



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

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE MOLIBDÊNIO NA RESISTENCIA À CORROSÃO  
E FORMAÇÃO DE FASES EM LIGAS MODELO Fe-Cr-Mo.**

**LUÍS FLÁVIO GASPAR HERCULANO**

FORTALEZA – CE  
DEZEMBRO DE 2011



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

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE MOLIBDÊNIO NA RESISTENCIA À CORROSÃO  
E FORMAÇÃO DE FASES EM LIGAS MODELO Fe-Cr-Mo.**

Proponente: Luís Flávio Gaspar  
Herculano

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto  
Co-Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva

FORTALEZA – CE  
DEZEMBRO DE 2011

À Deus.  
Àos meus pais Herculano e Juliêta.  
À minha esposa Leni.  
Às minhas filhas Lícia e Marília  
Aos meus irmãos Ana, Herculano e George.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, pelo dom da vida.

À Nossa Senhora das Graças.

Ao tio Luis Herculano Soares por ajudar na minha educação.

Aos orientadores Prof. Dr. Pedro de Lima Neto e Prof. Dr. Marcelo José Gomes da Silva e ao Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu, pela orientação, apoio, incentivo e amizade.

Ao Prof. Dr. Jesualdo Pereira Farias por ter sido meu co-orientador no mestrado.

Aos Professores: Walney, Elineudo, Igor, Ricardo, Helio, Marcelo Mota e Cleiton pelo incentivo e apoio dado durante o doutorado.

Ao professor Dr. Lindberg Lima Gonçalves pela coordenação do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais.

Aos amigos do Laboratório de Caracterização de Materiais/LACAM – UFC, em especial a Rodrigo, Nélio, Cristiane e Neuman.

Aos bolsistas e colaboradores Jardel, Natanael, Victor Moita, Yuri, Demontier, Leonardo, Jorge, Mirela, Flaviana, Josi e Alfredo.

Aos mestres Júnior, Jorge e Arquimedes pela grande ajuda nos experimentos.

Aos amigos do Laboratório de Ensaio Eletroquímicos, a Amanda, Naftali, Úrsula, Newman e Brasil.

A todos os colegas de Pós-graduação.

A todos os bolsistas e amigos do ENGESOLDA-UFC.

A todos os bolsistas e amigos do Laboratório de MÖSSBAUER.

A amiga e conselheira Prof.<sup>a</sup> Camila França pelas correções ortográficas.

À Petrobras/CENPES pelo apoio e pelo material fornecido, importantes na realização deste trabalho.

A CAPES e FUNCAP pelo suporte financeiro, através do auxílio ao projeto de pesquisa.

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AISI - "American Iron and Steel Institute".

ASME - " American Society of Mechanical Engineers".

ASTM - "American Society for Testing and Materials".

CCC - Cúbica de corpo centrado.

CFC - Cúbica de face centrada.

EDS - Espectroscopia de energia dispersiva

EBS D - Difração de elétrons retroespalhados.

MEV - microscópio eletrônico de varredura.

Ferro- $\alpha$  - ferrita.

Ferro- $\gamma$  - austenita.

$\sigma$  - fase sigma.

$\chi$  - Fase chi.

$\mu$  - fase mu.

**Herculano, L.F.G., 2005, “Influência do teor de molibdênio na resistência à corrosão e formação de fases em ligas modelo Fe-Cr-Mo”, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, CE.**

## **RESUMO**

Atualmente o desenvolvimento de ligas ferríticas Cr-Mo mais resistentes à corrosão em altas temperaturas tem sido muito solicitado. Uma liga muito utilizada na indústria petroquímica é a liga 9Cr-1Mo. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito do teor de molibdênio na formação de fases deletérias e na resistência à corrosão em ligas modelo Fe-Cr-Mo fazendo um comparativo com a liga comercial 9Cr-1Mo. Utilizou-se um programa termodinâmico para determinar as temperaturas de solubilização e as faixas de formação das fases deletérias nas temperaturas de 450 a 650 °C. Constatou-se que na condição solubilizada as ligas modelo apresentavam uma estrutura ferrítica. A adição de molibdênio favorece ao surgimento de fases intermetálicas, elevando a faixa de temperatura de existência das mesmas. As análises de por diferentes técnicas mostram que a os precipitados formados na liga 9Cr-1Mo são do tipo  $M_{23}C_6$ . Observou-se a formação de uma fase deletéria, rica em molibdênio, nas ligas modelo a partir da temperatura de 450 °C. A fase encontrada foi caracterizada como sendo a fase  $\mu$ . As ligas estudadas tendem a formar um filme de passivação, mas que não são estáveis. A liga 9Cr-1Mo apresentou a pior condição de resistência à corrosão em relação às ligas modelo. Teores de molibdênio superiores a 5%, em massa, possibilitam uma maior formação de fases deletérias e não promove melhorias na resistência a corrosão.

Palavras chaves: Molibdênio, Polarização potenciodinâmica, P9, fase  $\mu$ .

**Herculano, LFG, 2005, "Influence of molybdenum content on corrosion resistance and phase formation in model alloys Fe-Cr-Mo", PhD Thesis, Federal University of Ceará, CE.**

## ABSTRACT

*Currently development of ferritic Cr-Mo alloys more resistant to corrosion at high temperatures has been much in demand. An alloy widely used in the petrochemical industry is the P9 (9Cr-1mo). The objective of this work is to study the effect of molybdenum on the formation of deleterious phases and corrosion resistance in model alloys Fe-Cr-Mo doing a comparison with the commercial alloy P9. We used a program to determine the thermodynamic temperature of solubilization and deleterious phase formation at temperatures of 450 to 650 °C. It was found tha the model alloys in the annealed condition had a ferritic structure. The addition of molybdenum favors the appearance of intermetallic phases, increasing the temperature range of existence of the same. The analysis show that the precipitates formed in the P9 alloy are of type  $M_{23}C_6$ . We observed the formation of a deleterious phase, rich in molybdenum in the alloy model from 450 °C. The found phase was characterized as  $\mu$  phase. The studied alloys tend to form a passivation film, but are not stable. The P9 league had the worse corrosion resistant condition in relation to the model alloys. Molybdenum levels above 5% by weight allow a greater formation of deleterious phases and do not promote improvements in corrosion resistance*  
*Keywords : Molybdenum, Potentiodynamic polarization, P9,  $\mu$ .*

## SUMÁRIO

<u>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....</u>	<u>v</u>
<u>Resumo.....</u>	<u>vi</u>
<u>1 INTRODUÇÃO.....</u>	<u>1</u>
<u>1.1 MOTIVAÇÃO .....</u>	<u>1</u>
<u>1.2 OBJETIVOS.....</u>	<u>3</u>
<u>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</u>	<u>5</u>
<u>2.1 Comportamento dos metais e ligas metálicas em altas temperaturas.....</u>	<u>5</u>
<u>2.2 Aços resistentes a altas temperaturas - Aços Cr-Mo .....</u>	<u>6</u>
<u>2.3 Precipitação nos aços Cr-Mo.....</u>	<u>10</u>
<u>2.4 Fases topologicamente compactas (FTC).....</u>	<u>16</u>
<u>2.5 Efeito do molibdênio na resistência à corrosão .....</u>	<u>18</u>
<u>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</u>	<u>22</u>
<u>3.1 Materiais.....</u>	<u>22</u>
<u>3.2 Composição química.....</u>	<u>23</u>
<u>3.3 Solubilização das ligas Fe-Cr-Mo.....</u>	<u>23</u>
<u>3.4 Preparação dos corpos de prova.....</u>	<u>24</u>
<u>3.5 Temperatura de ensaio das ligas Fe-Cr-Mo.....</u>	<u>24</u>
<u>3.6 Análise microestrutural utilizando microscopia eletrônica de varredura. .</u>	<u>25</u>
<u>3.7 Dissolução da matriz ferrítica .....</u>	<u>25</u>
<u>3.8 Difratomia de Raios -X.....</u>	<u>25</u>
<u>3.9 Espectroscopia Mössbauer.....</u>	<u>26</u>
<u>3.10 Técnicas eletroquímicas de corrosão.....</u>	<u>26</u>
<u>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u>	<u>29</u>
<u>4.1 Estudo termodinâmico das ligas E1, E2, E3 e P9. ....</u>	<u>29</u>
<u>4.2 Avaliação dos tratamentos de solubilização das ligas e dos diagramas de fase. ....</u>	<u>31</u>
<u>4.3 Caracterização da liga E1 (9Cr-5Mo) tratada a 1030 °C por 20 minutos. .</u>	<u>41</u>
<u>4.4 Caracterização das ligas E2 (9Cr-7Mo), E3 (9Cr-9Mo) e P9 (9Cr-1Mo). .</u>	<u>53</u>
<u>4.5 Caracterização da liga E1 (9Cr-5Mo) tratada de 450 °C por 10 minutos a 650 °C por 10.0000 minutos.....</u>	<u>63</u>
<u>4.6 Caracterização da liga E2 (9Cr-7Mo) tratada de 450 °C por 10 minutos a 650 °C por 10.0000 minutos.....</u>	<u>70</u>
<u>4.7 Caracterização da liga E3 (9Cr-9Mo) tratada de 450 °C por 10 minutos a 650 °C por 10.0000 minutos.....</u>	<u>77</u>
<u>4.8 Caracterização da liga P9 (9Cr-1Mo) tratada de 450 °C por 10 minutos a 650 °C por 10.0000 minutos.....</u>	<u>83</u>
<u>4.9 Caracterização dos precipitados da liga P9 (9Cr-1Mo) através da técnica de Mössbauer.....</u>	<u>87</u>
<u>4.10 Caracterização dos precipitados por Difração de raios-X nas amostras sólidas (sem extração dos precipitados).....</u>	<u>89</u>
<u>4.11 Caracterização dos precipitados das ligas E1, E2 e E3 por difração de raios-X com a técnica do pó.....</u>	<u>91</u>
<u>4.12 Análise da corrosão das ligas P9 (9Cr-1Mo), E1 (9Cr-5Mo), E2 (9Cr-7Mo) e E3 (9Cr-9Mo) em meio de cloreto.....</u>	<u>93</u>
<u>5 CONCLUSÕES.....</u>	<u>107</u>

<u>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</u>	<u>108</u>
<u>7 Referências Bibliográficas.....</u>	<u>109</u>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Resistência à fluência de alguns aços cromo-molibdênio a 100.000 h em serviço [11].....	9
Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura da morfologia de alguns precipitados em ligas Cr-Mo [26].....	12
Figura 3. Identificação de vários planos cristalográficos no carboneto M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> em uma liga 9Cr1Mo [22].....	14
Figura 4. Espectros dos precipitados M <sub>6</sub> C, M <sub>7</sub> C <sub>3</sub> , Mo <sub>2</sub> C e M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> obtidos por EDS [36].....	15
Figura 5. Efeito do molibdênio na formação das fases sigma e chi para uma liga Fe - 28 %Cr - xMo [43]. ....	17
Figura 6. Comparação dos espectros de EDS das fases (a) $\sigma$ , (b) $\mu$ e (c) $\chi$ [45-46]. ....	18
Figura 7. Curvas de polarização das ligas Fe-18Cr-xMo em solução em 0,1N de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . (a) 0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e (b) 0,1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,1 N NaCl [50].....	20
Figura 8. Efeitos da concentração de Mo no valor do potencial de pite da liga ferrítica Fe-18%Cr-x%Mo em meio de 1,0 mol/L de LiCl e 1,0 mol/L de LiBr [54].....	21
Figura 9. Curva de polarização anódica de duas ligas ferríticas em meio de 1,0 mol/L de HCl a 20 °C [56].....	21
Figura 10. Esquema dos tratamentos e técnicas utilizadas.....	28
Figura 11. Diagramas de fase das ligas E1(9Cr-5Mo), E2(9Cr-7Mo) e E3(9Cr-9Mo).....	30
Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) após tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água.....	32
Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura da amostra da liga E2 (9Cr-7Mo) após tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água.....	33
Figura 14. Microscopia eletrônica de varredura da amostra da liga E3 (9Cr-9Mo) após tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água.....	33
Figura 15. Diagramas de fases da Liga E1 (9Cr-1Mo) nas temperaturas de 400 a 1100 °C e nas temperaturas de 400 a 700°C.....	34
Figura 16. Diagramas de fases da Liga E2 (9Cr-7Mo) nas temperaturas de 400 a 1100 °C e de 400 a 700 °C.....	35
Figura 17. Diagramas de fases da Liga E3 (9Cr-9Mo) nas temperaturas de 400 a 1100 °C e de 400 a 700 °C.....	35
Figura 18. Diagramas de fases da Liga P9 (9Cr-1Mo) nas temperaturas de 400 a 1000 °C.....	36
Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura da liga E1 (9Cr-5Mo) mostrando a ferrita e uma segunda fase.....	42
Figura 20. Difrátograma da liga E1 (9Cr-5Mo) tratada a 1030 °C por 20 minutos e resfriada em água.....	43
Figura 21. Mapas de orientações (a) e de fases (b) da liga E1 (9Cr-5Mo) a 1030 °C 20 min. Aumento de 4.000x.....	44
Figura 22. Mapas de profundidade de penetração do EDS com relação a energia [73].....	45

Figura 23. Espectros de EDS correspondente a composição da matriz e da segunda fase formada na liga E1 (9Cr-5mo). .....	46
Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura da liga E1 (9Cr-5Mo) tratada a 1030 °C por 20 minutos e resfriada em óleo destacando a martensita (a) e a sua ampliação (b). .....	48
Figura 25. Espectros de EDS da segunda fase formada na liga E1 (9Cr-5Mo). .....	49
Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura da liga E1 (9Cr-5Mo) tratada a 1030 °C por 20 minutos e resfriada em água. ....	50
Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura da liga E1(9Cr-5Mo) tratada a 950 °C por 20 minutos e resfriada ao ar.....	51
Figura 28. Mapas de qualidade (a) e de fases (b) da amostra E1 (9Cr-5Mo) resfriada ao ar. Aumento de 100x.....	52
Figura 29. Espectros de EDS das amostras E2 (9Cr-7Mo) e E3 (9Cr-9Mo) solubilizadas.....	53
Figura 30. Mapas de qualidade (a) e de fases (b) da liga E2 (9Cr-7Mo) resfriada em água, Aumento de 100x.....	54
Figura 31. Mapas de qualidade (a) e de fases (b) da liga E3 (9Cr-9Mo) resfriada em água. Aumento de 100x.....	54
Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura da liga P9 (9Cr-1Mo) como recebida, utilizando elétrons secundários. ....	55
Figura 33. Desenho esquemático da microestrutura da liga P9 (9Cr-1Mo) [82]. .....	56
Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura da liga P9 (9Cr-1Mo) como recebida, mostrando os contornos de grãos e os blocos de contorno. Aumento de 5000x.....	57
Figura 35. Espectros de EDS na matriz da liga P9 (9Cr-1Mo), mostrando os principais componentes da liga. ....	58
Figura 36. Mapa de qualidade (a) e mapa de fases (b) da amostra P9 (9Cr-1Mo) como recebida. Aumento de 3000X.....	59
Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura da amostra P9 (9Cr-1Mo), como recebida, com destaque para o precipitado. Aumento de 20.000x.....	60
Figura 38. Espectros de EDS do precipitado apontado na Figura 37.....	61
Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 450 °C durante 10 minutos mostrando a distribuição da martensita na matriz ferítica. ....	63
Figura 40. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 450 °C durante 10 minutos mostrando detalhes da martensita.....	64
Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 450 °C por 10.000 minutos.....	65
Figura 42. Espectros de EDS do precipitado da Figura 41.....	65
Figura 43. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 600°C durante 100 minutos, mostrando a distribuição da martensita na matriz ferítica. Aumento 100x.....	66
Figura 44. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 600 °C durante 1000 minutos apresentando a distribuição da martensita e grãos limpos de ferrita. Aumento 100x.....	67
Figura 45. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 600 °C durante 1000 minutos. Aumento 100x.....	68

Figura 46. Mapa de qualidade (a) e mapa de fases da amostra E1(9Cr-5Mo) tratada a 650 °C por 1000 minutos. Aumento de 500x.....	69
Figura 47. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada 600 °C por 10.000 minutos. Aumento de 100x. ....	69
Figura 48. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 650 °C por 10.000 minutos. Aumento de 100x. ....	70
Figura 49. Precipitados na liga E2 (9Cr-7Mo) tratada a 450 °C por 10 minutos. Aumento de 5000x .....	71
Figura 50. Espectros de EDS dos precipitados da Figura 49.....	72
Figura 51. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E2 (9Cr-7Mo) tratada a 500 °C por 100 minutos. Aumento de 2.000x.....	72
Figura 52. Espectros de EDS do precipitado da Figura 51.....	73
Figura 53. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E2 (9Cr-7Mo) tratada a 600 °C por 1000 minutos. Aumento de 5.000x.....	74
Figura 54. Espectros de EDS do precipitado da Figura 53.....	75
Figura 55. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E2 (9Cr-7Mo) tratada a 650°C por 10.000 minutos. Aumento de 20.000x.....	75
Figura 56. Espectros de EDS do precipitado da figura 55.....	77
Figura 57. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E3 (9Cr-9Mo) a 450 °C por 10 minutos. Aumento de 10.000x.....	78
Figura 58. Espectros de EDS do precipitado da Figura 57.....	79
Figura 59. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra amostra E3 (9Cr-9Mo) tratada a 550 °C por 1000 min. Aumento de 3.000x. ....	79
Figura 60. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E3 (9Cr-9Mo) tratada a 600 °C por 10.000 min. Aumento de 20.000x. ....	80
Figura 61. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E3 (9Cr-9Mo) tratada a 650 °C por 10.000 min. Aumento de 5.000x. ....	80
Figura 62. Espectros de EDS do precipitado da Figura 59.....	81
Figura 63. Espectros de EDS do precipitado da Figura 60.....	82
Figura 64. Espectros de EDS do precipitado da Figura 61.....	82
Figura 65. Microscopia eletrônica de varredura da liga P9 (9Cr-1Mo) tratada a 450°C por 10 minutos, revelando os precipitados.....	84
Figura 66. Mapa de qualidade (a) e mapa de fases (b) da amostra P9 (9Cr-1Mo) a 550 °C por 10 minutos.....	85
Figura 67. Difratoograma padrão do carboneto M23C6, [99]. No lado esquerdo parte do difratograma obtido com o pó da liga P9 como recebida.....	86
Figura 68. Difratoograma do carboneto M23C6 extraído eletroliticamente da liga P9.....	87
Figura 69. Espectro Mossbauer do carboneto M23C6 obtido por Vardavoulias e Papadimitrou [101].....	88
Figura 70. Espectro Mössbauer do carboneto M23C6 obtido do pó da amostra como recebida extraída da liga P9.....	89
Figura 71. Espectros da difração da amostra sólida das ligas P9, E1, E2 e E3. ....	90
Figura 72. Difratoograma de raios-x das ligas E1, E2 e E3 tratadas a 650 °C por 10.000 min.....	91
Figura 73. Difratoograma das ligas E1, E2 e E3 tratadas a 650 °C por 10.000 minutos.....	92
Figura 74. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas P9, E1, E2 e E3 em meio de 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H2SO4.....	93

Figura 75. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas tratadas a 450 °C por 10 minutos em meio de 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	95
Figura 76. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E2 (9Cr-7Mo) tratada a 450 °C por 10 minutos após lixamento.....	96
Figura 77. Microscopia eletrônica de varredura da liga E1 (9Cr-5Mo) após ensaio de polarização no primeiro pico.....	96
Figura 78. EDS da matriz e da martensita na liga E1.....	97
Figura 79. Microscopia eletrônica de varredura da liga E2 (9Cr-7Mo) após ensaio de polarização no primeiro pico.....	98
Figura 80. Microscopia eletrônica de varredura da liga E2 (9Cr-7Mo) após ensaio de polarização no segundo pico.....	99
Figura 81. Microscopia eletrônica de varredura da liga E2 (9Cr-7Mo) após ensaio de polarização no terceiro pico.....	101
Figura 82. Detalhes da fase $\mu$ (região catódica) e a matriz ferrítica (região anódica).....	102
Figura 83. EDS do precipitado da Figura 82.....	103
Figura 84. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas tratadas a 650 °C por 10.000 minutos em meio de 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .	104
Figura 85. Microscopia eletrônica de varredura da liga E3 (9Cr-9Mo) após ensaio de polarização no terceiro pico.....	105
Figura 86. EDS do precipitado da Figura 85.....	106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química nominal e denominação das ligas utilizadas no presente trabalho.....	23
Tabela 2. Composição química em massa das ligas (% em massa).....	29
Tabela 3. Temperatura de solubilização (°C) das ligas Fe-Cr-Mo.....	31
Tabela 4. Mapa de fases apontadas pelo THERMOCALC®.....	37
Tabela 5. Percentual (%) de fase das ligas E1, E2 e E3.....	39
Tabela 6. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 21...44	44
Tabela 7. Tratamentos térmicos da liga E1 (9Cr-5Mo).....	51
Tabela 8. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 28...52	52
Tabela 9. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 30...55	55
Tabela 10. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 31.55	55
Tabela 11. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 36.60	60
Tabela 12. Percentual das fases da figura 46 identificadas através do EBSD..69	69
Tabela 13. Percentual das fases da Figura 66 identificado através do EBSD.. 85	85

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 MOTIVAÇÃO

Alguns setores industriais, dentre eles o de transformação petroquímica tem como característica operar em ambientes muito agressivos em relação a corrosão em materiais utilizados em suas instalações e nas suas diversas etapas de processamento. Essa característica faz com que a indústria petroquímica, de forma particular, necessite de frequentes paradas para manutenção e reparo.

O aço carbono é o material de grande utilização nas operações de refino, pois é barato, prontamente disponível e de excelente trabalhabilidade. No entanto, o aço carbono não é adequado para aplicações que envolvem certos meios corrosivos e altas temperaturas, ou seja, temperaturas operacionais acima de 350 °C [1].

A composição química do petróleo e suas propriedades físicas (ponto de ebulição e densidade) são fatores determinantes nas etapas de destilação. O petróleo pesado é mais viscoso que o petróleo leve e tem menor mobilidade nos reservatórios, o que dificulta sua extração, bem como seu processamento [2].

Na indústria petroquímica muitas são as etapas para o processamento do petróleo bruto. Durante o seu refino, quanto mais pesado for este petróleo, maiores as temperaturas usadas para sua destilação, o que provoca uma maior corrosão nas tubulações, vasos de pressão, trocadores de calor e partes estruturais. Dependendo dos produtos a serem obtidos, as temperaturas aplicadas podem variar de 400 a 550 °C.

O desenvolvimento de materiais mais resistentes à corrosão em altas temperaturas, para serem utilizados em muitos setores industriais e em plantas de refino tem sido bastante solicitado. Procurando diminuir a ocorrência desses problemas, uma continuada busca na aplicação de novos materiais, mais adequados às realidades tecnológicas de produção, torna-se imprescindível. A

adição de determinados elementos de liga tem melhorado o comportamento dos aços com relação à fluência e a corrosão em altas temperaturas [3].

Os aços cromo- molibdênio são aços contendo até 1% de molibdênio e até 9% de cromo como elemento de liga. São materiais específicos para utilização em temperaturas elevadas, apresentando estrutura ferrítica. A principal contribuição da adição do cromo nessas ligas é promover uma grande melhoria na resistência à corrosão, enquanto que o molibdênio contribui para aumentar a resistência mecânica em temperaturas elevadas e na resistência à corrosão por pites.

Desde os anos 40, os aços ferríticos Cr-Mo vêm sendo empregados na maioria das plantas de refino de petróleo, desde os 2,25Cr-1Mo até os 9Cr-1Mo. A escolha dos aços ferríticos Cr-Mo se destaca pelo seu baixo coeficiente de dilatação térmica e alta condutividade térmica, que para operações em altas temperaturas é uma propriedade fundamental. Geralmente são utilizados como materiais estruturais, linhas de vapor, tubos de caldeiras. Suas boas propriedades a temperaturas elevadas são relacionadas às microestruturas características desses tipos de liga [4].

Os fornos e tubos de fornos de destilação de petróleo são projetados conforme as normas API-560 e API-530. A principal classe de materiais empregados nos tubos de fornos são os aços liga do tipo Cr-Mo, adequados ao serviço contínuo em alta temperatura.

Os aços Cr-Mo possuem excelente resistência à fluência, tenacidade, resistência à corrosão e uma expansão térmica relativamente baixa que os fazem mais atrativos em aplicações com ciclos térmicos [3].

Esses aços em geral são divididos em duas categorias: aços ferríticos não modificados Cr-Mo e aços ferríticos modificados Cr-Mo pela adição de elementos formadores de carbonetos.

Atualmente, a produção de aços ferríticos vem crescendo, em virtude da ampliação do mercado consumidor, da criação de novas aplicações e da crescente substituição dos aços inoxidáveis austeníticos, estes últimos são custo mais elevado em virtude dos altos teores de níquel adicionados a estas ligas, o que promove desta forma, o desenvolvimento das ligas ferríticas Cr-Mo

com teores de cromo menor que 12% [5].

Apesar disso, as indústrias petroquímicas estão com carência de opções de ligas metálicas que apresentem um bom desempenho com um custo adequado às novas tendências operacionais no que diz respeito à necessidade de elevação das temperaturas e pressões de trabalho, que são requeridas para um melhor rendimento. Com a busca deste incremento térmico surge a necessidade do desenvolvimento de uma nova geração de materiais capaz de apresentar melhor comportamento com relação a resistência à corrosão em altas temperaturas, com consequente diminuição de acidentes ou falhas nos equipamentos.

Partindo da carência de materiais mais adequados a estas condições de operação e baseados em estudos anteriores, foram desenvolvidos pelo Laboratório de Caracterização de Materiais – LACAM - da Universidade Federal do Ceará - UFC ligas modelo Fe-Cr-Mo com teor de cromo igual a 9% em massa e diferentes teores de molibdênio. Surge assim uma necessidade de estudos sobre o comportamento destas novas ligas, não comerciais, quando expostas a temperaturas similares as de trabalho nas refinarias, e posteriormente, ensaiadas em meios corrosivos, buscando verificar a influência do teor de molibdênio na resistência à corrosão. Estes resultados serão comparados com uma liga comercial P9, muito utilizada nas tubulações para caldeiras e tubos de troca de calor nas refinarias de petróleo.

## 1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivos realizar estudo sobre a influência do teor de molibdênio nas alterações microestruturais e na resistência à corrosão de ligas modelo, com os mesmos teores de Cr (9% em massa) e variações no teor de molibdênio de (5%,7%e 9% em massa), fazendo um comparativo do comportamento dessas ligas, com uma liga comercial **P9 (9Cr-1Mo)**, de ampla utilização na indústria petroquímica. Para tanto, essas ligas deverão ser tratadas termicamente em temperaturas que simulando as temperaturas operacionais nesse tipo de material, terão suas microestruturas caracterizadas. Conjuntamente com estas análises, ensaios eletroquímicos são necessários

para verificar o comportamento destas ligas com relação à resistência à corrosão nos meios de cloreto. Finalmente os resultados das ligas 9Cr-5Mo, 9Cr-7Mo e 9Cr-9Mo são comparados com os da liga comercial P9 (9Cr-1Mo).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Comportamento dos metais e ligas metálicas em altas temperaturas

De todos os materiais utilizados nas indústrias, o aço-carbono é o material mais empregado na construção da maioria dos equipamentos. Sendo fabricado sem a adição proposital de elementos de liga. Este aço contém, além do ferro, apenas o carbono e os quatro elementos residuais (manganês, silício, fósforo e enxofre) sempre encontrados nos aços e que permanecem em sua composição durante o processo de fabricação [6]. É um material de boa soldabilidade, fácil obtenção e baixo custo.

Os metais e ligas metálicas sofrem variações nas propriedades mecânicas em função do aumento da temperatura e do tempo de permanência nesta. De um modo em geral, este aumento faz diminuir os limites de resistência e elasticidade, a dureza e o módulo de elasticidade dos materiais. Transformações metalúrgicas, redução na resistência à corrosão e aumento na ductilidade podem ocorrer com a elevação da temperatura.

Em geral os aços-liga apresentam melhores qualidades de resistência à corrosão em altas temperaturas que os aços-carbono. Os aços-carbono não podem ser usados por perderem resistência mecânica quando expostos a temperaturas acima de 320 °C [1].

Os aços empregados em altas temperaturas (acima de 350 °C) devem apresentar boa resistência à oxidação e à fluência, boa estabilidade estrutural e resistência mecânica [6]

O uso destes materiais é de grande importância em muitos setores industriais, como por exemplo, químico, energético, transporte, aeroespacial, petroquímicos, processamento de materiais e na maioria dos casos em que um aumento de temperatura de operação implica em uma maior eficiência do processo. Entretanto, isto pode repercutir de forma negativa no comportamento do material, ocasionando, por exemplo, problemas de corrosão, deteriorização

mecânica por processos de fadiga térmica e ruptura do material.

Desta forma, as diferentes aplicações que requerem materiais para operarem em altas temperaturas devem solicitar destes materiais a conservação de suas propriedades mecânicas e de resistência à corrosão em suas temperaturas de trabalho para os quais foram desenvolvidos.

A seleção dos materiais destinados a trabalhos em temperaturas elevadas implica em uma busca de equilíbrio entre os requisitos de operação que são exigidos destes componentes e sua viabilidade econômica. Os critérios fundamentais de seleção devem estar correlacionados com a resistência química ao meio ambiente em que vão trabalhar, com o comportamento mecânico e as propriedades físicas específicas para a aplicação determinada.

Uma sensível melhoria na resistência à corrosão em geral e na resistência à corrosão em temperaturas elevadas é propiciada pela adição de cromo ao aço. Esses efeitos são mais acentuados quanto maior for seu teor na composição da liga [7].

A adição de molibdênio aumenta a resistência à corrosão por pites comportando-se como um promotor da integridade da camada superficial. Estudos indicaram que átomos de Mo reagem com o metal nas áreas ativas onde existem falhas na camada superficial. Com isto a atividade destas áreas decresce possibilitando a formação de uma camada mais uniforme e estável. O molibdênio em combinação com o cromo ajuda a estabilizar o filme protetor na presença de cloretos. Aumenta a resistência frente à corrosão por pite e por frestas [8]. Há também a melhora na resistência à fluência, formando precipitados de carbonetos complexos, que dificultam o escorregamento dos planos de clivagem, diminuindo a deformação do material [1].

## 2.2 Aços resistentes a altas temperaturas - Aços Cr-Mo

Os aços-liga cromo-molibdênio são aços que contêm cromo e molibdênio como elementos principais de liga. Estes aços são empregados em processos que utilizam temperaturas elevadas, tendo de um modo geral, comportamento bem melhor do que o aço-carbono.

Em virtude das condições severas de serviço (altas temperaturas, corrosão sob tensão, etc.) os aços utilizados nestes ambientes devem possuir como requisito fundamental grande resistência à degradação microestrutural.

Os aços ferríticos formam uma classe de ligas compostas basicamente de ferro e cromo, com teor de cromo e outros elementos como Mo, Si, Al, etc, necessários para estabilizar a fase ferrítica (estrutura cúbica de corpo centrado) em todas as temperaturas [5].

O desenvolvimento de ligas ferríticas, para trabalhar em temperaturas elevadas, teve início em 1920, com a introdução dos aços Cr-Mo para a aplicação em geração de energia [3].

Os aços ferríticos cromo-molibdênio (geralmente conhecidos como aços Cr-Mo) são muito empregados nos componentes em usinas geradoras de energia, indústrias químicas e petroquímicas. Todos os aços desse grupo são materiais específicos para serviços em temperaturas elevadas. A microestrutura dos aços Cr-Mo varia com a composição química e com os tratamentos térmicos ao qual o aço é submetido e, conseqüentemente, suas propriedades mecânicas são alteradas. Em função disto, estes aços podem ser utilizados em diversos níveis de solicitação, o que os tornam materiais bastante versáteis para projetos [4].

Existe uma grande variedade de aços Cr-Mo que operam em diferentes faixas de temperatura. A grande evolução destas ligas está no incremento da resistência à fluência pela adição de molibdênio e da resistência à corrosão pela adição de cromo. A resistência à fluência dos aços Cr-Mo pode ser alcançada a partir de endurecimento por solução sólida na matriz ferrítica dos elementos C, Mo e Cr, e o endurecimento por precipitação de carbonetos. Esses aços são normalmente fabricados com teores (% em massa) de 0,5 a 12% de Cr e 0,5 a 1,0% de Mo [7].

Vários tipos de aços Cr-Mo são descrito na norma ASTM (*American Society for Testing and Materials*) 231. Estes materiais são utilizados na fabricação de trocadores de calor, tubos de vapor, vasos de pressão e torres de destilação, que operam com temperaturas de 350 a 600 °C [4]. Os fornos e tubos de fornos de destilação de petróleo são projetados conforme as normas

API-560 e API-530.

As classes de aços ferríticos resistentes a elevadas temperaturas têm sido constantemente aprimoradas. O primeiro grupo corresponde à liga 2,25Cr-1Mo (T22), com percentual em massa atômica, designado pela ASTM como grau 22, foi introduzida em 1940 e atualmente ainda é utilizada [3]. Foi desenvolvida para trabalhar nas temperaturas de 400 a 525 °C. A partir do início de 1950 alguns componentes fabricados com este aço apresentaram resultados insatisfatórios de comportamento em relação à fluência e corrosão. Com a evolução dos estudos dos aços Cr-Mo novas ligas foram desenvolvidas visando superar as limitações do aço 2,25Cr-1Mo [9-10].

Nas últimas décadas começou-se a usar uma nova classe de aços ferríticos 9Cr-1Mo. Este aço é tratado termicamente para se obter uma microestrutura martensítica e apresenta boas propriedades mecânicas a altas temperaturas, o que faz com que este material seja utilizado em unidades geradoras de vapor operando nas temperaturas abaixo de 570 °C. A sua introdução ocorreu pelo fato dos tubos constituídos por ligas de aço 2,25Cr-1Mo, com espessuras adequadas para instalações a 540 °C, terem tendência a apresentar fadiga térmica.

