

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE CROMO E MOLIBDÊNIO NA  
MICROESTRUTURA E NA TEXTURA DE LIGAS Fe-Cr-Mo**

**Lorena Braga Moura**

Fortaleza, CE  
Julho de 2010

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE  
MATERIAIS**

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE CROMO E MOLIBDÊNIO NA  
MICROESTRUTURA E NA TEXTURA DE LIGAS Fe-Cr-Mo**

*Lorena Braga Moura*

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais.

**Orientador: Professor D.Sc. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu**

Fortaleza, Ceará.  
Julho de 2010

M884i Moura, Lorena Braga  
Influência do teor de cromo e molibdênio na microestrutura e na textura de ligas Fe-Cr-Mo / Lorena Braga Moura. -- Fortaleza, 2010.  
110 f. ;il. color. enc.

Orientador: **Prof. Dr.** Hamilton Ferreira Gomes de Abreu  
Área de concentração: Metalurgia Física  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia. Depto. de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Fortaleza, 2010.

1. Aço inoxidável ferrítico. 2. Molibdênio. I. Abreu, Hamilton Ferreira Gomes de (Orient.). II. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

CDD 620.11



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

LORENA BRAGA MOURA

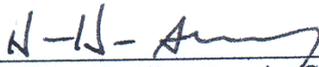
“INFLUÊNCIA DO TEOR DE CROMO E MOLIBDÊNIO NA MICROESTRUTURA E  
NA TEXTURA DE LIGAS Fe-Cr-Mo”

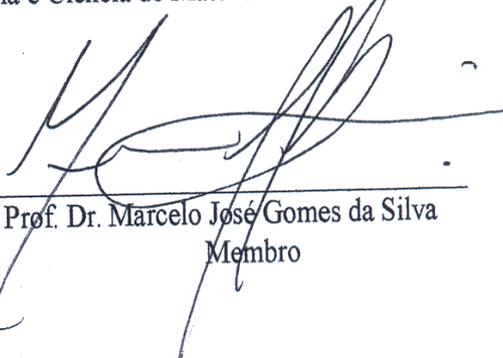
A Comissão de Dissertação composta pelos professores Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, Presidente e Orientador, da Universidade Federal do Ceará; Marcelo José Gomes da Silva, da Universidade Federal do Ceará e Sérgio Souto Maior Tavares, da Universidade Federal Fluminense, considera a candidata:

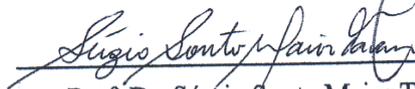
Aprovada

Não Aprovada

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 08 de julho de 2010.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu  
Presidente e Orientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva  
Membro

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares  
Membro

Essa dissertação de Mestrado foi desenvolvida no Laboratório de Caracterização dos Materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará (UFC), com apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Petrobrás e da Agência Nacional de Petróleo (ANP) através do Programa Institucional de Formação em Ciências e Engenharia do Petróleo e Gás da Universidade Federal do Ceará (PRH/ANP-31).

*Ao meu marido, Moura Júnior, e  
Às minhas filhas, Agnes e Ariel.*

## AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho e que de algum modo fizeram parte dessa conquista.

À Universidade Federal do Ceará e à coordenação do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais pelo suporte estrutural e educacional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Petrobrás pelo aporte de recursos ao Projeto.

À Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural (ANP) e ao PRH-31 pelo suporte financeiro através da concessão de bolsa.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) em especial ao Laboratório de Ensaio Mecânicos pela cooperação na preparação de amostras.

Ao Laboratório de Engenharia da Soldagem (ENGESOLDA) pela disponibilidade de equipamentos para corte das amostras.

A todos aqueles que fazem parte do Laboratório de Caracterização dos Materiais (LACAM) pela ajuda técnica e sugestões durante todo o desenvolvimento do trabalho.

A todos os professores que fizeram parte da construção desse conhecimento.

Aos colegas que fazem parte desse projeto.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão ao meu orientador Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

Agradeço especialmente ao meu marido, grande incentivador e às minhas filhas pela paciência e compreensão.

E finalmente, Àquele que com sua sabedoria nos presenteou com um universo infinito de conhecimentos e muitas chances para aprendê-los. Sem Ele esse trabalho não teria sentido.

**O BOM PASTOR**

*“O senhor é meu pastor:  
não me falta coisa alguma! (...)  
(...) Só felicidade e graça  
toda a vida hão de seguir-me;  
Minha casa é a do Senhor  
Todos os dias da minha vida!”*

*Salmos 22, 1-6*

## RESUMO

Os efeitos da composição química na microestrutura e na textura de cinco ligas Fe-Cr-Mo contendo teores de cromo de 17%, 15% e 9% e com percentuais de molibdênio de 5%, 7% e 9%, foram investigados. O estudo termodinâmico das ligas para todas as composições pesquisadas mostrou a presença de fases secundárias como: Mu ( $\mu$ ), Chi ( $\chi$ ) e Sigma ( $\sigma$ ), e uma matriz ferrítica nos aços. Identificadas através da análise microestrutural, dos mapas de fase e dos padrões de qualidade obtidos na análise por *EBSD*, a precipitação das fases intermetálicas dificulta o crescimento de grãos da matriz ferrítica. O efeito da solubilização na microestrutura, no tamanho de grão e na dureza das ligas revelou o crescimento dos grãos com o aumento de tempo de encharque e menor dureza para as ligas solubilizadas, indicando uma matriz monofásica ferrítica. Para o ensaio de tração as amostras contendo maiores percentuais de cromo e molibdênio, apresentaram maiores limite de resistência à tração e limite de escoamento, com menor ductilidade. A influência dos teores de cromo e molibdênio na variação da textura de deformação do material mostrou que a elevação do teor de cromo aumenta a intensidade de planos  $\{111\}$  e da fibra DL, reduzindo a intensidade da componente  $\{001\}\langle 110\rangle$ . Ao mesmo tempo, a elevação do teor de molibdênio intensifica a fibra DN, especificamente a componente  $\{111\}\langle 112\rangle$ , tornando a fibra DL menos intensa.

Palavras-chaves: Aço inoxidável ferrítico, Textura, Microestrutura, Molibdênio.

## ABSTRACT

*The effects of chemical composition on texture and microstructure of five Fe-Cr-Mo alloys with 17%, 15% and 9% chromium contents and 5%, 7% and 9% molybdenum contents were investigated. The thermodynamic study of alloys for all investigated compositions showed the presence of secondary phases such as Mu ( $\mu$ ), Chi ( $\chi$ ), Sigma ( $\sigma$ ) and a ferritic matrix. EBSD technique was used to analyze grain size variation and phase precipitation. The intermetallic phases are obstacle to the grain growth of ferritic matrix and grain growth with increasing exposure time. The effect of solution treatment on the microstructure and hardness of alloys revealed lower hardness for solution treated alloys, indicating a single phase ferritic matrix. For tensile test samples containing higher chromium and molybdenum contents, showed higher yield and tensile strengths, with reduced elongation. The influence of chromium and molybdenum levels in the variation of deformation texture for alloys showed that raising chromium content increases the intensity of  $\{111\}$  planes and RD fiber, reducing the intensity of the component  $\{001\} \langle 110 \rangle$ . The increase in molybdenum contents intensifies ND fiber, specifically the component  $\{111\} \langle 112 \rangle$ , making the RD fiber less intense.*

*Keywords: Ferritic Stainless Steel, texture, Microstructure, Molybdenum.*

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 3.1: O efeito da adição de a) Molibdênio e de b) Cromo na região de fase austenita nos aços carbono (BAIN, 1945) .....	9
Figura 3.2: Diagrama Schaeffler-Delong (LEFFLER, 200-) .....	10
Figura 3.3: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (ASM HANDBOOK, 1992).....	13
Figura 3.4 – Efeito do Mo no campo austenítico no diagrama Fe-Cr (CARROUGE, 2002) .....	14
Figura 3.5: Diagrama de equilíbrio Fe-Mo (ASM HANDBOOK, 1992).....	15
Figura 3.6.: Aspecto da microestrutura após tratamento térmico por 30 minutos (a) aço AISI 444 à 900°C; (b) aço 13Cr-7Mo à 1000°C e (c) aço 15Cr-7Mo à 1000°C (ABREU e HERCULANO, 2006) .....	20
Figura 3.7. Difração de raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B') (CALLISTER, 2002) .....	24
Figura 3.8.: Padrão de difração para ferrita .....	25
Figura 3.9.: Esquema de goniômetro de textura (RANDLE, 2000) .....	26
Figura 3.10.: Geometria da difração no goniômetro de texturas; método de reflexão (Schulz) (VIANA, 2002) .....	26
Figura 3.11.: (a) Textura (001)[110] em chapa; (b) Textura de fibra <100> em fio. (CULLITY, 2001) .....	28
Figura 3.12.: Projecção estereográfica (CULLITY, 2001) .....	29
Figura 3.13.: (a) Figura de pólos inversa típica (VIANA, 2002); (b) Figura de pólo direta (200) (FREITAS, 2003) .....	30
Figura 3.14.: Relação entre os eixos [100], [010] e [001] e as direções DL, DT e DN. (VIANA, 2002) .....	31
Figura 3.15.: Ângulos de Euler ( $\varphi_1$ , $\Phi$ , $\varphi_2$ ) usados na notação de Bunge. (VIANA, 2002) .....	31
Figura 3.16.: FDOC's, pelo método direto para liga Fe-Cr-Mo laminada a frio.....	34
Figura 3.17: (a) Seção de $\varphi_2 = 45^0$ com as fibras clássicas do sistema cúbico; (b) Seção de $\varphi_2 = 45^0$ mostrando os nomes de orientações clássicas do sistema cúbico. (VIANA, 2002) .....	35
Figura 3.18.: Seção de $\varphi_2 = 45^0$ onde são mostradas as fibras DL, DN e DT. (BUNGE,	

1993) .....	35
Figura 3.19.: Seções das FDOC para amostras de AISI 444 laminadas a frio (30, 60, 80 e 90%) (ABREU et. al., 2006) .....	37
Figura 4.1. Laminador de bancada (LACAM) .....	43
Figura 4.2. Superfície para análise de textura .....	48
Figura 4.3. Difratômetro X'Pert Philips (LACAM) .....	49
Figura 5.1. – Diagrama de fases do percentual de cromo em função da temperatura com percentual de molibdênio fixo em 5%. (Thermo-Calc) .....	52
Figura 5.2. – Diagramas de fases da temperatura em função do percentual de cromo. Com 5% de Molibdênio – Liga E1 9%Cr-5%Mo (Thermo-Calc) .....	53
Figura 5.3: Diagrama de fases da temperatura em função do percentual de cromo. Com 7% de Molibdênio – Liga E2 9%Cr-7%Mo (Thermo-Calc) .....	53
Figura 5.4. Diagrama de fases da temperatura em função do percentual de cromo. Com 9% de Molibdênio – Liga E3 9%Cr-9%Mo (Thermo-Calc) .....	54
Figura 5.5. Diagrama com a fração de massa em função da temperatura com identificação da temperatura de solubilização para liga A1 (17%Cr-5%Mo). (Thermo-Calc) .....	55
Figura 5.6. Diagrama com a fração de massa em função da temperatura com identificação da temperatura de solubilização para liga B1 (15%Cr-5%Mo) (Thermo-Calc) .....	55
Figura 5.7. Diagrama com a fração de massa em função da temperatura com identificação da temperatura de solubilização para liga E1 (9%Cr-5%Mo) (Thermo-Calc) .....	56
Figura 5.8: Diagrama com a fração de massa em função da temperatura com identificação da temperatura de solubilização para liga E2 (9%Cr-7%Mo). (Thermo-Calc) .....	56
Figura 5.9: Diagrama com a fração de massa em função da temperatura com identificação da temperatura de solubilização para liga E3 (9%Cr-9%Mo). (Thermo-Calc) .....	57
Figura 5.10.: Temperatura de solubilização das ligas Fe-Cr-Mo em função do teor de Mo (REIS, 2007) .....	58
Figura 5.11.: Micrografia dos cinco tipos de aço após laminação a quente (LQ). Ataque: Villela. Aumento: 200x . a) A1; b) B1; c) E1; d) E2; e) E3. (Microscópio	

óptico) .....	60
Figura 5.12.: Micrografia dos cinco tipos de aço após laminação a quente e solubilizados (LQS). Ataque: Vilela. Aumento: 200X. a) A1; b) B1; c) E1; d) E2; e) E3. (Microscópio óptico) .....	62
Figura 5.13.: diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ ) de grãos para as amostras LQ e LQS .....	63
Figura 5.14.: tratamento de solubilização para liga E1 com variação de tempo. a) 1 min. b) 5min. c) 10min. d) 15min. e) 30min. f) 1 h .....	65
Figura 5.15. Mapa de fases, padrão de qualidade e gráfico do percentual das fases presentes por EBSD com aumento de 1000x. a) A1 LQ; b) B1 LQ (INCA – Oxford Instruments) .....	68
Figura 5.16. Mapa de fases, padrão de qualidade e gráfico do percentual das fases presentes por EBSD com aumento de 1000x. a) E1 LQ; b) E2 LQ (INCA – Oxford Instruments) .....	69
Figura 5.17.: Mapa de fases, padrão de qualidade e gráfico do percentual das fases presentes por EBSD da liga E3 LQ com aumento de 1000x (INCA – Oxford Instruments) .....	70
Figura 5.18.: Mapa de fases e padrão de qualidade para amostra A1 solubilizada com aumento de 1000x.( INCA- Oxford Instruments) .....	71
Figura 5.19.: Mapa de fases amostra E2 LQ a 1000°C com a representação das fases Chi, Mu, Sigma e Ferrita .....	72
Figura 5.20. Orientação dos grão e mapa de fases para a amostra E3 antes e após o tratamento térmico. a) orientação dos grão LQ; b) mapa de fases LQ; c) orientação dos grãos LQS; d) mapa de fases LQS .....	73
Figura 5.21. Formação de um grão recristalizado a partir de um subgrão. A) subestrutura inicial; B) o subgrão central (maior) cresce sobre os outros (menores) e C) uma região livre de defeitos associada a um contorno de alto ângulo é formada (PADILHA, 2005) .....	74
Figura 5.22.: Coalescimento de dois subgrãos por “rotação” de um deles. a) estrutura original antes do coalescimento; b) rotação do subgrão CDEFGH; c) estrutura dos subgrãos logo após o coalescimento; d) estrutura final após alguma migração de subcontornos. (PADILHA, 2005) .....	75
Figura 5.23.: Dureza Vickers das ligas laminadas a quente, solubilizadas e laminadas a frio com 50% de redução .....	76

Figura 5.24.: Medidas de dureza da amostra E1 para vários tempos de solubilização .....	77
Figura 5.25. Limite de escoamento .....	80
Figura 5.26. Limite de resistência à tração .....	80
Figura 5.27: Alongamento percentual .....	81
Figura 5.28. Difratoograma do padrão de ferrita .....	82
Figura 5.29. Difratoogramas das ligas de aço solubilizadas: a) A1; b) B1 .....	83
Figura 5.30. Difratoogramas das ligas de aço solubilizadas. a) E1; b) E2.....	84
Figura 5.31: Difratoograma da liga de aço E3 solubilizada .....	85
Figura 5.32. Seção $\phi_2 = 45^\circ$ , em notação de Bunge, com as principais componentes de textura (BUNGE, 1993) .....	87
Figura 5.33. FDOC's das amostras laminadas a frio com redução de 50% na espessura a) A1; b) B1 (Labotex) .....	89
Figura 5.34. FDOC's das amostras laminadas a frio com redução de 50% na espessura a) E1; b) E2; (Labotex) .....	90
Figura 5.35. FDOC da amostra E3 laminadas a frio com redução de 50% na espessura. (Labotex) .....	91
Figura 5.36. Evolução da textura com variação de cromo em amostras LF50%. a) A1; b) B1 e c) E1 (Labotex) .....	91
Figura 5.37. Diagrama da intensidade dos picos em função da posição angular na fibra DL para as amostras A1, B1 e E1. (Labotex) .....	93
Figura 5.38. Figuras de pólo inversas das amostras laminadas a frio 50% . a) A1; b) B1; c) E1 (Labotex) .....	94
Figura 5.39. Evolução da textura com variação de molibdênio em amostras LF50%. a) E1; b) E2 e c) E3 (Labotex) .....	94
Figura 5.40. Diagrama da intensidade dos picos em função da posição angular na fibra- DN para as amostras E1, E2 e E3 (Labotex) .....	95
Figura 5.41. Figura de pólo inversas das amostras laminadas a frio 50%. a) E1; b) E2; c) E3 (Labotex) .....	96
Figura 5.42. Aço 444 laminado a frio com redução de 60% da espessura. (ABREU et. al., 2006) .....	97
Figura 5.43. Influência da solubilização na textura. a) A1; b) B1 e c) E1 .....	97

## ÍNDICE DE TABELAS

	<b>Pág.</b>
Tabela 3.1. Fases secundárias que podem ocorrer em aços inoxidáveis de alto desempenho (VOORT, 2004) .....	11
Tabela 3.2. Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos (WELDING HANDBOOK, 1991) .....	17
Tabela 3.3. Composição química (% em massa ) de aços inoxidáveis ferríticos forjados de alto desempenho. (DAVIS, 1994) .....	18
Tabela 3.4. Especificação das propriedades mecânicas mínimas para chapas e folhas ASTM dos aços ferríticos de alto desempenho (DAVIS, 1994) .....	19
Tabela 4.1. Composição química das ligas Fe-Cr-Mo .....	41
Tabela 4.2. Comparação da Composição química e PRE das ligas estudadas com os aços comerciais AISI 444, 9Cr-1Mo, 316L e 317L. (DAVIS,1994) (MUNGOLE, 2007) (METAL HANDBOOK,1990) .....	42
Tabela 5.1.: Temperaturas de solubilização para cada liga .....	59
Tabela 5.2. Propriedades mecânicas das ligas A1, E1 e E3, para ensaio de tração .....	79
Tabela 5.3. Parâmetro de rede para as amostras .....	85
Tabela 5.4. Valores de $2\theta$ para os três primeiros picos [hkl] da ferrita .....	86
Tabela 5.5. Parâmetros de rede para fases intermetálicas .....	86
Tabela 9.1. Dureza Vickers das ligas Laminadas a quente .....	109
Tabela 9.2. Dureza Vickers das ligas Laminadas a quente e solubilizadas .....	109
Tabela 9.3. Medidas de dureza amostras laminadas a frio. a) LF10%; b) LF/S10%; c); c) LF50%; d) LF/S50% .....	110
Tabela 9.4. Dureza da amostra E1 para vários tempos de solubilização.....	110

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

<b>AISI</b>	American Iron and Steel Institute
<b>ASTM</b>	American Society for Testing and Materials
<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>CCC</b>	Cúbico de Corpo Centrado
<b>CFC</b>	Cúbico de Face Centrada
<b>IAT</b>	Índice de Acidez Total
<b>EBSD</b>	Electron Back-Scatter Diffraction
<b>FDOC</b>	Função de Distribuição de Orientação Cristalográfica
<b>CENPES</b>	Centro de Pesquisa da Petrobrás
<b>ELI</b>	Extra Low Interstitial
<b>AOD</b>	Argon-Oxygen Descarburization
<b>VOD</b>	Vacuum-Oxygen Descarburization
<b>PRE</b>	Pitting Resistance Equivalent
<b>MET</b>	Microscópio Eletrônico de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscópio Eletrônico de Varredura
<b>DL</b>	Direção de Laminação
<b>DT</b>	Direção Transversal
<b>DN</b>	Direção Normal
<b>CCD</b>	Charge-Coupled-Device
<b>FST</b>	Fator de Severidade da Textura
<b>LQ</b>	Laminada a quente
<b>LQS</b>	Laminada a quente e solubilizada
<b>LF</b>	Laminada a frio
<b>LF - 10, 30 e 50%</b>	Laminada a frio com redução na espessura de 10, 30 e 50 %
<b>LFS - 10, 30 e 50%</b>	Laminada a frio e solubilizada , redução na espessura de 10, 30 e 50 %

### SÍMBOLOS

<b>(hkl)</b>	Plano cristalino
<b>[uvw]</b>	Direção cristalina
<b>{hkl}</b>	Diversos planos cristalinos
<b>&lt;uvw&gt;</b>	Diversas direções cristalinas
$\varphi_1, \Phi, \varphi_2$	Ângulos de Bunge
<b>dV</b>	Fração do volume
<b>f (<math>\varphi_1, \Phi, \varphi_2</math>)</b>	Função distribuição de probabilidades
<b>P<sub>h</sub>(y)</b>	Figuras de pólo associadas a um número finito de pontos individuais
<b>P<sup>n</sup></b>	Figura de pólo recalculada depois o n-ésimo passo de interação
<b>μm</b>	micro metro
<b>u.a.</b>	Unidade aleatória
<b>a</b>	Parâmetro de rede
<b>d<sub>hkl</sub></b>	Espaçamento interplanar
<b>λ</b>	Comprimento de onda
<b>HV</b>	Microdureza Vickers

## SUMÁRIO

	Pág.
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>4</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1. MATERIAIS RESISTENTES À CORROSÃO NAFTÊNICA .....</b>	<b>5</b>
<b>3.2. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NOS AÇOS .....</b>	<b>7</b>
3.2.1. Fases Secundárias .....	11
3.2.2. Efeitos do Cromo .....	12
3.2.3. Efeitos do Molibdênio .....	14
<b>3.3. AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS .....</b>	<b>16</b>
<b>3.4. TEXTURA CRISTALOGRÁFICA .....</b>	<b>22</b>
3.4.1. Medidas de textura .....	23
3.4.1.1. Difração de raios-X com goniômetro .....	24
3.4.1.2. Difração de elétrons retroespalhados (EBSD) .....	27
3.4.2. Formas de representação da textura .....	28
3.4.2.1. Figuras de pólo .....	29
3.4.2.2. Função de Distribuição de Orientação Cristalográfica .....	30
3.4.3. Fatores que provocam textura .....	36
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1. MATERIAIS .....</b>	<b>41</b>
4.1.1. Análise da composição química .....	41
<b>4.2. MÉTODOS .....</b>	<b>44</b>
4.2.1. Análise termodinâmica .....	44
4.2.2. Caracterização Microestrutural .....	44
4.2.2.1. Microscopia óptica .....	45
4.2.2.2. Tamanho de grão .....	45
4.2.2.3. Identificação das fases .....	46
4.2.3. Ensaio de dureza Vickers .....	47
4.2.4. Ensaio de tração .....	47
4.2.5. Textura cristalográfica .....	47
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>51</b>
<b>5.1. ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS LIGAS .....</b>	<b>51</b>
<b>5.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL .....</b>	<b>59</b>
5.2.1. Microscopia óptica .....	59
5.2.2. Tamanho de Grão .....	63
5.2.3. Identificação das fases .....	66

<b>5.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS .....</b>	<b>75</b>
<b>5.3.1. Ensaio de dureza Vickers .....</b>	<b>75</b>
<b>5.3.2. Ensaio de tração .....</b>	<b>78</b>
<b>5.4. EVOLUÇÃO DA TEXTURA .....</b>	<b>82</b>
<b>5.4.1. Medidas de raios-X .....</b>	<b>82</b>
<b>5.4.2. Medidas de textura .....</b>	<b>87</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>98</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>100</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>101</b>
<b>9. ANEXO .....</b>	<b>109</b>
<b>9.1. TABELAS DAS MEDIDAS DE DUREZA .....</b>	<b>109</b>

---

## 1. INTRODUÇÃO

---

A indústria do petróleo em todo o mundo mobiliza somas gigantescas de recursos econômicos e humanos para sustentar as operações de exploração, produção e refino de óleo e gás. No Brasil, as reservas de óleo cresceram significativamente nos últimos anos. No entanto, os desafios para os próximos anos são muitos e a excelência operacional e o desenvolvimento tecnológico das empresas petrolíferas dependerá de um investimento estratégico em conhecimento.

Um dos grandes problemas a serem enfrentados nas refinarias de petróleo é a corrosão naftênica, provocada por compostos oxigenados, da família dos ácidos carboxílicos, presente no processamento de petróleo de alta acidez. A qualidade do petróleo mundial tem se deteriorado muito nos últimos anos, tornando-se mais pesado e com maior teor de enxofre, enquanto que a demanda por derivados leves e médios (gasolina e diesel) com reduzidos teores de enxofre vem aumentando. Estas restrições forçam a indústria do petróleo a investir em unidades de refino mais complexas para atender a estas especificações.

Basicamente, mudando-se o material com que é fabricado o equipamento, pode-se controlar a taxa de corrosão por ácido naftênicos (SCATTERGOOD et al, 1987). A modificação da superfície a partir da aplicação de um revestimento é hoje, o método mais comum para combater a corrosão/erosão nas torres de refinamento de petróleo (WU et al, 2004).

As unidades de refino que atualmente são fabricadas com chapas de aço ASTM A-516 Gr. 60 (aço estrutural) com revestimento (*clad*) de aço inoxidável AISI 405, não foram projetadas para processar petróleo de alto índice de acidez, então o “clad” é atacado por corrosão naftênica, expondo o aço estrutural ao meio agressivo. As regiões desgastadas são recuperadas através da aplicação de “*lining*”, ou seja, chapas de aço inoxidável AISI 316-L (ou AISI 317-L) de 3,0 mm de espessura e largura de 100 mm (para  $T > 350$  °C) e 150 mm (para  $T < 350$  °C). A melhor resistência à corrosão destes aços é atribuída à presença de molibdênio. No entanto, durante a operação surgem trincas em virtude da diferença de coeficiente de dilatação térmica entre o aço estrutural (ferrítico) e o material do “*lining*”

(austenítico). (SOUZA, J. A., 2004)

Em trabalhos anteriores foi estudada a possibilidade do uso do aço inoxidável ferrítico AISI 444, como material de "lining" para evitar o problema da diferença de coeficiente de dilatação térmica, mas foi constatado o aparecimento da fase  $\alpha'$  (rica em cromo e frágil), após 1000 horas de exposição à temperatura de 400°C, dificultando a aplicação do aço AISI 444, já que está no limite superior da faixa de temperatura de operação nas torres de destilação. (ABREU e PAIVA, 2005)

Durante seus estudos sobre corrosão naftênica nas refinarias, Craig investigou a influência do molibdênio na resistência contra corrosão por ácidos naftênicos. Ele demonstrou que um aumento de 5 vezes no teor de molibdênio aumenta a resistência contra a corrosão em 10 anos. Sob escoamentos com altas velocidades, o efeito benéfico do molibdênio é mais acentuado (CRAIG apud. KANUKUNTLA, 1995).

Uma variedade de ligas austeníticas foi avaliada por Grubb et. al., para o uso em equipamentos de dessulfuração de gás. Essas ligas continham molibdênio variando de 2 a 16%. Ele verificou o aumento da resistência à corrosão por pite e galvânica por concentração diferencial nas ranhuras, com aumento do percentual de molibdênio (GRUBB et al, 2000).

Sabe-se, atualmente, que o aumento do teor de molibdênio em aços inoxidáveis melhora significativamente a resistência à corrosão naftênica, tem pouca influência na formação da fase  $\alpha'$  e aumenta a resistência mecânica dificultando a conformação a frio da liga (REIS, 2007). Em ligas de Fe-Cr-Mo, a redução no percentual de cromo, além de facilitar a conformação, dificulta a formação da fase  $\alpha'$ . Mas, apesar de todo esse potencial do molibdênio, praticamente não existem informações técnicas para aços inoxidáveis ferríticos considerando uma faixa de variação percentual do molibdênio e do cromo.

Nas refinarias petrolíferas existe a necessidade de novos materiais que possam ser empregados como "lining" de forma cada vez mais eficiente. Uma alternativa seria substituir os aços inoxidáveis austeníticos, por aços inoxidáveis ferríticos menos onerosos e que apresentem melhorias nas propriedades mecânicas e uma resistência à corrosão mais adequada para a aplicação, diminuindo as intervenções de reparo e os gastos com material, tornando-se economicamente viável.

Em função desta problemática foram fundidos lingotes com diferentes teores de Cr e Mo, mantendo-se como premissa elevar PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) para aumentar a resistência à corrosão por pites, mantendo o cromo equivalente no mesmo patamar de modo a não dificultar a soldagem. O presente trabalho foi realizado com o objetivo de

investigar a influência da variação do teor de cromo e de molibdênio na microestrutura, propriedades mecânicas e na textura cristalográfica destas composições a base de Fe-Cr-Mo.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo mais amplo da linha de pesquisa em que se insere esta dissertação é desenvolver aços Cr-Mo com teores de molibdênio bem acima dos valores dos aços comerciais, com boa conformabilidade plástica, resistência mecânica e boa soldabilidade que possam ser empregados como material de “lining” nas torres de destilação de petróleo.

Especificamente, busca-se avaliar o efeito do aumento do teor de Mo em ligas Fe-Cr (teores de cromo - 9, 15 e 17% - e molibdênio - 5, 7 e 9%), caracterizando as propriedades mecânicas através de ensaios de tração e dureza, da análise da microestrutura, do estudo da evolução da textura por difração de raios-x e estudo de imagem por EBSD.

---

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

Neste capítulo faz-se uma abordagem geral a respeito dos custos da corrosão naftênica para a indústria do petróleo, destacando a necessidade do estudo de novos materiais resistentes a esse tipo de corrosão. E ainda, uma revisão conceitual de tópicos como: aços inoxidáveis, fases intermetálicas, influência do Cromo e Molibdênio como elementos de liga e textura cristalográfica. Tais assuntos foram utilizados como base teórica na fundamentação desta pesquisa.

#### **3.1. MATERIAIS RESISTENTES À CORROSÃO NAFTÊNICA**

A corrosão está presente na indústria de petróleo atacando a superfície metálica de tanques, tubulações, linhas de dutos, torres de destilação e outros equipamentos. Problemas relacionados à corrosão surgem nessas linhas devido à agressão por parte dos fluidos que por eles passam, geralmente, petróleo.

Desde a última década a necessidade de pesquisas nessa área intensificou-se em função do processamento de petróleos cada vez mais pesados e de alta corrosividade, isto é, índices de acidez total (IAT) acima de 0,5 mgKOH/g que indicará se um petróleo é ou não passível de causar a corrosão naftênica. Nos próximos anos esta será a realidade das refinarias nacionais, processar cada vez mais óleos com características corrosivas, assegurando a qualidade do produto sem comprometer o meio ambiente, a integridade dos equipamentos e a segurança dos técnicos envolvidos no processamento (BAPTISTA et al, 2003).

Os ácidos naftênicos são ácidos orgânicos, derivados de hidrocarbonetos alquilcicloparafínicos com estrutura de anel saturado, da família dos ácidos carboxílicos (-COOH). Sua fórmula geral pode ser escrita como  $R(CH_2)_nCOOH$ , onde o R é usualmente um anel de ciclopentano ou ciclohexano. O ataque pelos ácidos naftênicos acontece mais freqüentemente em meios bifásicos gás-líquido e com maior intensidade quando ocorre mudança de fase, como a vaporização e a condensação.

A natureza do processo de corrosão depende da localização no processo de refino. A corrosão por ácidos naftênicos ocorre principalmente nas unidades de destilação de cru e à vácuo, e menos freqüentemente nas operações de craqueamento catalítico e térmico. Esta

corrosão é mais pronunciada em locais com alta velocidade e turbulência, como em cotovelos, reforços de solda, impulsores de bombas, bocais de injeção de vapor e em locais onde ocorre gotejamento de frações condensadas sobre as superfícies metálicas (COOPER, 1972).

O rompimento de qualquer oleoduto é capaz de gerar danos irreparáveis ao meio ambiente. Os custos causados por danos em estruturas metálicas em todo o mundo, pela indústria petrolífera, são facilmente convertidos em bilhões de dólares. A proteção de uma estrutura metálica não é econômica, porém necessária para se evitar danos nesse contexto. Várias alternativas vêm sendo estudadas e aplicadas no combate à corrosão em refinarias de petróleo (WANDERLEY NETO et al., 2004).

Os custos da corrosão estão diretamente associados às perdas de materiais e equipamentos ocasionados pela corrosão. E ainda, os custos oriundos da inspeção de equipamentos, assim como as perdas devido ao reprocessamento, manutenção e lucro cessante.

A prevenção dos danos causados pela corrosão aos equipamentos industriais, ao meio ambiente e à vida humana são custos indiretos, e estão relacionados à seleção de materiais mais nobres e ao superdimensionamento de equipamentos e estruturas. Bilhões de dólares podem ser economizados com a prática adequada da seleção de materiais, projeto, proteção e manutenção das plantas industriais.

Prever a corrosividade pelo ácido naftênico do petróleo é muito importante e particularmente um aspecto difícil nas operações em refinarias, devido ao grande número de variáveis envolvidas, sendo necessária a simulação em laboratório. Foi desenvolvida no Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES) um sistema e uma metodologia de ensaio, capazes de simular as principais condições das unidades de destilação atmosférica e a vácuo. Os resultados confirmaram que o aço ao carbono é menos resistente e o aço 9%Cr-1%Mo mais resistente à corrosão, mostrando que além do cromo a presença do molibdênio contribuiu para aumentar a resistência à corrosão (BAPTISTA et al., 2003). Existem vários métodos práticos adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos que podem ser baseados em modificações do processo, do meio corrosivo ou do metal, como também baseados em revestimentos protetores (MORAES, 2006).

Os materiais utilizados para o controle da corrosão por enxofre têm apresentado bons resultados em algumas aplicações em meios naftênicos. Os aços inoxidáveis austeníticos AISI 316 e 317 são empregados na maioria das condições por serem os mais resistentes à corrosão, mas mesmo assim podem apresentar problemas relacionados à corrosão sob-tensão.

A presença do molibdênio nestes aços tem sido apontada como responsável pela sua maior resistência ao ataque dos ácidos naftênicos. Os aços AISI 304, 321 e 347 podem ser empregados em condições de baixa velocidade e turbulência, mas podem apresentar corrosão localizada. As ligas de níquel (monel, inconel, hasteloy) ou outras não-ferrosas, além de serem de custo elevado, apresentam ainda baixa resistência ao ataque pelo H<sub>2</sub>S (PETRO & QUÍMICA, 2006).

Bernardes, em seu estudo do comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais, constatou o efeito benéfico do molibdênio e do níquel na resistência à corrosão, que foi caracterizado através da menor corrosividade encontrada em aços com maiores teores de molibdênio, mesmo sujeitos a acidez elevada (BERNARDES, 2005).

Os aços inoxidáveis ferríticos AISI 403, 405 e 410S não vêm apresentando desempenho satisfatório para resistir à corrosão naftênica talvez por seu baixo teor de cromo (em média 13%) e a ausência de molibdênio. O AISI 444 (ferrítico) apresenta resistência à corrosão comparável à do aço AISI 316 (austenítico), é muito resistente à corrosão sob tensão, mas fragiliza-se após 1000 horas de exposição à temperatura de 400°C inviabilizando sua aplicação em torres de destilação (PETRO & QUÍMICA, 2006).

Os materiais utilizados na construção das unidades de destilação são frequentemente classificados da menor para a maior resistência à corrosão naftênica: aço carbono, aços liga (5Cr-1/2Mo, 9Cr-1Mo), aços inoxidáveis (410, 304, 316, 317) (QU, et al. 2005).

Aliado ao melhor desempenho, os aços inoxidáveis ferríticos também resultam em uma maior economia – já que são mais baratos quando comparados aos austeníticos. Novas pesquisas pretendem melhorar as características deste material através da alteração nos teores de cromo e molibdênio, cujo objetivo principal é obter uma nova liga mais resistente à corrosão e menos suscetível a problemas de fragilização (PETRO & QUÍMICA, 2006).

### **3.2. EFEITO DOS ELEMENTOS DE LIGA NOS AÇOS**

A definição mais antiga e tradicional dos aços é que são ligas ferro-carbono que contém entre 0,008 e 2,14% em peso de carbono. Na prática, entretanto, os aços raramente ultrapassam o teor de carbono de 1,0% e podem apresentar uma série de outros elementos de liga. Existem milhares de aços que possuem composições e/ou tratamentos térmicos diferentes (CALLISTER, 2002). De acordo com o conceito moderno, o que define um aço é a

microestrutura e o tratamento térmico ou termodinâmico, que influem na microestrutura e propriedades do material.

Entre os principais elementos de liga introduzidos no aço para lhe conferir propriedades específicas encontramos o níquel, cromo, molibdênio, silício, vanádio, tungstênio, manganês e nióbio. Normalmente as normas definem os teores máximos permitidos destes elementos de acordo com a aplicação dos mesmos (CHIAVERINI, 1990).

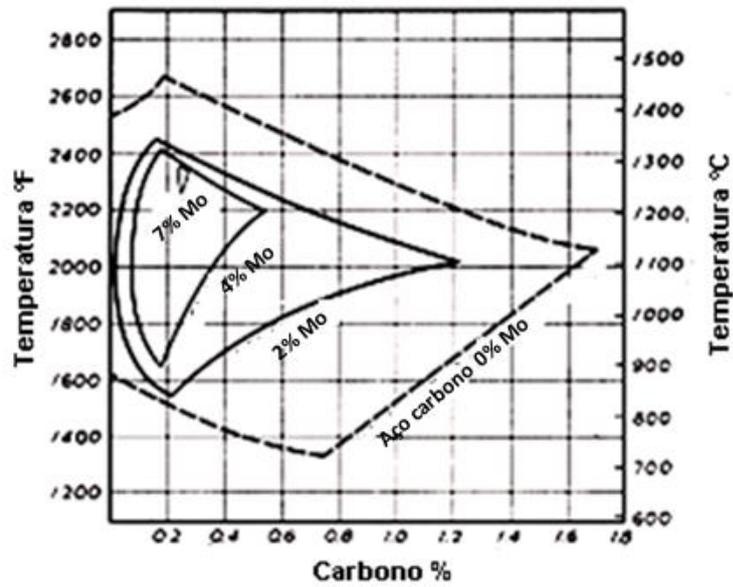
As principais impurezas encontradas nos aços são o fósforo, o enxofre, o manganês e o silício. Outros elementos residuais podem ser o nitrogênio, o oxigênio o estanho e o alumínio (CHIAVERINI, 1990).

BAIN em 1945, já ressaltava a necessidade e a importância do estudo dos efeitos dos elementos de liga, para ser usado como base de referência, comparação e evolução das propriedades dos aços. A contribuição dos elementos de liga torna-se mais aparente quando afeta propriedades como resistência à fluência, tenacidade e a resistência à corrosão em temperaturas elevadas.

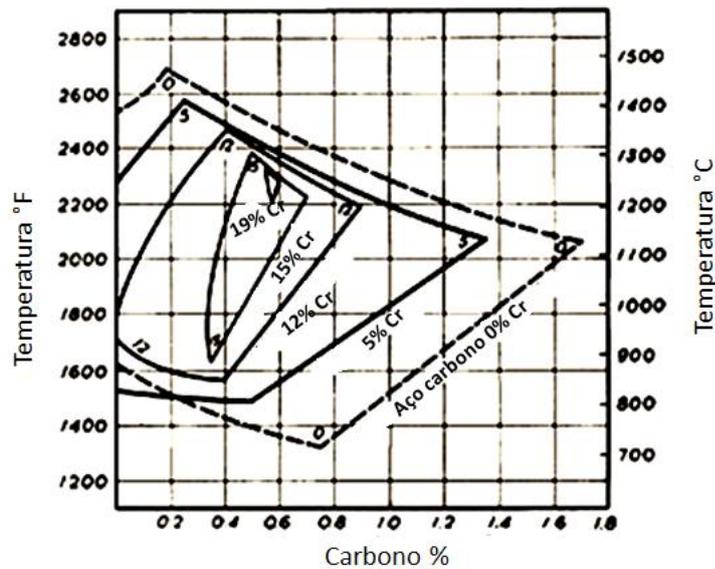
Os elementos de liga frequentemente adicionados aos aços inoxidáveis podem ser divididos em *austenitizantes* (C, Ni, N, Mn, Co e Cu), que ampliam o campo austenítico no diagrama de fases e *ferritizantes* (Cr, Mo, Si, Nb, Al W e Ti) que ampliam o campo de estabilidade da ferrita. Cada elemento de liga possui um efeito específico nas propriedades dos aços (DAVIS, 1994).

Nas ligas ferro-carbono, o carbono é um elemento de grande relevância e sua adição aumenta a resistência mecânica e diminui a resistência à corrosão intergranular. Nos aços inoxidáveis ferríticos reduz a tenacidade e a resistência à corrosão. O carbono dos aços inoxidáveis muito comumente combina-se com outros elementos para formar carbonetos. Na ausência de elementos estabilizadores, como Ti e Nb, o carbono pode formar carbonetos de cromo que são responsáveis pelo fenômeno de sensitização.

Os elementos Cr e Mo podem ser adicionados em conjunto aos aços com diversas finalidades, dentre elas conferir resistência mecânica, resistência à fluência e resistência à corrosão. A adição ao aço de Molibdênio (de 0 a 7%), Figura 3.1(a), e de Cromo (de 0 a 19%), Figura 3.1(b), amplia o campo ferrítico e reduz o campo austenítico.



a)



b)

Figura 3.1: O efeito da adição de a) Molibdênio e de b) Cromo na região de fase austenita nos aços carbono (BAIN, 1945).

