

# O Estado da Arte da Precipitação de Fase Sigma em Aços Inoxidáveis Austeníticos: Foco na Liga AISI 316L

L.H. Guilherme; M.F. de Oliveira  
Av. Trabalhador são-carlense, 400, São Carlos-SP (lh.guilherme@usp.br)  
Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), Universidade de São Paulo (USP)

## Resumo

*O objetivo do presente estudo foi apresentar uma revisão do estado da arte referente à precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos. Para isto, apresentou-se uma síntese do mecanismo de precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis duplex e ferrítico e, em seguida, o mecanismo de precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos foi discutida a partir de duas condições: (a) estrutura totalmente austenítica, apresentando uma cinética extremamente lenta de precipitação; (b) estrutura com certo teor de ferrita delta, tais como em juntas soldadas, que aceleram a cinética de precipitação, sendo observada a partir de 0,3 horas, quando o material é exposto à temperatura adequada. Concluiu-se que é necessário o controle da fração volumétrica de ferrita delta formada em aços inoxidáveis austeníticos, visto que é principalmente a partir deste microconstituente que a fase sigma precipita.*

**Palavras-chave:** Aço inoxidável AISI 316L; fase sigma, ferrita delta, corrosão.

## 1 INTRODUÇÃO

A literatura define o aço inoxidável como uma liga de Fe-Cr que contém um mínimo de 11% de Cr e diversos elementos de liga, entre eles: Ni, Mo, Ti, Nb, Al, Cu, N. Estes elementos de liga, em particular o cromo, fornecem uma excelente resistência à corrosão quando se compara os inoxidáveis com os aços carbono. Isto ocorre porque o cromo presente na liga, quando entra em contato com o ar atmosférico ou outro meio oxidante, tem a tendência de formar, rapidamente, uma camada de óxido de cromo na superfície destas ligas. Esta camada de óxido se torna uma barreira invisível, contínua, aderente, impermeável e praticamente insolúvel em numerosos reagentes. Ela é chamada de camada passiva e tem a função de proteger a superfície do aço contra processos corrosivos. <sup>(1, 2, 3)</sup>

A classificação dos aços inoxidáveis é realizada de acordo com a microestrutura da liga, definida em função do tipo e quantidade de elementos de liga presentes no aço. Os elementos de liga podem ser agrupados entre os que estabilizam a ferrita (Cr, Si, Mo, Ti e Nb), e os que estabilizam a austenita (Ni, C, N e Mn). <sup>(4)</sup>

É possível avaliar o efeito na estrutura, obtida após a solidificação, devido aos elementos de liga que estão presentes na composição química dos aços inoxidáveis. Para isso, foram desenvolvidas expressões que os agrupam conforme seus efeitos ferritizantes e austenitizantes, denominados, respectivamente, por cromo equivalente ( $Cr_{eq}$ ) e níquel equivalente ( $Ni_{eq}$ ).<sup>(5)</sup>

Os elementos de liga presentes na composição química do aço são adicionados para elevar a sua resistência à corrosão, mas podem acarretar na precipitação de fase intermetálicas, como a fase sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ) e fases de Laves. A fase  $\sigma$  é a principal fase intermetálica em termos de degradação do material, pois sua precipitação diminui consideravelmente a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis. A precipitação da fase  $\sigma$  pode ocorrer por causa de processos industriais de produção (ciclos térmicos de soldagem, tratamentos térmicos ou fundição) ou devido às condições de operação do componente (operação em determinadas faixas de temperaturas onde ocorre a precipitação).<sup>(3, 4)</sup>

