

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

**INFLUÊNCIA DO ALTO TEOR DE Mo NA MICROESTRUTURA DE  
LIGAS Fe-Cr**

**Eng.º Francisco Evaristo Uchôa Reis**

Fortaleza, Ceará.  
Junho de 2007

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

**INFLUÊNCIA DO ALTO TEOR DE Mo NA MICROESTRUTURA DE  
LIGAS Fe-Cr**

**Eng.º Francisco Evaristo Uchôa Reis**

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.  
Junho de 2007



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**FRANCISCO EVARISTO UCHÔA REIS**

**“INFLUÊNCIA DO ALTO TEOR DE Mo NA MICROESTRUTURA DE  
LIGAS Fe-Cr”**

A Comissão de Dissertação composta pelos professores; Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu (Presidente e Orientador) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, Prof. Dr. Pedro de Lima Neto do Departamento de Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará e Prof. Dr. Flavio Beneduce Neto do Laboratório de Processamento Pirometalúrgico do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT, consideram o candidato.

( ) Aprovado com Louvor      ( ) Aprovado      ( ) Não Aprovado

Secretaria de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da  
Universidade Federal do Ceará, em 29 de junho de 2007.

Hamilton Ferreira Gomes de Abreu  
Presidente e Orientador

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto  
Membro

Prof. Dr. Flavio Beneduce Neto  
Membro

Fortaleza, Ceará.  
Junho de 2007

## AGRADECIMENTOS

- ? A Deus pela minha vida.
- ? Aos meus pais e minha família pela minha educação e saúde.
- ? A minha namorada Lidiane por compreender as várias horas dispensadas em prol da realização deste trabalho.
- ? Ao professor e orientador Hamilton Ferreira Gomes de Abreu pela orientação, dedicação e incentivo para realização deste trabalho.
- ? Ao professor Flavio Beneduce Neto do Laboratório de Processamento Pirometalúrgico do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo – IPT por todo o material fornecido.
- ? Ao professor Pedro Lima Neto pela ajuda e disponibilização dos equipamentos do laboratório de Eletroquímica.
- ? Ao professor Igor Frota de Vasconcelos pela ajuda e disponibilização dos equipamentos do laboratório de Espectroscopia Mössbauer.
- ? Ao professor Sérgio Souto Maior Tavares (UFF-Niterói), pelos esclarecimentos de dúvidas surgidas durante o trabalho.
- ? Ao Eng.º José Adailson de Souza, pela ajuda e colaboração
- ? Ao aluno de graduação em engenharia mecânica Paulo Régis pelo apoio na preparação de amostras e realização de ensaios.
- ? Ao aluno de graduação em engenharia de produção mecânica Lizandro Célio pelo apoio na preparação de amostras e realização de ensaios.
- ? A todos os colegas do Laboratório de Caracterização de Materiais – LACAM (Nélio, Marley, Sergey, Flávio, Yarly, Leandro, Camila, ...).
- ? Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica pela disponibilidade e boa vontade de sempre ajudar.
- ? A todos os colegas do mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, Angela, Cleyton, Daniele, Edson, Eduardo, Francisco Pinto e Márcio.
- ? A todos outros colegas que contribuíram pelo sucesso deste trabalho.
- ? Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) pelo material fornecido para a realização deste trabalho.
- ? Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico – CNPq pelo suporte financeiro através da concessão de bolsa.

## RESUMO

Os efeitos do envelhecimento a 400°C e 475°C na resistência à corrosão, nas propriedades mecânica e magnética em três tipos de aços inoxidáveis ferríticos com alto teor de Molibdênio foram investigados. O endurecimento causado pela presença de fase  $\alpha'$  após a exposição em ambas temperaturas foi medido, tendo sido observado que é mais intenso a 475°C. A susceptibilidade à corrosão localizada aumentou com o tempo de envelhecimento nas duas temperaturas, sendo também mais significativa a 475°C do que a 400°C. Comparando com o aço inoxidável AISI 444, estes aços, com alto teor de Molibdênio, apresentaram maior resistência à corrosão. Os efeitos nos espectros de Mössbauer também foram analisados.

Palavras-chaves: Aço inoxidável ferrítico, fragilização a 475°C, PERC, espectroscopia Mössbauer, Molibdênio.

## ABSTRACT

The effects of aging at 400°C and 475°C on the corrosion resistance, mechanics and magnetic properties in three type of ferritic stainless steel with high Molybdenum were investigated. The hardening caused by the presence of phase a' after the exhibition in both temperatures was measured and is found to be more intense at 475°C. The localized corrosion susceptibility increased with aging time and was also more important at 475°C than 400°C. Comparing with the stainless steel AISI 444, these steels, with high Molybdenum, presented more resistant to the corrosion. The effects on the Mössbauer spectra were also analysed.

Key words: ferritic stainless steel, 475°C embrittlement, PERC, spectroscopy Mössbauer, Molybdenum.

A Deus  
Aos meus pais Valdemir e Isabel  
Aos meus irmãos Everton e Eva  
A minha companheira Lidiane  
Aos amigos

## ÍNDICE

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>01</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
<b>2.1 Aços Inoxidáveis Ferríticos</b>	<b>05</b>
<b>2.2 O Sistema Ferro-Cromo</b>	<b>06</b>
<b>2.3 Diagramas de Equilíbrio Por Termodinâmica Computacional</b>	<b>07</b>
<b>2.4 Propriedades Mecânicas e de Corrosão</b>	<b>09</b>
2.4.1 Propriedades Mecânicas	09
2.4.2 Resistência à Corrosão	12
<b>2.5 Fenômenos de Fragilização</b>	<b>14</b>
2.5.1 Fragilização por Fase Sigma (?)	18
2.5.2 Fragilização a Elevadas Temperaturas	18
2.5.3 Fragilização a 475°C	19
<b>2.6 Espectroscopia Mössbauer</b>	<b>20</b>
2.6.1 Introdução	20
2.6.2 Transformações de Fase Analisadas por Efeito Mössbauer	21
2.6.3 Espectro Mössbauer de Ligas de Ferro	22
2.6.4 Espectroscopia Mössbauer no Estudo da Fragilização a 475°C	23
<b>3 OBJETIVOS</b>	<b>25</b>
<b>4 METOLOGIA EXPERIMENTAL</b>	<b>26</b>
<b>4.1 Materiais</b>	<b>26</b>
<b>4.2 Programa Thermo-Calc</b>	<b>29</b>



<b>4.3 Tratamentos Térmicos</b>	<b>32</b>
<b>4.4 Análise Metalográfica</b>	<b>33</b>
<b>4.5 Ensaio de Dureza Brinell</b>	<b>34</b>
<b>4.6 Ensaio de PERC</b>	<b>36</b>
<b>4.7 Difração de Raio X</b>	<b>40</b>
<b>4.8 Espectroscopia Mössbauer</b>	<b>42</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>44</b>
<b>5.1 Caracterização Inicial</b>	<b>44</b>
<b>5.2 Caracterização Estrutural</b>	<b>51</b>
5.2.1 Resultados da Difração de Raios - X	51
5.2.2 Espectroscopia Mössbauer	53
<b>5.3 Medidas de Dureza</b>	<b>64</b>
<b>5.4 Medidas de PERC</b>	<b>70</b>
<b>6 CONCLUSÕES</b>	<b>79</b>
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>81</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>82</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis ferríticos recebem esta denominação por apresentarem a fase ferrítica (estrutura CCC do ferro) estável em quaisquer temperaturas. Os aços inoxidáveis ferríticos são bastante utilizados na indústria por possuírem boas propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão. O aumento da quantidade de cromo em relação aos austeníticos melhora a resistência à corrosão em alguns meios. São essencialmente ligas Fe-Cr. A resistência à corrosão é inferior à dos aços inoxidáveis austeníticos sendo, porém, consideravelmente mais econômicos que estes por não conterem níquel.

Devido à característica corrosiva do petróleo, é necessário que se exija dos diversos tipos de materiais que são empregados nas unidades de destilação e de processamento do petróleo, uma elevada resistência à corrosão, em especial a corrosão naftênica, muito presente nas torres de destilação de petróleo com alto teor de enxofre.

Com o processamento de Petróleos, com alto grau de acidez, a corrosão naftênica conhecida há mais de 80 anos, ressurgiu de maneira intensa nas refinarias (DERUNGS, W.A., 1956). A corrosão naftênica tem sido verificada em diversas partes dos equipamentos de refino, tais como: linhas de transferência, torres de destilação (a vácuo e atmosférica), bandejas etc (PAIVA, 2000).

Uma classe de materiais amplamente utilizada na indústria de petróleo e que apresenta m boa resistência à corrosão nas aplicações de destilação e processamento é a dos aços inoxidáveis e dentre estes, os aços inoxidáveis austeníticos.

Esta maior capacidade dos materiais de resistir ao ataque por ácidos naftênicos está de alguma maneira relacionada com a adição de molibdênio em sua composição química. Além destes aços, outros materiais como algumas ligas de níquel (Inconel TM e Hastelloy TM), alumínio e nióbio tem demonstrado resistência à corrosão naftênica (Wu, X.Q., Jing, H.M., Zheng, Z.M., Yao, Z.M., Ke, W., 2004).

Com o aumento da competitividade, a necessidade sempre crescente da redução de custos por parte das empresas consumidoras de aços inoxidáveis tem motivado cada vez mais estudos envolvendo a substituição dos aços inoxidáveis austeníticos pelos ferríticos. Para isto, é necessário que haja o atendimento ao menor custo com melhorias nas propriedades mecânicas e de corrosão.

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam uma microestrutura completamente ferrítica e uma resistência mecânica moderada comparada com os aços inoxidáveis austeníticos.

As torres de destilação, atualmente em operação nas diversas unidades de refino da PETROBRAS, são normalmente fabricadas com chapas de aço ASTM A-516 Gr.60 com revestimento – *clad* - de aço inoxidável ferrítico AISI 405.

Os altos teores de enxofre presentes nos petróleos crus mais pesados atacam, por corrosão naftênica, o *clad* de aço AISI 405, expondo o aço estrutural ao contato com o meio agressivo, acelerando o processo de degradação da torre de destilação (SOUZA, 2004).

Este processo de degradação exige uma intervenção durante as paradas e na maioria dos casos, a recuperação da região desgastada é feita pela aplicação de *lining* de aço inoxidável austenítico AISI 316L de 3,0 mm de espessura e largura de 100 mm (para  $T > 350^{\circ}\text{C}$ ) e de 150 mm (para  $T < 350^{\circ}\text{C}$ ). O aço 316L é selecionado devido à presença de molibdênio na liga, que lhe confere boa resistência à corrosão naftênica. O comprimento das chapas é de 1.500 mm. A figura 1.1 apresenta um corte de segmento de uma torre ilustrando a disposição do *lining*.

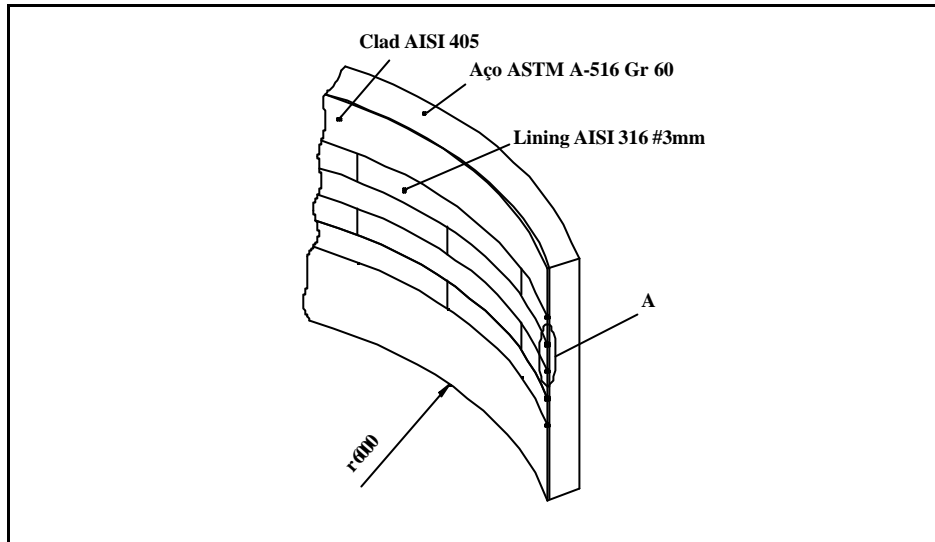


FIGURA 1.1 – Corte de um segmento da torre indicando a disposição do *lining*.

O reparo através desta técnica é bastante demorado e durante a parada da unidade demanda altos custos na manutenção e perdas pelo tempo de máquinas paradas (sem produção). Embora o uso do aço AISI 316L garanta uma boa resistência à corrosão naftênica, surgem trincas na ZAC (zona afetada pelo calor) da solda após um determinado período de operação da unidade, conforme esta mostrado na figura 1.2. Estas trincas podem estar associadas a problemas metalúrgicos na ZAC e principalmente, aos esforços causados pela dilatação e contração do conjunto (*lining*-parede da torre) associado aos efeitos da camada de gás retida entre o *lining* e a parede da torre.

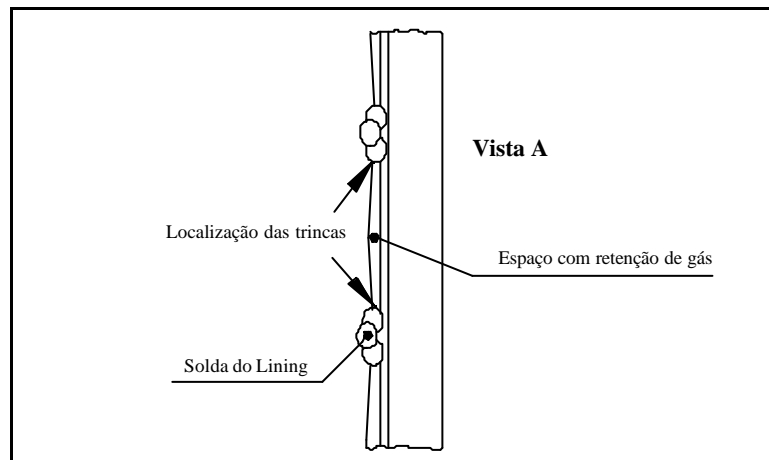


FIGURA 1.2 – Representação do detalhe da soldagem do *lining*.

Para minimizar este efeito de dilatação e contração do conjunto *linnig*-parede da torre, sugeriu-se utilizar um aço inoxidável ferrítico em substituição ao aço inoxidável austenítico comumente usado, pois o primeiro apresenta um menor coeficiente de dilatação térmica comparado com o segundo (VAN ZWIETEN, BULLOCH, 1993).

Sabe-se pela experiência no refino de petróleo que o aumento do percentual de Mo aumenta a resistência à corrosão naftênica, no entanto, pouco ou quase nada se tem pesquisado no sentido de definir o percentual ideal deste elemento em composições de aços inoxidáveis ferríticos. Wu et al (2004) pesquisaram o efeito da adição de Mo em aços inoxidáveis austeníticos e concluíram que o aumento do Mo melhora a resistência à corrosão naftênica destes aços e o percentual ideal no caso dos austeníticos é em torno de 6% (Wu, X.Q., Jing, H.M., Zheng, Z.M., Yao, Z.M., Ke, W., 2004).

Os aços inoxidáveis ferríticos são conhecidos por se tornarem frágeis devido à precipitação da fase  $\alpha'$  quando expostos por um longo tempo a temperaturas em torno de 475° C. Esta fase, rica em cromo, causa um aumento brusco da dureza do material (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

Este trabalho visa avaliar o efeito da temperatura e do tempo de exposição em três tipos de ligas Fe-Cr com alto teor de molibdênio.

Os materiais utilizados neste trabalho foram três tipos de ligas com três diferentes percentuais de cromo, 13%, 15% e 18% em peso e com o teor de Mo de aproximadamente 7%. O cromo presente no material garante boa resistência à oxidação e a presença do molibdênio confere um aumento da resistência à corrosão na utilização do aço em serviços contendo ácido naftênico (BRUYN, 1998).

O principal objetivo deste trabalho é estudar em três tipos de ligas Fe-Cr com alto teor de Mo, após exposição nas temperaturas de 400 e 475°C, por períodos de tempo de até 1000 horas, a influência da composição química na formação das fases e também na precipitação de  $\alpha'$ .

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Aços Inoxidáveis Ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são basicamente ligas ferro-cromo, contendo de 10,5% a 27% de cromo, com pequenas adições de elementos de liga como Mn, Si, Ni, Al, Mo e Ti suficientes para estabilizar a estrutura CCC (cúbica de corpo centrado) da ferrita em todas as temperaturas e para garantir propriedades específicas.

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam algumas vantagens em comparação com os aços inoxidáveis austeníticos. Um exemplo é que os ferríticos são de menores custos porque não possuem elementos caros em sua composição. Contudo, estes aços apresentam o fenômeno da fragilização a 475°C. Este fenômeno traduz-se por aumento de dureza e queda da ductibilidade que é atribuída à formação da fase  $\alpha'$ . O carbono, o nitrogênio, o hidrogênio e o oxigênio favorecem o fenômeno de fragilidade a 475°C, principalmente o oxigênio pela formação de óxido de cromo (CHIAVERINI, 1988).

A porcentagem em massa de carbono e nitrogênio (elementos intersticiais) nestes aços geralmente são muito baixas (<0,015%). Estes elementos estão presentes principalmente na forma de precipitados de carbonetos e nitretos de cromo que diminuem a tenacidade e a resistência à corrosão destes aços. Para minimizar este problema, são adicionados elementos estabilizantes tais como Ti e Nb (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

Os aços inoxidáveis ferríticos não são aços de alta resistência, devido ao baixo teor de carbono, seus limites de escoamento ficam na faixa de 275 a 415 MPa. Eles são largamente utilizados devido a sua boa resistência à corrosão na presença de líquidos, oxidação a temperaturas elevadas, corrosão por pites e corrosão sob tensão. Além disso possuem propriedades que favorecem a conformação a frio, como boa plasticidade (LESLIE, 1991).

## 2.2 O Sistema Ferro-Cromo

Um dos diagramas mais importantes para o estudo dos aços inoxidáveis é o diagrama Fe-Cr, mostrado na figura 2.2.1. Neste diagrama podem ser ressaltadas duas características importantes; a lupa austenítica (campo de estabilidade da austenita) e o campo de estabilidade da fase sigma ( $\sigma$ ), um composto rico em cromo, muito duro e frágil, que pode ocorrer nos inoxidáveis ferríticos e austeníticos mais ricos em cromo.

O diagrama de fases da figura 2.2.1 mostra o diagrama de equilíbrio do sistema binário Fe-Cr. Nele podem-se observar as fases presentes na liga em qualquer temperatura dependendo da composição química. Neste diagrama pode-se verificar que, para os aços inoxidáveis ferríticos (10,5% a 27%Cr) a estrutura presente é constituída apenas de ferrita  $\alpha$ , para quase todas as temperaturas, isto é, neste aço não ocorre nenhuma transformação de fase no estado sólido.

Devido esta grande estabilidade da solução sólida nos aços inoxidáveis ferríticos, não é possível aplicar nenhum tratamento térmico para endurecer e/ou para produzir o refinamento do grão. Porém existe um possível tratamento termomecânico para refinamento de grão que consiste na laminação a frio e subsequente tratamento térmico de recristalização (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

A adição de molibdênio na composição de aços inoxidáveis ferríticos confere a eles uma boa resistência à corrosão naftênica. Todavia, eles são suscetíveis ao fenômeno da fragilização a 475°C em virtude da decomposição “espinoïdal” existente no sistema Fe-Cr, precipitando a fase  $\sigma$ , a qual é rica em cromo e frágil. A precipitação desta fase ocorre na faixa de temperatura entre 350°C a 550°C.

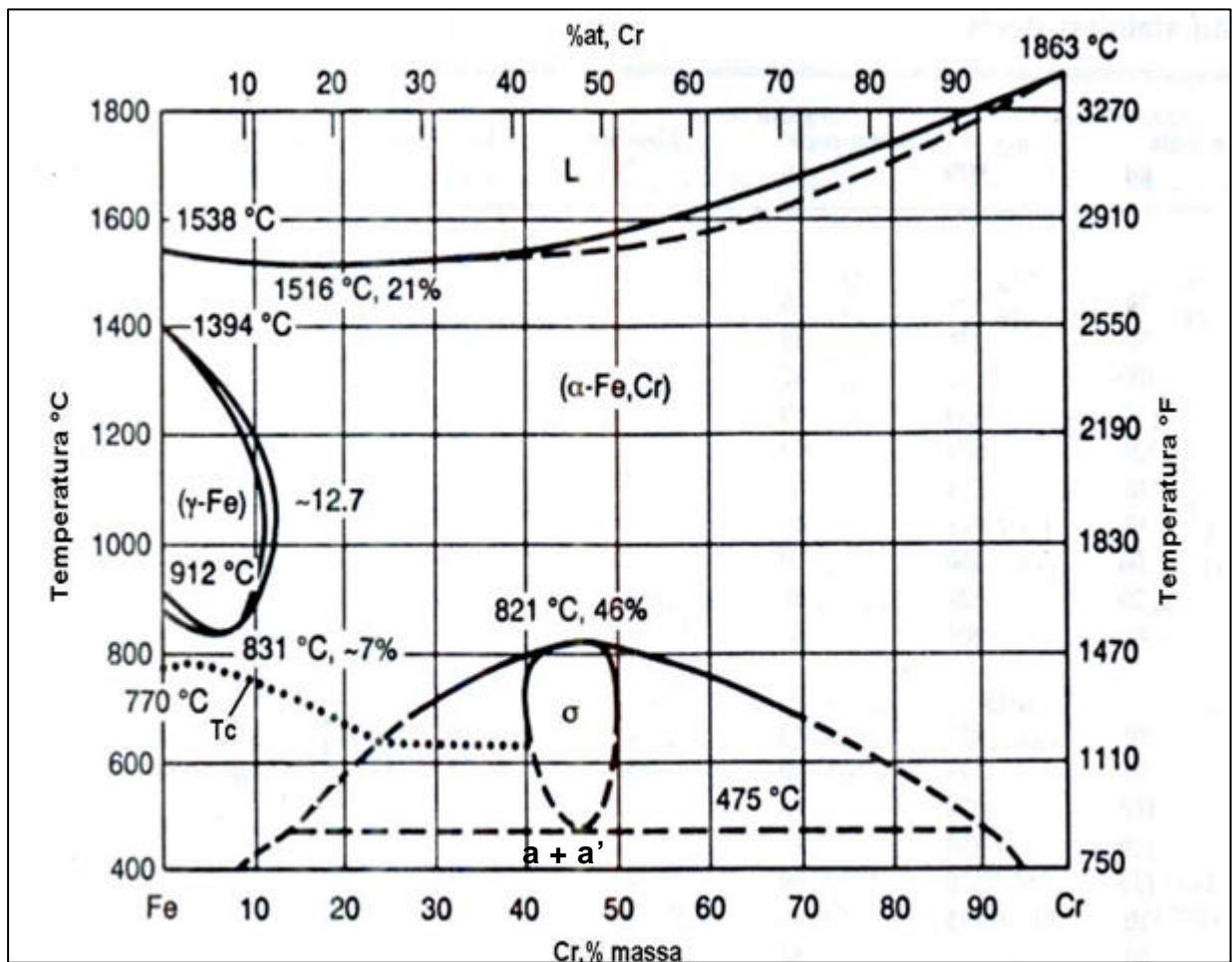


FIGURA 2.2.1 – Diagrama de Fases Ferro-Cromo (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

### 2.3 Diagramas de Equilíbrio Por Termodinâmica Computacional

O levantamento de um diagrama de equilíbrio demanda muitos recursos e pode durar muito tempo, porém, com a ajuda da termodinâmica computacional podemos resolver este problema.



O levantamento dos diagramas binários de equilíbrio é feito a partir do resfriamento lento de uma liga de composição específica, desde a fase líquida até a temperatura ambiente, verificando-se a estrutura durante todo o percurso para identificar as fases estáveis a cada temperatura. O processo é repetido para uma ampla faixa de composição do elemento de ligas.

Como o equilíbrio de uma fase depende da energia livre, pode-se então lançar mão desta propriedade e prever que fase, a uma determinada temperatura e composição, estará presente em condições de equilíbrio. Quanto menor for a energia livre de um sistema, maior é a sua estabilidade. Assim, a condição de equilíbrio é aquela que apresenta menor energia livre.

O programa de termodinâmica computacional THERMOCALC usa o princípio da minimização global. Este método utiliza um banco de dados de vários autores para gerar as funções da energia livre de Gibbs, onde a fase indicada como mais estável é a que tem a menor energia livre de Gibbs. Não são mostradas fases metaestáveis por esse método.

Para ilustrar a rotina do programa devemos analisar a figura 2.3.1, que mostra um mapa da energia livre de Gibbs para várias fases possíveis de uma solução Ferro (Fe) e Cromo (Cr). Assim, as várias regiões de um diagrama de fases, são zonas onde as fases mostradas são mais estáveis. O mapeamento da energia livre de Gibbs, para as várias fases e em diferentes temperaturas, pode ser obtido variando-se a composição da solução, tornando possível a construção dos diagramas de fases através da análise termodinâmica.

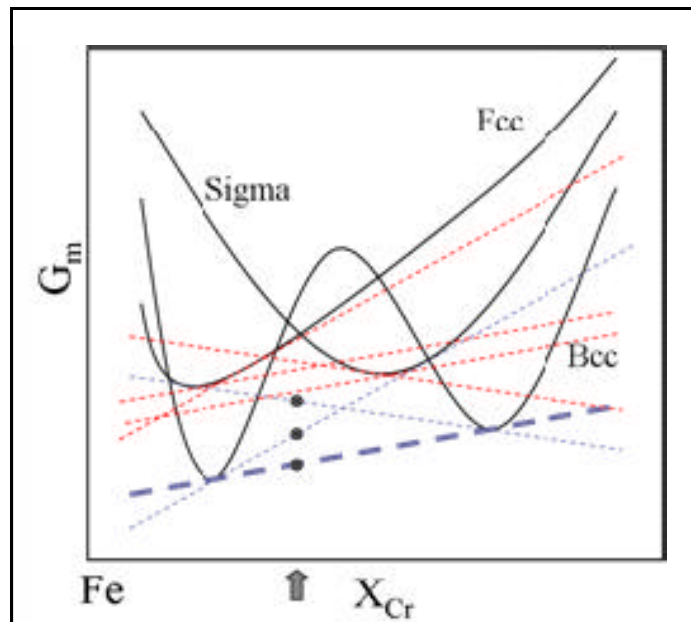


FIGURA 2.3.1 – Mapa energia livre de Gibbs para as diversas fases possíveis para uma dada composição.

Algo que deve ser notado é que, se duas fases existem em equilíbrio (com variações de energia cinética e potencial negligenciáveis) a fração parcial molar da energia livre de Gibbs das duas fases devem ser iguais (RAGONE, DAVID V., 1995).

## 2.4 Propriedades Mecânicas e de Corrosão

### 2.4.1 Propriedades Mecânicas

Para efeito de comparação, a TABELA 2.1 mostra os valores típicos das principais propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis duplex, ferríticos e austeníticos. Pode ser notado pela análise da TABELA 2.1 que os inoxidáveis ferríticos possuem propriedades mecânicas moderadas, comparadas com os austeníticos e os duplex.

TABELA 2.1 - Comparação entre valores típicos das propriedades mecânicas de alguns aços inoxidáveis.

<b>Tipo</b>	<b>Classificação UNS</b>	<b>Limite de escoamento (??) [MPa]</b>	<b>Limite de resistência à tração (? r) [MPa]</b>	<b>Alongamento [%]</b>	<b>Energia absorvida no ensaio Charpy (a) V [J]</b>	<b>Resistência à fadiga(b) [MN/m<sup>2</sup>]</b>
<b>Austenítico</b>	<b>S30400</b>	<b>210</b>	<b>515-690</b>	<b>45</b>	<b>&gt;300</b>	<b>120? 120</b>
<b>Ferrítico</b>	<b>S43000</b>	<b>205</b>	<b>450</b>	<b>20</b>	<b>-</b>	<b>-</b>
<b>Duplex</b>	<b>S32304</b>	<b>400</b>	<b>600-820</b>	<b>25</b>	<b>300</b>	<b>245? 245</b>
	<b>S31803</b>	<b>450</b>	<b>680-880</b>	<b>25</b>	<b>250</b>	<b>285? 285</b>
	<b>S32750</b>	<b>550</b>	<b>800-1000</b>	<b>25</b>	<b>230</b>	<b>300? 300</b>

Notas: (a): Temperatura ambiente

(b): Tração cíclica

De acordo com a TABELA 2.2 os aços inoxidáveis ferríticos apresentam valores mais baixos dos limites de resistência, porém, limites de escoamento semelhantes ou superiores, quando comparado aos aços austeníticos.