Nos aços inoxidáveis, o efeito dos elementos de liga na estrutura pode ser resumido através do diagrama de Schaeffler-Delong, na Figura 3.2. O diagrama é baseado no fato de que os elementos de liga podem ser divididos em estabilizadores de ferrita e estabilizadores de austenita. Nos estabilizadores de ferrita a habilidade de promover ferrita está relacionada ao cromo. Sendo possível calcular os efeitos dos elementos de liga

ferritizantes e austenitizantes nos aços, através das expressões para o cromo e níquel equivalente, Respectivamente: (LEFFLER, 200-)

$$\text{Cr - equivalente} = \% \text{Cr} + 1,5\% \text{Si} + \% \text{Mo} \quad \text{Equação 3.1}$$

$$\text{Ni - equivalente} = \% \text{Ni} + 30(\% \text{C} + \% \text{N}) + 0,5(\% \text{Mn} + \% \text{Cu} + \% \text{Co}) \quad \text{Equação 3.2}$$

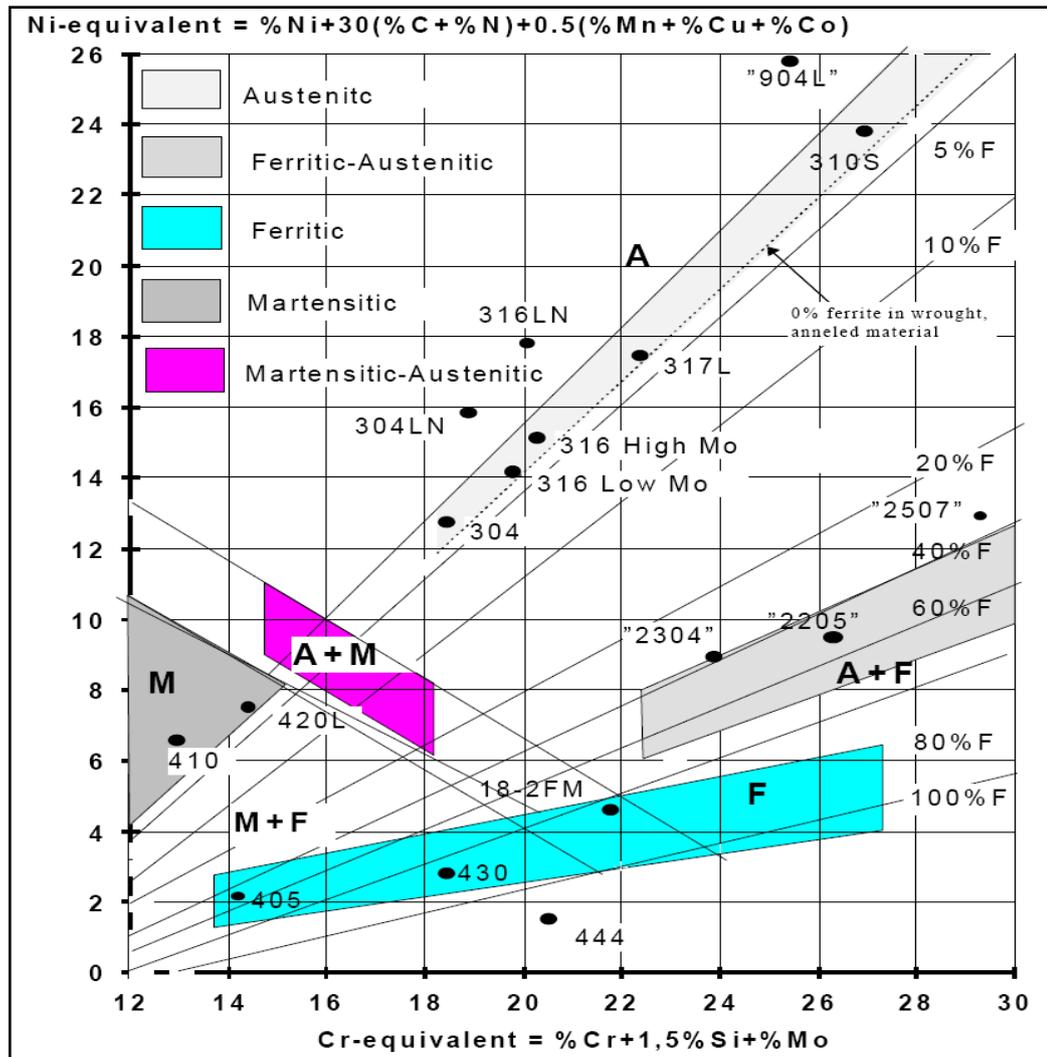


Figura 3.2: Diagrama Schaeffler-Delong (LEFFLER, 200-)

Entretanto, esse método realiza uma avaliação grosseira da microestrutura em função da composição, não levando em conta o efeito da taxa de resfriamento e do tempo de envelhecimento. O presente trabalho vai avaliar a influência da variação dos percentuais de cromo e molibdênio em aços ferríticos. Portanto, faz-se necessário o conhecimento dos efeitos provocados pela adição desses elementos de liga ao aço utilizando ferramentas mais precisas como o Thermo-calc.

### 3.2.1. Fases secundárias

Uma fase secundária é aquela em que os elementos combinados formam uma estrutura diferente daquela que eles adotam quando no estado puro. A estabilidade termodinâmica de uma composição em particular depende de vários fatores, como os parâmetros de eletronegatividade e tamanho atômico (DURAND-CHARRE, 2004).

Na tabela 3.1 estão representadas as fases secundárias que geralmente são encontradas nos diversos aços inoxidáveis e podem ser classificadas como: carbonetos, nitretos ou compostos intermetálicos. A cinética de precipitação de fases intermetálicas frágeis é fortemente influenciada pela presença de elementos como cromo e molibdênio.

Tabela 3.1. Fases secundárias que podem ocorrer em aços inoxidáveis de alto desempenho (VOORT, 2004)

Fase	Símbolo	Tipo	Fórmula	Faixa de temperatura	Célula unitária
Carboneto de cromo	-	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	(Cr, Fe, Mo) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	950-1050°C	Pseudo-Hexagonal
Carboneto de cromo	-	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	(Cr, Fe, Mo) <sub>23</sub> C <sub>36</sub>	600 – 950°C	CFC
Carboneto de cromo	-	M <sub>6</sub> C	(Cr, Fe, Mo) <sub>6</sub> C	700 – 950°C	CFC
Nitreto de cromo	-	M <sub>2</sub> N	(Cr, Fe) <sub>2</sub> N	650 – 950°C	Hexagonal
Nitreto de cromo	-	MN	CrN	-	CFC
Nitreto de Fe-Mo	-	M <sub>5</sub> N	Fe <sub>5</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	550 – 600°C	-
Nitreto de Nb-Cr	Z	MN	(NbCr)N	700 – 1000°C	Tetragonal
Carbo-nitreto de titânio	-	MC	Ti(CN)	700 °C – t.f.	CFC
Carbo-nitreto de nióbio	-	MC	Nb(CN)	700 °C – t.f.	CFC
Sigma	σ	A <sub>x</sub> B <sub>y</sub>	(Fe, Ni) <sub>x</sub> (Cr, Mo) <sub>y</sub>	550 – 1050°C	TCC
Chi	χ	A <sub>48</sub> B <sub>10</sub>	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub> (FeNi) <sub>36</sub> Cr <sub>18</sub> (TiMo) <sub>4</sub>	600 – 900°C	CCC
Alfa linha	α'	-	CrFe(Cr 61-83%)	350 – 550°C	CCC
Laves	η	A <sub>2</sub> B	(Fe,Cr) <sub>2</sub> (Mo, Nb, Ti, Si)	550 – 900°C	HC
R	R	-	Fe <sub>22</sub> Mo <sub>18</sub> Cr <sub>13</sub> ; (Fe, Ni) <sub>10</sub> Cr <sub>5</sub> Mo <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	550 – 650°C	Romboédrica
Tau	τ	-	-	550 – 650°C	Ortorrômbica

A fase sigma (σ - CrFe) forma-se nos contornos de grão causando o empobrecimento de cromo e molibdênio nas regiões adjacentes aos contornos de grão da matriz, sendo este o provável motivo da redução da resistência à corrosão na região próxima a fase sigma. Esta fase também afeta negativamente a ductibilidade e a tenacidade porque ela é

muito dura e frágil. O aumento nos teores de cromo em solução sólida desloca o início da precipitação da fase sigma para tempos mais curtos e temperaturas mais altas.

O molibdênio não tem efeito claro na formação da fase sigma, isso foi verificado comparando-se aços inoxidáveis austeníticos, superferríticos e duplex com percentuais de até 3% de molibdênio na sua composição química (ESCRIBA et. al., 2006).

A fase Chi ( $\chi$  -  $\text{Cr}_6\text{Fe}_{18}\text{Mo}_5$ ) geralmente reduz a tenacidade e a resistência à corrosão. Sua ocorrência nos aços inoxidáveis ferríticos está vinculada a um teor mínimo de molibdênio. Segundo Andrade (2006), um teor mínimo de 2% a 600°C é suficiente.

A fase alfa linha ( $\alpha'$ ) rica em cromo (61-83%) com estrutura CCC é responsável pela conhecida fragilidade a 475°C. Os precipitados são extremamente pequenos e sua presença é acompanhada por um aumento na dureza, perda de resistência à corrosão e redução da tenacidade (ANDRADE, 2006).

Além das fases citadas acima, a fase Mu ( $\mu$  -  $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ ) contém cerca de 40% de Fe, 54% de Mo e apenas 6% de Cr, também pode se precipitar nos aços ferríticos ligados ao Mo.

A formação de fases intermetálicas danosas está diretamente relacionada aos teores de cromo e molibdênio. Busca-se no desenvolvimento de aços inoxidáveis combinar esses elementos para permitir uma máxima resistência à corrosão associada a uma boa processabilidade.

### 3.2.2. Efeitos do Cromo

O cromo (Cr) é um elemento que forma carbonetos estáveis e muito duros nos aços. É adicionado nos aços de baixa liga em teores da ordem de 0,8 % a 1,10 %. Tem um efeito moderado sobre a temperabilidade e endurece ligeiramente a ferrita por solução sólida. O cromo aumenta a temperatura de recristalização da ferrita encruada, reduz a tendência à formação de trincas durante o resfriamento da têmpera e melhora a resistência a fragilização por hidrogênio (FARIAS, TEICHERT e SOUSA apud. AGUIAR, 2001).

É também o elemento de liga mais importante dos aços inoxidáveis, promove sua resistência básica à corrosão através da formação da camada passivadora constituída de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Além disso, o cromo confere resistência à corrosão em temperaturas elevadas, aumenta a resistência à corrosão em ambientes contendo ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) e ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), e eleva a resistência à corrosão por vapores sulfurosos a altas temperaturas.

Um dos diagramas mais importantes para o estudo dos aços inoxidáveis é o diagrama Fe-Cr. O sistema binário Fe-Cr pode proporcionar uma grande variedade de microestruturas com propriedades mecânicas marcadamente diferentes. Neste diagrama, representado na Figura 3.3, podem ser ressaltadas duas características importantes: a chamada “lupa austenítica” ou lupa gama (campo de estabilidade da austenita) e a fase sigma ( $\sigma$ ) com aproximadamente 50% de Cromo (LLEWELLYN, 1998).

A lupa austenítica, indica que todas as ligas de composição localizadas à sua direita, isto é, mais que 12% ou 13% de cromo, solidificam na forma de ferrita e como tal permanecem até a temperatura ambiente (CHIAVERINI, 1990).

O campo de estabilidade da fase sigma ( $\sigma$ ), uma fase quebradiça de Fe-Cr, é um composto intermetálico rico em cromo, muito duro e frágil, que pode ocorrer nos inoxidáveis ferríticos e austeníticos mais ricos em cromo. Sua presença afeta as propriedades mecânicas, a resistência à corrosão, a ductilidade e a tenacidade do aço. Alguns autores consideram que a fase sigma é parcialmente responsável pelo fenômeno denominado “fragilidade a 475°C”, que pode ocorrer nos aços inoxidáveis ferríticos (CHIAVERINI, 1990).

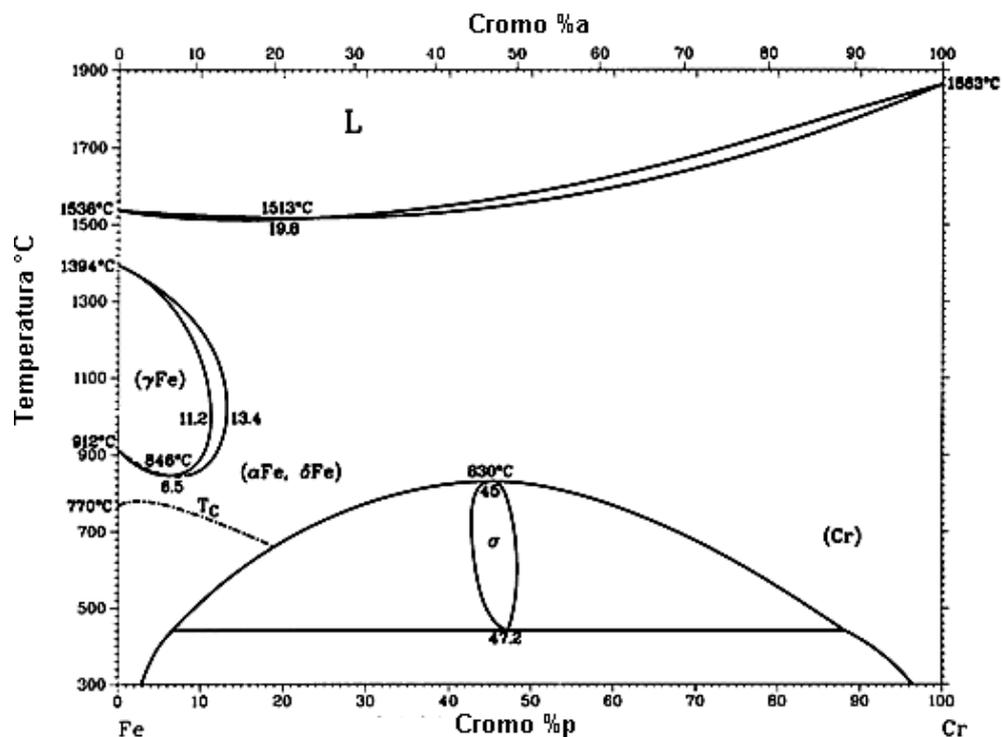


Figura 3.3: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr (ASM HANDBOOK, 1992)

Através do diagrama na Figura 3.3, pode-se também observar as fases presentes na liga em qualquer temperatura dependendo da composição química. Verifica-se que, para as

ligas ferríticas contendo entre 10,5% e 27%Cr a estrutura presente é constituída apenas de ferrita  $\alpha$ , para quase todas as temperaturas, isto é, para as ligas nesta faixa de composição não ocorre nenhuma transformação de fase no estado sólido (CHIAVERINI,1986).

### 3.2.3. Efeitos do Molibdênio

A adição de Molibdênio (Mo) aumenta substancialmente a resistência à corrosão geral e localizada, eleva a resistência mecânica, participa da formação de carbonetos e melhora a resistência à corrosão naftênica. Geralmente, o molibdênio também aumenta a passividade e a resistência à corrosão nos ácidos sulfúrico e sulfuroso a altas temperaturas e pressões e em soluções neutras de cloreto, particularmente na água do mar. O efeito do molibdênio no campo austenítico pode ser observado na Figura 3.4, que apresenta um diagrama Ferro-Cromo para diferentes adições de Molibdênio (de 0 a 2%).

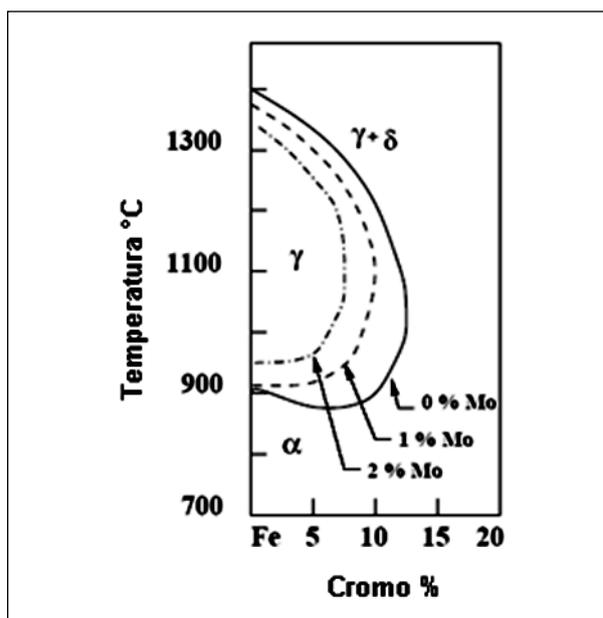


Figura 3.4 – Efeito do Mo no campo austenítico no diagrama Fe-Cr (CARROUGE, 2002).

A Figura 3.5 mostra o diagrama de fases do Fe-Mo calculado com o Thermo-Calc. A característica mais interessante desse sistema é o fato de conter as quatro maiores fases intermetálicas frequentemente encontrada nos aços, correspondendo as fases  $\sigma$  (FeMo), R (FeCrMo),  $\mu$  (Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>) e fase laves  $\eta$  (Fe<sub>2</sub>Mo) (DURAND-CHARRE, 2004).

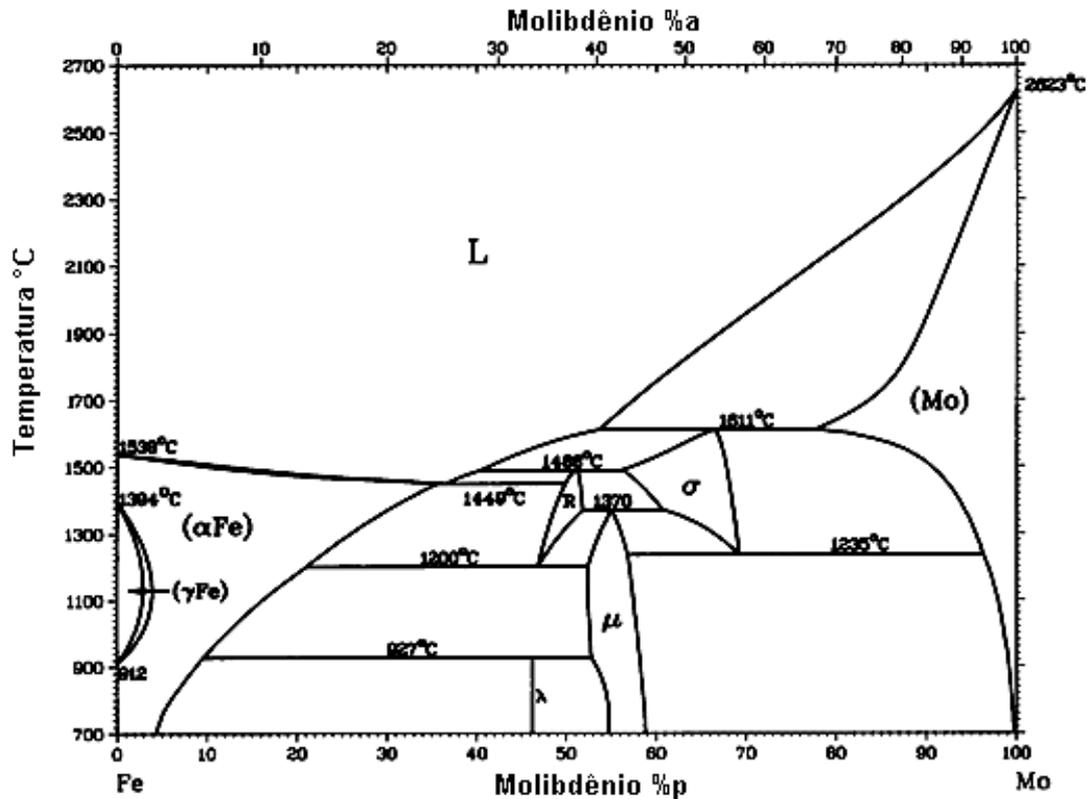


Figura 3.5: Diagrama de equilíbrio Fe-Mo (ASM HANDBOOK, 1992).

No estudo da influência do molibdênio na corrosão por pite em aços inoxidáveis austeníticos (Fe-18%Cr-12-15%Ni-2-5%Mo) e ferríticos (Fe-18%Cr-2-5%Mo) em soluções de cloreto e brometo foi observado maior potencial de pite nos aços austeníticos do que em aços ferríticos para um mesmo percentual de molibdênio. Aumentando-se o molibdênio nos aços ferríticos constatou-se um maior aumento no potencial de pite na solução de cloreto, quando comparado à solução de brometo (KANEKO et al, 2001).

Estudos comprovam o efeito benéfico do molibdênio na resistência à corrosão em aço AISI 316L por formar uma camada passivadora uniforme (BASTIDAS et al., 2001) e ainda pode atuar na formação de óxidos insolúveis que promovem a repassivação e desativam o crescimento dos pites nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e 316. (PARDO et al., 2008). Maiores quantidades de molibdênio aumentam a resistência geral à corrosão dos aços inoxidáveis em solução de  $H_2SO_4$  (PARDO et. al., 2007).

### 3.3. AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Os materiais mais utilizados em ambientes sujeitos à corrosão naftênica são os aços, tais como o aço carbono, vários tipos de aço-liga e aços inoxidáveis.

Faz-se necessário o aperfeiçoamento da tecnologia já que a metalurgia dos aços, particularmente em relação aos efeitos da composição e da temperatura na microestrutura, é largamente baseada em dados experimentais obtidos a partir de uma grande quantidade de técnicas físicas e químicas (DURAND-CHARRE, 2004).

Para reduzir os danos causados pela corrosão naftênica aos equipamentos da indústria do petróleo, adaptações metalúrgicas estão sendo propostas com a utilização de aços inoxidáveis com elevados teores (acima de 3%) de molibdênio.

Os aços inoxidáveis ferríticos são bastante utilizados na indústria de petróleo por possuírem boas propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão. Apresentam a fase ferrítica (estrutura CCC do ferro) estável em quaisquer temperaturas. Em muitas situações, são também comparáveis ou mesmo superiores aos aços austeníticos. Os aços ferríticos são consideravelmente mais econômicos que os austeníticos por conterem pouco ou nenhum teor de níquel (SMITH, 1993).

Baixos teores de carbono e nitrogênio melhoram a ductilidade, soldabilidade e a resistência à corrosão. O aumento do teor de cromo e a adição de molibdênio aumentam a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos em diversos meios.

Entretanto, os inoxidáveis ferríticos têm como principais desvantagens em relação aos austeníticos as mais baixas ductilidade e tenacidade e as sérias dificuldades encontradas nos processos de soldagem. Essas características podem ser atribuídas aos seguintes fenômenos de fragilização: fragilização a 475°C, fragilização por fase sigma, crescimento de grãos, sensitização e fragilização devido a elementos intersticiais (CHIAVERINI, 1990).

Os aços inoxidáveis ferríticos não endurecem por tratamento térmico, isto é, não é possível melhorar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis ferríticos por meio de tratamentos térmicos, porém pode-se conseguir um pequeno aumento do limite de resistência por meio do trabalho a frio, apesar de os aços ferríticos apresentarem menores taxas de encruamento em relação aos aços austeníticos (DAVIS, 1994).

O tratamento térmico usual ao qual estes aços são submetidos é o recozimento para alívio de tensões originadas na conformação a frio e para obtenção da máxima ductilidade (CHIAVERINI, 1990). O controle da temperatura empregada durante o tratamento térmico, do tempo de exposição da amostra e o aumento da velocidade de

resfriamento reduzem o grau de sensitização dos aços e conseqüentemente a corrosão intergranular (BARBOSA et. al., 2006).

Os aços inoxidáveis ferríticos estão divididos em três gerações e alguns desses aços estão apresentados na Tabela 3.2. A primeira geração, tipos 430, 442 e 446, contém somente cromo como estabilizador da ferrita e teores de carbono e nitrogênio relativamente altos.

Os teores de cromo, carbono e nitrogênio são menores nos aços inoxidáveis ferríticos (tipos 405 e 409) da segunda geração, que geralmente possuem mais baixos teores de cromo. Estes aços possuem também elementos estabilizantes como titânio e o alumínio, no caso do tipo 409.

Aços ferríticos com níveis de carbono e nitrogênio tipicamente de 0,02% ou menos, estabilizados ao titânio e/ou nióbio, e contendo mais alto teor de cromo, são característicos da terceira geração. Os aços são livres de austenita em todas as temperaturas, contudo podem apresentar o fenômeno de fragilização a 475°C, por exemplo, os aços 444 (18Cr-2Mo) e 26-1 (26Cr-1Mo).

Tabela 3.2. Composição química dos aços inoxidáveis ferríticos (WELDING HANDBOOK, 1991).

Tipo	Composição Química (% em massa)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Outros
405	0,08	1,00	1,00	11,5 - 14,5		0,04	0,03	0,10 - 0,30 Al
409	0,08	1,00	1,00	10,5 - 11,75		0,045	0,045	Ti min - 6x%C
430	0,12	1,00	1,00	16,0 - 18,0		0,04	0,03	
434	0,12	1,00	1,00	16,0 - 18,0		0,04	0,03	0,75 - 1,25 Mo
442	0,20	1,00	1,00	18,0 - 23,0		0,04	0,03	
444	0,025	1,00	1,00	17,5 - 19,5	1,00	0,04	0,03	1,75- 2,5Mo; 0,035N Max; (Cb+Ta)min-0,2+4(%C+%N)
446	0,20	1,50	1,00	23,0 - 27,0		0,04	0,03	0,25N
26-1	0,06	0,75	0,75	25,0 - 27,0	0,50	0,04	0,020	0,75-1,50Mo; 0,020-1,0Ti; 0,04N; 0,2Cu

Problemas como a severa fragilização com conseqüente perda de resistência à corrosão em temperaturas elevadas, e baixa tenacidade provocada pelo teor de elementos intersticiais, motivam várias pesquisas para o desenvolvimento de ligas ferríticas com melhores características de ductilidade, soldabilidade e resistência à corrosão. Estes estudos baseiam-se na redução dos teores de intersticiais, na estabilização com nióbio e titânio e na adição de molibdênio para melhorar a resistência à corrosão.

Recentemente alguns fabricantes desenvolveram os aços “ELI” (*extra low interstitial*) através do desenvolvimento dos processos metalúrgicos de redução de carbono em larga escala, como AOD (*argon-oxygen decarburization*) e VOD (*vacuum-oxygen decarburization*). Estes aços com baixo teor de intersticiais são mais resistentes à sensitização e apresentam melhor soldabilidade, possibilitando o aumento dos teores de cromo e molibdênio para aumentar a resistência à corrosão (ANDRADE, 2006)

Ligas com estrutura ferrítica contendo elevados teores de cromo e de molibdênio foram desenvolvidas, resultando em um material com melhor resistência à corrosão do que os aços inoxidáveis austeníticos e duplex, e ainda, com custo mais baixo (TVERBERG, 2007). Na Tabela 3.3 estão dispostos exemplos de aços de alto desempenho, conhecidos como aços super-ferríticos com suas composições químicas.

A resistência à corrosão por pite para cada aço pode ser avaliada através do PRE (*Pitting Resistance Equivalent*) que é uma maneira de combinar os efeitos dos elementos de liga, relacionando os efeitos dos percentuais de cromo, molibdênio e nitrogênio. Quanto maior for esse número, maior será a resistência à corrosão por pite. Existem várias equações para o PRE, todas com coeficientes ligeiramente diferentes para o molibdênio e o nitrogênio. Uma das fórmulas mais comuns é a seguinte (LEFFLER, 200- ):

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3\% \text{Mo} + 16\% \text{N} \quad \text{Equação 3.3}$$

Tabela 3.3. Composição química (% em massa) de aços inoxidáveis ferríticos forjados de alto desempenho (DAVIS, 1994)

Nome	Número UNS	C	N	Cr	Ni	Mo	Outros	PRE
Tipo 444	S44400	0,025	0,035	17,5-19,5	1	1,75-2,5	Ti, Nb	23
26-1S	S44626	0,06	0,04	25-27	0,5	0,75-1,5	Ti	27
E-BRITE 26-1	S44627	0,01	0,015	25-27	0,5	0,75-1,5	Nb	27
MONIT	S44635	0,025	0,035	24,5-26	3,5-4,5	3,5-4,5	Ti, Nb	36
SEA-CURE	S44660	0,03	0,04	25-28	1,0-3,5	3,0-4,0	Ti, Nb	35
AL 29-4C	S44735	0,03	0,045	28-30	1	3,6-4,2	Ti, Nb	40
AL 29-4-2	S44800	0,01	0,02	28-30	2,0-2,5	3,5-4,2		40

O aço inoxidável ferrítico AISI 444 possui molibdênio como elemento de liga e apresenta boa resistência à corrosão naftênica. O E-Brite 26-1 e o Al 29-4-2 resistem ao ataque por parte de cloretos, álcalis, ácido nítrico, uréia, aminas e ácidos orgânicos. O tipo Al 29-4-2 possui grande resistência à ação de ácidos redutores diluídos e o E-Brite devido ao seu alto teor de cromo, apresenta excelente resistência à oxidação a alta temperatura

(CHIAVERINI, 1990).

Estudos anteriores realizados em laboratório nas ligas E1(9Cr-5Mo) , E2(9Cr-7Mo) e E3(9Cr-9Mo) revelaram que embora a presença do molibdênio aumente a resistência à corrosão por pite, essa influência tem um limite máximo na relação percentual adicionado e resistência à corrosão. (NEGREIROS et al, 2008). Demonstrou-se também, que as ligas com 17%Cr e 5%Mo apresentaram melhor desempenho anticorrosivo. (PINHEIRO et al, 2008).

Com relação às propriedades mecânicas, os aços inoxidáveis super-ferríticos caracterizam-se por ter alto limite de escoamento, mas com ductilidade limitada. O alto limite de escoamento é devido ao efeito do aumento de resistência pela solução sólida do molibdênio e pelo efeito do tamanho de grão pequeno na ferrita. A resistência à tração, a ductilidade e a dureza para alguns aços ferríticos estão resumidos na tabela 3.4.

Tabela 3.4. Especificação das propriedades mecânicas mínimas para chapas e folhas ASTM dos aços ferríticos de alto desempenho (DAVIS, 1994)

Nome	Resistência a Tração (mínima)	Limite de Escoamento (mínimo) MPa	Ductilidade (mínima) %	Dureza (máxima)	
				Brinell	HRB
<b>Tipo 444</b>	415	275	22	-	83
<b>26-1S</b>	470	310	20	217	96
<b>E-BRITE 26-1</b>	450	275	22	187	90
<b>MONIT</b>	620	515	20	269	28RC
<b>SEA-CURE</b>	585	450	18	241	100
<b>AL 29-4C</b>	550	415	18	255	25RC
<b>AL 29-4-2</b>	550	415	20	223	20RC

Várias pesquisas em aços inoxidáveis ferríticos já vêm sendo realizadas. Destacando o estudo da viabilidade da aplicação de um “lining” de aço inoxidável ferrítico AISI 444, com o desenvolvimento de técnicas e procedimentos de soldagem e revestimentos. Resultados evidenciaram a fragilização a 475°C, sendo sugerido que é possível reluzi-la ou até mesmo eliminá-la por meio de variações dos teores de cromo e molibdênio do aço ferrítico (GUIMARÃES, 2003).

Também foram realizados estudos da precipitação de  $\alpha'$ (alfa linha) e o monitoramento das propriedades mecânicas do AISI 444 após tratamento térmico de envelhecimento (SOUZA, J.A., 2004), além de ensaios mecânicos e eletroquímicos (NASCIMENTO, 2004).

REIS, em 2007, avaliou o efeito da temperatura (400 e 475°C) e do tempo de

exposição (até 1000 horas) em três tipos de ligas Fe-Cr-Mo, com três diferentes percentuais de cromo (13%, 15% e 18% em peso) e com o teor de Mo de aproximadamente 7%. Constatou que o aumento da dureza e diminuição da resistência à corrosão foram mais intensos na temperatura de 475°C e ainda que quanto maior o teor de cromo mais resistente à corrosão é a liga Fe-Cr com alto teor de molibdênio.

A microestrutura, tamanho de grão e dureza foram estudadas para ligas contendo 7% em peso de molibdênio e três diferentes percentuais de cromo, 13%, 15% e 17%. A dureza das ligas variou entre 170 e 300 HB (170 e 300 HV) para diferentes temperaturas de recozimento, constatando que para maiores teores de Mo e Cr a dureza foi mais elevada (ABREU e HERCULANO, 2006).

O grau de solubilização com relação ao tempo de tratamento térmico e da temperatura também foi verificado. A dureza pouco variou em função do tempo após 5 minutos de tratamento para uma dada temperatura. No entanto, a uma temperatura de 1000°C ocorreu o crescimento de grão, que pode ser confirmado através da análise microestrutural (figura 3.6.) (ABREU e HERCULANO, 2006).

O aspecto da microestrutura para amostras laminadas a frio com redução de 50% em espessura e recozidas, pode ser observado na figura 3.6.

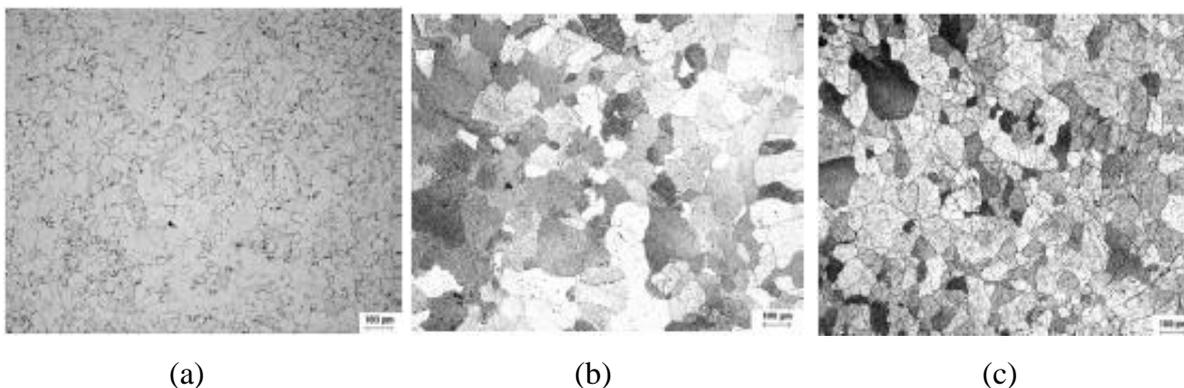


Figura 3.6.: Aspecto da microestrutura após tratamento térmico por 30 minutos (a) aço AISI 444 à 900°C; (b) aço 13Cr-7Mo à 1000°C e (c) aço 15Cr-7Mo à 1000°C (ABREU e HERCULANO, 2006).

Foi observado durante o estudo de aços elétricos que o carbono em solução retarda a cinética de recristalização no ferro, e que esse efeito pode ser justificado pela segregação dos átomos de carbono que diminuiriam a velocidade de movimento dos

contornos de grão. Portanto, o crescimento de grão secundário está associado à migração de contornos de grão acelerada em amostras descarbonetadas (CASTRO et. al., 2006).

Sabe-se que a diminuição do tamanho do grão ferrítico aumenta a resistência ao escoamento e aumenta a dureza (HUA-BING, 2009). As propriedades mecânicas dos aços incluindo também a suscetibilidade à fragilização podem ser melhoradas pelo refino do tamanho do grão (MORRIS Jr., 2001). Para muitos aços, a adição de alumínio desempenha várias funções metalúrgicas. Para uma relação entre alumínio e nitrogênio maior que 2 normalmente considera-se que promove o refinamento do grão da ferrita e não tem efeito na microestrutura (ELDRIDGE et.al., 1998). E o efeito do Ti, V e Nb foi avaliado no refinamento de grão da austenita (MESQUITA et.al., 2005).

Para avaliar a resistência à corrosão das ligas E1, E2 e E3 foram realizados ensaios de polarização cíclica e impedância eletroquímica para obtenção dos parâmetros eletroquímicos necessários. Os resultados obtidos mostraram que a liga de 5% de Mo (E1) tem uma maior resistência à corrosão. A adição do Mo na liga diminuiu a densidade de corrente de corrosão. Entretanto, os filmes formados apresentaram pouca estabilidade, provavelmente, devido aos óxidos de molibdênio não serem estáveis em meio ácido. A presença do Mo tende a aumentar a resistência á corrosão por pite, mas os resultados indicaram que existe um limite máximo para adição no Mo na liga (NEGREIROS et al, 2008).

Também se avaliou a corrosão em ligas de aço inoxidável (17, 15 e 13%) com alto teor de molibdênio (5%) através de ensaios eletroquímicos utilizando-se solução de ácido sulfúrico com cloreto de sódio, demonstrando que a liga com 17% de cromo apresenta o melhor desempenho anticorrosivo (PINHEIRO et al, 2008).

O efeito do teor de cromo e molibdênio na resistência à corrosão em diversos meios já foi estudado por diversos autores. A proposta desse trabalho é realizar investigações a respeito da influência desses elementos de liga nas propriedades mecânicas de ligas ferríticas através da evolução do comportamento da textura cristalográfica com a variação da composição química.

### 3.4. TEXTURA CRISTALOGRÁFICA

Os materiais policristalinos tais como os metais, ligas, cerâmicas, rochas, minerais, etc, são constituídos de pequenos cristais denominados grãos ou cristalitos, os quais são separados uns dos outros por fronteiras denominadas contornos de grão. Cada grão em um agregado policristalino tem orientação cristalográfica diferente das dos seus vizinhos. As propriedades do policristal dependem da forma, do tamanho e da orientação dos grãos (VIANA, 2002).

A forma de distribuição das orientações dos cristais constituintes de um material policristalino é denominada textura, essa denominação refere-se ao fato de existir uma "tecitura" ou organização. Quando a distribuição das orientações dos cristais no agregado policristalino é totalmente aleatória, o material é considerado sem textura. A noção de textura cristalográfica está, portanto, associada à policristais. Ela não tem sentido quando se refere a um monocristal. Neste caso, trata-se de uma textura de orientações cristalinas, daí o nome Textura Cristalográfica (VIANA, 2002).

A orientação preferencial de cristalitos (ou textura) possui grande importância industrial por causa de sua influência nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais, tais como: resistência, condutividade elétrica, piezoelectricidade, suscetibilidade magnética, refração da luz e propagação de onda, uma consequência direta da anisotropia destas propriedades (WENK et al., 2004).

Tal orientação pode ser introduzida no material por diversos modos: por solidificação direcional (gradientes de temperatura durante a solidificação), deformação plástica, recristalização ou transformação de fases. Ela pode ser natural ou produzida intencionalmente. A *textura de deformação* (textura de trefilação e de laminação), por exemplo, é produzida através de processos de conformação plástica, acontece devido à tendência dos grãos em um agregado policristalino à rotacionar durante a deformação plástica. Quando o metal trabalhado a frio é recristalizado por recozimento, a nova estrutura de grãos também terá uma orientação preferencial, denominada de *textura de recristalização* ou *textura de recozimento* (CULLITY, 2001).

A textura de recristalização pode ser controlado por vários método, incluindo a alta purificação do aço com redução do carbono em solução sólida, o refinamento da microestrutura, controle do tamanho do grão e otimização da taxa de redução na laminação a frio (YAZAWA et al, 2003).

### 3.4.1. Medidas de textura

Existem vários métodos de representar a textura de um material. Para todos eles, é necessário determinar as orientações cristalinas. Métodos ópticos são aplicados por geologistas para medir a orientação de direções morfológicas e ópticas em grãos individuais e por metalurgistas para determinar a direção de clivagem e pites de corrosão. Além da difração de raios-X com figuras de pólo por goniômetro, também são utilizados a difração de neutrons e a difração de elétrons usando microscópio eletrônico de transmissão (MET) ou de varredura (MEV) (WENK et al., 2004).

Hoje, as técnicas de difração são as mais utilizadas, sendo a difração de raios-X com a figura de pólo, o principal método para determinar as texturas de todos os tipos de materiais. São medidas as frações volumétricas de um material associadas a uma dada orientação cristalina, a partir da intensidade que difratam. Recentemente, o uso do EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction) associado à microscopia eletrônica de varredura (MEV), permitiu a determinação da orientação individual de cada grão, de modo muito rápido. Mas comparando o volume de métodos, as estatísticas das medidas ainda são limitadas, contendo informações incompletas e semi-quantitativas (CULLITY, 2001).

#### 3.4.1.1 Difração de raios-X com goniômetro

O fenômeno de difração ocorre quando um feixe de raios-X de um só comprimento de onda, com a mesma ordem de grandeza das distâncias atômicas de um material, incide sobre determinado material e os raios que são espalhados por todas as direções se reforçam mutuamente quando atingem certos planos cristalográficos em ângulos específicos, conforme a figura 3.7. O feixe é reforçado quando as condições satisfazem à lei de Bragg.

#### Equação 3.4

onde o ângulo  $\theta$  corresponde à metade do ângulo entre o feixe difratado e a direção original do feixe,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X e  $d$  é a distância interplanar entre os planos que provocam a difração do feixe (ASKELAND, 2008).

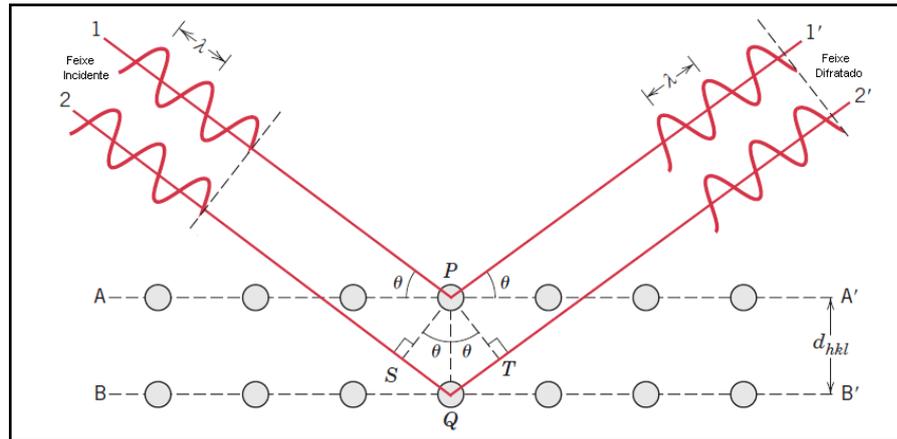


Figura 3.7. Difração de raios-X por planos de átomos (A-A' e B-B') (CALLISTER, 2002)

A magnitude da distância entre dois planos adjacentes e paralelos de átomo ( ) é uma função dos índices de Miller (h, k e l), bem como do parâmetro de rede (a). Para estruturas cristalinas que possuem uma simetria cúbica,

### Equação 3.5

O parâmetro de rede está associado às características geométricas da célula unitária, sendo possível determinar a natureza da rede cristalina (redes de Bravais) para determinado material.

O significado dessas equações é que, incidindo um feixe de raios-x a um ângulo de incidência de  $10.07^\circ$  para a ferrita, por exemplo, haverá um pico de intensidade devido ao plano 110. Incidindo-se o feixe em ângulos variáveis em uma amostra e colocando-se essas intensidades em função do ângulo de espalhamento  $2\theta$ , obtém-se um gráfico chamado difratograma. A figura 3.8 apresenta o padrão de difração da ferrita-alfa (CCC). Esse padrão é único para cada tipo de cristal, sendo possível descobrir a composição de materiais através da difração de raios-x.