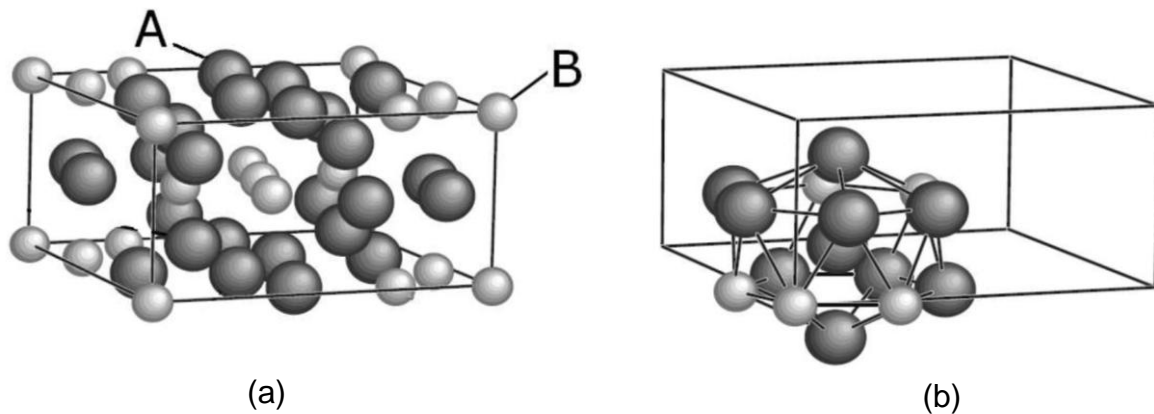
Desse modo, o objetivo do presente trabalho é apresentar uma análise crítica sobre o mecanismo e a cinética de precipitação da fase sigma, com foco nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 316L.

## **2 CARACTERIZAÇÃO DA FASE SIGMA NOS AÇOS INOXIDÁVEIS**

As diferentes classes de aços inoxidáveis classificam-se em função da estrutura cristalina, podendo ser do tipo ferrítica, austenítica, dual (ferrítica-austenítica) e martensítica. Ainda há a classe dos aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação, que podem ter estrutura cristalina austenítica ou martensítica. Cada classe de aço inoxidável possui características e aplicações específicas que estão diretamente relacionadas com o tipo de estrutura cristalina. Os aços inoxidáveis que utilizam Cr e Mo para auxiliar na resistência à corrosão estão sujeitos à precipitação da fase  $\sigma$ , que pode precipitar na matriz e/ou nos contornos de grão, causando significativos impactos nas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão.<sup>(6, 7)</sup>

A fase  $\sigma$  possui estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC) com 30 átomos por célula unitária, e é rica em elementos estabilizadores da ferrita (cromo, molibdênio e silício). A Figura 1 mostra a estrutura cristalina TCC da fase  $\sigma$  numa estrutura cristalográfica complexa denominada de fase de Frank-Kasper, composta por interstícios tetraédricos com estequiometria  $A_2B$ , onde A e B representam

elementos de transição da tabela periódica. O elemento A é pobre em elétrons da camada eletrônica “d” e tem estrutura cristalina cúbica de corpo centrada (CCC) em seu estado puro, apresentando maior raio atômico que o elemento B, e preferência por sítios com menor número de coordenação. O elemento B é rico em elétrons da camada eletrônica “d” e tem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) ou hexagonal compacta (HC) em seu estado puro. <sup>(8, 9)</sup>



**Figura 1.** Estrutura cristalina da fase  $\sigma$  onde (a) em um sistema Fe-Cr, “A” corresponde ao cromo e “B” corresponde ao ferro; (b) Representação esquemática dos sítios tetraédricos. <sup>(6)</sup>

No sistema Fe-Cr o constituinte “A”, correspondente ao cromo, varia entre 45 e 50% em peso na fase  $\sigma$ . A Tabela 1 apresenta a estrutura e composição da fase  $\sigma$ . <sup>(9)</sup>

A precipitação da fase  $\sigma$  se inicia nos contornos de grãos ou nas regiões de interface (especialmente em junções triplas), em uma faixa de temperatura entre 700 °C e 900 °C. Na composição química dos aços inoxidáveis há elementos de liga que favorecem a formação da fase  $\sigma$  (cromo, manganês, molibdênio, tungstênio, vanádio, silício, nióbio, titânio e tântalo) e aqueles que inibem a sua formação (níquel, cobalto, alumínio, carbono e nitrogênio). <sup>(9, 10)</sup>