TABELA 2.2 – Tabela com exemplos de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos nas condições de recozidos com seus respectivos limites de resistência, de escoamento e alongamento (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

<b>Material (AISI)</b>	<b>Limite de Resist. (MPa)</b>	<b>Limite de Esc. (MPa)</b>	<b>Alongamento (%)</b>
<b>430</b>	<b>415</b>	<b>205</b>	<b>20</b>
<b>444</b>	<b>415</b>	<b>275</b>	<b>20</b>
<b>304</b>	<b>515</b>	<b>205</b>	<b>40</b>
<b>316</b>	<b>515</b>	<b>205</b>	<b>35</b>

Os aços inoxidáveis ferríticos são caracterizados por terem 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 níquel e pelo efeito do tamanho de grão pequeno na ferrita. A resistência à tração a baixas deformações deste aço é aproximadamente igual aos austeníticos tradicionais. O limite de solubilidade é típico de aços com estrutura ferrítica.

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 apresenta rem menores taxas de encruamento em relação aos aços austeníticos, como pode ser observado na figura 2.4.1.

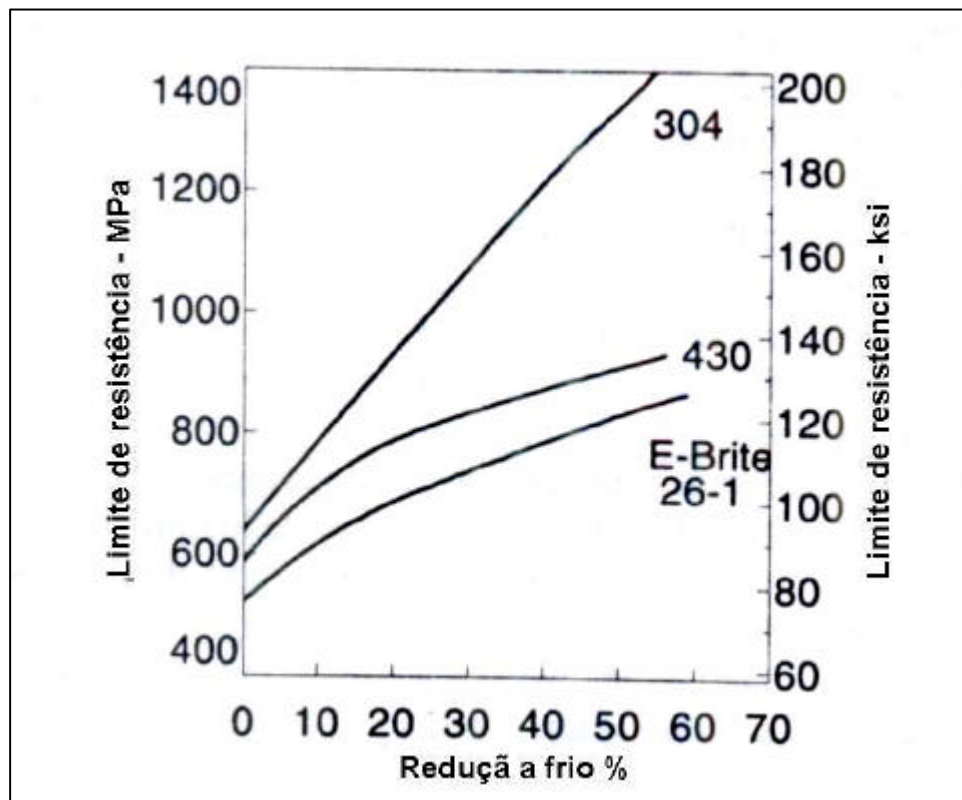


FIGURA 2.4.1 – Características de encruamento dos aços inoxidáveis ferríticos com 17%Cr (430) e 26%Cr-1%Mn (26-1) comparados com o aço inoxidável austenítico AISI 304(ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

### 2.4.2 Resistência à Corrosão

A composição química baseada nos altos teores de Cr e Mo, impõe a resistência à corrosão intergranular e por pite, respectivamente. A resistência à corrosão destas ligas está associada ao fenômeno de passivação, ou seja, a formação de uma camada de óxidos mistos (de ferro, de cromo e de outros elementos de liga) e dissolução desta camada no meio corrosivo. A formação ou não desta camada, sua impermeabilidade e sua taxa de dissolução no meio corrosivo, controlarão a resistência à corrosão.

Como podemos ver na tabela 2.3, os elementos de liga desempenham um papel importante na resistência à corrosão das ligas Fe-Cr.

TABELA 2.3 – Efeito dos elementos de liga na resistência a corrosão nos aços inoxidáveis (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

<b>ELEMENTO</b>	<b>EFEITO</b>
<b>Cr</b>	<b>Essencial na formação do filme de passivação.</b>
<b>Ni</b>	<b>Melhora a resistência à corrosão em ácidos minerais. Efetivo em promover a repassivação, especialmente em ambientes redutores. Na quantidade de 8 a 10% diminui a resistência à corrosão sob tensão (CST), acima desta faixa recupera a resistência à CST. Aumenta a resistência à iniciação e propagação da corrosão por pites e por frestas.</b>
<b>Mn</b>	<b>Pode interagir com enxofre e formar sulfeto de manganês. A morfologia e composição desses sulfetos podem ter efeito substancial na resistência à corrosão, principalmente na corrosão por pites.</b>
<b>Mo</b>	<b>Melhora a resistência à corrosão naftênica. Combinado com o cromo é muito efetivo na estabilização do filme de passivação na presença de cloretos. Aumenta a resistência à iniciação e propagação da corrosão por pites e por frestas.</b>
<b>C</b>	<b>Provoca sensitização.</b>

O molibdênio é um dos mais importantes elementos nos aços inoxidáveis ferríticos, principalmente no aumento da resistência à corrosões por pite e por frestas, sem efeitos danosos às propriedades mecânicas. É aceito que o molibdênio acelera a formação do filme ou película passiva e aumenta sua estabilidade, elevando a resistência à corrosão do aço. O molibdênio também tem uma importante parcela na resistência à corrosão por pite nos aços ferríticos. O aumento na concentração de molibdênio nestes aços também eleva a tolerância por elementos intersticiais (C e N).

Para avaliação da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos, quando se encontram sensibilizados (com precipitação de carbonetos de cromo), é muito usual a utilização de uma técnica eletroquímica, conhecida como técnica de polarização eletroquímica de reativação cíclica - PERC. Ela foi aplicada para estudar a fragilização a 475°C de aços inoxidáveis duplex, já que esta fragilização ocorre devido à precipitação de uma fase rica em cromo (PARK & KWON, 2002).

Em meios contendo íons muito agressivos (Cl<sup>-</sup>, por exemplo), estes tendem a penetrar no filme passivante, causando pontos de corrosão (pites). A adição de molibdênio é recomendada para aumentar a resistência à corrosão generalizada e por pites. A corrosão intergranular pode ocorrer nos aços inoxidáveis como consequência da sensibilização, que vem a ser a precipitação de carbonetos de cromo nos contornos de grão. Essa precipitação cria uma região empobrecida de cromo adjacente aos carbonetos. A região empobrecida de cromo torna-se preferencialmente anódica e, portanto, susceptível à corrosão.

Um exemplo de aço inoxidável ferrítico com elevado teor de Mo é o AISI 444, no qual possui comprovadamente boa resistência à corrosão naftênica. Todavia, os aços ferríticos, quando aquecidos na faixa de temperaturas entre 700°C a 900°C, podem formar, dependendo do tempo de exposição, fases intermetálicas, tais como: fase sigma, fase chi e fase Laves, comumente conhecidas em conjunto como fases sigma. Todas têm em comum elevado teor de cromo e elevada fragilidade. Teores elevados destas fases causam uma queda acentuada da tenacidade e da resistência à corrosão. Deve-se ressaltar que a presença de molibdênio favorece a formação destas fases.

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam o fenômeno da fragilização a 475°C (DAVIS, 1996). Este fenômeno traduz-se por aumento de dureza e queda da

ductibilidade que é atribuída à fase  $\gamma$ . O carbono, o nitrogênio, o hidrogênio e o oxigênio favorecem o fenômeno de fragilidade a 475°C, principalmente o oxigênio pela formação de óxido de cromo (CHIAVERINI, 1988).

## 2.5 Fenômenos de Fragilização

Os aços inoxidáveis ferríticos podem sofrer três tipos de fragilização:

- ? por fase sigma,
- ? a elevadas temperaturas
- ? a baixas temperaturas (mais conhecida como fragilização a 475°C).

Na figura 2.5.1 pode-se observar os campos de estabilidade de  $\gamma$  e  $\gamma'$  no diagrama Fe-Cr.

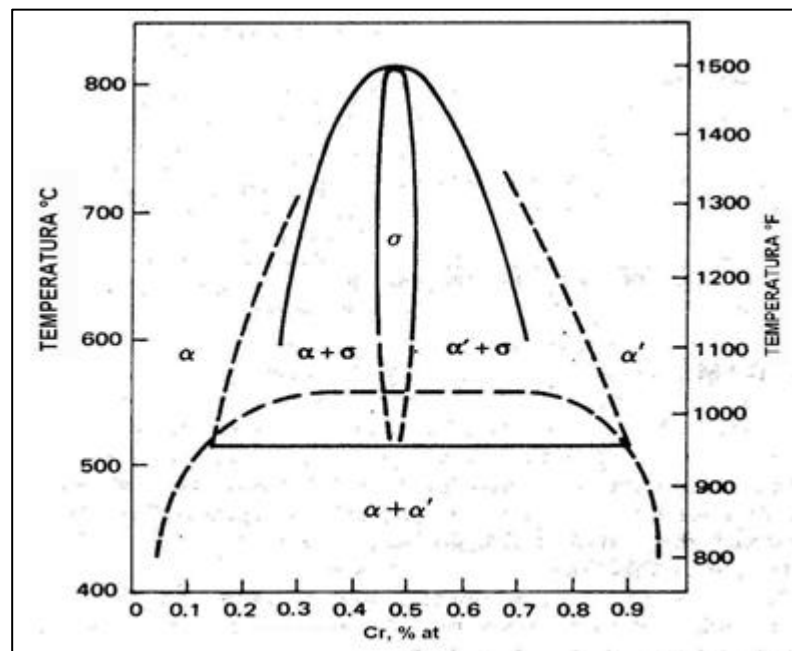


FIGURA 2.5.1 – Campo de estabilidade de  $\gamma$  e  $\gamma'$  no diagrama Fe-Cr (GROBNER, 1973).

A adição de Mo, elemento ferritizante, altera o diagrama Fe-Cr reduzindo ainda mais a região da austenita como pode ser observado na figura 2.5.2 (CARROUGE, D., 2002).

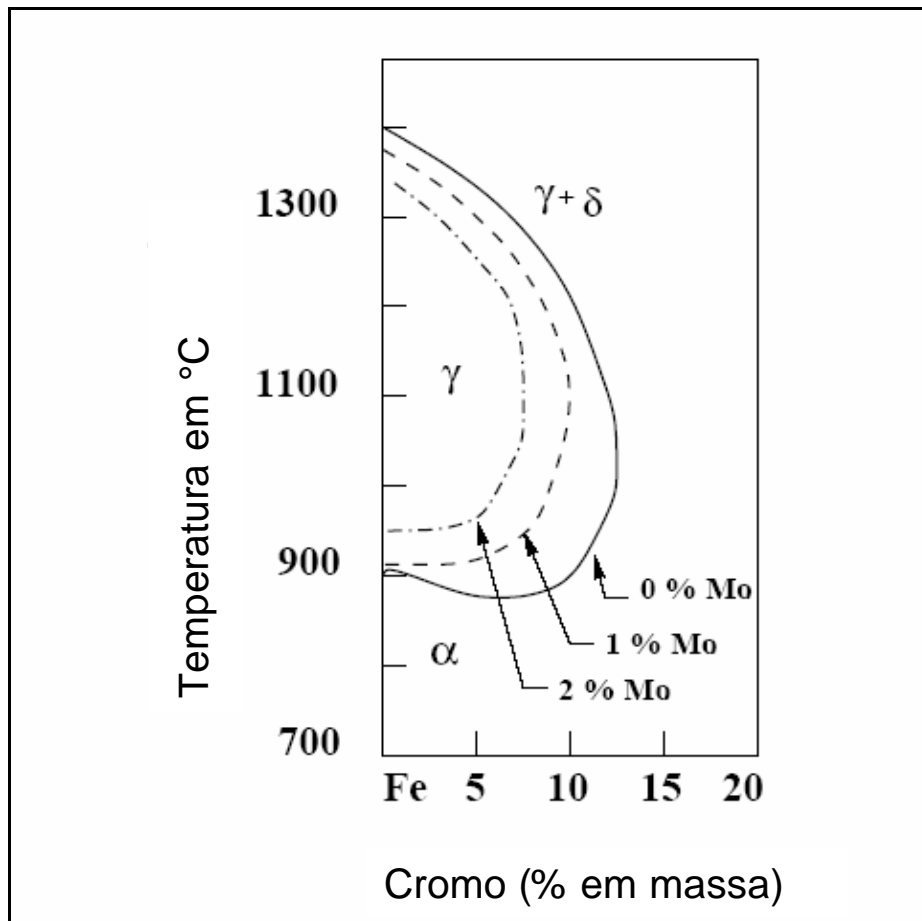


FIGURA 2.5.2 – Efeito do Mo no campo austenítico no diagrama Fe-Cr (CARROUGE, D., 2002).

Com o intuito de observar as mudanças no diagrama de fases com a adição de molibdênio no sistema Fe-Cr, foram grafados seis diagramas simulados no programa TCW3 Thermo-Calc para as seguintes concentrações de Mo: 0%; 0,5%; 1,5%; 3,5%; 6,5% e 7,5% em peso de Molibdênio como mostrado na figura 2.5.3.

Podemos observar que, à medida que aumentamos o percentual de molibdênio no sistema Fe-Cr, ocorre o aparecimento e crescimento de áreas com fases indesejáveis tais como: fase  $\delta$ ; fase  $\epsilon$ ; fase  $\sigma$  e fase  $s$ . Com esses diagramas constatamos que, em ligas Fe-Cr contendo 1,5% de Mo, temos uma pequena região onde pode ocorrer o surgimento da fase  $\delta$ , já com 6,5% temos uma grande região onde pode ocorrer o surgimento da fase  $\delta$ . Também ocorre um aumento na região da fase laves ( $\sigma$ ) na faixa de temperatura de 300°C até 850°C em ligas contendo até 4% de Cr.



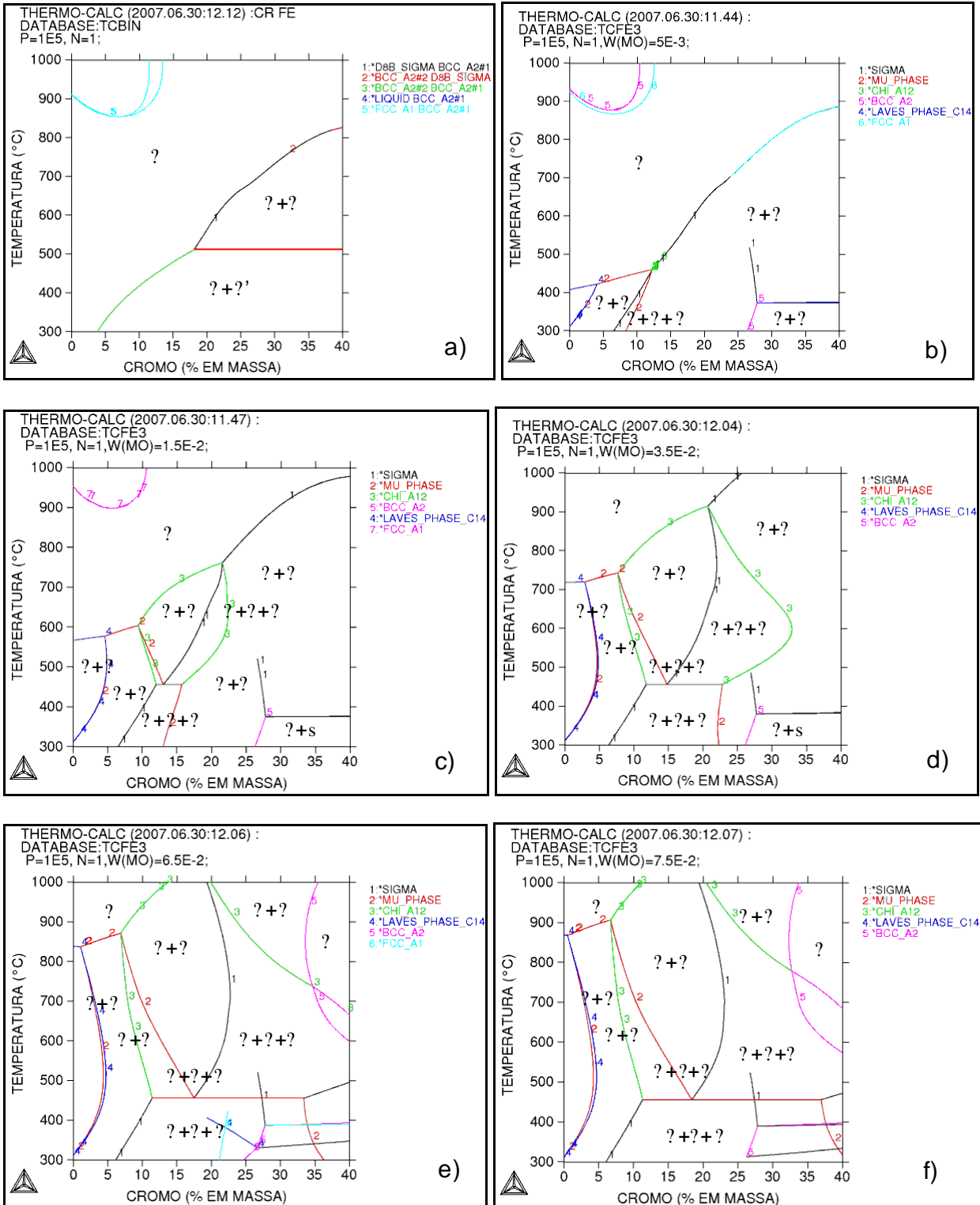


FIGURA 2.5.3 – Diagramas das ligas Fe-Cr-Mo com diversos teores de Molibdênio fixo: a) 0%; b) 0,5%; c) 1,5%; d) 3,5%; e) 6,5%; f) 7,5%

A adição de Mo aumenta a temperatura de início da região  $\gamma$ -FeCr. Para um teor de 18% de Cr e 2% de Mo, composição típica do AISI 444, a temperatura de 800° C é suficiente para a solubilização do material.

A figura 2.5.4 apresenta a temperatura de solubilização em função do teor de Mo para aços com 9, 13, 15 e 17% de Cr. Pode-se constatar que um maior 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. Para a composição das ligas estudadas foi escolhida a temperatura de 950°C para solubilizá-las.

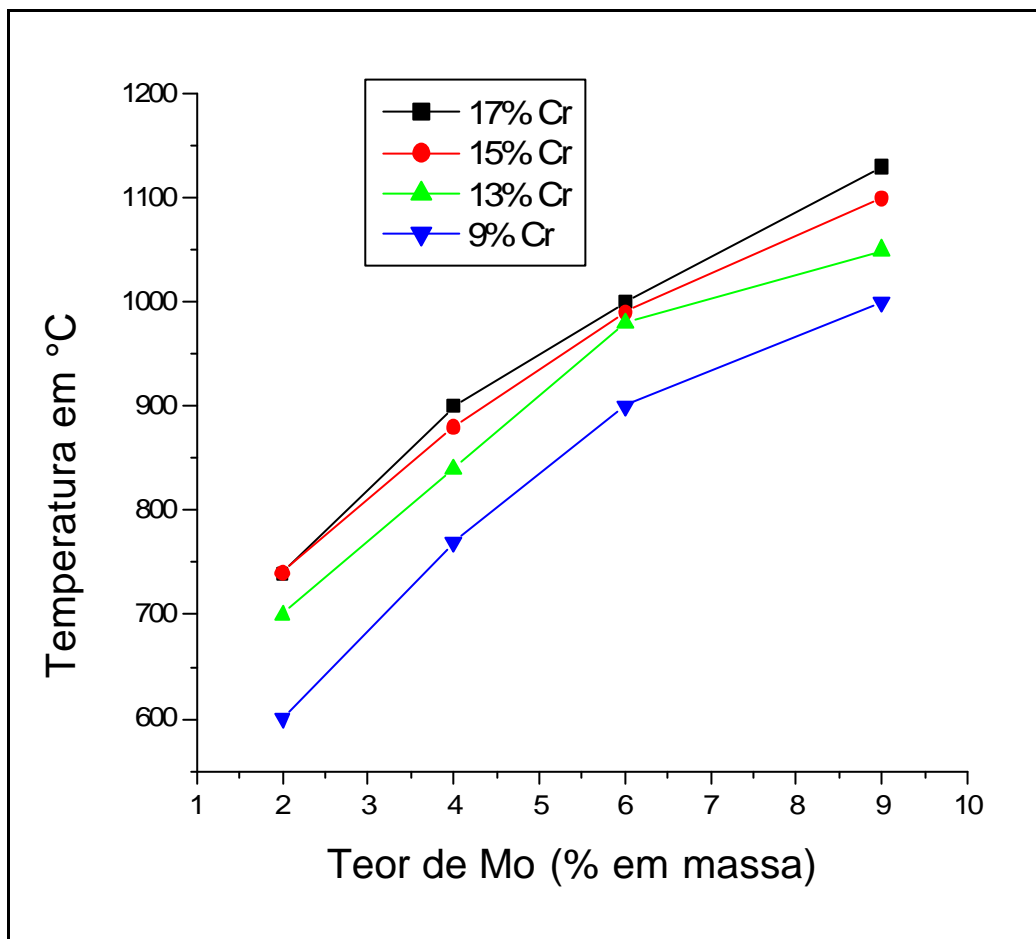


FIGURA 2.5.4 – Temperatura de solubilização das ligas Fe-Cr-Mo em função do teor de Mo

### 2.5.1 Fragilização por Fase Sigma (σ)

A fase  $\sigma$  é um composto Cr-Mo de estrutura tetragonal, caracterizado por elevados níveis de dureza (900 HV a 1000 HV) e fragilidade a temperatura ambiente. Sua faixa de temperatura de precipitação varia de 500°C a 800°C e é fortemente influenciada pela composição química da liga, principalmente do Cr e Mo. A precipitação de fase  $\sigma$  se dá a partir da decomposição eutetóide da ferrita.

Nesta faixa de temperatura forma-se a fase sigma, um composto intermetálico rico em cromo muito duro e frágil. Um aço ferrítico que tenha sido fragilizado por fase sigma pode ser regenerado se tratado a cerca de 850°C e resfriado rapidamente. Os aços de mais alto cromo são mais susceptíveis a esse tipo de fragilização (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

### 2.5.2 Fragilização a Elevadas Temperaturas

Se um aço inoxidável ferrítico é aquecido em temperaturas superiores a 900°C, ocorre à precipitação de carbonetos, nitretos e carbonitretos de cromo nos contornos dos grãos. Esse tipo de sensitização provoca fragilização do material e pode torná-lo susceptível à corrosão intergranular. O aço no estado sensitizado deve ser recozido na faixa de 650°C e 900°C, pois nesta temperatura, o cromo é capaz de se difundir na estrutura CCC da ferrita e, dessa forma, os gradientes de composição química são equilibrados. Porém, como este tratamento não dissolve os precipitados intergranulares, o efeito fragilizante deles não é eliminado (TAVARES, 1997).

Para minimizar este problema, deve-se reduzir a quantidade de carbono e nitrogênio para níveis baixos. Também se pode minimizar o problema de sensitização com a adição de elementos estabilizantes como nióbio ou titânio.

### 2.5.3 Fragilização a 475°C

Ligas Fe-Cr contendo 13% a 90% de cromo estão susceptíveis ao fenômeno da fragilização a 475°C em virtude da decomposição “espinoïdal” existente no sistema Fe-Cr, precipitando a fase  $\epsilon'$  rica em cromo. A precipitação desta fase ocorre na faixa de temperatura entre 350°C e 550°C. Este fenômeno é conhecido como fragilização a 475°C e aumenta o limite de resistência e dureza do material, diminuindo a resistência ao impacto e a corrosão. (BECKET, 1938, HOAQUAN, 1987).

As partículas de  $\epsilon'$  são ricas em Cr e têm grande resistência ao coalescimento, mesmo para longos tempos de exposição na faixa de 300°C e 550°C. Possui tamanho reduzido e distribuição finamente dispersa ao longo dos planos {001} da ferrita. Os precipitados de fase  $\epsilon'$  têm estrutura CCC tal como a ferrita, e a sua formação é controversa, pois alguns autores afirmam que o seu aparecimento se dá por nucleação e crescimento e outros por decomposição “espinoïdal”.

Quando se coloca ligas de ferro-cromo na faixa de 400°C a 550°C, causa-se a precipitação de uma fase CCC (figura 2.5.1) rica em cromo (fase  $\epsilon'$ ) com um parâmetro de rede um pouco maior que o parâmetro de rede da fase da matriz ferrítica CCC rica em ferro (fase  $\alpha$ ). Os precipitados são extremamente pequenos, por exemplo, em torno de 15 nm a 30 nm de diâmetro para uma liga Fe-27Cr envelhecida a 480°C de 10.000 horas a 34.000 horas (FISHER et al, 1953).

A precipitação da fase  $\epsilon'$  nos aços inoxidáveis ferríticos pode ocorrer por nucleação e crescimento em aços contendo até 17% de cromo e para aços contendo acima de 17% de Cr, a precipitação ocorre por decomposição “espinoïdal” (GROBNER, 1973). Outros estudos observaram que, existe também uma dependência com a temperatura de envelhecimento. Por exemplo, uma liga Fe-30Cr se decompõe por decomposição “espinoïdal” na temperatura de 475°C formando  $\epsilon'$  esférica e por nucleação e crescimento a 550°C, na forma de discos (LAGNEBORG, 1967). Uma liga Fe-20Cr se decompõe por nucleação e crescimento a 470°C, enquanto nas ligas Fe-30Cr, Fe-40Cr, Fe-50Cr se decompõem espinoïdalmente na mesma temperatura.

Entretanto, o fenômeno de fragilização a 475°C é reversível. As ligas fragilizadas podem ter suas propriedades recuperadas pelo reaquecimento por meio de tratamentos térmicos, em temperaturas acima de 550°C ou na temperatura de 675°C ou acima por alguns minutos (ZAPFFE, 1951; BLACKBURN & NUTTING, 1964).

A observação da fase  $\eta'$  é bem mais difícil do que a fase sigma, pois é muitas vezes mais fina. Alguns métodos para detectar e quantificar a fragilização devido à precipitação de  $\eta'$  propostos na literatura são listados a seguir:

- ? Microscopia eletrônica de transmissão – observação direta dos precipitados;
- ? Medidas de dureza ou microdureza da ferrita;
- ? Ataque químico ou eletrolítico;
- ? Medidas magnéticas (ciclo de histerese e análise termomagnética);
- ? Medidas elétricas (resistividade);
- ? Sonda atômica;
- ? Espectroscopia Mössbauer.

## 2.6 Espectroscopia Mössbauer

### 2.6.1 Introdução

Rudolf L. Mössbauer, em 1957, descobriu que quando os núcleos emissores (ou absorvedores) estão ligados num sólido, certa fração dos raios  $\gamma$  são emitidos (ou absorvidos) com perda mínima de energia devido ao recuo e efeito da agitação térmica, com largura natural  $\Delta E_n$ . Com este efeito de Mössbauer torna-se possível medir energias de  $10^2$  keV com uma precisão de  $\Delta E_n \approx 10^{-6}$  eV a  $10^{-9}$  eV, ou seja com uma resolução de  $\Delta E_n/E_\gamma \approx 10^{-11}$  a  $10^{-13}$ .

Sabe-se que uma energia de ligação atômica (nuclear) num sólido,  $E_L = 10$  eV (965 kJ/mol), verifica-se que, quando  $E_R$  (energia de recuo) é menor que  $E_L$  bem como a energia das vibrações reticulares  $\Delta E_v$ , a energia de recuo ( $E_R$ ) não necessita ser dissipada por deslocação do núcleo da rede ou aquecimento da mesma, ou seja, o núcleo pode comportar-se como estando rigidamente ligado ao sólido tal que o recuo é absorvido por

todo o sólido. Quando se obtém um valor de  $E_R$  inferior à largura natural ( $\Gamma_n$ ) na fonte e absorvedor, a condição para a absorção ressonante de raios  $\gamma$  é satisfeita surgindo o efeito Mössbauer.

De acordo com Sousa (2001) a fração de raios  $\gamma$  que são emitidos (ou absorvidos) sem perda de energia devido ao recuo, está diretamente relacionada com as propriedades dinâmicas de rede do sólido em que o núcleo emissor (ou absorvedor) está localizado. Em geral, o processo de emissão (ou absorção) envolve a mudança de energia nuclear e de rede, simultaneamente, com o estado vibracional do cristal.