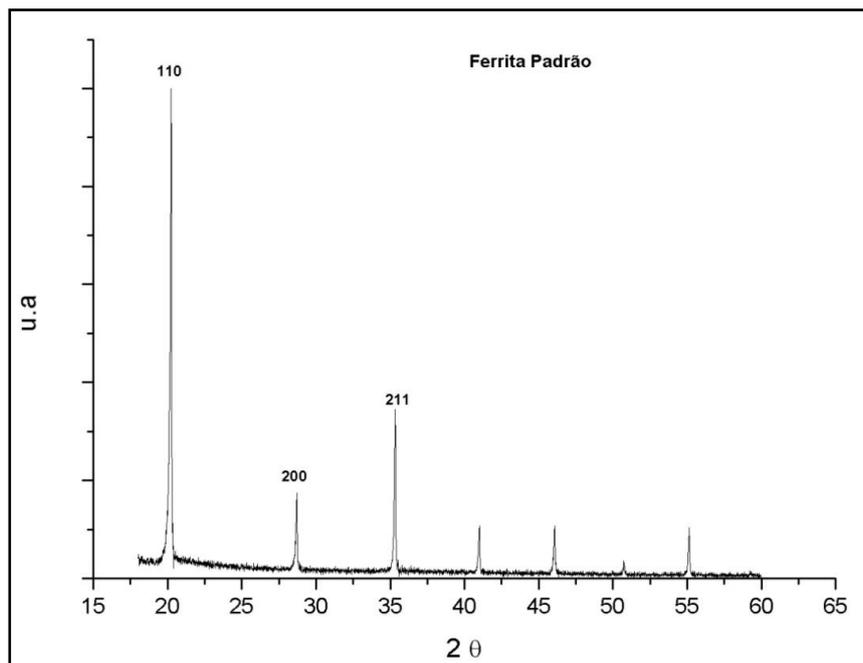


Figura 3.8.: Padrão de difração para ferrita- $\alpha$

As posições dos átomos na célula unitária afeta as intensidades, mas não a direção dos feixes difratados. Portanto, pode-se determinar a posição dos átomos apenas observando as intensidades difratadas (CULLITY, 2001).

A difração de raios-X foi primeiramente empregada por um metalurgista alemão Wever em 1924, para investigar a orientação preferencial em metais, fazendo uma adaptação da projeção estereográfica de um monocristal, denominada de figura de pólo (CULLITY, 2001). Mas foi somente com a introdução da medida de figuras de pólos por goniômetro e o uso de detectores eletrônicos que o método tornou-se quantitativo (SCHULZ, 1949 apud WENK et al., 2004).

Na prática, o goniômetro de texturas permite inclinar a amostra em torno de seu eixo longitudinal, ao mesmo tempo em que a faz girar em torno de sua normal, um esquema de um goniômetro de textura pode ser observado na figura 3.9.

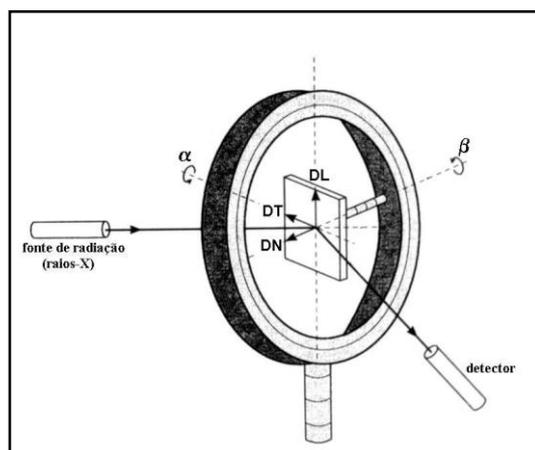


Figura 3.9.: Esquema de goniômetro de textura (RANDLE, 2000)

Com isso, faz-se o mapeamento das intensidades difratadas em diferentes posições angulares da amostra, com referência a um triedro coordenado fixo na amostra. Uma seleção conveniente de eixos coordenados para uma chapa é formada pela direção de laminação (DL), direção transversal (DT) e a direção normal à superfície da chapa (DN). Esta técnica é conhecida como método de reflexão ou de Schulz, Figura 3.10. Em geral, a inclinação alfa da amostra não pode exceder cerca de  $80^\circ$  para evitar desfocalização da difração (CULLITY, 2001).

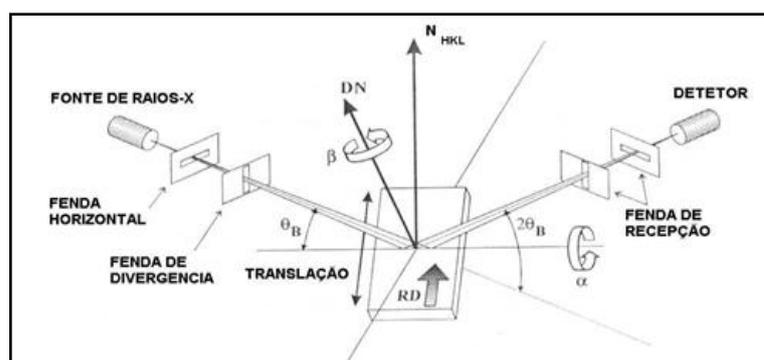


Figura 3.10.: Geometria da difração no goniômetro de texturas; método de reflexão (Schulz) (VIANA, 2002).

O método de difração de raios-X realiza análise quantitativa e qualitativa de uma substância através do padrão de difração e da intensidade dos picos difratados, com a identificação das fases presentes no material. E ainda, pode-se obter dados relacionados à estrutura do cristal ou agregado cristalino, como também: tamanho e orientação dos grãos de um material policristalino (CULLITY, 2001).

### 3.4.1.2. Difração de Elétrons Retroespalhados (EBSD)

Os padrões de difração de elétrons já são obtidos há muitos anos, mas foi DINGLEY, 1992, o pioneiro a usar câmeras de TV sensíveis a luminosidade pouco intensa para a aquisição desses padrões no microscópio eletrônico de varredura (MEV) e realizar o reconhecimento *on-line* dos padrões gerados (LÖW, 2006).

A superfície de uma amostra a ser examinada é rastreada com um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem na tela pode ser fotografada e representa as características da superfície da amostra (CALLISTER, 2002). As orientações cristalinas podem ser determinadas em superfícies consideravelmente extensas. As interações dos feixes de elétron com as camadas mais elevadas da superfície da amostra produzem um padrão de difração por espalhamento de elétron (EBSPs e EBSD), que são capturados em telas fluorescentes e registrados com uma câmera de vídeo de baixa intensidade ou por um dispositivo CCD (Charge-Coupled-Device). Essa técnica apresenta as desvantagens de somente ser aplicável para amostras com baixas densidades de discordância e a superfície analisada deve ser condutora de eletricidade (WENK et al., 2004).

Com o estudo da textura por EBSD em uma área selecionada, pode-se analisar a orientação de grãos individuais obtendo-se a orientação de cada um (microtextura) e a relação entre grãos vizinhos (mesotextura). Com essa técnica pode-se avaliar a correlação direta entre a orientação dos grãos no qual eventos de particular interesse estejam ocorrendo, tais como: fratura, oxidação, precipitação ou recristalização, ou ainda correlacionar os aspectos cristalográficos dos contornos de grãos e propriedades como mobilidade de contornos, difusão, resistência a ataque químico, propriedades mecânicas, entre outros (LÖW, 2006).

Embora a técnica de EBSD/MEV seja usada principalmente para investigar a relação entre a textura local e as microestruturas, estudos sugerem que esta técnica deve ser considerada como uma importante ferramenta para a caracterização quantitativa de microestruturas quando comparada aos métodos tradicionais (HAMPHREYS, 2001). Podendo ser empregada na caracterização da distribuição de fases, estruturas de grãos e subgrãos, texturas (HUMPHREYS, 1999) e também na quantificação da fração de recristalização (JAZAERI, 2004).

### 3.4.2. Formas de representação da textura

A interpretação de texturas depende de uma descrição quantitativa das características de orientações. A natureza e o grau de orientações preferenciais dos cristais em materiais texturizados são difíceis de descrever e representar claramente. Em geral, diz-se que a textura é formada por componentes. Uma componente é representada por uma orientação cristalina ideal próxima da qual as orientações de um razoável volume do material (número de grãos) se agrupam. Em se tratando de uma chapa laminada, representada na Figura 3.11 (a), a componente é representada por um plano cristalino (hkl), que é paralelo ao plano da chapa, e pela direção [uvw] pertencente ao plano (hkl), que é paralela a direção de laminação (DL). Daí fixa-se a posição do cristal em relação aos eixos DL (direção de laminação), DT (direção transversal à direção de laminação) e DN (direção normal à direção de laminação) da chapa. (VIANA, 2002). A notação (hkl)[uvw] especifica o que é chamado de orientação ideal para uma textura de laminação (CULLITY et al., 2001).

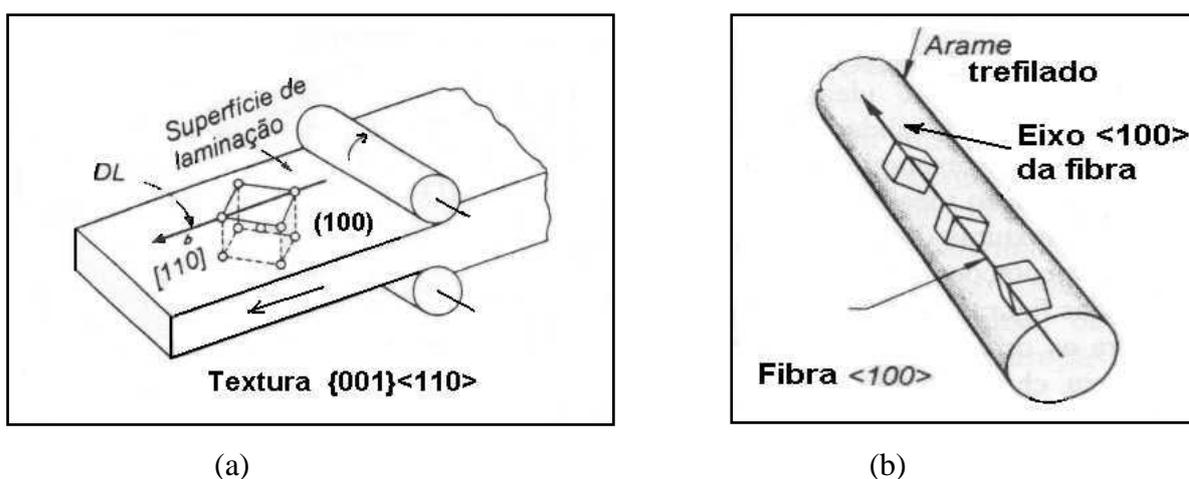


Figura 3.11.: (a) Textura (001)[110] em chapa; (b) Textura de fibra <100> em fio.

(CULLITY, 2001)

No caso de produtos com simetria cilíndrica, como barras ou fios trefilados ilustrados na Figura 3.11.(b), as componentes são representadas pelas direções <uvw> paralelas à direção axial (DA) do fio ou barra, as quais pertencem simultaneamente a diversos planos {hkl} pertencentes a diversos grãos. A textura é então chamada de textura de fibra normal e representa-se por {hkl}[uvw] (VIANA, 2002). Verifica-se, muitas vezes, ao menos nas camadas superficiais de trefilado, que os cristais tendem a ter direções preferenciais ao redor do eixo central, caracterizadas por planos paralelos aos planos tangentes à superfície da

barra (ou arame) e direções coincidentes com a direção de trefilação - essa textura recebe a denominação de textura cíclica de fibra. Deve-se, portanto, considerar sempre o que ocorre no núcleo e na camada exterior da barra (ou arame), quando se analisa a textura do trefilado (BRESCIANI FILHO, 1991).

#### 3.4.2.1. Figuras de pólo

A figura de pólo é um mapa de distribuição estatística de determinados planos  $\{hkl\}$  de uma amostra policristalina. A técnica de medição baseia-se na lei de Bragg. Considerando-se um monocristal no centro de uma esfera imaginária (esfera de referência), Figura 3.12, em que coincidem os centros do cristal e da esfera, retas normais são traçadas do centro comum para cada face do cristal e estendidas até interceptarem a superfície da esfera. Os pontos de interseção das normais com a esfera de referência são conhecidos como pólos das faces, e eles constituem a projeção esférica do cristal (KLUG et al., 1967). O registro das distribuições de intensidade permite traçar a figura de pólo: ao redor de cada pólo geométrico apresentado na projeção estereográfica, e correspondente a uma posição de máxima intensidade, de onde são traçadas linhas que unem pontos de igual intensidade, ou seja, curvas de níveis fechadas com indicação de valores de intensidade, também chamadas de curvas de isovalor (BRESCIANI FILHO, 1991).

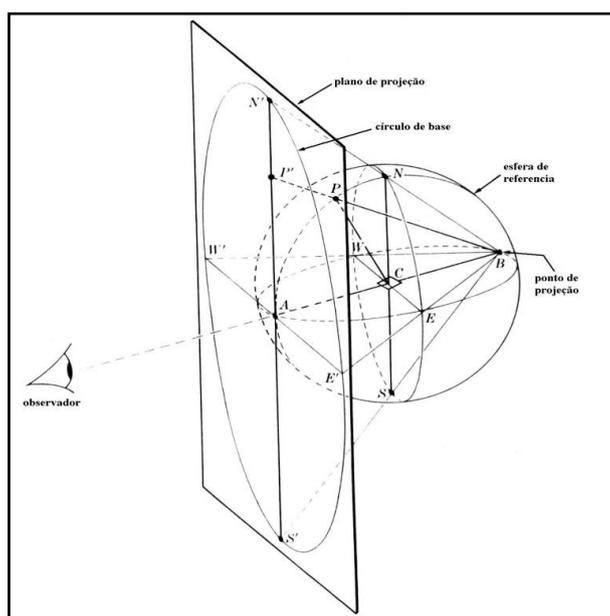


Figura 3.12.: Projeção estereográfica (CULLITY, 2001).

Na *figura de pólo inversa*, figura 3.13(a), registra-se a densidade dos pólos dos planos  $\{hkl\}$  paralelos a uma dada superfície da amostra, sobre um triângulo estereográfico característico do sistema cristalino do material. É assim chamada, porque é a normal à superfície que varre o triângulo de orientações à procura daquelas orientações que representam a textura. A figura de pólo inversa é representada por linhas de isodensidade de pólos. A densidade de pólos pode ser obtida por difração de raios-x ou por EBSD. É muito empregada na representação de texturas de fibra (CULLITY, 2001).

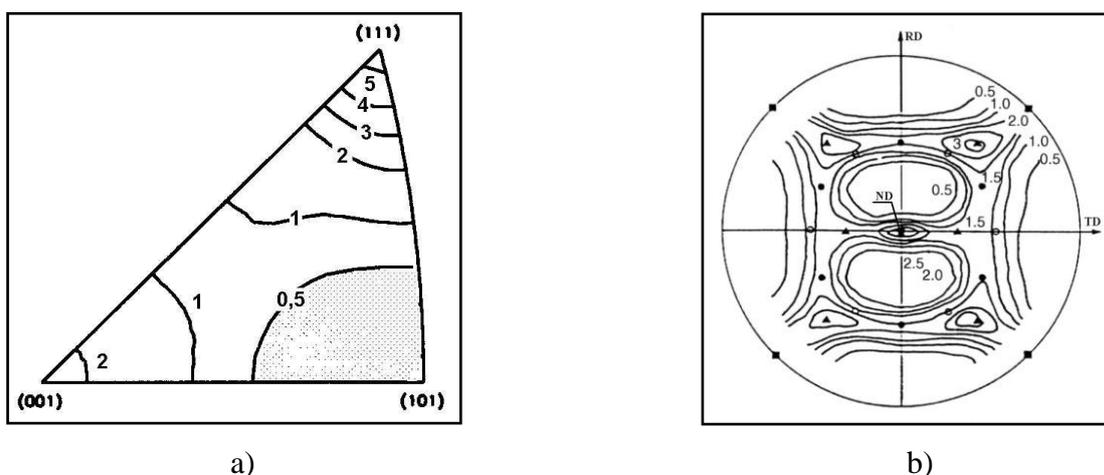


Figura 3.13.: a) Figura de pólos inversa típica (CULLITY, 2001); b) Figura de pólo direta (200) (FREITAS, 2003).

Na *figura de pólos direta*, figura 3.13 (b), registra-se a densidade dos pólos de um plano  $\{hkl\}$  específico sobre uma projeção estereográfica que tem como referência as direções dos eixos macroscópicos do material. Nesta figura de pólo, é a normal do plano  $\{hkl\}$  que varre o triedro formado pelos eixos associados a uma seção do material, registrando a distribuição de sua densidade, que pode ser obtida com um goniômetro de textura através do método de reflexão ou de Schulz, descrito anteriormente (CULLITY, 2001).

#### 3.4.2.2. Função de Distribuição de Orientação Cristalográficas (FDOC)

A descrição da textura com auxílio de figuras de pólo diretas é muito útil, mas as informações que elas contêm são incompletas e semi-quantitativas já que representam apenas um plano  $(hkl)$  de cada vez difratado pelo material. Para uma análise quantitativa de textura mais completa, é necessário que o sistema de coordenadas da amostra e do cristal seja definido. A FDOC caracteriza a densidade de probabilidade de encontrar determinadas

orientações (hkl)[uvw] em uma amostra do material. Esta probabilidade, num material sem textura é igual a 1. Na FDOC, a orientação de um cristal é definida segundo três ângulos denominados ângulos de Euler, os quais constituem três rotações consecutivas que, aplicadas aos eixos [100], [010] e [001] da célula cristalina, tornam os mesmos coincidentes com as direções DL, DT e DN da chapa laminada, mostrada na Figura 3.14 (CULLITY, 2001).

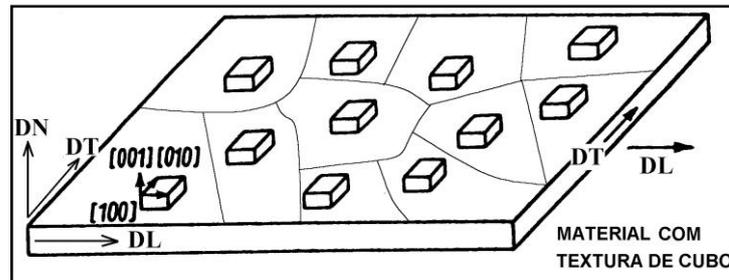


Figura 3.14.: Relação entre os eixos [100], [010] e [001] e as direções DL, DT e DN (VIANA, 2002).

Essas convenções e o desenvolvimento matemático da FDOC foram realizados em separado por Roe e Bunge. A notação mais empregada para os ângulos de Euler foi proposta por Bunge. Apenas este método será usado na apresentação das seções da FDOC no presente trabalho.

O sistema definido por Bunge, como mostra a Figura 3.15, é o mais utilizado pelos fabricantes de difratômetros de raios-X, difere do sistema de Roe na definição dos ângulos de Euler. Bunge define os ângulos  $\varphi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\varphi_2$  do seguinte modo: (RANDLE, 2000)

- Rotação de  $\varphi_1$  em torno de  $Z'$ ;
- Em seguida, rotação de  $\Phi$  em torno de  $X'$ ;
- finalmente, rotação de  $\varphi_2$  em torno de  $Z'$ .

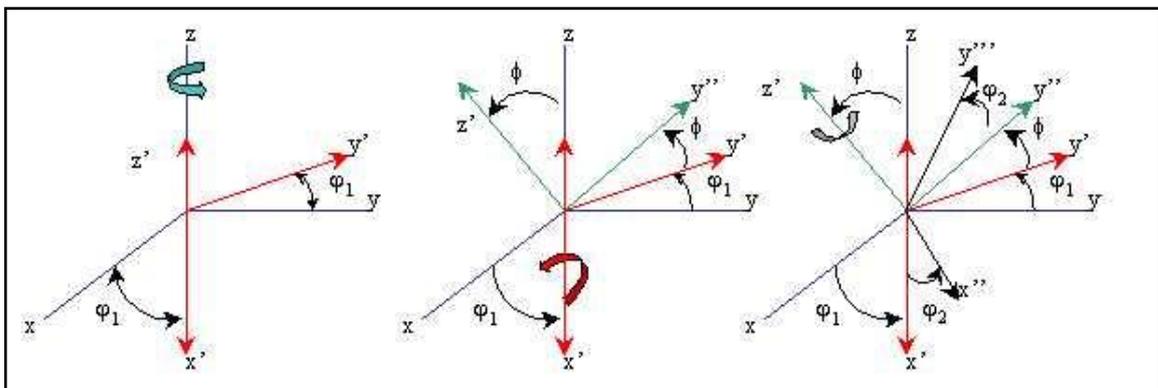


Figura 3.15.: Ângulos de Euler ( $\varphi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\varphi_2$ ) usados na notação de Bunge. (BUNGE, 1993)

A função distribuição de orientações cristalográficas (FDOC) estabelece uma relação entre o sistema de referência macroscópico da amostra, formado pela direção de laminação (DL), direção transversal à direção de laminação (DT) e direção normal à direção de laminação (DN) com os eixos cristalinos X', Y' e Z'. Esta relação é feita através dos três ângulos de Euler ( $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ ) de acordo com Bunge (RANDLE, 2000).

Seja  $dV$  a fração do volume  $V$  que possui grãos com orientação  $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ , temos:

$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{8\pi^2} f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) \text{ sen } \Phi \cdot d\Phi \cdot d\varphi_1 \cdot d\varphi_2 \quad \text{Equação 3.6}$$

Onde a função  $f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$  é definida como uma função distribuição de probabilidades de se encontrar determinado volume  $dV$  com orientação  $(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$ . Para uma amostra sem textura  $f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = 1$  em qualquer ponto do espaço de coordenadas angulares de Euler (RANDLE, 2000).

Os métodos mais empregados para a solução da função  $f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2)$  são: o método de expansão em série e o método direto. O software LABOTEX, aplicado neste trabalho, utiliza o método direto para a determinação das FDOC's.

O método direto considera nas figuras de pólo  $P_h(y)$  um número finito de pontos individuais  $y_i$  relacionado com uma função  $f(g)$  de um número finito de orientações individuais  $g_j$ . As figuras de pólo e o espaço das orientações, ambos são divididos dentro de uma grade com um espaçamento de  $2,5^\circ$  ou  $5^\circ$ . A relação entre os pontos da figura de pólo e as células correspondentes no espaço de orientação é estabelecida sob as considerações da geometria do cristal (RANDLE, 2000).

### Equação 3.7

A equação 3.7 define um conjunto de equações lineares que, sob condições apropriadas, podem ser solucionadas para produzir as funções de distribuição  $f(g)$ . Depois de uma estimativa inicial o ajuste entre os valores das  $f(g)$  e os valores dos pontos associados à figura de pólo é aperfeiçoado através de um procedimento iterativo. (RANDLE, 2000)

Os valores iniciais de  $f(g)$  para cada célula (isto é, grade de  $5^\circ \times 5^\circ \times 5^\circ$ ) são estimados por meio geométrico com os valores das células associados na figura de pólo experimental (RANDLE, 2000).

A FDOC é então refinada por uma série de interações. Se  $P^n$  representa a figura de pólo recalculada depois do  $n$ -ésimo passo de interação, obtém-se para cada célula de FDOC um fator de correção que é a razão do valor geométrico das células correspondentes na figura de pólo experimental pela figura de pólo recalculada  $P^n$ . A próxima estimativa é obtida multiplicando-se o valor de cada célula FDOC com esse fator de correção, ou seja:

---

---

### Equação 3.8

Onde,  $I$  é o número de figuras de pólo medidas,  $M_i$  é a multiplicidade de pólo  $i$ , e  $N$  é a normalização. O fator de correção será um valor menor que 1 para que os valores das FDOC's correspondentes sejam reduzidos (RANDLE, 2000).

Esses dados são utilizados para calcular as seções de  $\varphi_2$  constante, mostradas na Figura 3.16, com curvas de nível de isovalor, para serem interpretadas pelos ábacos (seções retas do espaço de Euler) (RANDLE, 2000).

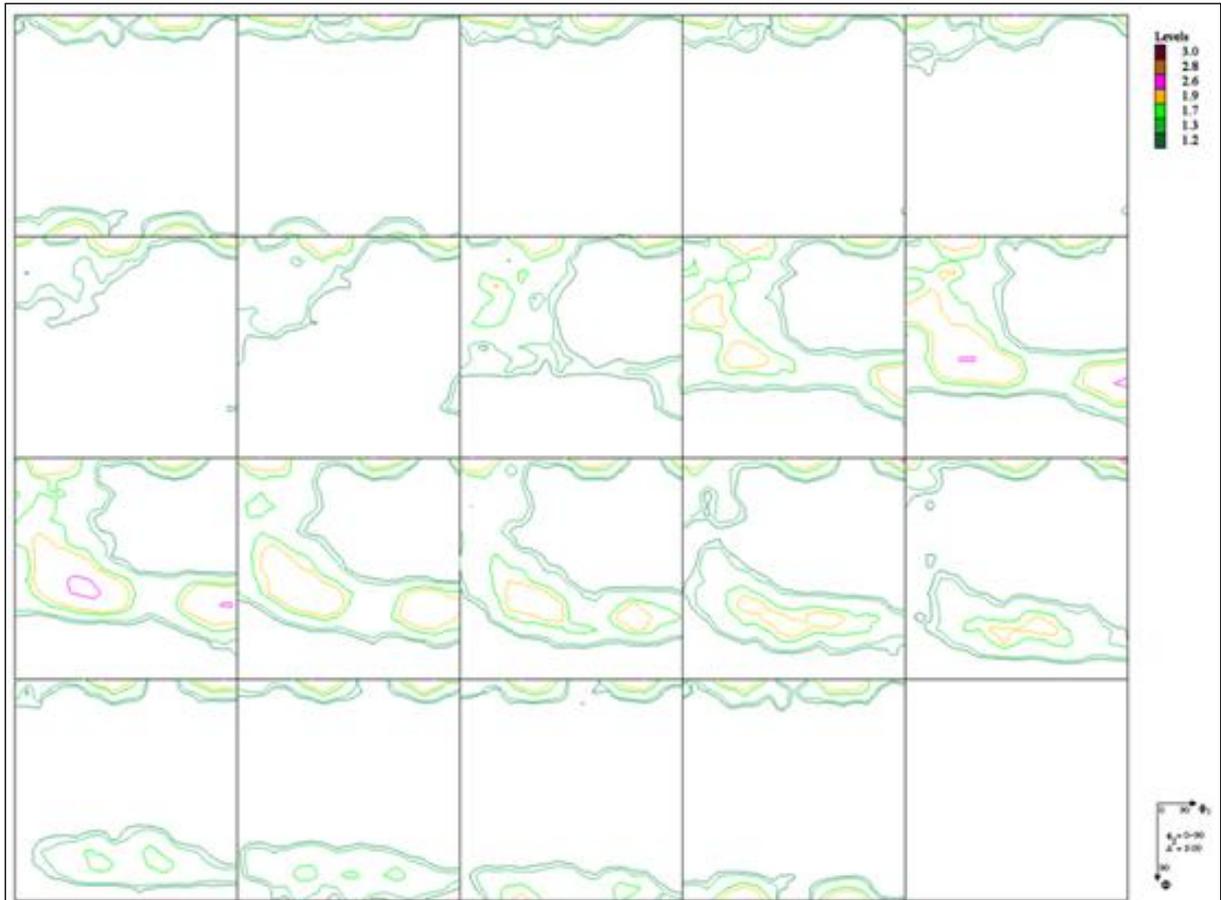


Figura 3.16.: FDOC's, pelo método direto para liga Fe-Cr-Mo laminada a frio.

Comumente se apresenta a textura de aços usando apenas a seção de  $\varphi_2 = 45^\circ$ , pois ela contém os planos de direções importantes para análise desses materiais. Para materiais CCC, por exemplo, a seção de  $\varphi_2 = 45^\circ$  contém as principais fibras (DL e DN) características de muitas texturas de laminação e recristalização (RANDLE, 2000). Esta forma de representação da textura é bastante útil quando se compara genericamente texturas de diferentes amostras. No caso dos aços utilizam-se três fibras características para execução desta plotagem, representadas na figura 3.17:

- Fibra DL (ou fibra- $\alpha$ ) - família de direções  $\langle 110 \rangle$  paralela à direção de laminação (DL), abrangendo de (001)[110] a (110)[110];
- Fibra DN (ou fibra- $\gamma$ ) - família de direções  $\langle 111 \rangle$  paralela à direção normal ao plano da chapa (DN), abrangendo de (111)[110] a (111)[112];
- Fibra DT - família de direções  $\langle 110 \rangle$  paralela à direção transversal à direção de laminação (DT), abrangendo de (001)[110] á (110)[001]. (RANDLE, 2000)

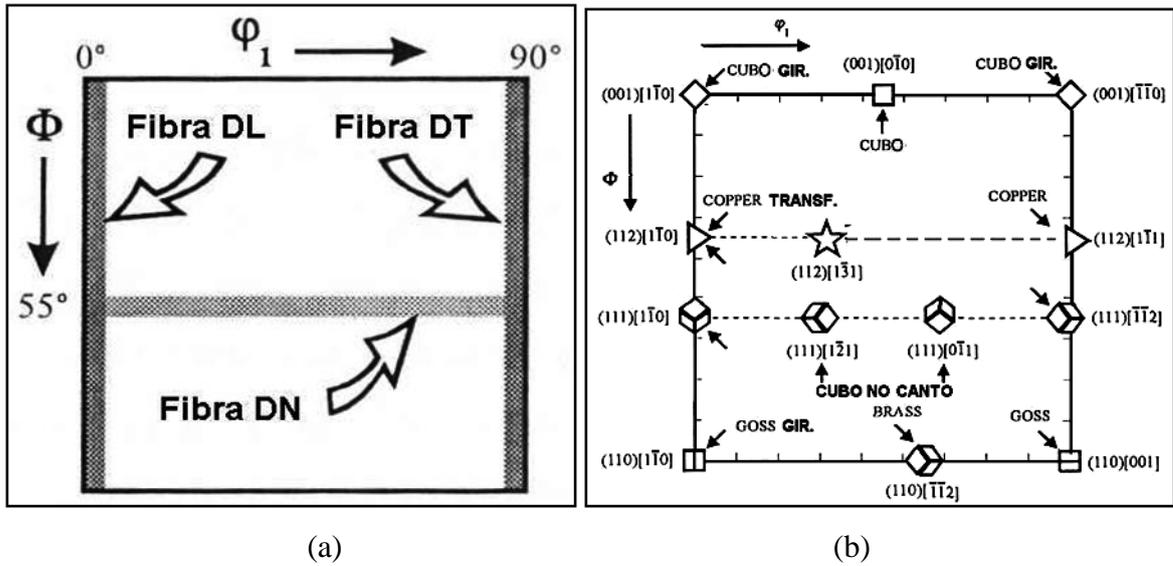


Figura 3.17: (a) Seção de  $\phi_2 = 45^\circ$  com as fibras clássicas do sistema cúbico; (b) Seção de  $\phi_2 = 45^\circ$  mostrando os nomes de orientações clássicas do sistema cúbico (VIANA, 2002).

Segue abaixo na figura 3.18, o ábaco contendo todas as posições das principais orientações ao longo dessas fibras. Os planos (hkl) são representados pelas linhas e as direções [uvw] pelos pontos sobre estas linhas (BUNGE, 1993).

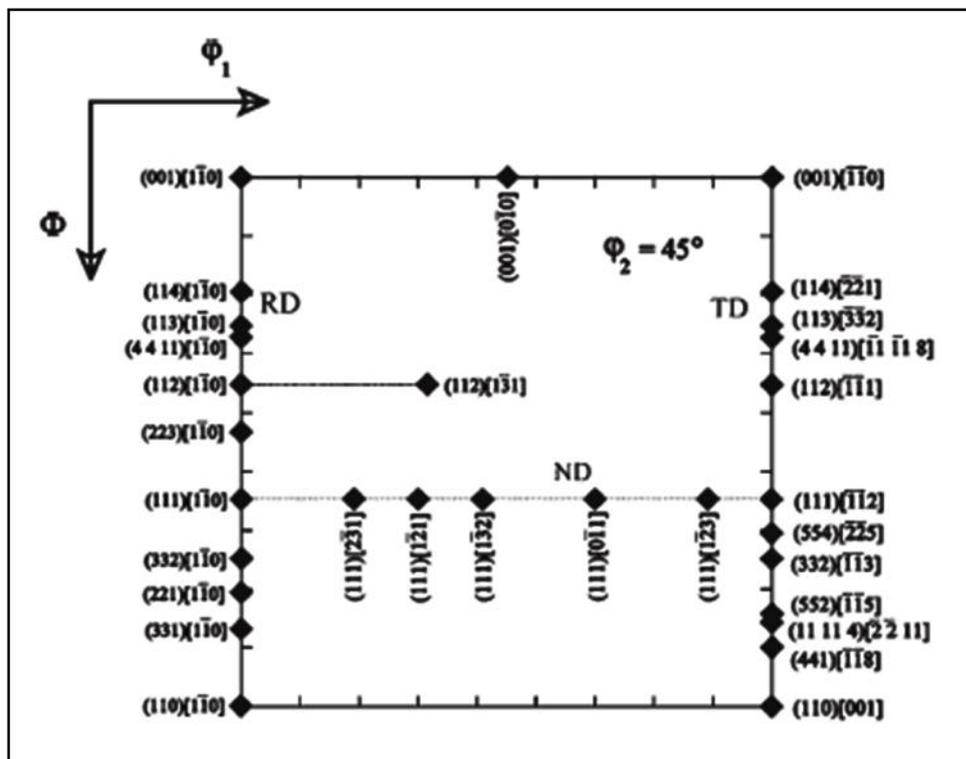


Figura 3.18.: Seção de  $\phi_2 = 45^\circ$  onde são mostradas as fibras DL, DN e DT (BUNGE, 1993).

### 3.4.3. Fatores que provocam textura

A variação da temperatura de solidificação, a deformação plástica, a recristalização ou a transformação de fases, são responsáveis pela orientação preferencial dos grãos em metais.

A textura de deformação forma-se quando materiais metálicos são submetidos a uma deformação plástica que provoca uma orientação dos grãos ou agregados policristalinos do material nas direções cristalográficas posicionadas segundo as direções principais de escoamento do metal.

Iniciando-se o processo de deformação a partir de um metal sem textura definida, isto é, com orientação aleatória dos cristais constituintes, em um processo de laminação, por exemplo, somente se começa a notar a presença de textura de deformação quando se atinge reduções de 30% ou mais. O processo se completa somente com elevadas reduções, em torno de 90%. Se existe uma textura inicial que é próxima daquela que se pretende obter, pode-se atingir essa última com menores intensidades de deformação. De qualquer forma, a textura inicial não influencia na natureza da textura final, pois essa depende mesmo é do tipo de processo de deformação plástica ao qual o metal será submetido (BRESCIANI FILHO, 1991).

A textura dos aços inoxidáveis ferríticos contendo entre 11 e 17%Cr foi avaliada por RAABE com o intuito de otimizar a estampabilidade através da análise quantitativa da textura cristalográfica. As ligas de Fe-Cr foram laminadas a quente e a frio o que permitiu a formação de uma forte textura de fibra- DL (ou fibra- $\alpha$ ). Além disso, esse estudo constatou que o aumento do percentual de Cromo modificou a localização da orientação  $\{112\}\langle 110\rangle$ , que foi deslocada de  $\Phi = 30^\circ$  (aço 11%Cr) para  $\Phi = 35^\circ$  (aço 17%Cr). A textura de superfície na liga 11%Cr revelou uma fibra- $\alpha$  menos definida que na liga com 17%Cr (RAABE et al, 1993).

As texturas de laminação a frio dos materiais cúbicos de corpo centrado (CCC) caracterizam-se por apresentarem suas orientações principais localizadas em duas fibras parciais, descritas anteriormente: fibra DL  $\{hkl\}\langle 110\rangle$  e fibra DN  $\{111\}\langle uvw\rangle$  (RANDLE, 2000).

Existem várias pesquisas que avaliam o comportamento da textura com a laminação a frio, e que constata a forte relação da evolução da textura com os mecanismos de deformação. Um estudo com essas características foi realizado para aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 (RAVI KUMAR et al., 2004) e para AISI 316L (CHOWDHURY,

2005).

A evolução da textura durante os processos de laminação, em aços inoxidáveis ferríticos (Cr-11%) laminados a quente, a frio e recozido, foi estudada por YAN. Apresentando gradiente de textura através da espessura da chapa e a presença da textura de fibra DL nas amostras laminadas a quente e a frio. Durante o recozimento, a fibra DN foi formada em decorrência do processo de recristalização. (YAN et al., jun.2008). A influência da laminação a quente e a frio na textura de aços ferríticos também foi abordado por MARTÍNEZ, que verificou uma acentuação da fibra DN e diminuição da intensidade da fibra DL com a redução de 70% para 90% na espessura (MARTÍNEZ et al., 2001).

A Figura 3.19 apresenta a seção  $\varphi_2 = 45^\circ$  da FDOC de Bunge para amostras do aço AISI 444 laminadas a frio com reduções de 30%, 60%, 80% e 90% na espessura. A textura de deformação aumentou em intensidade com o aumento da deformação plástica. (ABREU et al., 2006)

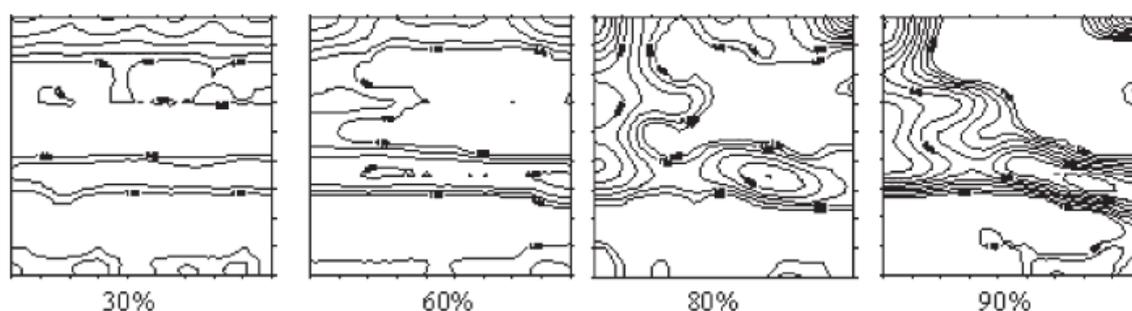


Figura 3.19.: Seções das FDOC para amostras de AISI 444 laminadas a frio (30, 60, 80 e 90%) (ABREU et. al., 2006)

Quando um metal deformado é submetido ao tratamento térmico de recozimento pode ocorrer recuperação e/ou recristalização, dependendo do grau de deformação, do tempo e principalmente da temperatura de recozimento. Geralmente, o recozimento em temperaturas mais baixas de materiais levemente encruados causa apenas recuperação e pequena ou nenhuma modificação da textura de deformação (FREITAS, 2003).

De modo geral, as texturas de recristalização dependem do tipo de intensidade e do tipo da deformação plástica, do grau de pureza e composição dos metais, da estrutura cristalográfica dos metais e das condições do tratamento térmico de recozimento e de outros fatores (BRESCIANI FILHO, 1991)

Com o objetivo de apresentar evidências que contribuam para o conhecimento dos mecanismos envolvidos nas transformações de texturas e crescimento de grãos após os processos de laminação e de recozimento, LÖW em 2006, realizou estudos sobre a textura durante a recristalização primária em aços ferríticos com o intuito de desenvolver uma orientação ideal  $\{110\}\langle 001\rangle$ , para uso desses aços em componentes elétricos. Enquanto o efeito do nióbio como fator causador de maiores tensões e menores tamanhos de grãos foi investigado em aços inoxidáveis ferríticos estabilizados através do estudo da textura de recristalização durante a deformação a quente por OLIVEIRA em 2004.

Os efeitos do tratamento térmico e da deformação plástica na textura dos aços ferríticos são estudados com o objetivo de compreender melhor o processo de desenvolvimento de uma textura ideal que melhore as propriedades mecânicas desses materiais.

Uma dessas propriedades de fabricação é denominada estampabilidade, definida como a capacidade de uma chapa poder ser estampada profundamente sem o aparecimento de rupturas, que depende em grande parte da resistência ao afinamento da chapa durante o processo. Essa resistência pode ser avaliada pelo índice de anisotropia “ $r$ ”. Em decorrência desse fato, é conveniente analisar, para o caso de chapas, a relação entre a estampabilidade e a anisotropia (BRESCIANI FILHO, 1991).

Na operação de estampagem de peças reais, deseja-se ter o menor afinamento possível da chapa. Um alto valor de anisotropia normal,  $r_m$ , minimiza o afinamento e garantir um embutimento profundo. Também, o valor de  $\Delta r$  (anisotropia planar) deve ser pequeno, para evitar a formação de orelhas (VIANA, 2002). Logo, para se chegar a uma melhor condição de estampabilidade, deve-se procurar obter no processo de laminação da chapa valores elevados de  $r_m$  e valores baixos, mais próximos de zero possível, de  $\Delta r$  (FREITAS, 2003).

A alta estampabilidade está associada à presença de grande quantidade de planos  $\{111\}$  paralelos à superfície da chapa relacionados à textura de recristalização. (HUH, 2001). Nesse contexto existem várias pesquisas abordando o efeito do recozimento e da laminação a frio no valor de  $r_m$  para aços inoxidáveis ferríticos com 11% de cromo (YAN et al., mai.2008), estabilizados com nióbio e titânio (YAN et al., jun.2008). Os aços inoxidáveis ferríticos desenvolvidos apresentaram excelente estampabilidade através do controle da textura  $\{111\}$  de recristalização elevando-se os valores de Lankford através da adição de cromo melhorou-se a resistência mecânica e os valores de  $r_m$  (YAZAWA et al., 2003).

FREITAS estudou a variação da textura cristalográfica, da anisotropia e do grau de estampabilidade de um aço baixo-carbono, com 0,147% p C, laminado a morno através da análise dos valores de  $r_m$  e pela presença da fibra ND representadas pelos planos {111} ideal para estampagem profunda (FREITAS, 2003).

Em aços com 17% de cromo foram realizadas simulações considerando a distribuição de orientações para prever o desenvolvimento do perfil de orelhamento durante a estampagem (TIKHOVSKIY, 2008) e ainda o melhoramento da conformabilidade das chapas através de recozimento intermediário durante a laminação a frio, que foi demonstrado com a análise dos valores de  $r_m$  (HUH, 2001).

ABREU estudou a textura de laminação e de recristalização do aço inoxidável ferrítico AISI 444 em amostras laminadas a frio com diferentes reduções de espessura (30%, 60%, 80% e 90%) seguindo por recozimento em três diferentes temperaturas. Aspectos de tamanho de grão, precipitação de carbonetos foram caracterizados e a estampabilidade foi analisada através da taxa de deformação ou coeficientes de Lankford ( $r$ ) calculados pelos resultados de textura. Concluiu que para amostras deformadas 30% e 60% e recozidas à 1010°C apresentaram valores de  $r_m$  (1,29 e 1,69) e  $\Delta r$  (0,060 e 0,040) respectivamente, que são mais favoráveis às operações de estampagem e a principal componente de textura foi {111}<112> (ABREU et al., 2006).