**Tabela 1.** Características da fase sigma nos aços inoxidáveis.

Fase	Célula unitária	Átomos por célula	Parâmetros de rede (nm)	Composição
Sigma	TCC	30	a = 0,87 - 0,92 c = 0,45554 - 0,48	(Fe,Ni) <sub>x</sub> (Cr,Mo) <sub>y</sub>

A Figura 2 mostra o diagrama de equilíbrio Fe-Cr onde se observa que a solidificação inicia-se com a formação da ferrita- $\delta$ , que possui estrutura cristalina CCC. O cromo reduz o campo de existência da austenita ( $\gamma$ ), devido ao seu efeito ferritizante, estabilizando a ferrita para teores acima de 13% de cromo. O ponto de

formação da fase  $\sigma$  no diagrama de equilíbrio é atingido para temperaturas inferiores a 850 °C para ligas contendo 20 - 70% Cr, quando expostas a temperaturas entre 500 e 850 °C. Destaca-se ainda que, com altos teores de cromo, a fase  $\sigma$  começa a precipitar a partir da ferrita- $\delta$  a aproximadamente 820 °C. <sup>(10)</sup>

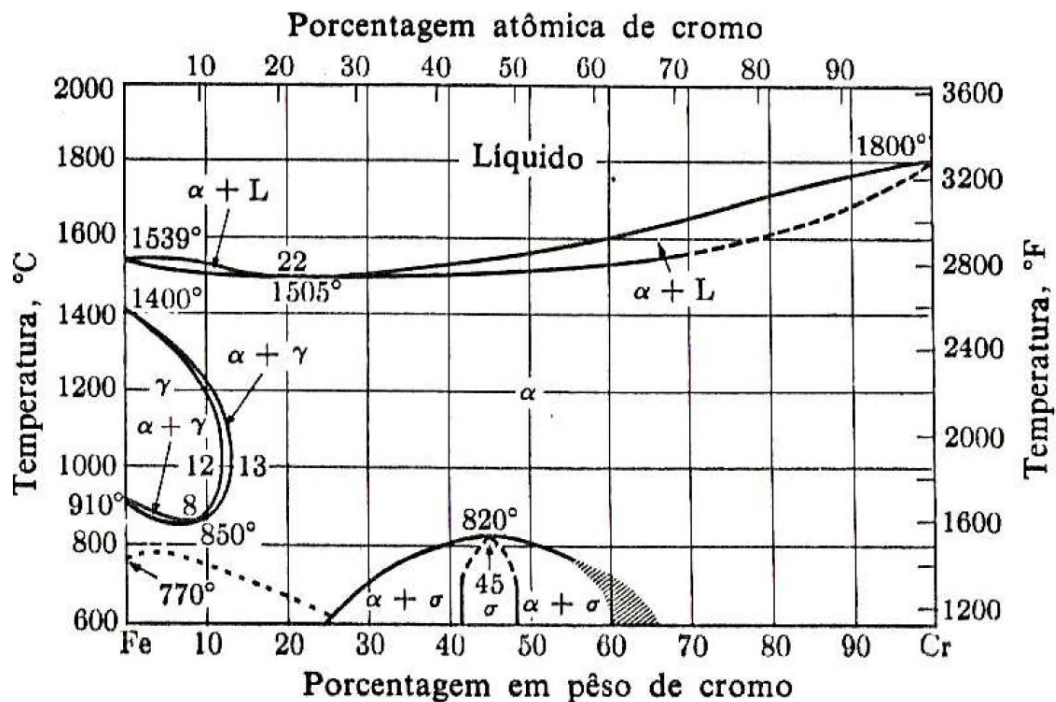


Figura 2. Diagrama de equilíbrio Fe-Cr. <sup>(8)</sup>

### 3 CINÉTICA DE PRECIPITAÇÃO DA FASE SIGMA

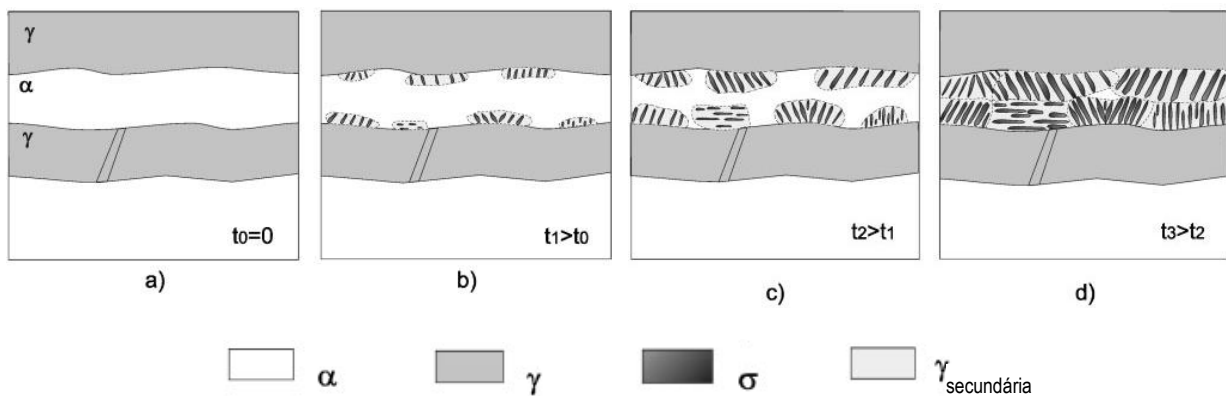
A cinética de precipitação da fase  $\sigma$ , em função da classe de aço inoxidável, decresce na seguinte ordem: Duplex > ferrítico > austenítico. Sendo o foco do presente trabalho a classe austenítica dos aços inoxidáveis, especificamente a liga AISI 316L, será apresentada antes uma síntese sobre a cinética de precipitação da fase  $\sigma$  nos aços inoxidáveis duplex e ferríticos. <sup>(7)</sup>