A liga com 9Cr-1Mo (T9 ou P9) possui uma quantidade maior de percentual de massa atômica de cromo, para promover uma melhor resistência à corrosão. Deste modo, tornou-se possível aumentar a temperatura de operação das refinarias [3].

Atualmente este material é utilizado na condição normalizada e temperada. A seleção desta liga para a indústria petroquímica baseia-se inicialmente no seu baixo coeficiente de expansão térmica, alta resistência à corrosão sob tensão em sistemas de vapor contendo cloretos, boas propriedades mecânicas nas temperaturas de serviço e fácil obtenção das microestruturas desejadas, por meio de tratamentos térmicos convencionais. Em refinarias de petróleo, os aços ferríticos 9Cr-1Mo são utilizados em tubos de forno e fabricados conforme a norma ASTM A-213 T9. Estes tubos são do tipo sem costura, com Cr-Mo variando entre 8,0% e 10,0% Cr, Mo entre 0,9%-11% e, no máximo, 0,15% de C [11-15].

A Figura 1 mostra a resistência à fluência de alguns aços Cr-Mo comumente usada na fabricação de peças e componentes que operam em regime de fluência, que é, uma deformação ao longo do tempo de um material submetido a uma carga ou tensão constante [11]. Aumentos nos teores de cromo e molibdênio proporcionaram uma considerável melhoria na resistência à fluência nesta classe de materiais.

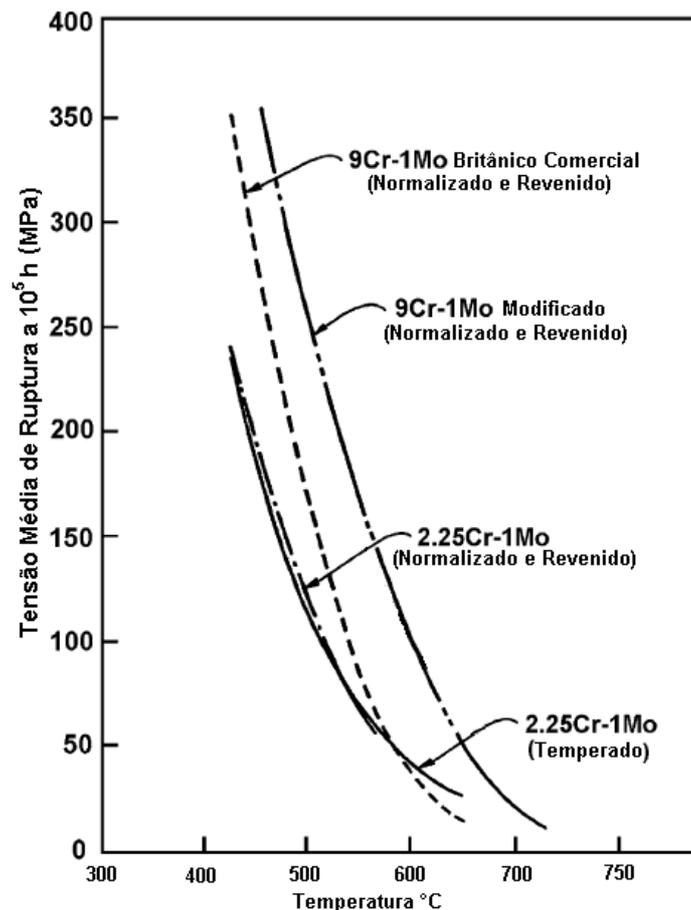


Figura 1. Resistência à fluência de alguns aços cromo-molibdênio a 100.000 h em serviço [11].

O advento de novas usinas de geração de energia tem requerido aumento das temperaturas e pressões de vapor de funcionamento para alcançar maior eficiência. Isto levou ao desenvolvimento das versões modificadas dos aços 9Cr obtendo-se uma excelente combinação de resistência à fluência e ductilidade. Estes aços incluem os aço 9Cr-1Mo inicialmente modificados pela adição elementos formadores de carbonetos com boa estabilidade designados T91 ou P91 e T92 ou P92 [3]

O aço P91 ou T91 (9Cr-1Mo-V-Nb) foi desenvolvido nos Estados

Unidos nos anos 1970 para aplicações nucleares. Inicialmente sua modificação ocorreu a partir da melhoria da composição desta liga com a adição de pequenas quantidades de V e Nb, promovendo um aumento significativo da resistência à fluência pelo mecanismo de endurecimento por precipitação sólida. A adição de W ao P91 gerou o aço T92 ou P92 (9Cr- 0.5Mo-1.8W-V-Nb) cuja composição é muito similar ao aço NF616 [7, 11].

Posteriormente, considerou-se que esse aço poderia ser utilizado para instalações tradicionais com vapor e em 1984 foi incluído no código ASME- *American Society of Mechanical Engineers*, tendo sido a sua primeira aplicação em grande escala feita em usinas térmicas no Japão em 1988.

Os aços P-91 e P-92 são aplicados, dentre outras, em instalações petroquímicas, nos superaquecedores, re-aquecedores e turbinas de geração de vapor [16-18].

Para o desenvolvimento de plantas geradoras de energia, utilizando temperaturas de vapor superiores a 625 °C, com altas pressões, é prevista a utilização de Co e outros elementos (Ir, Rh, etc.) em novos projetos de ligas para altas temperaturas[19].

O aprimoramento de novas composições químicas, buscando resultados cada vez mais satisfatórios das ligas Cr-Mo em altas temperaturas, tem promovido um rápido surgimento de novas ligas que suportem as condições de serviço cada vez mais adversas.

### 2.3 Precipitação nos aços Cr-Mo

Quando uma fase dura é obtida por precipitação de um composto intermetálico disperso dentro da matriz e, também dentro dos contornos de grão, essas partículas são chamadas de precipitados. São normalmente cisalhantes, possuindo um sistema cristalográfico em geral, diferente da matriz [20]. Um dos precipitados mais comuns nos aços são os carbonetos, que são compostos binários formados por carbono e um elemento mais eletropositivo, que não seja o hidrogênio [21].

Aços ferríticos contêm carbonetos que podem ter tamanhos

nanométricos e variantes nas suas composições químicas. Diversos estudos sobre as propriedades destes carbonetos revelaram que o tamanho, forma, composição e quantidade desempenham um papel importante na determinação das propriedades dos aços [22].

As propriedades mecânicas dos aços ferríticos/martensíticos são fortemente ligadas à sua microestrutura complexa obtida após o tratamento térmico que, geralmente, é feito a fim de conseguir uma boa dureza e / ou resistência à tração com suficiente ductilidade. A precipitação de fases duras pode favorecer ao desenvolvimento de áreas mais susceptíveis a formação e propagação de trincas quando exposta a tensões de trabalho.

As propriedades mecânicas dos aços são determinadas, predominantemente, por fases secundárias, isto é, impurezas, precipitados e fases nos contornos de grão em escala microscópica. Consequentemente no desenvolvimento de novas ligas muita atenção deve ser dada na investigação dessas microestruturas [23].

A estabilidade das microestruturas incluindo os carbonetos é um dos problemas mais críticos para avaliar a aplicabilidade industrial de aços liga. A identificação dos carbonetos promove um entendimento das propriedades da liga, buscando, melhorar seu desempenho [24].

A microestrutura dos aços Cr-Mo é muito susceptível a tratamentos termomecânicos, os quais geralmente conduzem ao desenvolvimento de carbonetos de distribuição e formas necessárias para causar um efeito de endurecimento por precipitação. Entretanto, devido à sua estrutura estável, a morfologia destes precipitados, sofre grandes mudanças durante tratamentos térmico mecânicos tais como, soldagem, e durante prolongado tempo de envelhecimento, ocasionando problemas nas propriedades mecânicas das soldas. Compreender a evolução dessas mudanças é muito importante para se avaliar a integridade desses [25].

A morfologia destes carbonetos pode ser, dentre outras, granular, globular, lenticular, paralelepípedo e acicular [26]. A Figura 2 mostra algumas formas de precipitados encontradas nos aços Cr-Mo.

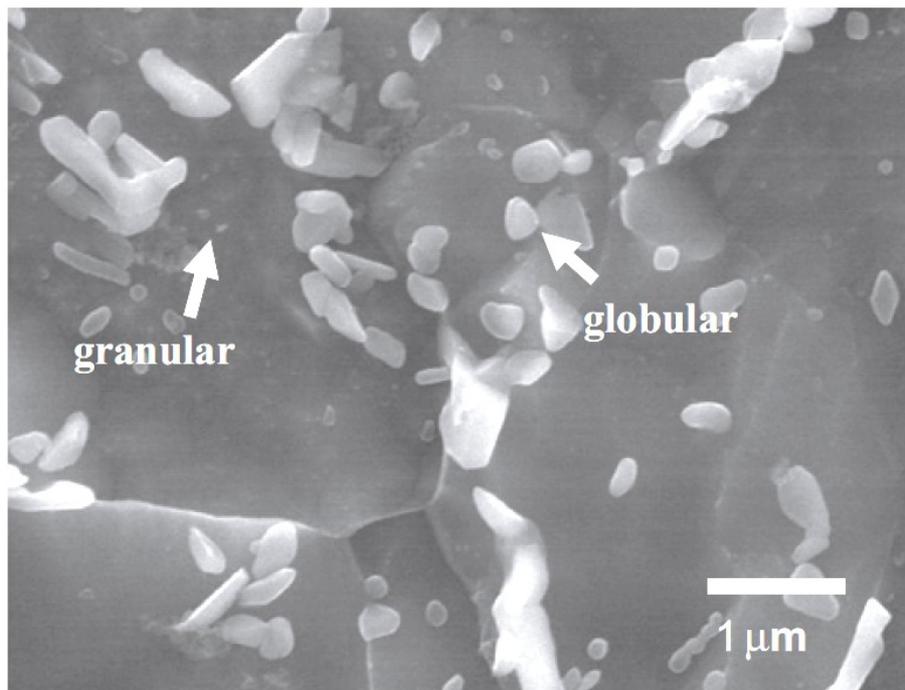


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura da morfologia de alguns precipitados em ligas Cr-Mo [26].

A análise da evolução de carbonetos nas ligas Cr-Mo em elevadas temperaturas é bastante complexa e depende principalmente dos teores de Cr, Mo e C da liga, da temperatura de serviço e da microestrutura inicial. Estes fatores exercem uma profunda influência na formação de vários tipos de carbonetos [27]. Estas precipitações usualmente possuem uma composição química complexa contendo mais de um elemento de liga em sua microestrutura. O tipo de carboneto formado depende da composição de liga e da temperatura de equilíbrio [28].

A formação de precipitados é geralmente inevitável na maioria dos aços que trabalham em temperaturas elevadas. Estas precipitações têm repercussões em suas propriedades, afetando de forma adversa o desempenho dos aços. A formação de carbonetos nos contornos de grão promove uma redução do conteúdo de cromo das regiões adjacentes, causando uma diminuição na resistência à corrosão, gerando em uma forma de corrosão intergranular conhecida como sensitização. A precipitação de intermetálicos, tais como fase sigma ( $\sigma$ ) e fase chi ( $\chi$ ), atuam de forma prejudicial na resistência à tenacidade e a corrosão [29].

Nos aços Cr-Mo, durante os tratamentos térmicos de normalização e

revenimento, e ainda por meio de exposição à alta temperatura podem ocorrer precipitação de diversos tipos de carbonetos como, por exemplo: MC,  $M_2C$ ,  $M_3C$ ,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ , onde M é o elemento de liga ou simboliza uma mistura de metais de transição como Cr, Fe, Mo presentes no carboneto. Estes precipitados diferem na estrutura cristalina, composição química e sua forma de distribuição na matriz metálica.

Estes não são carbonetos do tipo binário puro com uma estequiometria exata. Vários elementos particularmente Cr, Fe, Mo, Mn, Si são solúveis no precipitado. A solubilidade depende do tipo de precipitado. Por isso, M representa uma mistura destes elementos e a fórmula dada para cada carboneto corresponde a uma estrutura cristalográfica geral ao invés de uma composição específica [30].

Alguns pesquisadores classificam os carbonetos de acordo com suas estabilidades em três grupos: (1) carbonetos estáveis:  $M_3C$ ,  $Fe_3C$  e  $M_6C$ ; (2) carbonetos metaestáveis  $M_{23}C_6$  e (3) carbonetos com estabilidade intermediária  $M_2C$ . Entretanto, outros estudos apontam que o carboneto  $M_{23}C_6$  é estável [31].

O grande número de precipitados descritos na literatura para os aços cromo-molibdênio é devido ao balanço da composição química, aos tratamentos térmicos que definem a microestrutura de partida e a variação de temperatura de envelhecimento.

A seguir é realizada uma breve análise dos carbonetos Fe-Cr do tipo  $M_{23}C_6$  e Fe-Mo do tipo  $M_6C$  nas ligas Fe-Cr-Mo.

O  $M_{23}C_6$  ( $Cr_xFe_{1-x}$ ) $_{23}C_6$  é um carboneto rico em cromo e se forma com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. Apresenta uma estrutura complexa  $Cr_{23}C_6$ , no entanto, em aços contendo quantidades significativas de Mo pode ter a fórmula  $Fe_{21}Mo_2C_6$ . Em aços contendo tanto Cr e Mo sua composição pode variar entre as fórmulas acima [32-33].

A Figura 3 apresenta a imagem em 3D de um carboneto  $M_{23}C_6$  de um aço 9Cr-1Mo utilizando um microscópio eletrônico de transmissão e uma técnica de tomografia de elétrons de alta resolução espacial. Nesta imagem podemos visualizar vários planos cristalográficos no carboneto  $M_{23}C_6$ .

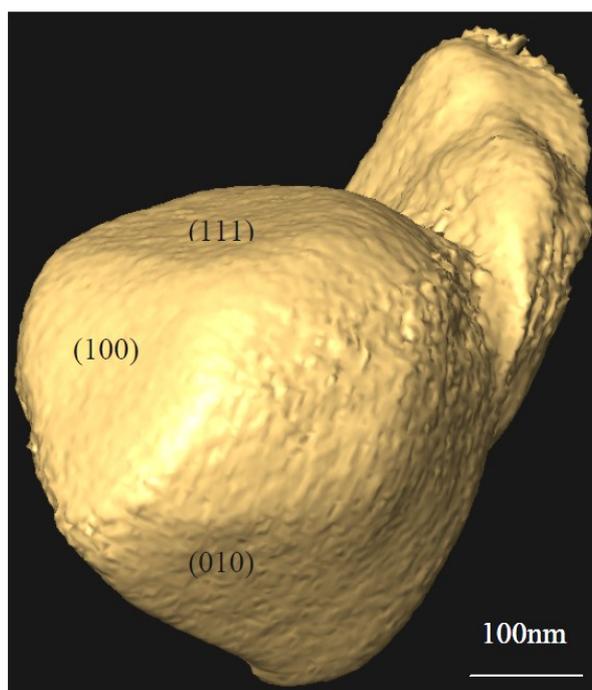


Figura 3. Identificação de vários planos cristalográficos no carboneto  $M_{23}C_6$  em uma liga 9Cr1Mo [22].

O  $M_6C$  é essencialmente um carboneto rico em molibdênio com uma estrutura cúbica de face centrada (CFC), com parâmetros de rede semelhante ao do diamante. Pode conter pequenas quantidades de Cr e V em solução na sua matriz. Não foi encontrado este carboneto em sistema binário M-C (M pertencente ao grupo IV – Metal de transição – Cr, Mo, W). Ocorre em sistemas ternários ou de maior ordem como Fe-Mo-C, por exemplo,  $Fe_3Mo_3C$  [34]. O  $M_6C$  apresenta estrutura cristalina semelhante ao  $M_{23}C_6$  com os mesmos parâmetros de rede, e assim, não podemos distingui-los através da técnica de difração de raios-x [35]. Geralmente se forma nos contornos de grão, crescendo rapidamente à custa dos carbonetos vizinhos e/ou nucleando partículas pré existentes [24]. Este carboneto pode acomodar um pouco de hidrogênio na sua microestrutura.[29]. No sistema ternário simples Fe-Mo-C as composições do  $M_6C$  podem variar de  $Fe_2Mo_4C$  ou  $Fe_3Mo_3C$ , dependendo da quantidade de Mo da liga [24]. Também é sugerido que o carboneto  $M_6C$  seria a fase final estável em aço 2,25Cr-1Mo [7].

Uma alternativa para identificação dos precipitados é a utilização de microscopia eletrônica por meio de espectros de raios-X obtidos com um detector de energia dispersiva (EDS - *Energy-dispersive spectroscopy*). Este

método permite que seja feita uma microanálise química individual dos carbonetos.

A partir dos espectros mostrados na Figura 4 pode-se analisar a composição preferencial de cada carboneto [36].

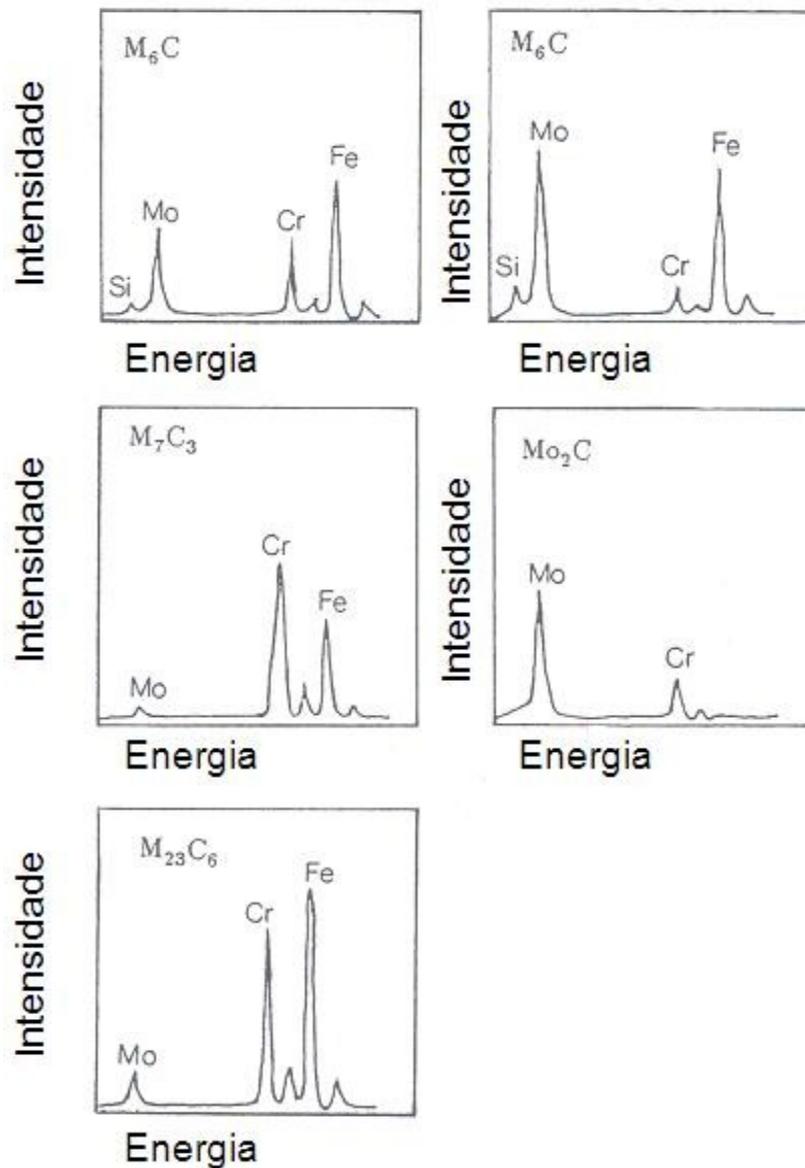


Figura 4. Espectros dos precipitados  $M_6C$ ,  $M_7C_3$ ,  $Mo_2C$  e  $M_{23}C_6$  obtidos por EDS [36].

Percebe-se que o carboneto  $M_6C$  pode apresentar dois espectros. Um espectro com um teor de cromo próximo ao de molibdênio e o outro com o teor de molibdênio mais alto que o de cromo. Ambos possuem um alto teor de ferro dissolvido na microestrutura e um percentual de silício. O carboneto  $M_{23}C_6$

apresenta um espectro com picos de ferro, cromo e molibdênio. Analisando os espectros nota-se que o teor de cromo dissolvido no precipitado é superior ao de molibdênio. O teor de ferro presente é elevado. O precipitado  $M_7C_3$  apresenta um teor de cromo maior que o de ferro e o  $Mo_2C$  possui um teor de molibdênio maior que o cromo [37].

## 2.4 Fases topologicamente compactas (FTC)

Na composição das ligas utilizadas em temperaturas elevadas os metais refratários, como o molibdênio, nióbio e tungstênio são muito empregados. Porém, se as concentrações destes elementos forem elevadas, as fases de arranjo topologicamente compactas (FTC) podem se formar durante a exposição a altas temperaturas. O reticulado cristalino dessas fases TCP caracteriza-se por ser bastante complexo. Usualmente as fases TCP aparecem na forma de placas longas ou agulhas. Estas fases possuem camadas compactas de átomos que são separadas por distâncias interatômicas relativamente grandes. Estas camadas são desarranjadas uma das outras por grandes átomos que ficam entre elas, o que as fazem desenvolver uma característica topológica. No caso da fase sigma ( $\sigma$ ), por exemplo, as camadas compactas de átomos são separadas uma das outras por átomos maiores, formando um aspecto de sanduíche e desenvolvendo assim uma característica topológica [38].

A precipitação de FTC em altas temperaturas é frequentemente associada à formação de vazios que podem, potencialmente atuar, como sítios de iniciação de fratura [39].

As fases de arranjo topologicamente compactas (FTC) mais comuns nos aços ferríticos, quando expostos em determinadas faixas de temperatura, são as fases: sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ), mu ( $\mu$ ) e laves ( $Fe_2Mo$ ), dentre outras, acarretando em alterações na microestrutura do material [40].

A **fase chi ( $\chi$ )** pode ocorrer em austeníticos, ferríticos, aços inoxidáveis duplex e sua precipitação está associada aos efeitos negativos sobre as propriedades de corrosão e mecânicas. Enquanto que a fase sigma ( $\sigma$ ) está presente no sistema binário Fe-Cr, a fase chi só aparece no sistema ternário

Fe-Cr-Mo e nos sistemas quaternários Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti [41]. Uma comparação que pode ser feita entre as fases chi e sigma é que estas partilham de um mesmo nível de complexidade estrutural [42].

A composição da fase chi, que possui estrutura cúbica, é dada por  $(Fe_{30}Cr_{18}Mo_4)$ . Sua faixa de precipitação é um pouco mais estreita do que a da fase sigma (550 a 900 °C) e depende da quantidade de Mo contido na liga. Fazendo um comparativo com a fase sigma, a fase chi é mais rica em molibdênio e mais pobre em cromo [41].

A Figura 5 apresenta o efeito do molibdênio na formação das fases sigma e chi para uma liga com composição (% em massa) de 28Cr e xMo. Podemos observar nos diagramas TTT que o incremento do molibdênio na liga acarreta em uma diminuição do tempo necessário para a formação das fases sigma e chi. Nota-se que para o aço com um teor de 2% de molibdênio a precipitação da fase sigma ocorre por um período de aproximadamente 60 horas, enquanto que para um aço com 3,5 de molibdênio são necessários apenas 3 horas. Visualiza-se também que o aparecimento da fase chi precede a formação da fase sigma [43].

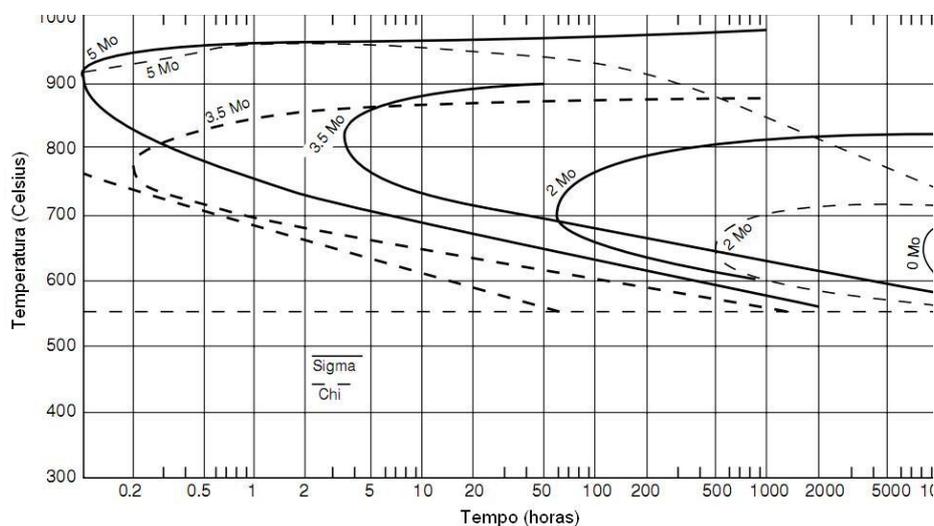


Figura 5. Efeito do molibdênio na formação das fases sigma e chi para uma liga Fe - 28 %Cr - xMo [43].

A **fase  $\mu$**  é um composto intermetálico duro, frágil, aparecendo em vários sistemas envolvendo metais de transição. Sua precipitação induz a um empobrecimento na matriz do material de elementos de liga tais como: Nb, Ta, Mo e W, e sua morfologia em forma de agulha pode facilmente iniciar ruptura.

Sua presença deve ser evitada, ou, pelo menos, cuidadosamente controlada [44]. As fórmulas da fase Mu no sistema Fe-Mo e Fe-W são respectivamente  $Fe_7Mo_6$  e  $Fe_7W_6$ . No sistema ternário é melhor representada por  $(CrFe)_7(MoW)_2(Cr,Fe,Mo,W)_4$ .

A Figura 6 apresenta os espectros das fases sigma, chi e mu identificados, usando microscopia eletrônica, com um detector de EDS. O espectro da fase sigma apresenta um teor de cromo bem superior aos de ferro e molibdênio dissolvidos, enquanto que, o espectro da fase mu mostra um teor de molibdênio bem superior ao de cromo e ferro. O espectro da fase chi exhibe picos de ferro, cromo e molibdênio, silício, manganês e níquel. O ferro apresenta um pico de maior intensidade, seguido do pico de cromo [45-46].

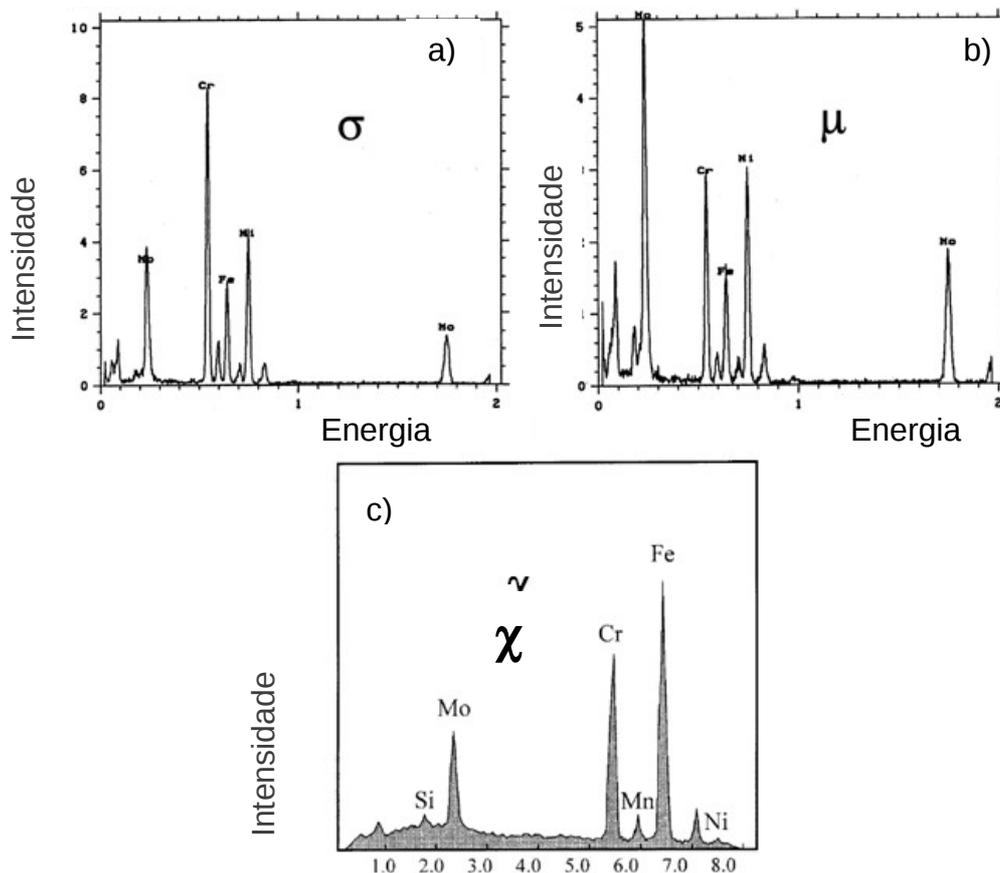


Figura 6. Comparação dos espectros de EDS das fases (a)  $\sigma$ , (b)  $\mu$  e (c)  $\chi$  [45-46].

## 2.5 Efeito do molibdênio na resistência à corrosão

Alguns pesquisas tem sido desenvolvidas com os aços ferríticos nos

últimos anos procurando melhorias na sua resistência à corrosão, soldabilidade, propriedades mecânicas, custos, etc. Não existem muitos dados sobre a influência do molibdênio na resistência à corrosão em elevadas temperaturas. Um efeito benéfico do molibdênio foi observado em um aço austenítico com 6% de molibdênio, utilizado na incineração de resíduos, a uma temperatura de 600 °C [47].

Os efeitos benéficos do molibdênio na resistência à corrosão dos aços ferríticos têm sido atribuídos a fatores como: enriquecimento do teor de molibdênio no filme de passivação, ou na camada logo abaixo ao filme de passivação, e aumento do teor de cromo na camada de óxido pelo aumento da espessura do filme passivo com maior estabilização dos óxidos de cromo, além disso, o molibdênio retarda o processo de corrosão pela absorção e formação de compostos contendo molibdênio [48].

É bem estabelecido na literatura que o molibdênio promove aumento da resistência à corrosão por pites e alveolar, nos aços inoxidáveis em soluções contendo cloretos [49]. Vários modelos têm sido propostos para explicar os efeitos benéficos do molibdênio. Eles incluem o aumento da resistência à ruptura do filme passivo; melhoria das características de repassivação ou a redução da taxa de atividade de dissolução do metal dentro do pite [50].

É proposto na literatura que, durante a dissolução anódica dos aços inoxidáveis, o cromo, o molibdênio e o níquel enriquecem a superfície em seus estados metálicos e que o molibdênio e o níquel diminuem a corrente de passivação, aumentando assim, a proteção da liga [51-52].

A Figura 7 mostra os resultados experimentais de uma liga Fe - 18Cr xMo, com teor de molibdênio variando até 6%Mo (%massa), na qual pode-se perceber um aumento do potencial de corrosão por pites e do potencial de passivação com o incremento do Mo [53].

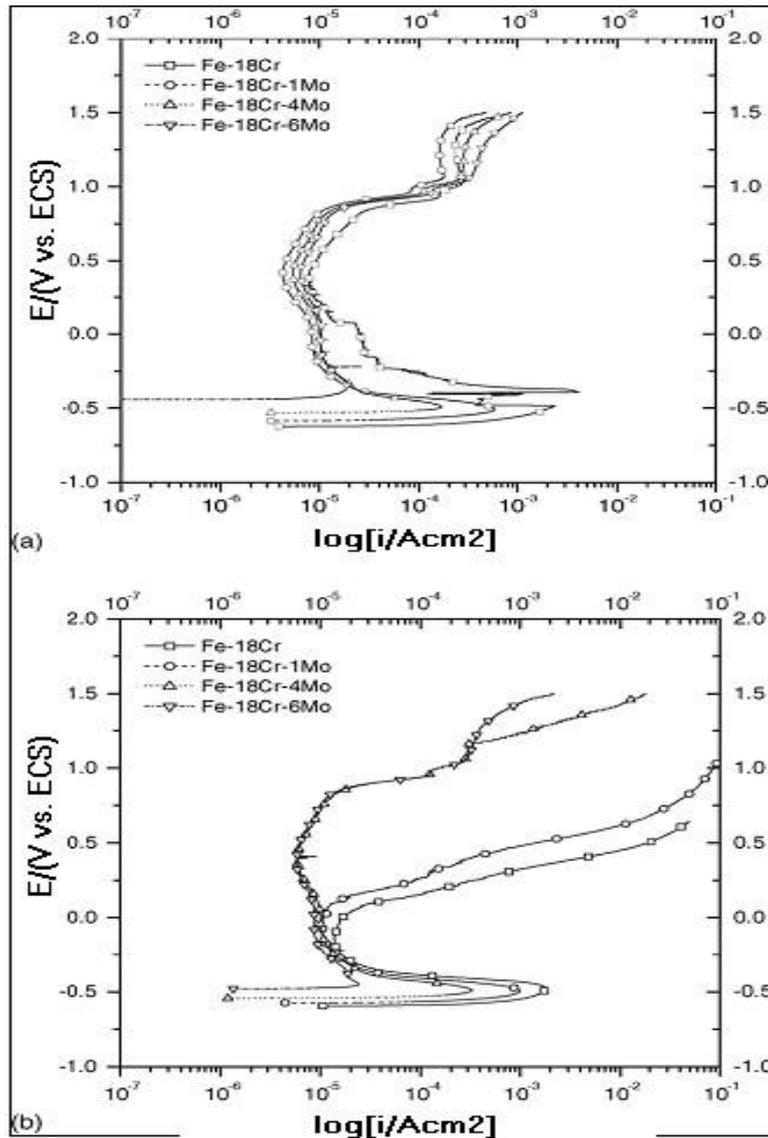


Figura 7. Curvas de polarização das ligas Fe-18Cr-xMo em solução em 0,1N de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (a) 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e (b) 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 N NaCl [50].