A textura {111} promove boa conformabilidade evitando orelhamento e estiramento em aços inoxidáveis ferríticos com 16% de Cromo e em aços com baixo carbono para estampagem, característica comprovada com o estudo da textura de laminação e recristalização de aços CCC (HOLSCHER et al., 1991).

Componentes metálicos sofrem transformações de fases quando submetidos a mudanças de temperatura e pressão. Se um material policristalino está texturado então a nova fase poderá herdar a informação da textura da fase original. As relações de orientação foram sugeridas baseadas na analogia entre as estruturas dos cristais. As relações de orientação sugerem que em estruturas compactas ou muito próximas de compactas os planos de rede são paralelos, e que direções compactas são paralelas. Em cada caso existem várias variantes simetricamente equivalentes (WENK et al., 2004)

Existe muito interesse nesse processo formador de textura, porque a "memória de textura" é relevante para novas formas de aplicações de memória em ligas. Os princípios seletivos são pobremente entendidos, mesmo para as transformações tecnologicamente importantes, como de CCC para CFC. Estabeleceu-se que a microestrutura, a composição e a

tensão, todos exercem uma influência. As razões para a falta de conhecimento são parcialmente devido à dificuldade de medir texturas a temperaturas críticas (WENK et al., 2004).

Nesse sentido, estudos que avaliam os efeitos das condições de laminação na transformação em aço AISI 304, da fase austenítica para a martensítica induzida por deformação (RAVI KUMAR, 2004) e o desenvolvimento da textura de transformação em aços inoxidáveis (KUNDU, 2006) são relevantes.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

A identificação das ligas estudadas através da análise da composição química, além da descrição detalhada dos procedimentos e equipamentos empregados na realização de cada etapa da pesquisa, são apresentadas a seguir. Iniciando com a construção dos diagramas de fase e a preparação das amostras, passando pelos ensaios de dureza e tração. Até chegar às medidas da textura cristalográfica. Todas as etapas dos procedimentos experimentais foram realizadas com os equipamentos apresentados e disponíveis no Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM-UFC).

### **4.1. MATERIAIS**

#### **4.1.1. Análise da composição química**

No presente trabalho utilizaram-se cinco diferentes composições de aços ferríticos (ligas Fe-Cr-Mo) com variações nos percentuais em peso de cromo e molibdênio. A fabricação dos lingotes e o forjamento a quente foram realizados no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT).

A composição química detalhada obtida através de um espectrômetro de emissão óptica do tipo “SHIMADZU PDA-7000” e a nomenclatura adotada neste trabalho para a identificação do material estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição química das ligas Fe-Cr-Mo

<b>Tipo</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Al</b>	<b>Nb</b>	<b>V</b>	<b>Fe</b>
<b>A1</b>	<b>17,62</b>	<b>5,28</b>	0,03	0,39	0,13	0,02	0,21	0,08	0,002	0,04	0,04	Equil.
<b>B1</b>	<b>15,58</b>	<b>5,32</b>	0,03	0,38	0,41	0,02	0,2	0,07	0,003	0,05	0,04	Equil.
<b>E1</b>	<b>9,51</b>	<b>5,31</b>	0,03	0,34	0,11	0,02	0,17	0,07	0,07	0,04	0,04	Equil.
<b>E2</b>	<b>9,95</b>	<b>7,36</b>	0,03	0,37	0,09	0,03	0,15	0,07	0,06	0,04	0,04	Equil.
<b>E3</b>	<b>9,79</b>	<b>9,32</b>	0,04	0,45	0,06	0,04	0,16	0,09	0,05	0,06	0,05	Equil.

Pode-se dizer que as ligas A1 e B1 são aços inoxidáveis ferríticos que possuem percentual de cromo variando acima de 11%. Enquanto que E1, E2 e E3 são aços liga Cr-Mo com baixo carbono.

A resistência à corrosão por pite (PRE) foi calculada para as ligas em estudo e através da equação 3.3. A tabela 4.2 compara a composição química e o PRE do material estudado com a composição química e o PRE do aço inoxidável ferrítico AISI 444 (DAVIS, 1994), do aço liga 9Cr-1Mo (MUNGOLE, 2007) e dos aços inoxidáveis austeníticos 316L e 317L (METALS HANDBOOK, 1990)

Tabela 4.2. Comparação da Composição química e PRE das ligas estudadas com os aços comerciais AISI 444, 9Cr-1Mo, 316L e 317L.(DAVIS,1994)(MUNGOLE, 2007)(METAL HANDBOOK,1990)

<b>Tipo</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>	<b>C</b>	<b>Ni</b>	<b>PRE</b>
<b>A1</b>	<b>17,62</b>	<b>5,28</b>	0,03	-	<b>35</b>
<b>B1</b>	<b>15,58</b>	<b>5,32</b>	0,03	-	<b>33</b>
<b>E1</b>	<b>9,51</b>	<b>5,31</b>	0,03	-	<b>27</b>
<b>E2</b>	<b>9,95</b>	<b>7,36</b>	0,03	-	<b>34</b>
<b>E3</b>	<b>9,79</b>	<b>9,32</b>	0,04	-	<b>40</b>
<b>444</b>	<b>17,5-19,5</b>	<b>1,75-2,5</b>	0,025	1	<b>23</b>
<b>9Cr-1Mo</b>	<b>8-10</b>	<b>0,9-1,1</b>	0,15	-	<b>12</b>
<b>316L</b>	<b>16-18</b>	<b>2-3</b>	0,03	<b>10-14</b>	<b>23</b>
<b>317L</b>	<b>18-20</b>	<b>3-4</b>	0,03	<b>11-15</b>	<b>28</b>

O cálculo revela que teoricamente o PRE das ligas em estudo é superior quando comparado com ao PRE dos aços AISI 444, 9Cr1Mo, 316L e 317L. Com exceção da liga E1 que possui PRE inferior ao apresentado pelo aço 317L, aço que atualmente está sendo utilizado como material de *lining*. A resistência à corrosão por pite diminui com a redução do percentual de cromo (A1, B1 e E1) e aumenta com a elevação do percentual de molibdênio (E1, E2 e E3), conforme constatado por vários estudos relacionados à influência do molibdênio na passivação dos aços inoxidáveis. (BASTIDAS et al, 2001; PARDO et al, 2007 e 2008)

Com o objetivo de verificar a capacidade de conformação plástica do material, as amostras analisadas passaram por processo de laminação a quente e de laminação a frio.

Os lingotes foram laminados a quente em laminador laboratorial de bancada, ilustrado na Figura 4.1. A temperatura de início de laminação variou entre 1000 °C e 1100°C dependendo da amostra laminada e foram dados no máximo três passes antes do retorno ao forno do material.



Figura 4.1. Laminador de bancada (LACAM)

Após o processo de laminação a quente as ligas foram solubilizadas de acordo com as temperaturas especificadas (Tabela 5.3.) e então laminadas a frio com redução de 10% e de 50% na espessura inicial, esse procedimento também foi realizado no laminador de bancada da figura 4.1.

## 4.2. MÉTODOS

### 4.2.1. Análise termodinâmica

A análise termodinâmica das ligas em estudo foi realizada através da construção dos diagramas de fase do percentual em massa de cromo em função da temperatura, com o objetivo de identificar as possíveis fases presentes para cada uma das composições especificadas anteriormente (Tabela 4.1).

Determinou-se também a temperatura de solubilização para cada liga, através de diagramas com a fração de massa em função da temperatura.

Para a realização dessa etapa utilizou-se o software TCW4 Thermo-Calc, programa computacional que permite cálculos de equilíbrio termodinâmico, construção de diagramas de fases e avaliação crítica de dados termodinâmicos, disponível no LACAM-UFC.

Os diagramas de equilíbrio de fases indicam as fases mais estáveis do sistema material em função da composição e da temperatura. São obtidos determinando-se a variação da energia livre de Gibbs (G) em função da temperatura e da composição química a partir de um ponto de referência, plota-se os valores e obtém-se um gráfico bidimensional fazendo a projeção das linhas de intersecção das superfícies de variação das energias livres das fases no plano formado pelos eixos relativos à temperatura e à composição, considerando a pressão constante (SANTOS, 2006).

O resultado obtido a partir da análise dos gráficos do Thermo-Calc é totalmente teórico, servindo como base de referência para estipular alguns parâmetros iniciais. Dessa forma, geraram-se gráficos do percentual em massa para cada uma das composições estudadas, primeiramente com teor fixo de molibdênio em 5% e variando-se o cromo (17, 15 e 9%). Também verificou-se teoricamente a influência do teor de molibdênio, comparando-se os diagrama de fases das ligas E1, E2 e E3, onde manteve-se fixo o teor de cromo em 9% e variou-se o percentual de molibdênio entre 5%, 7% e 9%.

### 4.2.2. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural das ligas Fe-Cr-Mo foi realizada em três etapas: microscopia óptica (LQ e LQ/S), análise do tamanho do grão e identificação das fases presentes através da técnica de EBSD.

Com o objetivo de verificar o aspecto microestrutural e seu comportamento devido à variação dos teores de cromo e molibdênio.

#### 4.2.2.1. Microscopia óptica

A análise metalográfica tem a finalidade de identificar as características microestruturais das ligas revelando a microestrutura da superfície. As amostras foram retiradas após cada etapa de conformação plástica/solubilização e identificadas da seguinte forma: Laminadas a quente (LQ), Laminadas a quente solubilizadas (LQ/S), Laminadas a frio 10% (LF10% e LF50%).

As ligas A1, B1, E1, E2 e E3 foram submetidas a todas as etapas citadas (LQ, LQ/S, LF10% e LF50%) e preparadas para análise microestrutural. As ligas LQ foram solubilizadas por um período de 10 minutos após a estabilização da temperatura e resfriadas rapidamente em água fria para tentar impedir a formação de fases intermetálica. O objetivo é tornar o material monofásico, com a presença apenas de ferrita alfa e assim facilitar o processo de laminação a frio.

Após preparação metalográfica adequada (amostras de 20 x 25 x 5 mm) as microestruturas foram reveladas através do reagente Villela (1g de ácido pícrico, 5mL de ácido clorídrico e 100mL de álcool etílico) utilizando-se microscopia óptica com aumento de 200x.

A preparação metalográfica teve início com o embutimento a quente com baquelite, de todas as amostras. Depois o material foi lixado com lixas d'água de granulometria n° 80, 100, 220, 320, 400, 600 e 1200 seguido pelo polimento com pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ . Então a microestrutura do material foi revelada por imersão com o reagente Villela.

A microestrutura do material foi visualizada, identificada e fotografada através de microscopia ótica, com câmeras acopladas para registro da imagem.

#### 4.2.2.2. Tamanho de Grão

Determinou-se o tamanho de grão médio das amostras laminadas a quente e solubilizadas em valores do diâmetro médio do grão em micrômetro ( $\mu\text{m}$ ), utilizando a técnica de EBSD para amostras LQ e LQS. Construiu-se gráficos comparativos para as amostras laminadas a quente e para as solubilizadas para avaliar a influência do tratamento térmico no crescimento do grão.

Para a realização da técnica de EBSD foi necessário um Microscópio Eletrônico de Varredura PHILIPS XL-30 (MEV) com câmera para análise de Energia Dispersiva de

Raios X-EDX e um software para aquisição e análise da imagem, Oxford Instruments – INCA.

Para verificar o crescimento do grão devido ao tempo de exposição da amostra a uma determinada temperatura de solubilização, a liga E1 foi tratada termicamente a uma temperatura de 1060°C em tempos de 1 minuto, 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos, 30 minutos e 1 hora. Para cada tempo citado retirou-se uma amostra, fez-se preparação metalográfica e identificação da microestrutura. Em seguida, comparou-se os resultados das micrografias com os obtidos anteriormente para a amostra laminada a quente e com os resultados sobre o tamanho de grão calculado por EBSD.

Toda a preparação metalográfica, os materiais e equipamentos utilizados foram os mesmos descritos anteriormente durante a microscopia óptica.

#### 4.2.2.3. Identificação das fases presentes

As amostras laminadas a quente foram submetidas a análise através da técnica de EBSD com o intuito de identificar as fases intermetálicas que possam ter sido geradas durante o processo de laminação a quente, já que as amostras sofreram um processo de aquecimento com resfriamento lento.

Antes, as amostras passaram por uma preparação metalográfica em que além de todas as etapas de lixamento e polimento com pasta de diamante, também foram submetidas a um polimento com sílica coloidal para garantir uma superfície perfeitamente polida, utilizou-se uma politriz automática.

Gerou-se um mapa de fases para cada uma das ligas com a identificação e o percentual de cada fase presente. Comparou-se com os gráficos de padrões de qualidade relacionando a quantidade de fases intermetálicas presentes com a diminuição dos padrões de qualidade e comparando com o padrão de qualidade de uma amostra solubilizada.

O processo de formação das fases secundárias e a influência dessas fases no desenvolvimento do grão ferrítico também foi discutido com o auxílio de mapas de fases e de orientação de grãos obtidos com o auxílio do software Oxford Instruments – INCA.

### 4.2.3. Ensaio de dureza Vickers

As medidas de dureza são provavelmente as mais utilizadas em metalurgia em função da facilidade e rapidez de realização. Em trabalhos científicos, há a preferência em se utilizar as medidas de microdureza, por duas razões principais: as medidas de microdureza Vickers cobrem toda a faixa de durezas dos materiais e permitem a medida de fases individuais nos materiais polifásicos (PADILHA, 2006)

Foram realizadas medições de microdureza das amostras LQ, LQS, LF10% e LF50% com o objetivo de avaliar a influência dos teores de cromo e molibdênio na dureza do material comparando os resultados antes e depois do tratamento térmico. Nas amostras de E1LF10% e solubilizadas verificou-se a influência do tempo de exposição na dureza.

Os testes de microdureza foram realizados em um microdurômetro digital modelo HMV da marca Shimadzu de acordo com a Norma NBRNM-ISO6507-1 (ABNT, 2008). Os parâmetros utilizados em todos os ensaios foram: carga de 9.807N (HV1) e tempo de penetração de 15 segundos.

Para os testes de microdureza foram realizadas cinco medidas, a maior e a menor foram eliminadas e calculou-se a média das três medidas restantes como resultado final. Nestes testes a superfície das amostras encontrava-se polida com pasta de diamante de 1 $\mu$ m.

### 4.2.4. Ensaio de Tração

Para as ligas A1, E1 e E3 laminadas a quente e solubilizadas, retirou-se corpos de prova de seção circular usinados na direção de laminação, para a realização de ensaios de tração, na temperatura ambiente, com dimensão de 5 mm de diâmetro e comprimento útil de 30 mm, de acordo com a norma NBR 6152 (ABNT, 2002).

O ensaio foi realizado no laboratório de ensaios mecânicos do Serviço Nacional da Indústria do Ceará (SENAI-CE). Empregou-se uma máquina universal de ensaios mecânicos.

Com os dados obtidos através do ensaio de tração construiu-se gráficos comparativos das ligas para os valores de limite de escoamento, limite de resistência e alongamento para melhor avaliar os efeitos dos teores de cromo e molibdênio nestas propriedades.

### 4.2.5. Textura cristalográfica

Utilizou-se a técnica de Difração de Raios-X para a análise da macrotextura. A finalidade é avaliar a influência dos percentuais de molibdênio na textura do material e a textura de deformação.

As amostras A1, B1, E1, E2 e E3 laminadas a frio (50%) seguiram para a análise de macrotextura através de difração de Raios-X. Observou-se a evolução da textura com a variação do percentual de molibdênio e também com o tratamento térmico de solubilização.

Foram retiradas amostras retangulares 20 x 25 mm, cada amostra foi desbastada até a meia espessura, como ilustrado na Figura 4.2, com lixas de granulometria n° 80, 100, 220, 320, 400, 600, 1200. Após o processo de desbaste das amostras, a superfície para análise de textura foi submetida a um ataque químico com uma solução composta da seguinte proporção: 5% de ácido fluorídrico (HF) + 95% de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Para eliminar as tensões residuais deixadas pelos riscos das lixas, que podem influenciar na análise da textura do material.

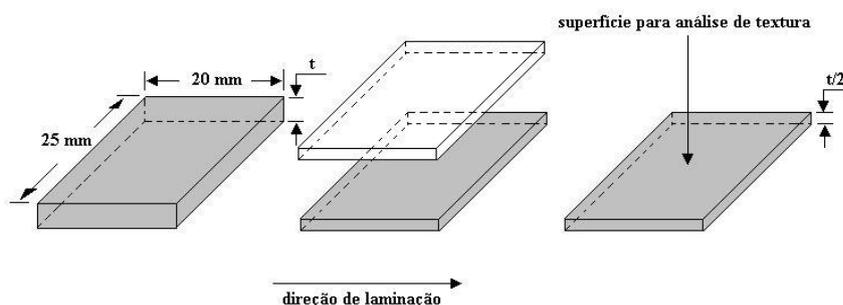


Figura 4.2: Superfície para análise de textura

O equipamento utilizado para a **técnica de difração de Raios-X**, ilustrado na figura 4.3, foi um difratômetro da marca PHILIPS com goniômetro (figura 3.9), modelo X'PERT PRO.

Os parâmetros instrumentais empregados na medida de textura:

- $\alpha$  (figura 3.6) variando de 0° a 80° com passo de 5°;
- $\beta$  (figura 3.6) variando de 0° a 360° com passo de 5°;
- Tempo por passo de 2 segundos;
- A radiação utilizada foi  $K\alpha_1$  de Mo, com comprimento de onda igual a 0,7093165.



Figura 4.3: Difratorômetro X'Pert Philips (LACAM)

Inicialmente obteve-se os difratogramas das amostras (A1, B1 e E1) laminadas a frio (50%) para comprovar que todas apresentavam apenas a fase ferrítica e ainda, determinar os ângulos relacionados aos três picos iniciais da ferrita referentes às direções [110], [200] e [211]. As medidas de difração foram realizadas pelo difratômetro e a aquisição dos dados feitas pelo pacote de softwares pertencentes ao equipamento (*X'Pert Data Collector*, *X'Pert Graphs and Identify* e *X'Pert Organizer*).

Os parâmetros instrumentais empregados na difração de raios-X foram: tubo de molibdênio sem monocromador, com intervalo de varredura entre os ângulos 18 e 38°, passo de 0,02°, tempo por passo 2s e velocidade de varredura de 0,01 °/s.

Para efeito de comparação, tomou-se como referência o difratograma de uma amostra padrão de ferrita do tipo BONET (*Reference samples for metal/alloys for analysis of crystallographic texture*).

Calculou-se os parâmetros de rede ( $a$ ) para cada amostra utilizando a equação

\_\_\_\_\_ que relaciona índices de Miller ( $hkl$ ) e espaçamento interplanar ( $d_{hkl}$ ) determinado através da Lei de Bragg \_\_\_\_\_. Os valores foram comparados com o parâmetro de rede( $a$ ) de uma amostra padrão de ferrita para verificar a influência da composição química e também com os parâmetros de rede( $a$ ) das fases intermetálicas (Chi, Mu e sigma) retirados da base de dados do programa *INCA – Oxford Instruments (INCA)* para verificar a presença de outras fases.

O cálculo das FDOC's foi realizado através do software LABOTEX. A textura dos aços foi apresentada usando apenas a seção de  $\varphi_2 = 45^\circ$ , já que para materiais CCC essa seção contém as principais fibras (fibra-DN e fibra-DL) características das texturas de laminação e de recristalização.

---

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Neste capítulo os resultados obtidos serão apresentados e discutidos através da análise termodinâmica e da caracterização microestrutural do material. Também serão avaliadas as propriedades mecânicas e a evolução da textura. Sempre buscando verificar a influência dos teores de cromo e de molibdênio em cada tópico investigado, tendo como base a literatura e pesquisas relacionadas realizadas anteriormente, para fundamentar a discussão dos resultados.

### 5.1. ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS LIGAS

Para todas as composições pesquisadas realizou-se inicialmente um estudo termodinâmico das ligas utilizando-se o Software TCW4 Thermo-Calc. A figura 5.1 apresenta o resultado do diagrama de fases pseudobinário Fe-Cr-5Mo calculado com o auxílio do software. Nesse diagrama manteve-se o percentual de molibdênio fixo em 5% e variou-se o percentual de cromo. Barras verticais nas composições 17%, 15% e 9% estão traçadas para estudar a influência do cromo nas ligas. As ligas com 17%, 15% e 9% de Cr foram denominadas respectivamente A1, B1 e E1. Sendo o cromo e o molibdênio elementos ferritizantes, pode-se constatar que não há a formação de austenita para as temperaturas apresentadas.

No caso de resfriamento em condições de equilíbrio seria possível observar a presença de fases secundárias como: Mu ( $\mu$ ), Chi ( $\chi$ ) e Sigma ( $\sigma$ ), para diferentes temperaturas.

Na figura 5.1, observa-se também que o surgimento da fase Chi é mais provável em temperaturas aproximadamente entre 450°C e 900°C em todas as ligas e que a elevação do teor de cromo diminui a temperatura de aparecimento da fase Chi. Para amostra E1(9%Cr) a fase Chi forma-se a uma temperatura de aproximadamente 700°C enquanto que para as amostras A1 (17%Cr) e B1(15%Cr) essa formação inicia-se a uma temperatura em torno de 500°C. A fase Mu está presente na amostra E1 em temperaturas inferiores a 700°C. Com o aumento do percentual de cromo a região com fase Mu tende a diminuir. Quando a temperatura atinge a faixa entre 300°C e 500°C, a fase sigma está presente na liga A1 e em pequenas quantidades na liga B1 e E1.

As ligas E1 e B1 poderão apresentar fases Chi e Mu além da fase CCC- $\alpha$ . Apenas a liga A1 apresenta-se como hipereutetóide, podendo apresentar também a fase sigma.

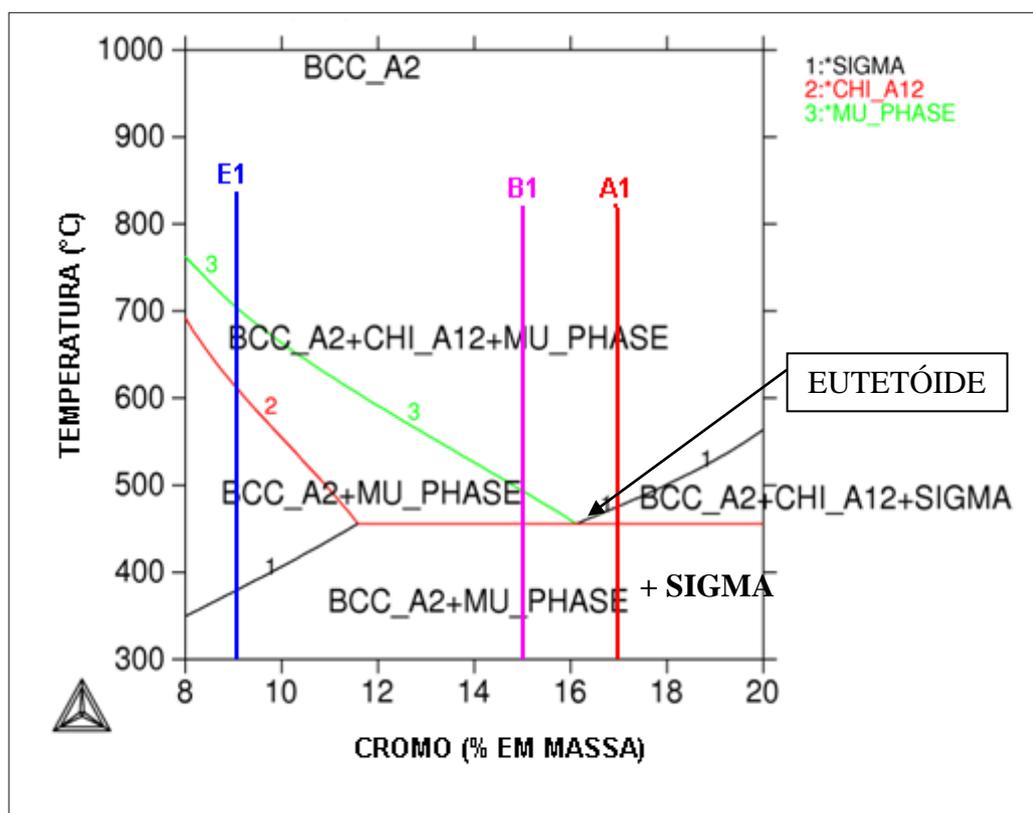


Figura 5.1. – Diagrama de fases do percentual de cromo em função da temperatura. Com percentual de molibdênio fixo em 5%. (Thermo-Calc)

As figuras 5.2, 5.3 e 5.4 permitem avaliar a influência do molibdênio nas fases presentes na microestrutura. São apresentados os diagramas de equilíbrio para ligas Fe-Cr com o percentual de molibdênio de 5%, 7% e 9% em peso e mantendo-se o percentual de cromo fixo em 9%.

O aumento do teor de molibdênio aumenta a faixa de precipitação das fases Chi e Mu. A fase sigma continua presente nas três ligas para a faixa de temperatura entre 350°C e 450°C.

A elevação do teor de molibdênio altera a posição do eutetóide nos gráficos, diminuindo assim, o percentual da fase sigma. Para 5% de molibdênio o eutetóide possui aproximadamente 16% de cromo, mudando para 18% de cromo com 7% de molibdênio e com um teor de 9% de molibdênio o eutetóide apresenta um percentual de 20% de cromo. Essa modificação no eutetóide pode ser verificada na figura 5.2; 5.3 e 5.4, respectivamente.

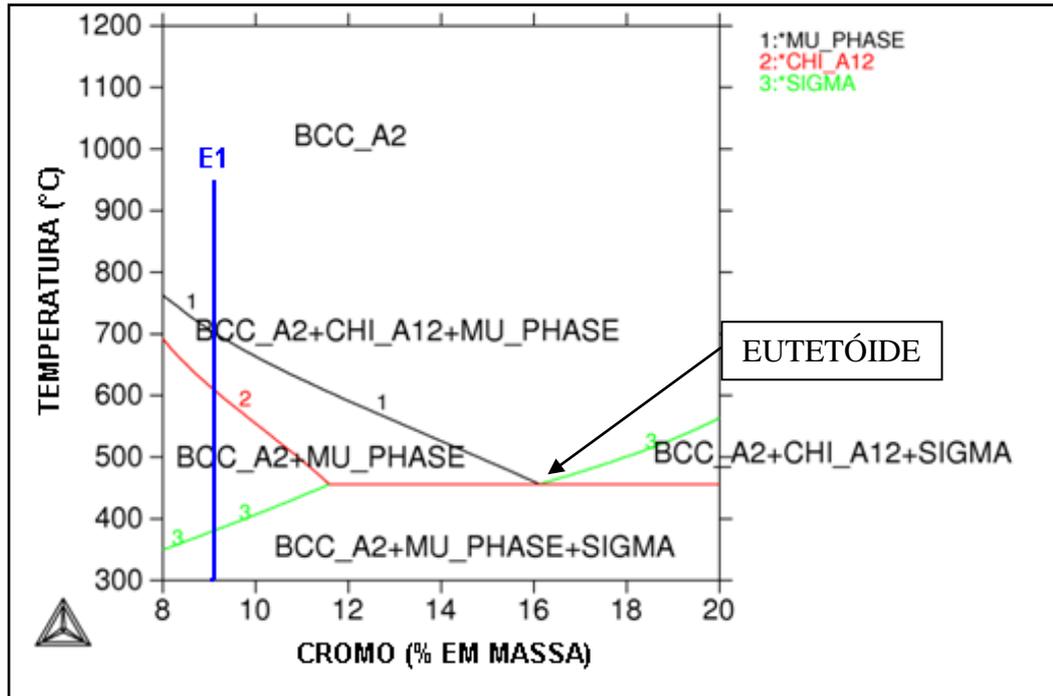


Figura 5.2. – Diagrama de fases da temperatura em função do percentual de cromo.  
Com 5% de Molibdênio – Liga E1 9%Cr-5%Mo (Thermo-Calc).

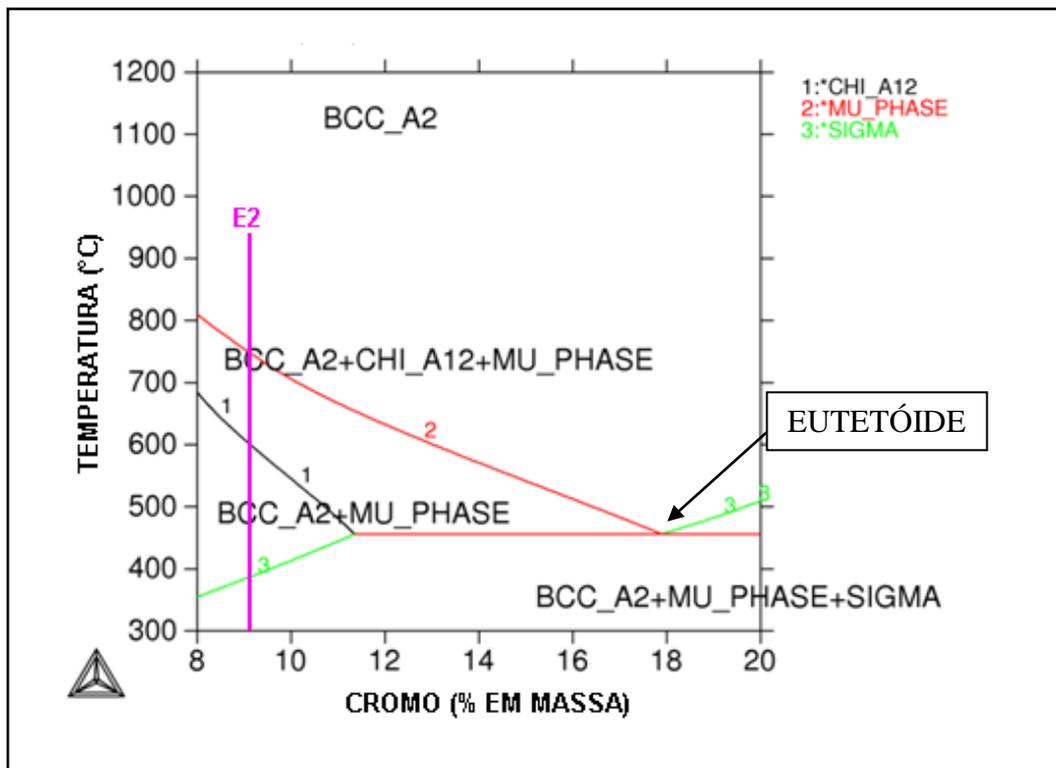


Figura 5.3. – Diagrama de fases da temperatura em função do percentual de cromo.  
Com 7% de Molibdênio – Liga E2 9%Cr-7%Mo (Thermo-Calc).

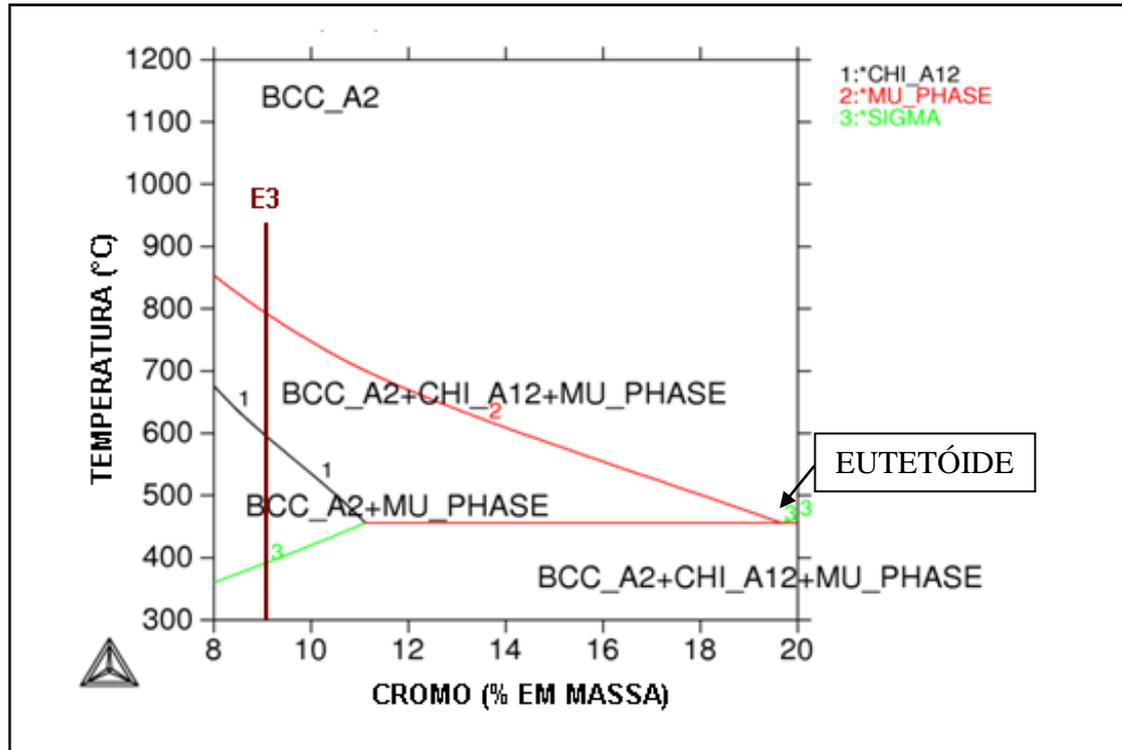


Figura 5.4. – Diagrama de fases da temperatura em função do percentual de cromo.

Com 9% de Molibdênio – Liga E3 9%Cr-9%Mo (Thermo-Calc).

As figuras 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam os diagramas da fração mássica em função da temperatura com os valores aproximados da temperatura de solubilização para cada liga, obtidos através do Thermo-Calc, identificados por uma seta vertical nos gráficos. Definiu-se também, a temperatura de início da laminação à quente 1000°C para todas as ligas. O resumo das temperaturas de solubilização para cada material encontra-se na Tabela 5.1.

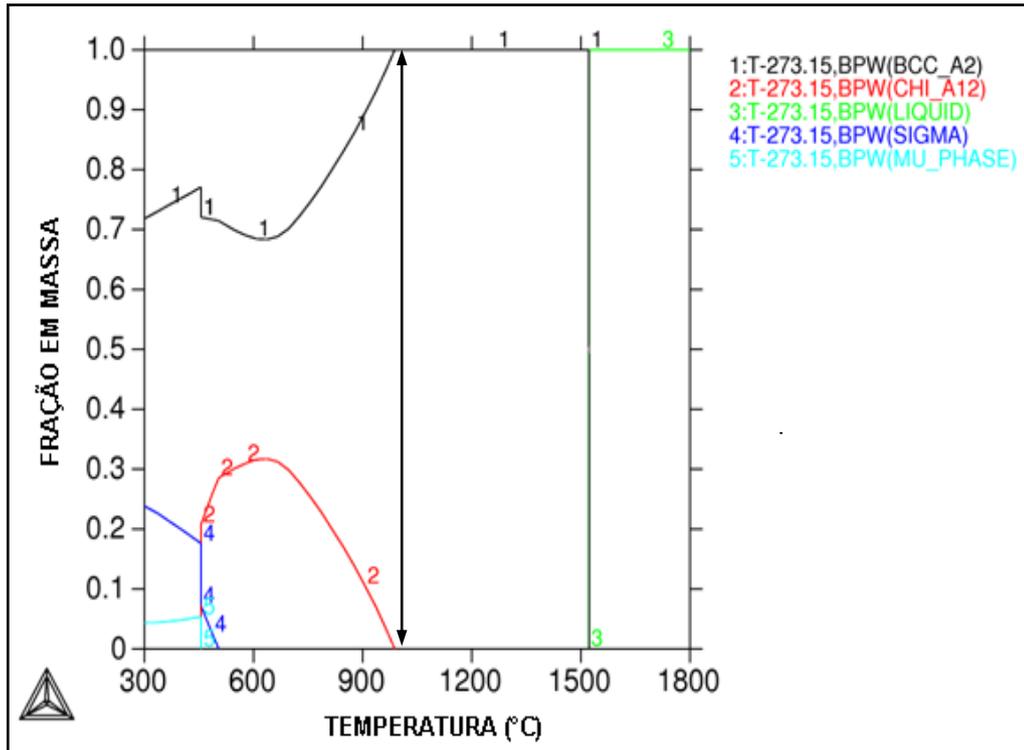


Figura 5.5: Diagrama com a fração de massa em função da temperatura com identificação da temperatura de solubilização para liga A1 (17%Cr-5%Mo). (Thermo-Calc).

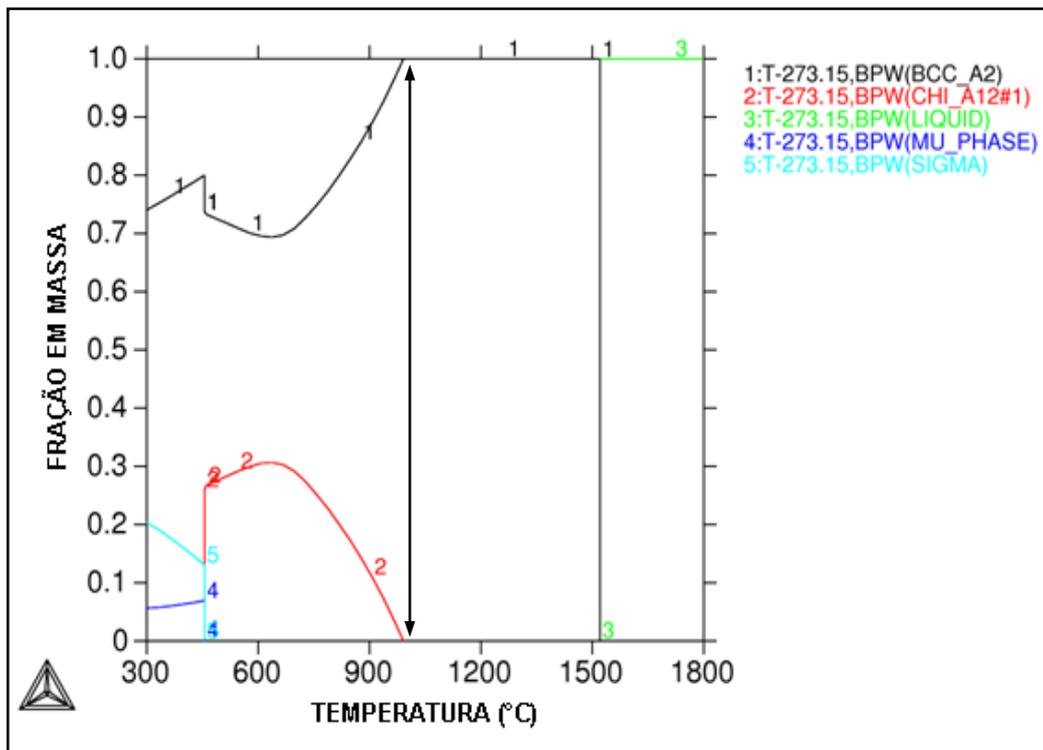


Figura 5.6: Diagrama com a fração de massa em função da temperatura com identificação da temperatura de solubilização para liga B1 (15%Cr-5%Mo) (Thermo-Calc).

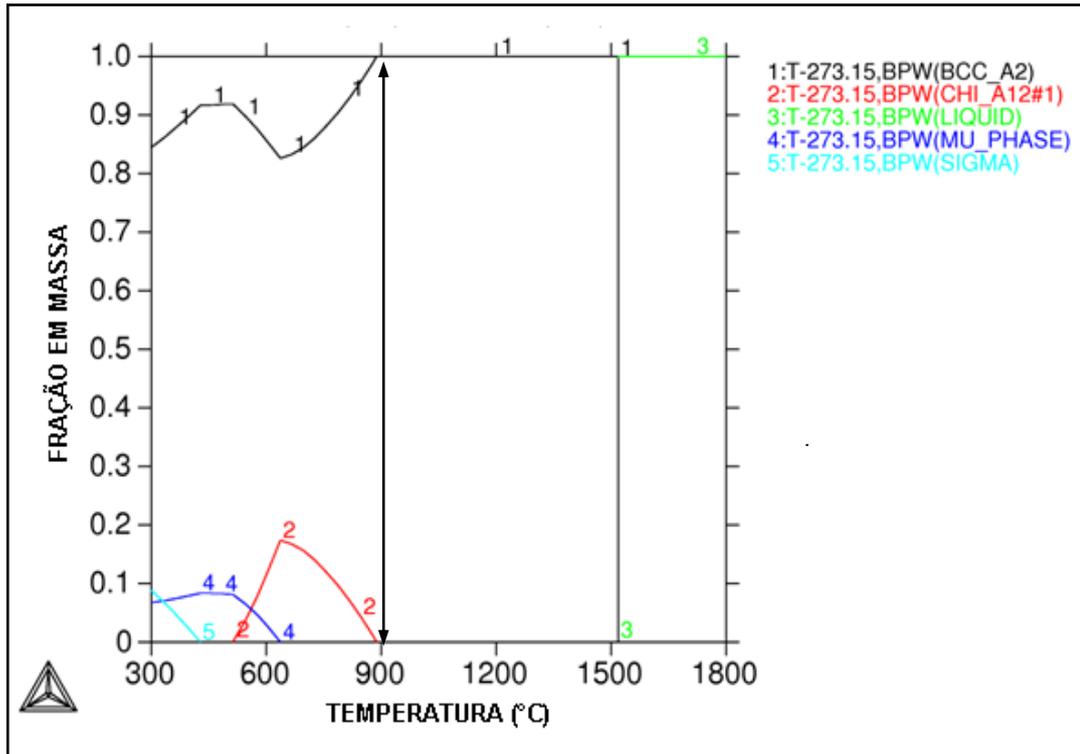


Figura 5.7: Diagrama com a fração de massa em função da temperatura com identificação da temperatura de solubilização para liga E1 (9%Cr-5%Mo) (Thermo-Calc).