#### 3.1 Aço inoxidável duplex e ferrítico

Nos aços inoxidáveis duplex a precipitação de fase  $\sigma$  ocorre para uma faixa de temperatura entre 650 e 950 °C, atingindo a máxima velocidade de precipitação a 850 °C, transformando praticamente toda a ferrita em poucas horas. A alta susceptibilidade à precipitação de fase  $\sigma$  dos aços inoxidáveis duplex é associada à composição da ferrita presente na microestrutura do aço, rica em elementos

formadores da fase sigma (Cr, Mo e Si) e pobre em elementos que dificultam sua precipitação (C, N e Ni).<sup>(7, 9)</sup>

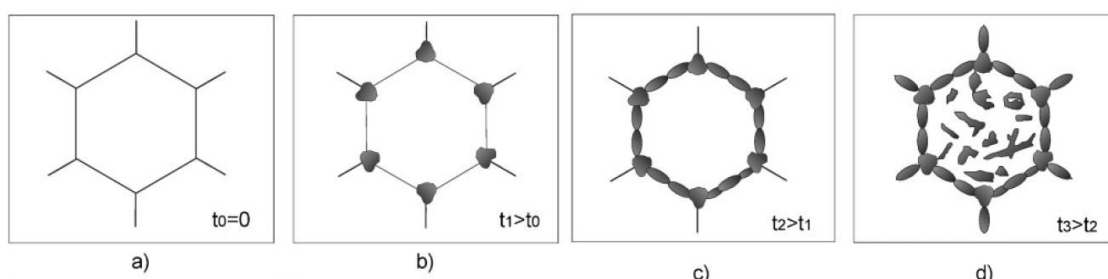
A formação da fase  $\sigma$  no aço inoxidável duplex é mais rápida e completa do que no aço inoxidável ferrítico, apesar deste último possuir a ferrita mais rica em elementos formadores da fase  $\sigma$ . Isto ocorre devido à reação eutetóide do tipo:  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_{\text{secundária}}$ ; esta reação demanda de uma quantidade mínima de elementos formadores da austenita (principalmente Ni, N e C) na composição do aço. Com isso, a nova austenita formada da reação eutetóide é pobre em Cr, Mo e N, se comparada com a austenita formada originalmente, fato que acarreta na redução da resistência à corrosão. A Figura 3 mostra esquematicamente a sequência de precipitação da fase sigma no aço inoxidável duplex.<sup>(7, 8, 9)</sup>