A Figura 8 mostra os efeitos da concentração de Mo no valor do potencial de pite da liga ferrítica Fe-18%Cr-x%Mo em meio de 1,0 M LiCl e 1,0 M de LiBr [54]. Adições de molibdênio na liga resultaram em um grande aumento do potencial de pite em soluções de cloreto. Em soluções de brometo o efeito do molibdênio foi pequeno.

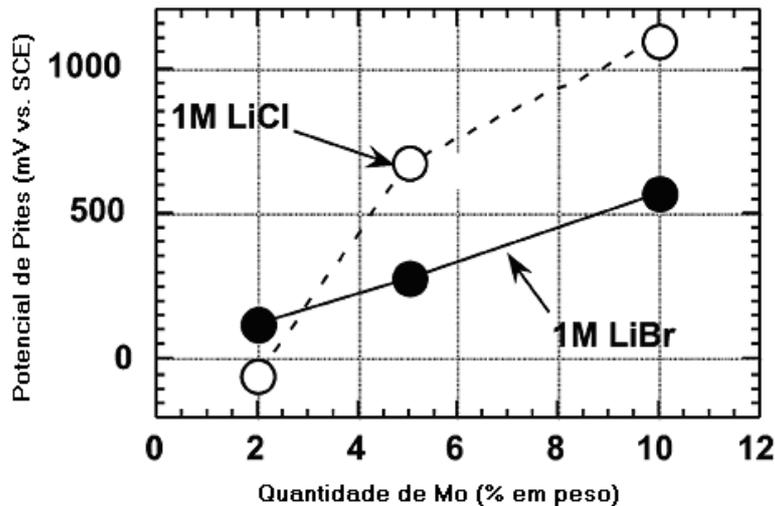


Figura 8. Efeitos da concentração de Mo no valor do potencial de pite da liga ferrítica Fe-18%Cr-x%Mo em meio de 1,0 mol/L de LiCl e 1,0 mol/L de LiBr [54].

A Figura 9 mostra as curvas de polarização anódica de duas ligas ferríticas 30Cr e 30Cr-2Mo em solução de 1mol/L de HCl. Em virtude do alto teor de cromo contido nestas ligas, estas não sofreram corrosão por pite no ensaio de polarização anódica, até a região de transpassivação. A adição de uma pequena quantidade de Mo comprovou ser benéfica e a densidade de corrente, tanto na região ativa quanto na passiva, diminuiu de forma significativa [55].

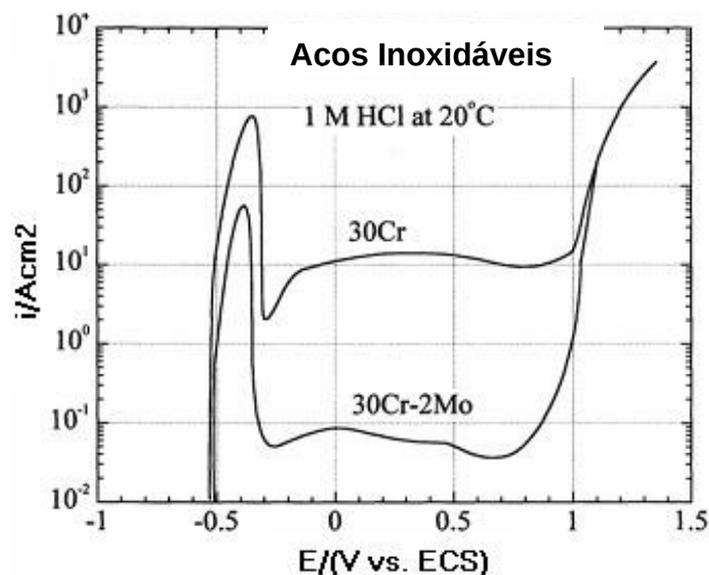


Figura 9. Curva de polarização anódica de duas ligas ferríticas em meio de 1,0 mol/L de HCl a 20 °C [56].

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e os procedimentos experimentais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

#### 3.1 Materiais

No desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho foram utilizadas ligas modelo Fe-Cr-Mo, com baixos teores de carbono e teores de Mo superiores àqueles encontrados em ligas comerciais, desenvolvidas pelo Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM). As ligas foram fundidas e forjadas a quente em lingotes de 100 Kg, pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) contendo o mesmo percentual em massa de cromo (9%) e três variações no teor de molibdênio (5%, 7% e 9%) . As ligas produzidas receberam as seguintes denominações: Liga **E1 (9Cr-5Mo)**, Liga **E2 (9Cr7-Mo)** e Liga **E3 (9Cr-9Mo)**. Após forjamento, as ligas **E1**, **E2** e **E3**, passaram por um processo de laminação à quente, onde a temperatura de início de laminação foi de 1000 °C.

Como material de estudo para comparação com as ligas desenvolvidas E1, E2 e E3 optou-se pela utilização de uma liga comercial, em forma de tubo, A213T-9 **P9 (9Cr-1Mo)**, muito utilizada na indústria petroquímica, que foi fornecido pela Petrobras (Unidade Replan). Procurando manter a mesma microestrutura dessa liga (**P9**), aplicada em serviço nas indústrias, esse material não passou por tratamento térmico de solubilização.

Desta forma, as ligas desenvolvidas E1, E2 e E3 estavam na condição solubilizada antes de iniciar os tratamentos subsequentes, enquanto que, a liga P9 esta na condição como recebida.

As composições químicas nominais e as denominações das ligas utilizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química nominal e denominação das ligas utilizadas no presente trabalho

<b>Liga</b>	<b>Cr (% masa)</b>	<b>Mo (% massa)</b>
<b>E1 (9Cr-5Mo)</b>	9,00	5,00
<b>E2 (9Cr-7Mo)</b>	9,00	7,00
<b>E3 (9Cr-9Mo)</b>	9,00	9,00
<b>P9(9Cr-1Mo)</b>	9,00	1,00

### 3.2 Composição química

A composição química das ligas E1, E2, E3 e P9 foi determinada pela técnica de queima, usando o espectrômetro de emissão ótica SHIMADZU PDA 7000.

### 3.3 Solubilização das ligas Fe-Cr-Mo

As ligas E1, E2 e E3, após forjamento, passaram por um processo de laminação à quente, onde a temperatura de início de laminação foi de 1000°C. Após a laminação foram feitas simulações no programa termodinâmico THERMOCALC®, inicialmente, com os teores de ferro, cromo e molibdênio de cada uma das ligas, nas temperaturas de 400 °C a 1600 °C, com o objetivo de verificar em qual temperatura estas ligas apresentam uma estrutura ferrítica.

Amostras da liga P9 (como recebidas), não foram solubilizadas, pois optou-se por manter as características do material da forma como ele é utilizado na indústria. Com o tratamento de solubilização nas ligas E1, E2 e E3 é esperada a eliminação de possíveis fases formadas, após a laminação a quente.

Após o tratamento de solubilização, amostras de cada um dos materiais, foram confeccionadas para avaliar o efeito do tratamento de solubilização e, posteriormente, novas amostras foram preparadas para o desenvolvimento dos tratamentos térmicos, em forno tipo mufla, sob atmosfera ambiente.

### 3.4 Preparação dos corpos de prova

Após definição da temperatura de solubilização das ligas E1, E2 e E3 foram confeccionadas amostras destas ligas e da liga P9 (como recebida), para as diferentes análises.

Foram confeccionados 21 (vinte e um) corpos de prova de cada uma das ligas. Inicialmente 20 (vinte) amostras foram expostas em 5 variações de temperaturas, cada temperatura com 4 tempos diferentes, totalizando 84 corpos de prova a serem ensaiados. Posteriormente, foram confeccionadas mais amostras, para a realização dos ensaios de Mossbauer e extração de precipitados para difração de raios X.

Utilizou-se o procedimento metalográfico segundo a norma ASTM E 3-01. Amostras com espessura de aproximadamente 6 mm foram cortadas em formato retangular de 10 mm x 15 mm e embutidas usando baquelite como material de embutimento, seguido de lixamento até a lixa 1200 e polimento com pasta de diamante com granulometria de 6  $\mu\text{m}$  a 0,25  $\mu\text{m}$ . Nas amostras analisadas com a técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD - *Electron Back Scatter Diffraction*), além do polimento com pasta de diamante, um segundo polimento mais elaborado foi executado utilizando sílica coloidal. Para revelar a microestrutura das amostras foi usado o reagente Vilella (1 g de ácido pícrico, 5 ml de ácido clorídrico e 100 ml de álcool etílico), com tempo de ataque de aproximadamente 3 segundos, em condições experimentais adequadas, para revelar os grãos e a presença de fases e precipitados.

### 3.5 Temperatura de ensaio das ligas Fe-Cr-Mo

A escolha das temperaturas dos ensaios baseou-se nas temperaturas de operação que materiais da classe Cr-Mo comumente operam ( de 450 a 600  $^{\circ}\text{C}$ ). Foi escolhida também a temperatura, um pouco acima da operacional, buscando analisar o comportamento destas ligas tanto nas condições de

trabalho com em uma condição extrema (650 °C). As amostras foram ensaiadas nas temperaturas de 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C e 650 °C por tempos de 10, 100, 1000 e 10.000 minutos, e, em seguida resfriadas em água.

Após cada tratamento térmico as amostras foram caracterizadas por técnicas diversas, e em seguida foram realizados os ensaios eletroquímicos.

### 3.6 Análise microestrutural utilizando microscopia eletrônica de varredura

Após os tratamentos térmicos, foram realizadas as análises microestruturais das ligas utilizando microscopia eletrônica. A composição química das fases e dos carbonetos formados foi determinada por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e pela técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD - *Electron Back Scatter Diffraction*). As análises foram feitas em um Microscópio Eletrônico de Varredura de marca Philips XL 30 do LACAM.

### 3.7 Dissolução da matriz ferrítica

Um método muito utilizado para que a realização da difração tenha sucesso envolve a dissolução da matriz ferrítica. A técnica de dissolução eletrolítica promove a dissolução da matriz, liberando os precipitados, que podem ser analisados mediante a técnica do pó. Esta técnica é muito útil quando usada em conjunto com outras técnicas de identificação tais como EBSD e EDX. As condições utilizadas foram: catodo de liga de alto níquel, solução de ácido nítrico a 10 %, densidade de corrente 0,15 A/cm<sup>2</sup>, tempo de dissolução de aproximadamente 12h sem troca do eletrólito. Procedeu-se, posteriormente, a lavagem dos precipitados, com água destilada por quatro vezes, para garantir o mínimo de resíduo de ácido no material decantado.

### 3.8 Difractometria de Raios -X

Na difração de raios-X verificou-se as fases presentes na microestrutura do material em algumas condições experimentais propostas

pelo trabalho. As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Departamento de Física da UFC, utilizando um difratômetro *Rigaku* DMAXB operando na geometria convencional ( $\theta$ - $2\theta$ ) usando a radiação  $K\alpha$  de cobalto ( $K\alpha_{Co} = 1,7889 \text{ \AA}$ ), com monocromador, intervalo de varredura entre os ângulos  $40$  e  $120^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$ , tempo de aquisição  $0,6 \text{ s}$  por passo e velocidade de varredura de  $0,008 \text{ }^\circ/\text{s}$ . Deve ser ressaltado que estes parâmetros foram mantidos para todas as medidas de raios-X realizadas no trabalho.

### 3.9 Espectroscopia Mössbauer

As amostras para as análises com a espectroscopia Mössbauer foram dissolvidas eletroliticamente para a extração dos precipitados e analisadas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos - Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, da Universidade Federal do Ceará.

A fonte utilizada nas análises dos precipitados foi  $\text{Co}^{57}$  e incorporada em uma matriz de ródio. A velocidade varia de  $-2 \text{ mm/s}$  a  $2 \text{ mm/s}$ , devido à natureza paramagnética dos precipitados e para maior resolução da medida.

O programa utilizado para ajustes dos espectros Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$  foi o NORMOS 90 (*Mössbauer Fitting Package Program*), na versão NORMOS/DIST que é geralmente utilizado para casos de distribuição de desdobramentos magnéticos hiperfinos.

### 3.10 Técnicas eletroquímicas de corrosão

As curvas de polarização foram obtidas no modo potenciodinâmico, na qual o potencial é varrido continuamente em função do tempo, sendo que a corrente é medida com a variação do potencial.

Para a realização dos ensaios de corrosão, foi utilizado um potenciostato/galvanostato da marca Autolab, interfaciado com um micro-computador para a aquisição dos dados, conectado a uma célula eletroquímica convencional para três eletrodos, de corpo de vidro com capacidade de aproximadamente  $100 \text{ mL}$  de solução.

O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl (KCl saturado) – 199 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio –, encamisado para evitar contaminação e/ou danos ao eletrodo, para medir o potencial do eletrodo de trabalho. O eletrodo auxiliar ou contra eletrodo foi construído utilizando uma placa de platina, fixado próximo ao eletrodo de trabalho, permitindo circular a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

A solução utilizada em todo o trabalho foi 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mantida numa temperatura de 25 °C. O potencial inicial de varredura aplicado nos experimentos foi de -0,60 V e o potencial final de 1,2 V. A velocidade de varredura utilizada foi de 0,001 V.s<sup>-1</sup>.

As amostras ensaiadas foram embutidas em resina epóxi com fio de cobre recapado para servirem como eletrodos de trabalho. Estes eletrodos foram preparados a fim de uniformizar o acabamento, passando pelas lixas de granulometria 100, 220, 320, 400, 600 e 1200.

Foram feitas duas medidas para cada eletrodo de trabalho e todas as medidas foram programadas para se iniciarem após 20 minutos de estabilização no potencial de circuito aberto.

A partir das curvas de polarização, foram selecionados potenciais para ensaios potencioestáticos, feitos por 30 minutos, seguidos de análise no MEV para verificar as fases que estavam sendo dissolvidas, preferencialmente, ao longo das curvas de polarização.

Os esquemas dos tratamentos e técnicas utilizadas neste trabalho estão apresentados abaixo na Figura 10.

## Procedimentos Experimentais

Liga E1 (9Cr - 5Mo) Liga E2 (9Cr - 7Mo) Liga E3 (9Cr - 9Mo) Liga P9 (9Cr-1Mo)

THERMOCALC® - Tratamento térmico  
1030°C 20 minutos. (Solubilização)

Como recebida

Amostras tratadas termicamente em forno tipo mufla	450 °C	10 min.	100 min.	1000 min.	10.000min.
	500 °C	10 min.	100 min.	1000 min.	10.000min.
	550 °C	10 min.	100 min.	1000 min.	10.000min.
	600 °C	10 min.	100 min.	1000 min.	10.000min.
	650 °C	10 min.	100 min.	1000 min.	10.000min.

Análises metalográficas, MEV, EDS, EBSD, DRX, Mössbauer e Ensaio eletroquímico

Figura 10. Esquema dos tratamentos e técnicas utilizadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Estudo termodinâmico das ligas E1, E2, E3 e P9.

Anteriormente ao desenvolvimento dos diagramas de fase, a composição química de cada uma das ligas foi determinada por espectroscopia de emissão óptica. A Tabela 2 apresenta a composição química (percentagem em massa) dos principais elementos de liga, realizadas em amostras sólidas das ligas Fe-Cr-Mo e da liga P9.

Tabela 2. Composição química em massa das ligas (% em massa)

<i>Liga</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>
<b>E1</b>	0,03	0,37	0,34	<b>9,50</b>	<b>5,30</b>
<b>E2</b>	0,03	0,38	0,37	<b>9,50</b>	<b>7,30</b>
<b>E3</b>	0,04	0,41	0,45	<b>9,60</b>	<b>9,30</b>
<b>P-9</b>	0,05	0,39	0,45	<b>8,30</b>	<b>0,90</b>

Os diagramas de fase das ligas foram obtidos pelo programa THERMOCALC®. Este programa tem um banco de dados validados nos estudos da energia livre de Gibbs para o cálculo termodinâmico de equilíbrio de fases. Com as constantes variações das composições de ligas utilizadas em altas temperaturas, surge a necessidade de prever as fases estáveis nos sistemas formados, buscando compreender as suas formações e seus percentuais nas condições de trabalho as quais estas ligas são submetidas [57].

Inicialmente para a execução dos diagramas o percentual em massa de molibdênio de cada uma das ligas foi fixado e variou-se o percentual em massa de cromo. Buscava-se identificar as temperaturas de solubilização para cada uma das ligas.

A Figura 11 (a,b,e c) apresenta os diagramas de fase das ligas Fe-Cr-Mo para as temperaturas de 400 °C a 1600 °C.

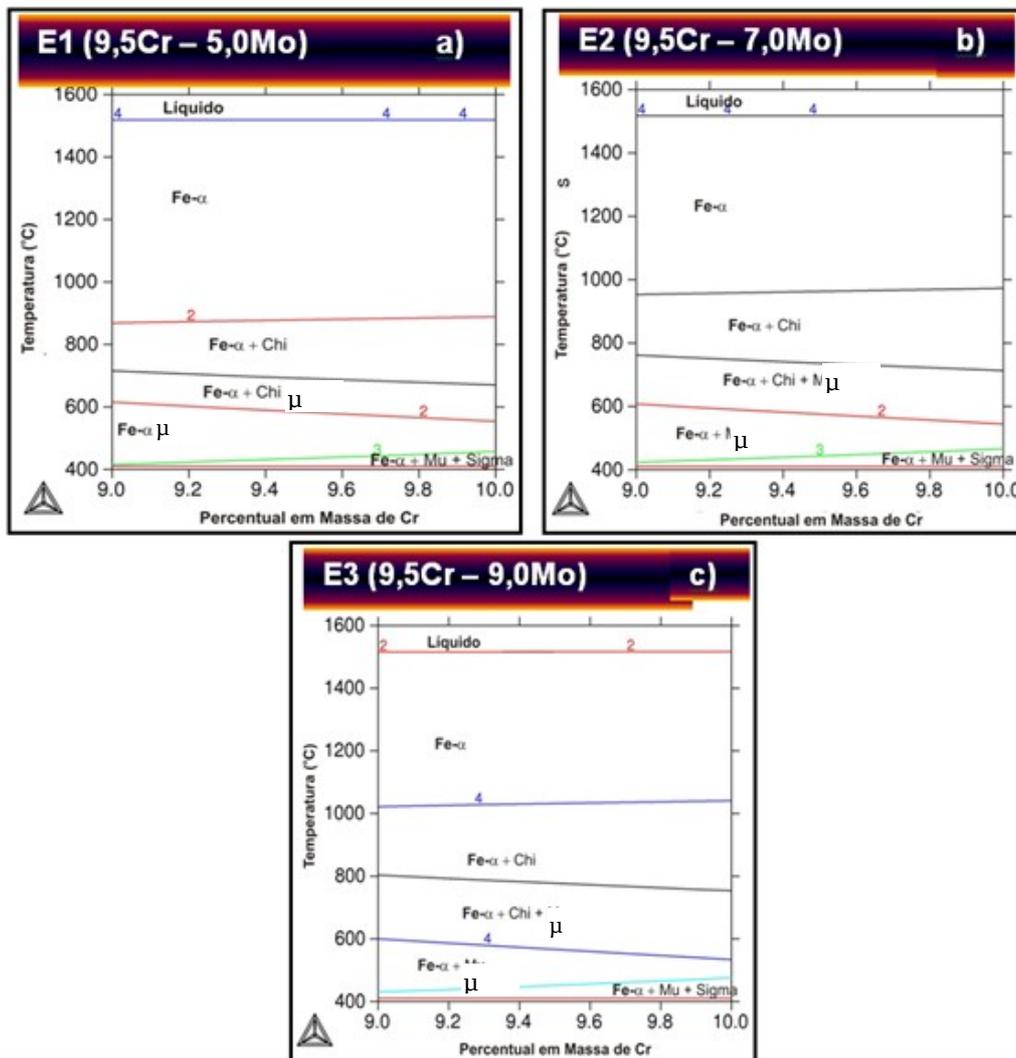


Figura 11. Diagramas de fase das ligas E1(9Cr-5Mo), E2(9Cr-7Mo) e E3(9Cr-9Mo).

Na avaliação dos gráficos Figura 11 (a, b e c) gerados pelo programa é possível encontrar as temperaturas de solubilização, nas quais cada liga possui uma única fase, no nosso caso, a fase ferrítica ( $Fe-\alpha$ ), e suas fases esperadas em cada faixa de temperatura desenvolvida no experimento. A liga E1 apresenta a partir da temperatura de 900 °C somente a fase ferrítica. Na ligas E2 e E3 a estrutura totalmente ferrítica é alcançada com as temperaturas de 950 e 1000 °C respectivamente.

Na Tabela 3, estão indicadas as temperaturas de solubilização destas ligas. Esta escolha foi feita com a análise dos diagramas da Figura 11,

na faixa de temperatura onde existe somente Fe- $\alpha$ . A escolha da temperatura de solubilização aplicada para cada liga foi um pouco maior que o calculado a fim de assegurar uma microestrutura homogênea. Optou-se por uma utilizar para a solubilização uma temperatura de 1030 °C em todas as ligas, com um tempo de tratamento de 20 minutos, pois estas apresentam nesta temperatura somente a fase ferrítica. O meio de resfriamento utilizado foi água, agitada manualmente, a temperatura ambiente.

Tabela 3. Temperatura de solubilização (°C) das ligas Fe-Cr-Mo

Liga	%massa		Temp. solubilização (THERMOCALC®)	Temp. solubilização (aplicada)
	%Cr	%Mo	T (°C)	T (°C)
E1	9,5	5,3	900	1030
E2	9,5	7,0	950	1030
E3	9,5	9,0	1030	1030

#### 4.2 Avaliação dos tratamentos de solubilização das ligas e dos diagramas de fase.

Os tratamentos térmicos de solubilização foram realizados conforme a temperatura indicada na Tabela 3. Para a determinação desta temperatura foram desenvolvidos no THERMOCALC® os diagramas de fase de cada liga, utilizando somente os seus teores de ferro, cromo e molibdênio.

A Figura 12 apresenta a micrografia de microscópio eletrônico, com elétrons secundários, da seção longitudinal liga E1, após tratamento térmico de 1030°C por 20 minutos, seguido de resfriamento em água a temperatura ambiente. Podemos visualizar duas fases na microestrutura: a ferrita em tom de cinza mais escuro e uma outra fase com morfologia de "ilhas" com um tom de cinza mais claro. Pode-se perceber que para esta liga o tratamento térmico de solubilização não apresentou o resultado esperado, uma vez que, outra fase além da fase ferrítica surgiu no material. O motivo do tratamento não ter sido eficiente para esta liga nestas condições será avaliado em etapa posterior. A segunda fase que foi formada com o tratamento foi analisada e durante o desenvolvimento dos experimentos sua microestrutura foi caracterizada.

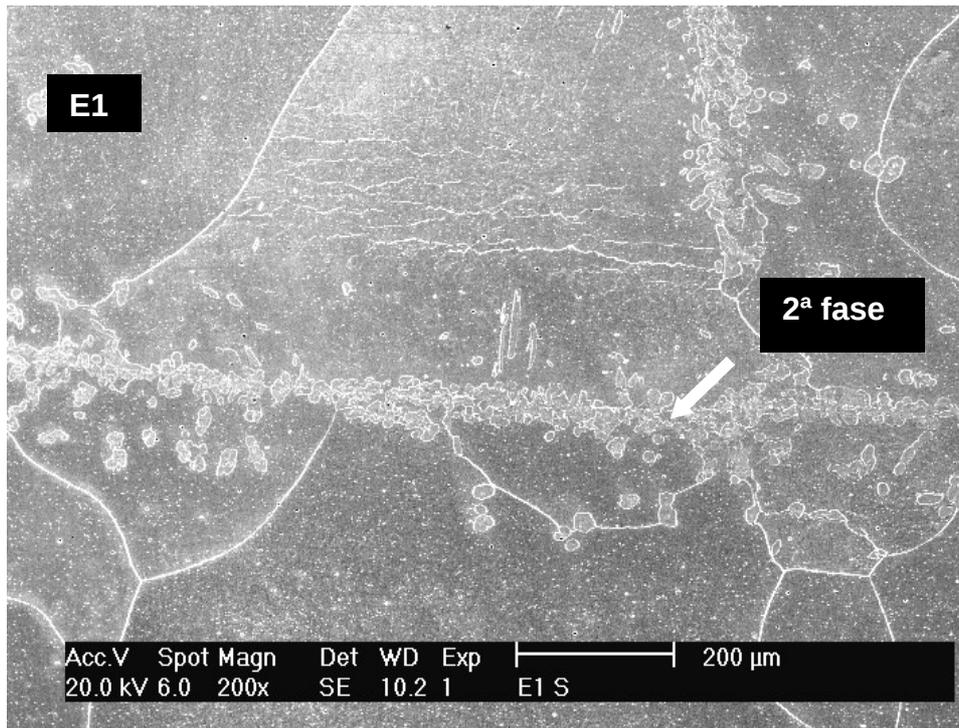


Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) após tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água.

As Figura 13 e Figura 14 apresentam as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) das amostras E2 e E3 após os tratamentos de solubilização. Pode ser observado que as microestruturas apresentam somente a matriz ferrítica ( $Fe-\alpha$ ) e que as fases secundárias foram dissolvidas. Estes resultados estão em concordância com os dados apresentados nos diagramas de fase da Figura 11, que prevêem a existência de uma estrutura completamente ferrítica, após o tratamento de solubilização na temperatura de 1100 °C. Para estas amostras o tratamento de solubilização mostrou-se adequado.

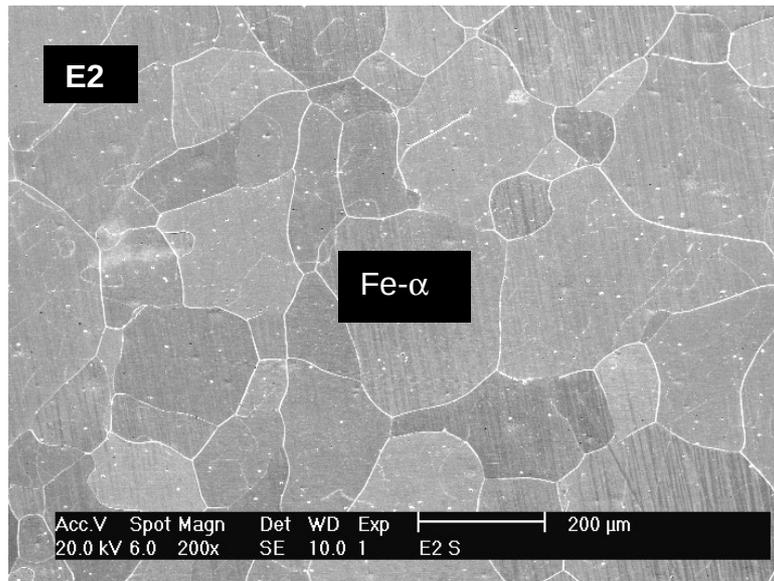


Figura 13. Microscopia eletrônica de varredura da amostra da liga E2 (9Cr-7Mo) após tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água.

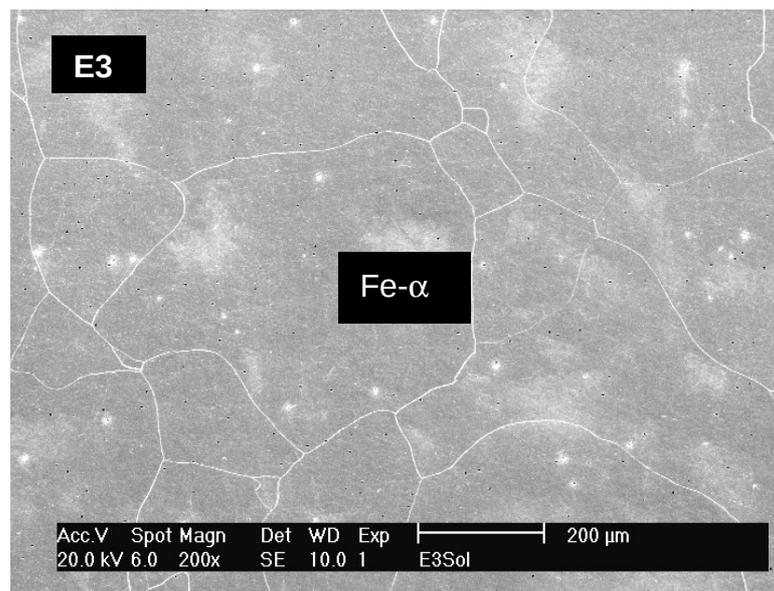


Figura 14. Microscopia eletrônica de varredura da amostra da liga E3 (9Cr-9Mo) após tratamento térmico de solubilização e resfriamento em água.

É conhecido que as transformações de fase em materiais ocorrem devido a mudanças microestruturais como resultado de variações na temperatura e composição química [58]. Buscando compreender o que ocorreu para a presença de uma segunda fase na liga E1, após o tratamento de solubilização, novos diagramas de fase das ligas E1, E2 e E3, com a adição de todos os elementos liga foram obtidos. Os diagramas anteriores foram desenvolvidos somente com os elementos Fe, Cr e Mo.

Utilizou-se uma faixa de temperatura de 400 a 1100 °C, na obtenção de diagramas mais abrangentes, e de 400 a 700 °C (temperatura um pouco superior a máxima do experimento) para melhor visualização das possíveis fases formadas.

A Figura 15 apresenta os novos diagramas da liga E1 com a adição de todos os elementos de liga.

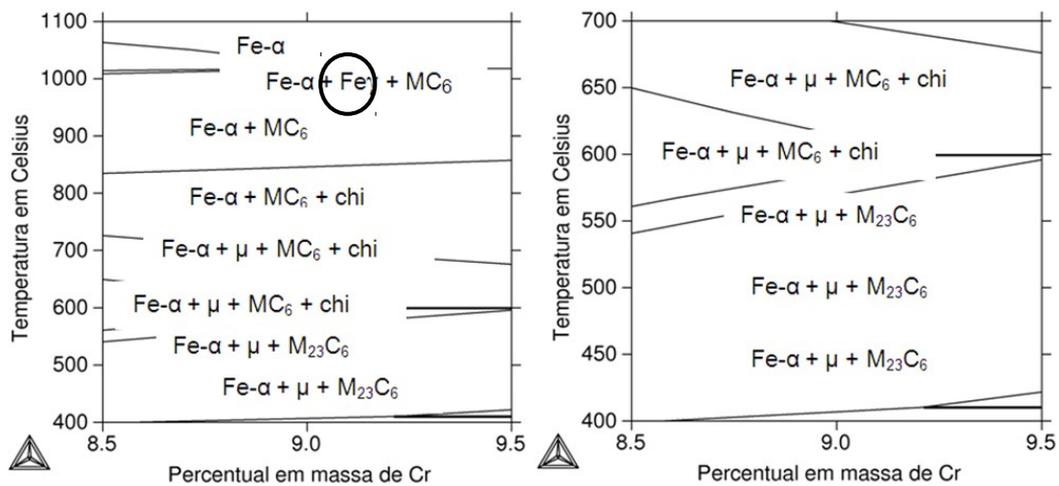


Figura 15. Diagramas de fases da Liga E1 (9Cr-1Mo) nas temperaturas de 400 a 1100 °C e nas temperaturas de 400 a 700°C.

Ao analisar os novos diagramas da Figura 15 desenvolvidos com a adição dos principais elementos de liga (Fe,Cr, Mo,C,Mn e Si), percebe-se que a liga E1, além das possíveis fases já previstas, (Fe-α, chi e μ), apresenta a formação da fase austenítica (Fe-γ), na temperatura de aproximadamente 1000 °C. Este problema somente foi identificado quando todas as amostras da liga E1 tinham sido preparadas e ensaiadas nas temperaturas propostas pelo trabalho.

Na Figura 16 e na Figura 17 são apresentados os diagramas das ligas E2 e E3, respectivamente, desenvolvidos com a adição dos principais elementos de liga. Nota-se uma semelhança com os diagramas da Figura 11 (desenvolvidos somente com os elementos Fe, Cr e Mo).

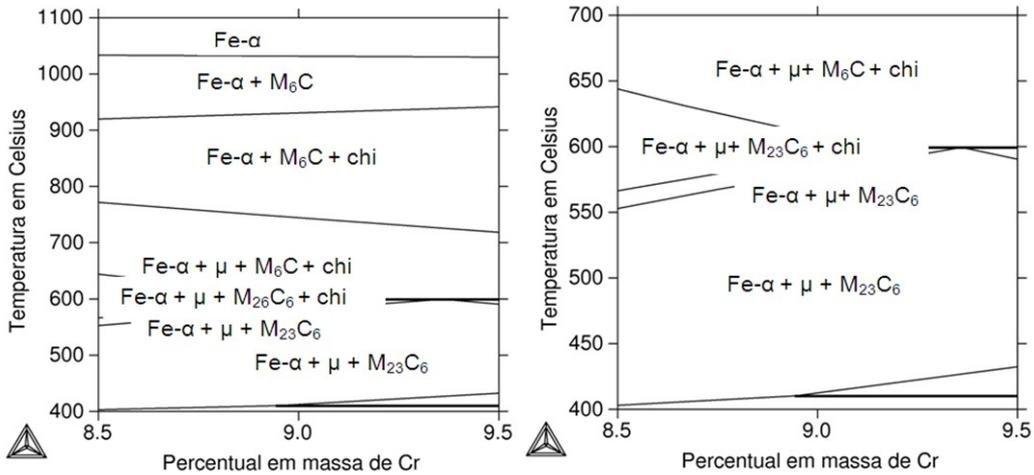


Figura 16. Diagramas de fases da Liga E2 (9Cr-7Mo) nas temperaturas de 400 a 1100 °C e de 400 a 700 °C.

