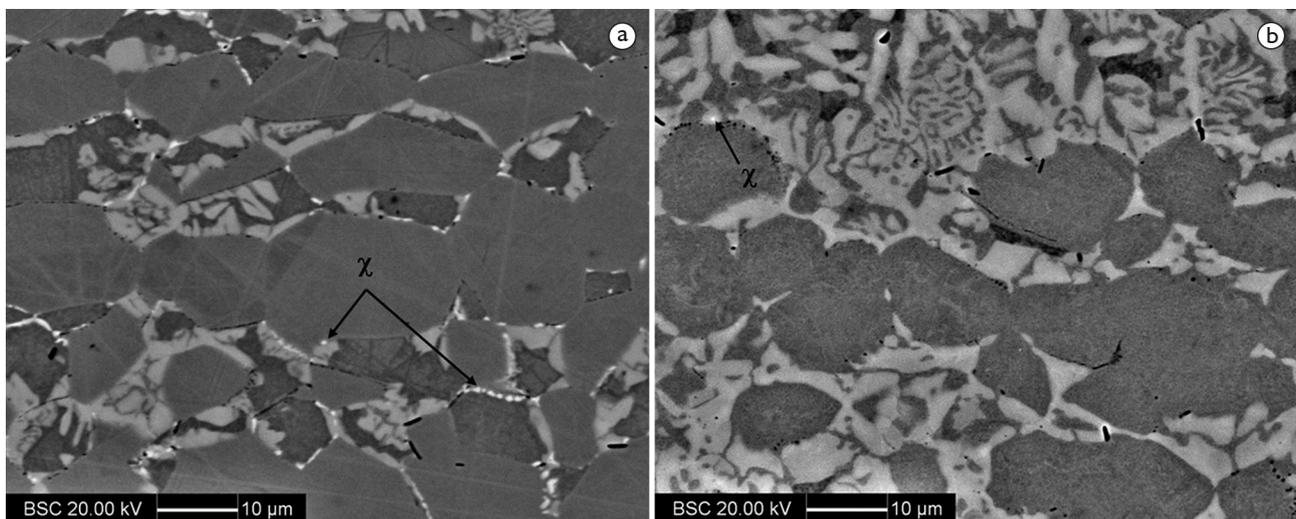


Figura 9. Microestrutura observada por MEV-BSC: (a) amostra envelhecida a 850°C por 10 minutos, (b) amostra envelhecida a 850°C por 6 horas.

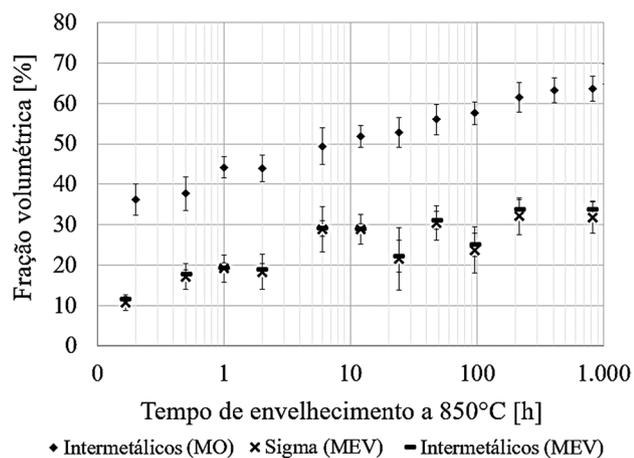


Figura 10. Gráfico de fração volumétrica de fases pelo tempo de envelhecimento em amostras tratadas termicamente a 850°C.

imagens de MO reforça a hipótese de que a medição por microscopia óptica superestima a fração de fase medida, muito provavelmente devido à dificuldade de resolução das fases em MO mostrada na Figura 1a. Este fato, associado à impossibilidade de detecção de fase chi e nitretos de cromo pela microscopia óptica, fazem da técnica por MEV utilizada neste trabalho a mais adequada para a quantificação das fases presentes após o envelhecimento de um aço superdúplex.

O diagrama da Figura 11 mostra as frações de fases em equilíbrio no aço em função da temperatura calculadas em Thermo-Calc com a base de dados TCFE7. Buscando-se os dados referentes à temperatura de 850°C, observa-se que a fração teórica de sigma é de aproximadamente 0,315 (31,5%) e a fração de nitretos foi quantificada por volta de 0,020 (2,0%), valores praticamente idênticos aos obtidos através da técnica de MEV (32% e 2% respectivamente).