**Figura 3.** Esquema da precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis duplex.<sup>(7)</sup>

No aço inoxidável ferrítico a precipitação da fase  $\sigma$  ocorre para uma faixa de temperatura de 600 a 900 °C, e a precipitação inicia-se nos contornos de grãos, principalmente nos pontos triplos, com uma morfologia arredondada. Observa-se que na matriz dos grãos a nucleação da fase  $\sigma$  é desprezível enquanto a precipitação acontece nos contornos de grãos, porém, após a saturação dessas regiões, ocorre de forma mais significativa a precipitação dessa fase intermetálica no interior dos grãos, com uma morfologia facetada.<sup>(9)</sup>

A Figura 4 mostra a sequência de precipitação da fase  $\sigma$  no aço inoxidável ferrítico.

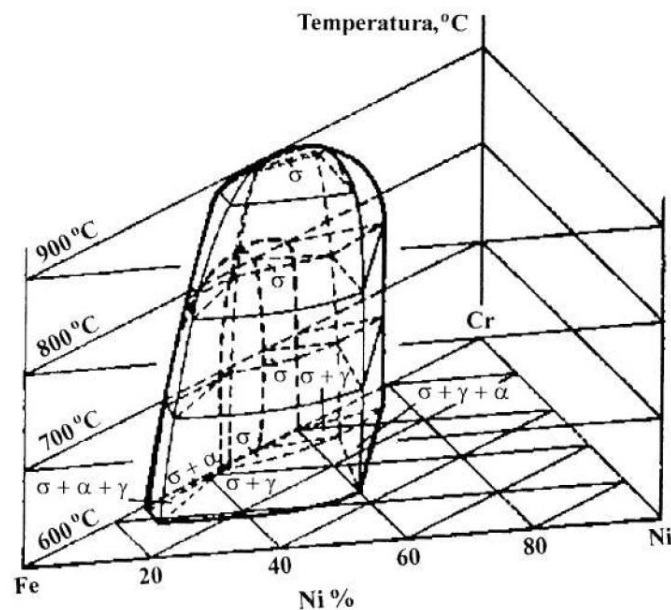




**Figura 4.** Esquema da precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis ferríticos. <sup>(7)</sup>

### 3.2 Aço inoxidável austenítico

Nos aços inoxidáveis austeníticos, por possuírem níquel em sua composição química, a precipitação da fase  $\sigma$  pode ser visualizada através do diagrama ternário Fe-Cr-Ni, conforme mostra a Figura 5. Observa-se que basicamente quatro fases sólidas são formadas neste sistema: austenita ( $\gamma$ ), ferrita ( $\alpha$  e  $\delta$ ), ferrita alfa ( $\alpha'$ ) e fase sigma ( $\sigma$ ). A formação da fase  $\sigma$  é proporcional ao teor de cromo, porém, observa-se que é inversamente proporcional ao teor de níquel, reduzindo sua formação conforme se aumenta o teor desse elemento de liga.



**Figura 5.** Diagrama ternário Fe-Cr-Ni. <sup>(13)</sup>

Aços inoxidáveis com estrutura totalmente austenítica possuem uma cinética de precipitação de fase  $\sigma$  muito lenta, e de acordo com inúmeros trabalhos publicados <sup>(7-16)</sup>, são necessárias centenas ou milhares de horas na faixa de temperatura de precipitação para que ocorra a formação significativa da fase  $\sigma$ . Existem três principais motivos para essa característica: <sup>(13)</sup>