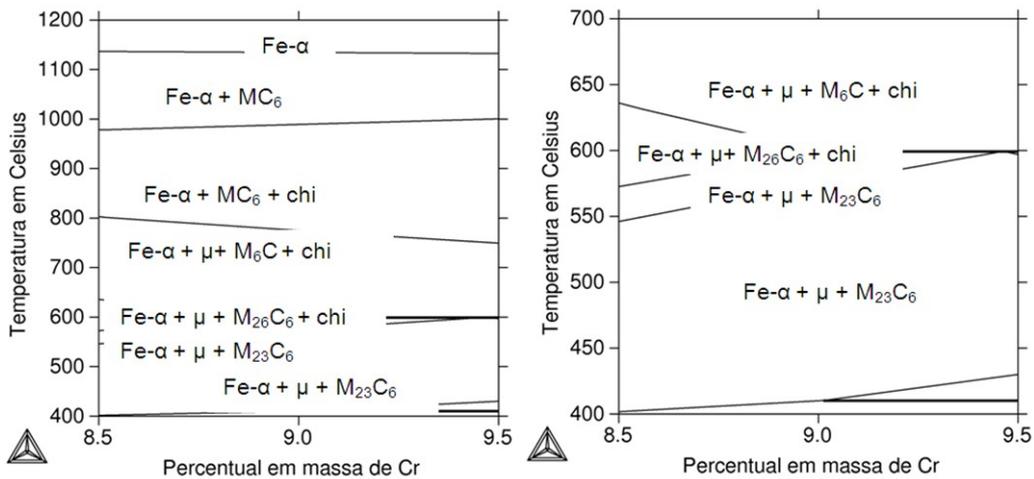


Figura 17. Diagramas de fases da Liga E3 (9Cr-9Mo) nas temperaturas de 400 a 1100 °C e de 400 a 700 °C.

A Figura 18 exibe o diagrama da liga P9 para a faixa de temperatura de 400 a 1000 °C. Nota-se que para um resfriamento lento a partir da fase líquida esta liga pode apresentar além da fase ferrítica, a austenítica, carboneto  $M_{23}C_6$  e a fase mu.

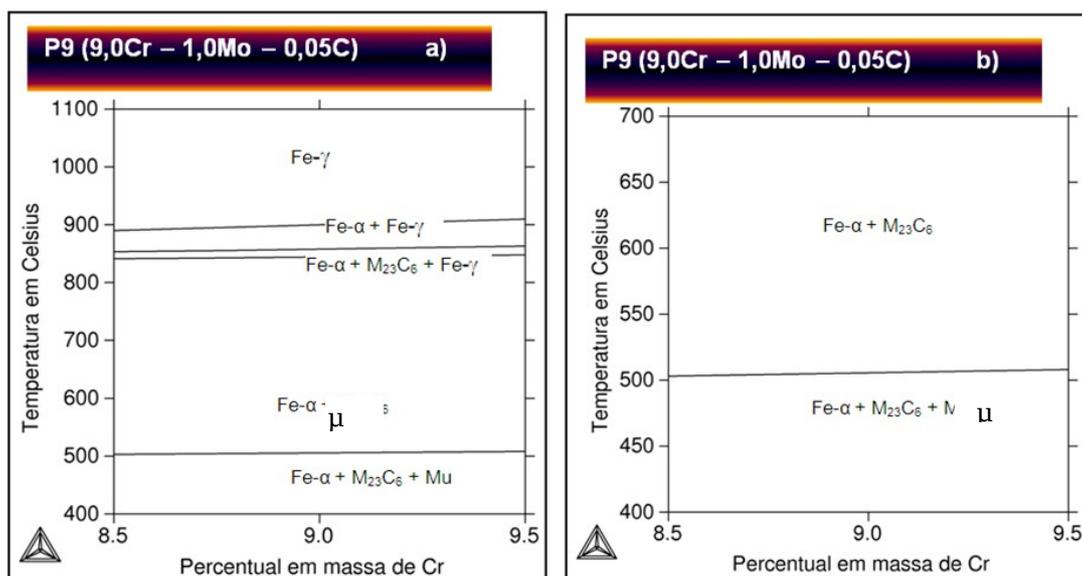


Figura 18. Diagramas de fases da Liga P9 (9Cr-1Mo) nas temperaturas de 400 a 1000 °C.

A precipitação das fases secundárias tende a ocorrer preferencialmente nos contornos de grão das ligas metálicas, devido à elevada energia interna destas regiões. A formação destas fases precipitadas, ricas em elementos formadores da camada passiva do metal, como carbonetos de cromo, resulta em regiões empobrecidas em cromo nas áreas adjacentes aos contornos de grão. Isto poderá tornar a região vizinha ao carboneto suscetível à corrosão, resultando em um ataque intergranular.

A permanência destas ligas em determinadas temperaturas e períodos pode acarretar na precipitação de fases secundárias como carbonetos e compostos intermetálicos. A formação indesejável de fases intermetálicas  $\mu$ ,  $\chi$  e  $\sigma$  em alguns aços podem causar efeitos danosos nas suas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão. O aumento do teor de cromo e molibdênio favorece a formação destas fases. A precipitação de carbonetos de cromo pode ser responsável pela fragilização, corrosão intergranular e reduzir a corrosão por pite nas ligas ferríticas [59-60].

A Tabela 4 apresenta as possíveis fases formadas nas ligas E1, E2, E3 e P9 para as temperaturas de 450 a 650 °C obtidos com os diagramas de fase da, Figura 15, da Figura 16, da Figura 17 e da Figura 18.

Tabela 4. Mapa de fases apontadas pelo THERMOCALC®

Liga	Temperatura (°C)	Fases			
E1	450	Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E2		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E3		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
P9		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E1	500	Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E2		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E3		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
P9		Fe- $\alpha$		$M_{23}C_6$	
E1	550	Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E2		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
E3		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	
P9		Fe- $\alpha$		$M_{23}C_6$	
E1	600	Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_6C$	chi
E2		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	chi
E3		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_{23}C_6$	chi
P9		Fe- $\alpha$		$M_{23}C_6$	
E1	650	Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_6C$	chi
E2		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_6C$	chi
E3		Fe- $\alpha$	$\mu$	$M_6C$	chi
P9		Fe- $\alpha$		$M_{23}C_6$	

Os diagramas de fases no equilíbrio auxiliam no estudo da previsão das possíveis fases que ocorrem em um material, mas apresentam algumas limitações no seu uso. Em algumas condições, o equilíbrio não é atingido em uma escala de tempo compatível com o tratamento aplicado do material. As estruturas previstas no diagrama, em algumas temperaturas, podem não se formar tão rapidamente, devido à dificuldade de se atingir as condições de equilíbrio, as quais podem necessitar de um tempo muito longo, incompatível com os utilizados em alguns experimentos [60-61].

Na ocorrência de resfriamento em condições de equilíbrio a presença de fases secundárias como:  $\mu$ , chi ( $\chi$ ) e carbonetos  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ , torna-se possível para as diferentes temperaturas analisadas. O surgimento da fase chi ( $\chi$ ) é mais provável em temperaturas de aproximadamente 650 °C nas ligas E1, E2 e E3. A liga P9 nesta temperatura não apresenta a fase chi ( $\chi$ ).

A precipitação de fase chi ( $\chi$ ) pode constituir sítios de iniciação de fratura, pois sua formação é associada à criação de vazios e porque possui uma grande fragilidade, o que caracteriza as fases topologicamente compactas. Além disso, o crescimento desta fase pode resultar em esgotamento da matriz desses elementos refratários (Cr e Mo), diminuindo seus efeitos de resistência à corrosão [62].

A presença da fase  $\mu$  é prevista nas ligas E1, E2 e E3 nas temperaturas de 450 a 750 °C. Para a liga P9 esta fase tem possibilidade de ocorrência na temperatura de 450 °C. A precipitação da fase  $\mu$  pode causar efeitos danosos na resistência ao impacto e na resistência à corrosão. O Molibdênio e o tungstênio participam da formação de fase mu em maior concentração que o cromo. A formação da fase  $\mu$  pode causar uma diminuição dos átomos de cromo na matriz, especialmente nos contornos dos grãos, após tratamentos térmicos. Assim, durante as operações em altas temperaturas pode ocorrer uma forma de ataque localizado no qual uma faixa estreita, situada ao longo dos contornos de grão de uma liga metálica, é corroída preferencialmente. Este tipo de ataque localizado é denominado de corrosão intergranular [63].

A precipitação dos carbonetos  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  nas ligas E1, E2 e E3 são esperados em todas as temperaturas. Para a liga P9 o carboneto previsto é o  $M_{23}C_6$ . A corrosão intergranular nos aços inoxidáveis é conseqüência da sensitização, que se caracteriza pela precipitação de carbonetos ricos em cromo ( $M_{23}C_6$ ) nos contornos de grão. O crescimento destes carbonetos faz surgir nas suas adjacências uma zona empobrecida em cromo, tornando-a assim suscetível à corrosão intergranular [64].

Buscando avaliar os percentuais de cada uma das fases formadas nas temperaturas de 450 a 650 °C para as ligas E1, E2 e E3, novos diagramas foram desenvolvidos com o THERMOCALC®, utilizando os teores de Cr, Mo, C e Fe de cada uma das ligas. Estes resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Percentual (%) de fase das ligas E1, E2 e E3

(°C)	Liga	Fe- $\alpha$	$M_{23}C_6$	$M_6C$	$\chi$	$\mu$
450	E1	90,8	0,5	0,0	0,0	8,5
	E2	87,1	0,5	0,0	0,0	12,2
	E3	83,3	0,7	0,0	0,0	15,8
500	E1	91,0	0,5	0,0	0,0	8,5
	E2	87,2	0,5	0,0	0,0	12,1
	E3	83,3	0,7	0,0	0,0	15,8
550	E1	91,3	0,5	0,0	0,0	8,0
	E2	87,4	0,5	0,0	0,0	11,9
	E3	83,3	0,7	0,0	0,0	15,8
600	E1	91,3	0,0	1,2	2,1	5,3
	E2	87,6	0,5	0,0	0,3	11,4
	E3	82,9	0,7	0,0	1,2	15,0
650	E1	87,7	0,0	1,2	9,6	1,4
	E2	83,2	0,0	1,2	10,0	5,4
	E3	78,2	0,0	1,6	11,5	8,5

Avaliando os dados da tabela nota-se que a fase chi ( $\chi$ ) e o carboneto  $M_6C$  não são formados a temperaturas menores que 550 °C. O percentual indicado para o carboneto  $M_{23}C_6$  até a temperatura de 650 °C não chega a 0,8% na liga E3. A liga E3 possui o maior teor de molibdênio, possibilitando, por esse motivo, maiores condições que as outras ligas na formação de fases deletérias e de carbonetos [65].

A fase  $\mu$ , pelos dados apresentados, é a fase com maiores condições de ser formada até a temperatura de 600 °C. Nesta temperatura seu percentual na liga E3 é de aproximadamente 15%.

A partir da temperatura de 600 °C poderá ocorrer a formação do carboneto  $M_6C$ , podendo chegar a um percentual de 1,6% para a liga E3, na temperatura de 650 °C. Estudos informam que o carboneto rico em molibdênio,  $M_6C$ , é mais estável em altas temperaturas que o carboneto rico em cromo,  $M_{23}C_6$ . Tem-se discutido que o carboneto  $M_6C$  é formado pela incorporação do molibdênio contido no carboneto  $M_{23}C_6$  quanto exposto em temperaturas elevadas [66]. Analisando a Tabela 5 verifica-se que a partir da temperatura de 600 °C o  $M_{23}C_6$  não se forma e passa a existir o  $M_6C$ , isto está de acordo com trabalhos que afirmam que nesta temperatura o  $M_{23}C_6$  é transformado em  $M_6C$

com o aumento do conteúdo de Mo proveniente do  $M_{23}C_6$  [66].

Alguns elementos, como Cr, Mo, V, W e Ti em concentração elevadas nos aços, podem formar carbonetos. Assim sendo, era de se esperar que, a presença destes elementos em um aço, em concentração suficiente, formaria carbonetos. Entretanto, durante os tratamentos térmicos, estes carbonetos de liga não se formam até a faixa de temperatura de 500 a 600 °C, isso porque, abaixo desta faixa de temperatura, os elementos de liga não são capazes de difundir com rapidez suficiente para nuclear. Os elementos Cr, Mo, V, W e Ti difundem substitucionalmente, necessitando de para isso, uma entalpia elevada e um tempo longo para o processo de difusão destes elementos na matriz ferrítica [67].

Pesquisas indicam que em algumas ligas o carboneto que se forma primeiro não é o carboneto final, este poderá se transformar em outro, quando nas condições de tratamento, atingir o equilíbrio termodinâmico [68].

A presença da fase chi na temperatura de 600°C é pequena, com um percentual de aproximadamente 1%. Para a temperatura de 650 °C pode ocorrer a formação do carboneto  $M_6C$ , com um percentual de 1,6%. A fase chi e a fase  $\mu$  estão com os maiores percentuais, 11% e 8%, respectivamente, para esta temperatura.

Em etapas posteriores a formação de cada uma destas fases apontadas na Tabela 5, será discutida, procurando avaliar as condições de suas formações.

Ao analisar os tratamentos de solubilização e os diagramas de fase das ligas E1, E2 e E3 tratadas a 1030 °C por 20 minutos é possível que:

O primeiro diagrama de fase obtido pelo THERMOCALC®, desenvolvido somente com os teores de Fe, Cr e Mo não apresentava a fase austenítica (Fe- $\gamma$ ) para a liga E1;

Novo diagrama obtido com todos os elementos de liga apresentou a fase austenítica (Fe- $\gamma$ ) na temperatura de aproximadamente 1000°C;

Em virtude deste fato o tratamento térmico de solubilização da liga E1 não foi adequado;

Ocorreu a formação de uma segunda fase, ainda não identificada;

Os tratamentos térmicos de solubilização aplicados nas ligas E2 e E3 estão corretos, apresentando somente a matriz ferrítica (Fe- $\alpha$ ).

#### 4.3 Caracterização da liga E1 (9Cr-5Mo) tratada a 1030 °C por 20 minutos.

Nesta etapa do trabalho procurou-se analisar a segunda fase formada na liga E1 após ser tratada a 1030 °C por 20 minutos. Isto ocorreu, em virtude do tratamento térmico de solubilização para esta liga não ter sido adequado.

O tratamento térmico de solubilização tem o objetivo de deixar o material na melhor condição para aplicação, dissolvendo grande parte dos precipitados formados durante o processo de solidificação e mantendo os elementos de liga em solução sólida na matriz. No tratamento térmico de solubilização, todos os átomos de soluto são dissolvidos para formar uma solução sólida monofásica [69]. Para a liga E1 uma segunda fase foi formada.

Pretende-se neste item identificar esta fase e quais os motivos da sua formação. No item posterior, as ligas E2 e E3 terão suas microestruturas na condição solubilizada e a liga P9 na condição como recebida analisadas em algumas técnicas de caracterização microestrutural. A Figura 19 mostra a micrografia obtida com detector de elétrons retro-espalhados da Liga E1 (9Cr-5Mo) após tratamento térmico a 1030 °C durante 20 minutos em forno tipo mufla e resfriada em água. Podemos perceber de forma mais detalhada a segunda fase (tom cinza mais escuro) e a matriz ferrítica (tom cinza mais claro).

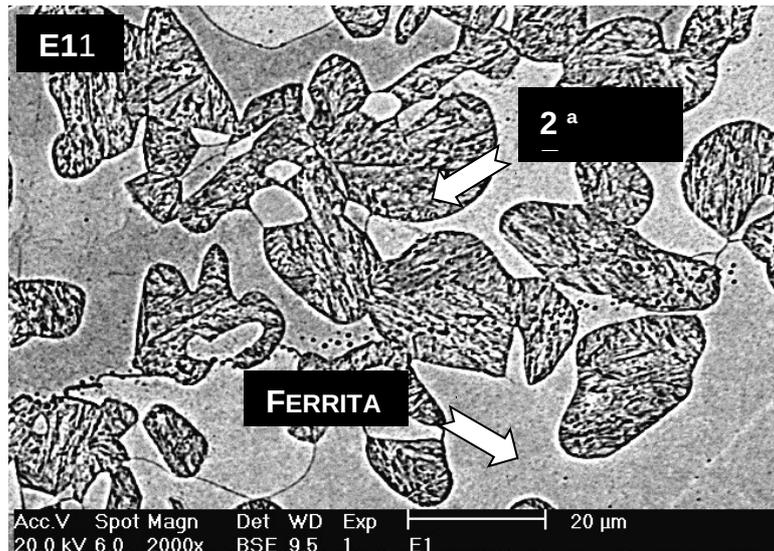


Figura 19. Microscopia eletrônica de varredura da liga E1 (9Cr-5Mo) mostrando a ferrita e uma segunda fase.

Observa-se que na temperatura de 1000 °C as fases presentes nesta liga são: ferrítica e a austenítica. Isto significa que durante o processo de solubilização pode ter ocorrido a austenitização parcial da liga, ocorrendo a formação da martensita. A transformação da austenita ( $\gamma$ ) é influenciada pela taxa de resfriamento, a partir da temperatura de austenitização e da composição química da liga [70].

Foi realizada a difração de raios-X na amostra E1 tratada a 1030 °C por 20 minutos e resfriada em água, no intervalo angular de 40° a 120° com o objetivo de verificar as fases presentes após este tratamento.

Na Figura 20 observa-se que o difratograma da liga E1, tratada a 1030 °C por 20 minutos e resfriada em água, apresenta picos característicos da ferrita nos planos (011), (002) e (112). A medida de raios-X revelara que a amostra apresenta uma matriz ferrítica caracterizada pelos picos difratados correspondentes aos da amostra de ferrita padrão, não apresentando picos diferentes da ferrita. Isto indica, que a segunda fase formada, após o tratamento a 1030 °C por 20 minutos apresenta os mesmos padrões de difração da matriz ferrítica.

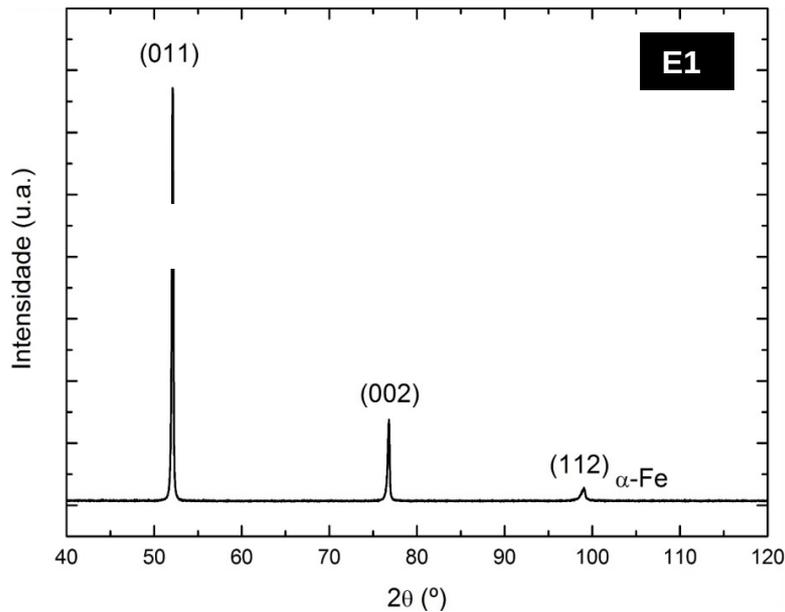


Figura 20. Difractograma da liga E1 (9Cr-5Mo) tratada a 1030 °C por 20 minutos e resfriada em água.

A Figura 21 e Tabela 6 apresentam os resultados do ensaio da técnica de difração de elétrons retro-espalhados (EBSD) na liga E1. Através desta técnica é possível conhecer a rede cristalina e determinar a orientação de domínios cristalinos com resolução espacial de até 50  $\eta\text{m}$ . O EBSD permite a identificação e quantificação das fases, determinação de tamanho de grão de cada fase. O mapa de orientação da Figura 21 proporciona informações sobre as orientações entre grãos, bem como o tamanho e a morfologia dos grãos distribuídos na área analisada. É atribuída a cada orientação uma cor. O mapa de fases, à esquerda, identifica as fases existentes na região analisada da liga E1. A amostra apresentou um percentual de 91,4% dos pontos identificados com o a fase ferrítica e 8,6% dos pontos não foram identificados. O percentual de fases não identificadas indicam regiões não resolvidas, com problemas na preparação da amostra, ou um não reconhecimento pelo programa das fases sugeridas para análise [71].

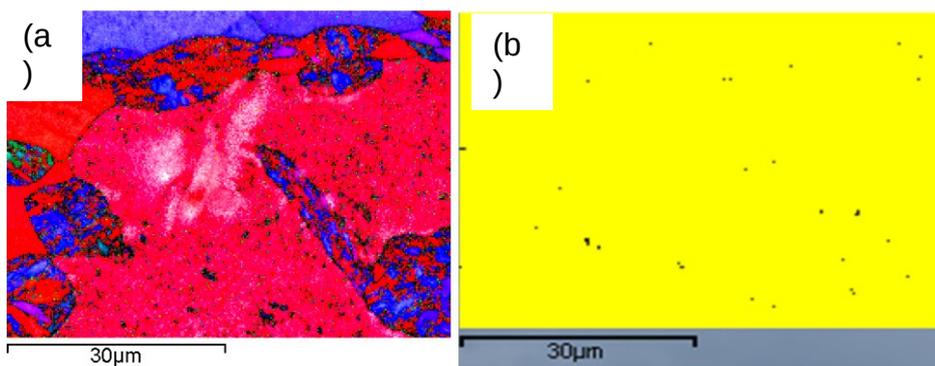


Figura 21. Mapas de orientações (a) e de fases (b) da liga E1 (9Cr-5Mo) a 1030 °C 20 min. Aumento de 4.000x.

Tabela 6. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 21

Fase	%
Não Identificada	8,6
Ferrita	91,4

Procurou-se avaliar as composições químicas das fases e dos precipitados formados em todas as amostras do experimento, com a finalidade de identificar, comparando com trabalhos desenvolvidos em materiais ferríticos e com os diagramas termodinâmicos gerados para cada uma das ligas, a caracterização destas microestruturas formadas durante os tratamentos térmicos aplicados. Desta forma, foram feitas análises de espectroscopia de energia dispersiva EDS, tanto no material de base como na fase. O EDS faz uma análise da composição química de forma localizada.

Conhecendo a massa atômica, a densidade, o número atômico do material que está sendo analisado e a aceleração da voltagem (kV) aplicada no filamento, todos estes dados em conjunto, proporcionam uma boa aproximação com a melhor estimativa sobre o alcance da penetração do EDS em uma amostra [72].

Foi utilizada nas análises uma energia do feixe gerado de 85 elétrons-volt (eV) e uma diferença de potencial de 25 kV. Este potencial foi escolhido em virtude da presença do molibdênio nas ligas. Nas análises com EDS o molibdênio é somente detectado a partir da camada L.

Buscou-se avaliar a penetração do EDS na matriz ferrítica e nos precipitados contendo Cr e Mo. A Figura 22 apresenta as profundidades (micron) da penetração do material com relação à energia aplicada ao longo da

superfície normal da amostra.

Os precipitados das ligas E1, E2 e E3 possuem tamanhos maiores que  $0,693 \mu\text{m}$ . Isto indica que as medidas feitas sobre os precipitados utilizando o detector de EDS, com a energia de 25 eV, atingem somente o volume de matéria dos precipitados, sem penetrar no material de base, permitindo assim, uma análise química precisa [73].

Observa-se na Figura 22 que, para uma energia de 85 eV a penetração na matriz ferrítica e nos precipitados do tipo  $\text{M}_6\text{C}$  e  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  é inferior a  $0,05 \mu\text{m}$ . Observando os precipitados nas ligas identifica-se a liga P9 com os precipitados de menor tamanho. Estes apresentam tamanhos maiores que  $0,208 \mu\text{m}$  indicando que as medidas de EDS foram realizadas dentro do volume dos precipitados, não ocorrendo uma penetração através destes precipitados até a matriz ferrítica, o que poderia comprometer os resultados das análises.

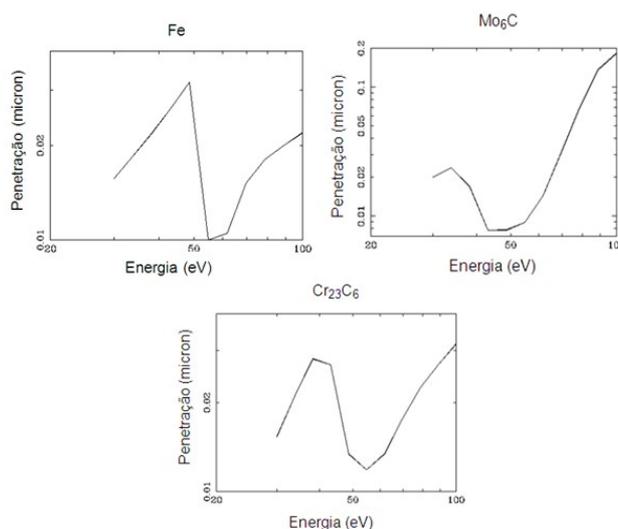


Figura 22. Mapas de profundidade de penetração do EDS com relação a energia [73].

Buscou-se avaliar a composição química da segunda fase formada na liga E1 e com a composição da matriz ferrítica. Pretende-se avaliar se a fase formada possui uma composição diferente da matriz. Os espectros obtidos por EDS, com a tabela de discriminação dos elementos analisados estão apresentados na Figura 23. Os resultados indicam que a nova fase formada e a matriz possuem um percentual de cromo e de molibdênio bem próximos aos percentuais detectados por espectroscopia de emissão óptica. Isto significa que

a segunda fase e a matriz possuem composições químicas similares. A composição (% em massa) obtida pelo EDS está apresentada na tabela no canto superior esquerdo da Figura 23. Os resultados de EDS tanto da matriz ferrítica como da segunda fase, apresentam quase os mesmos teores de Cr, Mo, Fe e Si em suas microestruturas. Esta similaridade das composições químicas é um indicativo de que a segunda fase apresentada na liga E1 após o tratamento é martensita.

A martensita é formada quando um aço austenitizado é resfriado rapidamente até uma temperatura relativamente baixa. A martensita ocorre quando a velocidade de resfriamento é suficientemente rápida para evitar a difusão do carbono, ou seja, a transformação martensítica é uma transformação adifusional [67].

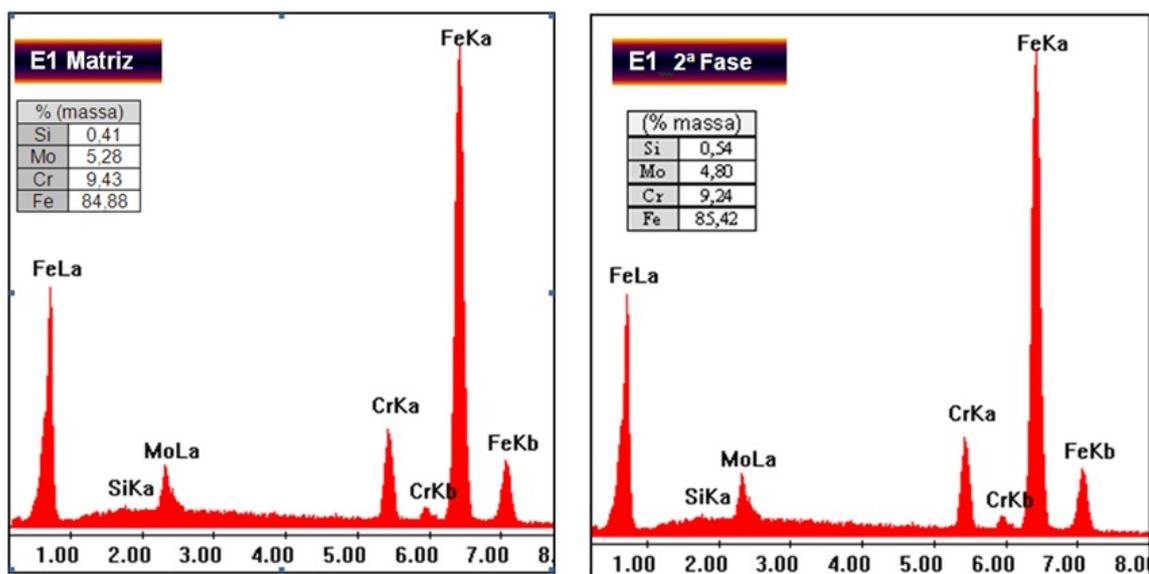


Figura 23. Espectros de EDS correspondente a composição da matriz e da segunda fase formada na liga E1 (9Cr-5mo).

Em taxas de resfriamento lento o carbono, em determinadas temperaturas, pode se difundir na estrutura austenítica. No entanto, se essa transformação da austenita ocorrer muito rapidamente através de resfriamento, não há tempo suficiente para que os átomos de carbono possam se reorganizar e alguns ou todos eles podem ficar aprisionados na ferrita. Isto significa que o teor de carbono passa a ser maior que a quantidade máxima de carbono que se dissolve na ferrita, que é apenas 0,02%C na temperatura

eutetóide de 727 °C. Com o incremento de carbono, a estrutura cristalina da ferrita fica distorcida da forma CCC e tem como consequência a formação de uma estrutura conhecida como martensita.

A formação de martensita é possível quando duas condições forem preenchidas, necessariamente, a saber, com a transformação alotrópica da austenita em ferrita e a completa ausência da difusão direcionada de átomos de carbono. Assim, a presença da estrutura martensítica no aço temperado é indicativo do fato de que, a difusão direcionada de átomos de carbono não consegue ocorrer durante o resfriamento do aço [74].

A célula unitária da martensita é semelhante à célula unitária da ferrita, na medida em que possui um átomo em seu centro e 1/8 átomo em cada vértice. Entretanto, para teores de carbono (em massa) maiores que 0,2%C, a célula já não é um cubo. Uma de suas extremidades, chamada eixo *c* é maior do que os outros dois, chamados eixo *a*, ganhando um aspecto de tetragonalidade, onde para uma célula unitária tetragonal  $a=b \neq c$  e  $\alpha=\beta=\delta=90^\circ$ .

O ferro puro em temperatura ambiente seria CCC, mas o carbono supersaturado distorce a estrutura, tornando-a tetragonal. A distorção aumenta linearmente com a quantidade de carbono dissolvido, isto porque a distorção é o que proporciona a dureza da martensita, o que também, deve aumentar com o teor de carbono.

A martensita pode possuir uma estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) ou tetragonal de corpo centrado (TCC), apresentando várias morfologias diferentes, ou seja, ripas, lenticular e placas, cada uma das quais é única em características cristalográficas, bem como na sua estrutura, dependendo da composição da liga e da temperatura de formação. A razão pela qual a martensita existe em muitas morfologias não é ainda claramente compreendida [75].

Procurando encontrar um meio no qual a liga E1 possa ter sua microestrutura solubilizada, foram feitos novos tratamentos térmicos em algumas variações de temperaturas e tempo, tendo como meios de resfriamento da liga, óleo, água e ar. O objetivo desse procedimento foi de obter uma estrutura livre da fase martensítica, existindo somente uma

microestrutura ferrítica.

A Figura 24 a e b mostra a micrografia da liga E1, tratada a 950 °C durante 20 minutos no forno e resfriada em óleo, ampliada 500x. Pode-se verificar a existência da matriz ferrítica e da martensita. Uma ampliação de 3000x da microestrutura circulada, apresentada na Figura 24b, detalha melhor a estrutura da martensita resultante do processo de solubilização.

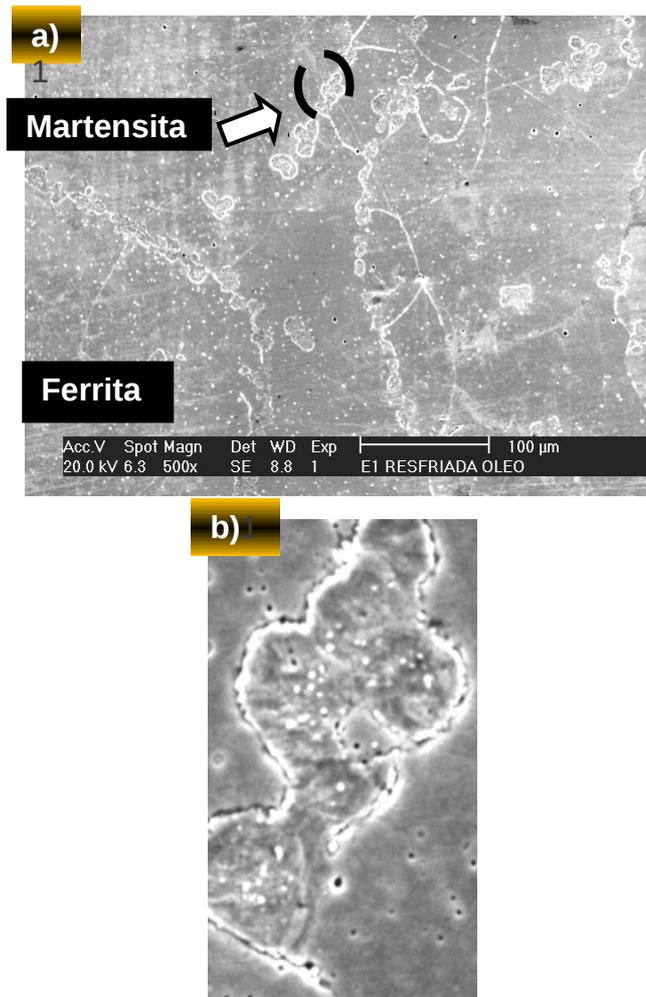


Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura da liga E1 (9Cr-5Mo) tratada a 1030 °C por 20 minutos e resfriada em óleo destacando a martensita (a) e a sua ampliação (b).

A tetragonalidade da martensita é caracterizada pela relação entre os eixos  $c/a$  e aumenta com o teor de carbono do aço. Quando o percentual de carbono dissolvido na martensita aumenta, o eixo  $c$  torna-se proporcionalmente maior do que  $a$  o eixo  $a$  [68]. Porém, em aços com teores de carbono menores que 0,2%C em massa, que é o caso do aço em estudo (0,03%C em massa), não obedece à relação de que, quanto maior o teor de carbono, maior é a

tetragonalidade da martensita, assim, pode-se argumentar que esse aço tem estrutura cristalina CCC [76].

Isto responde aos questionamentos sobre os resultados da difração de raios-X e do EBSD apontarem para uma estrutura CCC. Como decorrência das avaliações, pode-se afirmar, que a estrutura formada é uma martensita cúbica de corpo centrado, apresentando a mesma estrutura CCC da ferrita [77].