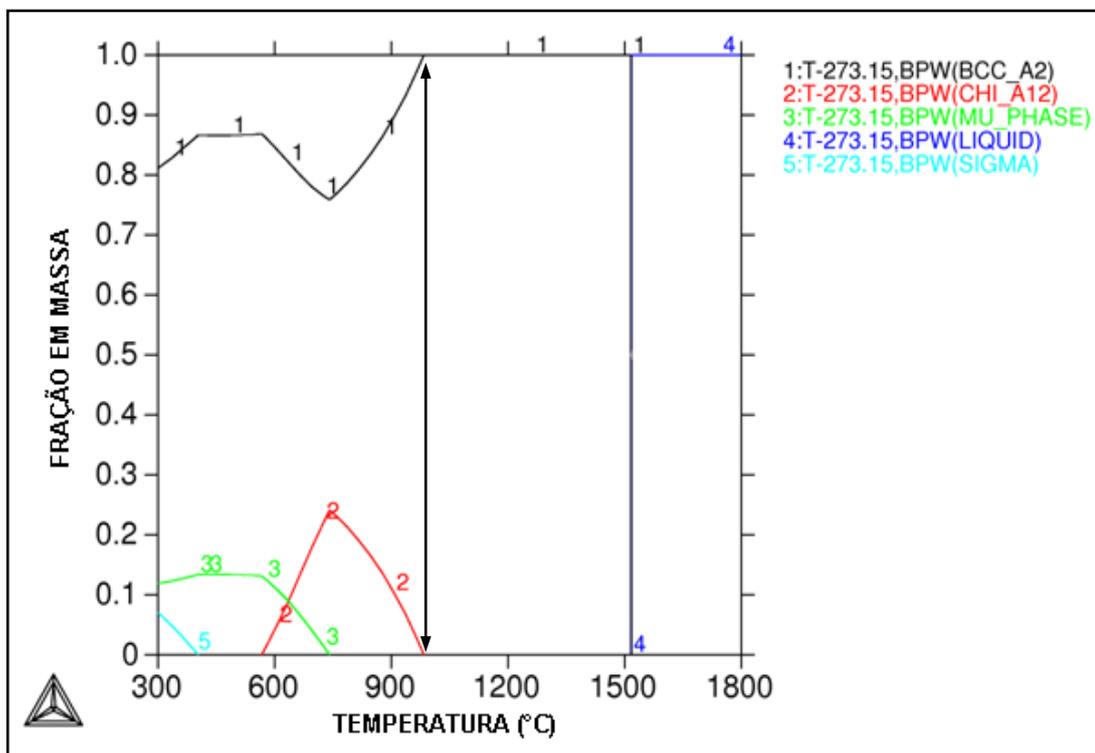


Figura 5.8: Diagrama com a fração de massa em função da temperatura com identificação da temperatura de solubilização para liga E2 (9%Cr-7%Mo). (Thermo-Calc).

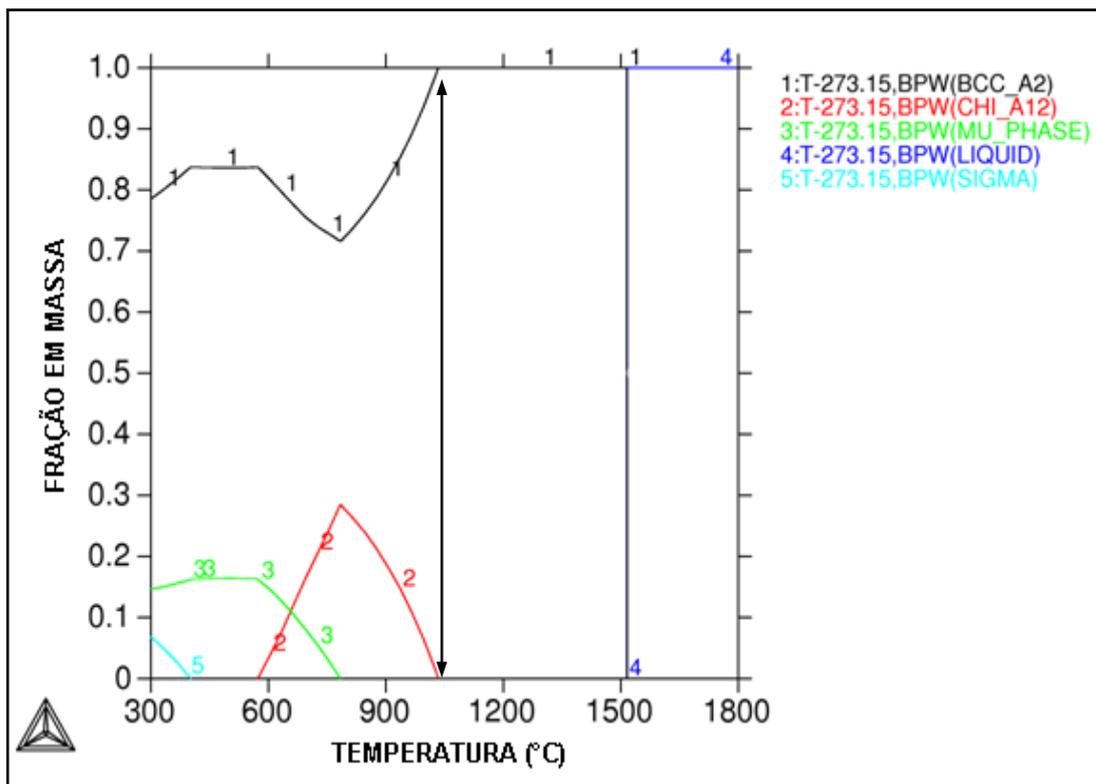


Figura 5.9: Diagrama com a fração de massa em função da temperatura com identificação da temperatura de solubilização para liga E3 (9%Cr-9%Mo). (Thermo-Calc).

Além da temperatura de solubilização para cada liga pode-se quantificar as fases presentes e verificar a modificação do percentual das fases com a variação do cromo e do molibdênio. Primeiramente, o aumento do percentual de cromo nas amostras A1, B1 e E1 aumenta a quantidade de fase Chi e diminui a fase Ferro- $\alpha$ . Analisando-se, por exemplo, para a temperatura de 600°C tem-se o percentual das fases de aproximadamente 35% de fase Chi e 65% de Ferro- $\alpha$ , para a amostra A1 na Figura 5.5. Enquanto que para a liga E1 (figura 5.7) o percentual de fase Chi aproxima-se de 20% e o Ferro- $\alpha$  de 80%.

Considerando-se uma temperatura de 450°C para liga A1 (17%) com maior teor de cromo a quantidade de fase Sigma é de aproximadamente 20% (figura 5.5), esse percentual vai diminuindo até atingir um valor próximo de 5% com a diminuição do cromo para 9% na amostra E1 (figura 5.7).

Nos gráficos em que o percentual de cromo é fixado (figura 5.7, 5.8 e 5.9), pode-se avaliar a influência da variação do teor de molibdênio (5%, 7% e 9%) na quantidade de fase Mu ( $\mu$ ) que aumenta de aproximadamente 10%, 15% e 20% respectivamente, a uma temperatura de 500°C. Já o percentual de fase Chi aumenta de 15% para 30% e a quantidade

de ferrita diminui de 85% para 70% aproximadamente, com aumento do teor de molibdênio em temperaturas próximas a 800°C. O aumento do percentual de molibdênio nas ligas com 9% de cromo (E1, E2 e E3) não alterou a quantidade de fase sigma.

Para todas as ligas estudadas, observou-se que para temperaturas acima de 1000°C existe apenas a fase ferrita.

De acordo com resultados anteriores para um aço com teor de 18%Cr e 2%Mo, composição típica de um aço AISI 444, tem-se uma solubilização completa na temperatura de 800°C (ABREU et.al., 2006). Para verificar a influência do percentual de molibdênio no comportamento da temperatura de solubilização, já tinham sido realizados alguns testes em amostras com percentuais diferentes de Cr e Mo (REIS, 2007) e os resultados estão dispostos na Figura 5.4, que apresenta a temperatura de solubilização em função do teor de Mo para aços 9, 13, 15 e 17% de Cr. Pode-se constatar que o aumento do teor de Mo aumenta sensivelmente a temperatura de solubilização da liga. A redução do Cr de 17% para 13% pouco reduz a temperatura de solubilização.

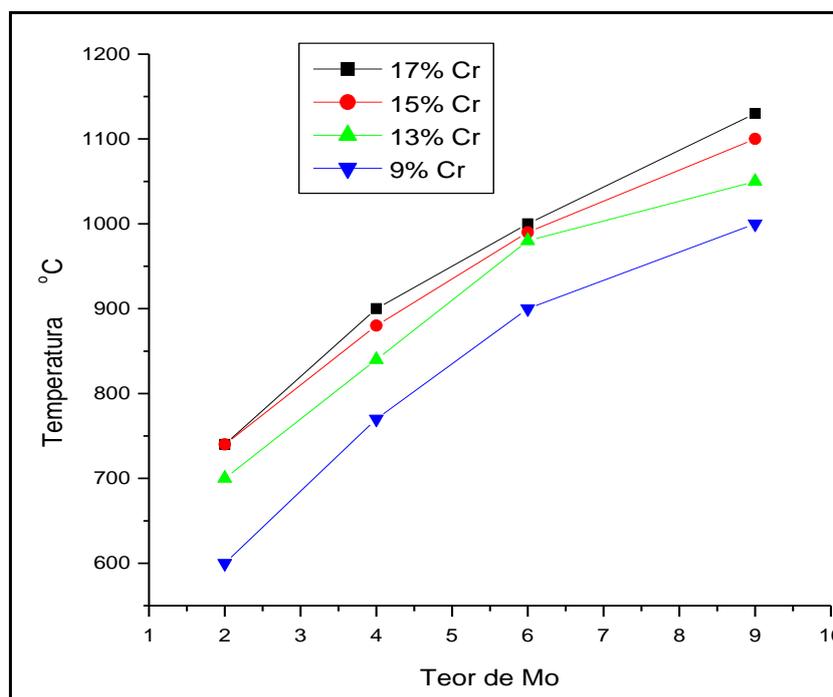


Figura 5.10. Temperatura de solubilização das ligas Fe-Cr-Mo em função do teor de Mo (REIS, 2007).

As temperaturas de solubilização aplicadas foram definidas a partir dos gráficos obtidos pelo Thermo-Calc e também por estudos anteriormente realizados por outros

pesquisadores, que revelaram a influência do teor de molibdênio na temperatura de solubilização (REIS, 2007). As temperaturas empregadas no presente trabalho estão apresentadas na tabela 5.1, juntamente com a temperatura teórica.

Tabela 5.1.: Temperaturas de solubilização para cada liga

Tipo	%massa		Temperatura solubilização (calculada)	Temperatura solubilização (aplicada)
	%Cr	%Mo	T (°C)	T (°C)
A1	17	5	990	1000
B1	15	5	995	1000
E1	9	5	890	1060
E2	9	7	985	1060
E3	9	9	1020	1100

Salientando-se que os gráficos gerados pelo software Thermo-Calc são baseados na energia livre de Gibbs e numa situação ideal. Portanto, a escolha da temperatura de solubilização aplicada para cada liga foi um pouco maior que o calculado a fim de assegurar uma microestrutura homogênea. A escolha do tempo de exposição também é de extrema importância e optou-se por um tempo de 10 minutos na tentativa de se evitar um crescimento acentuado do tamanho do grão.

## 5.2. CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

### 5.2.1. Microscopia óptica

Na análise microestrutural das amostras laminadas a quente (figura 5.11) através da microscopia óptica observou-se a presença de uma matriz ferrítica, regiões mais claras. Além de pontos escuros que podem indicar a formação de fases intermetálicas (Chi, Mu ou sigma) conforme sugerido pela análise dos mapas de fases (figuras 5.15, 5.16 e 5.17), ou ainda, alguns carbonetos.

Os contornos de grão foram revelados com reagente Villela e não estão bem definidos devido a não uniformidade da microestrutura. As microestruturas de cada uma das ligas podem ser observadas na figura 5.11 (a,b,c,d,e), para um aumento de 200x.

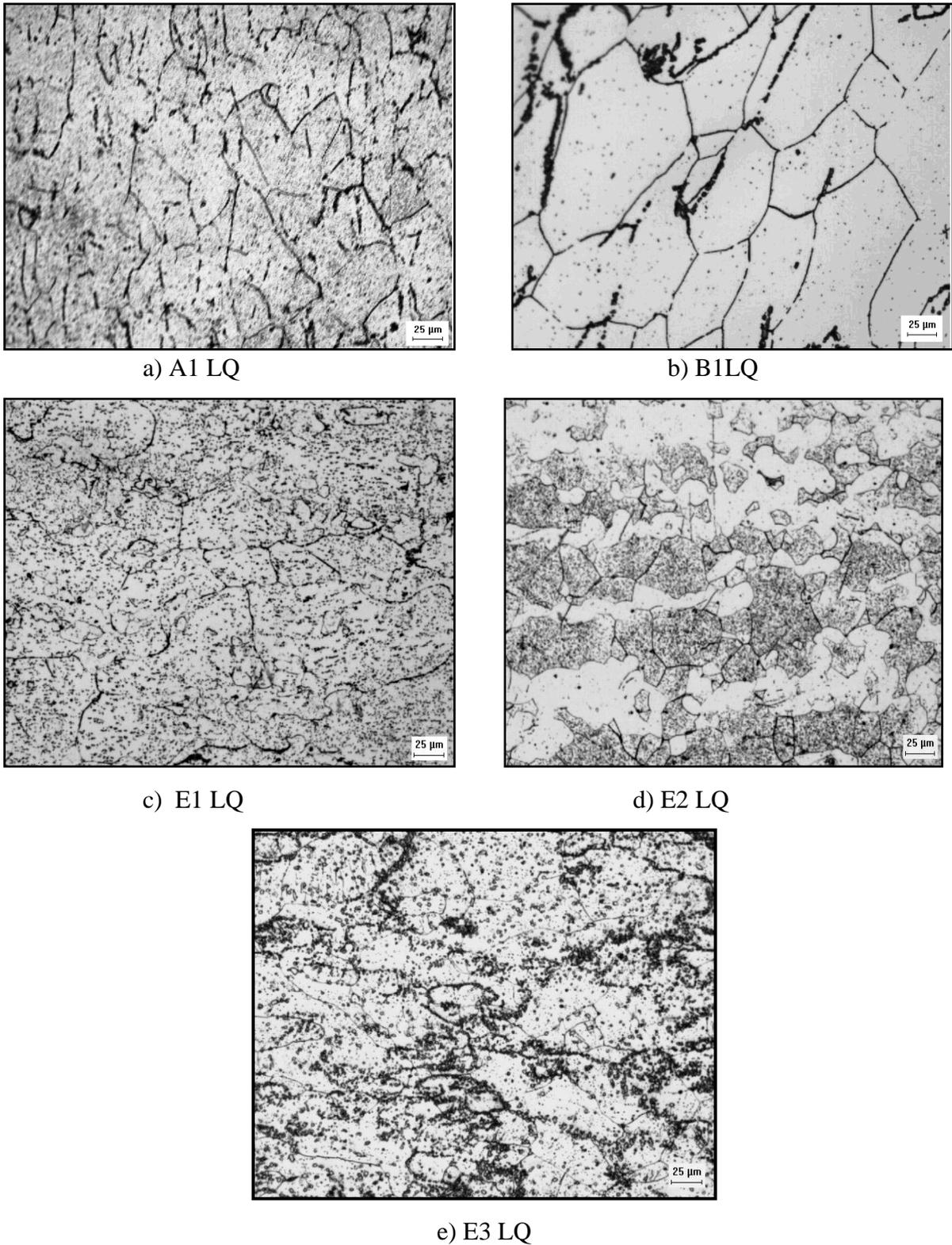


Figura 5.11. Micrografia dos cinco tipos de aço após laminação a quente (LQ). Ataque: Villela. Aumento: 200x . a) A1; b) B1; c) E1; d) E2; e) E3. (Microscópio óptico)

Na figura 5.12 (a,b,c,d,e) estão apresentadas as microestruturas das ligas (A1, B1, E1, E2 e E3) solubilizadas de acordo com as temperaturas dispostas na tabela 5.1.

Observou-se que para revelar a microestrutura da amostra A1 foi necessário um tempo de ataque de aproximadamente 1 hora, enquanto que a amostra B1 teve tempo de ataque de 4 minutos e as amostras E1, E2 e E3 só precisaram de aproximadamente 2 minutos para que suas microestruturas fossem reveladas. Assim, a diminuição do teor de cromo no material diminui o tempo de ataque pelo reagente, enquanto a variação do molibdênio parece não influenciar, isso ocorre provavelmente devido à camada passivadora produzida pelo cromo na superfície do material.

Após o tratamento térmico de solubilização as ligas apresentaram uma matriz completamente solubilizada, os contornos de grão estão bem definidos e houve um nítido crescimento de grão comparado com as amostras laminadas a quente (figura 5.11). Esses efeitos podem ser observados na figura 5.12 e na figura 5.13.

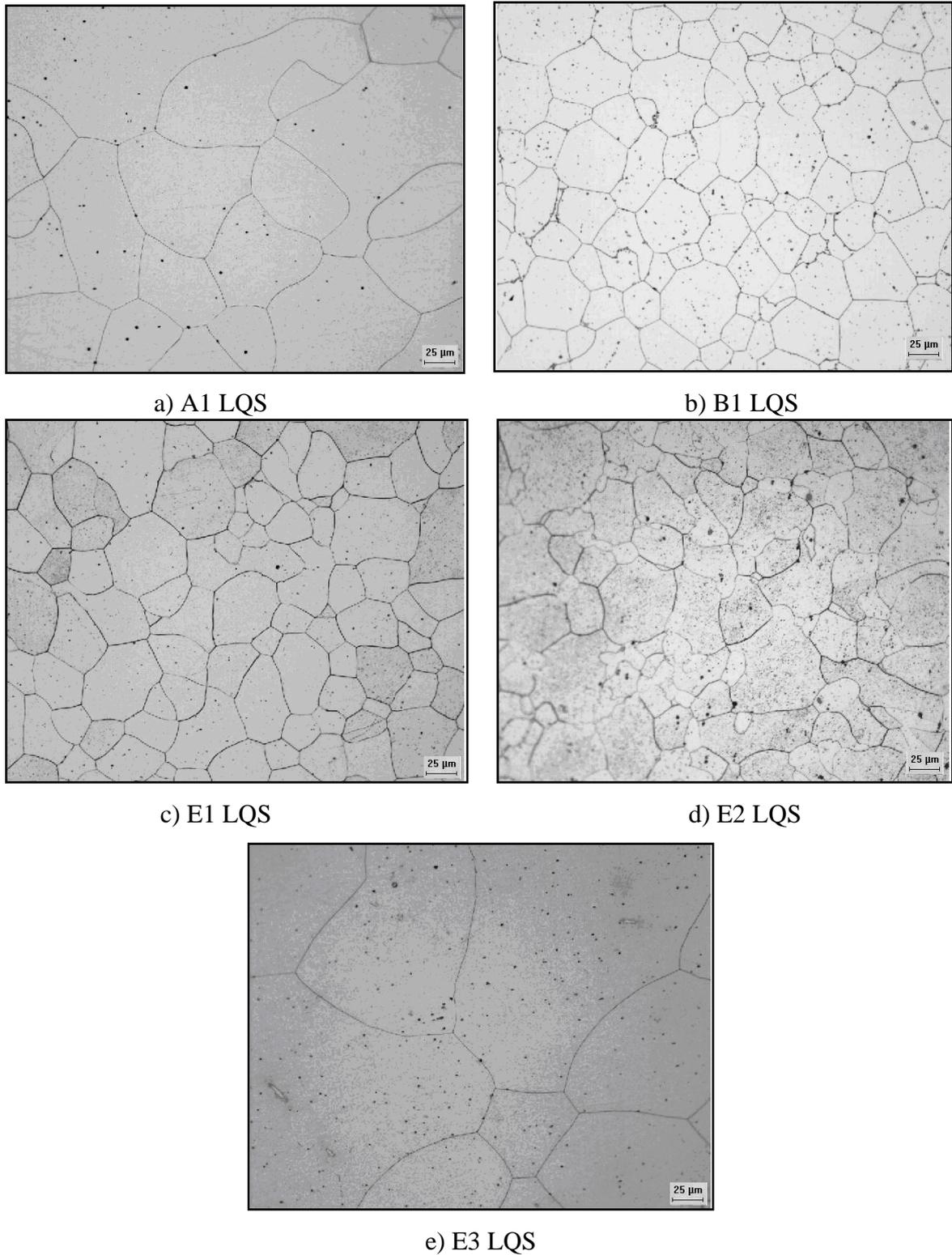


Figura 5.12. Micrografia dos cinco tipos de aço após laminação a quente e solubilizados (LQS). Ataque: Vilela. Aumento: 200X. a) A1; b) B1; c) E1; d) E2; e) E3. (Microscópio óptico)

### 5.2.2. Tamanho de Grão

O crescimento de grão é um fenômeno termicamente ativado e é definido como o crescimento de determinados grãos às custas de outros de modo a diminuir a área total de contornos (PADILHA, 2005). O processo ocorre pelo deslocamento de contornos de grãos através da difusão de átomos dos grãos menos estáveis para os grãos mais estáveis (SANTOS, 2006).

O cálculo do diâmetro médio de grãos (em  $\mu\text{m}$ ) foi obtido através da análise dos mapas de EBSD das amostras LQ e LQS (com desorientação  $\geq 15^\circ$ ). A figura 5.13 compara o efeito do tratamento térmico de solubilização no crescimento do grão para cada amostra.

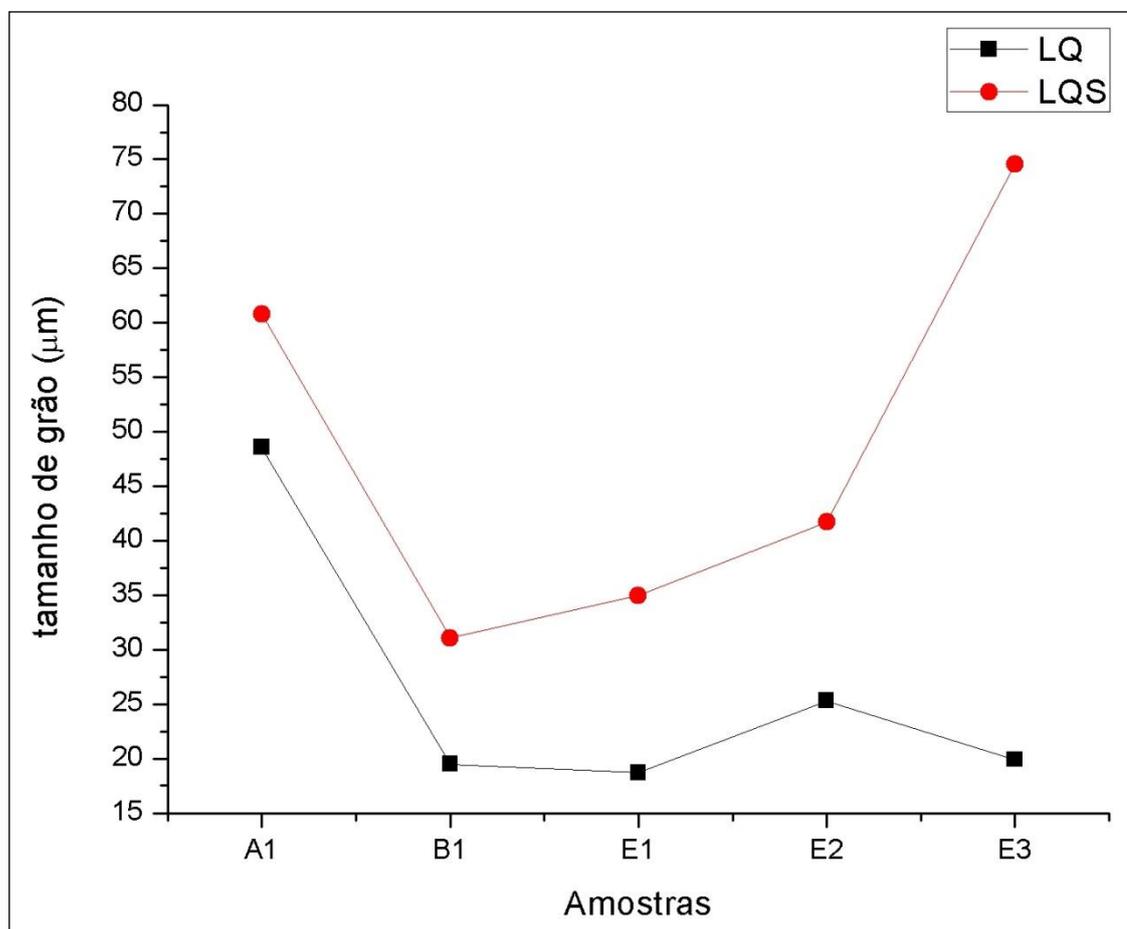


Figura 5.13. diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ ) de grãos para as amostras LQ e LQS.

Todas as amostras apresentaram crescimento de grão acentuado, como por exemplo, a amostra E1 que apresentava diâmetro médio de grão de  $19\mu\text{m}$  quando laminada a quente e após o processo de solubilização o tamanho de grão cresceu para um valor de diâmetro médio de  $35\mu\text{m}$ . Um Aço AISI 444 laminado a frio 60% e recozido a  $1010\text{ }^\circ\text{C}$  exibiu tamanho de grão de  $31\mu\text{m}$  (ABREU et. al., 2006).

OLIVEIRA em 2004, relacionou o diâmetro médio dos grãos e subgrãos ( $\mu\text{m}$ ) para diferentes temperaturas (entre  $800$  e  $1150^\circ\text{C}$ ) em aços inoxidáveis ferríticos (11CrNb e 11CrTi) estabilizados, verificou que a elevação da temperatura aumentou significativamente o tamanho de grão, passando de um valor de  $10\mu\text{m}$  para  $80\mu\text{m}$ , aproximadamente, em um aço estabilizado com titânio. Enquanto para aço 11CrNb o grão cresceu de  $10\mu\text{m}$  para  $50\mu\text{m}$ , concluindo ainda que o nióbio tem melhor efeito no bloqueio da migração dos contornos de grãos do que o titânio.

A influência da temperatura em grãos de ferrita ultrafina também foi avaliada através das medidas dos diâmetros médios dos grãos ( $\mu\text{m}$ ), utilizando os mapas de EBSD (baixo e alto ângulo) evidenciando o crescimento dos grãos com o aumento da temperatura (SONG et al., 2004).

Vários fatores – temperatura, tempo do tratamento térmico e elementos de liga – podem ter influenciado o crescimento de grão nessas amostras (MESQUITA et. al., 2005). Sabe-se também que algumas propriedades mecânicas dos aços incluindo a dureza e a tenacidade, por exemplo, podem ser afetadas pelo aumento do tamanho do grão (MORRIS, 2001), (TSUCHIDA et. al., 2007).

Por esse motivo investigou-se a influência da variação do tempo de solubilização no aumento do tamanho do grão. A duração do tratamento térmico pode ter favorecido o crescimento de grão, fato este observado através da exposição da amostra E1 a uma temperatura de  $1060^\circ\text{C}$  com variação do tempo de solubilização. O resultado está apresentado na figura 5.14 com as microestruturas para os tempos de 1 minuto, 5 minutos, 10 minutos, 30 minutos e 1 hora.

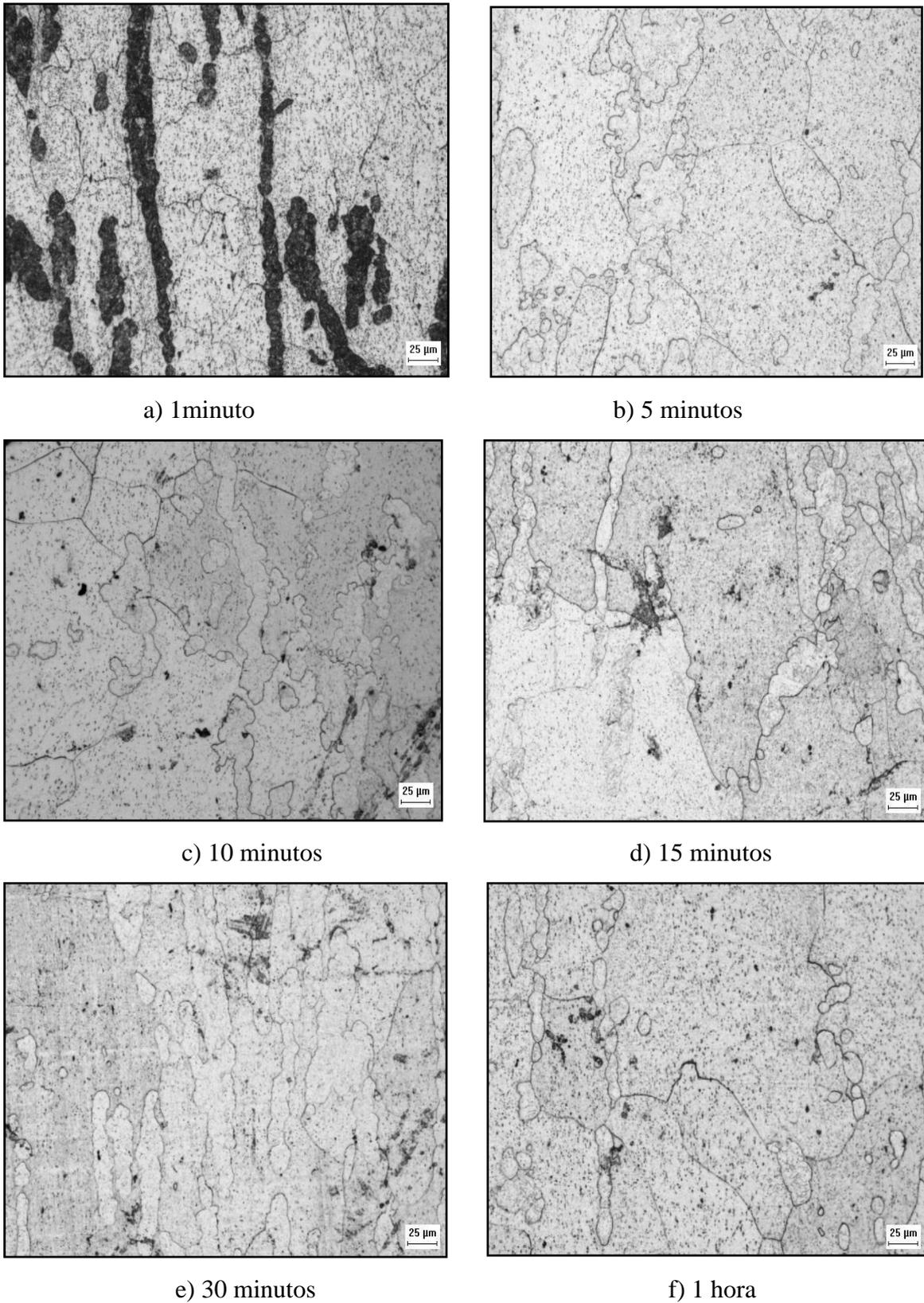


Figura 5.14: tratamento de solubilização para liga E1 com variação de tempo. a) 1 min. b) 5min. c) 10min. d) 15min. e) 30min. f) 1 h

O tempo de 1 minuto não foi suficiente para tornar a microestrutura homogênea, o que já foi possível com um tempo de 5 minutos. Com a elevação do tempo de exposição de 5 minutos para 10 minutos o tamanho do grão aumenta rapidamente, e continua o processo de crescimento para os tempos subseqüentes.

Além da influência do tempo de tratamento térmico (SILVA, 2007), o baixo teor de carbono nas ligas, aproximadamente 0,03% (tabela 4.1.), também pode ter acelerado o crescimento dos grãos. Muitos pesquisadores observaram que o carbono em solução retarda a cinética de recristalização no ferro devido à segregação deste elemento nos contornos de grão, diminuindo a mobilidade destes (CASTRO et. al., 2006).

Em aços, são tradicionalmente empregadas pequenas adições de elementos como Al, V, Ti e Nb, com o objetivo de controle do grão em alta temperatura ou refino durante a recristalização (MESQUITA et. al., 2005). A adição de elementos de liga adequados pode promover o refinamento do grão da ferrita, como por exemplo, o alumínio (ELDRIDGE et.al., 1998). No entanto, uma escolha apropriada de refino do grão requer um maior entendimento dos mecanismos e dos efeitos envolvidos no crescimento do grão nessas ligas, estudo que foge ao escopo deste trabalho.

### 5.2.3. Identificação das fases

Observando-se as microestruturas das ligas antes do tratamento térmico de solubilização percebe-se a presença de pequenos grãos entre os contornos da matriz ferrítica provavelmente devido às fases intermetálicas formadas durante o processo de laminação a quente. Para melhor identificá-las, fez-se uma análise através de EBSD com aumento de 1000 vezes juntamente com a informação das fases possíveis obtidas nos diagramas gerados pelo programa Thermo-Calc. A figura 5.15 (a, b), 5.16 (a, b) e 5.17 apresentam os mapas de fase plotados sobre o mapa de padrão de qualidade para as ligas estudadas.

No mapa de fase ao lado de cada gráfico, a cor amarela representa a região identificada como fase ferrita. As outras fases possíveis pesquisadas foram as fases Sigma (CrFe), a fase Chi ( $\text{Cr}_6\text{Fe}_{18}\text{Mo}_5$ ) e a fase Mu ( $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ ).

Os pontos pretos indicam as regiões não resolvidas, ou seja, nestes locais a varredura por EBSD não identificou nenhuma das fases sugeridas (ferrita- $\alpha$ , Chi, Mu ou Sigma). Esse resultado pode ser ocasionado por algumas impurezas, discordâncias ou carbonetos existentes no material que reduzem o padrão de qualidade da imagem produzida através difração (WU, J. et.al., 2004), (HUMPHREYS, 1999 e 2001).

Para a amostra A1 (Figura 5.15-a) seu mapa de fase apresenta uma região resolvida para ferro alfa de 90,7% aproximadamente, enquanto que para a liga B1 (Figura 5.15-b) a presença de ferro alfa é de 59,6 %. Nas ligas E1 (Figura 5.16-a), E2 (Figura 5.16-b) e E3 (Figura 5.17) o percentual de ferro- $\alpha$  é de 55,1%, 65% e 63%, respectivamente. Confirmando a forte presença de ferrita em todas as ligas em estudo.

Observa-se ainda a presença de fases intermetálicas Chi, Mu e Sigma para todas as amostras. Não é possível estabelecer uma comparação entre os percentuais de formação das fases intermetálicas e os teores de cromo e molibdênio, já que a temperatura de formação das fases também variou durante o processo de laminação a quente.

Pode-se, no entanto, associar o aparecimento das fases intermetálicas e a redução do percentual de ferrita. É o caso da liga A1 com um percentual de 0,9% de fase Chi, 4,3% de fase Mu e 1,4% de fase sigma, e maior percentual de ferro-alfa. Com o aumento das fases intermetálicas nos mapas das liga B1, E1, E2 e E3 ocorre uma redução do percentual de ferrita, o que reforça a análise anterior dos diagramas do Thermo-Calc.

Além disso, a maior presença das fases intermetálicas e de pontos não resolvidos indicam uma redução no padrão de qualidade da medida. Comparando-se o mapa de fases da amostra A1, com baixo percentual de fases secundárias e pontos não resolvidos, possui um padrão de qualidade em torno de 175, enquanto para a amostra E2 com grande quantidade de fases intermetálicas apresenta dois padrões de qualidade um para a fase ferrítica em torno de 175 e outro mais baixo, em torno de 75 para as fases intermetálicas.

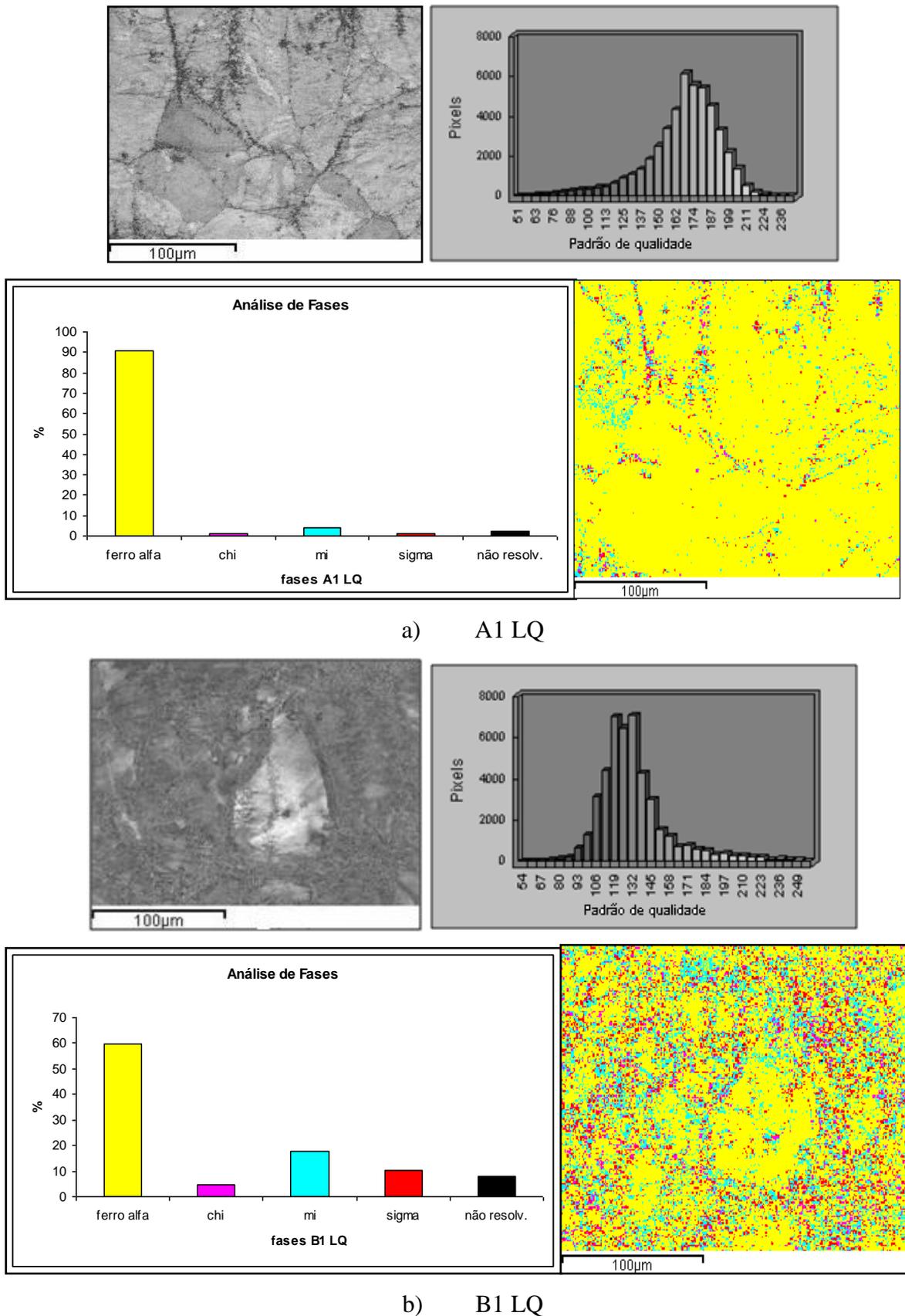
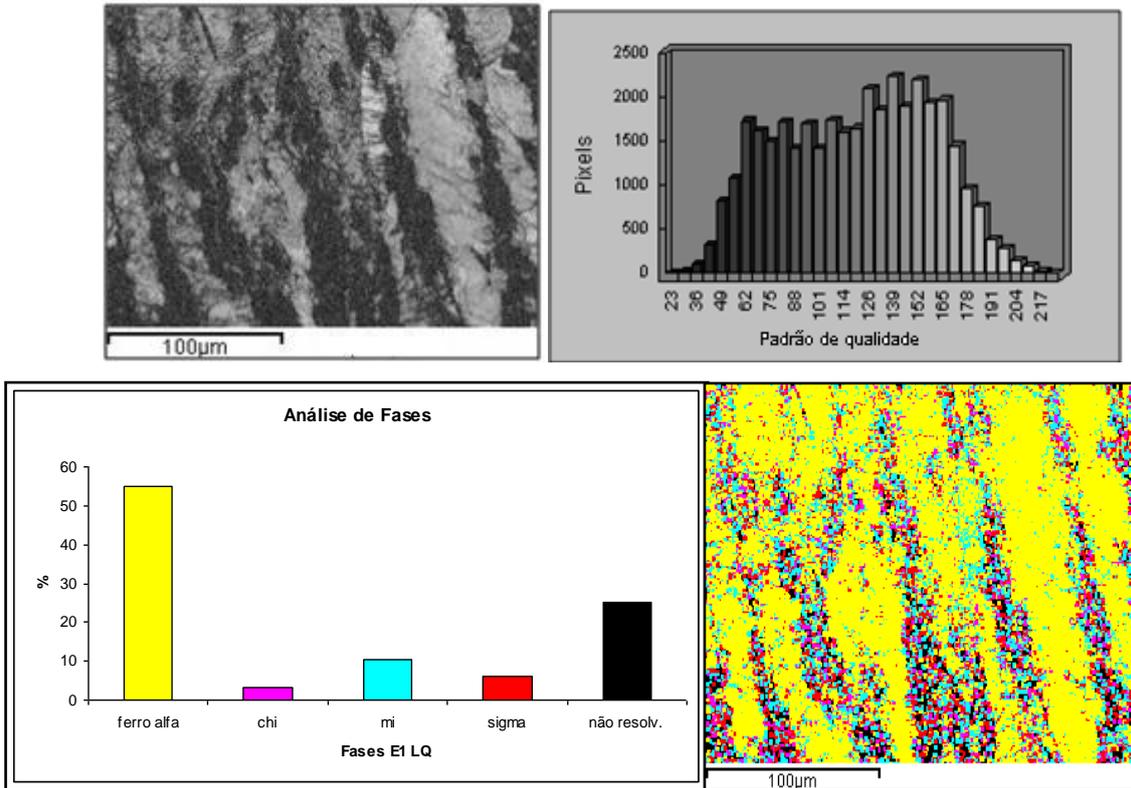
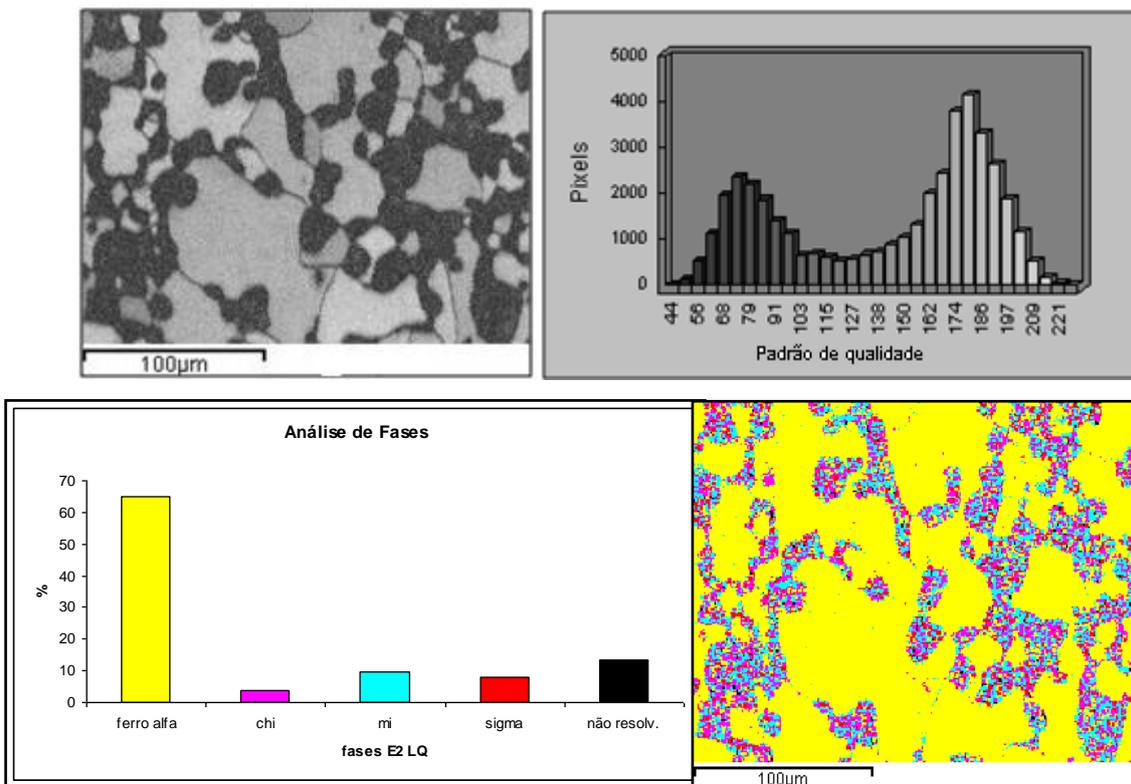


Figura 5.15: Mapa de fases, padrão de qualidade e gráfico do percentual das fases presentes por EBSD com aumento de 1000x. a) A1 LQ; b) B1 LQ (INCA – Oxford Instruments)



a) E1 LQ



b) E2 LQ

Figura 5.16: Mapa de fases, padrão de qualidade e gráfico do percentual das fases presentes por EBSD com aumento de 1000x. a) E1 LQ; b) E2 LQ (INCA – Oxford Instruments)

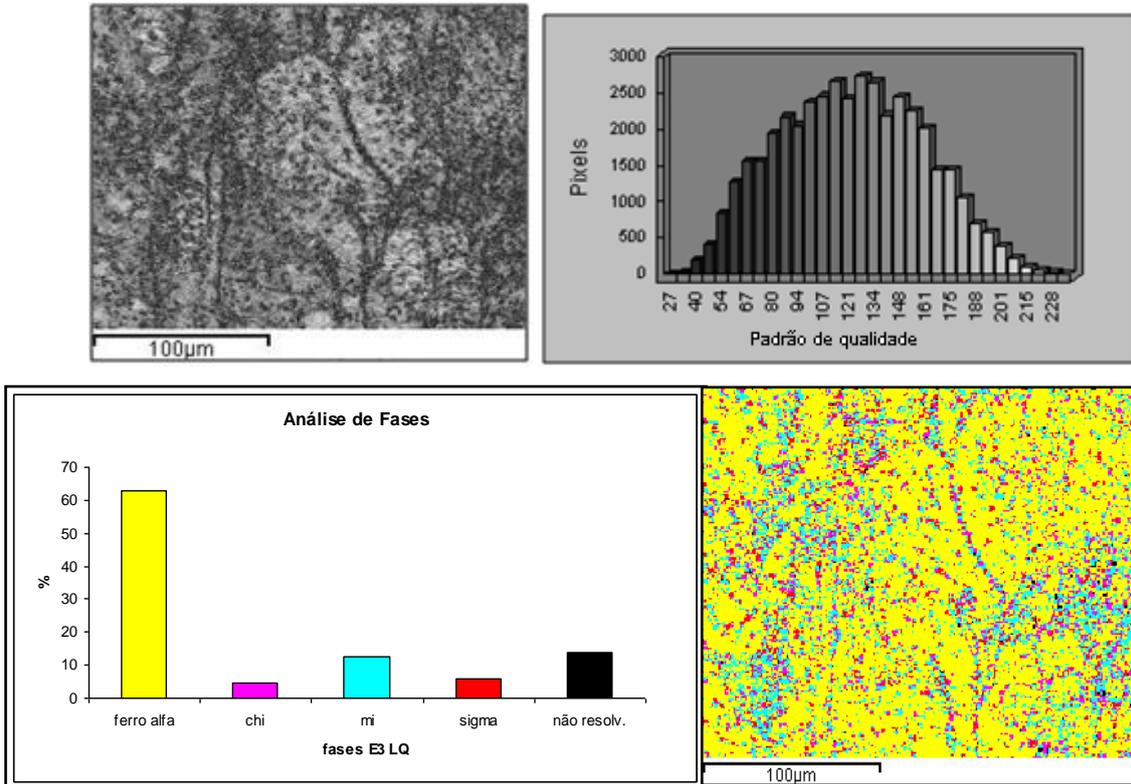


Figura 5.17: Mapa de fases, padrão de qualidade e gráfico do percentual das fases presentes por EBSD da liga E3 LQ com aumento de 1000x (INCA – Oxford Instruments).