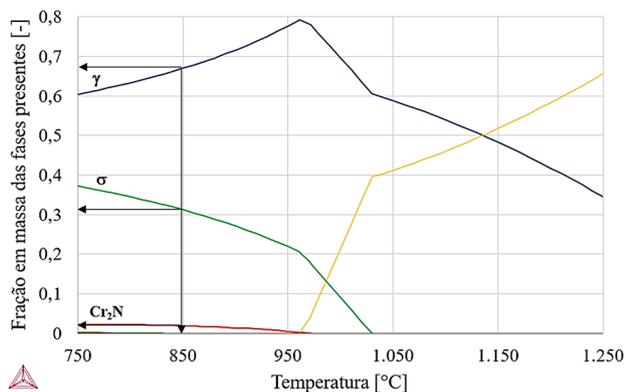


Figura 11. Diagrama de fração de fases em equilíbrio em função da temperatura, obtido pelo software Thermo-Calc® com base de dados TCFE7, para um aço de composição Fe-24,95%Cr-6,91%Ni-3,78%Mo-0,43%Mn-0,263%N-0,26%Si,083%Cu.

Nota-se ainda que a fase chi não aparece como fase de equilíbrio na simulação realizada, o que corrobora a afirmação de que esta fase é um núcleo heterogêneo para a formação de fase sigma, sendo consumida com o progresso do envelhecimento e deixando de existir quando o sistema tende ao equilíbrio.

4 CONCLUSÕES

Após analisar amostras do aço UNS S32750 envelhecidas a 850°C em intervalos variados de tempo concluiu-se que com o aumento do tempo de envelhecimento, a fração

volumétrica de fase sigma (σ) e de nitretos de cromo (Cr_2N) aumenta, sendo que a primeira tem um aumento significativo em até 6 horas, enquanto os nitretos de cromo são estáveis nestes primeiros intervalos, e apresentam uma precipitação mais pronunciada a partir de 10 horas.

Já a fase chi (χ) difere das outras fases devido à sua diminuição significativa de fração observada logo nos dois primeiros intervalos (10 minutos e 30 minutos), sendo inexistente após 12 horas de envelhecimento, podendo-se afirmar a hipótese de que esta fase precede a precipitação da fase sigma.

Em relação aos métodos de quantificação, comparando com o procedimento de microscopia ótica após ataque metalográfico com a análise por elétrons retroespalhados de amostras polidas, nota-se que esta última possibilitou a distinção da fase chi e nitretos de cromo, sendo observadas por microscopia ótica indistintamente como fase sigma.

Avaliando-se a fração de fase sigma obtida através das duas técnicas, observou-se um valor superestimado de fração volumétrica presente quando a análise é conduzida por microscopia ótica. Mesmo somando as fases constituintes (sigma, chi e nitretos de cromo, impossíveis de se detectar pela microscopia ótica), não é possível atingir a quantificação de sigma anteriormente realizada, concluindo-se a imprecisão desta. Portanto, por microscopia eletrônica de varredura, com os devidos ajustes de parâmetros para melhor visualização, pode-se distinguir as fases intermetálicas presentes, e quantificar as suas frações volumétricas com maior exatidão.

REFERÊNCIAS

- 1 Nilsson JO. Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*. 1992;8(8):685-700. <http://dx.doi.org/10.1179/mst.1992.8.8.685>.
- 2 Alvarez-Armas I, Degallaix-Moreuil S. Duplex stainless steels. Londres: ISTE; 2009. p. 125-128.
- 3 Magnabosco R. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel. *Materials Research*. 2009;12(3):321-327. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-14392009000300012>.
- 4 Goldstein JI, Newbury DE, Echlin P, Joy DC, Lyman CE, Lifshin E, et al. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. 3. ed. Nova Iorque: Springer; 2003.
- 5 Calliari I, Brunelli K, Dabalà M, Ramous E. Measuring secondary phases in duplex stainless steels. *JOM*. 2009;61(1):80-83. <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-009-0016-8>.
- 6 Magnabosco R, Santos DC. Intermetallic phases formation during short aging between 850°C and 950°C of a superduplex stainless steel. *Journal of Materials Research and Technology*. 2012;1(2):71-74. [http://dx.doi.org/10.1016/S2238-7854\(12\)70013-3](http://dx.doi.org/10.1016/S2238-7854(12)70013-3).
- 7 Calliari I, Zanesco M, Ramous E, Bassani P. Effects of isothermal ageing and continuous cooling after solubilization in a duplex stainless steel. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2007;16(1):109-112. <http://dx.doi.org/10.1007/s11665-006-9017-8>.
- 8 Pohl M, Storz O, Glogowski T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. *Materials Characterization*. 2007;58(1):65-71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015>.

- 9 Santos DC, Magnabosco R, Moura C No. Influence of sigma phase formation on pitting corrosion of an aged UNS S31803 duplex stainless steel. *Corrosion*. 2013 [acesso em 14 maio 2015];69:900-911. Disponível em: <http://corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/0768>.
- 10 Melo EB, Magnabosco R, Moura C No. Influence of the microstructure on the degree of sensitization of a duplex stainless steel UNS S31803 aged at 650°C. *Materials Research*. 2013 [acesso em 14 maio 2015];16(6):1336-1343. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/mr/v16n6/aop_1920.pdf.

Recebido em: 20 Mai. 2015

Aceito em: 10 Ago. 2015