A Figura 25 apresenta os espectros da martensita presentes no aço estudado, obtido pela sonda de EDS. A composição química da martensita (CCC) é similar a da matriz ferrítica apresentada na Figura 24.

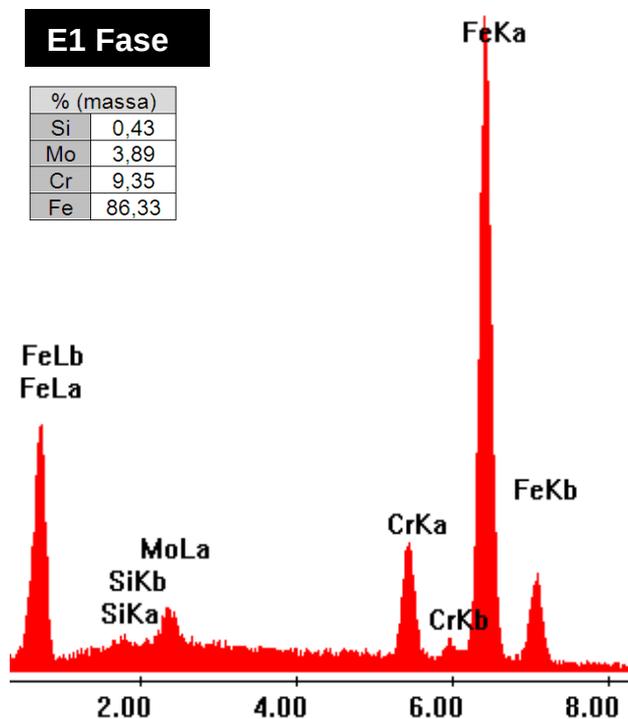


Figura 25. Espectros de EDS da segunda fase formada na liga E1 (9Cr-5Mo).

Pode-se observar que a quantidade da martensita formada no resfriamento ao óleo (Figura 24) é menor do que no resfriamento em água, apresentada na Figura 26. Isto se deve ao fato da diferença nas taxas de resfriamento entre a água e o óleo.

Sabemos que a força motriz para a ocorrência da transformação martensítica se manifesta com a diminuição da temperatura. A metaestabilidade da martensita é caracterizada pela permanência de átomos de carbono nos interstícios em que se encontravam na austenita. Com uma

menor taxa de transferência de calor, o óleo permite um maior tempo de permanência da microestrutura da liga na faixa de temperatura de difusão do carbono, evitando que a uma quantidade maior de ferrita fique supersaturada de carbono, acarretando com isso em uma menor taxa de transformação da austenita em martensita. Assim, o tratamento no óleo propiciou melhores condições para ocorrer uma maior difusão do carbono do que no tratamento em água [78].

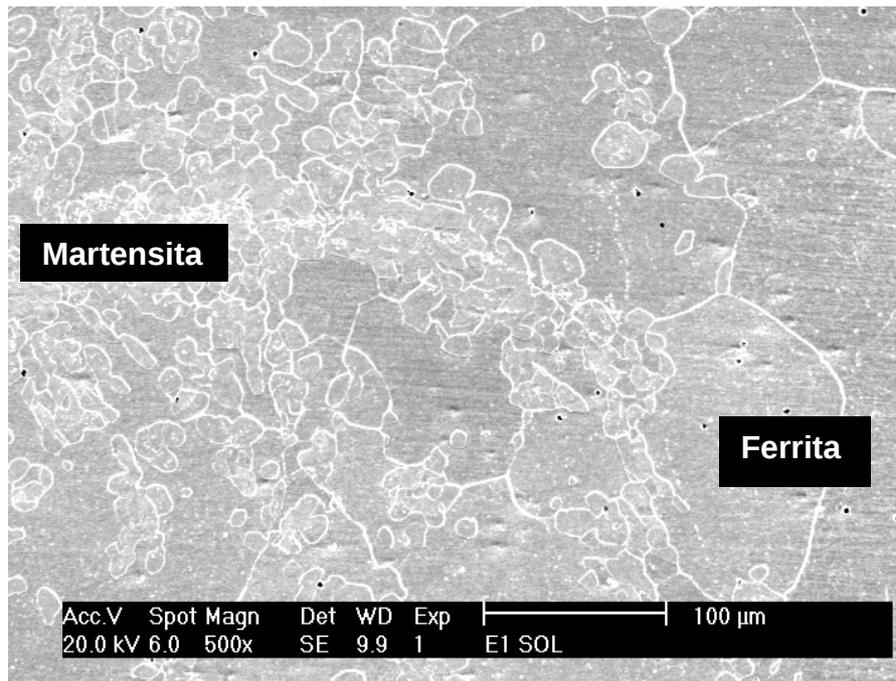


Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura da liga E1 (9Cr-5Mo) tratada a 1030 °C por 20 minutos e resfriada em água.

Tendo em vista que, o tratamento térmico com resfriamento ao óleo não conseguiu uma solubilização da amostra, novos tratamentos foram realizados nas temperaturas de 950 °C a 1000 °C, durante 20 minutos e resfriados em óleo, água e ar, buscando conseguir após o tratamento térmico uma microestrutura totalmente ferrítica. A Tabela 7 mostra as temperaturas, o tempo, o meio de resfriamento e as fases formadas, após cada método aplicado, buscando conseguir a solubilização da liga E1.

Tabela 7. Tratamentos térmicos da liga E1 (9Cr-5Mo)

Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Meio de resfriamento	Fases
1000	20	Água	Ferrita e martensita
950	20	Água	Ferrita e martensita
1000	20	Óleo	Ferrita e martensita
950	20	Óleo	Ferrita e martensita
950	20	Ar	Ferrita

A Figura 27 apresenta a micrografia de uma amostra da liga E1 tratada na condição de 950 °C durante 20 minutos e resfriada ao ar.

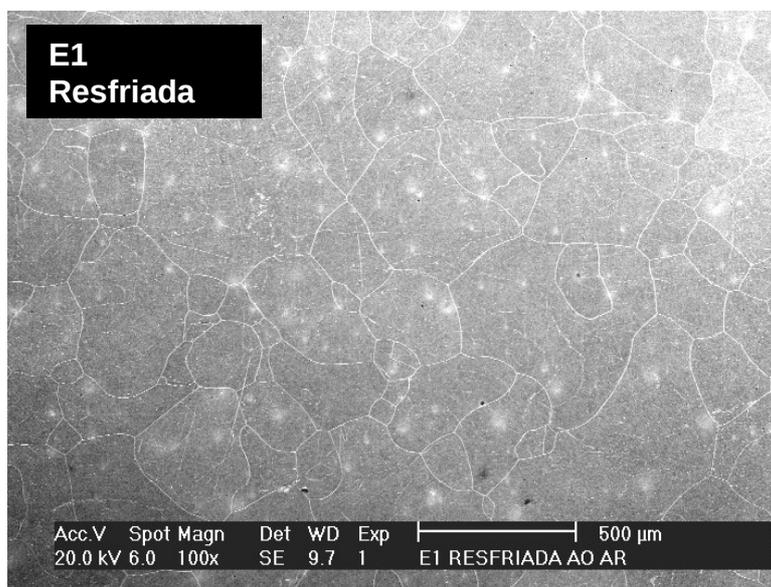


Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura da liga E1(9Cr-5Mo) tratada a 950 °C por 20 minutos e resfriada ao ar.

A amostra da Figura 27 apresentou uma micrografia de material solubilizado. Vê-se que a única estrutura presente após o tratamento é a ferrita. Para o tratamento de solubilização desta liga o melhor meio dentre os estudados é ao ar. Este meio proporcionou uma taxa de resfriamento mais lenta, permitindo um maior tempo de difusão do carbono, comparada com os da água e do óleo, evitando, assim, a formação da segunda fase, a martensita [70]. Talvez, um segundo meio de refrigeração seja ao forno, com tempo

controlado de resfriamento para evitar o crescimento exagerado dos grãos.

Para uma verificação da microestrutura da liga E1 tratada na temperatura de 950 °C e resfriada ao ar, foi realizado uma análise através de EBSD com aumento de 100x. Este aumento foi escolhido por possibilitar um mapeando bem significativo da microestrutura da amostra. Os resultados mostram uma estrutura 100% ferrítica. Isto significa que o tratamento de solubilização aplicado promoveu efeito desejado, pois todas as fases intermetálicas e os carbonetos existentes antes do tratamento foram dissolvidos, obtendo-se novamente uma estrutura monofásica composta apenas por ferrita. A Figura 28 confirma essa afirmação apresentando os mapas de qualidade e o de fase, à direita, para a amostra E1 solubilizada. A microestrutura revela contornos de grão bem definidos e existe apenas a presença da matriz ferrita conforme o mapa fases. A cor amarela do mapa de fases representa a fase ferrítica. A Tabela 8 mostra o percentual de fases presentes na liga após o tratamento térmico de solubilização.

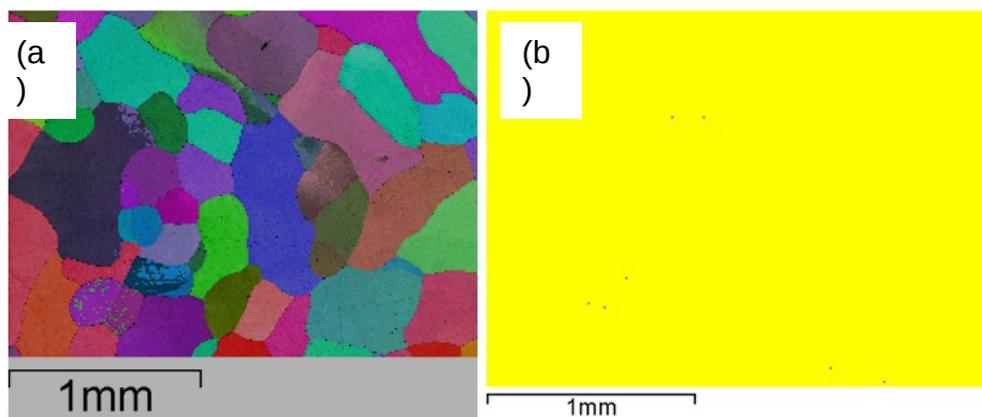


Figura 28. Mapas de qualidade (a) e de fases (b) da amostra E1 (9Cr-5Mo) resfriada ao ar. Aumento de 100x.

Tabela 8. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 28

Fase	%
Não Identificada	0,0
Ferrita	100

Ao analisarmos os resultados das amostras das ligas E1 tratada a 1030 °C por 20 minutos observamos que:

A composição química da matriz ferrítica e da segunda fase são

similares;

O tratamento térmico de solubilização adequado foi o que utilizou o ar como meio de resfriamento;

As análises de MEV, EDS, EBSD e difração de raios-X mostram que a segunda fase formada na liga E1 é martensita cúbica de corpo centrado;

Na próxima etapa serão feitas as caracterizações das amostras das ligas E2 e E3 solubilizadas e da liga P9 como recebida procurando avaliar suas microestruturas.

#### 4.4 Caracterização das ligas E2 (9Cr-7Mo), E3 (9Cr-9Mo) e P9 (9Cr-1Mo)

As composição química da matriz ferrítica das ligas E2 (9Cr-7Mo) e E3 (9Cr-9Mo) solubilizadas a 1030 °C por 20 minutos foi avaliada com por EDS, como mostram os espectros da Figura 29.

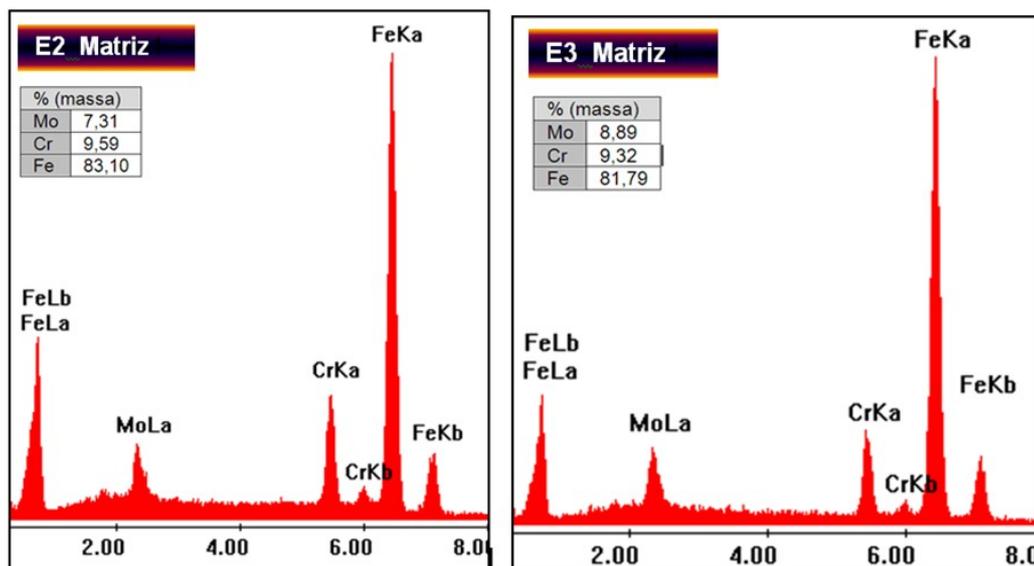


Figura 29. Espectros de EDS das amostras E2 (9Cr-7Mo) e E3 (9Cr-9Mo) solubilizadas.

A percentagem em massa dos principais elementos encontrados pode ser vista ao lado dos espectros. Estes resultados expõem alguns aspectos interessantes. A comparação da composição química da Tabela 2 realizada no espectrômetro de emissão óptica, pela técnica de queima, com os valores

apresentados por EDS é muito aproximada.

Após o tratamento térmico de solubilização foram realizados ensaios de EBSD com aumento de 100x nas amostras E2 (9Cr-7Mo) e E3 (9Cr-9Mo). A Figura 30 e Figura 31 apresentam os mapas de fase destas duas ligas.

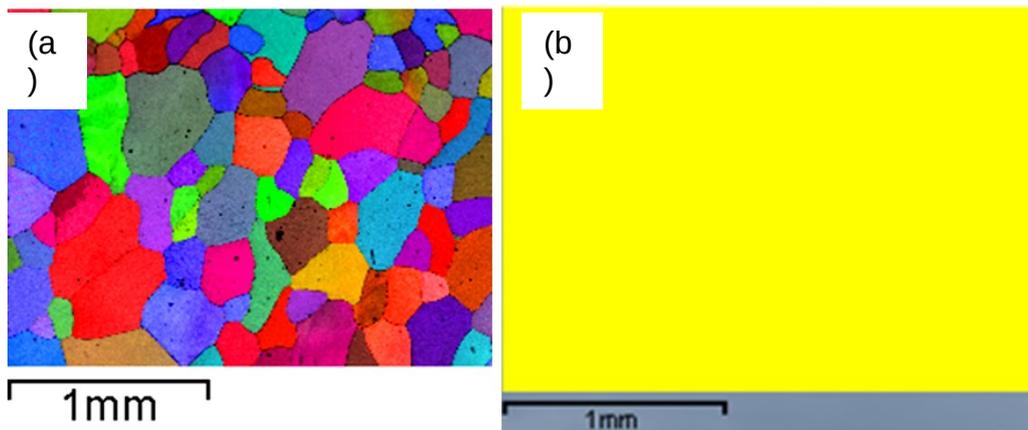


Figura 30. Mapas de qualidade (a) e de fases (b) da liga E2 (9Cr-7Mo) resfriada em água, Aumento de 100x.

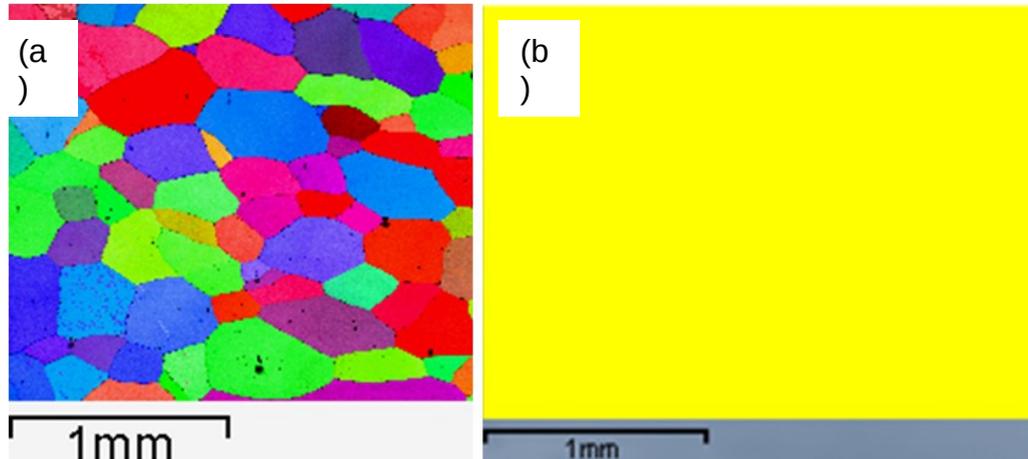


Figura 31. Mapas de qualidade (a) e de fases (b) da liga E3 (9Cr-9Mo) resfriada em água. Aumento de 100x.

Os resultados mostram uma matriz ferrítica para as duas ligas, completamente solubilizada, com contornos de grãos bem definidos. Para a liga E2 seu mapa de fase apresenta uma região resolvida para ferro- $\alpha$  de 99,1% e para a liga E3 99,2% aproximadamente. Os pontos pretos indicam as regiões não resolvidas, ou seja, nestes locais a varredura por EBSD não identificou nenhuma das fases sugeridas ( $\alpha$ ,  $\mu$  ou  $M_{23}C_6$ ). Esse resultado pode

ser ocasionado por algumas impurezas ou discordâncias existentes no material que reduzem o padrão de qualidade da imagem produzida [79]. A Tabela 9 e a Tabela 10 indicam o percentual das fases identificadas por esta técnica.

Tabela 9. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 30

Fases	%
Não Identificadas	0,9
Ferrita	99,1

Tabela 10. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 31

Fases	%
Não Identificada	0,8
Ferrita	99,2

Em refinaria de petróleo, os aços ferríticos 9Cr-1Mo são utilizados em tubos de fornos e são fabricados conforme a norma ASTM A – 213 P9. O cromo fornece as características necessárias para o material resistir a altas temperaturas e o molibdênio promove melhoria na resistência à fluência [80].

A Figura 32 mostra uma micrografia da liga P9, como recebida, utilizando elétrons secundários. Podemos notar que os grãos desta liga são pequenos e para melhor visualização da sua microestrutura serão necessários aumentos maiores. Estes aumentos serão feitos no desenvolvimento das análises.

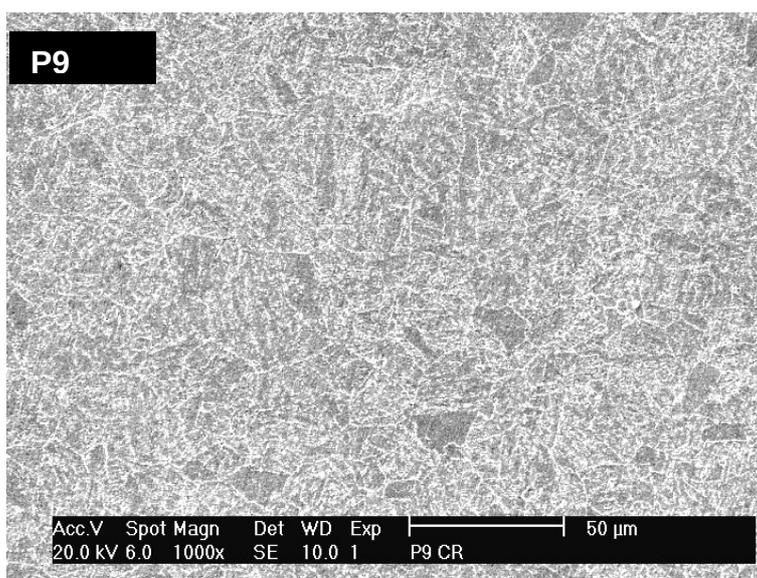


Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura da liga P9 (9Cr-1Mo) como recebida, utilizando elétrons secundários.

O material como recebido apresenta carbonetos distribuídos homogeneamente nos contornos e no interior dos grãos. Estes carbonetos servem para obstruir o movimento das discordâncias, causando um aumento na resistência à fluência do material em temperaturas elevadas [81].

A microestrutura da matriz da liga P9 pode ser analisada como uma estrutura estratificada, possuindo uma alta densidade de discordâncias. A Figura 33 mostra um desenho esquemático desta microestrutura. Esta é composta de constituintes de diferentes tamanhos, no qual o contorno de grão primário tem a maior dimensão, seguido em ordem decrescente de tamanho pelos blocos de contorno, ripas de martensita e subgrãos. Os contornos de grãos (CG) e blocos de contornos de grão (BC) possuem muitos precipitados, uma vez que estas microestruturas formam sítios preferenciais na precipitação de carbonetos. Cada grão está formado por vários pacotes de blocos e contornos, formando o contorno primário (CP). Os sub-grãos são contornos de grão de baixo ângulo e somente podem ser visualizados por meio de microscopia eletrônica de transmissão [82].

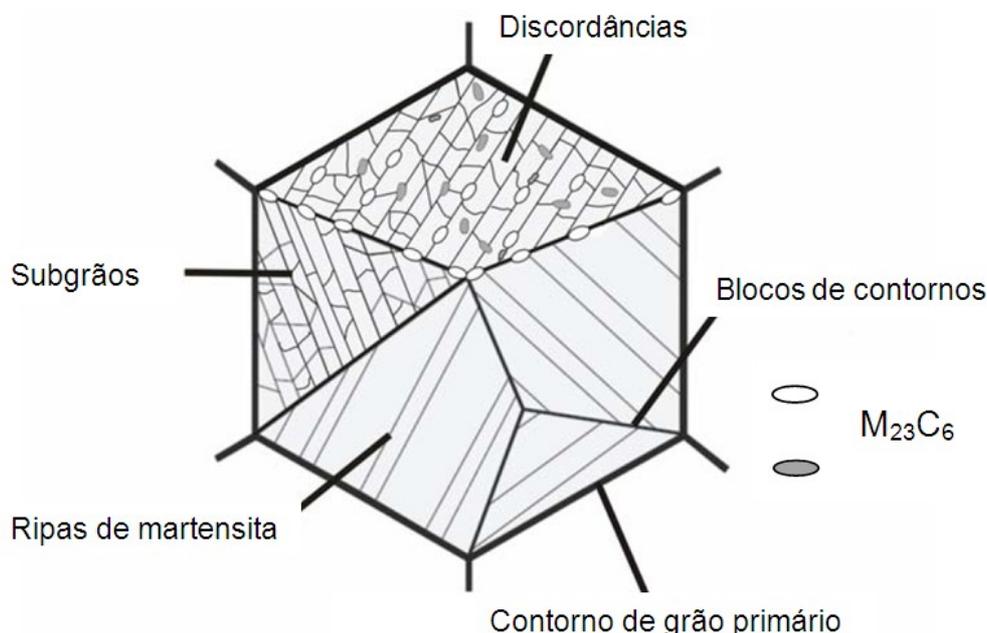


Figura 33. Desenho esquemático da microestrutura da liga P9 (9Cr-1Mo) [82].

Na Figura 34 é apresentada a micrografia eletrônica de varredura (MEV) da liga P9, utilizando os elétrons secundários, mais superficiais e

também preferidos para observações de estruturas em relevo, com a finalidade de exibir com maior clareza as estruturas “topográficas” da liga P9. Com uma maior resolução perceber-se a presença de uma dispersão de precipitados no interior da estrutura. Nota-se a presença das ripas de martensita e dos blocos de contorno.

A literatura mostra que os precipitados apresentados na Figura 34 são carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e que sua precipitação intergranular depende da estrutura do contorno do grão [83]. Há relatos de que a nucleação dos carbonetos  $M_{23}C_6$  tem uma dependência com a orientação do contorno do grão e esta se estende entre os precipitados vizinhos [84]. Além destes há trabalhos afirmando precipitados da liga P9 são ricos em cromo e ferro [85].

Posteriormente, estes precipitados serão analisados por algumas técnicas de análise microestrutural, procurando identificar suas composições químicas e fazer sua caracterização. Dentre estas técnicas, serão utilizadas espectroscopia Mossbauer, difração de raios-X, com a técnica do pó .

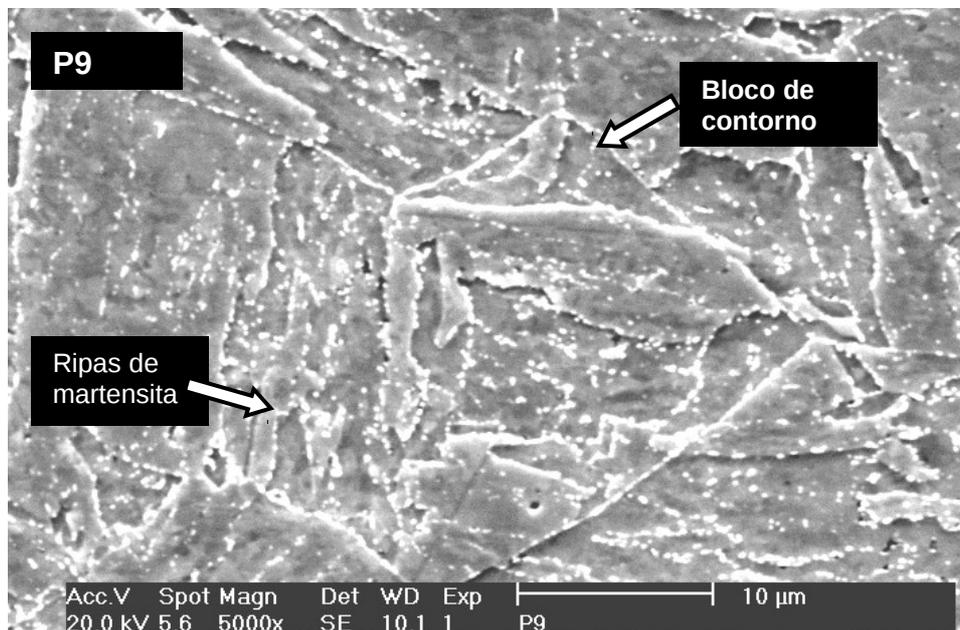


Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura da liga P9 (9Cr-1Mo) como recebida, mostrando os contornos de grãos e os blocos de contorno. Aumento de 5000x.

A Figura 35 apresenta os espectros de EDS da matriz da liga P9, na condição de como recebida. Os resultados obtidos apresentam uma

similaridade com os analisados pela espectrometria de emissão óptica. Os espectros mostram picos de ferro, cromo e molibdênio e silício. As composições (% em massa) obtida pelo EDS esta apresentada no lado esquerdo da mesma figura. Indica uma liga com aproximadamente 9% de cromo e 1% de molibdênio (% em massa). Estes resultados estão em concordância com a composição química padrão para este tipo de liga, que pode conter um teor de entre 8,0% a 10,0% de cromo (% em massa) e um teor entre 0,9% e 1,1% de molibdênio (% em massa) [86].

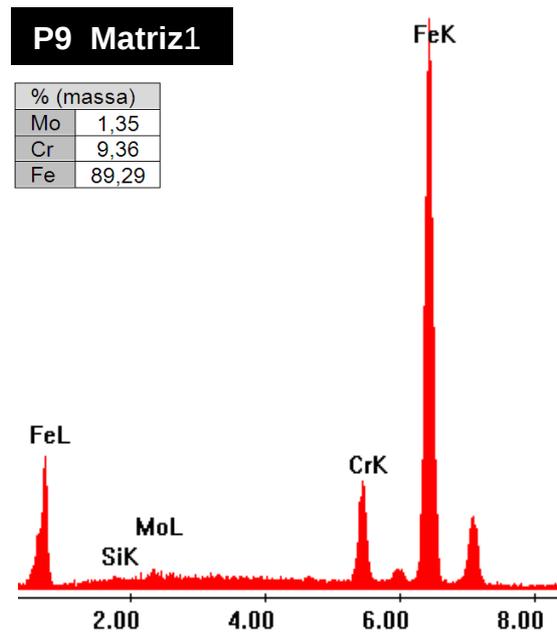


Figura 35. Espectros de EDS na matriz da liga P9 (9Cr-1Mo), mostrando os principais componentes da liga.

Foi realizado EBSD da liga P9 (como recebida) para identificar suas fases presentes. A Figura 36 apresenta o mapa de fases da varredura de uma micro área analisada

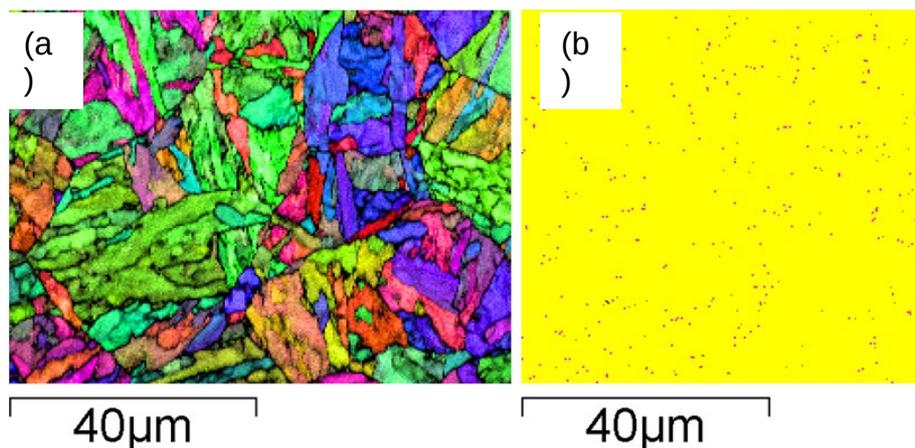


Figura 36. Mapa de qualidade (a) e mapa de fases (b) da amostra P9 (9Cr-1Mo) como recebida. Aumento de 3000X.

Percebe-se através da micrografia na Figura 32 que esta liga possui grãos bem menores que os das ligas E1, E2 e E3. Desta forma foi necessário utilizar maiores ampliações para que fosse possível avaliar melhor sua microestrutura e detalhar seus precipitados. Utilizou-se para esta técnica um aumento de 3000x.

Os resultados mostram uma estrutura CCC, com contornos de grãos bem definidos. O mapa de fase apresenta uma região resolvida para CCC de 98,2%, de 0,6% para o carboneto de cromo  $M_{23}C_6$  e 0,3% para fases não identificadas. No caso desta liga, onde o precipitado é mais enriquecido em cromo do que em molibdênio a fórmula estrutural do precipitado pode ser representada como sendo  $(FeCr)_{23}C_6$ . Os pontos pretos no mapa de fases indicam as regiões não resolvidas, ou seja, nestes locais a varredura por EBSD não identificou nenhuma das fases sugeridas ( $\alpha$ ,  $\mu$  ou  $M_{23}C_6$ ). Os pontos na cor marrom clara representam os carbonetos  $(FeCr)_{23}C_6$  e a cor amarela representa a estrutura CCC. O programa THERMOCALC® aponta uma formação deste carboneto, para esta liga em todas as temperaturas propostas neste trabalho.

A Tabela 11 indica os percentuais das fases reconhecidas através da análise de EBSD para a liga P9 na condição de como recebida.

Tabela 11. Percentual das fases identificadas através do EBSD da Figura 36.

Fases	%
Não Identificada	0,3
CCC	98,2
(FeCr) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	0,6

O **M** no termo  $M_{23}C_6$  simboliza uma mistura de metais de transição tais como: Cr, Fe Mo. Nesta liga, dentre estes elementos, o Cr é o componente de maior participação na formação deste precipitado. Podemos então usar uma forma simplificada onde M é  $(Cr_{1-x}Fe_x)$  [87].

A Figura 37 mostra os precipitados da liga P9 na condição de como recebida. Para um melhor detalhamento das formas e distribuição dos precipitados na liga as micrografias obtidas com o MEV foram feitas com aumentos superiores a 5.000x. No caso da Figura 37 este aumento foi de 20.000x.

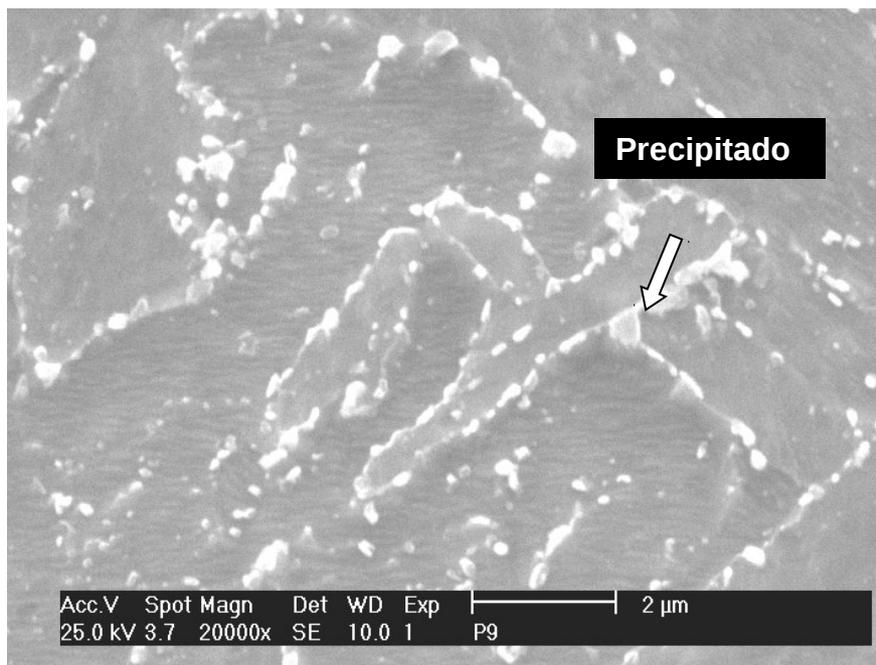


Figura 37. Microscopia eletrônica de varredura da amostra P9 (9Cr-1Mo), como recebida, com destaque para o precipitado. Aumento de 20.000x.

A Figura 38 abaixo mostra o espectro do EDS obtido do carboneto da Figura 37 apontado pela seta.