Para uma amostra solubilizada o padrão de qualidade é muito bom, pois todas as fases intermetálicas e os carbonetos existentes antes do tratamento foram dissolvidos, obtendo-se novamente uma estrutura monofásica composta apenas por ferrita (SANTOS, 2006). A figura 5.18 confirma essa afirmação apresentando o mapa de fases e o padrão de qualidade para a amostra A1 solubilizada. A microestrutura revela contornos de grão bem definidos e existe apenas a presença da matriz ferrita conforme o mapa de fases. Desse modo, o padrão de qualidade obtido é de aproximadamente 190, bem superior ao apresentado nas amostras antes do tratamento térmico.

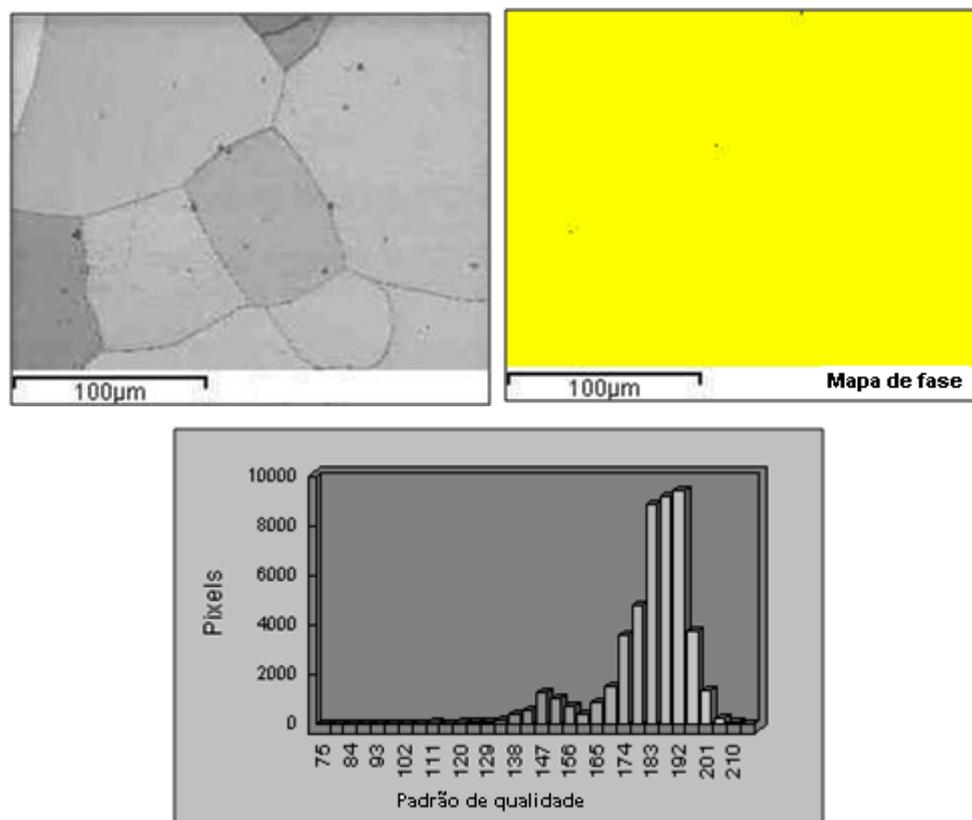


Figura 5.18.: Mapa de fases e padrão de qualidade para amostra A1 solubilizada com aumento de 1000x.( INCA- Oxford Instruments)

O tratamento térmico de solubilização é de extrema importância para viabilizar o processo de laminação a frio, já que essas fases intermetálicas possuem dureza maior do que a matriz e podem provocar falhas, além de outros prejuízos às propriedades mecânicas desses materiais (ASKELAND, 2008).

A figura 5.19 foi utilizada para uma avaliação mais detalhada sobre a precipitação das fases secundárias Chi, Mu e Sigma, representadas respectivamente pelas cores verde, azul e vermelho. O mapa de fase da amostra E2 LQ revela que essas fases formam-se nos contornos de grão e especialmente nos “pontos” triplos, no destaque (1) da figura 5.19. Vários pesquisadores observaram essa característica na precipitação da fase sigma em aços inoxidáveis superferríticos. (ESCRIBA et. al., 2006) (PARK et.al., 2006) e (ANDRADE, 2006).

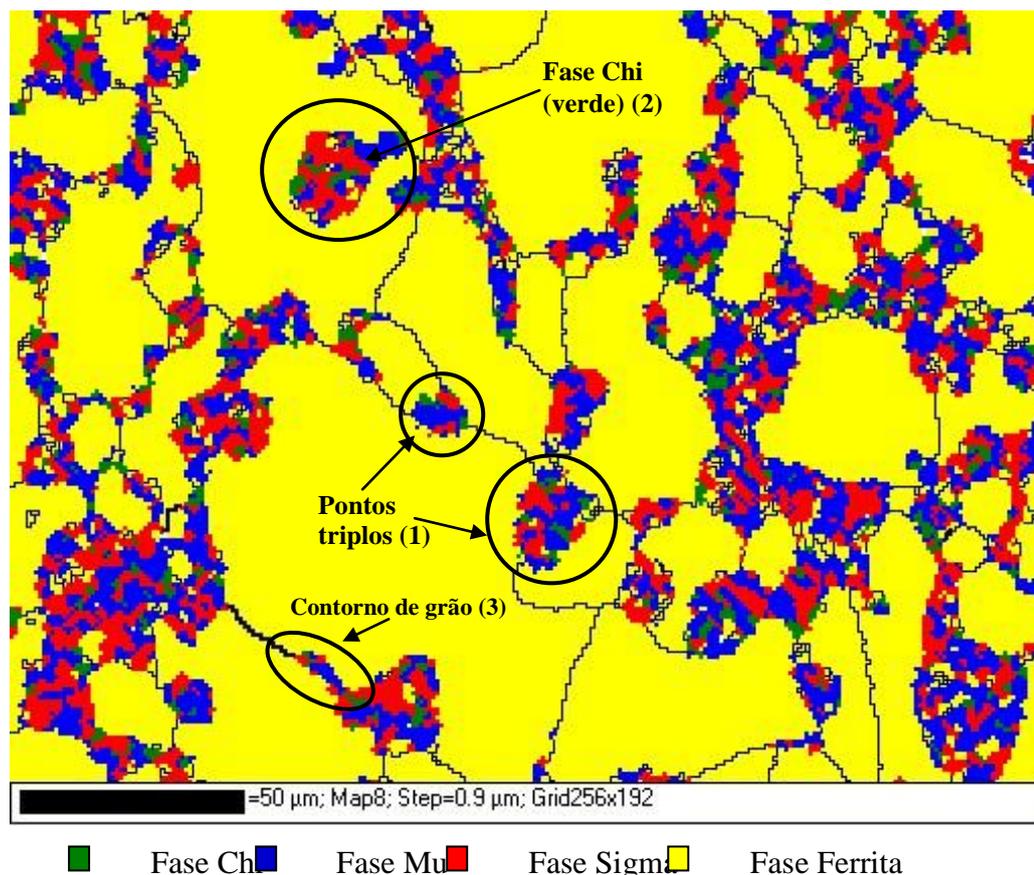


Figura 5.19.: Mapa de fases amostra E2 LQ a 1000°C com a representação das fases Chi, Mu, Sigma e Ferrita.

A fase Chi está presente em pequenas quantidades no interior das fases Mu e Sigma (ver destaque (2) na figura 5.19), influenciando na formação dessas fases. As fases Chi e Mu são favorecidas pela presença de molibdênio. A cinética de formação das fases está relacionada à temperatura e ao tempo de exposição a essa temperatura. Observa-se que a fase Chi se dissolve primeiro, favorecendo o crescimento das fases Mu e Sigma que permanecem até temperaturas mais elevadas (PARK et.al., 2006).

De acordo com PARK (2006), a fase Chi precipita antes da fase sigma que se forma ao redor da fase Chi e ao longo dos contornos de grão. A fase Chi age como uma precursora da fase sigma, ou seja, inicialmente ela forma uma barreira à formação de fase sigma, mas após longos tempos de tratamento térmico somente a fase sigma permanece e a fase Chi desaparece, sendo transformada dentro da fase sigma. Esses resultados também foram observados nas ligas Fe-Cr-Mo, conforme mostra o destaque (3) da figura 5.19.

A cinética de formação da fase primária é influenciada pela presença das fases intermetálicas, que impedem o desenvolvimento do grão da matriz. Átomos de impurezas e

partículas de inclusões ou de uma segunda fase interferem na mobilidade dos contornos de grãos, dificultando o crescimento (SANTOS, 2006). Salientando que, fatores como a presença de partículas, a presença de textura forte e limitações devido a espessura da amostra podem efetivamente impedir o crescimento de grão, enquanto impurezas em solução sólida tem o efeito retardador significativo no crescimento de grão (PADILHA, 2005).

Na figura 5.20-b (mapa de fases), a solubilização está quase completa. Os pequenos grãos, que anteriormente seriam formados por fases intermetálica, agora são ferríticos, em destaque (1) na figura 5.20-a.

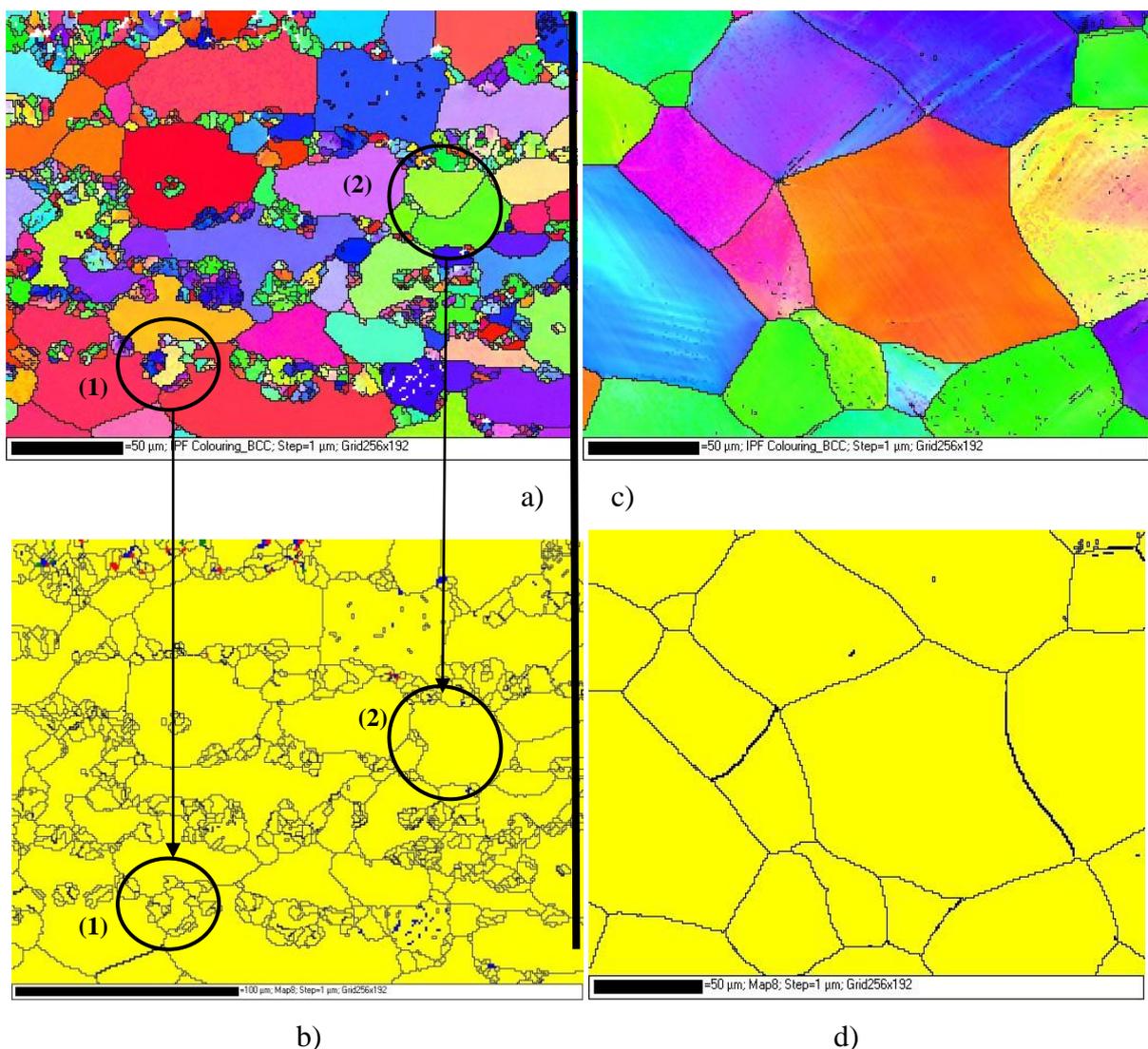


Figura 5.20.: Orientação dos grão e mapa de fases para a amostra E3 antes e após o tratamento térmico. a) orientação dos grão LQ; b) mapa de fases LQ; c) orientação dos grãos LQS; d) mapa de fases LQS.

A presença de fase Mu (azul) e sigma (vermelha) permanece, mas em pequenas quantidades, observada através do mapa de fases, figura 5.20-b. Os pequenos grãos estão adquirindo novas orientações indicadas pelo mapa colorido das orientações, no destaque (2) da figura 5.20-a, parecidas com as orientações dos grãos ferríticos já existentes.

Quando o processo de solubilização se completa, todas as fases intermetálicas são dissolvidas, dando origem a uma matriz ferrítica com contornos de grão bem definidos e sem a presença de qualquer precipitação em seus contornos e com orientações bem definidas dos grãos. As figuras 5.20 (c,d) revelam claramente essas observações através dos mapas de orientação e de fases para uma amostra solubilizada.

Esse processo de reorientação dos grãos de baixo ângulo e seu posterior crescimento durante a transformação da matriz ferrítica é parecido com o que ocorre durante um processo de nucleação por recristalização. Como por exemplo, a nucleação por migração de contornos de baixo ângulo (Subcontornos) na figura 5.21 onde, uma vez formado o subgrão, esse é capaz de crescer sobre seus vizinhos por migração de seus sub-contornos assistida termicamente. O subcontorno em migração absorve discordâncias, aumentando sua diferença de orientação, sua energia e sua mobilidade até que se transforma em um contorno de alto ângulo (PADILA, 2005).

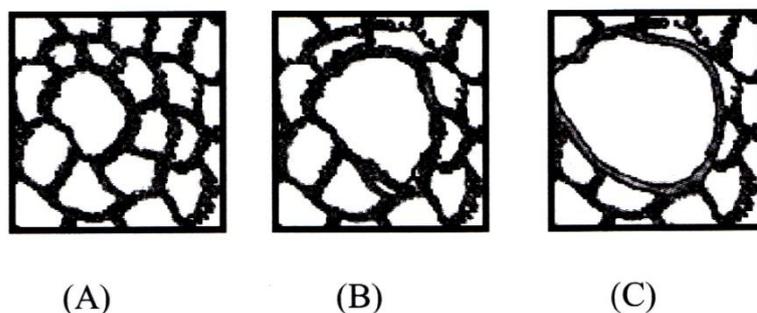


Figura 5.21.: Formação de um grão recristalizado a partir de um subgrão. A) subestrutura inicial; B) o subgrão central (maior) cresce sobre os outros (menores) e C) uma região livre de defeitos associada a um contorno de alto ângulo é formada (PADILHA, 2005).

No destaque (1) das figuras 5.20 (a,b) pode-se comparar com o observado na figura 5.21, já que se observa claramente um grão maior central crescendo sobre grãos menores vizinhos o que sugere a formação posterior de um contorno de alto ângulo.

Outro modelo de nucleação também pode está ocorrendo, conhecida como nucleação por coalescimento de subgrãos. Esse mecanismo consiste no coalescimento de dois

subgrãos vizinhos o que equivale a uma rotação, tornando seus reticulados cristalinos coincidentes, como mostra a figura 5.22. O coalescimento promove crescimento de subgrão, eliminação de subcontornos (diminuindo a energia armazenada) e alteração das diferenças de orientação entre o grupo que sofreu coalescimento e os subgrãos vizinhos, que leva ao aparecimento de um contorno de alto ângulo capaz de migrar com alta velocidade (PADILHA, 2005).

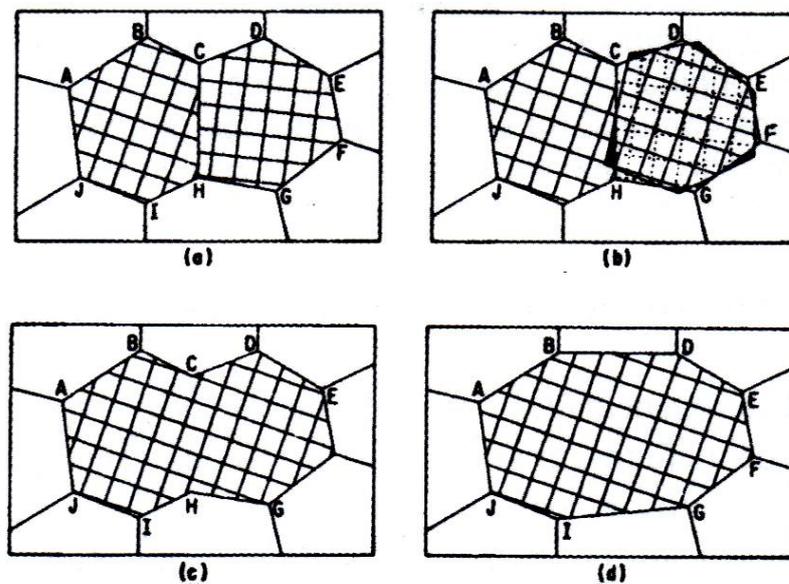


Figura 5.22.: Coalescimento de dois subgrãos por “rotação” de um deles. a) estrutura original antes do coalescimento; b) rotação do subgrão CDEFGH; c) estrutura dos subgrãos logo após o coalescimento; d) estrutura final após alguma migração de subcontornos. (PADILHA, 2005)

Compara-se esse mecanismo de coalescimento da figura 5.22 com o que ocorre no destaque (2) da figura 5.20-a, onde dois subgrãos apresentam orientações bem parecidas sugerindo um processo de rotação para a formação de um único grão ferrítico.

### 5.3. PROPRIEDADES MECÂNICAS

#### 5.3.1. Ensaio de dureza Vickers

Para avaliar a influência do tratamento térmico de solubilização nas propriedades mecânicas, comparou-se a dureza das amostras solubilizadas (em vermelho) no gráfico da figura 5.23, com as laminadas a quente e a frio com redução de 50%, respectivamente linhas

preta e azul. Foram realizadas cinco medidas para cada amostra, eliminou-se a maior e a menor medida obtendo-se a média das três medidas restante e o desvio padrão correspondente.

Após o processo de solubilização ocorreu uma nítida redução da dureza para todas as ligas. Teoricamente a redução da dureza revela uma maior presença da fase ferrita no material, já que a presença de fases intermetálicas como Chi, Mu, Sigma, por serem duras e frágeis, provocaria um aumento na dureza do material. A dureza diminui com a solubilização do material, devido principalmente à homogeneização da microestrutura, confirmado através das micrografias apresentadas na figura 5.23.

Para as ligas laminadas a quente nas amostras A1, B1 e E1 a redução do teor de cromo diminui a dureza, enquanto que o aumento do percentual de molibdênio de 5%, 7% e 9% nas amostras E1, E2 e E3 eleva a dureza do material.

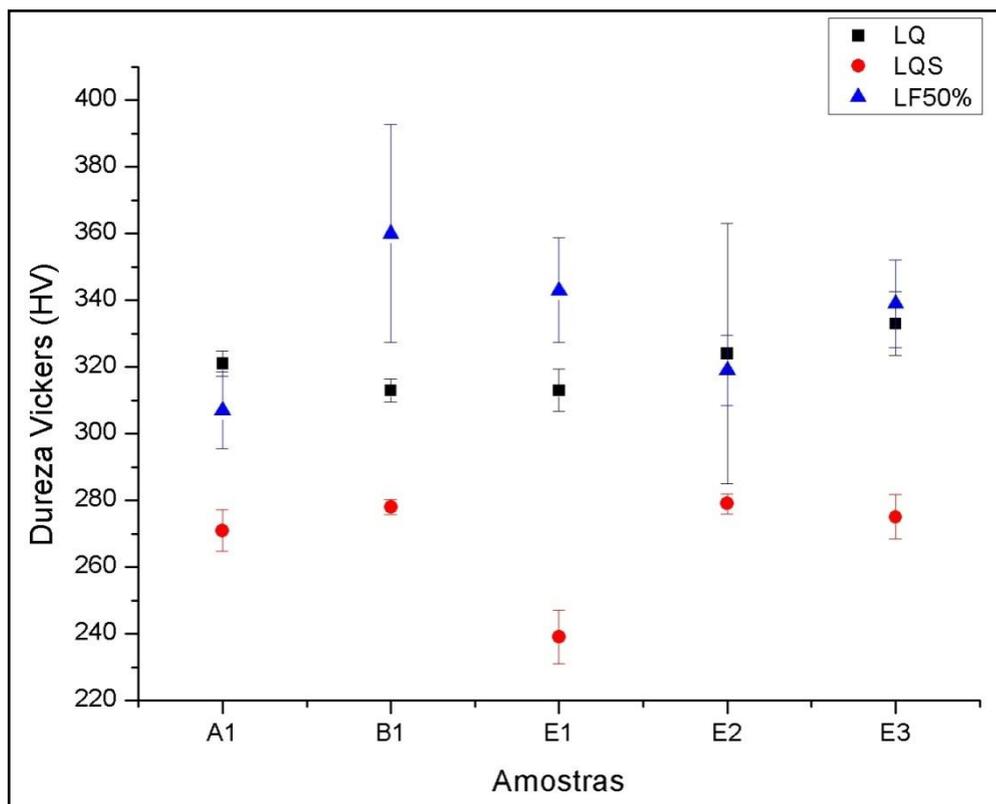


Figura 5.23. Dureza Vickers das ligas laminadas a quente, solubilizadas e laminadas a frio com 50% de redução.

Nas amostras laminadas a frio a dureza é maior do que nas laminadas a quente devido principalmente ao percentual de trabalho a frio que provoca encruamento no material.

A amostra A1 apresentou uma dureza bem próxima ao valor da amostra laminada a quente o que pode caracterizar um menor grau de encruamento.

A dureza em função do tempo de solubilização do material foi avaliada através da solubilização da amostra E1 nos tempos de 1, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. Os resultados estão plotados no gráfico da figura 5.24.

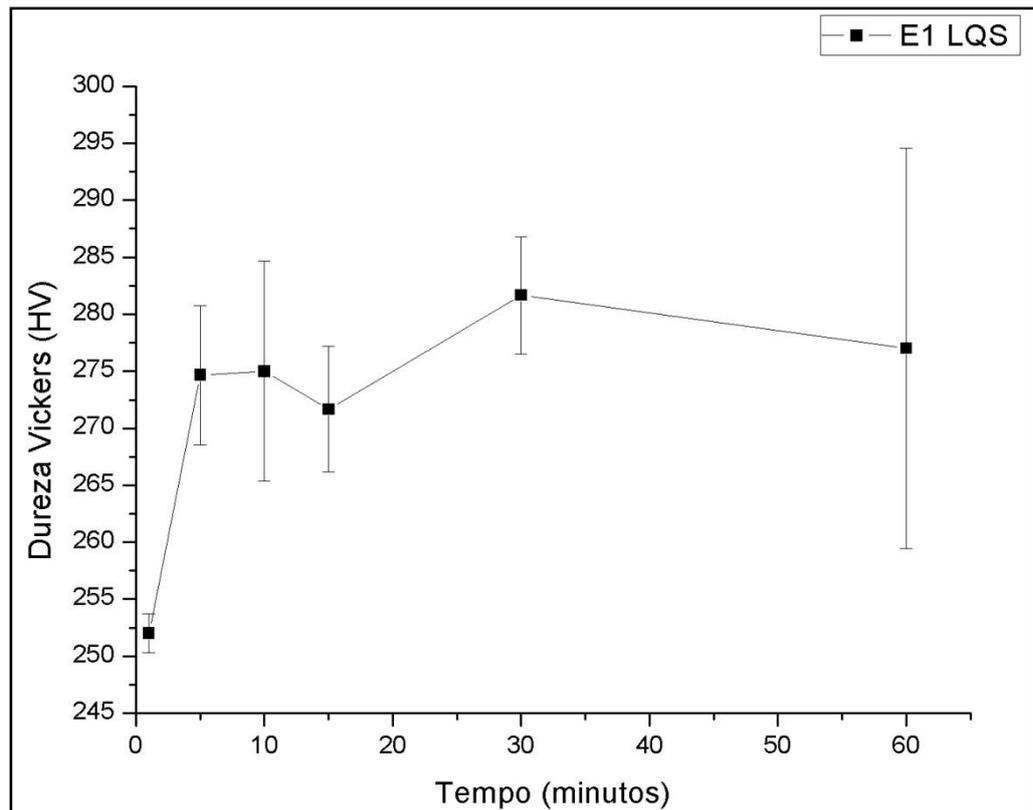


Figura 5.24. Medidas de dureza da amostra E1 para vários tempos de solubilização.

Houve aumento da dureza nos tempo de 1 minuto para 5 minutos, que pode ter sido provocado pela presença de fases intermetálicas ricas em cromo e molibdênio, nas amostras com tempo de 1 minuto, deixando a matriz com baixa concentração desses elementos e, portanto, com dureza menor do que nos tempos de 5, 10 e 15 minutos quando as fases secundárias foram totalmente dissolvidas e a concentração de Cr e Mo na matriz aumentou, elevando a dureza do material. A dureza entre os tempos de 5, 10 e 15 minutos é praticamente a mesma já que todas estão solubilizadas.

Elevando-se o tempo de solubilização para 30 e 60 minutos praticamente não ocorreu aumento na medida de dureza. Busca-se um material de fácil conformação, a dureza

elevada provoca perda de tenacidade comprometendo as propriedades mecânicas desejadas (ASKELAND, 2008).

Sabe-se que metais com grãos grosseiros possuem propriedades inferiores (menor resistência e menor tenacidade) quando comparadas com metais de granulação fina (CALLISTER JR., 2002). Uma maneira de se evitar dureza elevada e grande crescimento de grão seria reduzir o tempo de tratamento térmico para 5 minutos de solubilização, considerando amostras com dimensões de 20 x 25 x 2 mm, tornando o processo mais rápido, reduzindo os custos de produção e dificultando a precipitação de carbonetos ou nitretos. Sabe-se que a precipitação de carbonetos e nitretos durante o recozimento pode ser aumentada e também contribuir para a redução da tenacidade (VAN ZWIETEN, 1993).

Os resultados encontrados acima estão de acordo com estudos realizados em aços Cr-Mo e citados anteriormente no capítulo 3, que relaciona a variação da dureza do material (Aço Cr-Mo) com a temperatura do tratamento térmico e o tempo de exposição para ligas com 7% de molibdênio (ABREU et.al., 2006).

### **5.3.2. Ensaio de tração**

Os ensaios mecânicos como tração uniaxial, podem indicar o estado microestrutural do material, relacionando o grau de encruamento ou a variação da composição química com alterações em algumas propriedades mecânicas. (PADILHA, 2006)

A influência da composição química no limite de resistência, no limite de escoamento e no alongamento foi observada durante o ensaio de tração. Foram realizadas três medidas para cada amostra e os resultados para o ensaio de tração das ligas A1, E1 e E3 estão apresentados na tabela 5.2. Comparando-se os resultados para as amostras A1 (17%Cr) e E1(9%Cr) pode-se avaliar a influência da variação do cromo, enquanto a influência do molibdênio pode ser observada com a comparação do comportamento das amostras E1(5%Mo) e E3(9%Mo).

Tabela 5.2. Propriedades mecânicas das ligas A1, E1 e E3, para ensaio de tração

Ligas	Limite de escoamento (MPa)	Limite de resistência (MPa)	Alongamento (%)
A1	609,3	690,3	13,2
A1	585,6	653,5	9,5
A1	620,6	735,6	13
E1	303,7	458,2	25,8
E1	331,5	516,7	25,7
E1	338	485,2	21
E3	530,6	737	14,8
E3	530,8	746	10
E3	576,3	694,9	5

O limite de escoamento e o limite de resistência à tração aumentam com a elevação do percentual de cromo e de molibdênio, como pode ser verificado na tabela 5.2 as amostras A1 e E3 com maiores valores de limite de escoamento e de resistência comparados com a liga E1. As medidas de dureza das amostras A1 e E3 laminadas a quente (Figura 5.23) são maiores quando comparadas à dureza da amostra E1 consolidando os resultados obtidos para o escoamento e resistência à tração.

Quando se aumenta o teor de cromo e de molibdênio, o percentual de alongamento diminui, caracterizando menor nível de deformação também para as ligas A1 e E3, característica esperada diante das medidas apresentadas para o escoamento e resistência à tração. Enquanto a liga E1 possui maior alongamento, pois apresenta teores de cromo e de molibdênio menores.

Os valores tabelados podem ser observados também através de gráficos comparativos para cada propriedade mecânica, conforme se verifica nas figuras 5.25, 5.26 e 5.27.

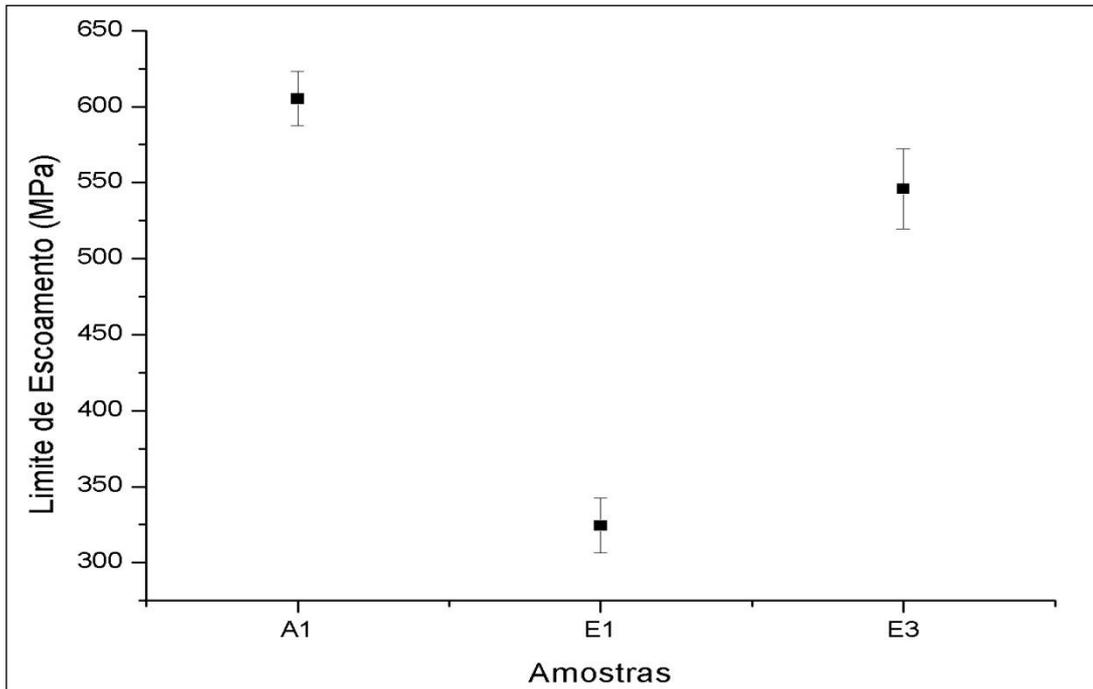


Figura 5.25.: Limite de escoamento

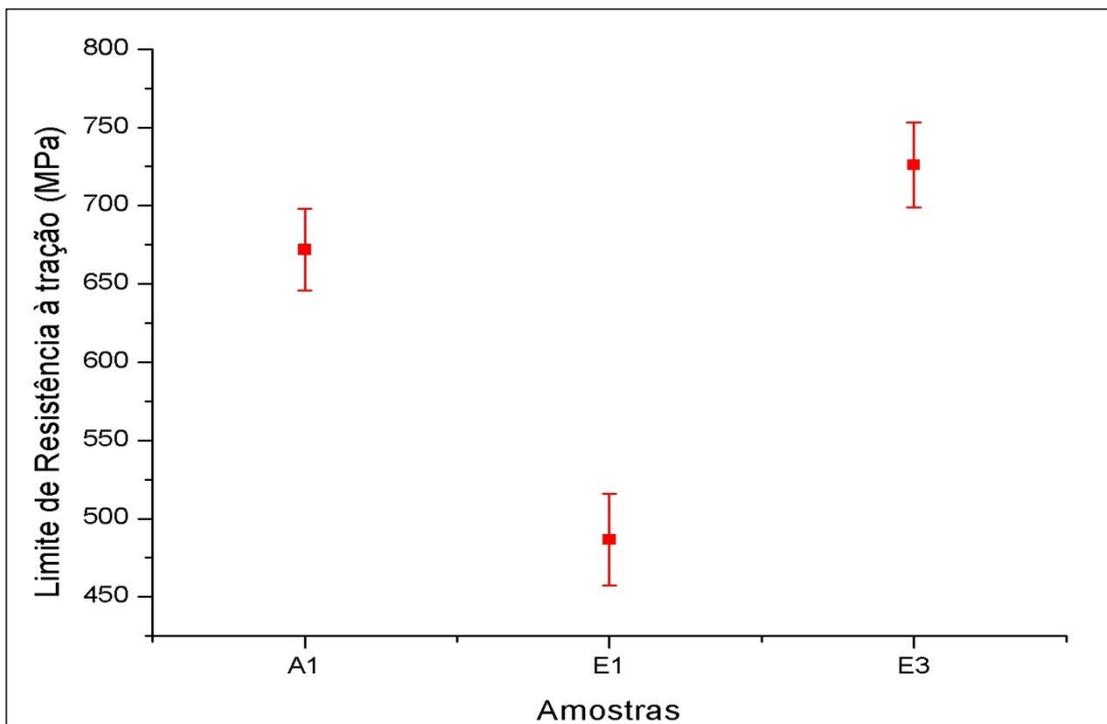


Figura 5.26.: Limite de resistência à tração

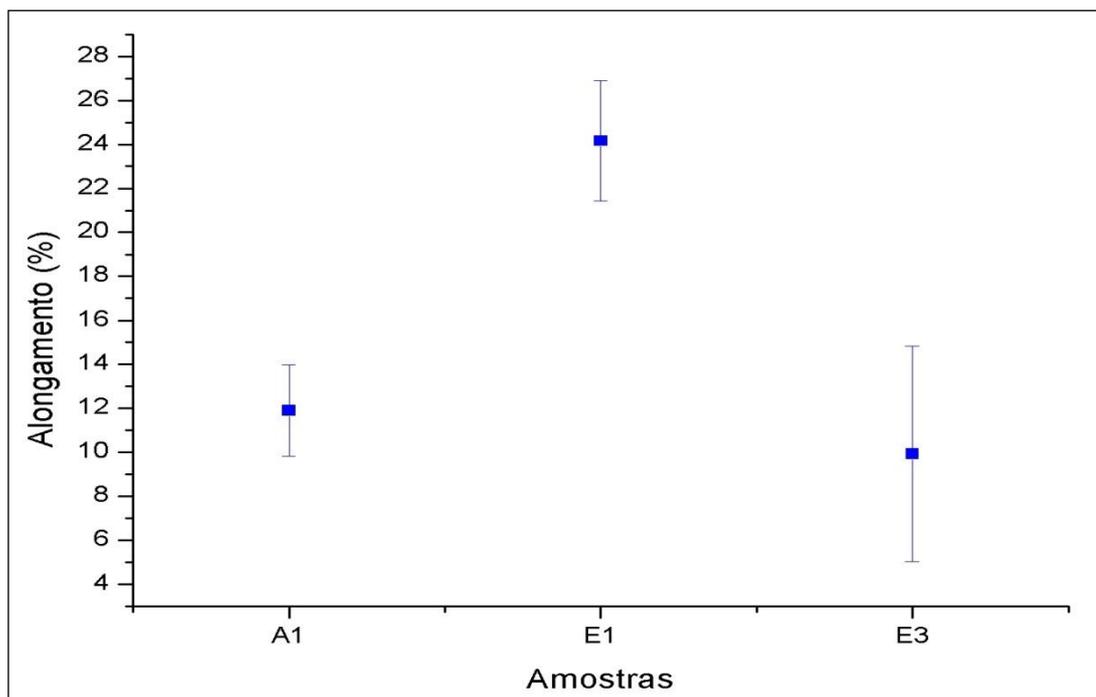


Figura 5.27.: Alongamento percentual

Ligas com elevado limite de escoamento, elevada dureza e resistência à tração são mais difíceis de conformar quando comparadas com ligas que possuem limite de escoamento, dureza e resistência à tração em valores mais baixos permitindo alongamentos maiores. Teores elevados de cromo e molibdênio podem dificultar a deformação plástica do material.

Comparando-se os resultados obtidos acima com os valores apresentados na tabela 3.3 para aços ferríticos de alto desempenho, as amostras A1, E1 e E3 apresentaram limite de escoamento e resistência à tração maiores do que para o aço 444, por exemplo. Com relação à ductilidade, as amostras A1 e E3 são menos dúcteis do que o aço 444, enquanto as ligas E1 possuem um percentual de alongamento maior do que a ductilidade mínima apresentado para os aços 444. Logo, a amostra E1 apresentou limite de resistência à tração, limite de escoamento e ductilidade maiores do que os apresentados por um aço AISI 444.