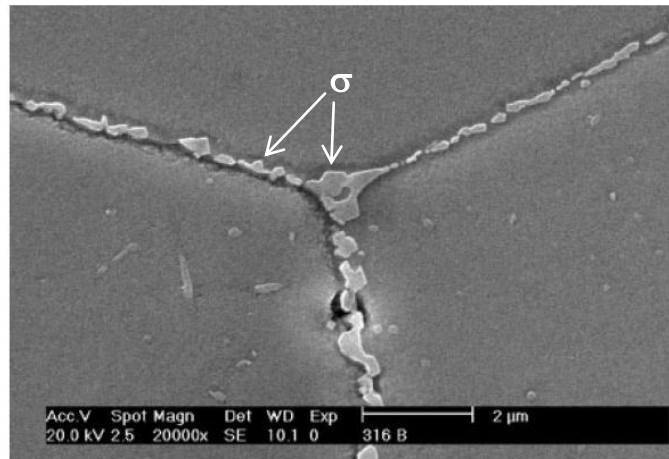
- i. A fase  $\sigma$  é precipitada após a precipitação de carbonetos e/ou nitretos, já que o carbono e o nitrogênio são insolúveis na fase  $\sigma$ ;
- ii. A fase  $\sigma$  é formada por elementos de solução sólida substitucional no aço, e a difusão desse tipo de elemento é muito lenta na austenita;
- iii. A fase  $\sigma$  possui uma estrutura cristalina complexa, incoerente com a austenita, acarretando em formação mais lenta do precipitado.

A fase  $\sigma$  precipitada a partir da austenita forma-se nos contornos de grãos, especificamente nos pontos triplos, com uma morfologia de plaquetas, conforme mostra a Figura 6. <sup>(7, 13, 15)</sup>

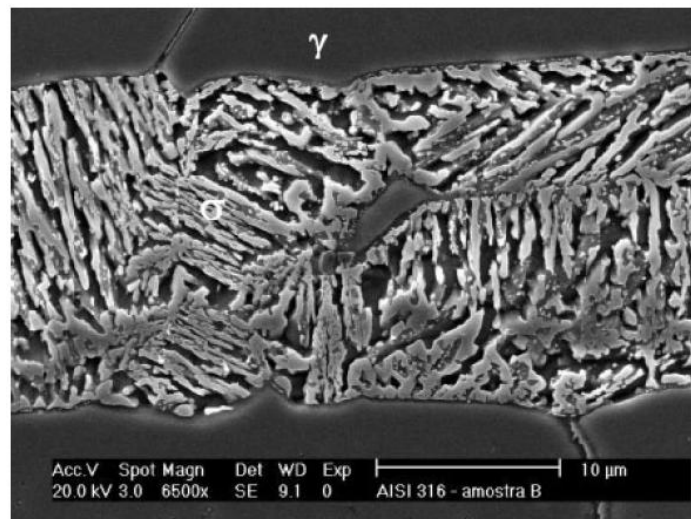
Existem aços inoxidáveis austeníticos que possuem certo teor de ferrita delta ( $\delta$ ) em sua composição, tais como na condição de fundido ou soldado. E a precipitação da fase  $\sigma$  a partir da ferrita  $\delta$  é preferencial e significativamente mais rápida, visto que a difusão do cromo e do molibdênio é cerca de 100 vezes mais rápida na ferrita do que na austenita. A decomposição da ferrita- $\delta$  ocorre do mesmo modo citado para os aços inoxidáveis duplex, através de uma reação eutetóide do tipo:  $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_{\text{secundária}}$ . Isto ocorre devido à composição química da ferrita- $\delta$ , rica em elementos facilitadores para a formação da fase  $\sigma$ . Tem-se também que a fase  $\sigma$  formada a partir da ferrita- $\delta$  possui uma composição química mais rica em Cr, Mo e Si do que a formada a partir da austenita nos contornos de grão. <sup>(7, 10, 13)</sup>

O tempo de precipitação da fase  $\sigma$  em um aço inoxidável AISI 308L com teor de ferrita- $\delta$  de aproximadamente 8% é inferior a 0,3 horas a 800 °C. Na mesma condição, a precipitação da fase  $\sigma$  a partir da austenita é superior a 30 horas. <sup>(14)</sup>