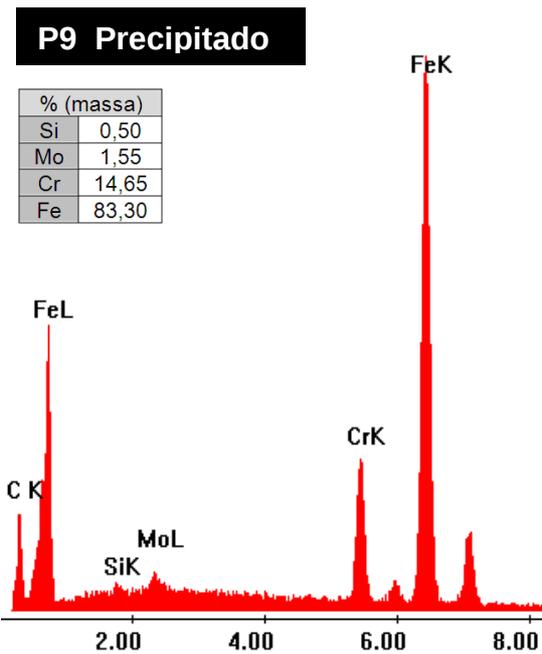


Figura 38. Espectros de EDS do precipitado apontado na Figura 37.

Para a obtenção da análise química semi-quantitativa das fases foi utilizada uma energia de 25 keV através do detector de EDS, pois para a identificação e quantificação da presença do molibdênio é necessário o uso de uma energia mais elevada.

O resultado dos espectros obtidos por EDS do precipitado destacado, apresentou uma concentração de Mo e Cr maior do que no material de base apontado pela espectroscopia de emissão ótica com um conteúdo de 8,30%Cr e 0,90% Mo (% em massa). Através do método de quantificação realizado com o EDS no precipitado, pode-se verificar que há aproximadamente 83,00% em massa de ferro, 15% em massa de cromo e 1,0% em massa de molibdênio. Os resultados do THERMOCALC, para esta condição da amostra, apontam presença do carboneto  $M_{23}C_6$ . Analisando os espectros de EDS do  $M_{23}C_6$  mostrados na Figura 4, percebemos que este apresenta teores altos de cromo e de ferro. O teor de molibdênio é pequeno. Desta forma o precipitado apontado na Figura 37 é o carboneto  $M_{23}C_6$  [88].

Nas etapas posteriores serão analisadas as microestruturas das amostras solubilizadas E1, E2, e E3 e da liga P9 como recebida nas temperaturas similares às temperaturas de operação da liga P9. Como foi mencionado anteriormente, o tratamento de solubilização proposto para a liga

E1 não foi satisfatório. Ocorreu a formação de uma microestrutura que parecia, ao ser analisada na microscopia ótica ser subgrãos. Somente após o corte e a realização dos tratamentos térmicos de todas as amostras, novos diagramas de fase para esta liga foram desenvolvidos e descobriu-se que esta liga poderia sofrer austenitização formando durante o processo de solubilização uma fase diferente da fase ferrítica. Esta segunda fase foi caracterizada como sendo martensita cúbica de corpo centrado. Optou-se então em continuar a utilizar as amostras que continham na sua microestrutura a fase martensítica, buscando verificar dentre outras questões o comportamento desta fase com relação aos tratamentos térmicos propostos inicialmente.

Nesta etapa as amostras de cada uma das ligas estudadas foram tratadas nas temperaturas de 450, 500, 550, 600 e 650 °C com tempos de permanência de 10, 100, 1000 e 10.000 minutos. Todas as amostras submetidas aos tratamentos foram analisadas no MEV, utilizando EDS e/ou EBSD. Algumas micrografias dos tratamentos, que não apresentaram mudanças significativas, foram suprimidas, procurando evitar repetições desnecessárias.

Para uma melhor observação das mudanças microestruturais detectadas em cada uma das condições de tratamento, as ligas E1, E2, E3 e P9, serão analisadas, no primeiro momento, de forma individual. Isto se deve ao fato do grande número de amostras a serem verificadas.

Ao analisarmos os resultados das amostras das ligas E1, E2 e E3, tratadas a 1030 °C por 20 minutos e a P9 como recebida observamos que:

Os tratamentos térmicos de solubilização aplicados nas ligas E2 e E3 foram corretos;

Os precipitados analisados na liga P9 foram caracterizados como sendo do tipo  $M_{23}C_6$ ;

Na próxima etapa, as ligas E1, E2, E3 e P9 serão analisadas nas temperaturas de 450 a 650 °C, com os tempos de tratamento de 10 a 10.000 minutos de forma individual, procurando caracterizar as fases presentes em cada uma das ligas nas temperaturas e tempos correspondentes.

#### 4.5 Caracterização da liga E1 (9Cr-5Mo) tratada de 450 °C por 10 minutos a 650 °C por 10.0000 minutos.

Após a aplicação dos tratamentos térmicos no forno tipo mufla, as amostras foram retiradas e em seguida, resfriadas em água, a temperatura ambiente.

A Figura 39 apresenta as micrografias da Liga E1 tratada a 450 °C por um período de 10 minutos. Pode-se observar na micrografia que a martensita (CCC) está distribuída em algumas áreas da amostra, tanto nos contornos como no interior dos grãos da ferrita. Percebemos também que alguns grãos não estão totalmente circundados por esta fase.

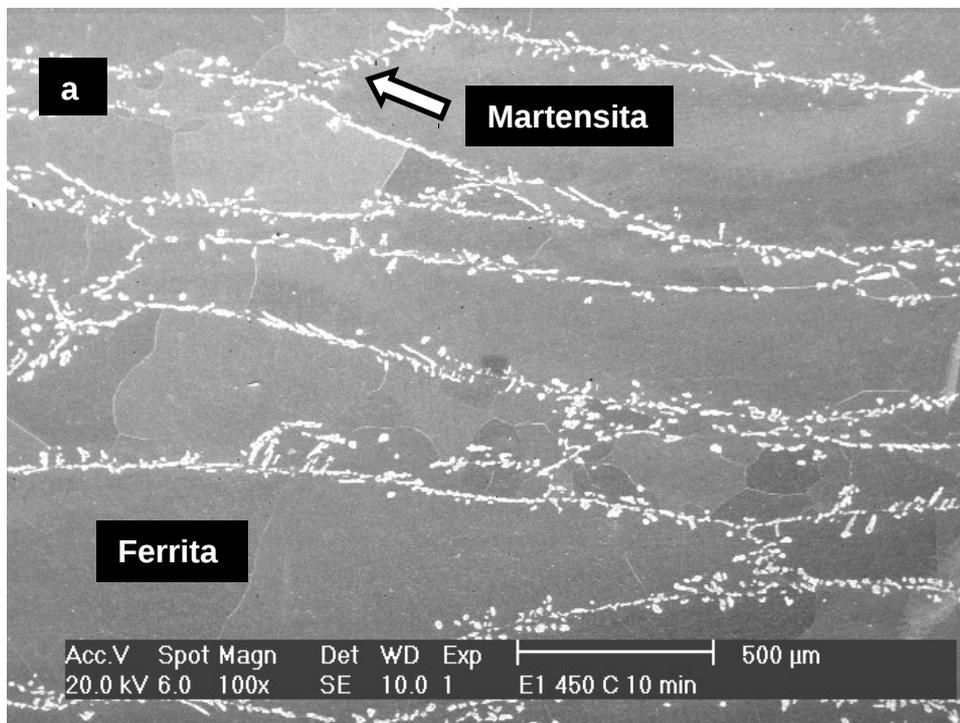


Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 450 °C durante 10 minutos mostrando a distribuição da martensita na matriz ferítica.

A Figura 40 revela a microestrutura da martensita com maiores detalhes. Sabe-se que a formação da martensita é um processo sem ativação térmica, distinguindo-se das transformações com difusão, que são ativadas termicamente. Podemos observar que sua microestrutura se apresenta em forma de ripas, este fato se deve ao baixo teor de carbono contido na liga, menor que 0,2% em massa, não produzindo uma estrutura tetragonal [89].

Após os tratamentos térmicos das amostras da liga E1, análises das micrografias foram feitas, procurando identificar as fases deletérias formadas.

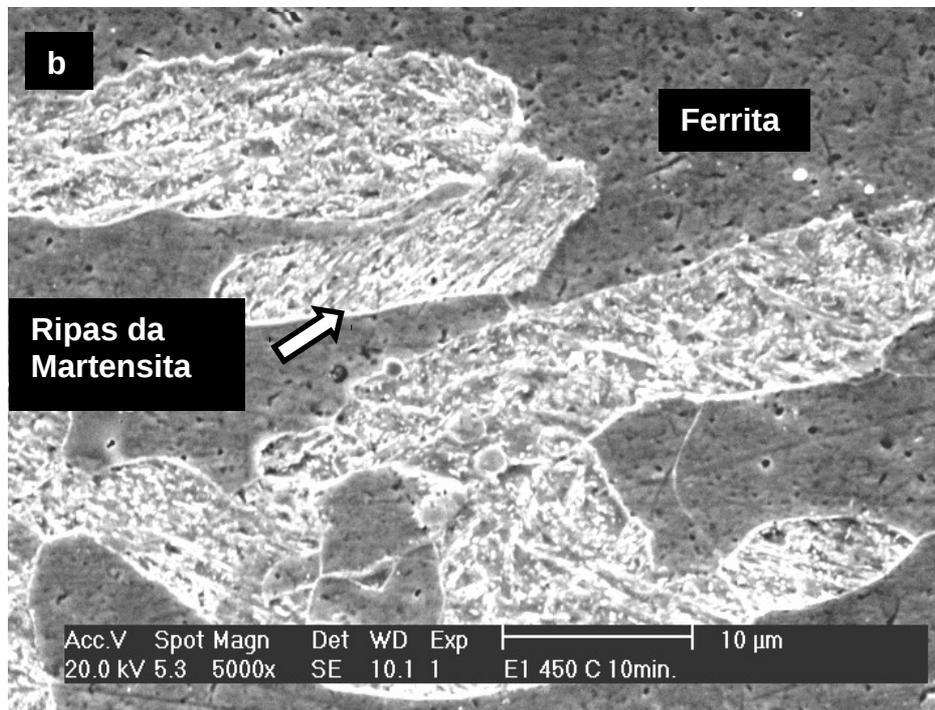


Figura 40. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 450 °C durante 10 minutos mostrando detalhes da martensita.

A Figura 41 mostra a micrografia da amostra E1 tratada a 450 °C por 10.000 minutos. Podemos observar a presença de alguns precipitados de dimensões variadas. A seta indica um precipitado no qual foi realizada uma análise de EDS. A composição química do precipitado apontado na Figura 42 mostra um teor de molibdênio superior ao de cromo. Analisando o gráfico do THERMOCALC® da Figura 15, desenvolvido para esta liga, percebemos que para esta temperatura, poderá ocorrer além da fase ferrítica a presença da fase  $\mu$  e o carboneto  $M_{23}C_6$ . Pesquisas mostram que o carboneto  $M_{23}C_6$  possui em sua composição química um teor de cromo superior ao de molibdênio e que a entalpia de formação deste precipitado é muito alta, necessitando de um tempo muito longo para sua formação nesta temperatura. Isso indica que a fase encontrada é a fase  $\mu$  [67]. Os dados apresentados na Tabela 5 mostram que não ocorre a formação deste carboneto até a temperatura de 550 °C.

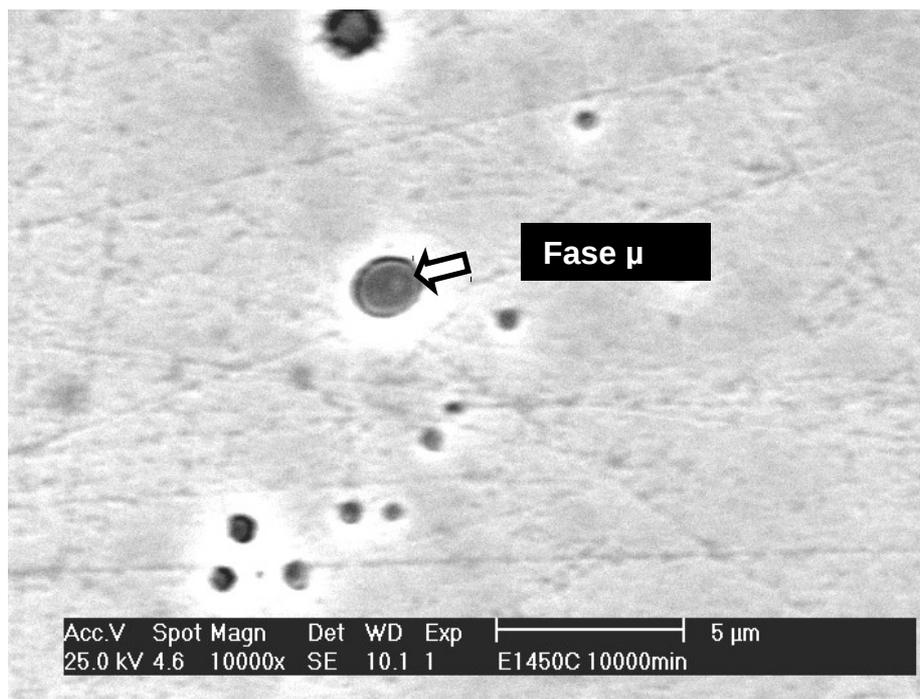


Figura 41. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 450 °C por 10.000 minutos.

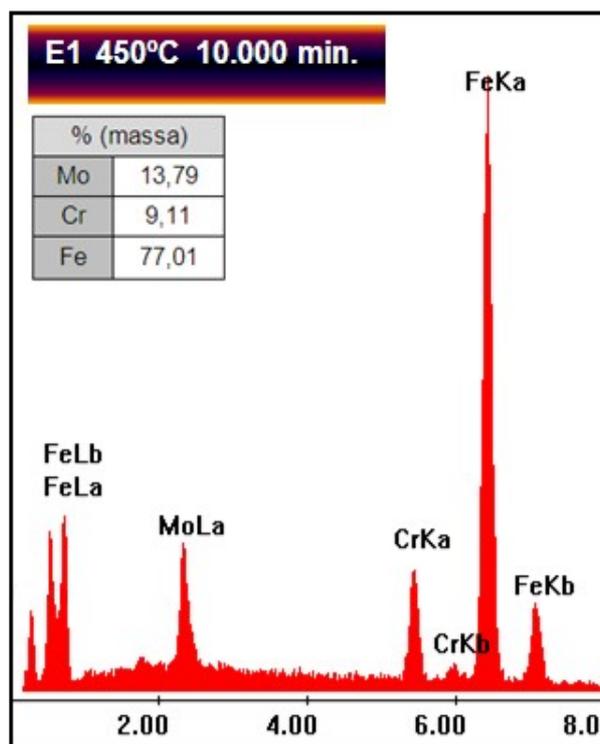


Figura 42. Espectros de EDS do precipitado da Figura 41.

Sabe-se que as fases formadas podem sofrer mudanças nas suas composições químicas durante tratamentos térmicos, promovendo uma variação do percentual dos elementos de liga formadores desta fase, em

relação ao tempo e temperatura de exposição no qual a liga permanece [90].

A micrografia obtida por MEV da amostra E1 tratada a 600 °C durante 100 minutos está ilustrada na Figura 43. Percebemos que na microestrutura da amostra a fase martensítica permanece, mesmo com o tratamento a que foi submetida. Nota-se que alguns grãos estão completamente circundados por esta fase.

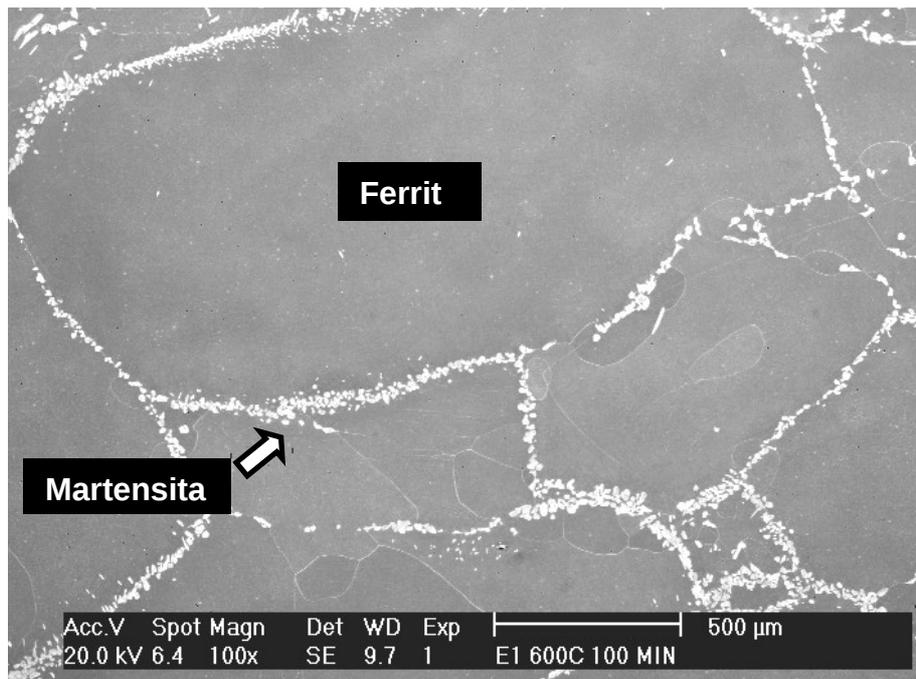


Figura 43. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 600°C durante 100 minutos, mostrando a distribuição da martensita na matriz ferrítica. Aumento 100x.

A micrografia da liga E1 tratada a 600 °C durante 1000 minutos está apresentada pela Figura 44. É possível perceber que para esta condição temos uma diminuição da quantidade da martensita na estrutura ferrítica. Esta diminuição se deve ao fato de que este tempo nesta temperatura não permitiu que todo o carbono em excesso, preso no reticulado, pudesse se difundir para a matriz. O carbono permanece retido na célula, muito embora não haja espaço para acomodá-lo. É possível notar que alguns contornos de grãos estão completamente limpos e outros parcialmente livres da fase martensítica [91].

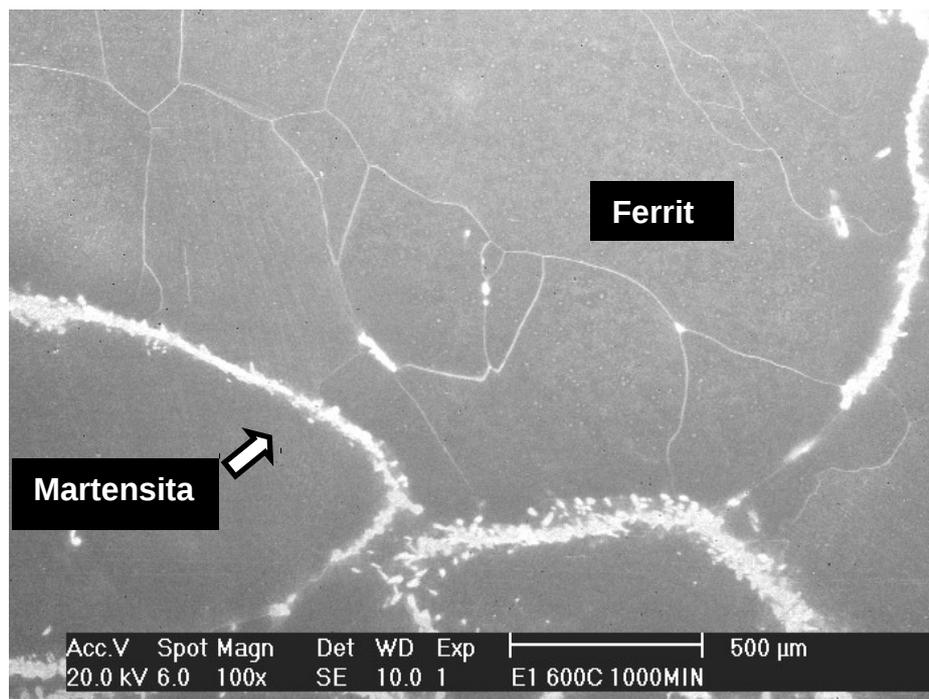


Figura 44. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 600 °C durante 1000 minutos apresentando a distribuição da martensita e grãos limpos de ferrita. Aumento 100x.

A Figura 45 apresenta a microestrutura da liga E1 tratada a 650 °C durante 1000 minutos. Observando a micrografias percebemos que para este tratamento a microestrutura apresenta em algumas regiões da amostra uma densidade de presença da fase martensítica variável. Em algumas regiões sua presença é facilmente perceptível e em outras regiões sua aparição é discreta. Isto é um indício de que esta temperatura está causando uma maior difusão do carbono da martensita para a matriz ferrítica, proporcionando durante o tratamento térmico uma difusão dos átomos de carbono nos contornos de grão e nas discordâncias da martensita [91].

Trabalhos afirmam que nos aços contendo 9Cr-1Mo a temperatura que permite uma apreciável mobilidade intersticial do carbono na martensita é em torno de 640 °C. Isto está de acordo com a micrografia da Figura 45, quando apresenta uma região com a presença da martensita em dimensões bem reduzidas e uma região onde sua presença não é detectada, mostrando que ocorreu uma maior difusão do carbono da martensita nesta temperatura que nas temperaturas anteriores ensaiadas, menores que 600 °C [92].

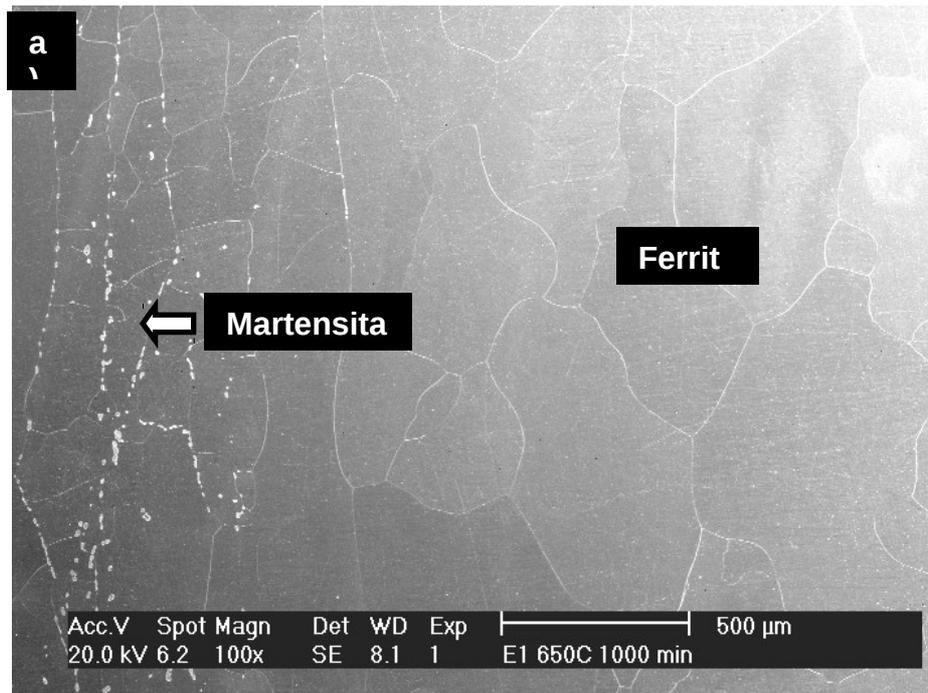


Figura 45. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 600 °C durante 1000 minutos. Aumento 100x.

Complementando as análises para esta temperatura foi realizado análise com EBSD da amostra E1 650 °C durante 1000 minutos. O aumento utilizado foi de 500x.

Conforme pode ser ilustrado pela Figura 46 a microestrutura analisada apresentada no mapa de qualidade revela os contornos de grão definidos. O mapa de fases no lado esquerdo da Figura 46 apresenta quase que, na sua totalidade, uma coloração amarela, indicando a presença da fase ferrítica (Fe- $\alpha$ ). Observa-se também que, é quase imperceptível no mapa de fases a presença de pontos pretos representando as fases não identificadas.

A Tabela 12 revela o percentual das fases obtidas com esta técnica. Analisando os resultados nota-se que a fase ferrítica foi identificada em aproximadamente 99% da área analisada e a o percentual de fase não identificado foi de aproximadamente 1%. A estrutura martensítica da liga E1 é cúbica de corpo centrado, possuindo uma estrutura similar a estrutura da matriz ferrítica. O teor de carbono desta liga, por ser muito baixo, não forma uma martensita com uma estrutura tetragonal.

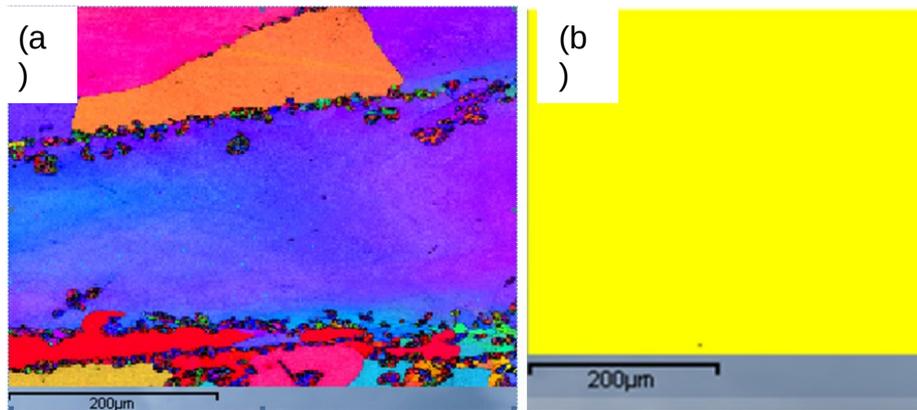


Figura 46. Mapa de qualidade (a) e mapa de fases da amostra E1(9Cr-5Mo) tratada a 650 °C por 1000 minutos. Aumento de 500x.

Tabela 12. Percentual das fases da figura 46 identificadas através do EBSD.

Fases	%
Não Identificada	1,3
Ferrita	98,7

As Figura 47 e Figura 48 apresentam as microestruturas das amostras E1 600 °C e 650 °C durante 10.000 minutos. As microestruturas estão com os grãos bem definidos e não observamos a presença da martensita em nenhuma das micrografias, para estes aumentos. A temperatura elevada e o seu tempo de permanência promoveram, em conjunto, uma condição para uma maior difusão do carbono da martensita. Com a aplicação de tempos e temperaturas maiores foi promovida uma diminuição considerável da martensita tanto no interior como nos contornos de grãos.

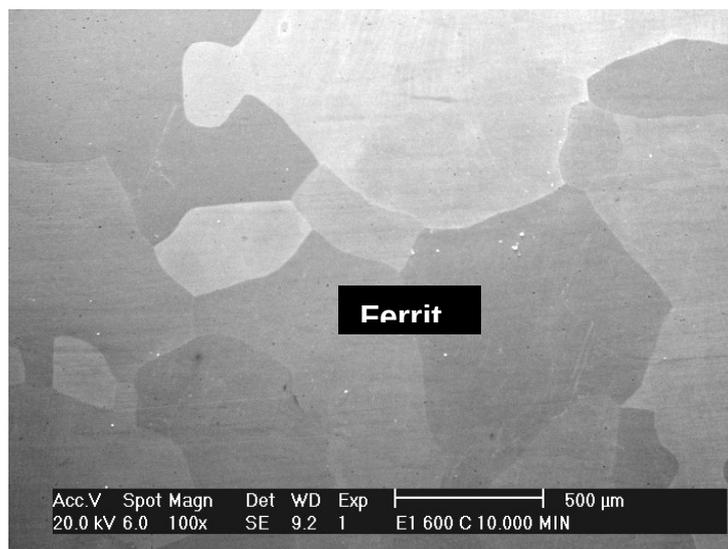


Figura 47. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada 600 °C por 10.000 minutos. Aumento de 100x.

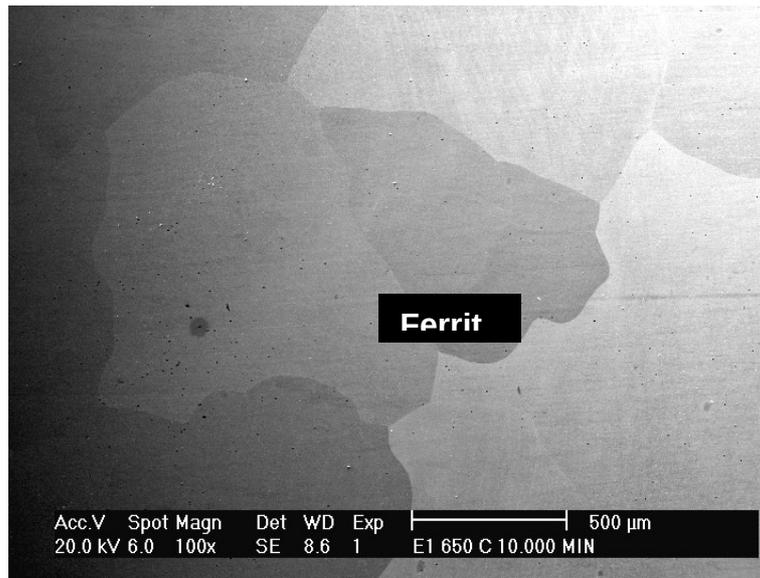


Figura 48. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E1 (9Cr-5Mo) tratada a 650 °C por 10.000 minutos. Aumento de 100x.

Ao analisarmos os resultados das amostras da liga E1 tratadas de 450 a 650 °C com os tempos de 10 a 10.000 minutos observamos que:

Os precipitados analisados por EDS na temperatura de 450 °C por 10.000 minutos indicam que estes possuem teor de cromo menor que o de molibdênio;

Os dados do THERMOCALC® sugerem que a fase predominante até a temperatura de 600°C é a fase  $\mu$ ;

A fase martensítica permaneceu em todas as temperaturas ensaiadas, exceto nos tratamentos de 600 °C e 650 °C por 10.000 minutos.

#### 4.6 Caracterização da liga E2 (9Cr-7Mo) tratada de 450 °C por 10 minutos a 650 °C por 10.0000 minutos.

Após o tratamento térmico a 450 °C por 10 minutos foi feita uma análise da sua microestrutura no MEV utilizando elétrons secundários. Podemos observar na Figura 49 uma região com a presença de pequenos precipitados no interior dos grãos.

Com a finalidade de caracterização do precipitado destacado, foram feitas análises no MEV utilizando-se a análise de energia dispersiva por raios-X

(EDS). O espectro de EDS pode ser visto na Figura 50. A composição química do precipitado indica que este possui uma grande quantidade de molibdênio. Analisando a Tabela 5 observa-se que até a temperatura de 550 °C a única fase apontada pelo programa termodinâmico com um percentual de formação maior 1% é fase  $\mu$ . Esta fase em um sistema de liga Fe-Mo tem uma representação estrutural  $Fe_7Mo_6$ , contendo molibdênio na sua formação. É uma fase dura, que pode comprometer a resistência mecânica e a resistência a corrosão nestas ligas [93].

O percentual indicado pela Tabela 5 para o carboneto  $M_{23}C_6$  é menos de 1%. Trabalhos em ligas 9Cr-1Mo indicam que para a formação desse carboneto é necessária uma temperatura maior que 500 °C, dependendo da composição dos elementos presentes, pois ocorre uma dependência da difusão relativa dos elementos de liga. Para a participação do Mo na formação dos carbonetos temperaturas acima de 550 °C são requeridas. Isto significa que a fase formada na temperatura de 450 °C por 10 minutos é a  $\mu$  [86].

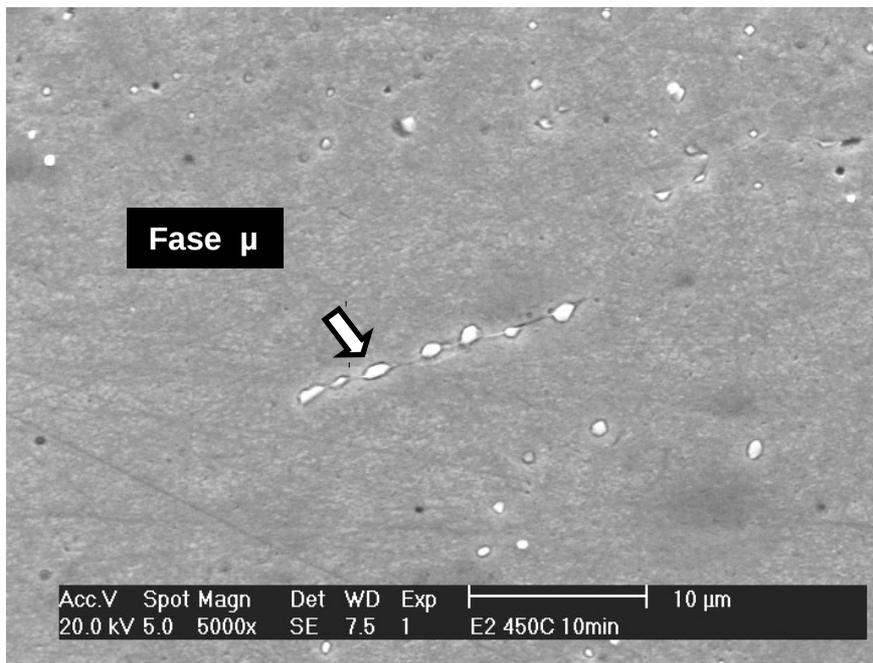


Figura 49. Precipitados na liga E2 (9Cr-7Mo) tratada a 450 °C por 10 minutos. Aumento de 5000x

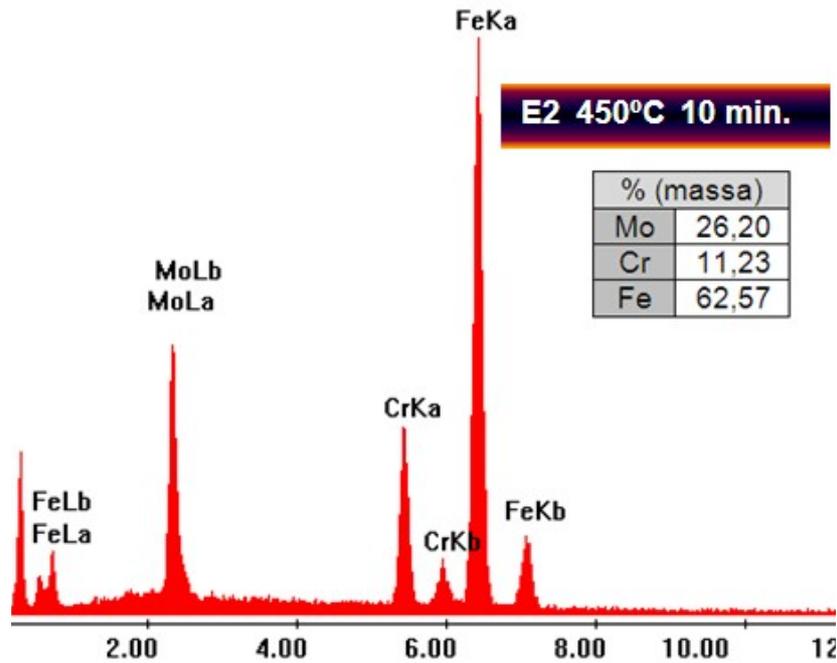


Figura 50. Espectros de EDS dos precipitados da Figura 49.