### 2.6.2 Transformações de Fase Analisadas por Efeito Mössbauer

A interpretação do efeito Mössbauer baseia-se na diferença entre o espectro do ferro puro e as fases, exibindo ordenação magnética de longo alcance e espectro de fases que são paramagnéticas ou diamagnéticas. Nos estudos metalúrgicos de transformações de fase, a determinação dos parâmetros das variáveis metalúrgicas depende da compreensão, da distribuição dos campos hiperfinos nos núcleos do ferro em ligas e como eles dependem do ambiente atômico local.

O efeito Mössbauer é um fenômeno de ressonância de raios gama que permite a medição de transições entre níveis de energia. Estas medições tornaram-se possíveis partindo-se do princípio que, um número finito de núcleos interligados em um sólido experimenta uma perda insignificante de energia, devido ao recuo durante a emissão e absorção de raios gama.

Como os níveis de energia variam com o ambiente eletrônico dos núcleos, que em seqüência dependem do tipo de configuração ou arranjo espacial de átomos vizinhos ou próximos, medições Mössbauer podem ser usadas para alcançar conclusões sobre o ambiente atômico local de um núcleo. De acordo com Cohen (1976) é importante reconhecer que vários tipos de ambientes podem existir em cada fase de qualquer aço, e que, informações valiosas podem ser obtidas somente naqueles ambientes que têm uma larga probabilidade de existência.

### 2.6.3 Espectro Mössbauer de Ligas de Fe

Na figura 2.6.1 é ilustrado um exemplo de um espectro Mössbauer para o Fe-3,2 at.% Mo.

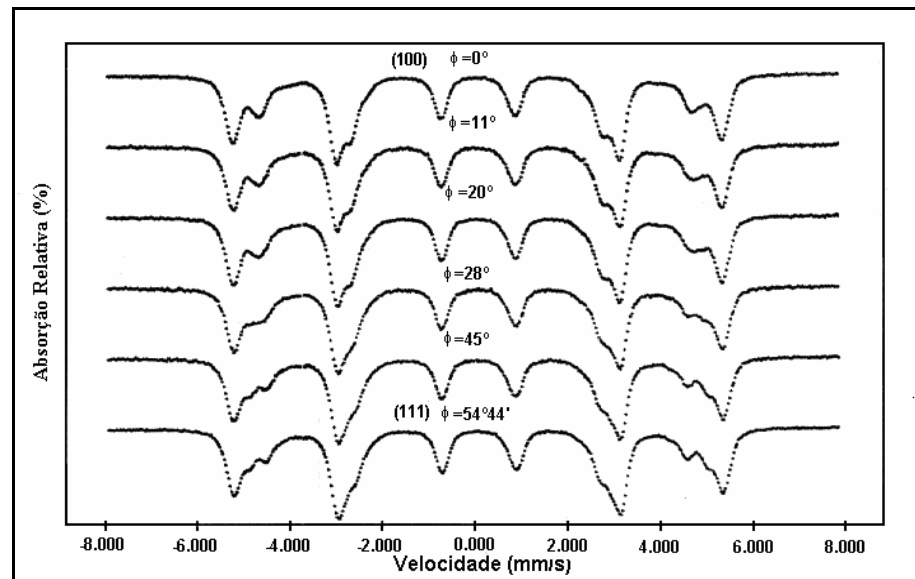


FIGURA 2.6.1 - O espectro Mössbauer de um cristal simples Fe-3,2%at.Mo. Um campo externo de 2,7kOe foi usado para polarizar a amostra em vários ângulos  $\phi$  relativos aos eixos e revelam a natureza da anisotropia dos campos hiperfinos (COHEN, 1976).

Nota-se que, enquanto seis envelopes de ressonância claramente bem definidos podem ser vistos, o espectro é significativamente modificado a partir das linhas de ressonância características do ferro puro.

## 2.6.4 Espectroscopia Mössbauer no Estudo da Fragilização a 475°C

A decomposição do Fe-60Cr a 475°C foi extensivamente estudada por Chandra & Schwartz et al (1971). Na figura 2.6.2 são mostrados os espectros Mössbauer da liga em várias condições de envelhecimento a 475°C. Observa-se que em (D), um pico paramagnético forte a partir da fase rica em cromo que aparece próximo da velocidade zero, e o campo hiperfino largo da fase rica em ferro proporciona um aumento significativo da absorção ressonante, próxima 5mm/s. Ao contrário, o espectro para trinta horas de envelhecimento (B) não mostrou pico paramagnético e nenhuma absorção significativa a 5mm/s.

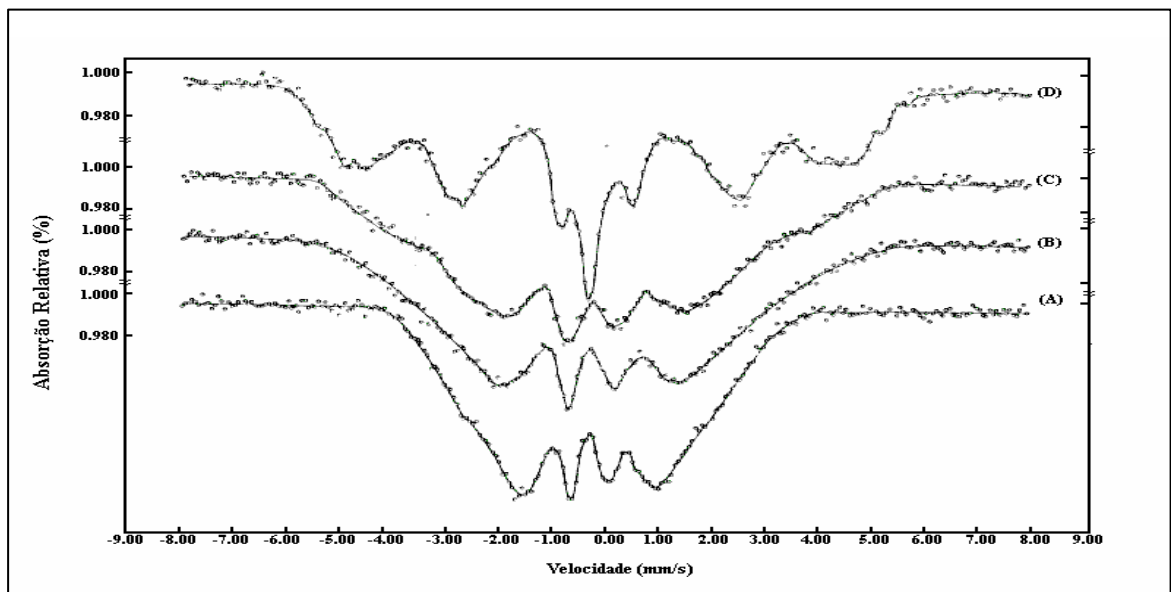


FIGURA 2.6.2 - Espectro Mössbauer para uma amostra Fe-60Cr temperada: (●) Dados experimentais (—) Curva calculada (CHANDRA & SCHWARTZ,1971a,b).

Vários outros estudos foram realizados utilizando a espectroscopia Mössbauer, para avaliar a fragilização a 475°C de aços inoxidáveis duplex e outras ligas Fe-Cr, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-Mo.

JOHNSON et al. (1963) determinou uma relação do campo hiperfino em função da quantidade de cromo em ligas binárias Fe-Cr como mostrado na figura 2.6.3.



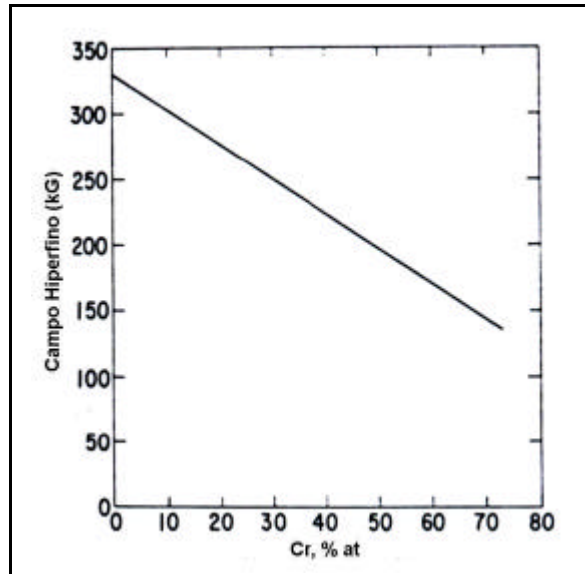


FIGURA 2.6.3 – Campo hiperfino vs teor de cromo para ligas Fe-Cr (JOHNSON et al.,1963).

Estudos mostram que existe uma forte dependência do tempo de envelhecimento a 475°C com o campo hiperfino como mostrado na figura 2.6.4 para ligas Fe-Cr, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-Mo (SOLOMON & LEVINSON, 1978).

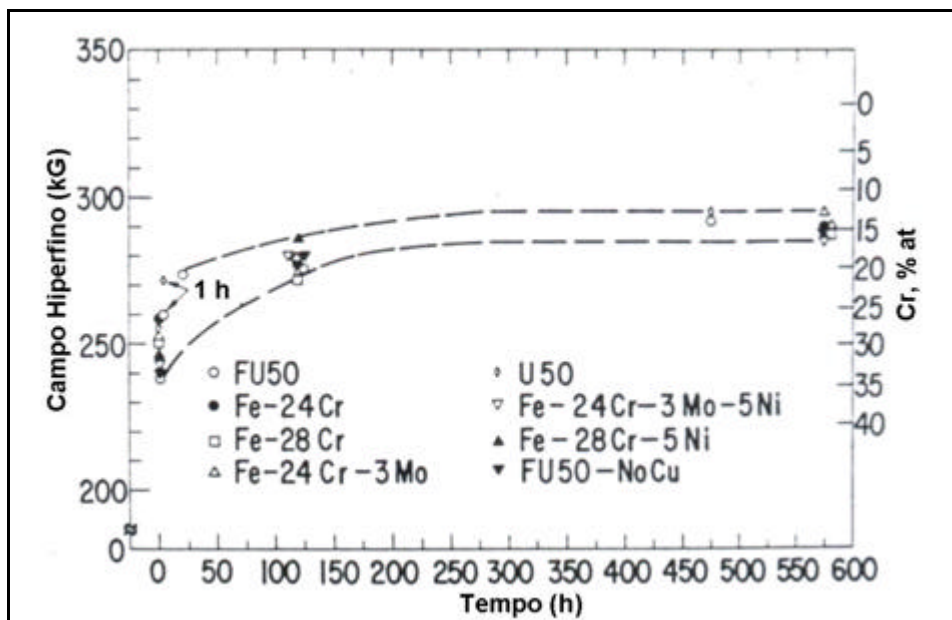


FIGURA 2.6.4 – Campo hiperfino para amostras envelhecidas a 475°C com o tempo (SOLOMON & LEVINSON, 1978).

### 3 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho foram avaliar a influência da composição química na formação das fases em ligas de Fe-Cr e também na precipitação de fase  $\gamma'$ , que é responsável pela degradação das propriedades mecânicas dessas ligas na faixa de temperatura de 400°C a 475°C. Este trabalho foi desenvolvido com a ajuda da termodinâmica computacional e através de medidas de microdureza, microscopia ótica, difração de raios X, análise por espectroscopia Mössbauer e pela técnica de polarização eletroquímica de reativação cíclica – PERC.

Todas estas técnicas foram utilizadas, visando à caracterização dessas ligas e bem como relacionar as mudanças microestruturais oriundas do tratamento térmico de envelhecimento nas temperaturas de 400°C e 475°C, com as mudanças nas propriedades magnéticas, mecânicas e de corrosão estudadas.

## 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1 Materiais

Foram utilizados neste trabalho três ligas Fe-Cr com alta concentração de molibdênio (aproximadamente 7% em peso) e com diferentes concentrações de cromo, desenvolvidos pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT).

Os materiais foram recebidos na forma de placas fundidas em forno de indução e forjadas a quente. A fundição e forjamento foram feitos no Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT). A tabela 4.1 apresenta a composição química em peso dos três tipos de ligas obtidas através da análise de energia dispersiva de raios-x (erro aproximadamente  $\pm 5\%$ ), comparados com a do AISI 444.

TABELA 4.1 - Composição química em peso das ligas Fe-Cr-Mo.

Liga tipo	%Cromo	%Molibdênio	%Carbono	%Cromo equivalente
A	18,3	7,6	< 0,03	28,7
B	15,0	6,5	< 0,03	23,9
C	13,0	6,4	< 0,03	21,7
AISI 444	17,5	1,8	<0,03	19,4

A classificação das amostras recebidas foi definida como se pode observar na tabela 4.1 em três tipos: tipo A, tipo B e tipo C.

O material como recebido em formato de discos com espessura de aproximadamente de 20mm foi cortado em tiras de 30x110mm e laminado a quente na temperatura de 900°C aproximadamente para redução da espessura.

Após a laminação a quente as amostras ficaram em formato de chapas com espessura final de aproximadamente de 2,5mm. De cada chapa foi cortada uma tira de 100 mm aproximadamente de comprimento e levadas ao forno do tipo mufla para serem solubilizadas na temperatura de 950°C durante 45 minutos e resfriadas em água.

Esta temperatura de 950°C foi escolhida com base nos gráficos feitos no Thermo-Calc como foi apresentado na revisão bibliográfica.

A figura 4.1.1 apresenta as três tiras cortadas após a solubilização a 950°C por 45 minutos e resfriadas em água.

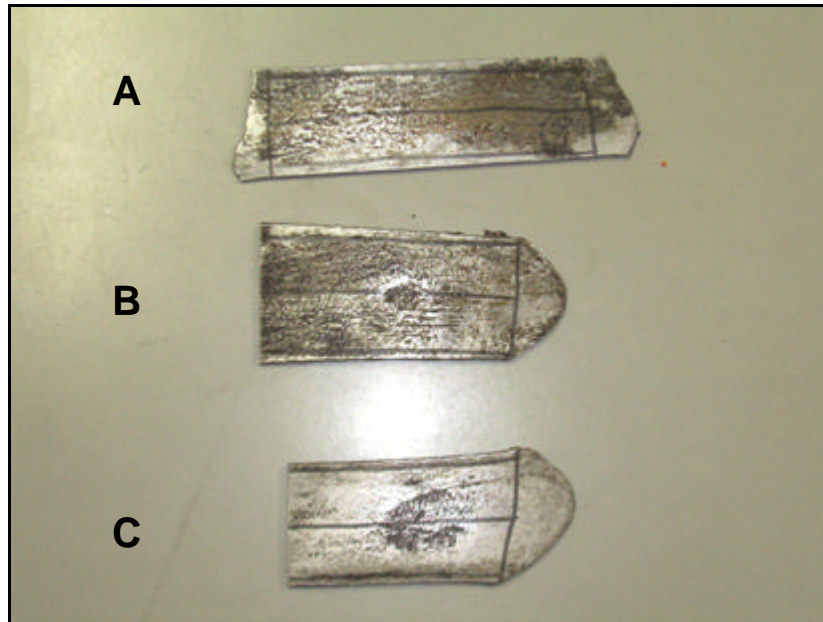


Figura 4.1.1 – Amostras laminadas a quente e solubilizadas a 950 °C por 45 minutos.

Logo após foram cortadas tiras de 15x70mm como mostrado na figura 4.1.2.



Figura 4.1.2 – Amostras laminadas a quente e solubilizadas a 950 °C por 45 minutos após corte (15x70mm).

Em seguida os três tipos de amostras como mostrado na figura 4.1.2 foram laminadas a frio com redução de espessura de 50% em laminador laboratorial ilustrado na figura 4.1.3. Esta laminação a frio com redução de 50% foi escolhida com o intuito de aumentar a tendência à formação de fase  $\beta'$ , ou seja, analisar o material numa situação mais crítica.

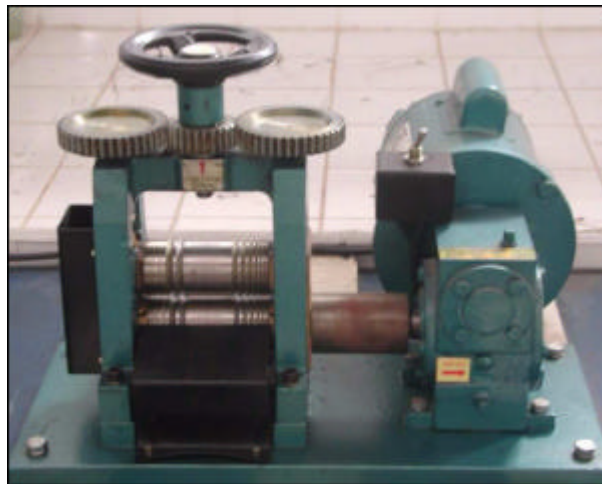


Figura 4.1.3 – Laminador de Bancada (LACAM).

A figura 4.1.4 mostra os aços após a laminação a frio com redução de 50%. Após a laminação a frio foram cortadas 11 amostras (10x15mm) de cada material para tratamentos térmicos de envelhecimento.

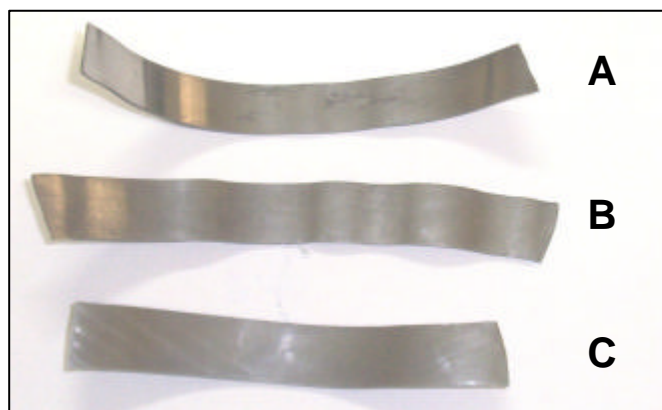


Figura 4.1.4 – Amostras laminadas a frio com redução de 50%.

## 4.2 Programa Thermo-Calc

O programa Thermo-Calc foi bastante utilizado para análises preliminares das fases presentes nos materiais.

A figura 4.2.1 apresenta um diagrama de fases pseudo binário com o teor de molibdênio fixo em 7% em peso calculado no programa TCW3 Thermo-Calc. As duas linhas cinzas representam as temperaturas de envelhecimento e as linhas verde, azul e vermelha representam os três tipos de amostras de acordo com as concentrações de cromo(13, 15 e 18).

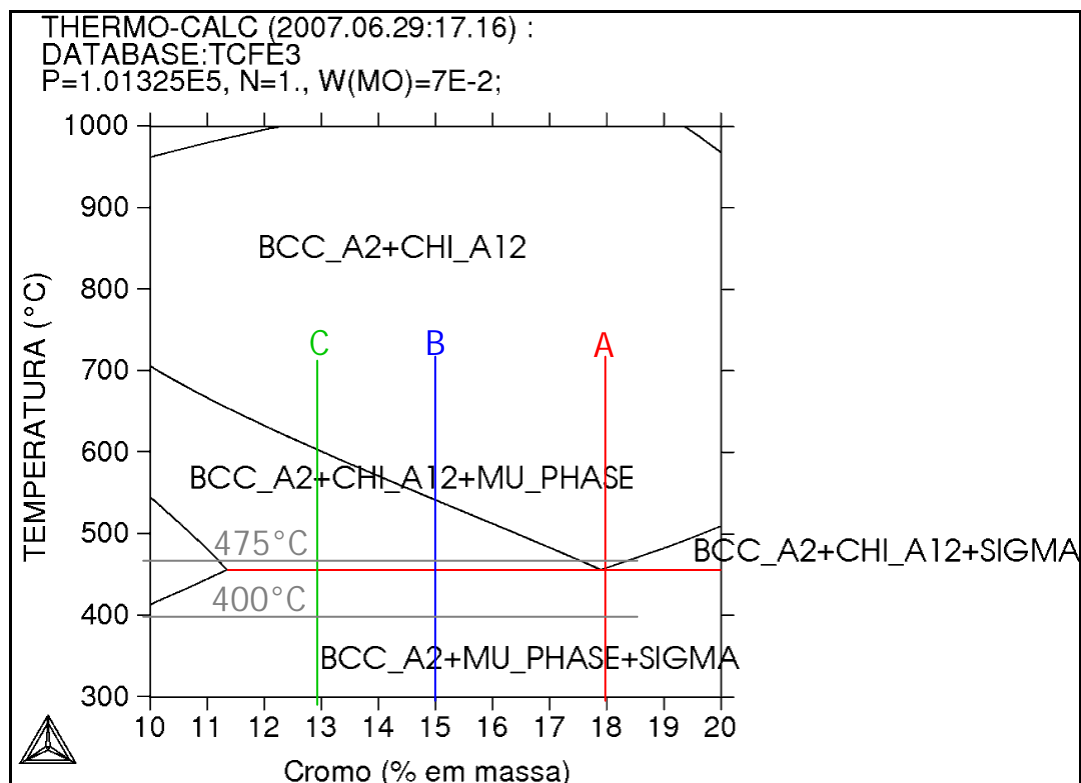


FIGURA 4.2.1 – Corte do ternário Fe-Cr-Mo em 7% de Molibdênio.

Caso o material fosse resfriado lentamente teríamos na temperatura de 400°C os três tipos de aço apresentando as mesmas fases enquanto que a 475°C já apresentariam modificações. A 400°C teríamos as seguintes fases: alfa + mu + sigma em todas as amostras. A 475°C teríamos as seguintes fases: alfa + chi em “A”, alfa + chi + mu em “B” e “C”.

Depois de feitos os diagramas, o programa TCW3 nos fornece também as quantidades em massa dos elementos de cada fase presente no diagrama.

A fase  $\delta$  (representada por BCC\_A2 no Thermo-Calc) contém aproximadamente cerca de 88% de Fe e 12% de Cr. Ela tem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) que no inglês é representado por BCC como pode ser observado no gráfico da figura 4.2.1.

A fase  $\epsilon$  ( $\text{Fe}_7\text{Mo}_6$ ) contém aproximadamente cerca de 40% de Fe, 54% de Mo e apenas 6% de Cr.

A fase intermetálica  $\zeta$  ( $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$ ) com estrutura cúbica de corpo centrado (CCC), geralmente reduz a tenacidade e a resistência à corrosão. Esta fase  $\zeta$  contém cerca de 53% de Fe, 28% de Cr e 19% de Mo.

A fase  $\sigma$  (CrFe) 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.

A fase  $\sigma$  (FeCr), com estrutura tetragonal compacta, contém cerca de 37% de Fe, 52% de Cr e 11% de Mo. A formação da fase sigma ( $\sigma$ ), com estrutura tetragonal compacta, resulta no empobrecimento do cromo e molibdênio nas regiões adjacentes aos contornos de grão da matriz, e se acredita ser o motivo da redução da resistência à corrosão na região próxima a fase sigma. Esta fase também afeta negativamente a ductilidade e tenacidade porque ela é muito dura e frágil.

Na figura 4.2.2 foram grafados quatro diagramas com as composições das ligas "A", "B", "C" e ASI 444 mostrando a fração de massa das fases presentes em função da temperatura. Podemos notar duas diferenças básicas que são: ocorrência de uma mudança de fases na temperatura de 456°C para os três tipos de ligas em estudo e também o aparecimento na liga com maior teor de Cr e de Mo, de um maior percentual de fases indesejáveis. Com esses diagramas podemos prever que as temperaturas de solubilização para as ligas "A", "B" e "C" seriam respectivamente 1100, 1050 e 1000°C. Porém, vale salientar que esses gráficos são gerados tendo base na energia livre de Gibbs e numa situação ideal, ou seja, sem imperfeições no material, sem tensões residuais e etc. No caso do material em estudo, ele foi laminado a frio com

redução de 50%, isto implica que ele tem uma grande quantidade de energia interna devido ao trabalho a frio.

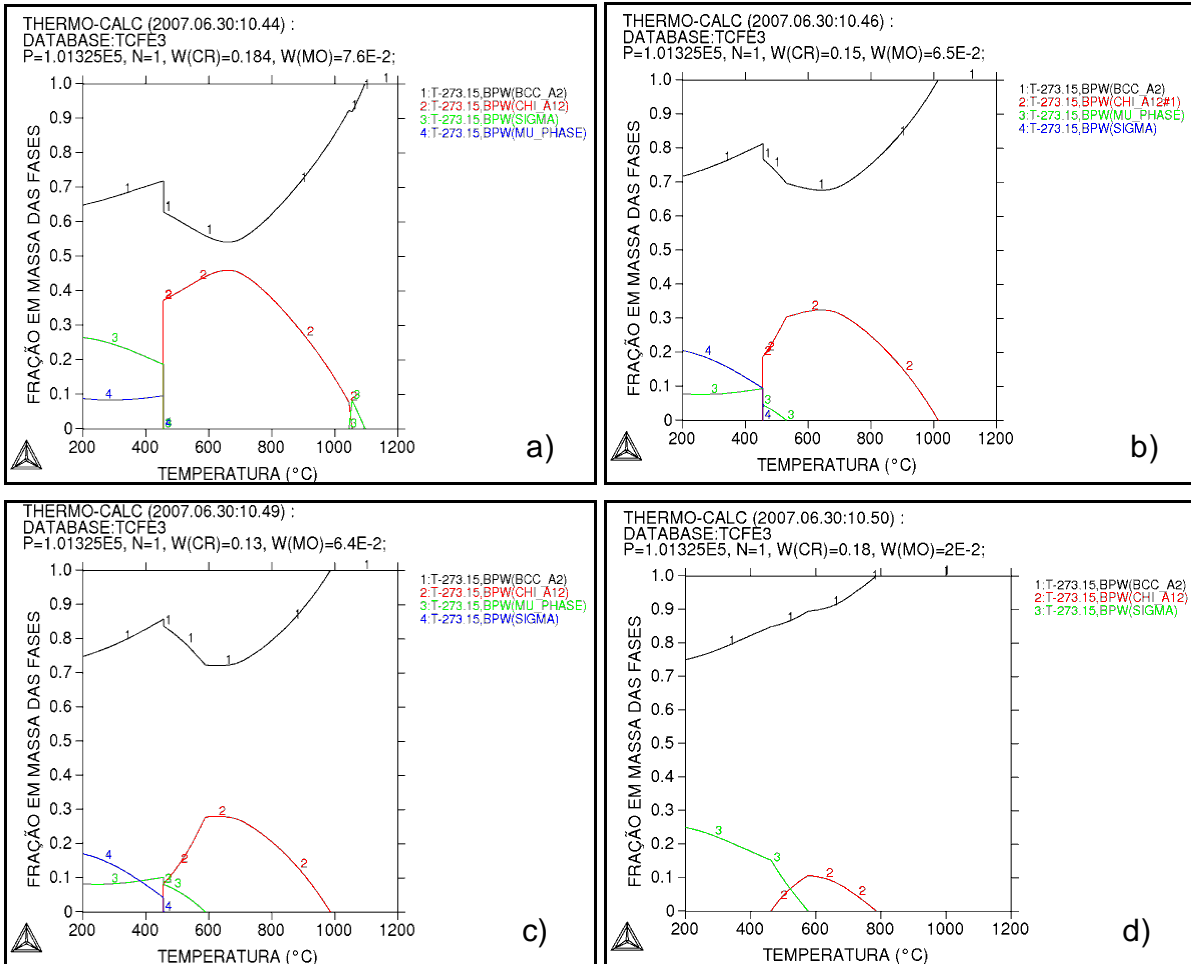


FIGURA 4.2.2 – Diagramas das ligas com a fração de massa das fases presentes em função da temperatura: (a) Fe<sub>18</sub>Cr<sub>7.6</sub>Mo; (b) Fe<sub>15</sub>Cr<sub>6.5</sub>Mo; (c) Fe<sub>13</sub>Cr<sub>6.4</sub>Mo; (d) Fe<sub>18</sub>Cr<sub>2</sub>Mo.



### 4.3 Tratamentos Térmicos

Amostras com dimensões de 10x15mm e espessura de aproximadamente 1,25 mm foram expostas as temperaturas de 400°C e 475°C por períodos de 1, 10, 100, 500 e 1000 horas e resfriadas em água (tabela 4.2). O forno utilizado para os tratamentos térmicos foi do tipo mufla disponibilizado no laboratório de caracterização de materiais (LACAM) da Universidade Federal do Ceará.

TABELA 4.2 – Tabela com tratamentos térmicos de envelhecimento.

Tipo de Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Resfriamento
Envelhecimento	400 e 475	1	Água
		10	Água
		100	Água
		500	Água
		1000	Água

Para facilitar a identificação das amostras após os tratamentos foi definida a classificação das amostras de acordo com a tabela 4.3. Como por exemplo “AY4”, ou seja, a primeira letra indica o tipo “A”, “B”, ou “C”. A segunda letra indica a temperatura de tratamento “X”(400°C) ou “Y”(475°C). O numero final indica o tempo de exposição “1”(1 hora), “2”(10 horas), “3”(100 horas), “4”(500 horas) ou “5”(1000 horas).