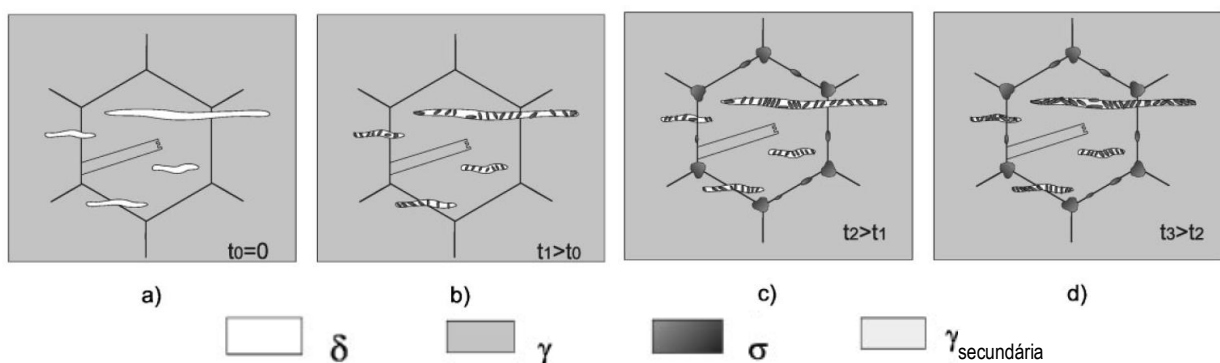
A Figura 7 mostra a precipitação da fase  $\sigma$  no interior das dendritas de ferrita- $\delta$  de um aço AISI 316LN em ensaio de fluência, e a Figura 8 apresenta um esquema de precipitação da fase  $\sigma$  nos aços inoxidáveis austeníticos. <sup>(7, 13)</sup>



**Figura 6.** Identificação da fase sigma nos contornos de grãos e nos pontos triplos dos grãos <sup>(7)</sup>



**Figura 7.** Precipitação da fase sigma no interior da ferrita delta de um aço inoxidável AISI 316LN <sup>(13)</sup>



**Figura 8.** Esquema da precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis austeníticos. <sup>(13)</sup>

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS



Os aços inoxidáveis austeníticos utilizados para a fabricação de equipamentos e tubulações, de um modo geral, não sofrem a degradação da resistência à corrosão devido à precipitação da fase sigma. Entretanto, processos de fabricação industriais, tais como a soldagem, podem causar alterações microestruturais na liga que favorecem a precipitação da fase sigma que conseqüentemente reduz a resistência à corrosão. As alterações microestruturais estão relacionadas à microestrutura do metal de solda bruto de solidificação, que pode possuir ferrita- $\delta$  à temperatura ambiente, e este microconstituente acelera a precipitação da fase sigma.

Em juntas soldadas de aços inoxidáveis austeníticos, que apresentam a solidificação completamente austenítica, ocorre a suscetibilidade de fissuração a quente. Para eliminar tal problema, a literatura recomenda que haja um teor de ferrita- $\delta$  entre 5 a 10 FN. A liga AISI 316L, especificamente, possui uma relação Cr/Ni de 1,6<sup>(16, 17)</sup>; fato que caracteriza a solidificação do metal de solda em ferrita primária e com uma morfologia de dendrítica em espinha, produzindo um teor de ferrita- $\delta$  em aproximadamente 10 FN (considerando-se o uso de consumíveis de soldagem do tipo ER316L/E316L). Isto indica que para aplicações em meios corrosivos, principalmente com presença de cloretos (pois favorecem a nucleação e crescimento de pites), a soldagem da liga AISI 316L deve ser cuidadosamente planejada e controlada para que os níveis de formação de ferrita- $\delta$  sejam o suficiente para evitar a fissuração a quente, e que não sejam altos o bastante para acelerar a precipitação da fase sigma.