A Figura 51 e a Figura 52 apresentam, respectivamente, a micrografia liga E2 tratada 500 °C por um período de 100 minutos e o espectro de EDS do precipitado no contorno do grão indicado pela seta.

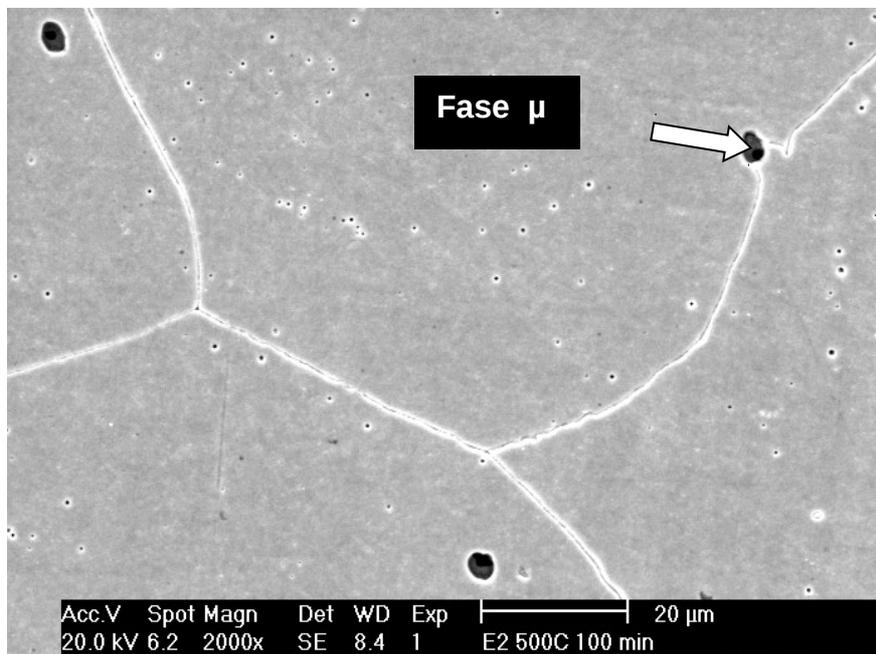


Figura 51. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E2 (9Cr-7Mo) tratada a 500 °C por 100 minutos. Aumento de 2.000x.

O precipitado analisado na Figura 51 segue a mesma característica de todos os precipitados verificados, uma fase rica em molibdênio, mas também com uma quantidade significativa de Cr e Fe. Com base na análise química e nos dados do THERMOCALC® esta fase é a  $\mu$ . A Tabela 5 mostra que a fase  $\mu$  tem sua formação nesta liga a partir da temperatura de 450 °C e para a temperatura de 500 °C a formação do carboneto  $M_{23}C_6$  é praticamente nula.

Trabalhos com ligas com 22%Cr e 9%Mo mostram que a fase  $\mu$  além de possuir um teor de molibdênio maior que o de cromo na sua estrutura, contém também um teor de ferro maior que o do carboneto  $M_{23}C_6$ . Em nossas medidas com o EDS não aparece pico de carbono, confirmando assim, que os precipitados analisados não são carbonetos e sim a fase  $\mu$  [46].

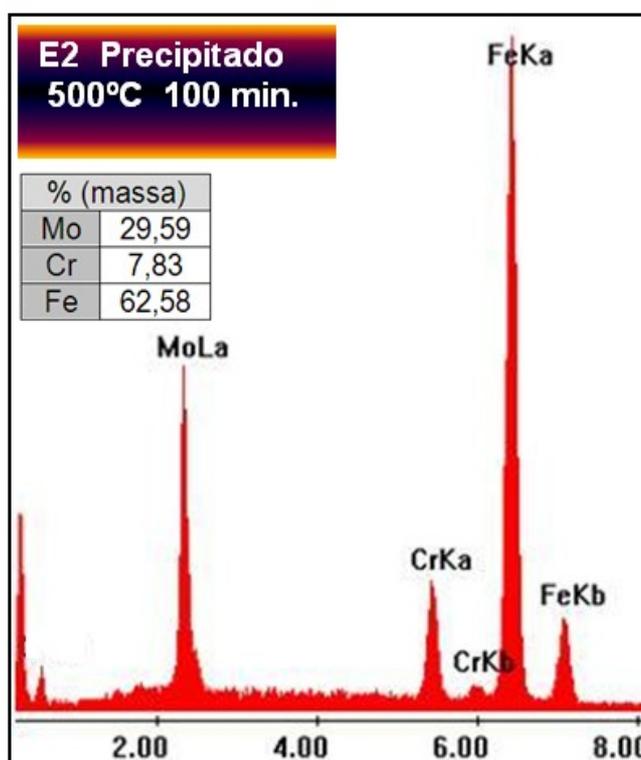


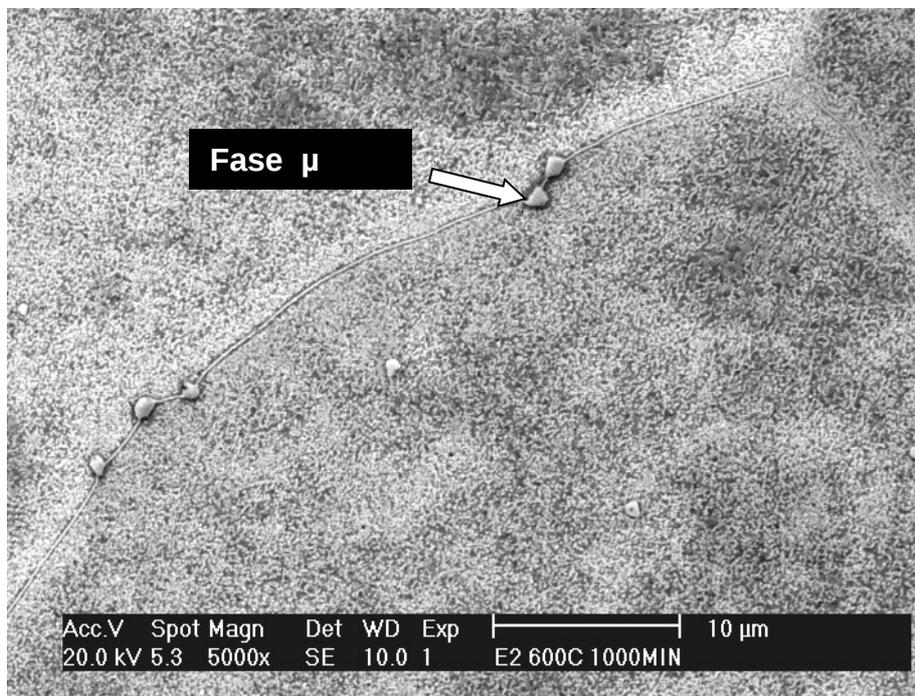
Figura 52. Espectros de EDS do precipitado da Figura 51.

A Figura 53 apresenta a micrografia eletrônica de varredura, utilizando elétrons secundários, da liga E2 tratada a 600 °C por 1000 minutos mostrando a matriz e precipitados nos contornos dos grãos.

O espectro de EDS de um dos precipitados da Figura 53, apontado pela seta, pode ser analisado na Figura 54. A presença de picos dos elementos como o silício, cromo, molibdênio e ferro podem ser observados. A análise da

composição química aponta para um teor de silício de 8,03%, molibdênio em torno de 48,85%, 6,53% de cromo e 36,59% de ferro (% em massa).

O mapa de fases da Tabela 4 registra que para essa temperatura pode ocorrer a presença da fase  $\mu$  e do carboneto  $M_{23}C_6$ . Ao analisarmos a composição química do precipitado observamos que este possui um teor de cromo inferior ao de molibdênio e um teor de ferro muito alto. Para o carboneto  $M_{23}C_6$  a literatura aponta um teor de cromo superior ao de molibdênio. Isto indica que este precipitado é a fase  $\mu$ .



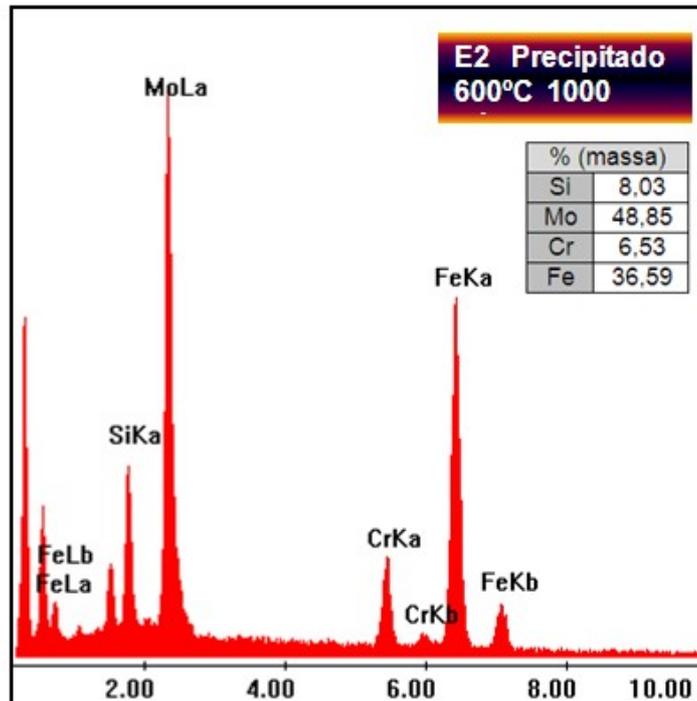


Figura 54. Espectros de EDS do precipitado da Figura 53.

A Figura 55, mostra a micrografia da amostra tratada a 650 °C por 10.000 minutos, na qual se pode observar a presença de alguns precipitados nos contornos e no interior dos grãos. O EDS do precipitado apontado por uma seta está apresentado na Figura 56.

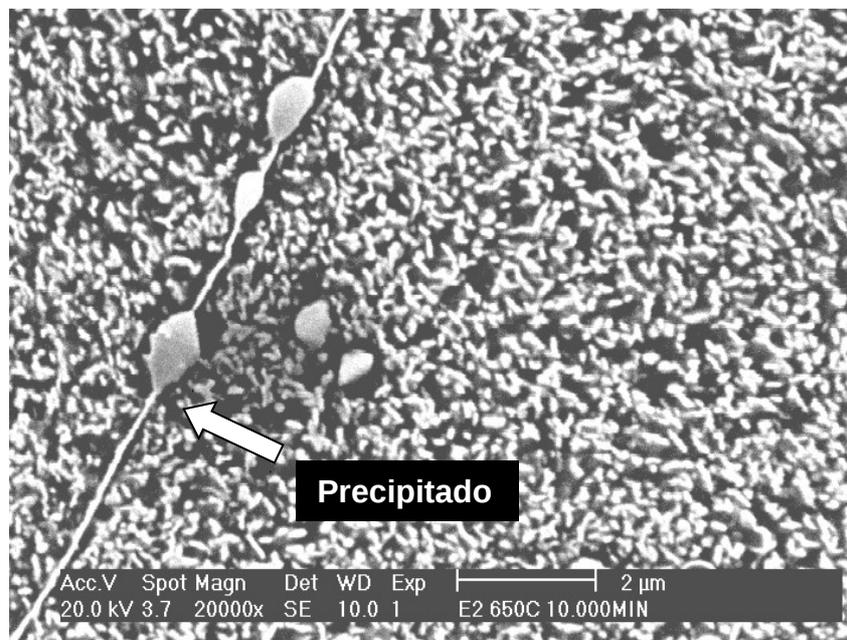


Figura 55. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E2 (9Cr-7Mo) tratada a 650°C por 10.000 minutos. Aumento de 20.000x.

A composição química do precipitado observado na Figura 55 revela que este possui um teor de cromo inferior ao de molibdênio e um teor de ferro alto. O mapa de fases da Tabela 4 mostra que para esta temperatura pode ocorrer a presença da fase  $\mu$ , chi e do carboneto  $M_6C$ , entretanto, analisando os dados da Tabela 5 nota-se que o percentual do  $M_{23}C_6$  é de 1%, o da fase chi é de 10% e o da fase  $\mu$  5%.

Pesquisas desenvolvendo diagramas ternários entre 815 e 900 °C para o sistema Fe-Cr-Mo mostram que a composição da fase chi neste sistema é representada como sendo  $Fe_3CrMo$ , indicando que os teores de Cr e de Mo podem ficar próximos [94]. Nas ligas E1, E2 e E3 os teores de Mo das fases analisadas são sempre maiores. Isto colabora com afirmação de que as fases apresentadas são  $\mu$ . Outras publicações sempre apresentam a fase chi como uma fase mais rica em cromo que em molibdênio [95]. Um fato a se considerar, é que apesar do ThermoCalc® indicar esta fase nesta temperatura, é possível que, para atingir o equilíbrio termodinâmico para a sua formação, seja necessário um tempo maior [60]. Apesar da possibilidade de existência nesta temperatura do carboneto  $M_{23}C_6$ , assim como a fase chi, este é mais rico em cromo que em molibdênio.

Vale salientar, que varios EDS foram feitos nos precipitados encontrados na amostra da Figura 55 e em nenhum deles foi encontrado um teor de cromo maior que o de molibdênio.

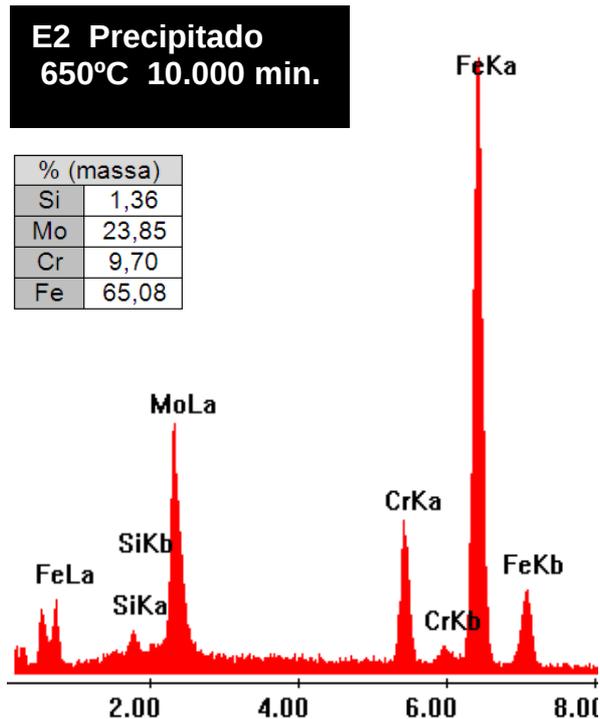


Figura 56. Espectros de EDS do precipitado da figura 55.

Ao analisarmos os resultados das amostras da liga E2 tratadas de 450 a 650 °C com os tempos de 10 a 10.000 minutos observamos que:

A amostra tratada a 450 °C por 10 minutos apresentou a fase  $\mu$ ;

Todos os precipitados verificados pelo EDS apresentaram um teor de molibdênio maior que o de cromo;

Apesar do THERMOCALC® indicar a formação de outras fases para as temperaturas de 600 e 650 °C , estas não foram detectadas;

Em todas as temperaturas analisadas as fase encontrada na liga E2 é a fase  $\mu$ .

#### 4.7 Caracterização da liga E3 (9Cr-9Mo) tratada de 450 °C por 10 minutos a 650 °C por 10.0000 minutos.

A Figura 57 apresenta na micrografia da Liga E3, tratada a 450°C por um período de 10 minutos. Visualiza-se a presença de um pequeno precipitado indicado por uma seta, que teve sua composição química determinada por EDS. Analisando os dados apontados pelo THERMOCALC® podemos

verificar, que para esta temperatura é possível a formação da fase  $\mu$  e do carboneto  $M_{23}C_6$ . Trabalhos afirmam que é necessária uma reação de substituição difusional para a formação do carboneto  $M_{23}C_6$ . Esta reação ocorre predominantemente em temperaturas elevadas e necessita de um grande período de tempo para ser completada. Desta forma, esse carboneto, pode ser considerado metaestável para baixas temperaturas [32].

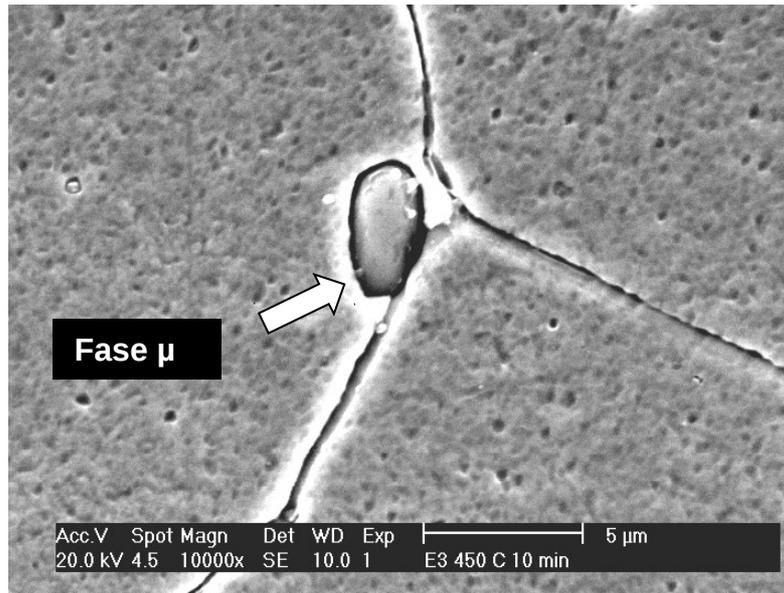


Figura 57. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E3 (9Cr-9Mo) a 450 °C por 10 minutos. Aumento de 10.000x.

Estudos avaliando a energia de Gibbs com relação à temperatura, na formação de carbonetos  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$ , em ligas ferríticas, contendo carbono entre 0,09 a 0,12%, cromo entre 2,4 a 2,6% e molibdênio entre 0,7 a 0,95%, apresentaram uma formação discreta destes carbonetos nas temperaturas entre 530 a 580 °C. Esta faixa de temperatura deve-se as variações de teor de molibdênio nas ligas. Analisando os dados da Tabela 5 percebe-se que o percentual de formação deste precipitado nas temperaturas entre 450 e 600 °C é muito pequeno e que nas temperaturas acima 600 °C não ocorre sua formação, estando em concordância com os dados publicados [96].

A análise da composição química ilustrada pelos espectros apresentados na Figura 58 revelou um alto teor de molibdênio presente nesta microestrutura, o que é condizente com as características da fase  $\mu$ .

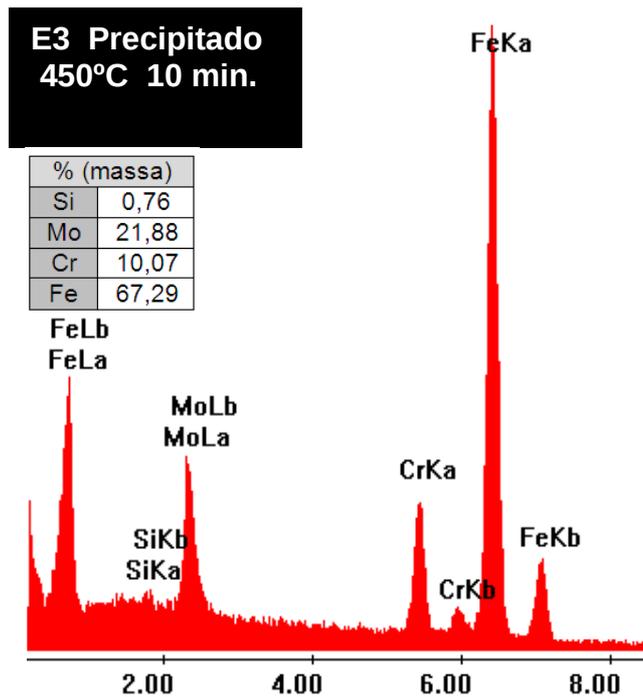


Figura 58. Espectros de EDS do precipitado da Figura 57.

A Figura 59, Figura 60 e Figura 61 mostram as micrografias das amostras da liga E3 tratada a 500 °C por 1000 minutos, 600 °C por 10.000 minutos e 650 °C por 10.000 minutos, respectivamente. Pode-se verificar em todas elas a presença de precipitados. As análises de EDS da Figura 62, Figura 63 e Figura 64 apontam para o mesmo tipo fase encontrada na amostra E3 450 °C 10 minutos é fase  $\mu$ .

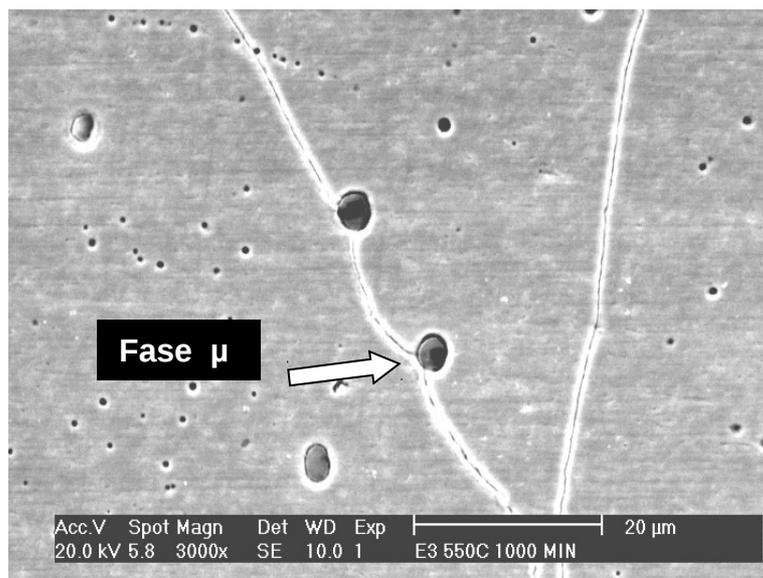


Figura 59. Microscopia Eletrônica de Varredura da amostra amostra E3 (9Cr-9Mo) tratada a 550 °C por 1000 min. Aumento de 3.000x.

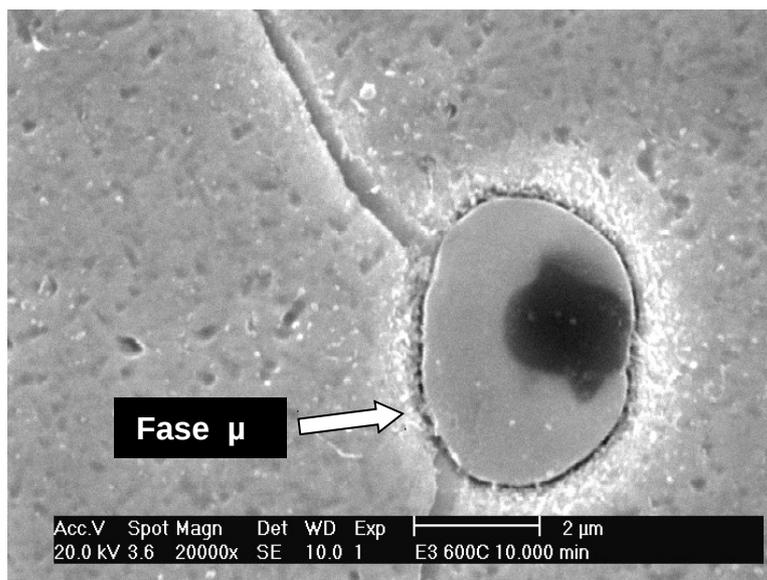


Figura 60. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E3 (9Cr-9Mo) tratada a 600 °C por 10.000 min. Aumento de 20.000x.

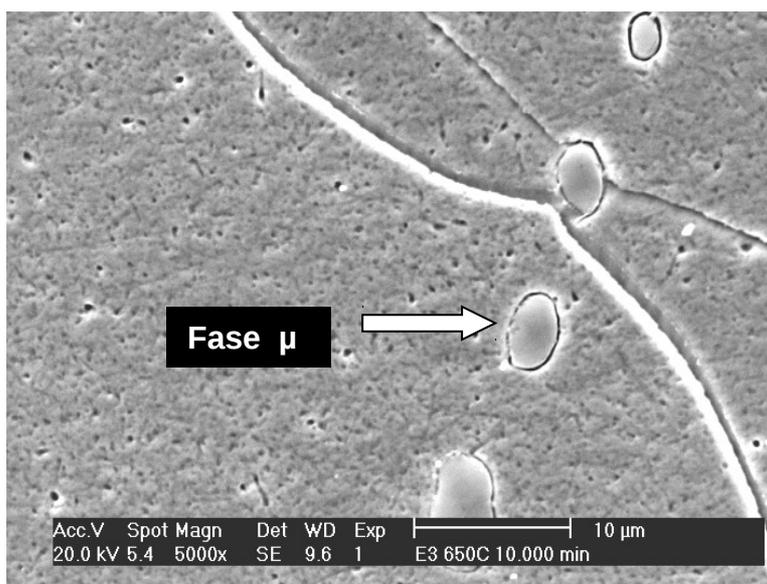


Figura 61. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E3 (9Cr-9Mo) tratada a 650 °C por 10.000 min. Aumento de 5.000x.

A Figura 62, a Figura 63 e a Figura 64 apresentam os espectros de EDS da Figura 59, da Figura 60 e da Figura 61, respectivamente. Como em todas as amostras anteriores, os precipitados analisados pelo EDS apontam para uma microestrutura com teor de molibdênio maior que o de cromo, não ocorrendo a presença de carbono nos espectros. Um fato a ser lembrado é que apesar de não terem sido encontradas outras fases além da fase  $\mu$ , o THERMOCALC® indica a possibilidade de existência de outra fase topológica

que é a fase chi. Os locais preferenciais de nucleação para essas fase são os contornos de grão e discordâncias, mas depois de um longo tempo de exposição em elevadas temperaturas, precipitam-se tanto nos contornos como no interior dos grãos.

Essas fases são compostas principalmente por elementos Ni, Cr, Mo, W, portanto, qualquer precipitação destas deverá empobrecer a matriz desses elementos e reduzir os seus efeitos na resistência à corrosão. Além disso, o aparecimento destas fases em alta temperaturas está freqüentemente associado a formação de vazios que podem vir a atuar como sítios de iniciação de fratura [97].

De acordo com Nilsson (2004), a fase chi é uma fase metaestável em ligas ferríticas, agindo como um precursor da sigma e sua maior temperatura de existência é de 900 °C [94]. Sabe-se que as fases metaestáveis tendem eventualmente a desaparecer, mas sua presença temporária exerce uma grande influência na cinética de formação de outras fases [98].

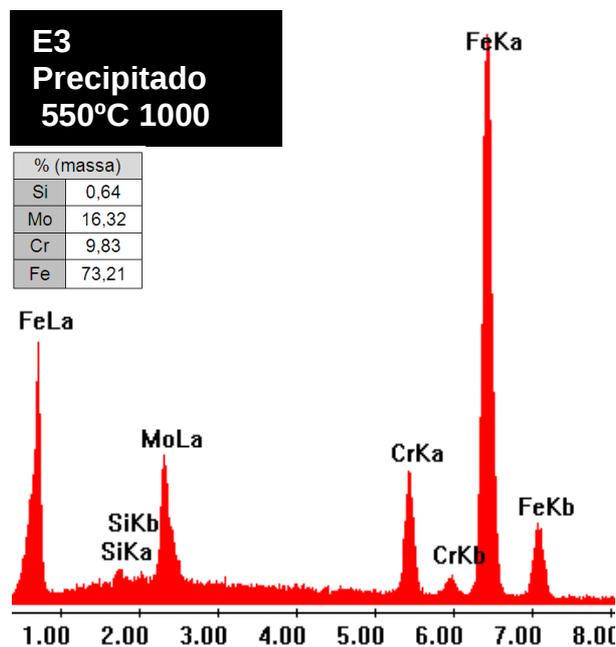


Figura 62. Espectros de EDS do precipitado da Figura 59.

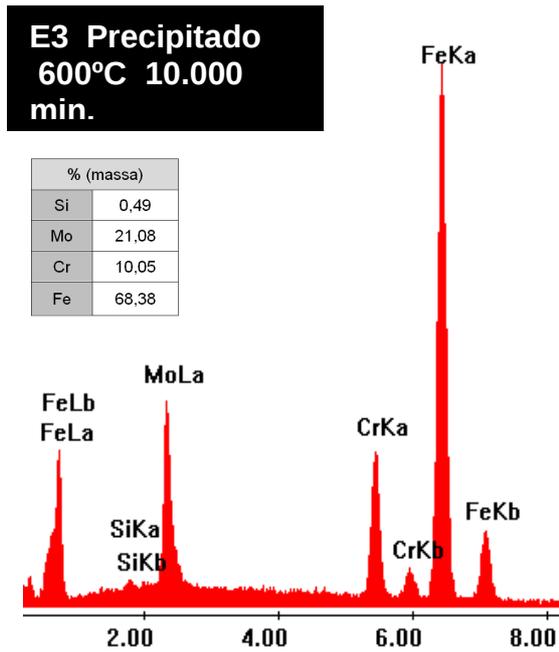


Figura 63. Espectros de EDS do precipitado da Figura 60.

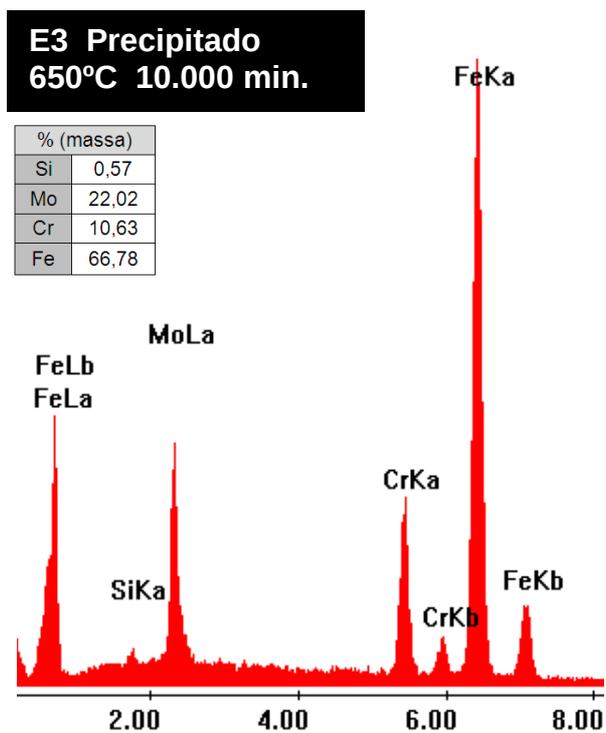


Figura 64. Espectros de EDS do precipitado da Figura 61.

Ao analisarmos os resultados das amostras da liga E3 tratadas de 450 °C a 650 °C com os tempos de 10 a 10.000 minutos observamos que:

Os precipitados analisados por EDS nas temperaturas de 450 °C a 650 °C por 10.000 minutos indicam que estes possuem teor de molibdênio maior que o de cromo;

Os dados do THERMOCALC® sugerem que a fase predominante até a temperatura de 600 °C é a fase  $\mu$ ;

A partir da temperatura de 650 °C as fases com maiores percentuais de formação são a  $\chi$  e a  $\mu$ , entretanto, com as análises de EDS pode-se afirmar que as composições químicas apresentadas a única fase encontrada foi a  $\mu$ ;

Procurando caracterizar da melhor forma os precipitados encontrados nas amostras das ligas E1, E2 e E3, foram feitas análises em vários precipitados, além dos apresentados nas figuras e constatou-se que, suas composições químicas apresentaram as mesmas características em comum, possuindo um teor de molibdênio maior que o de cromo e não aparecendo nos espectros o elemento carbono, presente na formação dos carbonetos.

#### 4.8 Caracterização da liga P9 (9Cr-1Mo) tratada de 450 °C por 10 minutos a 650 °C por 10.0000 minutos.

Amostras da liga P9 (9Cr-1Mo) como recebida foram tratadas e suas microestruturas observadas pela microscopia eletrônica e varredura (MEV), EDS, EBSD e Mössbauer.

A Figura 65 apresenta precipitados na micrografia da Liga P9, tratada a 450 °C por um período de 10 minutos. Todas as medidas executadas nas amostras preparadas utilizando o EDS constataam que os precipitados desta liga são ricos em cromo, contendo ferro e um pouco de molibdênio. É relatado que estes carbonetos são do tipo  $M_{23}C_6$  [92]. Os dados apontados pelo THERMOCALC ® sugerem que o precipitado indicado pela seta é o  $M_{23}C_6$ .