TABELA 4.3 – Tabela com a classificação das amostras.

TIPO	A			B			C		
Temp. 400°C X	X	1	1h	X	1	1h	X	1	1h
		2	10h		2	10h		2	10h
		3	100h		3	100h		3	100h
		4	500h		4	500h		4	500h
		5	1000h		5	1000h		5	1000h
Temp. 475°C Y	Y	1	1h	Y	1	1h	Y	1	1h
		2	10h		2	10h		2	10h
		3	100h		3	100h		3	100h
		4	500h		4	500h		4	500h
		5	1000h		5	1000h		5	1000h

Para caracterizar os três materiais foi procedida a caracterização do material objeto de pesquisa no estado de laminado a frio 50% via microscopia ótica (MO), análise de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e difração de raios X.

#### **4.4 Análise Metalográfica**

Todas as amostras no estado laminado a frio 50% e envelhecidas nas duas temperaturas foram preparadas utilizando o procedimento usual de preparação metalográfica da seguinte forma: Primeiramente realizou-se o embutimento a frio com resina. Após secagem da resina (24 horas), todas as amostras foram lixadas com lixas d'água com granulometria de 100, 220, 320, 400, 600 e 1200. Após o lixamento, as amostras foram polidas com pasta de diamante de 6 $\mu$ m, 3 $\mu$ m e 1 $\mu$ m. Para o lixamento e polimento utilizou-se politrizes disponíveis no LACAM.

Devidamente polidas as amostras foram atacadas quimicamente para revelação de suas microestruturas. Após exaustivas tentativas utilizando vários reagentes para aços ferríticos encontrados na literatura, verificou-se que o reagente que melhor revela a microestrutura dos materiais em estudo foi o Marble (4g de CuSO<sub>4</sub>, 20ml de ácido clorídrico e 20ml de água destilada) que revela em aproximadamente 10 segundos. O ataque químico foi interrompido com água, e a superfície de observação seca através da evaporação de álcool etílico absoluto com o auxílio de jato de ar quente.

Para visualizar as micrografias das amostras utilizou-se um microscópio ótico digital com câmera acoplada de modelo Olympus BX51M e com o programa Image Pro-Plus para aquisição e tratamento das imagens disponível no LACAM, como ilustrado na figura 4.4.1.



Figura 4.4.1 – Microscópio óptico digital com câmera acoplada de modelo Olympus BX51M (LACAM).

#### 4.5 Ensaio de Dureza Brinell

Foram realizadas medições de micro dureza das amostras envelhecidas nas duas temperaturas, para serem comparadas com a dureza do material laminado a frio com redução de 50%. Também foi realizado ensaio de dureza Brinell e foi executado com as amostras como recebidas, após a laminação a quente e após solubilização segundo a norma NBR-NM 187-1 (1999), com a seguinte configuração: esfera de aço de  $\varnothing 2,5$  mm, carga de 187,5 Kgf e tempo de 30 segundos. A figura 4.5.1 apresenta o equipamento de dureza utilizado disponível no LACAM.



Figura 4.5.1 – Equipamento de ensaio de dureza Rockwell (LACAM).

Para o cálculo da média das durezas foram descartadas a maior e menor medida de dureza das cinco medidas feitas.

Os testes de microdureza foram realizados em um microdurômetro digital modelo HMV da marca Shimadzu e os parâmetros utilizados em todos os ensaios foram: carga de 9.807N(HV1) e tempo de penetração de 15 s. A figura 4.5.2 apresenta o equipamento de microdureza utilizado disponível no LACAM.

Para os testes de microdureza também foram realizadas cinco medidas e para o cálculo da média das durezas foram descartadas a maior e menor medida. Nestes testes a superfície das amostras encontrava-se polidas com pasta de diamante de 1 $\mu$ m.



Figura 4.5.2 – Microdurômetro digital modelo HMV da marca Shimadzu (LACAM).

#### 4.6 Ensaio de PERC

A técnica empregada para se avaliar a corrosão intergranular neste trabalho foi a polarização eletroquímica de reativação potenciocinética cíclica (PERC). Estes ensaios consistem na construção de uma pilha eletroquímica que promoverá uma aceleração do processo corrosivo da amostra.

A pilha utilizada nestes experimentos era formada por dois eletrodos, um de referência (calomelano saturado) e um contra eletrodo de Pt (platina), um eletrólito, composto pela solução 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,01M KSCN, e um eletrodo de trabalho (peça a ser testada).

Na técnica PERC, o corpo de prova é submetido a uma varredura de potencial na direção anódica a partir do potencial de corrosão (varredura de ativação), até atingir a região de passivação, quando então a direção de varredura é revertida até

o potencial de corrosão (varredura de reativação) (HERCULANO, 2004). Neste experimento o índice que mede o grau de corrosão intergranular, que neste caso chamamos de fragilização, é a razão entre a corrente máxima obtida durante a varredura de passivação ( $I_r$ ) e a corrente máxima obtida durante a varredura de ativação ( $I_a$ ).

Todos os testes foram realizados a uma temperatura ambiente ( $28 \pm 1$ )°C e uma velocidade de varredura de 1mV/s. A leitura dos valores de corrente e tensão obtidos a partir da célula em operação foram feitos em uma espécie de fonte chamada Autolab.

Essas informações eram enviadas a um computador, onde o programa GPES4 gerava os gráficos de corrente versus tensão em tempo real necessários para obtenção dos valores de  $I_r$  e  $I_a$ . Para plotagem e análise dos gráficos foi utilizado o programa Origin 6.0 professional.

Os ensaios eletroquímicos das amostras com e sem envelhecimento em ambas as temperaturas foram realizados no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Analítica e Físico-química da Universidade Federal do Ceará, e para sua realização foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- ? Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 30;
- ? Programa para micro-computador G.P.E.S. (General Purpose Electrochemical Systems) versão 4.4 para leitura das medidas eletroquímicas;
- ? Célula eletroquímica contendo: 01 becker 150 ml, 01 eletrodo de platina (contra-eletrodo), 01 eletrodo de referência (calomelano saturado), 01 capilar de Luggin e 01 eletrodo de trabalho contendo o material a ser investigado;
- ? Micro-computador ligado ao potenciostato AUTOLAB PGSTAT 20;
- ? Solução 0,5M  $H_2SO_4$  + 0,01M KSCN;
- ? Lixas de carbetos de silício de granulometria nº 200, 300 e 400;
- ? Resina epóxi para embutimento a frio;
- ? Tubos de PVC de 3/4;
- ? Fio de cobre.

As amostras foram embutidas com resina a frio com um fio de cobre rígido para possibilitar o contato elétrico na amostra e com isso podermos montar a célula como apresentado na figura 4.6.1

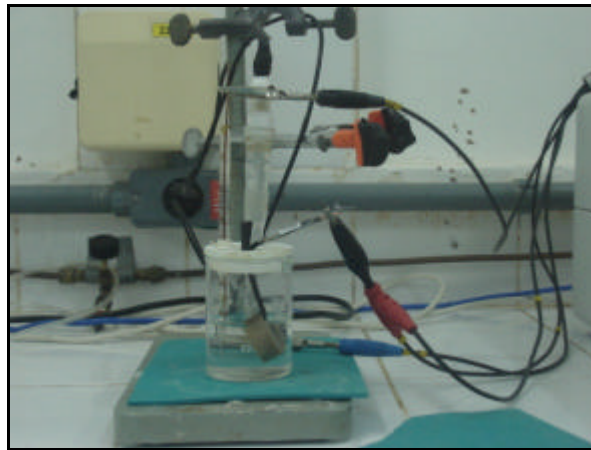


FIGURA 4.6.1 – Célula eletroquímica do ensaio de PERC

As superfícies das amostras foram preparadas até a lixa N°400, em seguida para mensurar a degradação do aço causado pela formação da fase  $\epsilon'$  nas amostras envelhecidas, utilizou-se célula eletroquímica esquematizada na figura 4.6.2 a temperatura ambiente.

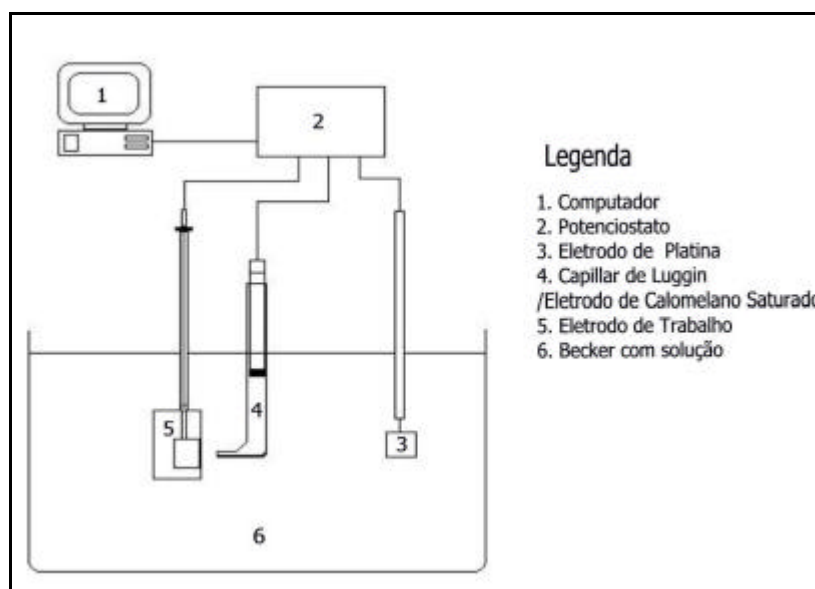


FIGURA 4.6.2 – Esquema da montagem do ensaio de PERC

Esta degradação foi avaliada pelo o valor da razão entre a corrente máxima de reativação ( $I_R$ ) pela a corrente máxima de ativação ( $I_A$ ) (figura 4.6.3). A varredura se deu a partir de um potencial de circuito aberto em média de  $-480 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  ( $E_{\text{CORR}}$ ), com reversão em  $300 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  e terminando novamente em  $-480 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ , com uma velocidade de varredura de  $1 \text{ mV/s}$ .

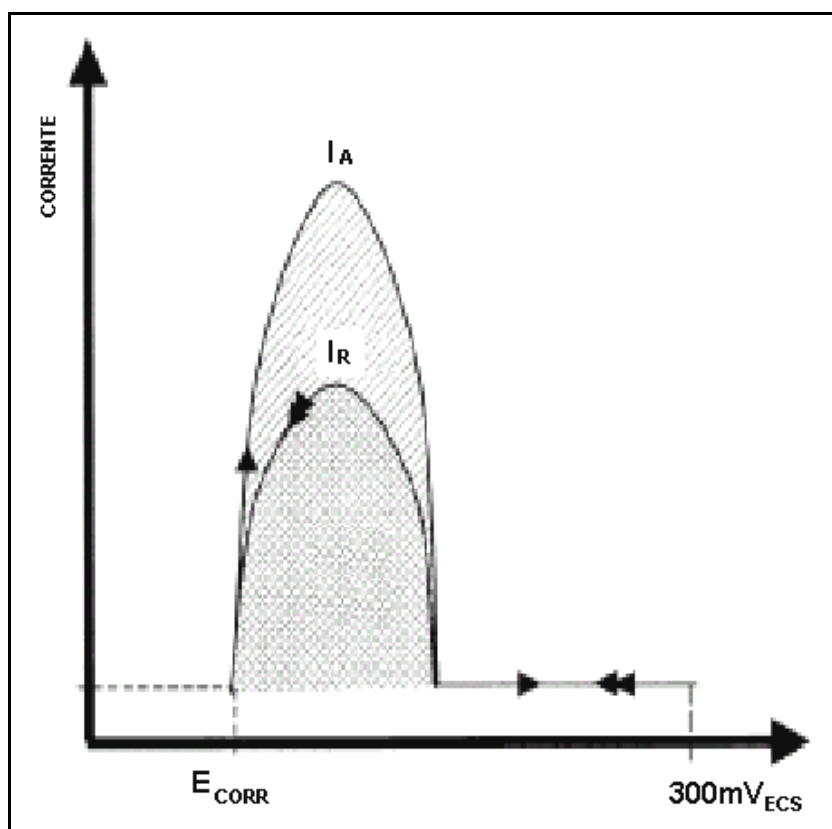


FIGURA 4.6.3 – Esquema do gráfico de PERC

A figura 4.6.4 mostra a célula e o equipamento (AUTOLAB PGSTAT 30) do ensaio de PERC com uma das amostras sendo ensaiada no Laboratório de Eletroquímica.



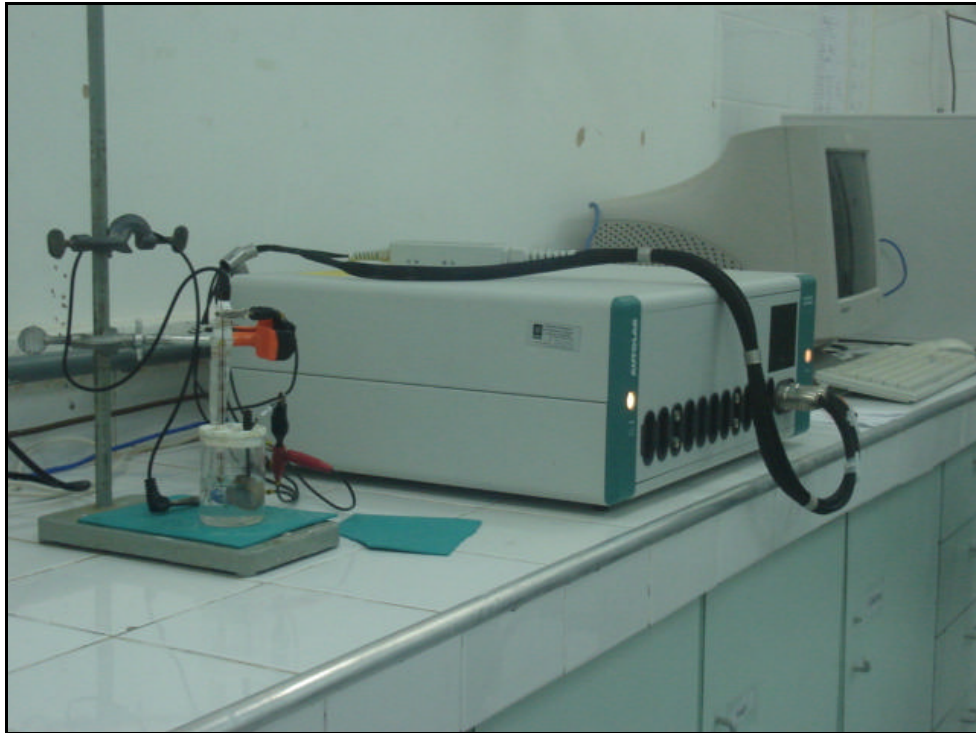


FIGURA 4.6.4 – Ensaio de PERC sendo realizado.

#### 4.7 Difração de Raio– X

Na difração de raios - X procurou-se comprovar as fases presentes na microestrutura do material laminado a frio, com redução de 50% e após o envelhecimento na temperatura de 475°C, expostas durante 500 e 1000 horas. As amostras envelhecidas na temperatura de 475°C por tempos de 500 e 1000 horas foram escolhidas para os ensaios de difração de raios - X por serem as amostras na situação mais crítica e foram comparadas com as amostras laminadas a frio. A superfície das amostras analisadas foram lixadas com lixas de granulometria 400. Os ensaios de difração de raios - X foram realizadas após a metalografia e ensaios de PERC.

As medidas de difração foram feitas num difratômetro X'Pert Philips® e aquisição dos dados feitas pelo pacote de programas pertencentes ao equipamento (X'Pert Data Collector, X'Pert Graphs and Identify e X'Pert Organizer). Os parâmetros

para as medidas foram: tubo de cobalto com monocromador, intervalo de varredura entre os ângulos 40 e 130°, passo de 0,02°, tempo por passo 2,5 s e velocidade de varredura de 0,008 °/s. Deve ser ressaltado que estes parâmetros foram mantidos para todas as medidas de raios - X feitas neste trabalho. O equipamento utilizado é mostrado na figura 4.7.1 disponibilizado no LACAM.



FIGURA 4.7.1 – Difratorômetro X'Pert Philips® (LACAM).

Através da técnica de difração de raios - X é possível quantificar as fases presentes na microestrutura de uma amostra, basta para isso, de posse de um difratograma, realizar, por meio de programas específicos, um refinamento dos picos encontrados. A fração volumétrica de uma fase específica é proporcional tanto a sua intensidade quanto ao seu fator de espalhamento (CULLITY, 1956).

Outra finalidade da difração é a detecção de precipitados. Assim sendo, a aplicação desta técnica neste trabalho visou apenas observar o surgimento de novas fases ou precipitados, ou seja, caracterização de fases presentes e detecção de precipitados.

#### 4.8 Espectroscopia Mössbauer

Foi utilizado um equipamento de medida que consistiu de um espectrômetro Mössbauer convencional de aceleração constante, representado na figura 4.8.1.

As medidas de espectrometria Mössbauer foram realizadas utilizando-se a geometria de transmissão com uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Ródio. O equipamento é constituído por um multicanal MCD-2 da marca FAST ComTec, operando no modo MCS (*multichannel scaling*), um gerador de funções e driver de velocidades da marca FAST operando no modo senoidal.

A velocidade relativa de calibração do equipamento é feita com referência ao espectro do  $\gamma$ -Fe, de forma que a velocidade zero e a origem do deslocamento isomérico correspondem ao centro do espectro do  $\gamma$ -Fe. Os espectros foram ajustados utilizando-se distribuições de campo magnético hiperfino e subespectros discretos.

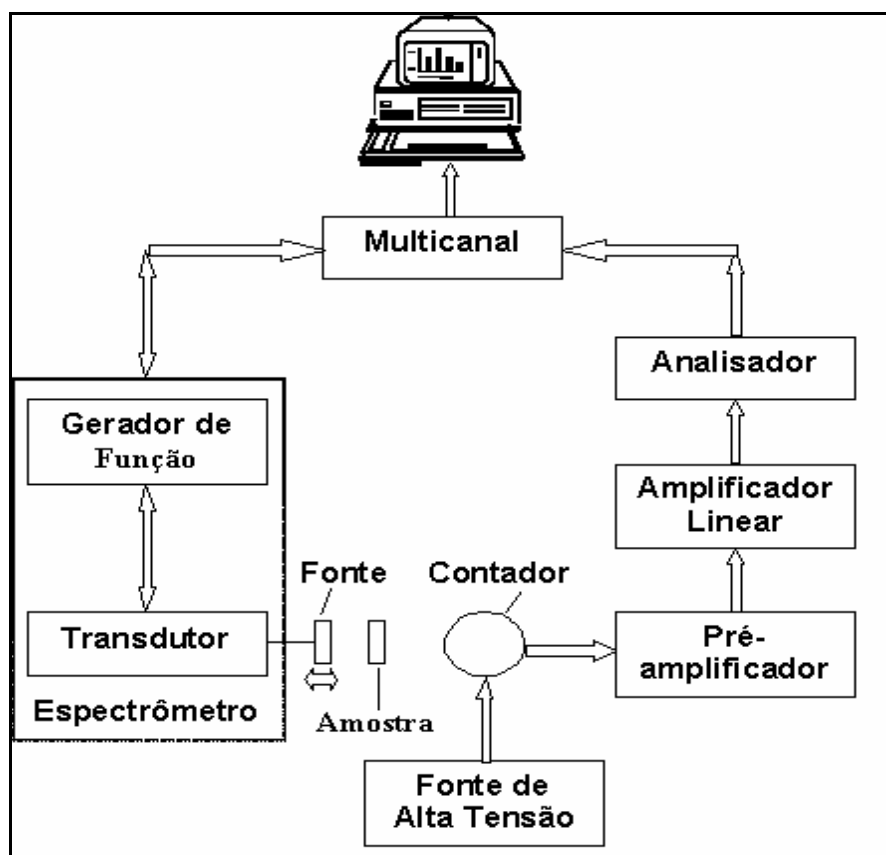


FIGURA 4.8.1 – Distribuição em blocos do espectrômetro Mössbauer.

Para obtenção da espessura desejada das amostras foi necessário embutir as amostras em baquelita e em seguida desbastadas com lixas de granulometrias de 100, 220, 400 e 600, em uma politriz de bancada disponível no LACAM. A área de cada amostra para Mössbauer foi de dimensões de 10X10mm aproximadamente. Para medição da espessura foi utilizado um paquímetro digital de 150mm da marca Diginess e um micrômetro da marca Mitutoyo. Os espectros foram formados numa geometria de transmissão, com amostras entre 0,06 e 0,04 mm de espessura a temperatura ambiente e com uma fonte de  $^{57}\text{Co}$  em Rh, movimentando-se senoidalmente.

O equipamento utilizado é apresentado na figura 4.8.2 disponível no Laboratório de Espectrômetria Mössbauer da UFC.



FIGURA 4.8.2 – Equipamento de espectrometria Mössbauer.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização Inicial

Todas as amostras apresentaram apenas uma fase ferrítica a devido ao teor de cromo acima de 13%, pois pelo diagrama de fases do sistema Fe-Cr sabemos que para as concentrações de cromo nos materiais em estudo, a estrutura presente é constituída apenas de ferrita a, para quase todas as temperaturas (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

A dureza das amostras como recebidas esta apresentada na tabela 5.1. A amostra “A” com maior teor de Cr foi a que apresentou maior dureza. A amostra “C”, apesar de um menor teor de Cr, apresentou dureza superior à amostra “B”. As amostras foram recebidas na condição forjada a quente e provavelmente a amostra “C” deva ter sido trabalhada até uma temperatura mais baixa.

Já na tabela 5.2 apresentamos as durezas das amostras após a laminação a quente na temperatura de 900°C e como já era esperado houve um aumento na dureza em todas as amostras, devido ao tratamento termomecânico na temperatura de 900°C e resfriamento em água.

Após a laminação a quente as amostras foram tratadas a 950°C por 45 minutos e resfriadas em água para recuperar a dureza inicial como mostra a tabela 5.3. Observamos que a dureza ficou um pouco superior a dureza inicial, devido a esta temperatura ser baixa para a solubilização das três composições estudadas. Por causa da temperatura final do processo de laminação e da formação de fases fragilizantes, a solubilização foi feita a uma temperatura de 950°C, temperatura baixa para a liga com maior teor de Cr e Mo, mas proposital para forçar condições adversas na utilização da liga.

A tabela 5.4 apresenta a dureza das amostras após a laminação a frio com redução de 50%, observa-se um aumento na dureza em todas as amostras. As amostras “B” e “C” apresentaram um aumento de dureza maior do que a amostra “A”, tanto que, as medidas de durezas das três amostras estão muito semelhantes.

A figura 5.1.1 mostra a metalografia dos três tipos de materiais após laminação a frio (50%) utilizando microscopia óptica, apresentando uma matriz 100% ferrítica (fase cinza). O reagente utilizado para revelar os contornos de grão foi o Marble (VOORT, 2000).

As amostras foram deformadas a frio com o intuito de aumentar a tendência à formação da fase  $\alpha'$  nas amostras, pois como visto na literatura, o trabalho a frio acelera o envelhecimento principalmente em ligas com alto teor de cromo (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

TABELA 5.1 – Tabela com a dureza em Brinell das amostras como recebidas.

<b>Dureza das amostras como recebidas (HB)</b>						
<b>TIPO</b>	M1	M2	M3	M4	M5	<b>MEDIA</b>
<b>A</b>	216	211	218	212	216	<b>215</b>
<b>B</b>	185	191	191	185	196	<b>189</b>
<b>C</b>	194	197	194	191	204	<b>195</b>

TABELA 5.2 – Tabela com a dureza em Brinell das amostras após a laminação a quente.

<b>Dureza das amostras após laminação a quente a 900°C (HB)</b>						
<b>TIPO</b>	M1	M2	M3	M4	M5	<b>MEDIA</b>
<b>A</b>	336	353	344	327	311	<b>336</b>
<b>B</b>	286	336	327	336	301	<b>321</b>
<b>C</b>	286	237	301	353	271	<b>286</b>

TABELA 5.3 – Tabela com a dureza em Brinell das amostras após tratamento a 950°C por 45 min.

<b>Dureza das amostras após solubilização a 950°C por 45 minutos (HB)</b>						
<b>TIPO</b>	M1	M2	M3	M4	M5	<b>MEDIA</b>
<b>A</b>	258	251	243	247	257	<b>252</b>
<b>B</b>	239	219	218	213	208	<b>217</b>
<b>C</b>	220	222	231	226	212	<b>223</b>

TABELA 5.4 – Tabela com a dureza em Brinell das amostras após laminação a frio de 50%.

<b>Dureza das amostras após laminação a frio com redução de 50% (HB)</b>						
<b>TIPO</b>	M1	M2	M3	M4	M5	<b>MEDIA</b>
<b>A</b>	319	321	332	291	307	<b>316</b>
<b>B</b>	305	317	313	323	298	<b>312</b>
<b>C</b>	289	295	312	322	299	<b>302</b>

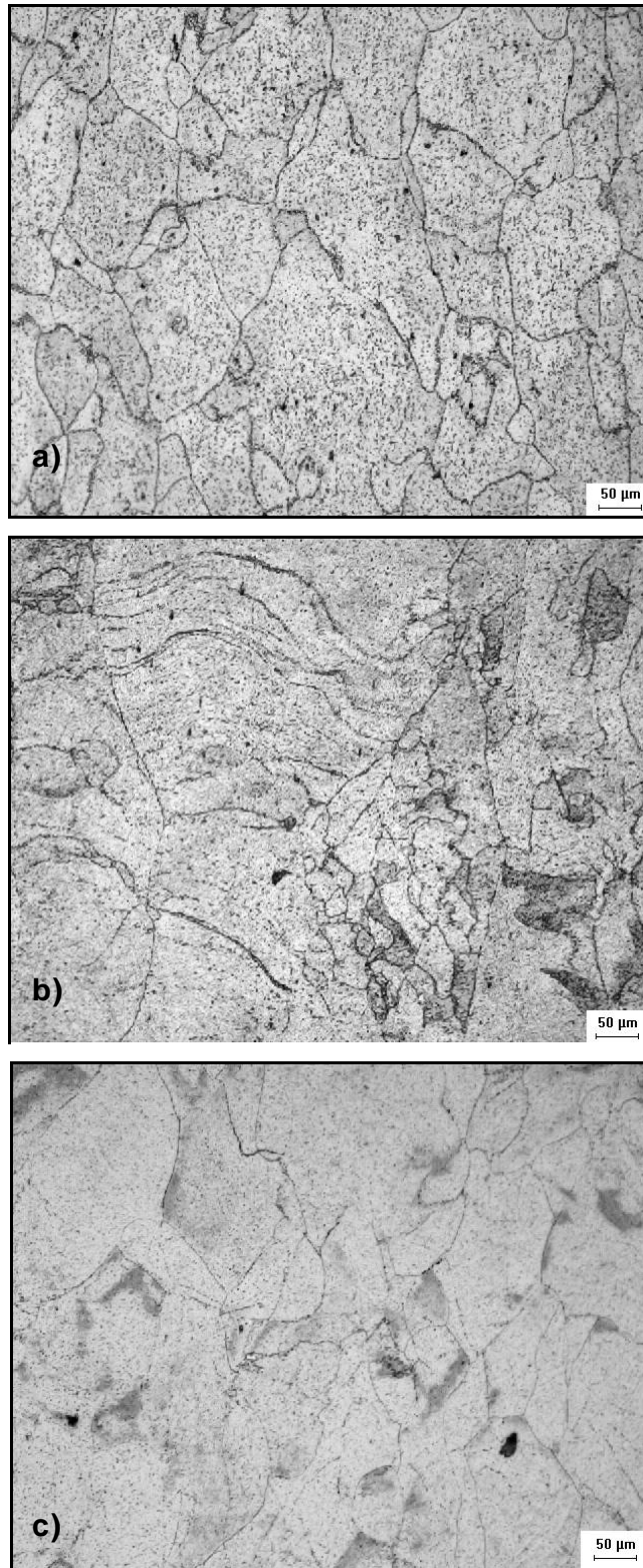


FIGURA 5.1.1 – Micrografia dos três tipos de aço após laminação a frio (50%). Ataque: Marble. Aumento: 200X. a) amostra tipo A. b) amostra tipo B. c) amostra tipo C.

A figura 5.1.2 apresenta os difratogramas das três amostras laminadas a frio. Podemos observar em todas as amostras após laminação a frio (não envelhecidas) os picos de difração da fase  $\gamma$ , porém observa-se na amostra “A” um pico característico da presença de fase  $\chi$  (chi) em pequena quantidade. Esta fase  $\chi$  (chi) provavelmente está presente na amostra “A” devido à baixa temperatura de solubilização (950°C) utilizada para este tipo de material com alto teor de Cr e Mo.