## 5. REFERÊNCIAS

1. MARSHALL, P. **Austenitic stainless steels: microstructure and mechanical properties**. England: Elsevier, 1984.
2. SEDRIKS, A.J. **Corrosion of stainless steel**. 2.ed. New York: John Wiley, 1996.
3. FOLKHARD, E. **Welding metallurgy of stainless steel**. New York, Springer-Verlag, 1984.
4. ROBERGE, P.R. **Handbook of corrosion engineering**. New York: McGraw-Hill, 2000.
5. DAVISON, R.M.; DEBOLD, T.; JOHNSON, M.J. **Corrosion of Specific Alloy Systems - Corrosion of Stainless Steels**. In: ASM Metals Handbook. Metals Park, ASM International, 1993, v.13.
6. JOUBERT, J.M. Crystal chemistry and calphad modeling of the sigma phase. **Progress in Materials Science**, v.53, 528-583, 2008.
7. VILLANUEVA, D.M.E.; JUNIOR, F.C.P.; PLAUT, R.L.; PADILHA, A.F. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Technology**, v.22, n.9, 1098-1104, 2006.

8. FERREIRA, R.C. **Estudo da formação da fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos: foco nas ligas AISI 317, 317L e 317LN**. 2009. 72p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
9. PADILHA, A.F.; RIOS, P.R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International (Iron and Steel Institute of Japan)**, Vol. 42, No. 4, 325–337, 2002.
10. ZINGALES, A.; QUARTARONE, G.; MORETTI, G. Sigma phase intergranular corrosion effects in austenitic welds containing ferrite. **Corrosion (NACE)**, v.41, n.3, 1985.
11. CUI, Y., LUNDIN, C.D. Austenite-preferential corrosion attack in 316 austenitic stainless steel weld metal. **Materials and Design**, 28, p.324–328, 2007.
12. JANG, A. Y.; LEE, H. W. Influence of Sigma Phase on Pitting Resistance Depending on Solidification Mode in AISI316L Weld Metal. **Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 43A, n. 6, p. 1736-1741, Jun 2012.
13. PADILHA, A.F.; ESCRIBA, D.M.; MATERNA-MORRIS, E.; RIETH, M.; KLIMENKOV, M. Precipitation in 316L(N) during creep tests at 550 and 600°C up to 10 years. **Journal of Nuclear Materials**, v. 362, 132–138, 2007.
14. PASSOS, O.P.; OTUBO, J. A influência da ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos forjados. **Revista Escola de Minas (REM)**, Ouro Preto, v.63, 57-63, 2010.
15. SONG, Y.; BAKER, T.N.; McPHERSON, N.A. A study of precipitation in as-welded 316LN plate using 316L/317L weld metal. **Materials Science and Engineering**, 228-234, 1996.
16. Kim, Y.H.; Lee, D.J.; Byun, J.C.; Jung, K.H.; Kim, J.I.; Lee, H.J.; Shin, Y.T.; Kim, S.H.; Lee, H.W. The effect of sigma phases formation depending on Cr/Ni equivalent ratio in AISI 316L weldments. **Materials and Design**, v. 32, p. 330–336, 2011.
17. GUILHERME, L.H. **Estudo da corrosão em junta tubo-espelho soldada por SATG entre as ligas AISI 316L e AISI 444**. 2011. 181p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

## **Review of Sigma Phase Precipitation in Austenitic Stainless Steels: Focus on AISI 316L Alloy**

### **ABSTRACT**

The aim of this work was to show a review of the literature of the phase sigma precipitation in austenitic stainless steels. First, the mechanism of the sigma phase precipitation in duplex and ferritic stainless steels was shown, then, the mechanism of the sigma phase in austenitic stainless steels was discussed based on two situations: (a) completely austenitic structure, with an extremely slow kinetic precipitation and (b) when it has some delta-ferrite in the structure, just like in welded joints, that increases the velocity of the precipitation, and it is possible to observe it after 0,3 hours, when exposed to the appropriate temperature. All in all, it was considered that the control of the volumetric fraction of the delta-ferrite formed in the austenitic stainless steel is necessary, because the delta-ferrite causes the sigma phase precipitation.

**Keywords:** Stainless steel AISI 316L; sigma phase, delta ferrite, corrosion.