## 5.4. EVOLUÇÃO DA TEXTURA

### 5.4.1. Medidas de Raios-X

Realizou-se a difração de raios-X nas amostras laminadas a frio 50% e solubilizadas para confirmar a presença de matriz ferrítica após o tratamento térmico e determinar os ângulos de difração para os três primeiros picos da ferrita nos planos (110), (200) e (211) nas amostras estudadas.

Os difratogramas medidos para cada um dos aços Fe-Cr-Mo foram comparados com o difratograma de uma amostra padrão de ferrita (*Amostra Padrão: Bonet – Reference samples for metal/alloys for analysis of crystallographic texture*), na figura 5.28.

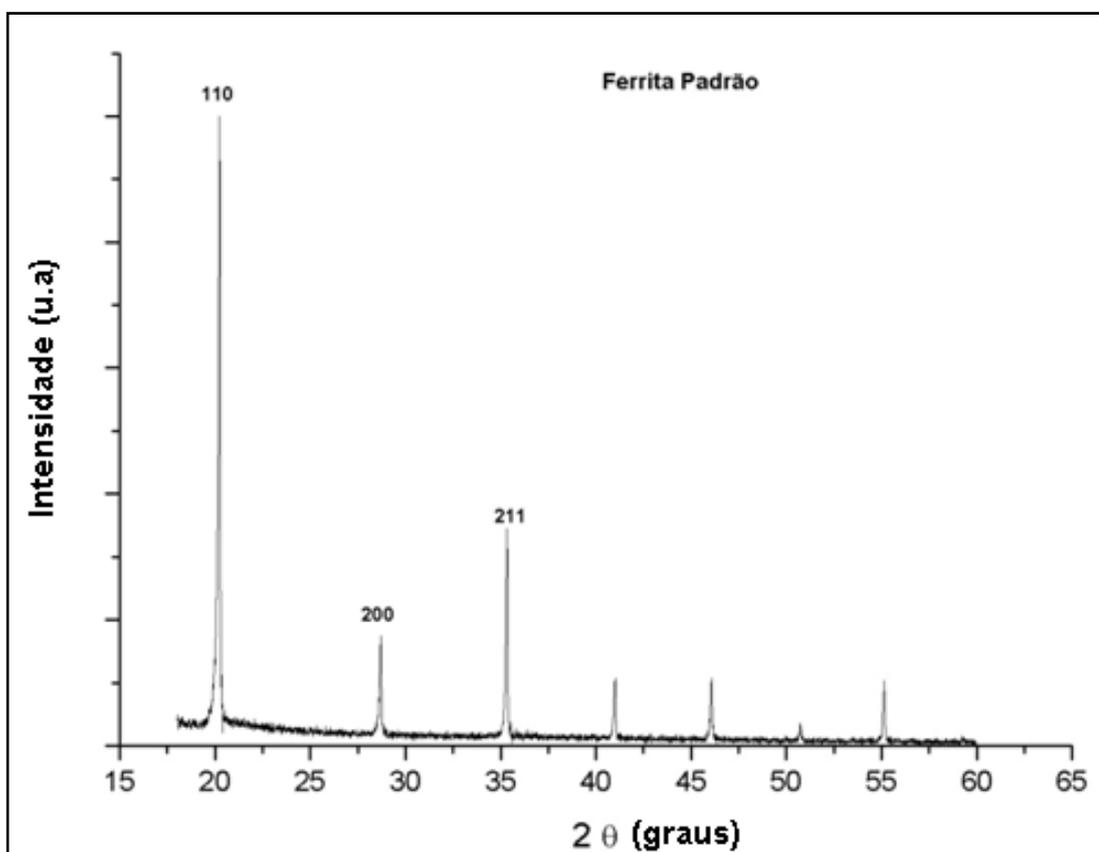
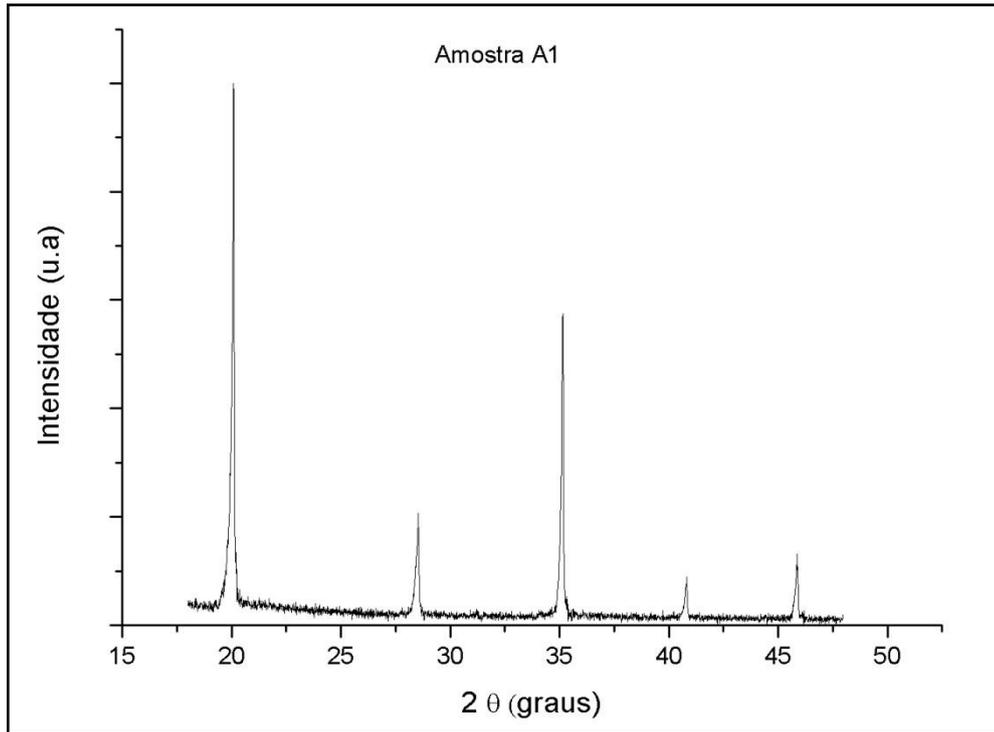
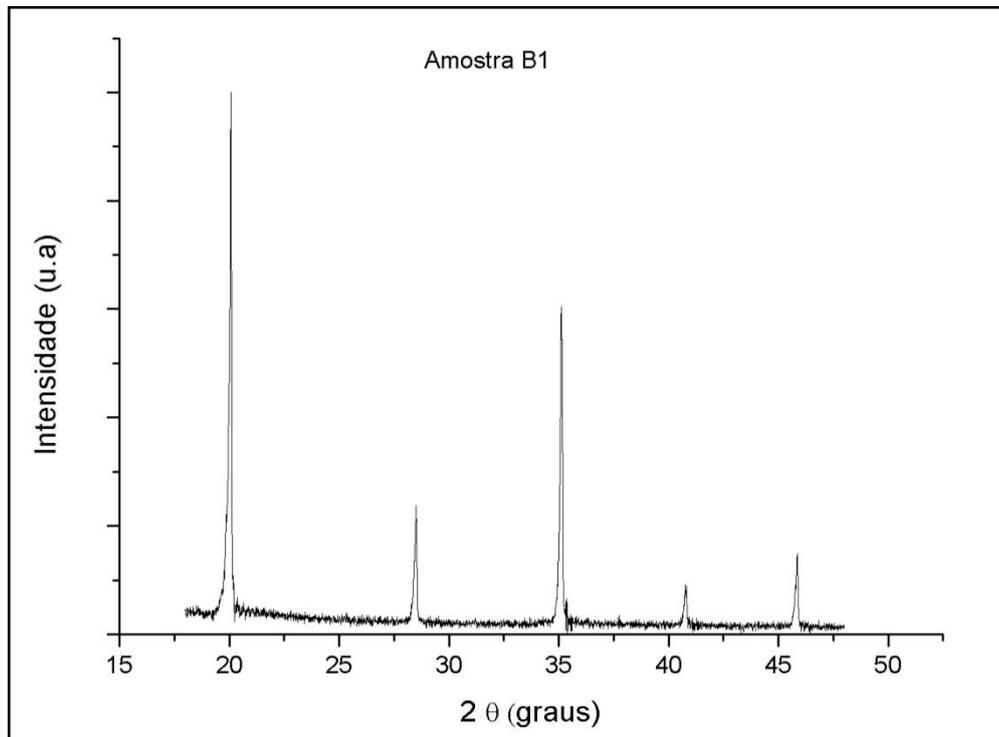


Figura 5.28. Difratograma do padrão de ferrita

As medidas de Raios-X revelaram que todas as amostras apresentam matriz ferrítica caracterizada pelos picos difratados correspondentes aos da amostra de ferrita padrão. Os difratogramas das respectivas ligas podem ser observados nas figuras 5.29; 5.30 e 5.31.

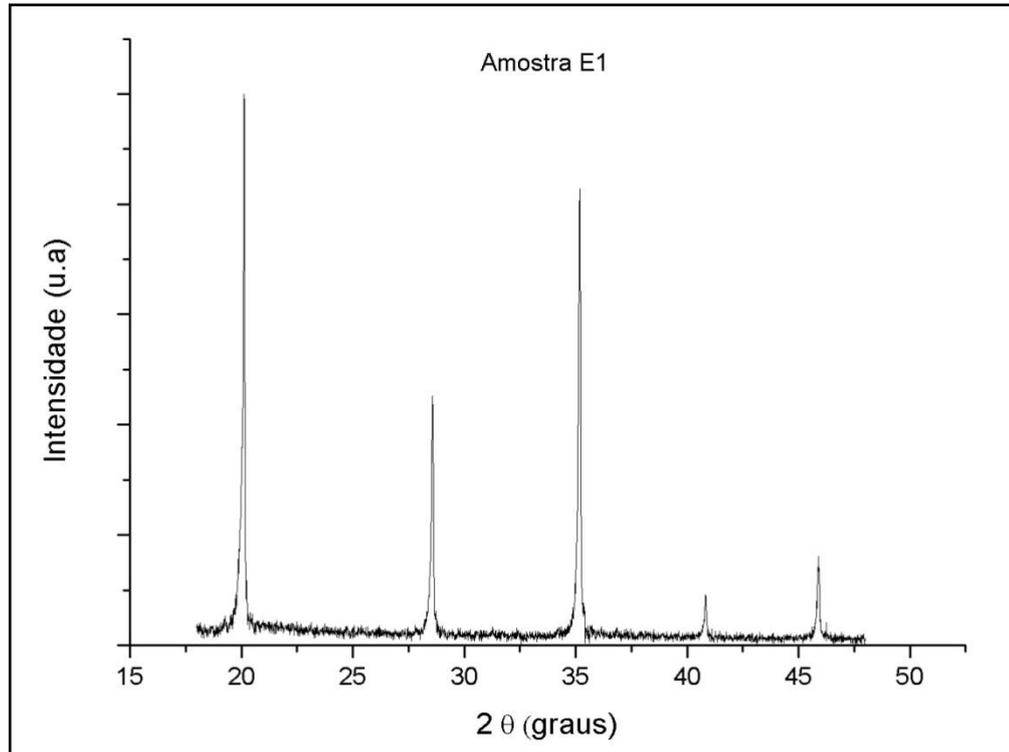


a)

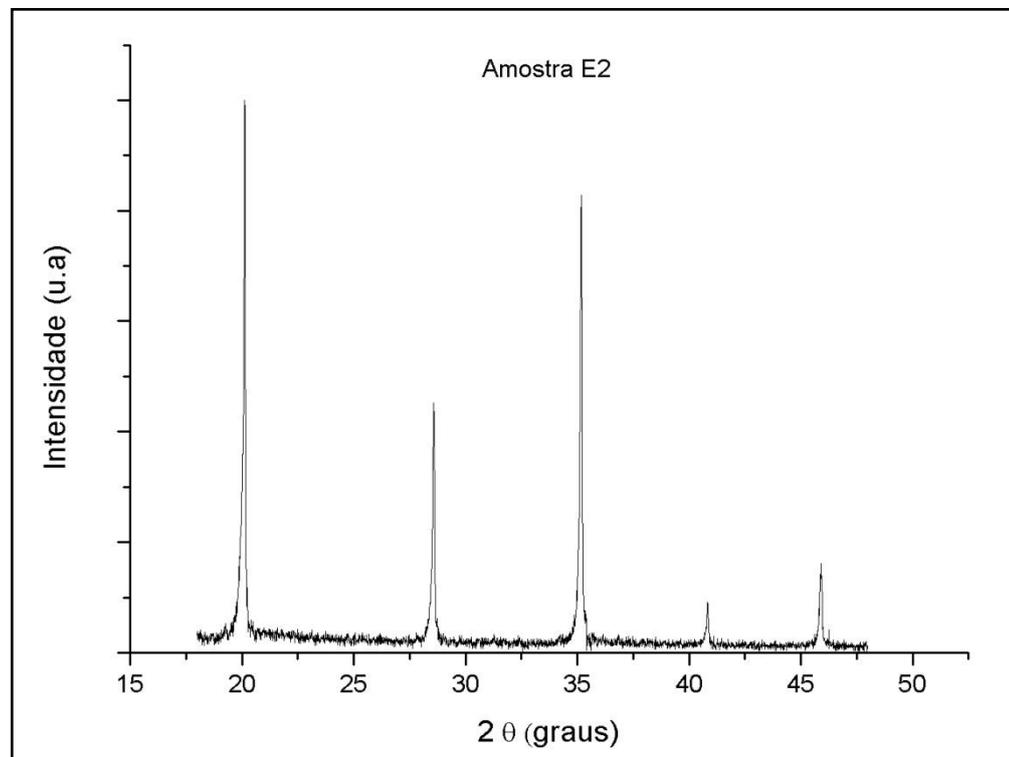


b)

Figura 5.29. Difratomogramas das ligas de aço solubilizadas: a) A1; b) B1.



a)



b)

Figura 5.30. Difratomogramas das ligas de aço solubilizadas. a) E1; b) E2.

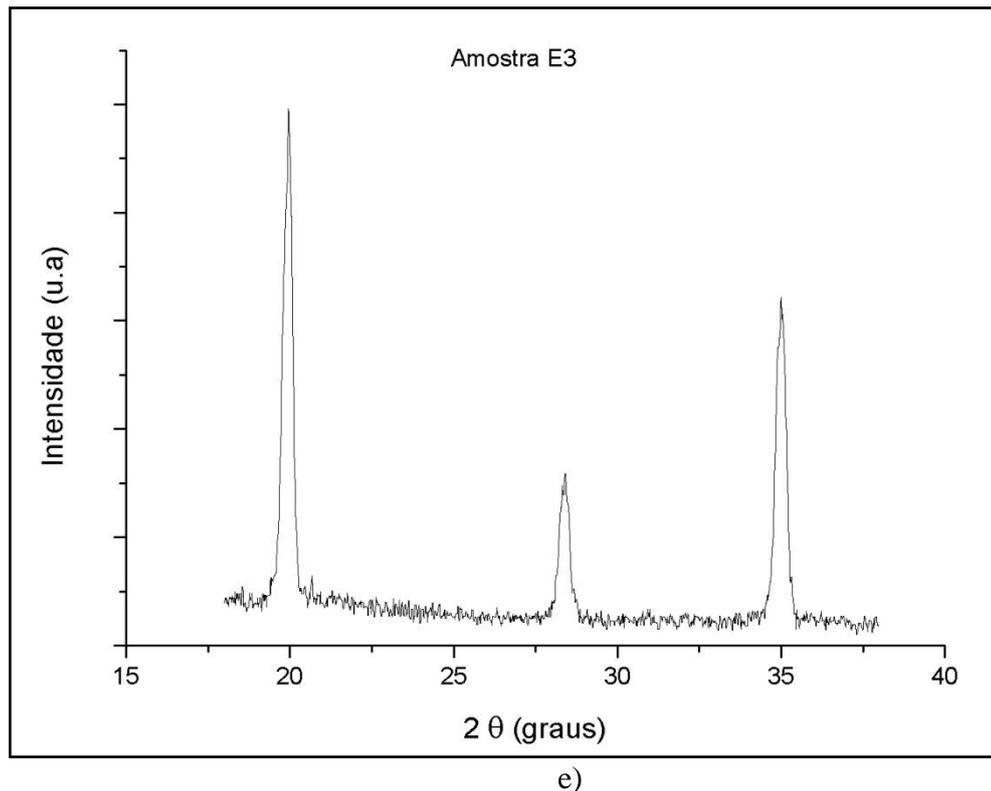


Figura 5.31. Difratograma da liga de aço E3 solubilizada.

A variação da composição pode provocar alterações no parâmetro de rede ( $a$ ) das ligas, em Angstroms ( $\text{\AA}$ ). Esse parâmetro foi calculado utilizando a equação 
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$
 que relaciona índices de Miller ( $hkl$ ) e espaçamento interplanar ( $d_{hkl}$ ) determinado através da Lei de Bragg  $n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$ . Os dados estão dispostos na tabela 5.3.

Tabela 5.3. Parâmetro de rede para as amostras

Amostras	Padrão	A1	B1	E1	E2	E3
Parâmetros de rede ( $a$ ) em Angstrom ( $\text{\AA}$ )	2,87	2,86	2,88	2,87	2,88	2,89

De acordo com o valor dos parâmetros de rede das amostras apresentados na tabela 5.3, nota-se que a variação nos teores de cromo e molibdênio não provoca mudanças significativas do parâmetro de rede das amostras se comparados ao da amostra padrão de ferrita. Os parâmetros de rede foram calculados a partir das medidas dos ângulos  $2\theta$  obtidos com a difração de raios-x de cada amostra e os resultados comparados com os ângulos  $2\theta$  para

a ferrita disponível na base de dados *Powder Diffraction File (PDF)* o com as medidas da amostra de ferrita padrão (Figura 5.28), apresentados na tabela 5.4.

Tabela 5.4. Valores de  $2\theta$  para os três primeiros picos [hkl] da ferrita

Amostras	Ângulos $2\theta$ (em graus)		
	Plano 110	Plano 200	Plano 211
Ferrita Padrão (PDF)	20,155	28,654	35,285
Ferrita Padrão (Medida)	20,235	28,721	35,325
A1(17Cr-5Mo)	20,085	28,501	35,124
B1(15Cr-5Mo)	20,098	28,532	35,155
E1(9Cr-5Mo)	20,129	28,595	35,186
E2(9Cr-7Mo)	20,128	28,589	35,178
E3(9Cr-9Mo)	19,987	28,416	35,076

Reforçando que não existe a presença de fases intermetálica nas amostras solubilizadas, a tabela 5.5 apresenta os parâmetros de rede para as fases secundárias: Sigma, Chi e Mu.

Tabela 5.5. Parâmetros de rede em Angstrom (Å) para fases intermetálicas

	a	b	c
Sigma	8,799	8,799	4,544
Chi	8,92	8,92	8,92
Mu	8,988	8,988	8,988

Os valores da tabela 5.5 foram retirados da base de dados do programa *INCA – Oxford Instruments* utilizado durante a identificação das fase por EBSD.

A intensidade dos picos de difração está relacionada à posição dos átomos na rede cristalina. A posição dos átomos afeta a intensidade, mas não a posição dos feixes difratados (CULLITY, 2001). Nos difratogramas apresentados nas figuras 5.28; 5.29; 5.30 e 5.31, comparando o padrão ferrita com as ligas estudadas, observa-se que para as amostras A1 e B1 não ocorreu variações nas intensidades do primeiro (110) e segundo (200) picos, mas houve aumento na intensidade difratada para o plano (211). Esse fenômeno pode está associado à presença de cromo e molibdênio. Com o aumento do percentual de molibdênio, ligas E1, E2 e E3, a intensidade dos picos (200) e (211) aumentou com relação às amostra A1 e B1, mas não houve alteração na intensidade do pico (110).



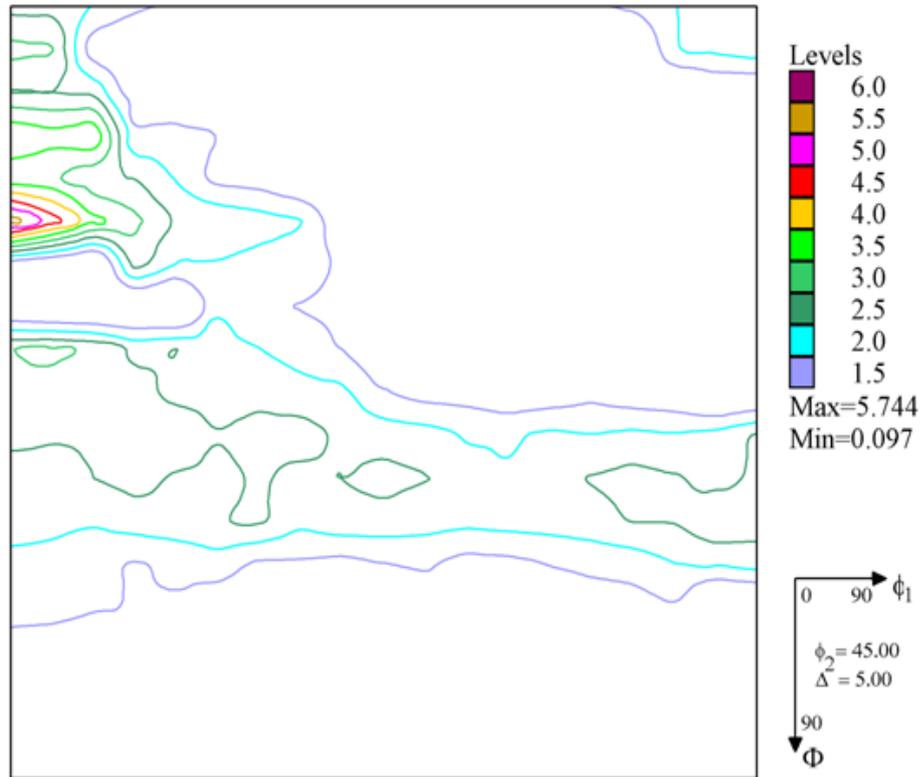
Os FDOC's obtidas com o auxílio do software Labotex, estão disponíveis nas figuras 5.33; 5.34 e 5.35, para as ligas A1, B1, E1, E2 e E3 laminadas a frio com redução de 50% na espessura. Os níveis de intensidade dos planos e direções cristalográficas estão identificados por um padrão de cores disposto na legenda ao lado de cada FDOC, além dos valores máximos e mínimos das intensidades para cada amostra.

Mudanças na intensidade e na posição das componentes de textura das ligas foram comparadas e relacionadas com variação do percentual de cromo e molibdênio, para avaliar a influência desses elementos na textura desses aços.

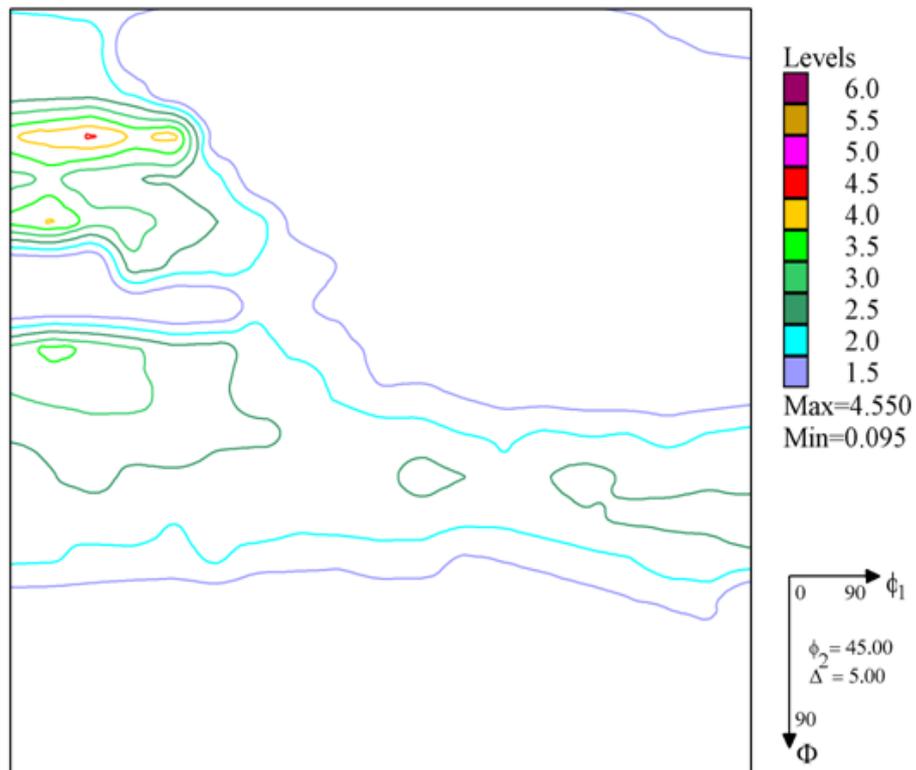
Na amostra A1, figura 5.33-a, o pico máximo ocorre na componente  $\{112\}\langle 110\rangle$ , paralela à direção de laminação (DL). Na fibra DN, destacam-se as componentes próximas de  $\{111\}\langle 132\rangle$  e  $\{111\}\langle 112\rangle$ , paralelas à direção normal ao plano da chapa (DN). A componente  $\{001\}\langle 110\rangle$  aparece com baixa intensidade.

Na figura 5.33-b, amostra B1, aparece um pico de máxima intensidade próximo a componente  $\{112\}\langle 110\rangle$  e a fibra DN tem menor intensidade do que para amostra A1. A intensidade da componente  $\{001\}\langle -110\rangle$  é maior na amostra E1, figura 5.34-a, do que para as amostras A1 e B1. O pico máximo da amostra E1, também ocorre na fibra DL, próximo a componente  $\{112\}\langle 110\rangle$ , sendo que de forma mais distribuída e menos intensa do que para as amostras A1 e B1.

A amostra E2 (Figura 5.34-b) possui intensidade máxima nas componentes  $\{001\}\langle 110\rangle$ . A intensidade na fibra DN está distribuída nos planos  $\{111\}$  e também ocorreu uma maior distribuição da intensidade nos planos  $\{001\}$ . Na figura 5.35, para a amostra E3 os picos de maior intensidade estão mais concentrados nas componentes  $\{001\}\langle 130\rangle$  e nas componentes  $\{111\}\langle 112\rangle$ . A fibra DL para as amostras E1, E2 e E3 é fraca comparada às amostras A1 e B1.

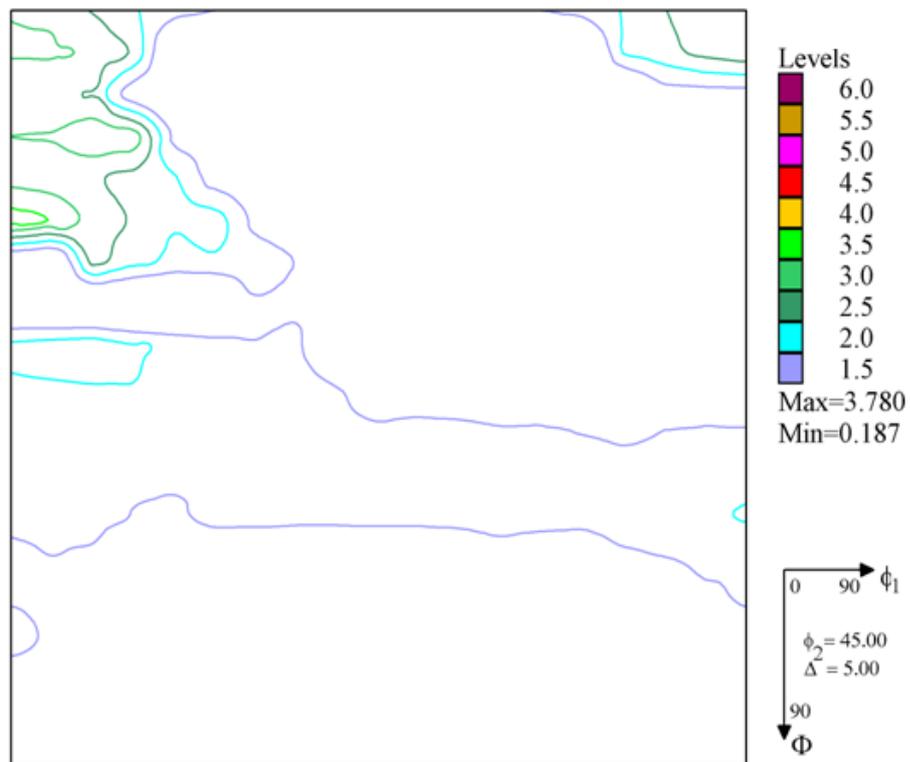


a) A1

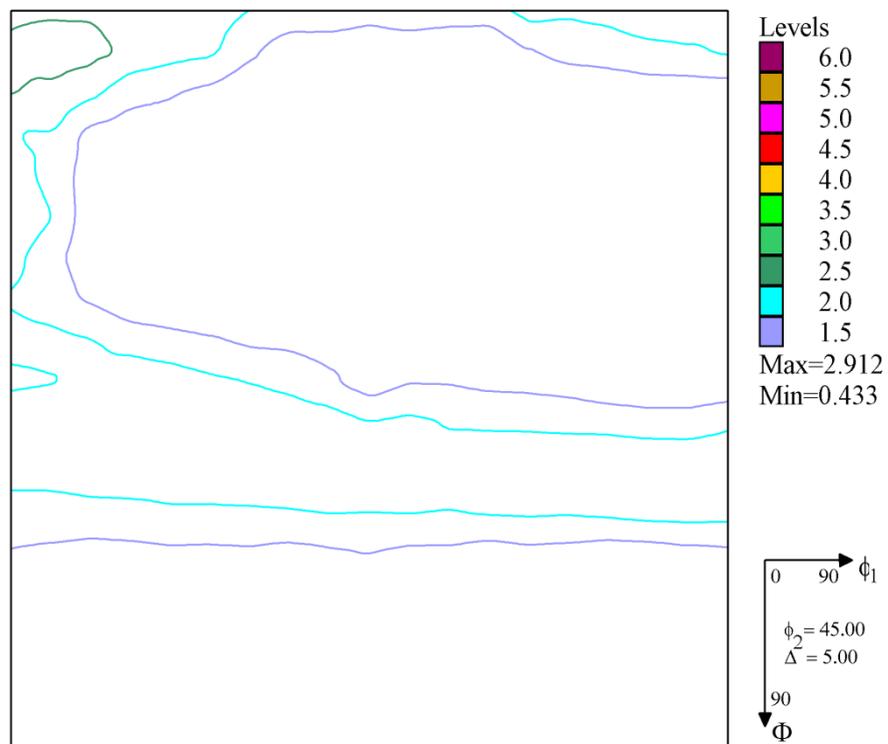


b) B1

Figura 5.33.: FDOC's das amostras laminadas a frio com redução de 50% na espessura a) A1; b) B1 (Labotex).



a) E1



b) E2

Figura 5.34.: FDOC's das amostras laminadas a frio com redução de 50% na espessura a) E1; b) E2; (Labotex)

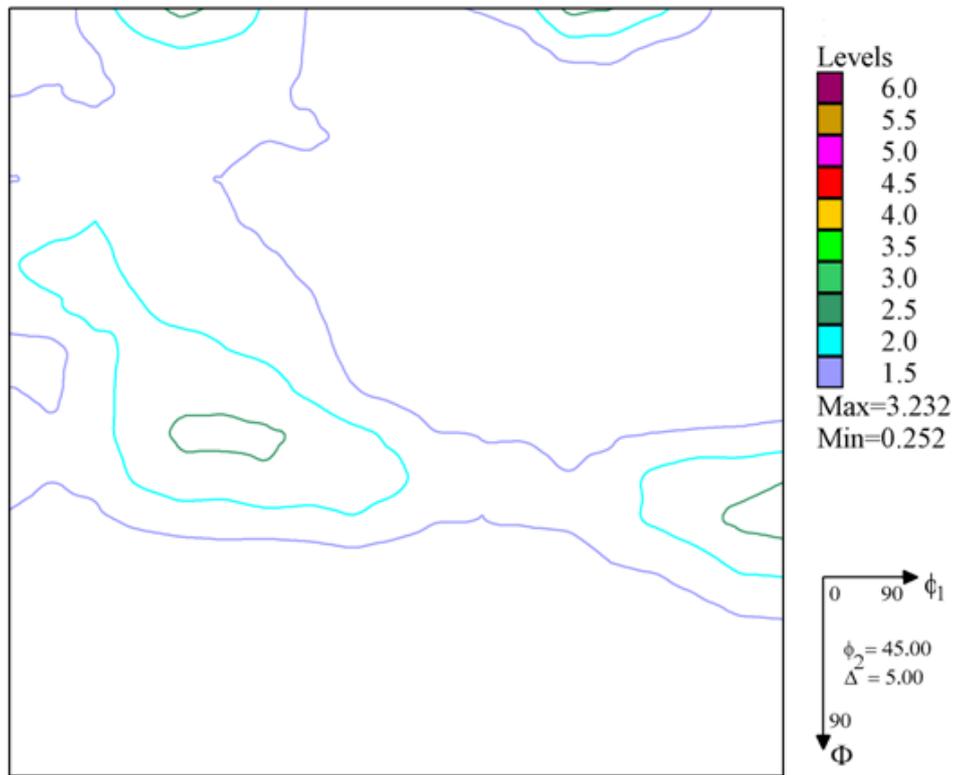


Figura 5.35.: FDOC da amostra E3 laminadas a frio com redução de 50% na espessura.  
(Labotex)

Destacando-se inicialmente as três primeiras amostras, com mesmo teor de molibdênio (5%) e com cromo variando de 17%, 15% e 9%, pode-se verificar a evolução da textura através da figura 5.36.

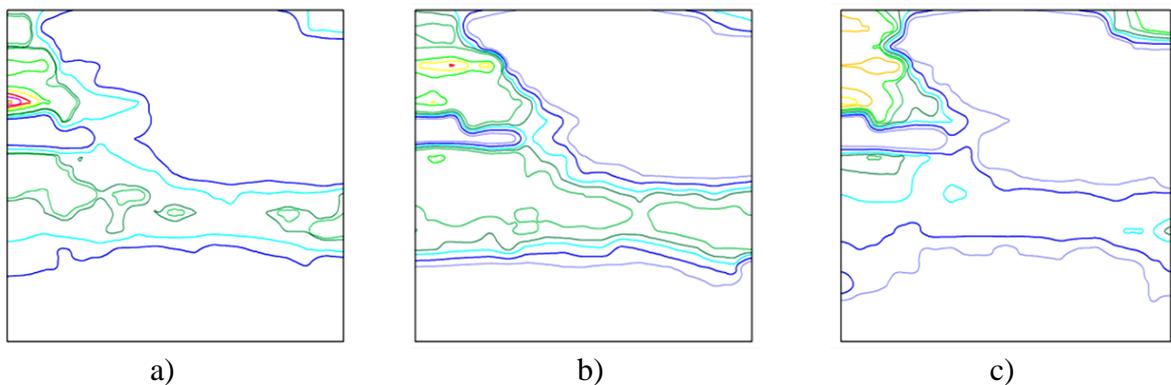


Figura 5.36.: Evolução da textura com variação de cromo em amostras LF50%. a) A1; b) B1 e c) E1 (Labotex)

Verifica-se que a elevação do percentual de cromo de 9% (E1) para 17% (A1) provoca um aumento da intensidade da fibra DL. Em 1993, Raabe estudou os aços inoxidáveis ferríticos com 11-17%Cr e constatou que o aumento do teor de cromo muda a componente  $\{112\}\langle 110\rangle$  para maiores ângulos  $\Phi$  na fibra DL. No diagrama da intensidade em função da posição angular na fibra DL (figura 5.37) verifica-se o aumento da intensidade do pico da amostra E1 para a amostra A1, mas não o deslocamento desse pico que permanece em torno de  $25^\circ$  para as três amostras (A1, B1 e E1). Esse comportamento está detalhado na figura 5.37, com o diagrama da intensidade em função da fibra DL.

A intensidade da fibra DN também foi afetada pela redução do teor de cromo sendo menos intensa para a amostra E1. Revelando uma maior presença de planos  $\{111\}$  nas ligas com maior teor de cromo A1 e B1. Enquanto que a componente  $\{001\}\langle 110\rangle$  aumenta de intensidade com a diminuição do teor de cromo, sendo mais forte para a liga E1.

De acordo com estudos anteriores realizados em ligas de aço com 17% de cromo (TIKHOVSKIY, 2008) e para o aço AISI 444 (ABREU et al., 2006), com o desenvolvimento de textura de deformação através da laminação a frio (RAABE, 1993) e de tratamentos térmicos, intensifica-se as componentes de textura  $\{111\}\langle 112\rangle$  que são mais favoráveis para operações de estampagem .

A presença das componentes  $\{100\}\langle 120\rangle$  e  $\{111\}\langle 112\rangle$  foi identificada para ligas 430A e 430E com percentual de cromo em 16%, recozidas, laminadas a quente e a frio com redução de 80%. (COSTA, 2006)

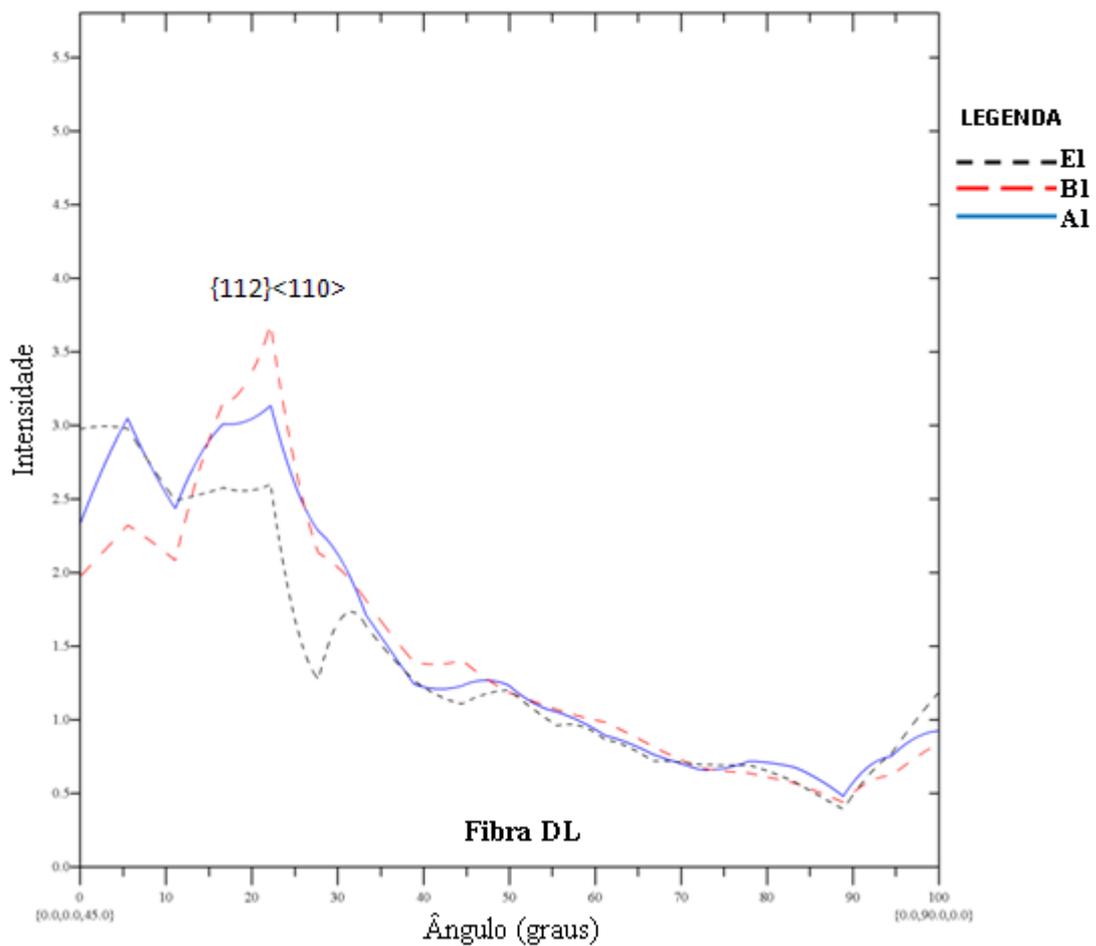


Figura 5.37.: Diagrama da intensidade dos picos em função da posição angular na fibra DL para as amostras A1, B1 e E1. (Labotex)

Para reforçar as afirmações anteriores, a figura 5.38 apresenta as figuras de pólo inversa para as ligas A1, B1 e E1. Revelando maior quantidade de planos  $\{111\}$  para as amostras A1 e B1 com maiores percentuais de cromo com relação à liga E1. Além disso, mostra maior quantidade dos planos  $\{001\}$  para a liga E1, que aumenta com a diminuição do percentual de cromo.