Esta presença da fase  $\chi$  na amostra “A”, pôde ser observada tanto nos resultados de PERC (figura 5.4.1) quanto nos resultados de Mössbauer (figura 5.2.5).

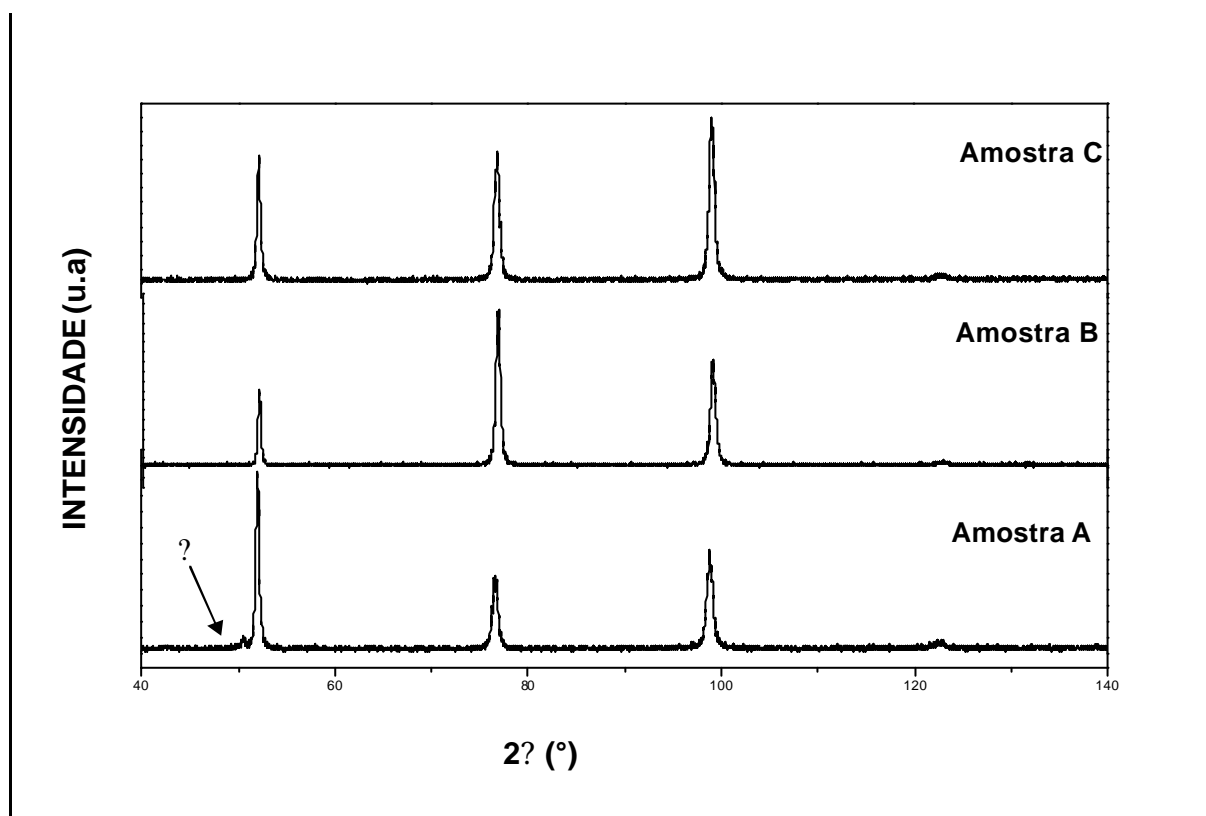


FIGURA 5.1.2 – Difratogramas das três amostras após laminação a frio (tubo de cobalto com monocromador, passo de 0,02°, tempo por passo 2,5 s e velocidade de varredura de 0,008°/s).

A figura 5.1.3 apresenta o resultado da análise de energia dispersiva de raios-x (EDX) confirmando a análise química realizada que foi apresentada na tabela 4.1.



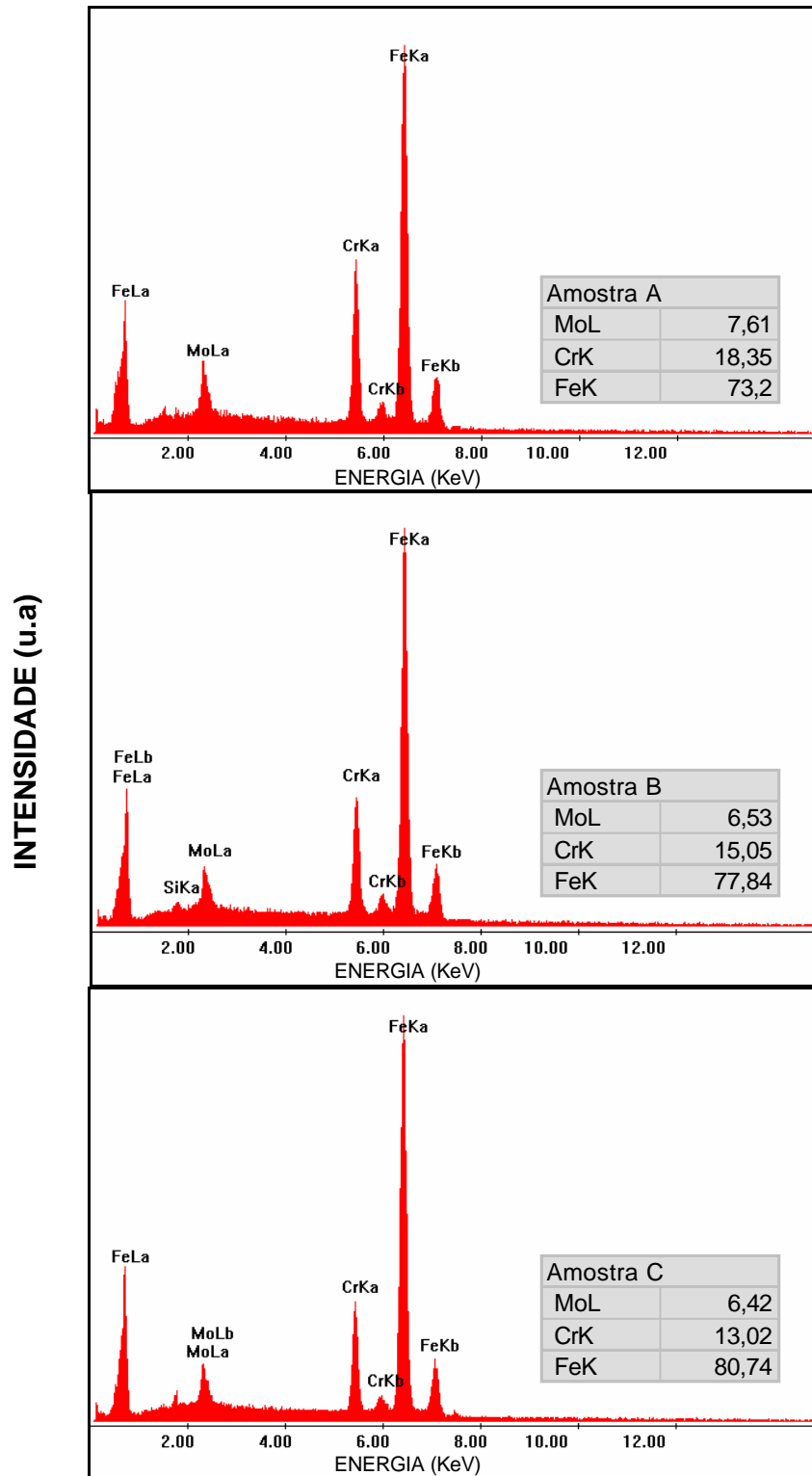


FIGURA 5.1.3 – Análise de EDX dos três tipos de aço na condição de como recebido com os principais elementos da liga (erro de aproximadamente 5%).

Na prática, para verificar esses resultados teóricos obtidos pelo Thermo-Calc para a temperatura de solubilização, foram realizados tratamentos térmicos preliminares.

Foram cortadas amostras dos três tipos de liga após laminação a quente, em seguida foram aquecidas em temperaturas de 800, 900, 1000, 1050 e 1100°C com tempos de 5 e 30 minutos (figuras 5.1.4 e 5.1.5) nos materiais A, B, C e ASI 444 e resfriadas em água.

Após esses tratamentos foram realizadas medidas de dureza com cinco medidas em cada amostra. Para calcularmos a média em cada amostra foram desprezados o maior e menor valores obtidos e realizado a média das três. Após isso foram grafadas as figuras 5.1.4 e 5.1.5.

Tendo como base esses resultados, escolhemos a temperatura de 950°C na qual apresentou menor valor de dureza para as ligas, pois elas após solubilização a 950°C seriam laminadas a frio em um laminador de bancada (figura 4.1.3) e com esse tratamento seria mais fácil a laminação. O tempo de exposição foi escolhido um pouco maior (45 minutos) para uma melhor uniformidade nas propriedades do material.

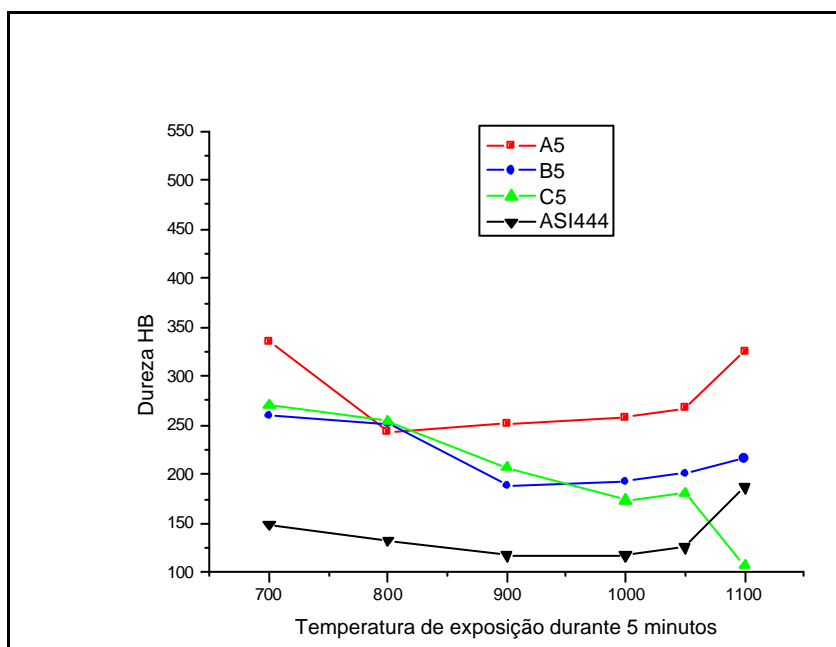


FIGURA 5.1.4 – Variação da dureza Brinell (HB) com a temperatura de exposição durante um período de 5 minutos (erro de aproximadamente 6%).

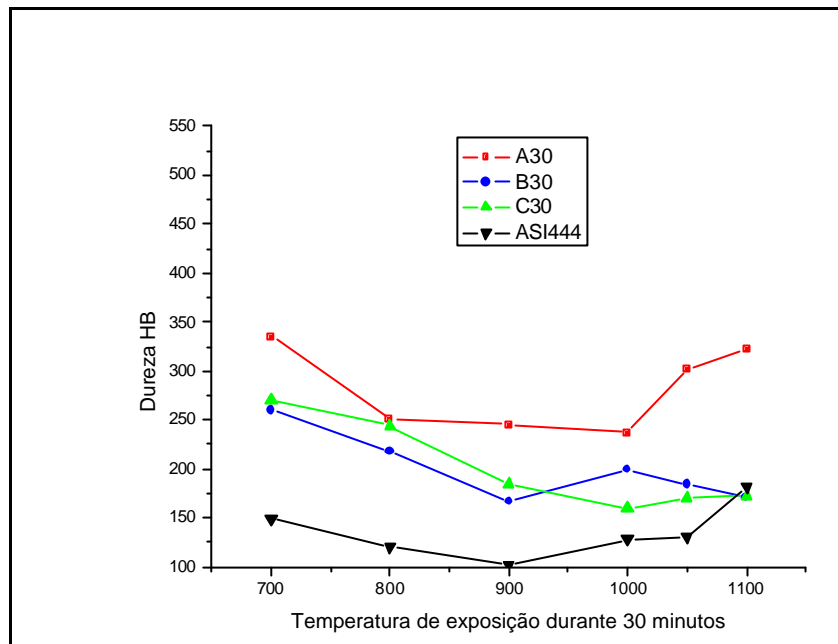


FIGURA 5.1.5 – Variação da dureza Brinell (HB) com a temperatura de exposição durante um período de 5 minutos (erro de aproximadamente 6%).

## 5.2 Caracterização Estrutural

### 5.2.1 Resultados da Difração de Raios – X

De acordo com o que foi comentado na metodologia experimental foi necessária a utilização de um programa de ajuste dos picos, sendo este responsável por determinar a posição angular exata dos picos de ferrita, assim como de outras fases precipitadas, caso estas ocorressem. Com base no banco de dados contido no programa PCPDFwin e na intensidade do pico mostrado no difratograma, foram caracterizadas as amostras antes e depois do tratamento de envelhecimento a 475°C por 500 e 1000 horas. Estas condições foram escolhidas por serem as condições mais críticas de tratamento deste trabalho.

As figuras 5.2.1, 5.2.2 e 5.2.3 apresentam os difratogramas das amostras escolhidas para a aplicação desta técnica. Cada figura apresenta um tipo de amostra e cada difratograma uma condição de tratamento. É importante notar que em todos os difratogramas não foi possível caracterizar a formação de novas fases com o envelhecimento devido à limitação desta técnica. Esta limitação pôde ser observada quando observamos os resultados de espectroscopia Mössbauer na qual apresentou um surgimento de fase paramagnética após tratamentos de envelhecimento e também pelos resultados de PERC e de dureza.

A amostra “A”, que antes do envelhecimento apresentou um pico de fase  $\gamma$ , não foi verificado um aumento deste pico ou aparecimento de novos.

Baseado nos resultados de difração de raios – X ficou comprovado que não ocorreu nenhuma formação de nova fase ou precipitados que possam ser detectados pela técnica de raios – X após o tratamento de envelhecimento a 475°C por 500 e 1000 horas em todas as amostras. Na amostra “A” ficou caracterizado a presença da fase matriz ferrítica (fase  $\alpha$ ) e uma pequena concentração de fase  $\gamma$  (fase  $\chi$ ). Já as amostras “B” e “C” apresentaram apenas os picos da fase matriz ferrítica (fase  $\alpha$ ).

Não foi possível observar a formação da fase  $\alpha'$  por difração de raios – X, pois de acordo com a literatura esta técnica não detecta a fase  $\alpha'$  devido ao parâmetro de rede dela ser muito próximo ao parâmetro de rede da matriz  $\alpha$ .

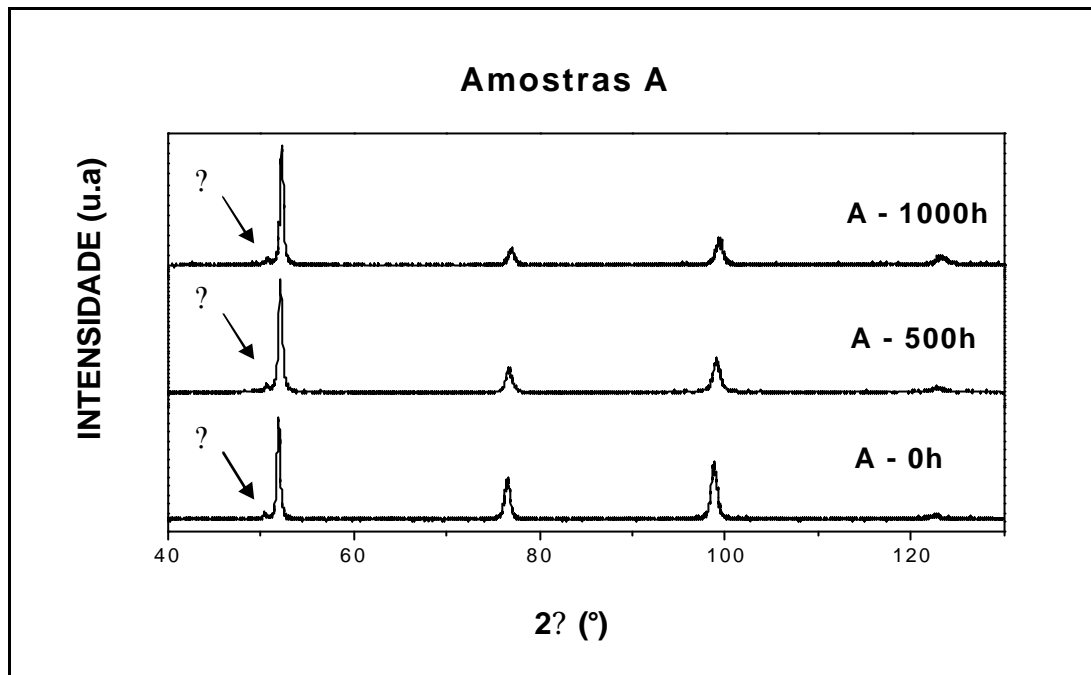


FIGURA 5.2.1 – Difratogramas da amostra “A” nas três condições de envelhecimento a 475°C (tubo de cobalto com monocromador, passo de 0,02°, tempo por passo 2,5 s e velocidade de varredura de 0,008°/s).

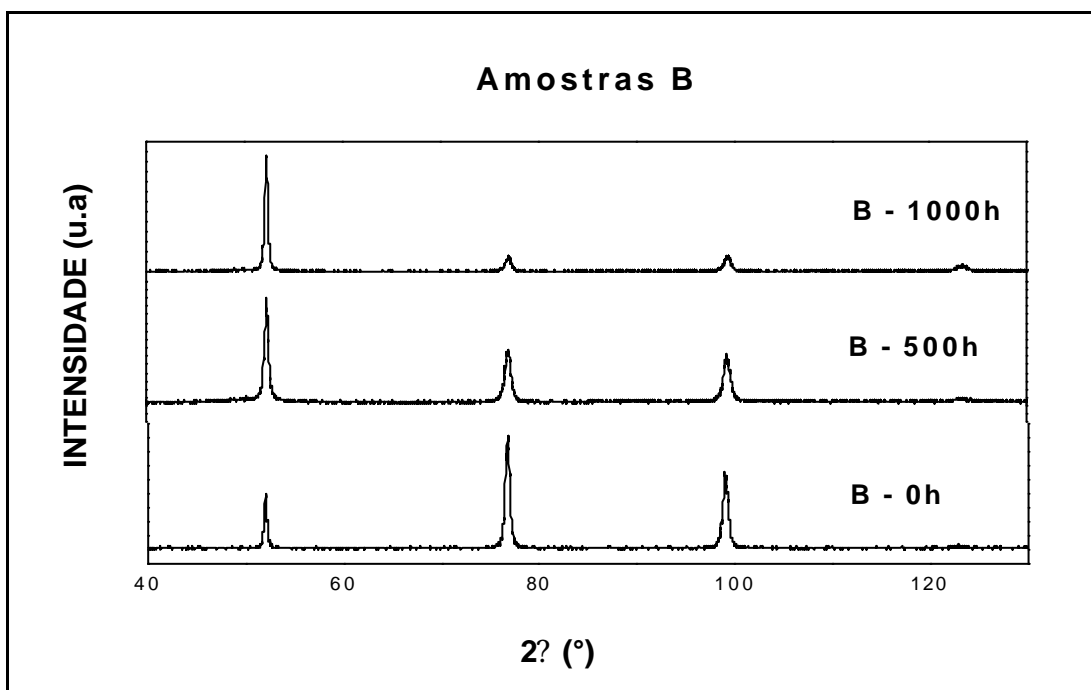


FIGURA 5.2.2 – Difratogramas da amostra “B” nas três condições de envelhecimento a 475°C (tubo de cobalto com monocromador, passo de 0,02°, tempo por passo 2,5 s e velocidade de varredura de 0,008°/s).

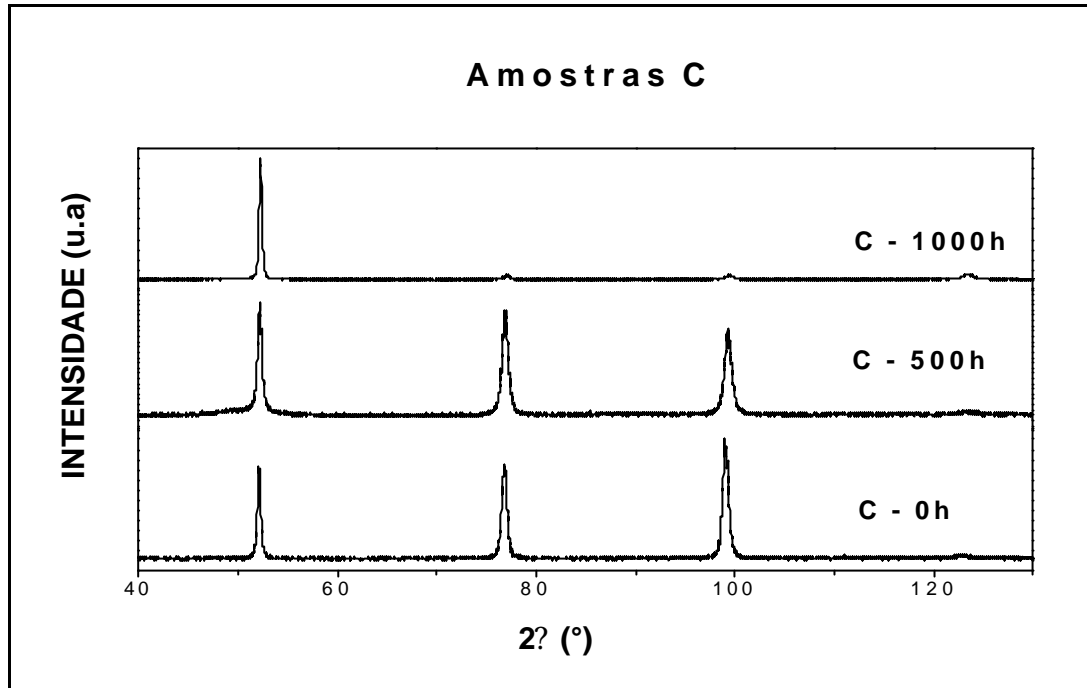


FIGURA 5.2.3 – Difratogramas da amostra “C” nas três condições de envelhecimento a 475°C (tubo de cobalto com monocromador, passo de 0,02°, tempo por passo 2,5 s e velocidade de varredura de 0,008°/s).

## 5.2.2 Espectroscopia Mössbauer

Como foi visto na revisão bibliográfica, a ferrita  $\alpha'$  presente nos aços inoxidáveis ferríticos é ferromagnética e é sabido que estes aços tornam-se frágeis quando expostos a temperaturas menores que 500° C por um longo tempo (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994). O fenômeno de fragilização é atribuído à decomposição da ferrita original que se decompõe em duas novas fases ferríticas, uma fase  $\alpha'$  rica em ferro (magnética) e uma outra fase  $\alpha''$  rica em cromo (paramagnética).

A técnica de espectroscopia Mössbauer demonstrou que é possível detectar a fase  $\alpha''$  em seus primeiros estágios de formação nos aços inoxidáveis. Um exemplo disto é apresentado na figura 5.2.4 que mostra o espectro do aço inoxidável ferrítico AISI 444 sem nenhum tratamento. Um sexteto é mostrado, caracterizando um material magnético, ou seja, a presença da ferrita  $\alpha'$  (SOLOMON & LEVINSON, 1978).

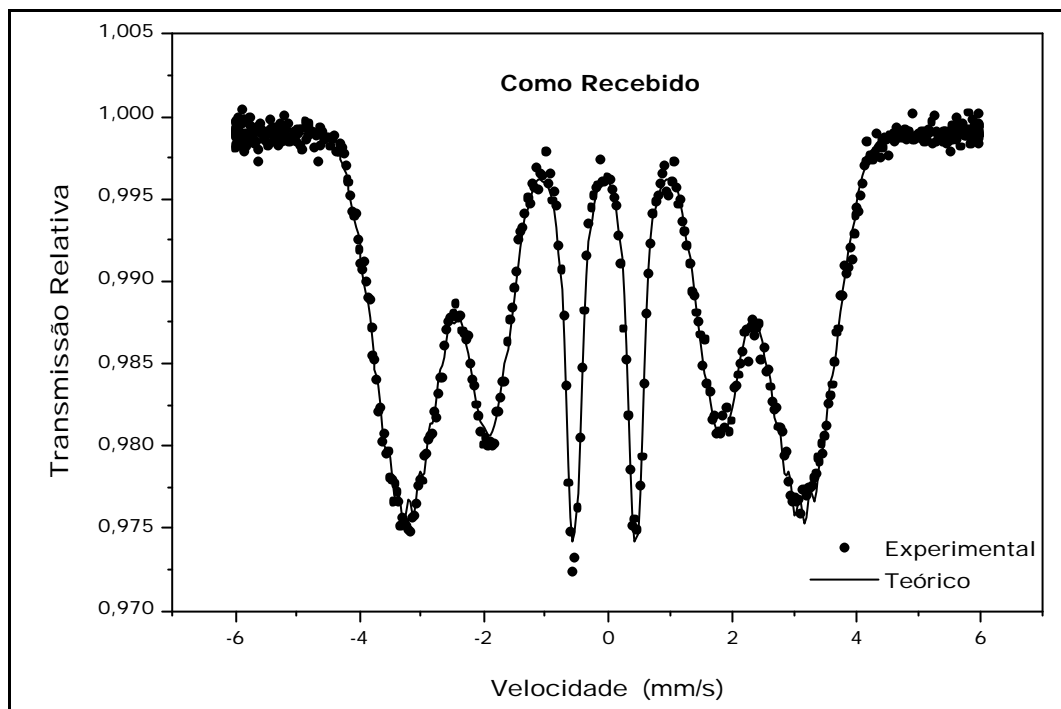


FIGURA 5.2.4 – Espectro da amostra como recebida (SOLOMON & LEVINSON, 1978).

A figura 5.2.5 apresenta os espectros das três amostras laminadas a frio (50%) sem envelhecimento. A amostra “A” apresenta uma pequena concentração de fase paramagnética enquanto as outras só apresentam fase magnética. Foi constatado na amostra “A” tanto nos resultados de PERC como também pela técnica de difração de raios – X a presença de uma outra fase. No caso da amostra “A” a fase paramagnética detectada no Mössbauer foi caracterizada pela difração de raios – X como fase ? ( $\chi$ ).

Ao lado dos espectros é apresentada uma distribuição de campo hiperfino mostrando o valor médio do campo de cada amostra. Com isso podemos observar um deslocamento vertical comparando uma distribuição com a outra, ou seja, uma mudança no valor médio do campo magnético de uma amostra para outra devido a diferentes concentrações de Cr e Mo das amostras. Isto implica dizer que quanto maior for a concentração de Cr e Mo menor será o valor do campo.

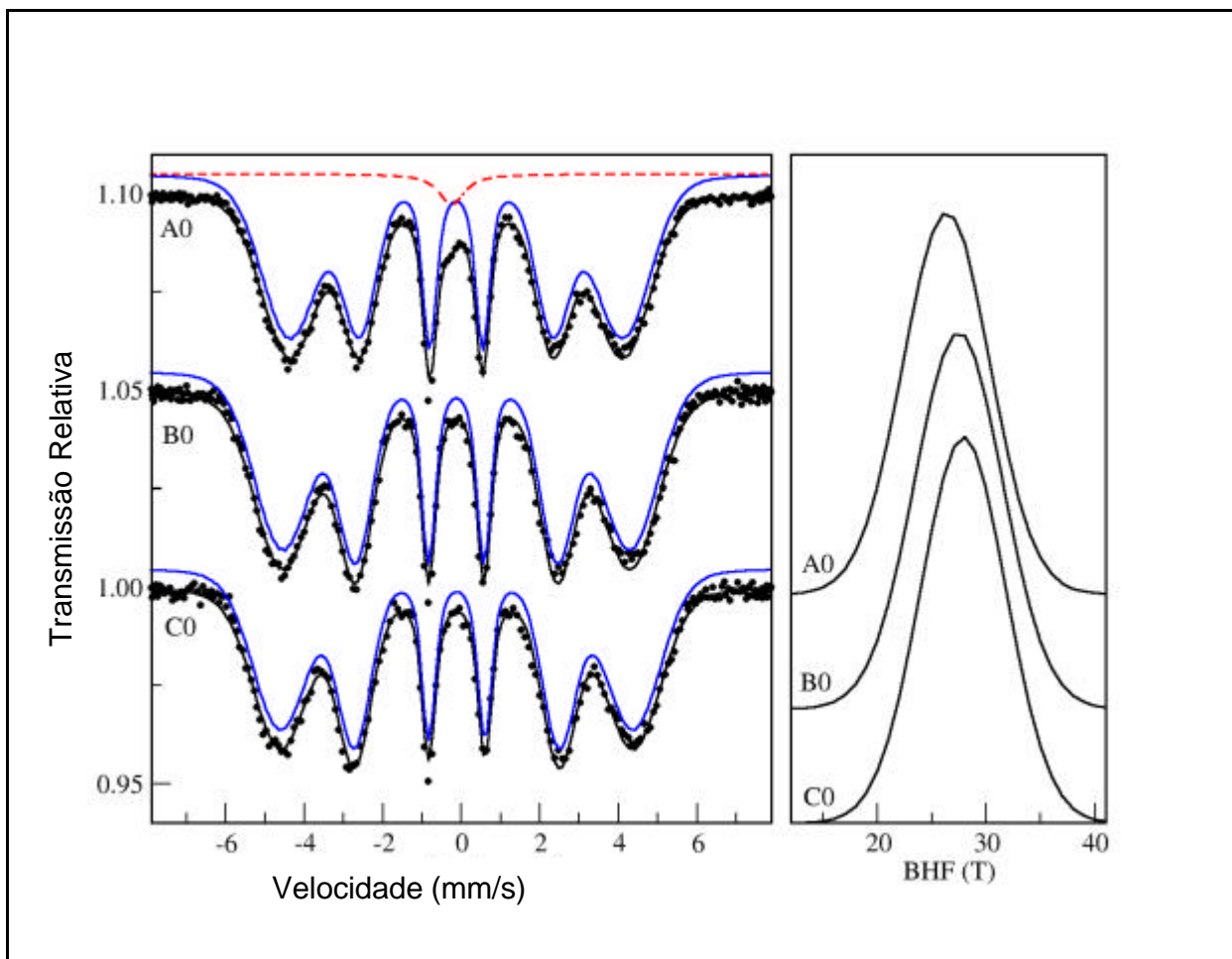


FIGURA 5.2.5 – Espectros das amostras laminadas a frio (50%) sem envelhecimento.

Devido aos teores de Cr e Mo serem muito próximos entre as amostras “B” e “C”, nos detemos em analisar dois tipos de amostras, que são as de maior concentração de cromo (tipo “A”) e as de menor concentração de cromo (tipo “C”).

As figuras 5.2.6 e 5.2.7 apresentam os espectros das duas amostras (tipos “A” e “C”) após o envelhecimento a 400°C. O subespectro em azul representa fase magnética e o subespectro em vermelho pontilhado representa a fase paramagnética. O espectro em preto representa o somatório dos subespectros em azul e vermelho teóricos, enquanto que os pontos em preto representam as medidas experimentais obtidas. Após os ajustes das curvas, foi observado que a partir de 100 horas de envelhecimento a 400°C, a amostra “C” apresenta um pico da fase paramagnética e com o aumento do tempo, a área desse pico aumenta lentamente como observado para a amostra “C” em 1000 horas. Já a amostra



“A”, que apresentava um pequeno pico na condição inicial, a partir de 100 horas de envelhecimento a 400°C, teve um considerável aumento da área desse pico da fase paramagnética. Com o aumento do tempo, a área desse pico aumenta lentamente como observado para a amostra “A” em 1000 horas. Comparando as medidas, a amostra “A” apresentou uma formação maior de fase paramagnética, este fato deve-se a alta concentração de cromo da amostra “A” e com isso, ela torna-se mais susceptível a formação da fase paramagnética (fase a’).

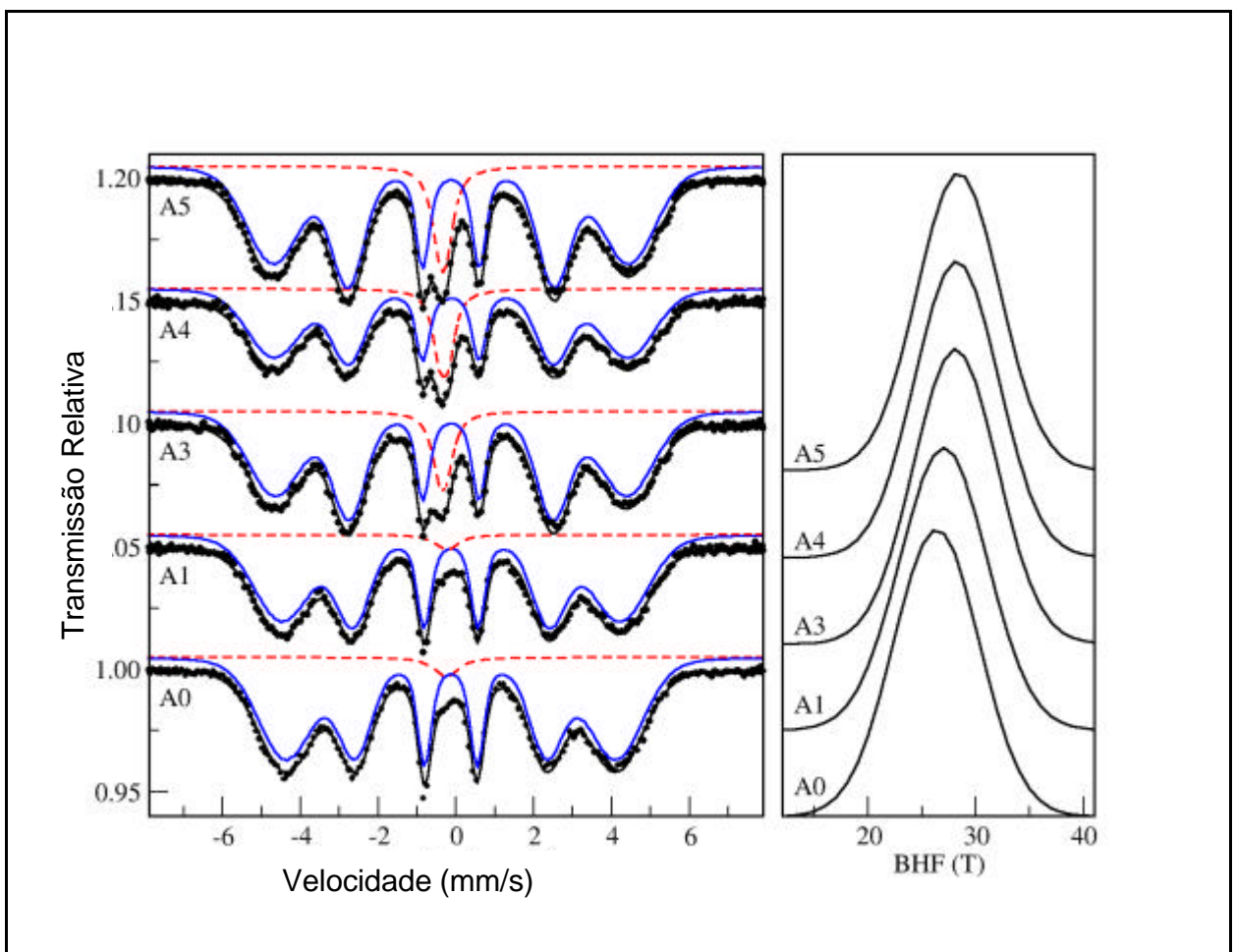


FIGURA 5.2.6 – Espectros da amostra “A” envelhecida a 400°C por 0, 1, 100, 500 e 1000 horas.

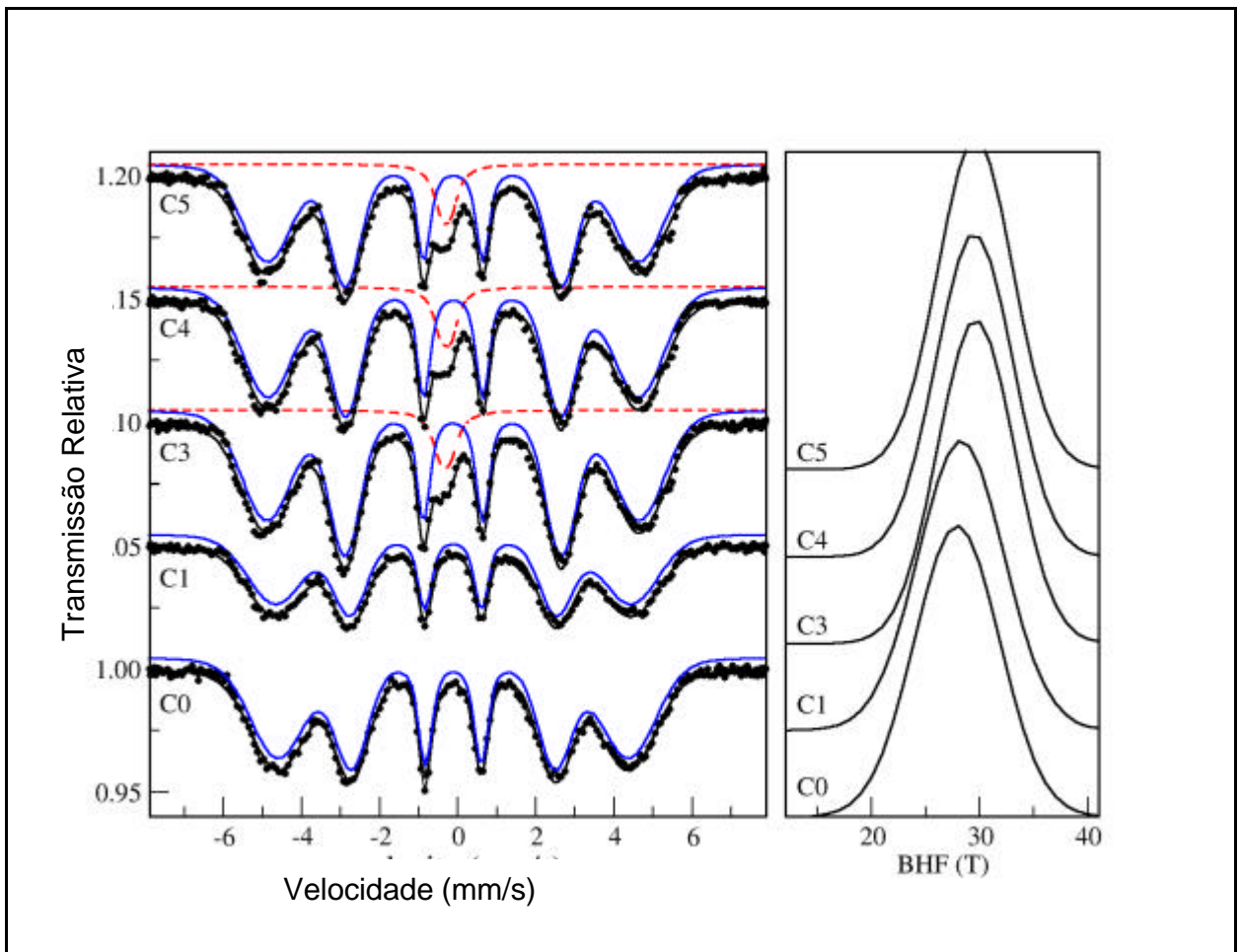


FIGURA 5.2.7 – Espectros da amostra “C” envelhecida a 400°C por 0, 1, 100, 500 e 1000 horas.

As figuras 5.2.8 e 5.2.9 apresentam os espectros das duas amostras (tipos “A” e “C”) após o envelhecimento a 475°C. Após os ajustes das curvas, foi observado o mesmo comportamento da condição de envelhecimento a 400°C. A amostra “A” apresenta uma maior quantidade de fase paramagnética, devido à presença inicial dessa fase ? e também ao maior percentual de Cr.

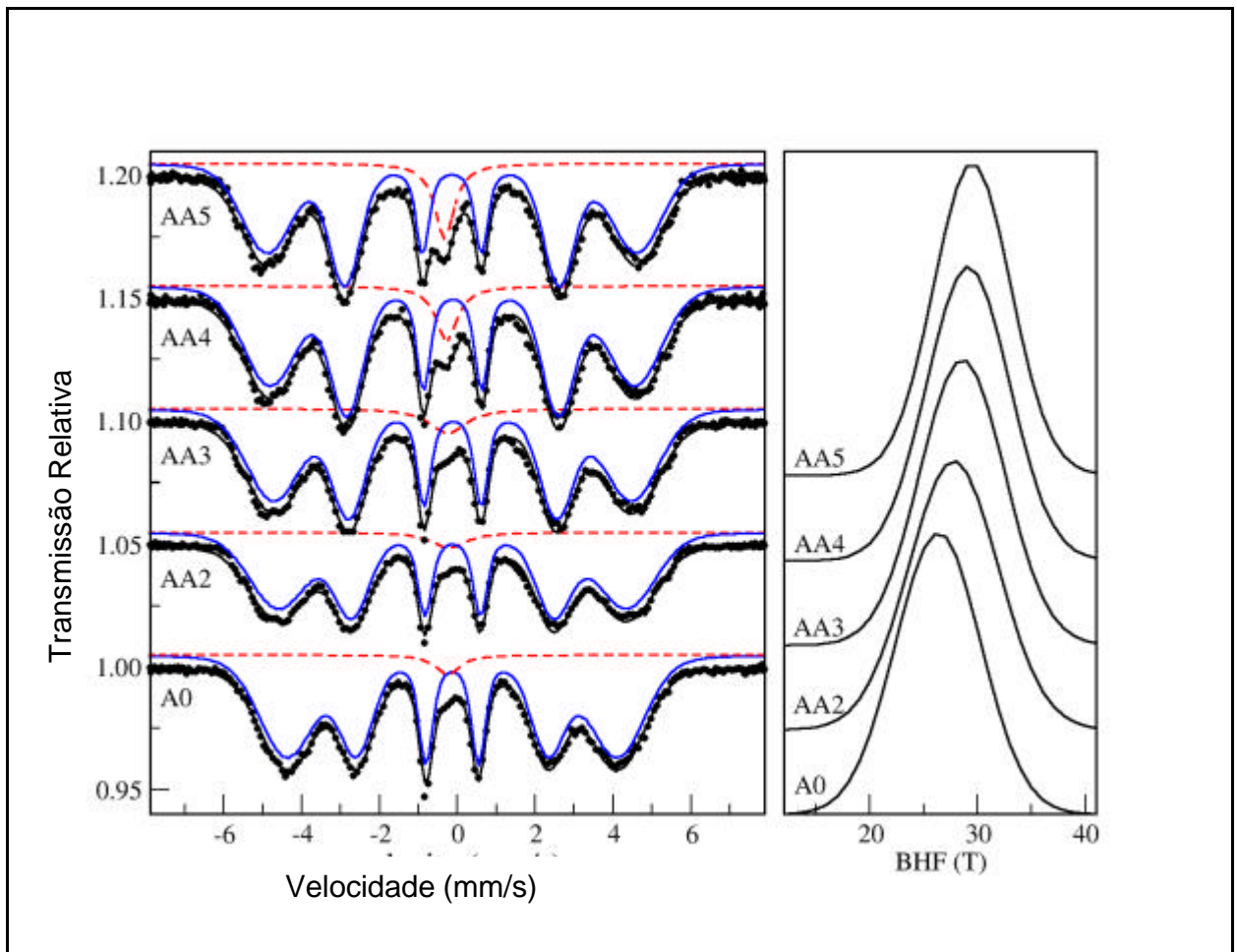


FIGURA 5.2.8 – Espectros da amostra “A” envelhecida a 475°C por 0, 10, 100, 500 e 1000 horas.

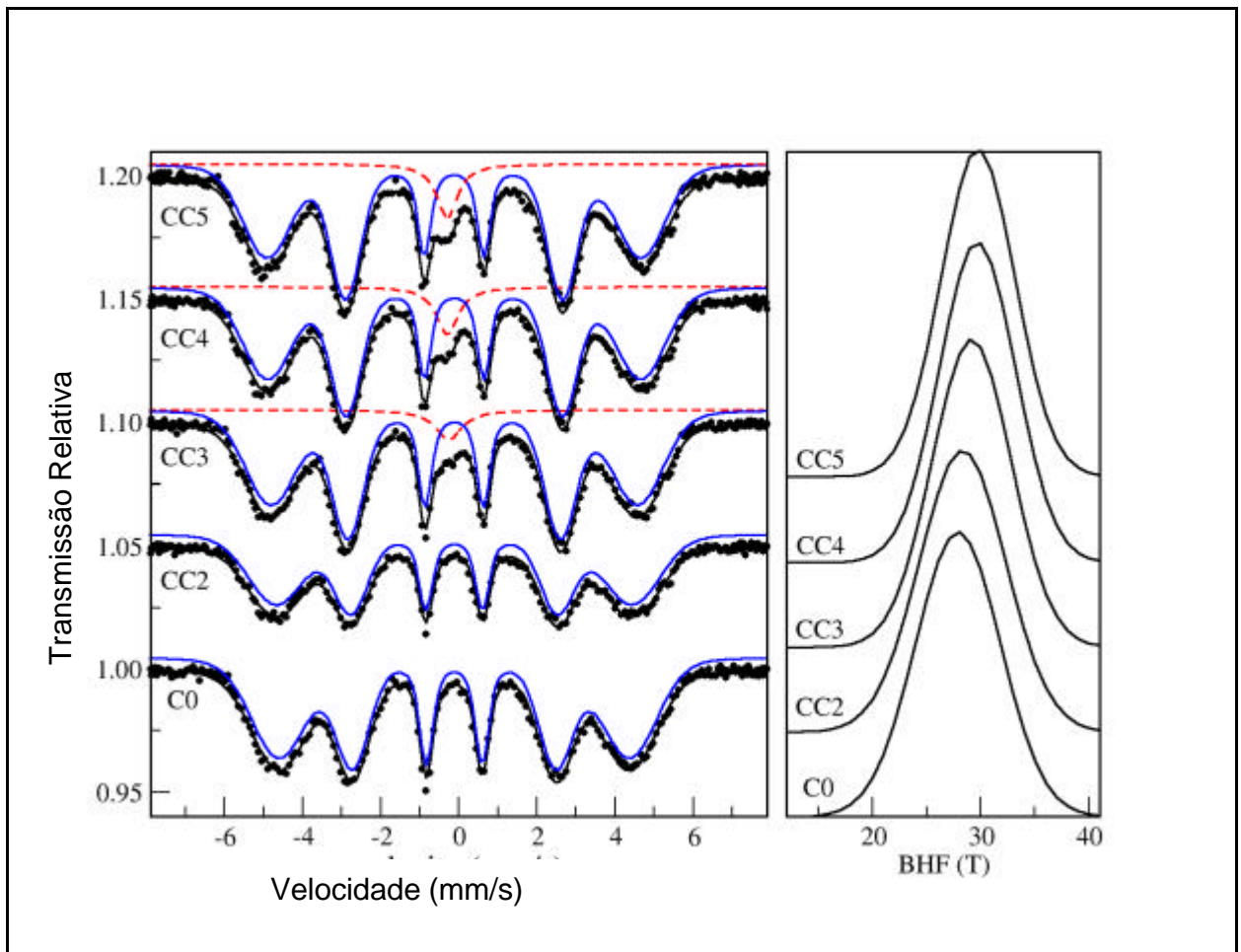


FIGURA 5.2.9 – Espectros da amostra “C” envelhecida a 475°C por 0, 10, 100, 500 e 1000 horas.

Na literatura, estudos realizados sobre ligas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni, mostram que existe uma influência do tempo de envelhecimento na forma dos espectros, isto é, os picos mais externos sofreram um aumento na distância que os separa e ocorreu o aparecimento de um pico paramagnético, causado pela formação da fase  $\gamma'$ , na velocidade zero (figura 5.2.10). Estas alterações, na forma dos espectros, são mais evidentes nas ligas com alto teor de cromo. (PEDROSA, 2001, SOLOMON & LEVINSON, 1978, KIM et al., 1997, CHANDRA & SCHWARTZ, 1971 a-b).

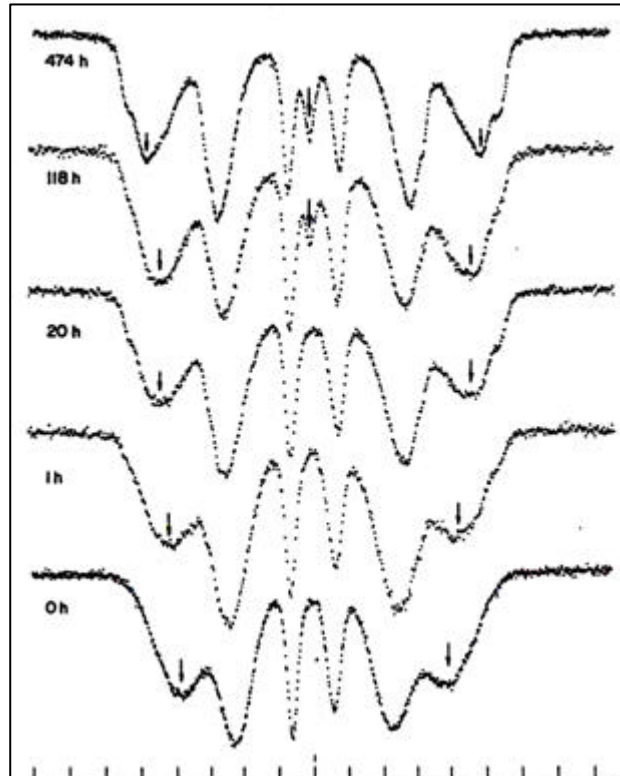


FIGURA 5.2.10 – Espectros de amostras de uma liga Fe-24,6Cr-5,9Ni envelhecidas a 475°C (SOLOMON & LEVINSON, 1978).

O envelhecimento dos aços inoxidáveis ferríticos e duplex com alto teor de cromo, além de causar as modificações nos espectros, também causam o aumento do campo hiperfino com o aumento do tempo de exposição (KIM et al., 1997).

Uma forma de se detectar a precipitação da fase  $\gamma'$  é pela análise de curvas de distribuição de campo hiperfino, ou seja, a probabilidade de se ter um sexteto com um determinado campo. Para melhor visualizar o deslocamento da distribuição de campo hiperfino, as figuras 5.2.11 e 5.2.12 mostram gráficos com os valores da distribuição de campos (BHF) com o tempo de tratamento para amostras com até 1000 horas a 400°C e 475°C. Pode-se observar um aumento do valor médio do campo hiperfino com o tempo de envelhecimento. Os valores tendem a se estabilizar para maiores tempos, em razão da saturação da fase paramagnética.

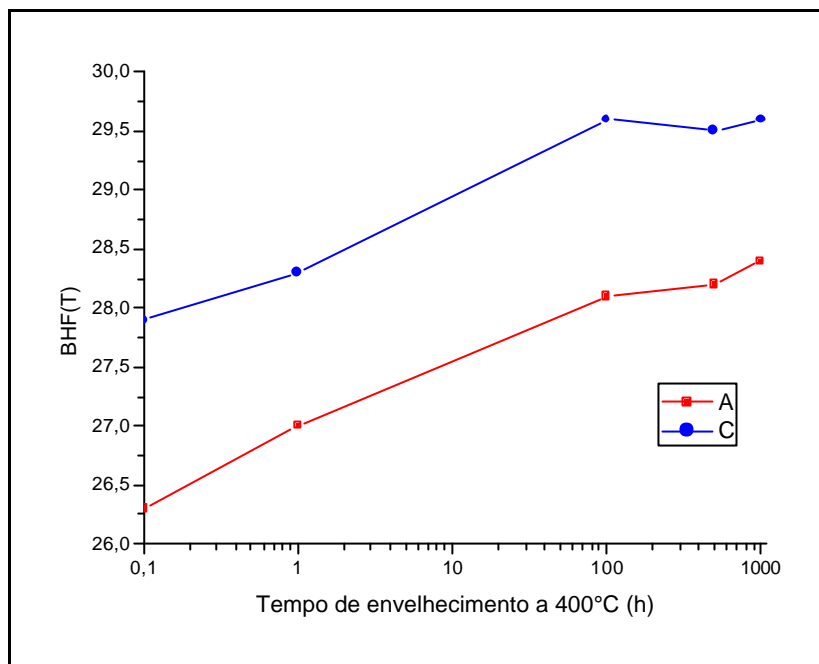


FIGURA 5.2.11 – Variação da distribuição do campo hiperfino com o tempo de envelhecimento nas amostras tratadas a 400°C até 1000 horas.

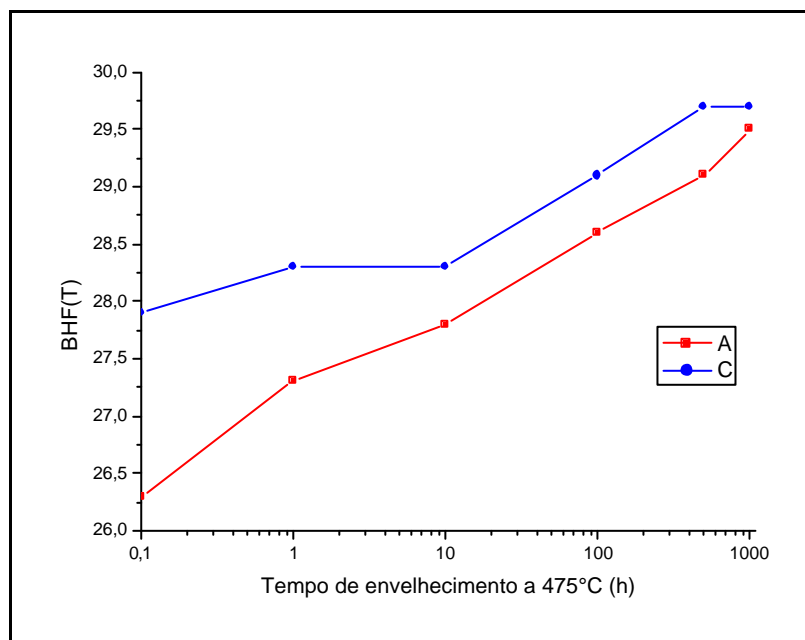


FIGURA 5.2.12 – Variação da distribuição do campo hiperfino com o tempo de envelhecimento nas amostras tratadas a 475°C até 1000 horas.

Para quantificar o percentual de fase paramagnética, a figura 5.2.13 apresenta um gráfico com o percentual de fase paramagnética, em função do tempo de exposição das amostras nas temperaturas de 400°C e 475°C. Esta quantificação é feita pela divisão da área do subespectro, pela área total do espectro com um erro de aproximadamente 2%. Podemos observar que, em ambas as temperaturas, houve um aumento de fase paramagnética em todas as amostras, isto pode ser explicado pela formação da fase  $\alpha'$  (paramagnética) que causa o fenômeno da fragilização na faixa de temperatura de 350°C a 550°C (BECKET, 1938).

A amostra “A” apresentou maior formação de fase paramagnética devido ao alto teor de cromo, enquanto que, a amostra “C” com menor teor de cromo, apresentou uma menor tendência à formação de fase paramagnética.

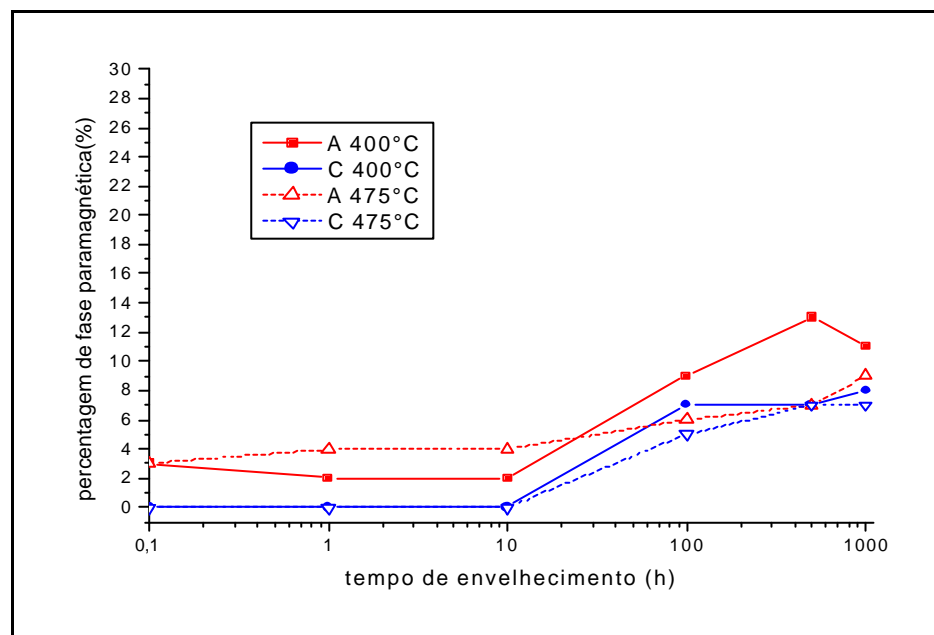


FIGURA 5.2.13 – Percentual de fase paramagnética com o tempo de envelhecimento nas amostras tratadas a 400°C e 475°C até 1000 horas. (erro = 2%)

Na tabela 5.5 apresentamos as medidas obtidas através da técnica de espectroscopia Mössbauer.