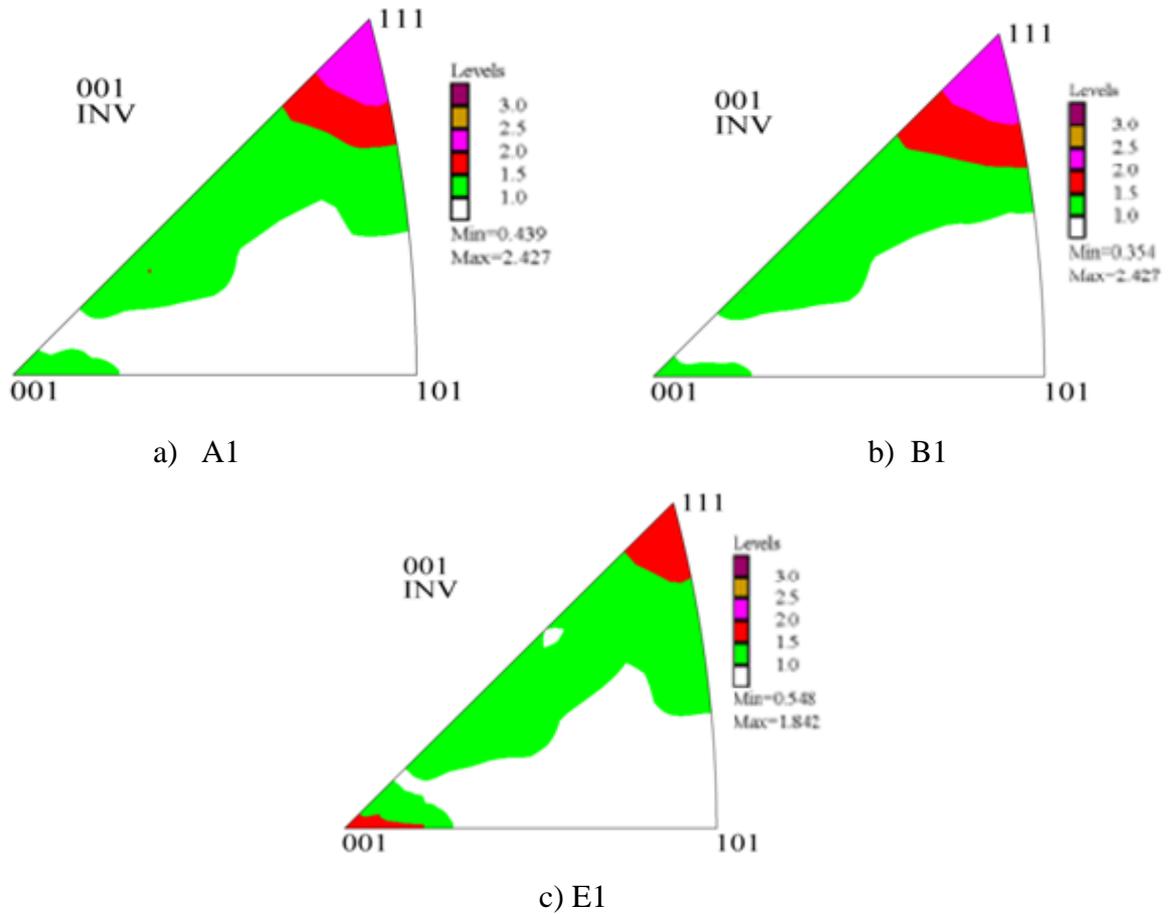


Figura 5.38. Figuras de pólo inversas das amostras laminadas a frio 50% . a) A1; b) B1; c) E1 (Labotex)

Comparando-se agora a evolução da textura com relação à variação do percentual de molibdênio (5%, 7% e 9%), com teor de cromo fixo em 9%, a figura 5.39 apresenta as amostras E1, E2 e E3.

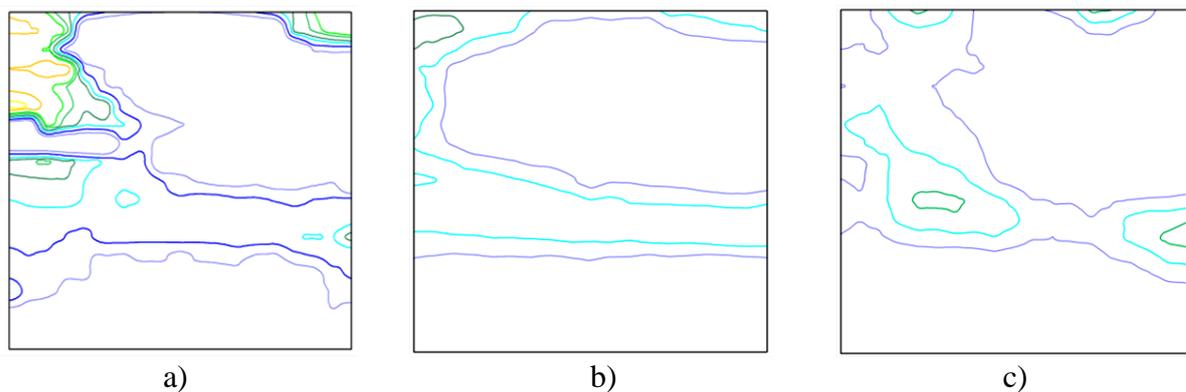


Figura 5.39: Evolução da textura com variação de molibdênio em amostras LF50%. a) E1; b) E2 e c) E3 (Labotex).

A elevação do teor de molibdênio de 5% (E1) para 9% (E3) intensifica a fibra DN, especificamente a componente  $\{111\}\langle 112\rangle$ . Que pode ser observada para os ângulos de  $15^\circ$  a  $35^\circ$  e de  $55^\circ$  a  $75^\circ$  a fibra DN é mais intensa na amostra E3. A figura 5.40 apresenta um diagrama da intensidade dos picos com relação ao ângulo na fibra-DN. Comparando as amostras E1, E2 e E3 e a influência do molibdênio na textura dessas amostras.

A textura de cubo, planos  $\{001\}$ , é deslocada de um ângulo  $\phi_1$  de  $80^\circ$  (E1) para aproximadamente  $60^\circ$  (E3), de acordo com ábaco da figura 5.32. Enquanto a fibra DL torna-se menos intensa.

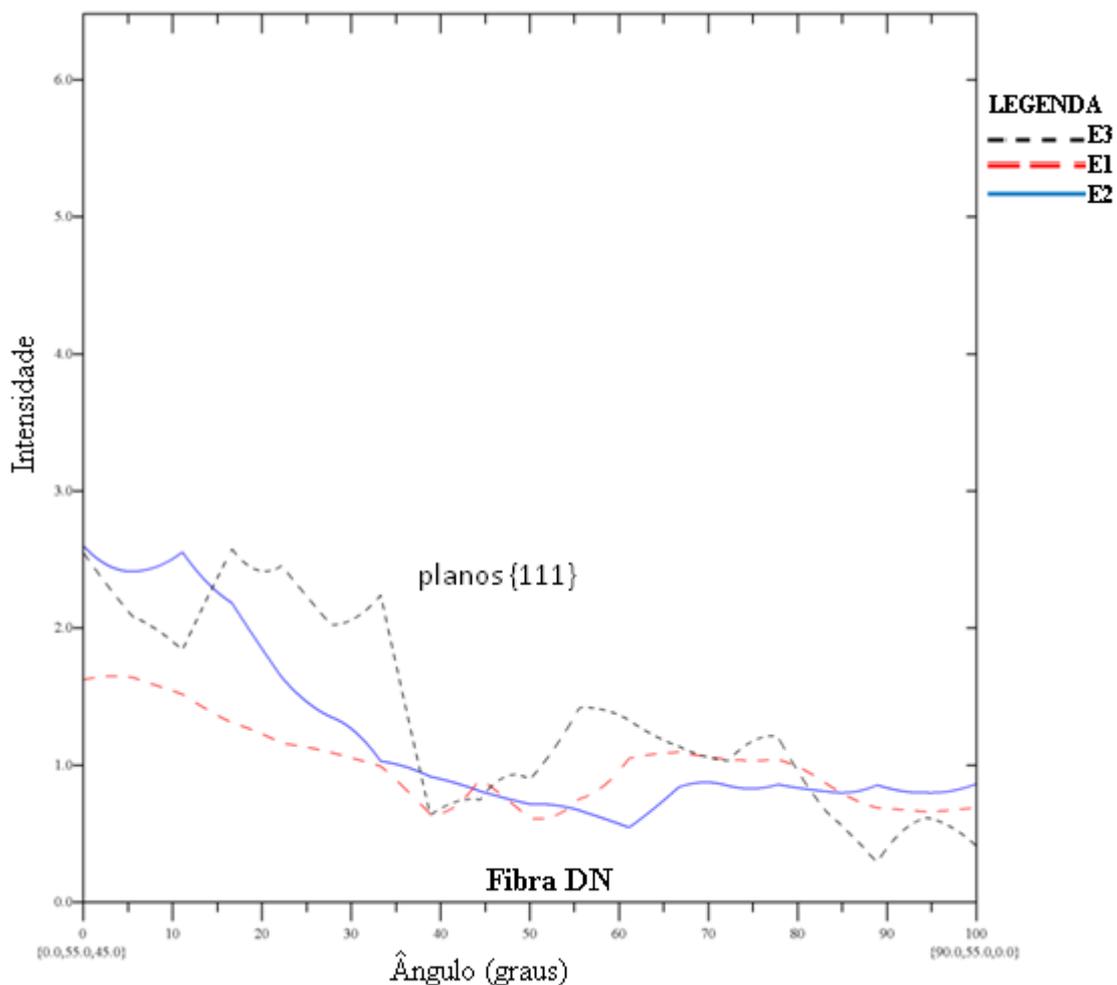


Figura 5.40.: Diagrama da intensidade dos picos em função da posição angular na fibra-DN para as amostras E1, E2 e E3 (Labotex).

A intensidade dos planos (111) e (001) também podem ser observadas através das figuras de pólo inversa das amostras E1, E2 e E3, na figura 5.41, confirmando uma maior quantidade de planos {111} e {001} para amostra E2 (9% Mo) com relação à E1(5%Mo).

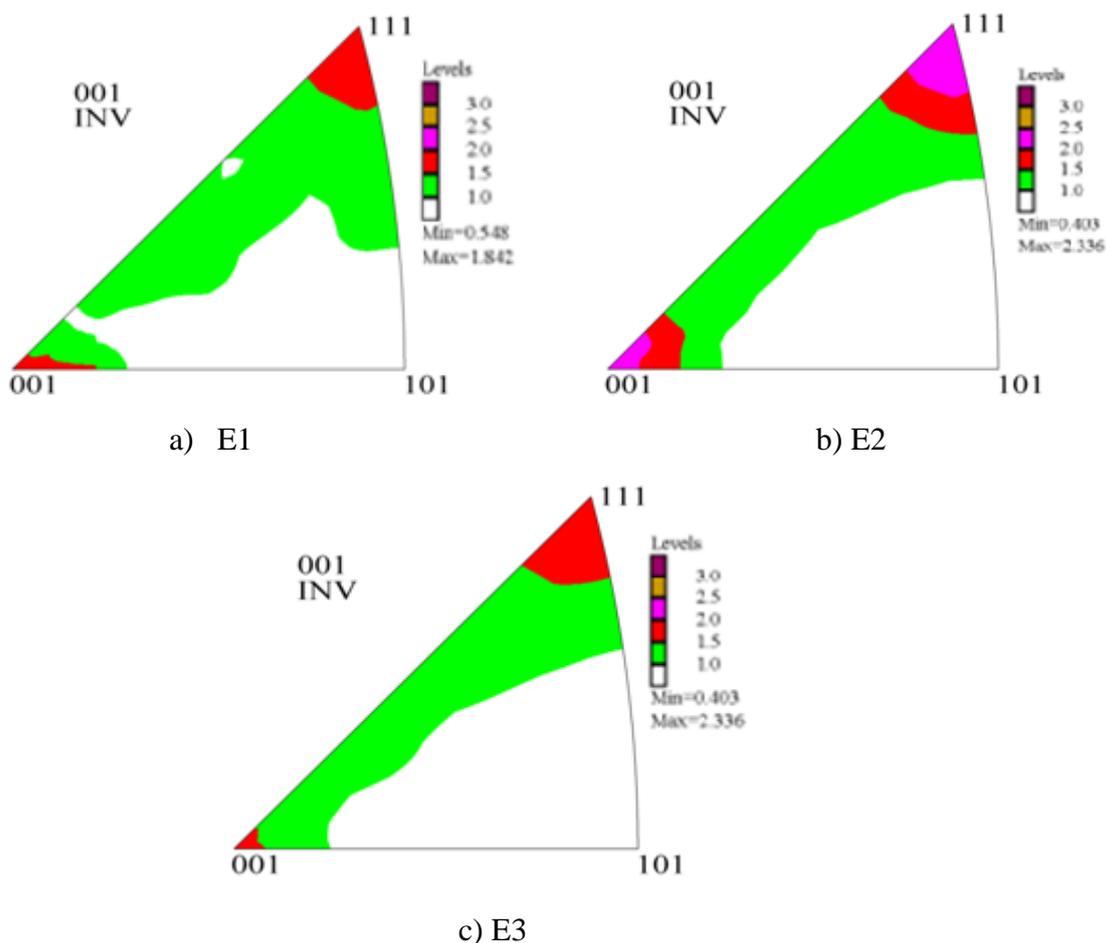


Figura 5.41. Figura de pólo inversas das amostras laminadas a frio 50%. a) E1; b) E2; c) E3 (Labotex)

A alta estampabilidade está associada à presença de grande quantidade de planos {111} paralelos à superfície da chapa relacionados à textura de recristalização. (HUH, 2001). Enquanto que a baixa estampabilidade está associada à grande incidência de planos {001} paralelos à superfície da chapa. (PADILHA, 2005). Essa característica dos aços ferríticos foi confirmada por vários outros trabalhos relacionando a textura de aços ferríticos. (YAN et al., mai.2008), (YAZAWA et al., 2003) e (RAABE, 1996)

Os materiais CCC laminados a fio, incluindo os aços de baixo teor de carbono, apresentam como componente principal geralmente {001}<110>, além das componentes em

torno de  $\{112\}\langle 110\rangle$  e  $\{011\}\langle 211\rangle$ . Metais e ligas com estrutura CCC também podem apresentar textura de fibra do tipo  $\langle 111\rangle$  quando deformadas (PADILHA, 2005).

Na figura 5.42, para o aço 444 (17Cr2Mo) laminado a frio com redução de 60% observa-se a presença as componentes  $\{111\}\langle 121\rangle$  e  $\{001\}\langle 110\rangle$ . (ABREU et. al., 2006)

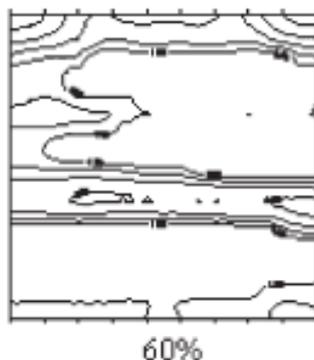


Figura 5.42. Aço 444 laminado a frio com redução de 60% da espessura. (ABREU et. al., 2006)

Também se verificou a influência da solubilização na textura das ligas. O resultado pode ser observado na figura 5.43, onde estão apresentadas as FDOC's para  $\phi_2=45^\circ$  das amostras A1, B1 e E1 solubilizadas e sem textura.

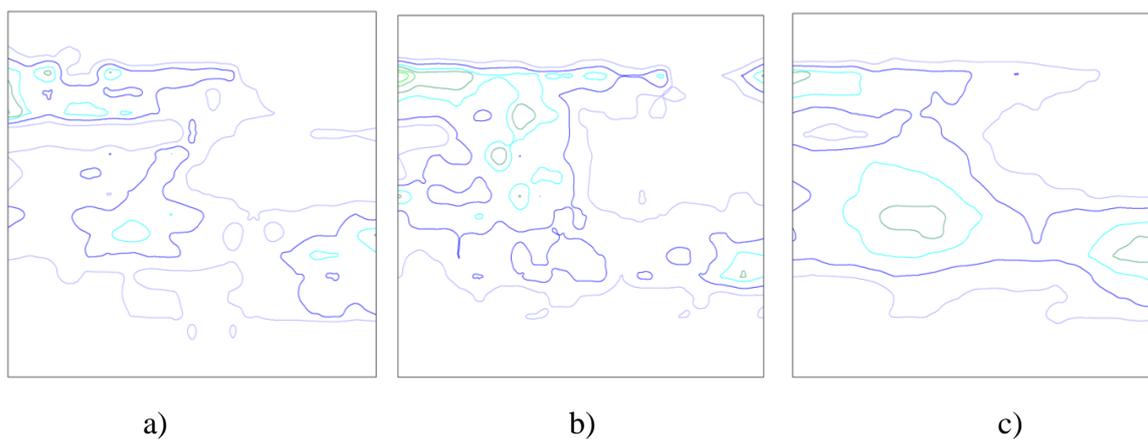


Figura 5.43: Influência da solubilização na textura. a) A1; b) B1 e c) E1

Após o processo de tratamento térmico das ligas laminadas a frio, observou-se nitidamente a redução da intensidade da textura, desenvolvida pelo processo de formação de novos grãos com direções aleatórias, livres de deformação e, portanto, sem textura.

---

## 6. CONCLUSÕES

---

Neste trabalho investigou-se a influência dos teores de Cr e Mo na microestrutura e na textura das ligas Fe-Cr-Mo com teores de 17, 15 e 9% de Cr e 5, 7 e 9% de Mo, com composição exata apresentada na tabela 4.1. Com base nos resultados experimentais obtidos conclui-se que:

1. Os diagramas de fases construídos com o Termo-Calc mostraram a presença de fases intermetálicas (Mu, Chi e Sigma) em todas as ligas para temperaturas entre 300°C e 900°C, o que foi confirmado através do mapa de fases obtido na análise por EBSD das amostras laminadas a quente.
2. O aumento do teor de Cr favorece o aparecimento das fases Chi e Sigma, chegando a um percentual máximo de 25% à 300°C de fase Chu e 35% à 600°C de fase sigma na amostra A1. Enquanto reduz a quantidade de fase Mu.
3. Ainda de acordo com os dados termodinâmicos, para maiores teores de Mo o percentual de fase Sigma mantém-se em aproximadamente 5% a 300°C e praticamente não se altera para as ligas E1, E2 e E3. Enquanto que o percentual das fases Chi e Mu aumenta. Aumento do teor de Mo também eleva a temperatura de solubilização das ligas.
4. Em amostras com dimensões 20 x 25 x 5 mm Um tempo de solubilização de 5 minutos foi suficiente para tornar o material homogêneo, o que pode ser uma alternativa para evitar o crescimento do grão. Além disso, a dureza em 5 minutos não variou muito com relação ao tempo de 10 minutos.
5. A elevação dos teores de Cr e Mo aumenta a dureza, o limite de escoamento e a resistência a tração das ligas, mas reduzem o percentual de alongamento. A liga E1, com menores teores de Cr e Mo, apresentou valores para o limite de escoamento e o limite de resistência à tração mais baixos, enquanto seu percentual de alongamento foi maior comparado às ligas A1 e B1.

6. Aumento do percentual de Cr intensifica a fibra DL próximo à componente  $\{112\}\langle 110\rangle$  e a fibra DN com maior presença dos planos  $\{111\}$  nas amostras A1 e B1. Enquanto que a componente  $\{001\}\langle 110\rangle$  aumenta de intensidade com a diminuição do teor de cromo na liga E1.

7. Maiores teores de Mo intensificam a componente  $\{111\}\langle 112\rangle$  na fibra DN e os planos  $\{001\}$ , enquanto reduzem a fibra DL. Amostras A1, B1, E2 e E3 apresentaram maior intensidade dos planos  $\{111\}$ .

## **7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Avaliar a cinética de formação e o processo de precipitação das fases intermetálica (Chi, Mu e Sigma) e seus efeitos na formação da matriz ferrítica.
2. Verificar os efeitos da composição química no tamanho de grão e possíveis técnicas de refinamento do grão para essas amostras.
3. Avaliar a evolução da textura de deformação para diferentes percentuais de redução da espessura durante a laminação a frio com estudo da macro e micro textura obtidas com técnicas de Raios-X e EBSD.
4. Analisar a influência do Cr e Mo na estampabilidade dessas ligas com a determinação dos coeficientes de Lankford para amostras laminadas a frio com diferentes percentuais de redução da espessura.
5. Estudar a influência da variação da temperatura de recozimento no desenvolvimento da textura de recristalização através de análises de EBSD.

---

## 8. REFERÊNCIAS

---

ABREU, H.F.G.; BRUNO, A.D.S.; TAVARES, S.S.M.; SANTOS, R.P.; CARVALHO, S.S. **Effect of high temperature annealing on texture and microstructure on an AISI 444 ferritic stainless steel**. *Materials Characterization*, 2006, v.57, n. 4-5, p.342-347.

ABREU, H.F.G.; HERCULANO, L.F.G.; MIRANDA, H.C.; TAVARES, S.S.M. **Efeito da temperatura de recozimento na microestrutura de aços inoxidáveis ferríticos com alto teor de molibdênio**, 17º CBECIMat-310-003, Anais do Congresso, Foz do Iguaçu, PR, nov. 2006. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17Cbecimat-310-003.pdf>> . Acesso em: 13 jul. 2008.

ABREU, H. F. G.; PAIVA, J. A. C.; SOUZA, J. A.; NASCIMENTO, A. M.; LIMA NETO, P.; TAVARES, S. S. M. **Efeitos do envelhecimento em baixas temperaturas do aço inoxidável AISI 444**, 60º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005, Belo Horizonte, Anais do Congresso, v.único, p.331 – 340.

ASM METALS HANDBOOK: **Properties and selection. Irons, steels and high performance alloys**. 10ª edição, Materials Park, USA, 1990, v.1, 1063 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBRNM-ISO6507-1: Materiais Metálicos – Ensaio de dureza Vickers – Parte 1: Método de ensaio**, 08/2008. 22 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR6152: Materiais Metálicos – Ensaio de tração à temperatura ambiente**. 05/2002, 35 p.

ANDRADE, T.F., **Precipitação de fase laves no aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb**. 2006, 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Orientador: Angelo Fernando Padilha

AGUIAR, W. M. **Soldagem do aço ABNT 4140 sem tratamento térmico posterior**. 2001, 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Fortaleza, Ceará, mar. 2001. Orientador: Jesualdo Pereira Farias.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P.P., **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo, Cengage Learning, 2008, 1ª edição, v. único, 594 p.

ASM HANDBOOK. **Alloy Phase Diagrams**. ASM International, 1992, v.3, 1710 p.

BAIN, E.C. **Functions of the alloying elements in steel**. U.S. Steel Corporation, 4ª edição, U.S.A., 1945. 312 p.

- BAPTISTA, I. P.; JÓIA, C. J. B. M.; FONTES, R. G. M.; CARVALHO, L. J. **Sistema e metodologia de avaliação da corrosividade naftênica em laboratório**. 7ª COTEQ228-03, Florianópolis, Santa Catarina, Anais do congresso, set. 2003, 8 p.
- BASTIDAS, J.M.; TORRES, C.L.; CANO, E. ; PÓLO, J.L. **Influence of molybdenum on passivation of polarised stainless steels in a chloride environment** . Corrosion Science, 2002, v.44, n.3, p. 625-633.
- BERNARDES, R. **Comportamento de aços inoxidáveis comerciais e inconel na resistência à corrosão naftênica de petróleos nacionais: uma análise fenomenológica**. 2005, 146 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais). Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ), Rio de Janeiro, dez. 2005. Orientador: Luiz Roberto Martins de Miranda.
- BRESCIANI FILHO, E.; ZANAGLIA, C.A.C.; BUTTON, S.T.; GOMES, E.; NERY, F.A.C. **Conformação Plástica dos Metais**. 4ª Edição, Campinas, Editora da Unicamp, 1991, 586 p.
- BUNGE, H. J. **Texture Analysis in Materials Science – Mathematical Methods**. Cuvillier-Verlag Göttingen, 1993, 593 p.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª Edição, LTC Editora, Rio de Janeiro, 2002, 589 p.
- CARROUGE, D. **Study of the Microstructure Developing in the HAZ of a Range of Supermartensitic Stainless Steels**. 2002, 195 p. Tese (Doutorado em Philosophy in Natural Sciences). University of Cambridge, Londres, 2002.
- CASTRO, S. F.; LANDGRAF, F.J.G.; KESTENBACH, H.J. **Crescimento de grão e formação de textura em aços elétricos semi-processados**, 61º Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, 2006, p. 3026-3033.
- CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. 6ª Edição, Associação Brasileira de Metais, São Paulo, 1990, 561 p.
- CHIAVERINI, V. **Tecnologia Mecânica: Materiais de construção mecânica**, v.3, 2ª Edição, Mc-Graw Hill, São Paulo, 1986, 382 p.
- CHOWDHURY, S.G.; SAMAR DAS, P.K. **Cold rolling behavior and textural evolution in AISI 316L austenitic stainless steel**. Acta Materialia, 2005, v.53, n.14, p. 3951-3959.
- COOPER, C. M. **Naphthenic Acid Corrosion**. Hydrocarbon Processing, 1972, v. 51, n. 8, p.75-76.
- COSTA, A.L.N. **Formação da textura de recristalização dos aços inoxidáveis ferríticos AISI 430A e 430E**. 2006, 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais), Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 2006. Orientador: Carlos Sérgio da Costa Viana.

- CRAIG, H. L.; **Naphthenic acid corrosion in the refinery**. NACE Corrosion/95, Orlando, FL, USA, 1995, paper No. 333.
- CULLITY, B.D.; STOCK, S. R. - **Elements of X-Ray Diffraction** – 3ª edição, Prentice Hall, USA, 2001, 664 p.
- DAVIS, J.R (Ed.). **ASM Specialty Handbook : Stainless Steels**. ASM International, USA, 1994, v. 2, 576 p.
- DERUNGS, W.A. **Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy Of The Petroleum Industry**. Corrosion, 1956, v. 12, n.2, 41 p.
- DINGLEY, D.J. e RANDLE, V., **Microtexture determination by electron back-scatter diffraction (review)**. Journal of Materials Science, 1992, v. 27, p. 4545-4566.
- DURAND-CHARRE, MADELEINE. **Microstructure of steels and cast Irons**. Springer, New York, 2004, 419 p.
- ELDRIDGE, M. F.; COCHRANE, R. C. **The influence of aluminium and silicon on transformation kinetics in low alloys steels**, Material science, 1998, v. 284-286, p. 217-224.
- ESCRIBA, D. M.; MATERNA-MORRIS, E.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. **Efeito do Molibdênio na composição química da fase sigma em três tipos de aços inoxidáveis**. 17º CBECIMat- 302-067 (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais), Foz do Iguaçu, Paraná, 2006, p. 5068-5079.
- FARIAS, J. P. - **Magnésio Metálico como Componente do Revestimento na Soldagem com Eletrodos ao C-Mn-Ni**. Florianópolis, UFSC, 1993. 224p.
- FREITAS, F.N.C. - **Adequabilidade das condições de laminação de um aço baixo-carbono à estampagem profunda**. 2003, 88 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Fortaleza, Ceará, dez. 2003, Orientador: Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.
- GRUBB, J. F., FRITZ, J. D., PARKS, B. W., POLINSKI, R. E. **A 6% Mo Stainless Steel for Flue Gas Desulfurization**, Corrosion 2000 (Annual Conference and Exhibition), Orlando, Florida, NACE International, paper nº 583, 18 p.
- GUIMARÃES, R. F. **Avaliação do desempenho da soldagem do aço AISI 444 em aplicações de revestimento de torres de destilação**. 2004, 109 pp. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Fortaleza, Ceará, abr. 2004, Orientador: Jesualdo Pereira Farias.
- GUTZEIT, J. **Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refineries**. Materials Performance, 1977, v. 16, n. 10, p. 24-35.

- HUA-BING, L.; ZHOU-HUA, J.; ZU-RUI, Z. **Effect of grain size on mechanical properties of nickel-free high nitrogen austenitic stainless steel**, Journal of iron and steel research, 2009, v.16, n.1, p. 58-61.
- HUH, M.Y.; ENGLER, O. **Effect of intermediate annealing on texture, formability and ridging of 17% Cr ferritic stainless steel sheet**. Materials Science and Engineering, 2001, v. 308, n. 1-2, p. 74-87.
- HUMPHREYS, F. J. **Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction**. Journal of Materials Science, 2001, v.36, n.16, p. 3833-3854.
- HUMPHREYS, F. J. **Quantitative metallography by electron backscattered diffraction**. The Royal Microscopical Society. Journal of Microscopy, 1999, v.195, n.3, p. 170-185.
- JAZAERI, H. ; HUMPHREYS, F. J. **Quantifying recrystallization by electron backscatter diffraction**. The Royal Microscopical Society. Journal of Microscopy, 2004, v.213, n.3, p. 241-246.
- KANEKO, M.; ISAACS, H.S. **Effects of molybdenum on the pitting of ferritic and austenitic stainless steels in bromide and chloride solution**. Corrosion Science, 2002, v.44, n. 8, p. 1825-1834.
- KANUKUNTLA, V. **Formation of sulfide scales and their role in naphthenic acid corrosion of steels**. 2008. 186 p. Thesis (Master of Science in Chemical and Biomolecular Engineering), Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Russ College of Engineering and Technology of Ohio University, Ohio, 2008.
- KLUG, H.P.; ALEXANDER, L.E. **X-Ray Diffraction Procedures: for polycrystalline and amorphous materials**. 2ª Edição, Wiley-Interscience, New York, 1967, 966 p.
- KUNDU, S.; BHADSHIA, H.K.D.H. **Transformation texture in deformed stainless steel**. Scripta Materialia, 2006, v.55, n.8, p.779-781.
- LEFFLER, B. **Stainless steels and their properties**. [S.l.: s.n.], [200-]. Disponível em: <<http://www.outokumpu.com/files/Group/HR/Documents/STAINLESS20.pdf>> Acesso em: 07 nov. 2007, 41 p.
- LÖW, M. **Estudo do desenvolvimento da textura durante a recristalização primária de aços ferríticos por difração de raios-X e difração de elétrons retroespalhados**. 2006, 156p. Tese (Doutorado em Ciências na área de tecnologia nuclear e materiais), Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Orientador: Nelson Batista de Lima.
- MARTÍNEZ, V. J.; VERDEJA, J. I.; PERO-SANZ, J. A. **Interstitial free steel influence of  $\alpha$ -phase hot-rolling and cold-rolling reduction to obtain extra-deep drawing quality**. Material Characterization, 2001, v.46, n.1, p. 45-53.

MESQUITA, R. A.; BARBOSA, C. A. **Efeito do Ti, Nb e V no crescimento de grão austenítico de um aço ferramenta para trabalho a quente.** Tecnologia em Metalurgia e Materiais, ABM, São Paulo, 2005, v.1, n.3, p. 7-12.

MORAES, F.C. **Influência da microestrutura dos aços inoxidáveis (austeníticos, ferríticos e martensíticos) na proteção contra a corrosão por filmes de polamina.** 2006, 96 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Físico-química), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2006. Orientador: Artur de Jesus Motheo.

MORRIS Jr., J. W. **The influence of grain size on the mechanical properties of steel.** Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Paper LBNL 47875, 2001. 9 p.

MUNGOLE, M.N.; SAHOO, G.; BHARGAVA, S.; BALASUBRAMANIAM, R. – **Recrystallised grain morphology in 9Cr-1Mo ferritic steel.** Materials Science and Engineering. 2008, v.476, n.1-2, p. 140-145.

NASCIMENTO, A. M. **Estudo da Fragilização a 475° C do Aço Inoxidável ferrítico AISI 444 usado na Indústria do Petróleo.** 2004, 53 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Ceará (UFC), 2004.

NEGREIROS, Y.S.; HERCULANO, L.F.G.; GUIMARÃES, R.F.; LIMA-NETO, P.; ARAUJO, W.S.; ABREU, H.F.G. - **Efeito do teor de molibdênio na resistência à corrosão de ligas de Cr-Mo – 18CBECiMat, 302-124, 2008.**

OLIVEIRA, T. R.; MONTHEILLET, F. **Estudo da recristalização dinâmica durante a deformação a quente dos aços inoxidáveis ferríticos estabilizados.** VII Seminário Brasileiro do Aço Inoxidável, São Paulo, 2004, 12 p. Disponível em: [http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox04/pesq\\_02.pdf](http://www.nucleoinox.org.br/upfiles/arquivos/downloads/inox04/pesq_02.pdf). Acesso em: 15 abr. 2008

PADILHA, A. F.; SICILIANO Jr., F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura.** 3ª Edição, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, 2005, 232p.

PARA resistir à corrosão. **Revista Petro & Química online.** Edição 282, Mar. 2006. Disponível em: [http://www.editoravalete.com.br/site\\_petroquimica/edicoes/ed\\_282/282a.html](http://www.editoravalete.com.br/site_petroquimica/edicoes/ed_282/282a.html) Acesso em: 11 mar. 2008.

PARK, C.J.; AHN, M.K; KNOW, H.S. **Influence of Mo substitution by W on the precipitation kinetics of secondary phases and the associated localized corrosion and embrittlement in 29%Cr ferrite stainless steels.** Materials Science and Engineering, 2006, v.418, n.1-2, p. 211-217.

PARDO, A. ; MERINO, M. C.; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. **Pitting corrosion behavior of austenitic stainless steels – combining effects of Mn and Mo additions.** Corrosion Science, 2008, v.50, n.6, p. 1796-1806.

PARDO, A. ; MERINO, M. C. ; COY, A.E.; VIEJO, F.; ARRABAL, R.; MATYKINA, E. **Effect of Mo and Mn additions on the corrosion behaviour of AISI 304 and 316 stainless steels in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**. Corrosion Science, 2007, v.50, n.3, p. 780-794.

PINHEIRO, V.M.; HERCULANO, L.F.G.; GUIMARÃES, R.F.; LIMA-NETO, P.; ARAUJO, W.S.; ABREU, H.F.G. - **Avaliação da corrosão em ligas inoxidáveis com alto teor de molibdênio** – CEBCiMat, 304-036, Anais do congresso, 2008. Disponível em: [http://www.metallum.com.br/18cbecimat/resumos\\_metalicos2.asp?Id=1092](http://www.metallum.com.br/18cbecimat/resumos_metalicos2.asp?Id=1092). Acesso em: 12 mai. 2008.

QU, D.R, ZHENG, Y.G., JING, H.M., YAO, Z.M., KE, W. – **High temperature naphthenic acid corrosion and sulphidic corrosion of Q235 e 5Cr1/2Mo steels**. Corrosion Science, 2005, v.48, n.8, p. 1960-1985.

RAABE, D.; LUCKE, K. **Texture of ferritic stainless steels**. The institute of materials, Material Science and Technology, 1993, v.9, p.302-312.

RAABE, D. **Rolling and annealing textures of a ferritic stainless steel with 11%Cr content**. Proceedings of the 11<sup>a</sup> International Conference on Textures of materials, v.1, 1<sup>a</sup> edição, ICOTOM-11, China, 1996, p. 330-335.

RAVI KUMAR, B.; SINGH, A.K.; SAMAR DAS; BHATTACHARYA, D.K. **Cold rolling texture in AISI 304 stainless steel**. Materials Science and Engineering, 2004, v.364, n.1-2, p. 132-139.

RANDLE, V., ENGLER, O., **Introduction to texture analysis: macrotexture, microtexture and orientation mapping**, 1<sup>a</sup> Edição, Amsterdam, Gordon and Breach Science Publishers, 2000, 388 p.

REIS, F. E. U. **Influência do alto teor de Mo na microestrutura de Ligas Fe-Cr**. 2007, 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, 2007. Orientador: Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

SANTOS, R. G. **Transformação de fases em materiais metálicos**. 1<sup>a</sup> Edição, Editora Unicamp, Campinas, São Paulo, 2006. 342-347 p.

SCATTERGOOD, L., et al. **Naphthenic Acid Corrosion, an Update of Control Methods**. Corrosion, 1987, paper n° 197.

SMITH, W. F. **Structure and properties of engineering alloys**. 2<sup>a</sup> edição, McGraw-Hill, USA, 1993. 288-303p

SILVA, E.S. **Efeito do tratamento térmico de solubilização sobre o crescimento de grão e o grau de sensibilização dos aços inoxidáveis austeníticos AISI 321 e AISI 347**. 2007, 72 p. Dissertação (Mestrado em Física). Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Programa de Pós-graduação em física, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2007. Orientadora: Regina Célia de Sousa.

- SONG, R.; PONGE, D.; KASPAR, R.; RAABE, D. **Grain boundary characterization and grain size measurement in an ultrafine-grained steel**. Z. Metallkd. Carl Hanser Verlag, Alemanha, 2004, v.95, p.513-517.
- SOUZA, J. A. **Avaliação da fragilização a 400 e 475°C do aço inoxidável ferrítico AISI 444 utilizado em torres de destilação de petróleo**. 2004, 83 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2004. Orientador: Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.
- SOUZA, S. A. - **Composição Química dos Aços**. 1ª. Edição, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1989. 134 p.
- SOUZA, S. A. - **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos: Fundamentos Teóricos e Práticos** - 5a. Edição, Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1982, 283 p.
- TEICHERT, Ernest J. **Siderurgia: Introdução à metalurgia do ferro**. Editora Globo, Porto Alegre, 1962, v.3, 515p.
- TIKHOVSKIY, I.; RAABE, D.; ROTERS, F. **Simulation of earing of a 17%Cr stainless steel considering texture gradients**. Materials Science and Engineering, 2008, v.488, n.1-2, p.482-490.
- TSUCHIDA, N.; MASUDA, H.; HARADA, Y.; FUKAURA, K.; TOMOTA, Y.; NAGAI, K.; **Effect of ferrite grain size on tensile deformation behavior of ferrite-cementite low carbon steel**. Materials Science and Engineering, 2007, v.488, n.1-2, p.446-452.
- TVERBERG, J.C.; JANIKOWSKI, D.S. **The performance of superferritic stainless steels in high chloride waters**. World Stainless steel (The global magazine for corrosion-resistant alloy user, suppliers and fabricators), 2005, v. 17, 8 p., USA. Disponível em: [http://www.plymouth.com/\\_tmp/SSWOct05.pdf](http://www.plymouth.com/_tmp/SSWOct05.pdf). Acesso em: 16 nov. 2008.
- VAN ZWIETEN, A.C.T.M.; BULLOCH, J.H. **Some considerations on the toughness properties of ferritic stainless steels – A brief review**. International Journal of Vessels & Piping, 1993, v. 56, n. 1, p. 1-31.
- VIANA, C. S. C. **Texturas Cristalográficas**. IME (Instituto Militar de Engenharia), 2002.
- VOORT, G.F.V.; LUCAS, G.M.; MANILOVA, E.P. **Metallography and microstructures of heat-resistant alloys, metallography and microstructures**. ASM Handbook, ASM International, 2004, v. 9, 1184 p.
- WANDERLEY NETO, A. O.; VALE, T. Y. F.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, E. F. ; DANTAS NETO, A. A. **Novo inibidor de corrosão para aplicação em oleodutos**. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – IBP, 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, Bahia, out. 2004, 6 p. Anais do congresso. Disponível em: [http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0552\\_05.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0552_05.pdf). Acesso em: 17 ago. 2008

WELDING HANDBOOK, American Welding Society, 8ª edição, USA, 1991, v. 3, 955 p.

WENK, H. R.; HOUTTE, P.V. - **Texture and Anisotropy** - Reports on Progress in Physics, Institute of Physics Publishing, Jul. 2004, v.67, p. 1367-1428.

WU, X. Q., JING, H. M., ZHENG, Y. G., YAO, Z. M., KE, W. **Resistance of Mo-bearing stainless steels coating to naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion**, Corrosion Science, 2004, v.46, n.4, p.1013-1032.

WU, J.; WRAY, P.J.; GARCIA, C.I.; HUA, M.; DEARDO, A. **Image Quality Analysis: A new method of characterizing microstructures**. Iron and Steel Institute of Japan, 2005, v.45, n.2, p. 254-262.

YAN, H.; BI, H.; LI, X. e XU, Z. **Microstructure, texture and grain boundaries character distribution evolution of ferritic stainless steel during rolling process**. Journal Materials Processing Technology, 2009, v.209, n.5, p. 2627-2631.

YAN, H.; BI, H.; LI, X. e XU, Z. **Effect of two-step cold rolling and annealing on texture, grain boundary character distribution and r-value of Nb-Ti stabilized ferritic stainless steel**. Material Characterization, 2008, v.60, n.1, p. 65-68.

YAZAWA, Y.; OZAKI, Y.; KATO, Y.; FURUKIMI, O. **Development of ferrítico stainless steel sheets with excellent deep drawability by {111} recrystallization texture control**. JSAE Review, 2003, v.24, n.4, p. 483-488.

---

## 9. ANEXO

---

### 9.1. TABELAS DAS MEDIDAS DE DUREZA

Segue abaixo as tabelas das medidas de dureza para as ligas A1, B1, E1, E2 e E3, as medidas foram realizadas nas amostras laminadas a quente antes e após o tratamento térmico de solubilização. O resultado está disposto nas tabelas 9.1 e 9.2.

Tabela 9.1. Dureza Vickers das ligas Laminadas a quente

Tipo	M1	M2	M3	Media
<b>A1</b>	323	324	317	<b>321</b>
<b>B1</b>	309	315	315	<b>313</b>
<b>E1</b>	320	310	308	<b>313</b>
<b>E2</b>	279	340	352	<b>324</b>
<b>E3</b>	335	323	342	<b>333</b>

Tabela 9.2. Dureza Vickers das ligas Laminadas a quente e solubilizadas

Tipo	M1	M2	M3	Média
<b>A1 (1000°C)</b>	278	266	269	<b>271</b>
<b>B1(1000°C)</b>	277	281	277	<b>278</b>
<b>E1(1060°C)</b>	244	244	230	<b>239</b>
<b>E2 (1060°)</b>	276	279	282	<b>279</b>
<b>E3 (1100°C)</b>	268	277	281	<b>275</b>

Para todos os ensaios de dureza foram realizadas cinco medidas, eliminou-se o maior e o menor valor e obteve-se a média das três medidas restantes.

Também se mediu a dureza para as amostras laminadas a frio com redução de 10%, 30% e 50% na espessura, os resultados estão mostrados na tabela 9.3.

Tabela 9.3. Medidas de dureza amostras laminadas a frio. a) LF10%; b) LF/S10%; c) LF50%; d) LF/S50%.

a) LF 10%

Tipo	M1	M2	M3	Media
<b>A1</b>	272	297	269	<b>279</b>
<b>B1</b>	250	274	281	<b>268</b>
<b>E1</b>	276	275	266	<b>272</b>
<b>E3</b>	321	283	289	<b>298</b>

b) LF/S 10%

Tipo	M1	M2	M3	Media
<b>A1</b>	238	220	233	<b>230</b>
<b>B1</b>	234	236	247	<b>239</b>
<b>E1</b>	203	207	194	<b>201</b>
<b>E3</b>	229	265	236	<b>243</b>

c) LF50%

Tipo	M1	M2	M3	Media
<b>A1</b>	319	306	296	<b>307</b>
<b>B1</b>	398	342	341	<b>360</b>
<b>E1</b>	331	361	338	<b>343</b>
<b>E2</b>	329	308	320	<b>319</b>
<b>E3</b>	330	333	354	<b>339</b>

d) LFS 50%

Tipo	M1	M2	M3	Media
<b>A1</b>	223	225	223	<b>224</b>
<b>B1</b>	233	232	240	<b>235</b>
<b>E1</b>	234	224	227	<b>228</b>
<b>E2</b>	226	220	224	<b>223</b>
<b>E3</b>	215	199	208	<b>207</b>

O efeito da variação do tempo de exposição ao tratamento térmico na dureza das amostras foi verificado para a amostra E1 solubilizada em tempos de 1, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. As durezas medidas estão registradas na tabela 9.4.

Tabela 9.4. Dureza da amostra E1 para vários tempos de solubilização

Tempo(s)	M1	M2	M3	Média
<b>1</b>	253	250	253	<b>252</b>
<b>5</b>	268	276	280	<b>274.7</b>
<b>10</b>	271	286	268	<b>275</b>
<b>15</b>	268	269	278	<b>271.7</b>
<b>30</b>	276	283	286	<b>281.7</b>
<b>60</b>	284	290	257	<b>277</b>