TABELA 5.5 – Tabela com as medidas obtidas com espectroscopia Mössbauer.

amostra	distribuição de campo hiperfino				sítio cristalino		
	IS(mm/s)	BHF(T)	STD(T)	%	IS(mm/s)	WID(mm/s)	%
a0	-0.138(1)	26.3(1)	3.9(1)	97	-0.249(15)	0.763(37)	3
a1	-0.133(1)	27.0(2)	3.9(1)	98	-0.251(11)	0.653(44)	2
a3	-0.134(1)	28.1(1)	3.8(1)	91	-0.345(2)	0.542(7)	9
a4	-0.138(2)	28.2(2)	3.8(2)	87	-0.319(2)	0.523(7)	13
a5	-0.135(1)	28.4(1)	3.7(1)	89	-0.341(1)	0.522(4)	11
aa1	-0.136(1)	27.3(1)	4.0(1)	96	-0.216(13)	0.843(42)	4
aa2	-0.127(1)	27.8(1)	4.1(1)	96	-0.219(10)	1.091(30)	4
aa3	-0.127(1)}	28.6(1)	3.8(1)	94	-0.247(11)	1.112(34)	6
aa4	-0.128(1)	29.1(1)	3.7(1)	93	-0.279(6)	0.661(18)	7
aa5	-0.144(1)	29.5(2)	3.5(2)	91	-0.331(3)	0.595(1)	9
c0	-0.124(1)	27.9(2)	3.8(2)	100	.....		0
c1	-0.125(2)	28.3(2)	3.9(2)	100	.....		0
c3	-0.126(1)	29.6(1)	3.4(1)	93	-0.329(5)	0.614(14)	7
c4	-0.124(1)	29.5(1)	3.4(1)	93	-0.306(4)	0.518(11)	7
c5	-0.123(1)	29.6(1)	3.3(1)	92	-0.313(4)	0.589(13)	8
cc1	-0.121(1)	28.3(2)	3.9(2)	100	.....		0
cc2	-0.125(2)	28.3(2)	3.9(2)	100	.....		0
cc3	-0.123(1)	29.1(1)	3.5(1)	95	-0.258(11)	0.822(33)	5
cc4	-0.124(1)	29.7(1)	3.4(1)	93	-0.302(6)	0.674(19)	7
cc5	-0.127(1)	29.7(2)	3.3(2)	93	-0.302(5)	0.638(22)	7

a = envelhecida a 400°C      aa = envelhecida a 475°C  
 c = envelhecida a 400°C      cc = envelhecida a 475°C  
 índices 0 = 0h, 1 = 1h, 2 = 10h, 3 = 100h, 4 = 500h, 5 = 1000h  
 IS = deslocamento isomérico  
 BHF = valor médio do campo hiperfino  
 STD = desvio padrão da distribuição de campo hiperfino  
 % = percentual de 57Fe na fase (erro = ? 2%)  
 WID = largura de linha do singlete referente ao sítio cristalino



### 5.3 Medidas de Dureza

Na figura 5.3.1 e 5.3.2 são mostrados os valores de dureza do material após o tratamento de envelhecimento nos aços.

Os três aços seguiram praticamente o mesmo perfil de dureza na temperatura de 400°C, como podemos observar na figura 5.3.1. Apesar de a amostra “A” conter mais cromo do que as outras, generalizando podemos dizer que ela tem comportamento de dureza semelhante ao das outras amostras. Este comportamento pode ser explicado com o fato de que, todas as amostras contêm um elevado teor de molibdênio (aproximadamente 7%) e antes do envelhecimento já terem dureza semelhantes como apresentado na tabela 5.4.

A 400°C no intervalo de 100 a 500 horas, houve uma queda na dureza das três ligas, devido provavelmente ao fenômeno da recuperação, ou seja, uma parte da energia interna de deformação armazenada é aliviada em virtude do movimento de discordâncias (na ausência de uma tensão aplicada externamente), como um resultado da melhorada difusão atômica a elevada temperatura (400°C). Este fenômeno provavelmente também ocorreu a 475°C, porém, com maior velocidade, devido à temperatura mais alta, por isso não foi possível observar nas medidas realizadas (CALLISTER, 2001).

Pode-se verificar também que, os valores de dureza para amostras envelhecidas a 475°C são de maiores magnitudes que os valores das amostras envelhecidas a 400°C, isto já era esperado, pois, nesta temperatura, o fenômeno da fragilização é mais forte (SOUZA, 2004). Souza (2004) observou este comportamento também em aço inoxidável ferrítico (AISI 444) como apresentado na figura 5.3.3.

A forma da curva de envelhecimento é uma função da temperatura em que se dá o envelhecimento e da composição da liga metálica.

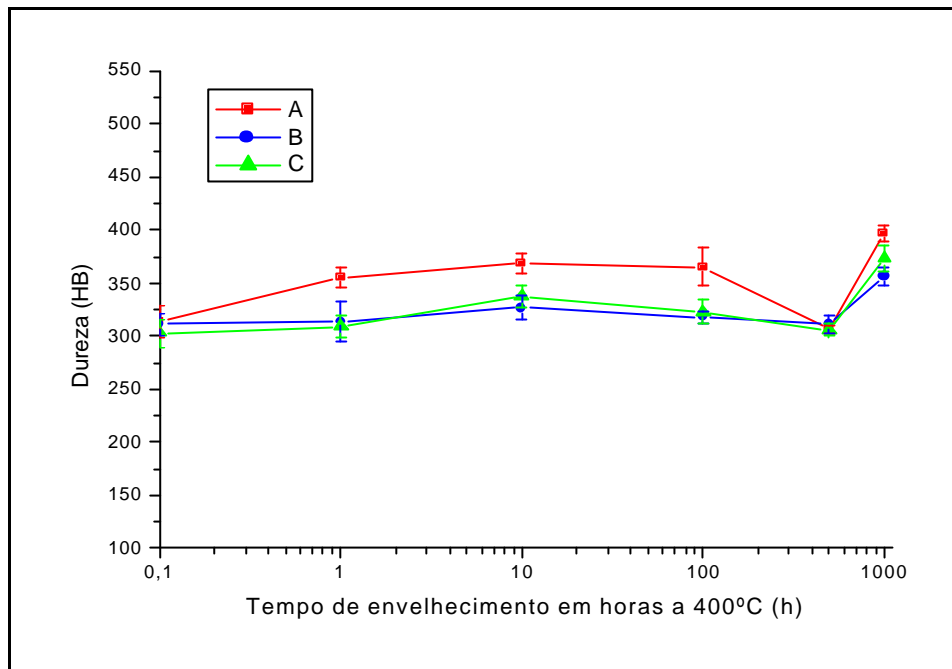


FIGURA 5.3.1 – Variação da dureza com o tempo de envelhecimento a 400°C.

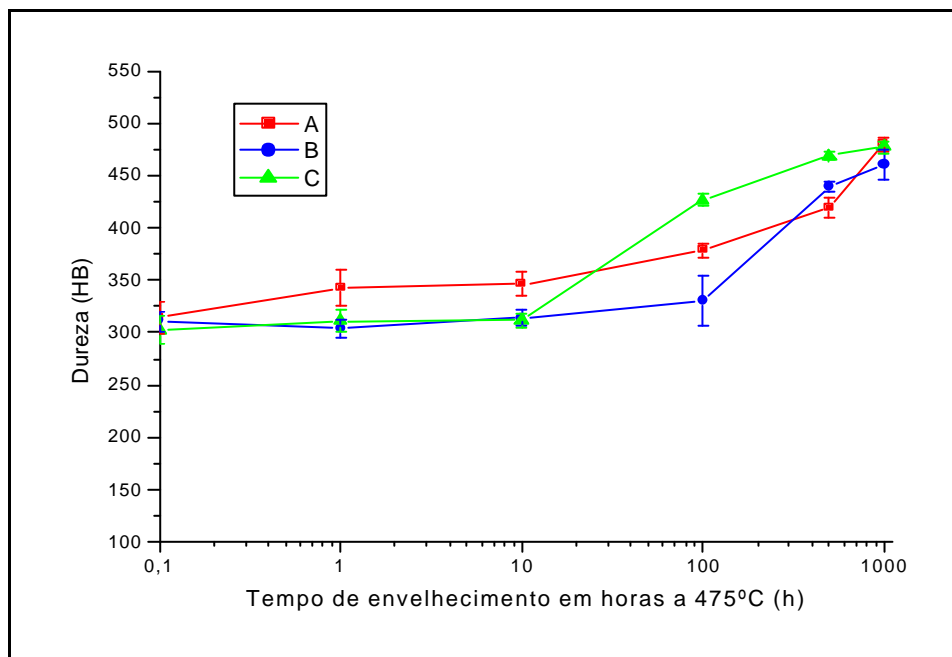


FIGURA 5.3.2 – Variação da dureza com o tempo de envelhecimento a 475°C.

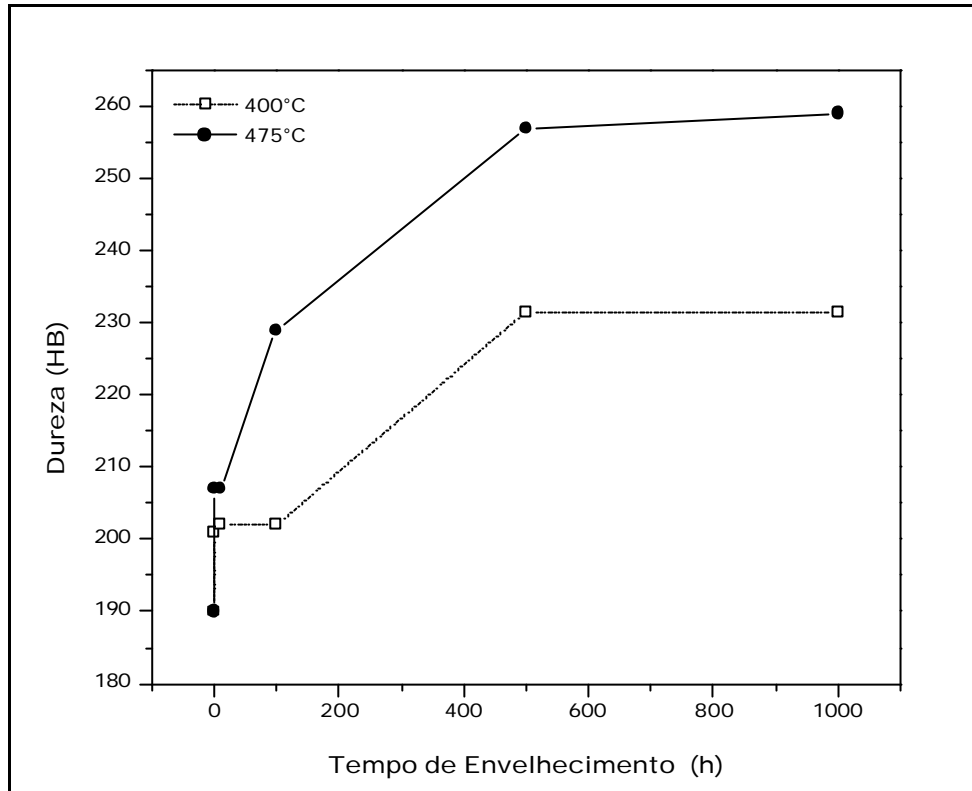


FIGURA 5.3.3 – Variação da dureza com o tempo de envelhecimento a 400 e 475°C do aço AISI 444 (SOUZA, 2004).

Para analisar o efeito causado pela laminação a frio foram preparadas outras amostras. Estas novas amostras foram laminadas a quente e solubilizadas nas mesmas temperaturas (950°C), porém, não foram laminadas a frio. Após solubilização, elas foram envelhecidas na temperatura de 475°C, por períodos de até 500 horas. Realizamos medidas de microdureza e construímos o gráfico da figura 5.3.4 para comparar o comportamento do grau de endurecimento com o tempo de envelhecimento. Comparando as medidas de dureza entre as amostras laminadas a frio com as não laminadas, podemos concluir que, a amostra “A” com maior teor de Cr teve o mesmo comportamento em ambas as condições, porém, a amostra “C” com menor teor de Cr, aconteceu uma aceleração no processo de precipitação nas amostras laminadas a frio com tempos a partir de 10 horas. Já na amostra “B” o processo acelerou a partir de 100 horas.

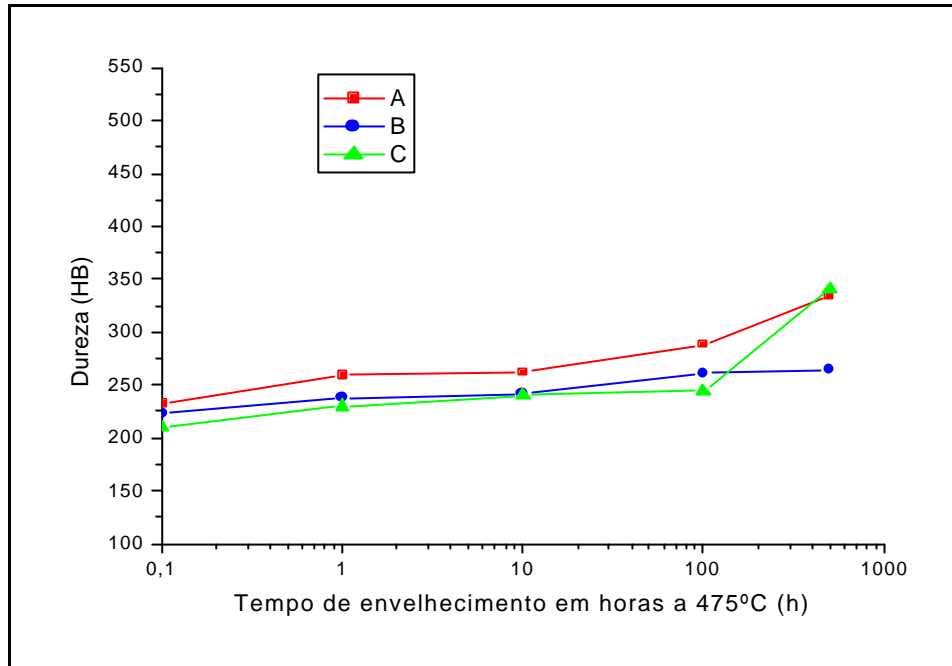


FIGURA 5.3.4 – Variação da dureza com o tempo de envelhecimento a 475°C nas amostras não laminadas a frio.

O gráfico de dureza do aço AISI 444 envelhecido até 1000 horas a 475°C comparado com as durezas de duas ligas Fe-Cr (15%Cr e 20,6%Cr) esta apresentada na figura 5.3.5. Pela literatura sabe-se que, quanto maior o teor de cromo nas ligas Fe-Cr maior será o valor da dureza após o envelhecimento e que a 475°C apresentam maiores valores de dureza do que a 400°C. Isto foi observado nas amostras em estudo comparando as figuras 5.3.1 e 5.3.2.

Este aumento de dureza está relacionado com a precipitação de uma fase mais dura e frágil, ou seja, provavelmente o surgimento de fase  $\epsilon'$ . Esta precipitação foi também percebida nos resultados de PERC devido à diminuição da resistência à corrosão e também, nos resultados de Mössbauer, devido ao surgimento de fase paramagnética.

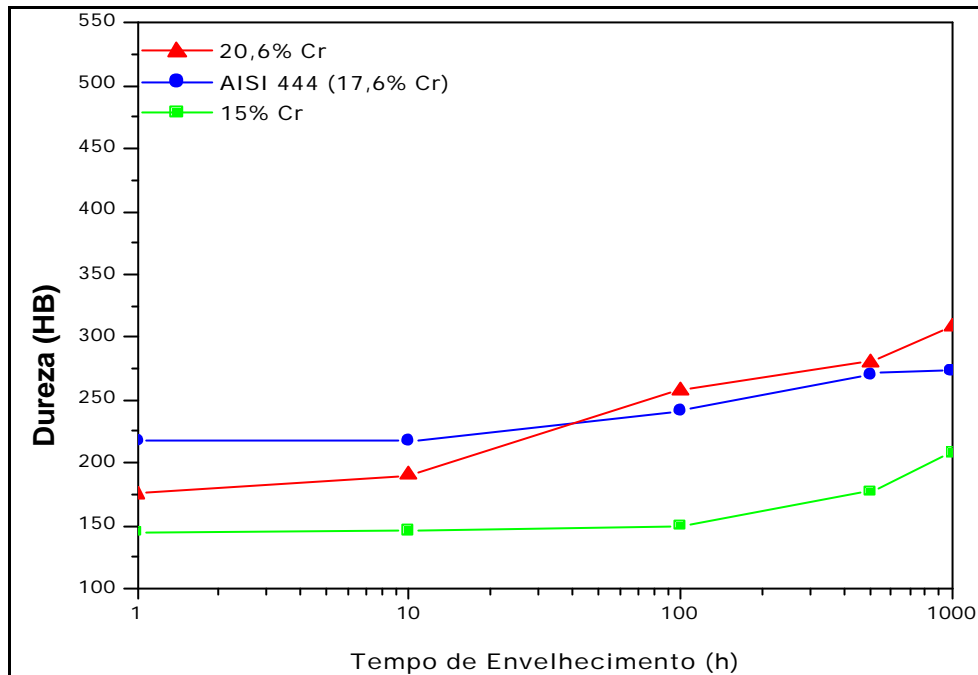


FIGURA 5.3.5 – Comparação de durezas de ligas Fe-Cr com o aço AISI 444, envelhecidas até 1000 horas a 475°C (WILLIAMS & PAXTON, 1957).

Na figura 5.3.2 a amostra com menor teor de cromo (amostra “C”), no tratamento a 475°C no intervalo de 10 horas para 100 horas teve um maior crescimento de dureza. Isto provavelmente aconteceu devido à formação de fase  $\mu$  rica em molibdênio e frágil, pois, como pode ser visto na figura 4.2.2, a amostra “C” tem uma maior tendência à formação de fase  $\mu$  do que as outras amostras nesta temperatura. Para comprovar isso foi realizada micrografia feita em MEV e EDX no contorno de grão da amostra “C” exposta a 475°C por 100 horas, como mostrado na figura 5.3.6. O resultado de EDX do contorno de grão indica ser uma região mais rica em Mo, sugerindo a presença de uma fase  $\mu$  nucleada neste contorno.

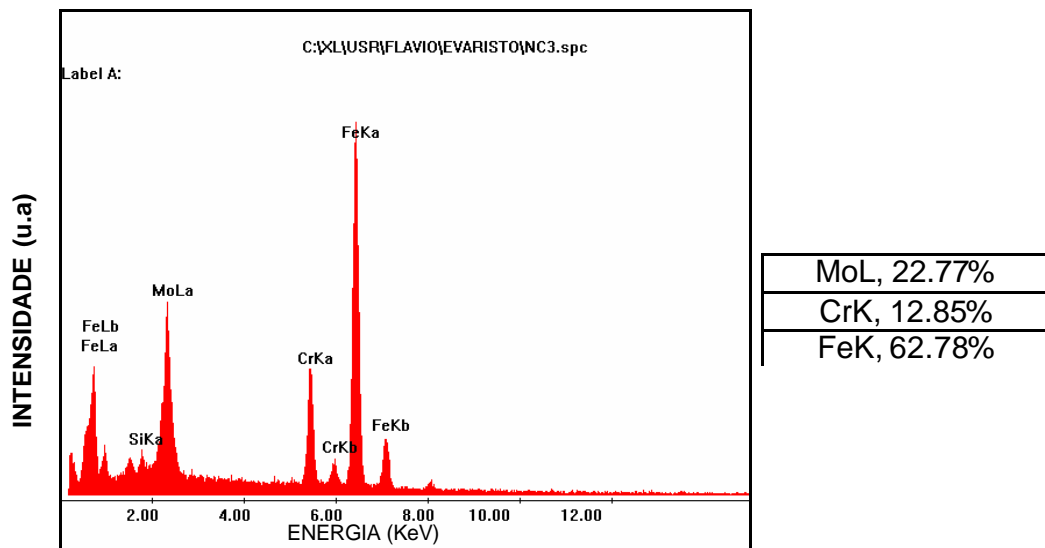


FIGURA 5.3.6 - Micrografia feita em MEV da região de contorno de grão da amostra com composição C e a baixo o resultado de análise por EDX da região

Os resultados de dureza das amostras em ambas as temperaturas mostraram um aumento causado provavelmente pela precipitação da fase  $\gamma'$ . Esta fase rica em cromo faz com que o material venha a sofrer um endurecimento. Este endurecimento do material foi mais intenso após envelhecimento a 475°C do que a 400°C, pois a 475°C a cinética de precipitação da fase rica em cromo ( $\gamma'$ ) é mais rápida.

## 5.4 Medidas de PERC

As figuras 5.4.1, 5.4.2 e 5.4.3 mostram curvas potenciocinéticas, obtidas através da técnica PERC, realizados à temperatura ambiente ( $\approx 27^\circ\text{C}$ ), para os três tipos de material na condição laminada a frio (50%) (figura 5.4.1) e envelhecida a  $400^\circ\text{C}$  e  $475^\circ\text{C}$  durante 1000 horas (figura 5.4.2 e 5.4.3).

Detectaram-se nestes gráficos os picos máximos de corrente, gerados pela varredura de ativação ( $I_a$ ), e a ausência dos picos máximos de corrente da varredura de reativação ( $I_r$ ), ou seja, os valores da razão  $I_r/I_a$  para os ensaios realizados a temperatura ambiente são praticamente nulos para a amostra “C” laminada a frio (50%) e para as amostras “A” e “B” apresentam um pequeno pico de reativação ( $I_r$ ) apresentando pequenos valores da razão de  $I_r/I_a$ . Na amostra “A” este pico de reativação, provavelmente ocorreu, devido à presença da fase  $\gamma$  observada na difração de raios – X e na espectroscopia Mössbauer.

Já para as amostras envelhecidas a  $400^\circ\text{C}$  e  $475^\circ\text{C}$  durante 1000 horas, apresentaram os dois picos, ou seja, os valores da razão  $I_r/I_a$  são elevados. Estes fatos comprovam que, houve mudança na estrutura do material após tratamento de envelhecimento, ou seja, ocorreu a precipitação de uma fase menos resistente à corrosão. O resultado do ensaio de EPR-“double loop”(PERC) é a razão  $I_r/I_a$ . Quando a razão é igual à zero implica em afirmar que o material não alterou sua resistência à corrosão.

Os ensaios realizados nas amostras submetidas a tempos maiores de envelhecimento, tanto a  $400^\circ\text{C}$  como a  $475^\circ\text{C}$  apresentaram valores de  $I_r/I_a$  bem elevados. Isto se deve ao fato de que, quanto maior o tempo de exposição a essas temperaturas a precipitação da fase  $\gamma$  rica em cromo se torna mais intensa.

Os picos de reativação ( $I_r$ ) foram se mostrando cada vez mais intensos com um aumento do tempo de envelhecimento em ambas as temperaturas. Como pôde ser observado nas amostras com 1000 horas de envelhecimento (figuras 5.4.2 e 5.4.3), nas duas temperaturas em estudo, um valor elevado de  $I_r$ .

Também pode ser observado que as amostras expostas a  $475^\circ\text{C}$  apresentaram maiores valores de  $I_r/I_a$  do que as expostas a  $400^\circ\text{C}$ .

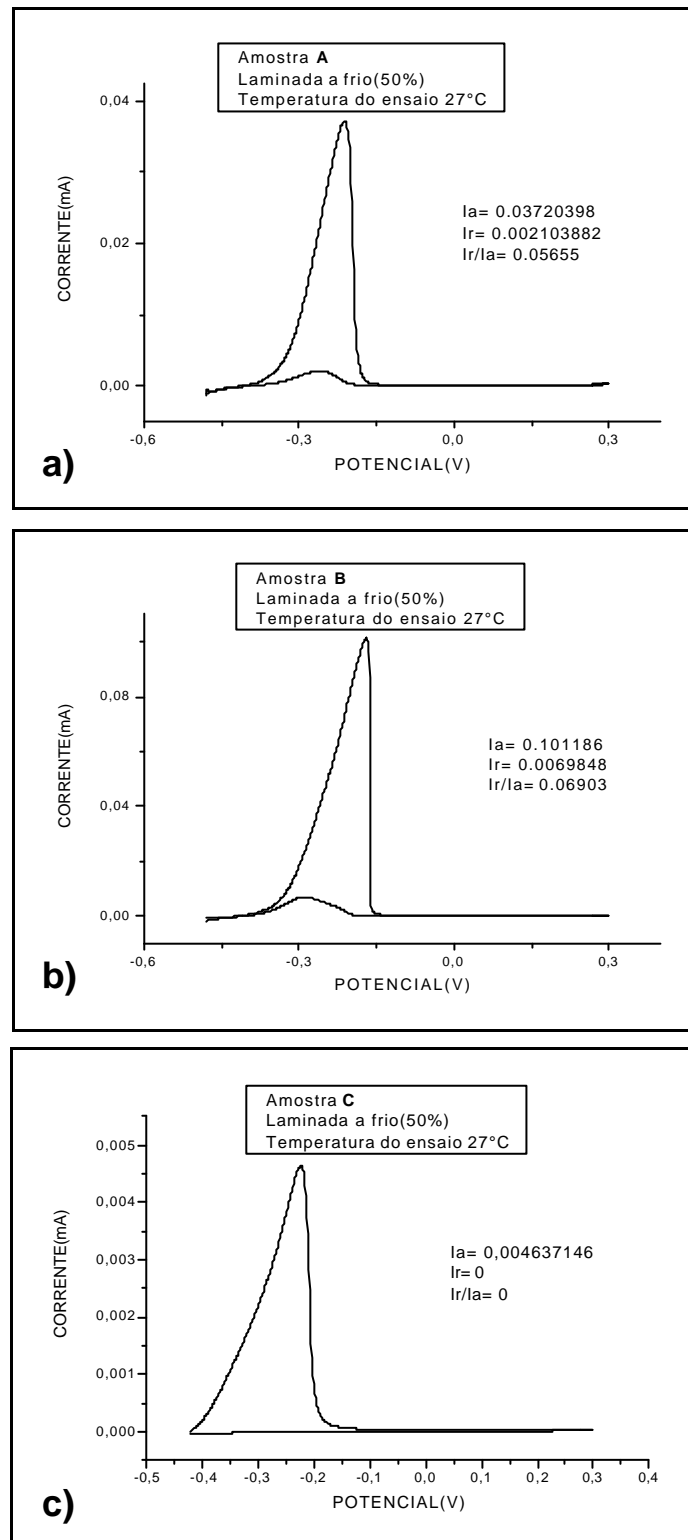


FIGURA 5.4.1 – Curvas potenciocinéticas dos três tipos de material como recebido laminado a frio (50%). Ensaio realizado a temperatura ambiente ( $T=27^{\circ}\text{C}$ ). a) amostra A. b) amostra B. c) amostra C.



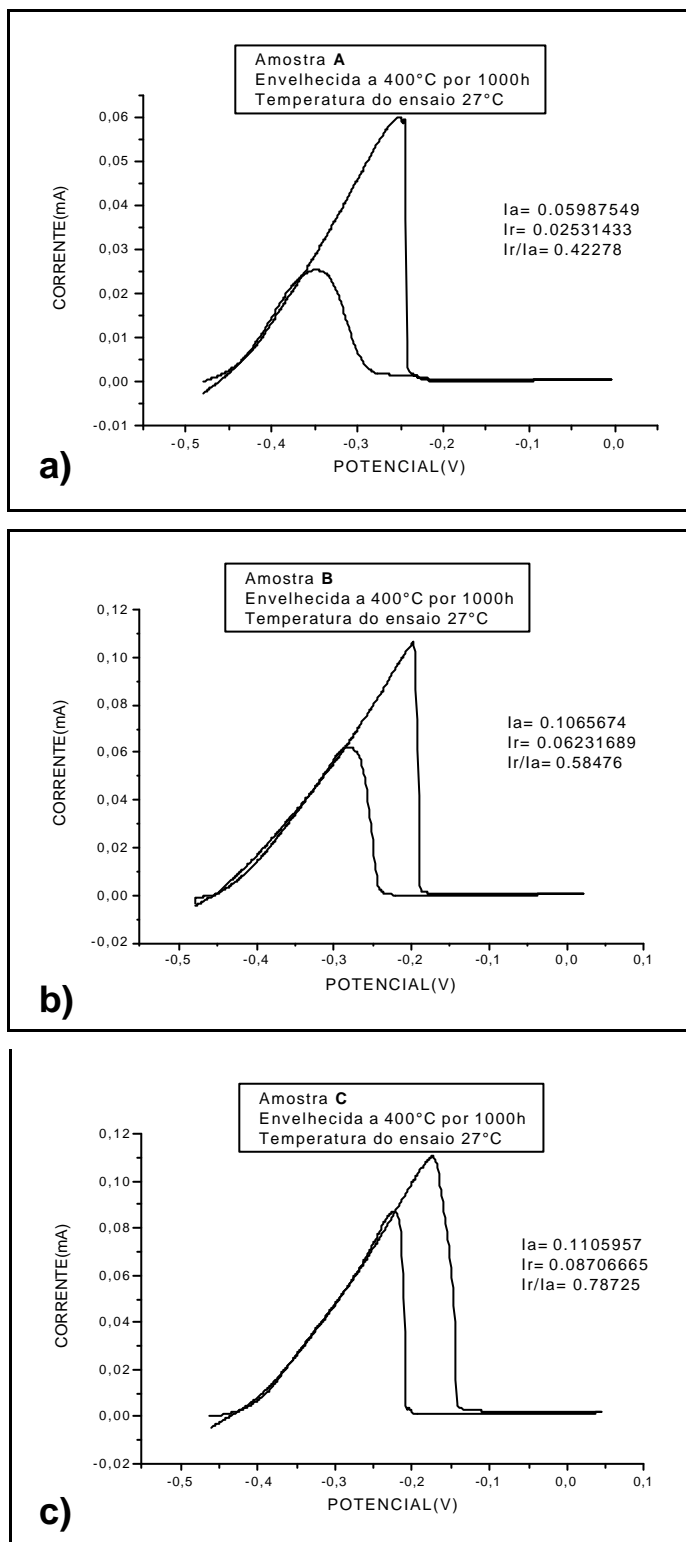


FIGURA 5.4.2 – Curvas potenciocinéticas dos três tipos de material envelhecido a 400°C durante 1000 horas. Ensaio realizado a temperatura ambiente ( $T=27^{\circ}\text{C}$ ). a) amostra A. b) amostra B. c) amostra C.

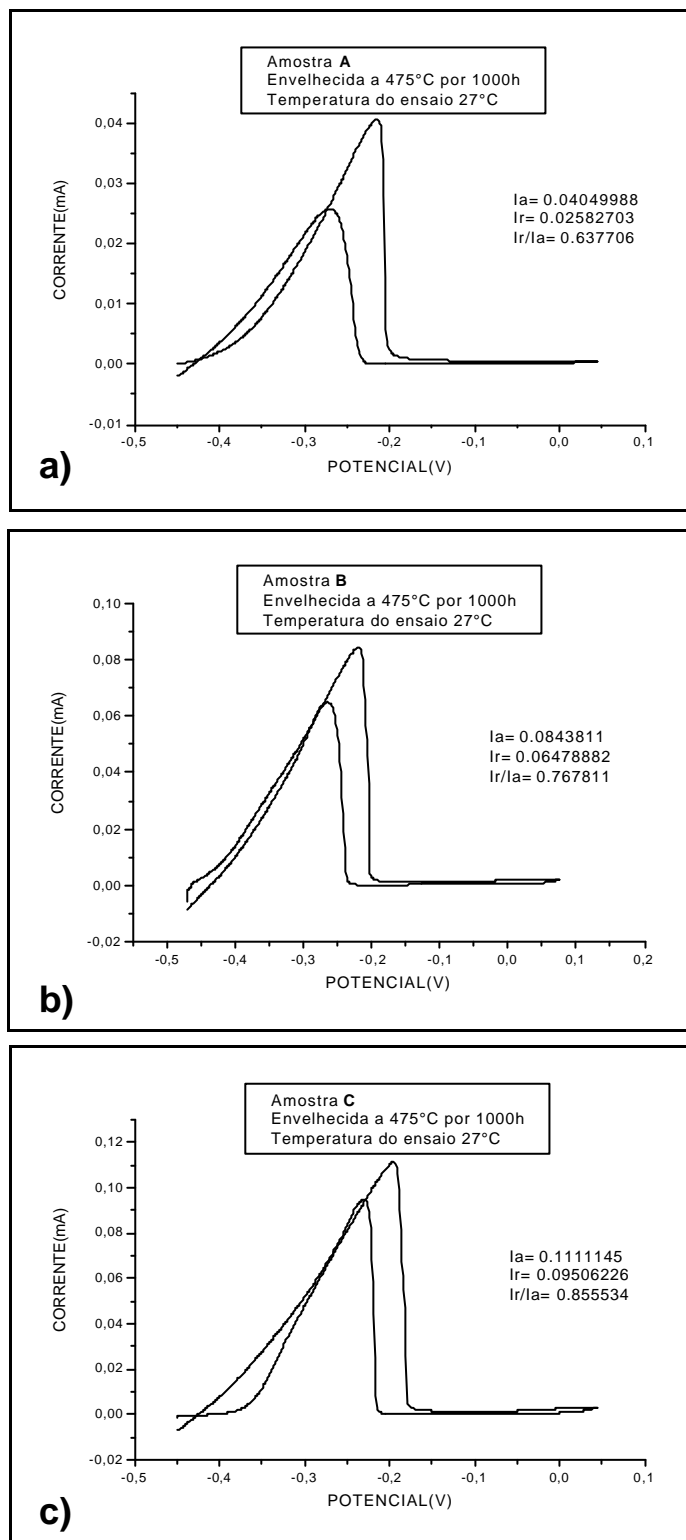


FIGURA 5.4.3 – Curvas potenciocinéticas dos três tipos de material envelhecido a 475°C durante 1000 horas. Ensaio realizado a temperatura ambiente ( $T=27^{\circ}\text{C}$ ). a) amostra A. b) amostra B. c) amostra C.

Souza (2004) também comprovou com ensaios de PERC (temperatura de ensaio: 60°C) feito em aço inoxidável ferrítico (AISI 444), que o efeito da diminuição da resistência à corrosão foram mais intensos na temperatura de 475°C do que a 400°C como mostrado na figura 5.4.4.

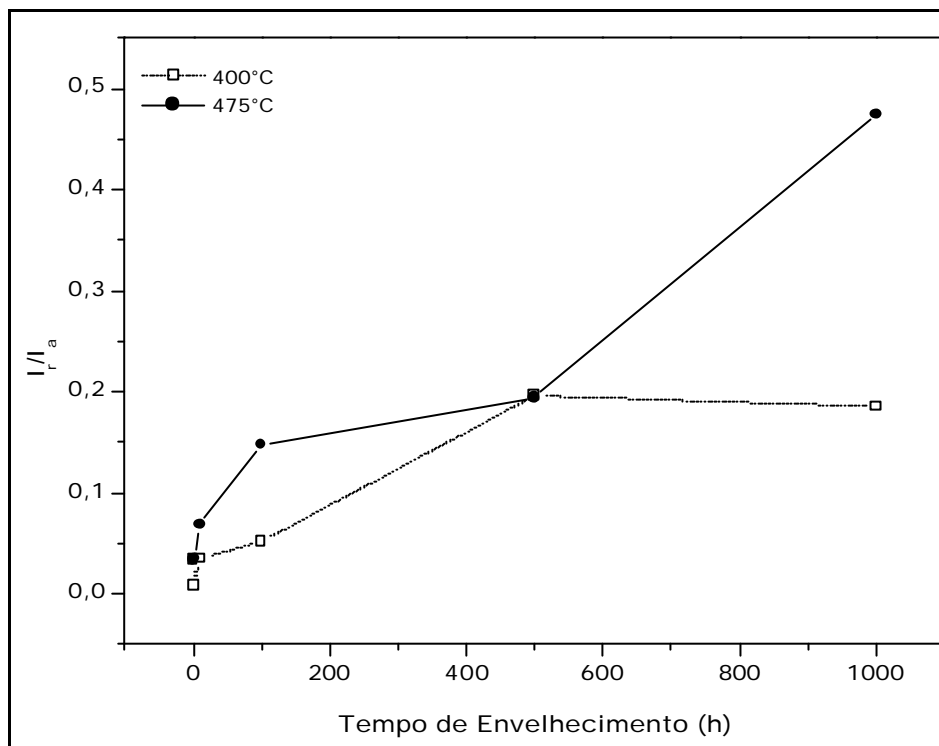


FIGURA 5.4.4 – Valores de  $I_r/I_a$  nas temperaturas de 400 e 475°C em função do tempo de envelhecimentos para ensaios realizados a 60°C (SOUZA, 2004).

Os gráficos 5.4.5 e 5.4.6 apresentam os valores da razão  $I_r/I_a$  em função do tempo de envelhecimento das amostras nas temperaturas de 400°C e 475°C respectivamente.

Pode-se notar, a partir de 10 horas, um aumento da razão  $I_r/I_a$  com o tempo de envelhecimento em ambas as temperaturas 400°C e 475°C. Este aumento da razão pode estar associado com o aumento da precipitação da fase  $\sigma$  rica em cromo, que além de causar um aumento de dureza, causa também falhas na camada passivadora (óxido de cromo) do aço inoxidável, deixando assim o aço menos resistente à corrosão (BECKET, 1938, HOAQUAN, 1987).

Foi comprovado por ensaio de EPR-DL, para as duas temperaturas, que as amostras do aço com menor teor de cromo apresentaram maiores valores da relação  $I_r/I_a$  como mostrado nos gráficos das figuras 5.4.5 e 5.4.6. O material com maior teor de Cr apresentou uma maior resistência à corrosão em ambas temperaturas.

O Mo aumenta o cromo equivalente do material influenciando diretamente na resistência à corrosão. Isto pode explicar o fato de que as amostras com maiores teores de molibdênio apresentaram menores índices de  $I_r/I_a$ . Isto significa que, quanto maior o teor de molibdênio maior a resistência à corrosão do material (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

As figuras 5.4.7 e 5.4.8 mostram as micrografias das superfícies das amostras não envelhecidas e envelhecidas a 475°C por 1000 horas respectivamente, depois de submetidas ao ensaio de PERC. Para amostras envelhecidas (1000h/475°C), numerosos micropites estão distribuídos uniformemente pela matriz ferrítica.

Os micropites formados na amostra envelhecida confirmam que, a alta corrente de reativação ( $I_r$ ) observada no ensaio PERC, pode ser resultado da presença de zonas menos resistentes à corrosão que foram atacadas como, por exemplo, a presença da decomposição espinoidal  $\sigma$  -  $\sigma'$  (SOUZA, 2004).

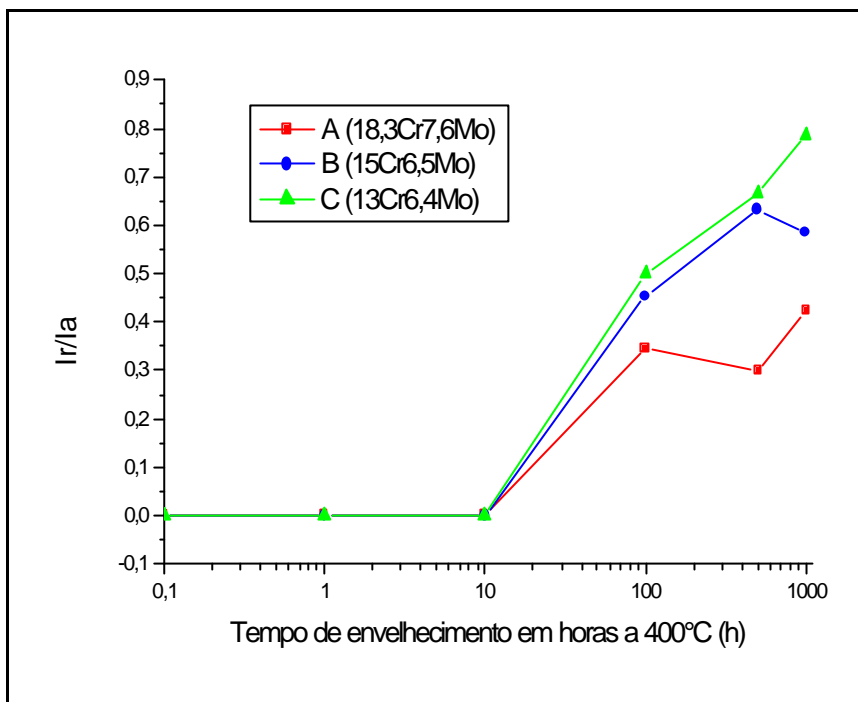


FIGURA 5.4.5 – Gráfico da razão Ir/Ia com o tempo de envelhecimento das amostras a 400°C. Amostra “A” 18,3%Cr7,6%Mo, amostra “B” 15%Cr6,5%Mo, amostra “C” 13%Cr6,4%Mo.

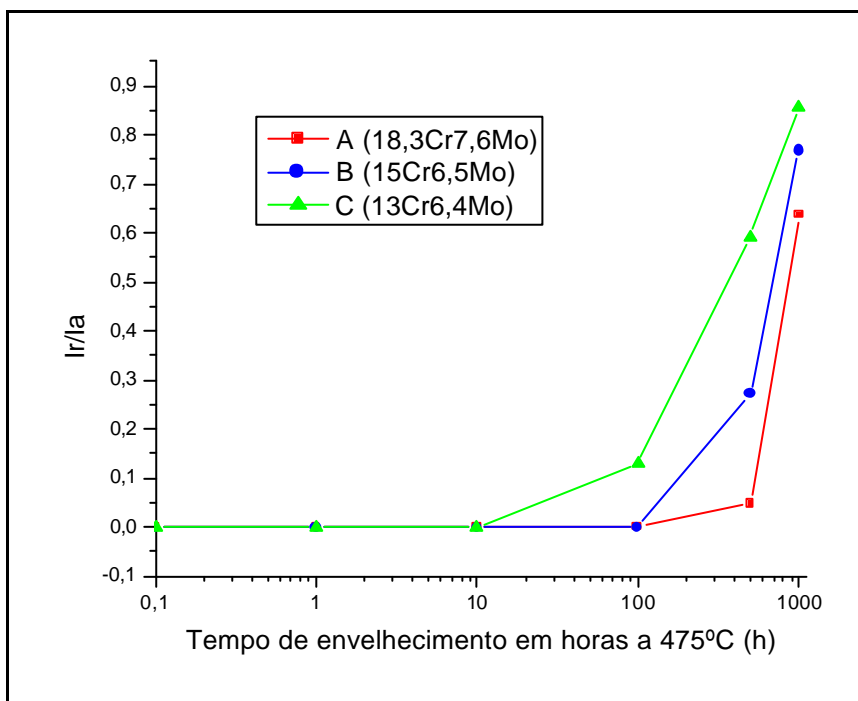


FIGURA 5.4.6 – Gráfico da razão Ir/Ia com o tempo de envelhecimento das amostras a 475°C. Amostra “A” 18,3%Cr7,6%Mo, amostra “B” 15%Cr6,5%Mo, amostra “C” 13%Cr6,4%Mo.

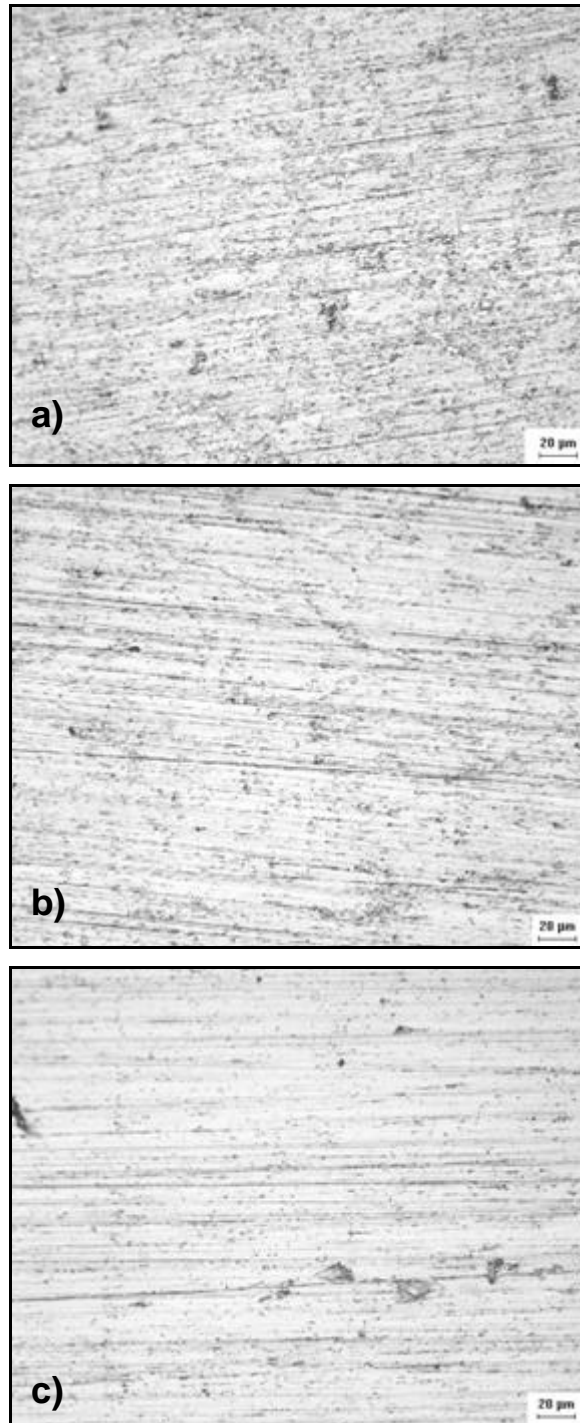


FIGURA 5.4.7 – Superfície da amostra não envelhecida após submetida ao ensaio de PERC. Aumento 500X. a) amostra A. b) amostra B. c) amostra C.

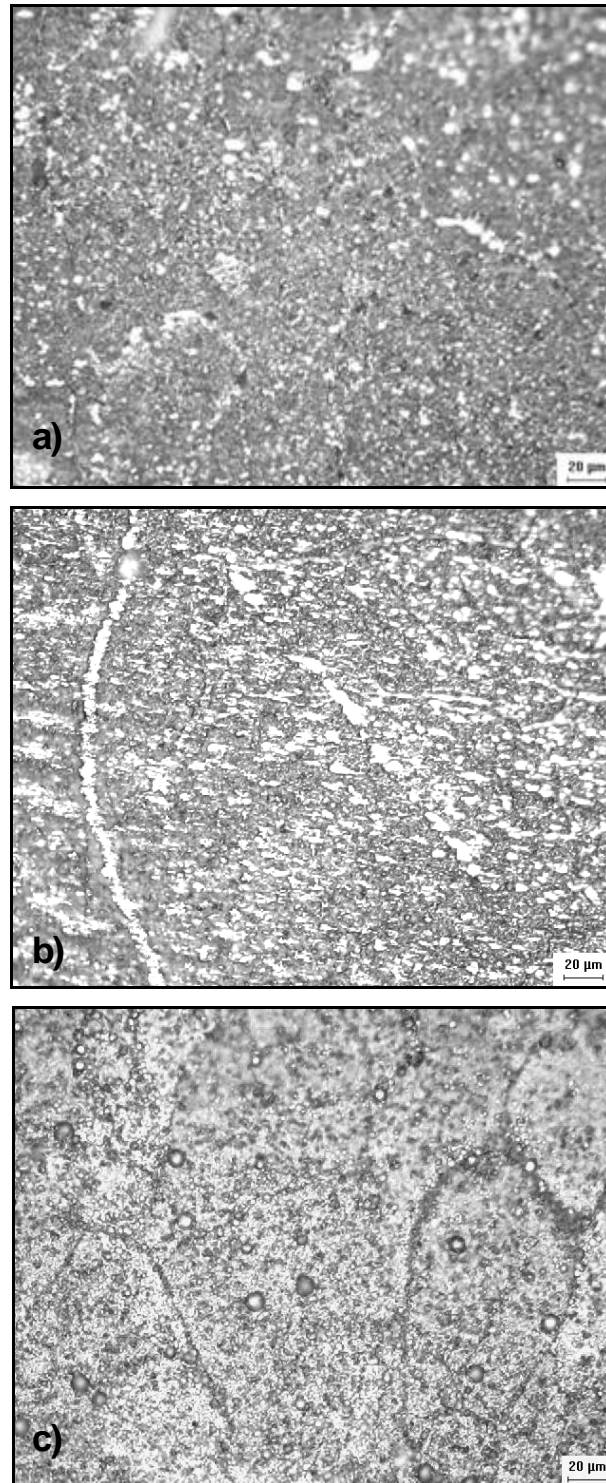


FIGURA 5.4.8 – Superfície da amostra envelhecida por 1000h a 475°C após submetida ao ensaio de PERC. Aumento 500X. a) amostra A. b) amostra B. c) amostra C.

## 6 CONCLUSÕES

Os efeitos do envelhecimento nos três tipos de ligas Fe-Cr com alto teor de Mo estudados a 400°C e 475°C foram investigados e os resultados nos permitiram concluir que:

1. Em ambas as temperaturas analisadas ocorreu o aumento de dureza das três ligas com o aumento do tempo de envelhecimento como mostrado nos gráficos de dureza.
2. No envelhecimento a 475°C, as medidas de dureza das três ligas tiveram maiores valores do que no envelhecimento a 400°C.
3. Houve uma diminuição da resistência à corrosão com o aumento do tempo de envelhecimento a partir de 10 horas, em ambas as temperaturas, o que pôde ser observado pelos ensaios de PERC realizados a temperatura ambiente.
4. Os efeitos do aumento da dureza e diminuição da resistência à corrosão foram mais intensos na temperatura de 475°C.
5. Quanto maior o teor de cromo mais resistente à corrosão é a liga Fe-Cr com alto teor de molibdênio como pode ser observado nos resultados de PERC.
6. De acordo com resultados de espectroscopia Mössbauer, para ambas as temperaturas a partir de 100 horas, os três tipos de aço apresentaram uma mudança no espectro na proximidade da velocidade de 0 mm/s característico da presença da fase paramagnética devido ao envelhecimento a 400°C e 475°C.
7. As técnicas de espectroscopia Mössbauer e de raios – X se complementam para fazer a caracterização estrutural destes aços.



8. Para amostras tratadas a 400 e 475°C, foi possível identificar duas fases, uma referente à fase ferrítica magnética (fase  $\alpha'$ ) rica em ferro e a outra à fase paramagnética (fase  $\alpha$ ) rica em cromo como pode ser observado nos resultados de espectroscopia Mössbauer.
9. A temperatura de solubilização para as três ligas com alto teor de Mo estudadas neste trabalho provavelmente ocorre na faixa de 900 a 1000°C durante 30 a 45 minutos.
10. Todos os métodos de análise utilizados, ou seja, dureza, raios x, espectroscopia Mössbauer e PERC juntos permitiram identificar a precipitação da fase  $\alpha'$  nos três tipos de ligas Fe-Cr com alto teor de Mo estudado.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Estudar o efeito da fragilização, em temperaturas diferentes das observadas neste trabalho, nas propriedades mecânicas e de corrosão.
2. Fazer ensaio charpy para analisar a fragilização do material após envelhecimento.
3. Estudar tratamentos térmicos de dissolução da fase  $\gamma'$  com intuito de aplicação de tratamentos em campo.
4. Estudar a soldabilidade desses novos aços para serem aplicados nos revestimentos das torres de destilação de petróleo.
5. Estudar ligas com concentrações de molibdênio diferentes para avaliar a sua influência na corrosão.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASM SPECIALTY HANDBOOK – **Stainless Steels**. Third Edition, 1994.

BECKET, F.M., 1938, **On the allotropy of stainless steels**, Transaction AIME v. 131, pp 15-36.

BLACKBURN, M.J., NUTTING, J., 1964, **Metallography of a iron -21% chromium alloy subjected to 475°C embrittlement**, Journal of The Iron Steel Institute v. 202, pp 610-613.

BRUYN, H.J., 1998, **Naphthenic acid corrosion in synthetic fuels production**. Corrosion 98, Paper nº 576, South Africa.

CALLISTER, W. D., 2001, **Materials Science and Engeneering an Introduction.[S.I.]**: John Willey and Sons Inc.

CARROUGE, D., 2002, **Transformations in Supermartensitic Stainless Steel**, PhD Thesis, University of Cambridge,.

CHANDRA, D., SCHWARTZ, L.H., 1971a, In **Mössbauer effect methodology**. vol. 6, pp 79.

CHANDRA, D., SCHWARTZ, L.H., 1971b, **Metallurgical Transactions**. vol. 2, pp 511.

CHIAVERINI, V., 1988, **Aços e ferros fundidos**, 6 ed., São Paulo, Associação Brasileira de Metais.

COHEN, R.L., ed., 1976, **Applications of Mössbauer spectroscopy**. vol. 1, Academic Press, New York.

CULLITY B. D., 1956, **Elements of X-ray Diffraction**. Massachusetts – USA, Addison-Wesley Publishing Company, 514p.

DAVIS, J. R., 1996, **ASM Specialty Handbook - Stainless Steel**. 2nd. ed. [S.I.]: ASM International, Ohio, USA.

DERUNGS, W.A., 1956, **Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy Of The Petroleum Industry, Corrosion**, vol. 12, nº 2, pp. 41.

EISBERG, R., RESNICK, R. 1988, **Física Quântica – átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**, Rio de Janeiro, Ed. Campus.

FISHER, R.M. DULLIS, E.J., CARROL, K.G., 1953, **Identification of the precipitate accompanying 885°F embrittlement in chromium steels**, Transactions of The Metallurgical Society of AIME , vol. 197, pp 690-695.

GROBNER, P.J., 1973, **The 885°F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steels**. Metallurgical Transactions vol. 4, pp 251-260.

HERCULANO, L. F. G., 2004, **Desenvolvimento de uma metodologia de ensaio eletroquímico não destrutivo para a avaliação da sensitização nos aços inoxidáveis austeníticos**. Fortaleza. Dissertação (mestrado)-Universidade Federal do Ceará.

HOAQUAN, W., 1987, **Influence of annealing and aging treatments on the embrittlement of type 446 ferritic stainless steel**, Journal Material Engineering v. 9, pp 51-61.

JOHNSON, C.E., RIDOUT, M.S., CRANSHAW, T.E., 1963, **Proceedings of physical society**, vol. 81, pp 1079.

KIM, S., JAE, KIM, Y., 1997, **Analysis of phase separation by thermal aging in duplex stainless steels by magnetic methods**, Journal of The Korean Nuclear Society, vol. 29, n° 5, pp 361-367.

LAGNEBORG, R., 1967, **Metallography of the 475°C embrittlement in an iron – 30% chromium alloys**, Transaction. ASM v. 60, pp 67-78.

LESLIE, W.C., 1991, **The Physical metallurgy of steels**, 1ª edição. India, Techbooks.

PADILHA, A.F., URA, M.M. & ALONSO, out., 1994, **“Influencia da fase alfa linha (α) sobre a resistência a corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex”**, N.49º Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo.

PAIVA, GERALDO JOSÉ DA MATTA, 2000, **“As Técnicas de Perda de Massa e de resistência Elétrica da Avaliação da Corrosão Naftênica em laboratório e em Campo**. Tese de MSc. UFRJ

PARK, C.J., KWON, H.S., 2002, **Effects of aging at 475°C on corrosion properties of tungsten-containing duplex stainless steels**. Corrosion Science vol. 44, pp 2817-2830.

PEDROSA, P.D.S., 2001, **Cinética de precipitação em aço inoxidável duplex**. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

RAGONE, DAVID V., 1995, **Thermodynamics of Material**. USA: John Wiley & Sons.

SOLOMON, H.D., LEVINSON, L.M., 1978, **Mössbauer effect study of 475°C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels**, Acta Metalurgica v. 26, pp429-442.

SOUSA, P. M., 2001, **Síntese e eletroquímica de sólidos**, CCMM-FCUL, <http://www.terravista.pt/Enseada/5002/monografias/Moss.htm>.

SOUZA, J. A., 2004. **Avaliação da fragilização a 400 e 475 °C do aço inoxidável AISI 444 utilizado em torres de destilação de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - UFC. 83 pp.

TAVARES, S.S.M, 1997, **O maravilhoso mundo dos aços inoxidáveis**, Apostila do Departamento de Engenharia Mecânica, UFF.

VAN ZWIETEN, A.C.T.M., BULLOCH, J.H., 1993, **Some considerations on the toughness properties of ferritic stainless steels – A brief review**. International Journal of Vessels & Piping vol. 56, pp 1-31.

VOORT, G. F. V., 2000, **Metallography principles and practice**. ASM International, New York USA, ed. 2nd edition.

WILLIAMS, R.O., PAXTON, H.W., 1957, **The nature of aging of binary iron-chromium alloys around 500°C**, Journal of The Iron Steel Institute v. 185, pp 358-374.

Wu, X.Q., Jing, H.M., Zheng, Z.M., Yao, Z.M., Ke, W., 2004, **Resistance of Mo-bearing stainless steels and Mo-bearing stainless-steel coating to naphthenic acid corrosion and erosion-corrosion**, Corrosion Science, 46, 1013-1032.

ZAPFFE, C.A., 1951, **Fractographic pattern for 475°C embrittlement in stainless steel**, Transaction AIME v 191, pp 247-248.