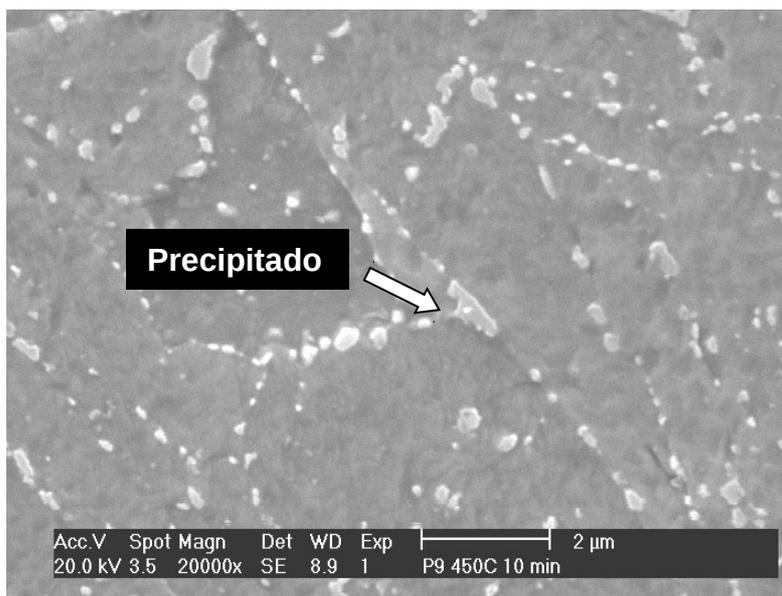


Figura 65. Microscopia eletrônica de varredura da liga P9 (9Cr-1Mo) tratada a 450°C por 10 minutos, revelando os precipitados.

Estudos utilizando uma liga P9 com uma composição (% em massa%) aproximada à liga deste trabalho relatam que, se a razão do **(Cr + Mo) / (Fe + Cr + Mo)**, está na faixa de 0,08-0,1, apenas carbonetos ricos em cromo vão se precipitar e carbonetos ricos em molibdênio não se formam. Por outro lado, quando a razão do **(Cr + Mo) / (Fe + Cr + Mo)** está na faixa de 0,02-0,03, há uma preponderância de ambos os carbonetos ricos de cromo e de molibdênio, com uma preferência para os carbonetos ricos em Mo [27].

A liga em estudo P9 ( 8,30%Cr, 0,90%Mo e 89,91%Fe) apresenta uma razão do **(Cr + Mo) / (Fe + Cr + Mo)** de aproximadamente 0,09, estando de acordo com os resultados obtidos pelo EDS, da figura 38, quando indica um precipitado rico em cromo e ferro, contendo também carbono e molibdênio em sua composição. O programa THERMOCALC® aponta a existência deste carboneto  $M_{23}C_6$  para esta liga em todas as temperaturas propostas neste trabalho.

Algumas medidas de EBSD foram feitas procurando comprovar que os precipitados apontados pelo THERMOCALC® sejam de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ . As análises de EBSD indicaram que estes precipitados são do tipo  $M_{23}C_6$ . A Figura 66 apresenta o mapa de qualidade e de fases de uma área analisada pelo EBSD da amostra P9 tratada a 650 °C por 100 minutos. Observa-se no mapa de qualidade que os contornos de grão estão bem

definidos com várias orientações de direção e com o auxílio do mapa de fases nota-se uma região na cor amarela representando a matriz ferrítica e alguns pequenos pontos marrons indicando os precipitados  $M_{23}C_6$ . A Tabela 13 mostra que a composição da microestrutura é de aproximadamente 99% para a fase ferrítica e 0,7 % para o carboneto  $M_{23}C_6$ . A ampliação utilizada na análise foi de 2.000x para permitir uma melhor definição das fases presentes na estrutura.

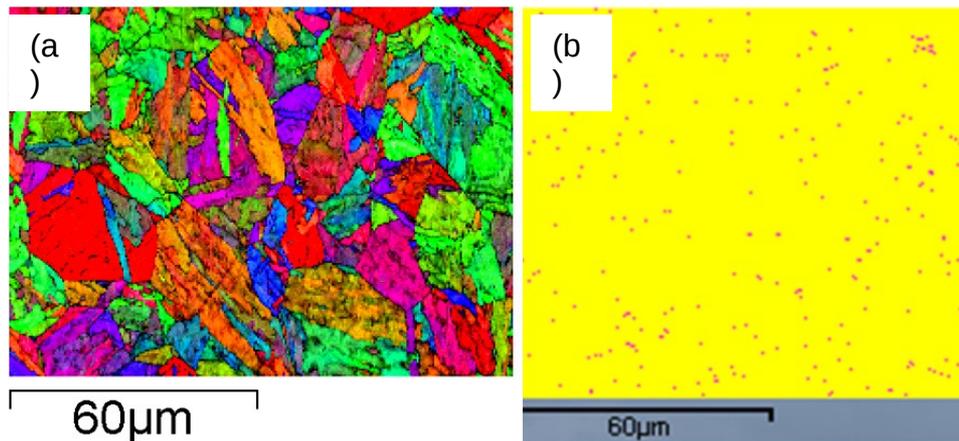


Figura 66. Mapa de qualidade (a) e mapa de fases (b) da amostra P9 (9Cr-1Mo) a 550 °C por 10 minutos.

Tabela 13. Percentual das fases da Figura 66 identificado através do EBSD.

Fases	%
Não Identificada	0,7
Ferrita	98,5
$(FeCrMo)_{23}C_6$	0,9

Algumas amostras da liga P9 foram preparadas para as análises de difração de raios-X, procurando investigar a microestrutura da liga, identificando as fases presentes. Os melhores resultados foram obtidos com a dissolução da matriz ferrítica. A técnica de dissolução eletrolítica promove a dissolução da matriz, liberando os precipitados, que podem ser analisados mediante a técnica do pó. A Figura 67 mostra os picos de um difratograma do carboneto  $M_{23}C_6$  analisado no intervalo de varredura entre os ângulos 0 e 120°. No lado direito está anexado parte do difratograma da liga P9 estudada, obtido pela técnica do pó [99].

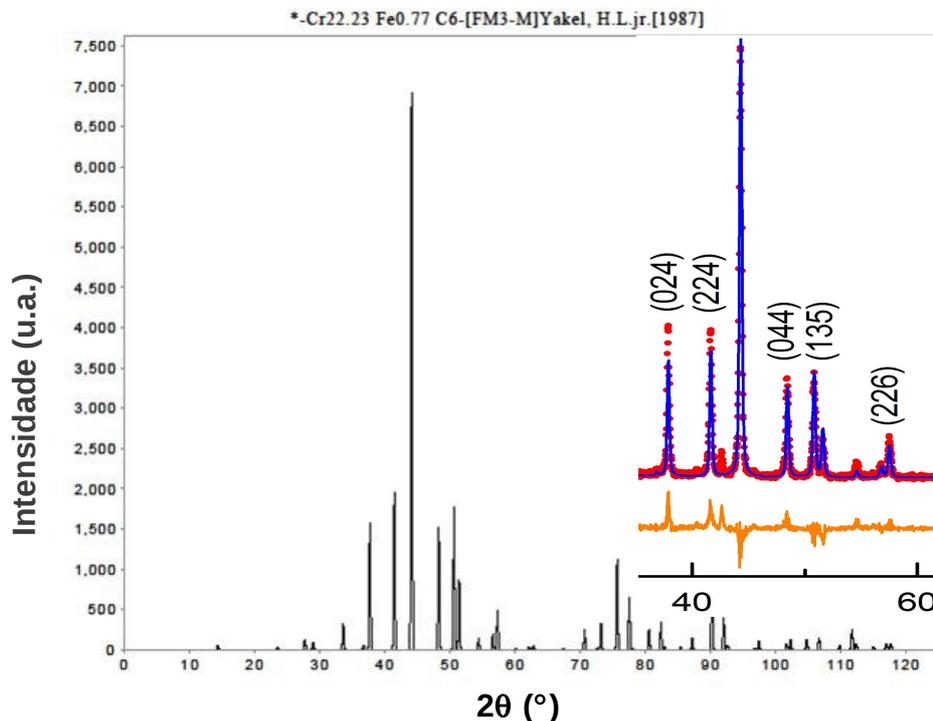


Figura 67. Difratograma padrão do carboneto  $M_{23}C_6$ , [99]. No lado esquerdo parte do difratograma obtido com o pó da liga P9 como recebida.

O difratograma obtido na difração mediante a técnica do pó da amostra P9 como recebida apresentado na Figura 68, foi comparado com o difratograma padrão da Figura 67. Podemos verificar que as localizações dos picos apresentados nos dois difratogramas são muito similares, inclusive para os picos bem pequenos localizados a partir de  $100^\circ$ . Isto significa que os resultados apresentados estão em concordância que os precipitados analisados são do tipo  $M_{23}C_6$  ( $M = Fe, Cr$ ).

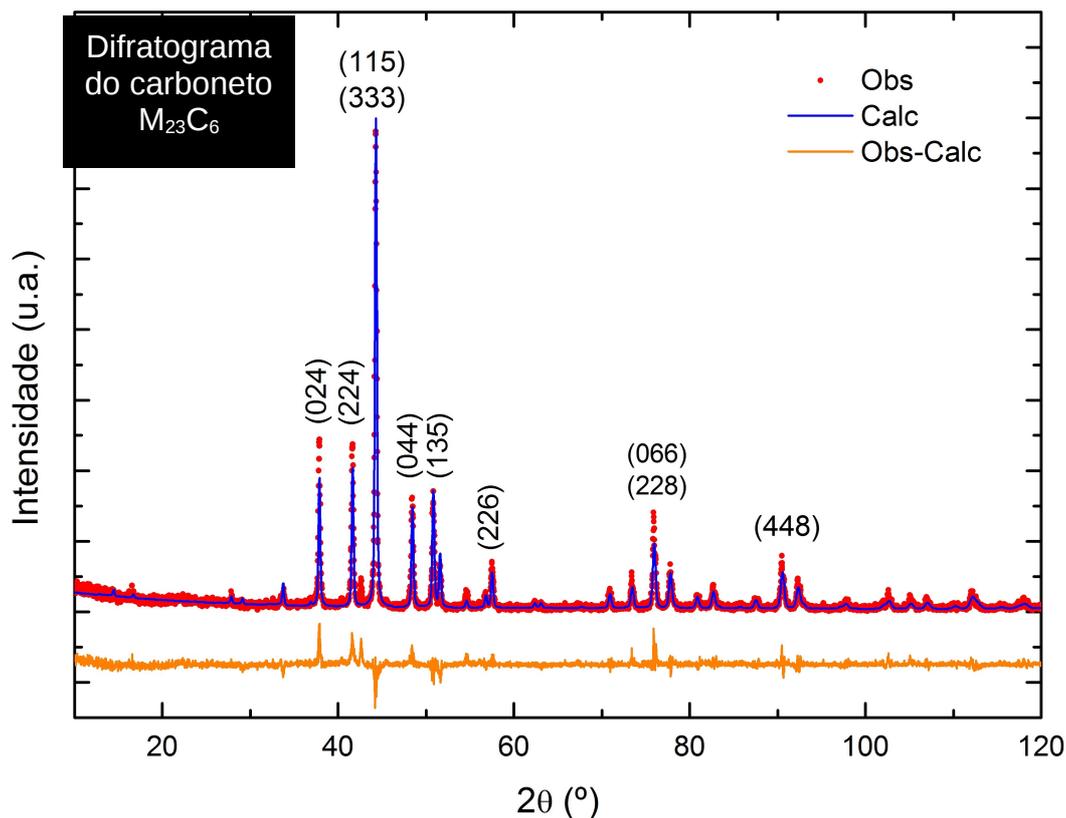


Figura 68. Difratograma do carboneto  $M_{23}C_6$  extraído eletroliticamente da liga P9.

#### 4.9 Caracterização dos precipitados da liga P9 (9Cr-1Mo) através da técnica de Mössbauer.

Procurando enriquecer as análises das microestruturas, foi utilizada a espectroscopia Mössbauer na identificação das fases presentes em algumas amostras preparadas para esta técnica. A Espectroscopia Mössbauer tem sido amplamente aplicada em metalurgia porque é um método eficiente para caracterizar a configuração dos átomos em sólidos cristalinos. Especificamente nesta área, a espectroscopia Mössbauer pode ser utilizada na avaliação do comportamento e das modificações das propriedades estruturais e magnéticas dos aços [100].

Amostra do pó extraído eletroliticamente da liga P9 como recebida foi analisada pela espectroscopia Mössbauer. A Figura 69 mostra o espectro do precipitado obtido por *Vardavoulias and Papadimitrou*. O espectro de Mössbauer obtido com o pó da liga P9 está apresentado na Figura 70.

A espectroscopia Mössbauer da amostra apresenta um espectro constituído de dois subspectros, chamados nesta técnica de singletos. O espectro Mössbauer indica a presença de dois sítios de ferro com simetria cúbica. Um espectro pertencente à matriz ferrítica e outro ao carboneto  $M_{23}C_6$ , o que está de acordo com os resultados obtidos em trabalhos anteriores como mostra a Figura 69. Isso confirma os resultados apresentados por EDS e pelo THERMOCALC®, quando apontam como  $M_{23}C_6$  os precipitados presentes nesta liga [101].

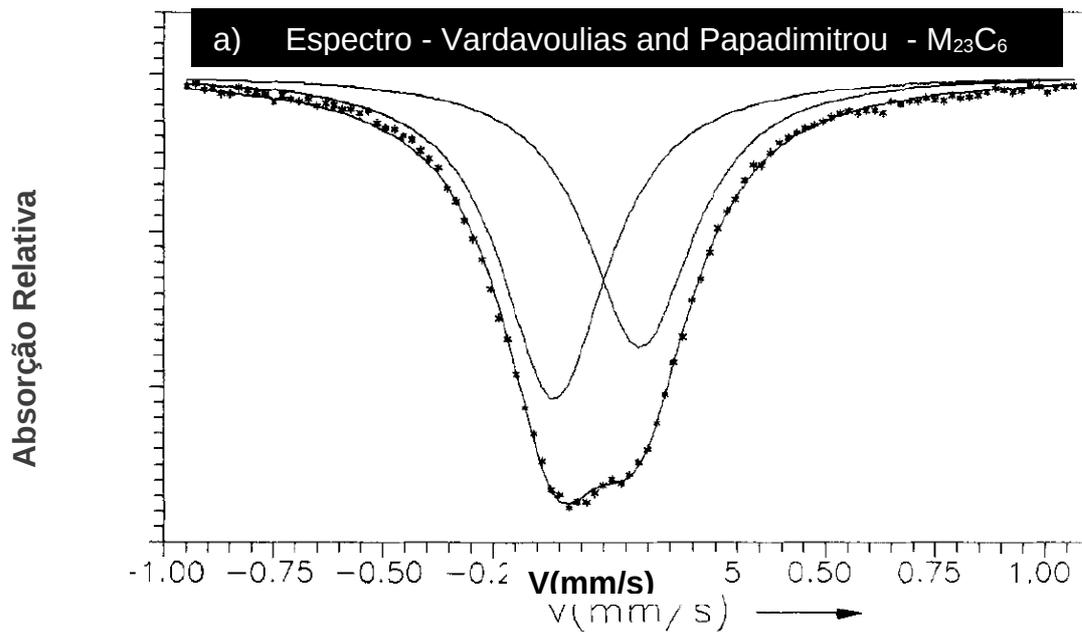


Figura 69. Espectro Mossbauer do carboneto  $M_{23}C_6$  obtido por Vardavoulias e Papadimitrou [101].

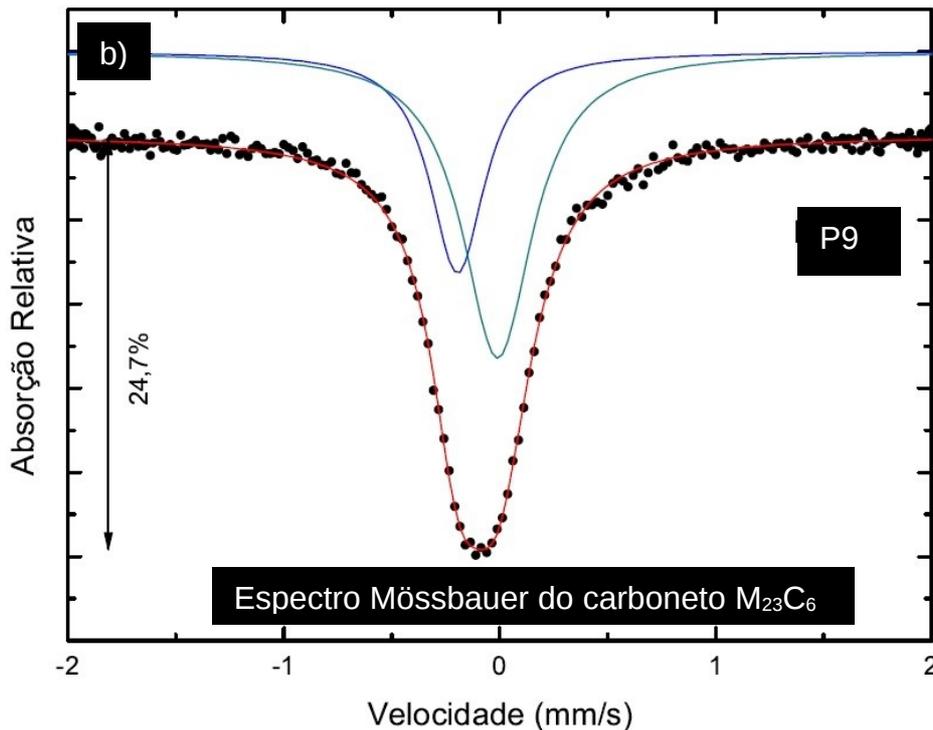


Figura 70. Espectro Mössbauer do carboneto  $M_{23}C_6$  obtido do pó da amostra como recebida extraída da liga P9.

#### 4.10 Caracterização dos precipitados por Difração de raios-X nas amostras sólidas (sem extração dos precipitados)

As amostra das ligas P9 como recebida e E1, E2 e E3 solubilizadas foram submetidas na forma sólida para a análise por difração de raios-X procurando identificar as fases presentes. A Figura 71 ilustra os espectros de difração das quatro amostras, onde podemos visualizar que os difratogramas são semelhantes e característicos do Fe- $\alpha$ , de estrutura cúbica de corpo centrado. O pico de maior intensidade denota a orientação preferencial da estrutura ferrítica, corresponde a família dos planos (011).

Não foi possível detectar picos referentes a outras fases. Talvez um dos motivos da não aparição de outros picos seja em virtude das amostras não terem sido preparadas com a dissolução da matriz ferrítica, utilizando a Técnica do pó na difração. Analisando as micrografias dos precipitados apresentadas anteriormente, obtidas por microscopia eletrônica, podemos notar que estes apresentam dimensões muito pequenas.

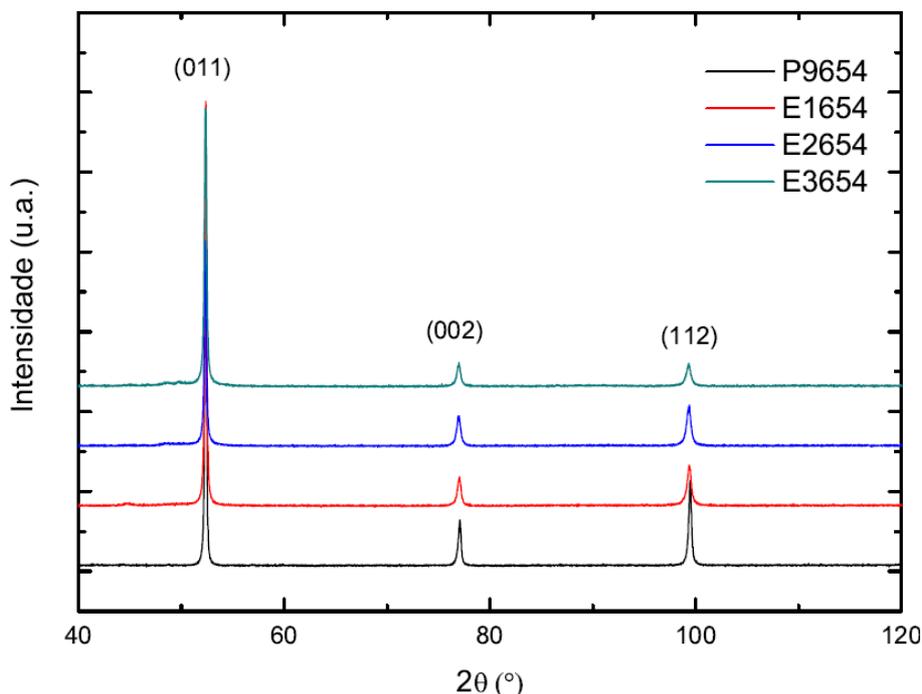


Figura 71. Espectros da difração da amostra sólida das ligas P9, E1, E2 e E3.

As amostras das ligas E1, E2 e E3 tratadas a 600 °C durante 10.000 minutos foram analisadas através de difração de raios-x. Os espectros são muito semelhantes aos obtidos para as amostras solubilizadas apresentados na Figura 71. Podemos observar na Figura 72 que além dos picos da fase ferrítica, picos de menores intensidades podem ser vistos, principalmente entre 40° e 50°. Estes picos podem ser de fases que apresentam um percentual de formação tão pequeno que não tenha produzido uma intensidade adequada para sua identificação neste intervalo. Observando-se a Tabela 5, desenvolvida pelo programa termodinâmico, percebe-se que, para esta temperatura pode ocorrer, em um maior percentual, a formação da fase  $\mu$ . Esta fase tem um teor de molibdênio em sua estrutura maior que o teor de cromo e foi encontrada nas ligas experimentais E1, E2 e E3.

Para efeito de uma maior visualização, os difratogramas dessas amostras são apresentados separadamente, com uma ampliação entre 40° e 52° na Figura 72. O passo seguinte para tentar identificar estas fases por difração de raios-X é fazer a dissolução da matriz ferrítica, liberando os precipitados, que podem ser analisados mediante a técnica do pó.

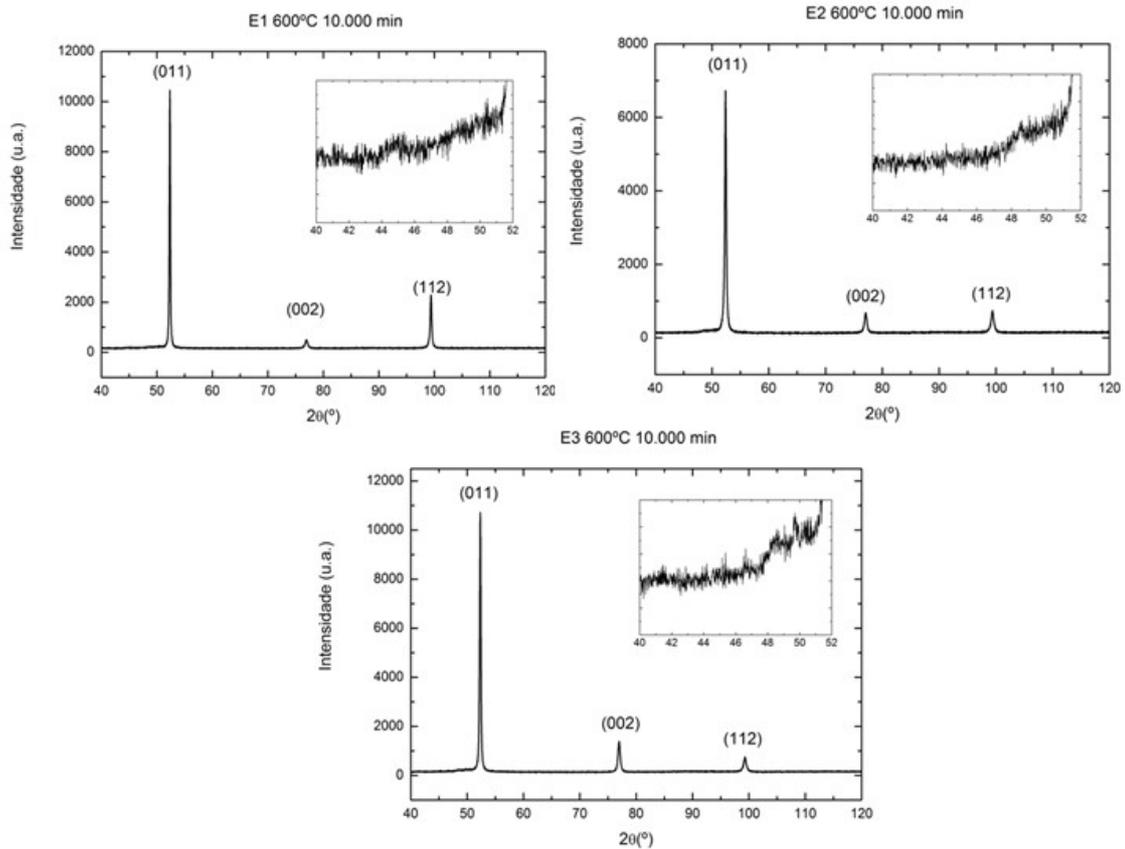


Figura 72. Difratoograma de raios-x das ligas E1, E2 e E3 tratadas a 650 °C por 10.000 min.

#### 4.11 Caracterização dos precipitados das ligas E1, E2 e E3 por difração de raios-X com a técnica do pó

Amostras das Ligas E1, E2 e E3 tratadas a 650 °C por um período de 10.000 minutos foram dissolvidas eletroliticamente para serem analisadas na difração de raios X pela técnica do pó. Espera-se extrair os precipitados da matriz e conseguir uma maior intensidade dos picos de difração. A Figura 73 apresenta as difrações das ligas E1, E2 e E3, na qual podemos verificar que os picos de maiores intensidades se localizam entre 40° e 47°, dentro da faixa ampliada nas difrações das ligas E1, E2 e E3 na temperatura de 600 °C por 10.000 minutos analisadas anteriormente. A fase analisada em todas as amostras da Figura 73 foi caracterizada como sendo uma fase contendo cromo e molibdênio.

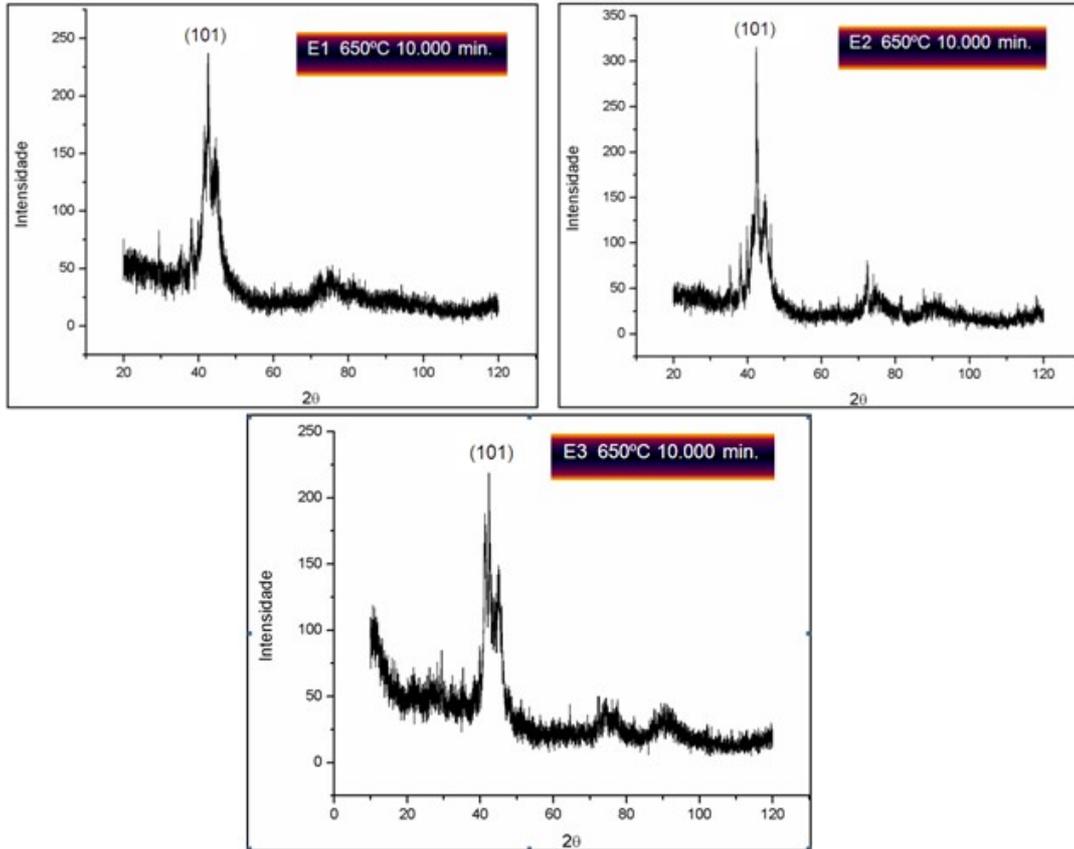


Figura 73. Difratoograma das ligas E1, E2 e E3 tratadas a 650 °C por 10.000 minutos.

Trabalhos utilizando uma liga ferrítica com 24% Cr e 3% Mo nas temperaturas de 600 °C a 900 °C, com um tempo de até 1000 minutos mostram o aparecimento da fase chi somente na temperatura de 950 °C, com um tempo de 300 minutos. Outros trabalhos afirmam que, a formação desta fase está condicionada a um conteúdo mínimo de molibdênio e que tratamentos executados em uma liga ferrítica contendo 2% Mo (% em massa) na temperatura de 700 °C, por um tempo de 10.000 horas, não foi suficiente para atingir o equilíbrio [43, 102].

Pesquisas informam que a formação da fase chi precede a formação, no resfriamento lento, da fase sigma [83]. Nas ligas E1, E2 e E3 não foi detectada a presença dessa fase e analisando os dados desenvolvidos pelo THERMOCALC®, para estas ligas, nota-se que a formação da fase sigma não está prevista, isto colabora com a afirmação de que a fase observada nas análises químicas executadas com o EDS é a fase  $\mu$ .

#### 4.12 Análise da corrosão das ligas P9 (9Cr-1Mo), E1 (9Cr-5Mo), E2 (9Cr-7Mo) e E3 (9Cr-9Mo) em meio de cloreto

O comportamento das ligas com relação à resistência à corrosão foi estudado por curvas de polarização potenciodinâmica. A Figura 74 mostra as curvas de polarização obtidas para as ligas P9 (como recebida) e E1, E2 e E3 solubilizadas.

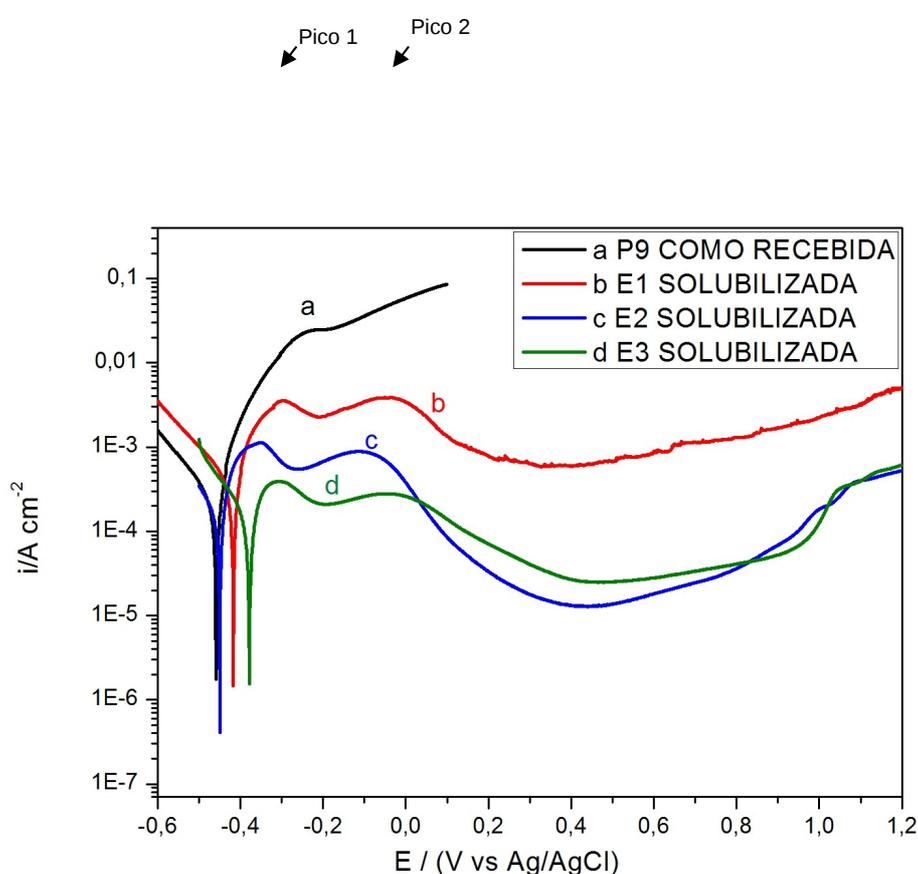


Figura 74. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas P9, E1, E2 e E3 em meio de 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A Figura 74 mostra que a curva de polarização da liga P9 apresenta aumento da densidade de corrente no intervalo do potencial de corrosão a aproximadamente 0,1 V, o que está associado à dissolução da liga.

Os perfis das curvas de polarização das ligas E1, E2 e E3, como

solubilizadas, são semelhantes, apresentando no ramo anódico, dois picos máximos de corrente, seguido de um decréscimo da corrente até atingir um valor mínimo em torno de 0,35 V para as três ligas e seguido de aumento da densidade de corrente para valores mais positivos que 0,35 V. Adicionalmente, observa-se que, todas as ligas estudadas tendem a apresentar a formação de um filme de passivação, mas que não são estáveis neste meio. Pesquisas informam que em virtude do baixo teor de cromo, 9%Cr (em massa), contido nestas ligas, não ocorre a formação de um filme superficial protetor de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , quando exposta em condições oxidantes. Ao invés disso, tem-se a formação de uma camada não protetora de óxidos de ferro que cresce na superfície do material [103].

O outro ponto observado nestas curvas é que, os valores mínimos de densidade de corrente a 0,35 V decrescem em até três ordens de grandeza, com o aumento do teor de molibdênio na liga, mostrando o efeito benéfico do molibdênio na melhoria da resistência à corrosão das ligas estudadas.

A estabilidade de um filme passivo depende fortemente dos elementos de liga presentes no aço. O molibdênio, em associação ao cromo, executa uma grande ação na estabilidade do filme de passivação na presença de cloretos. Estudos indicaram que átomos de Mo reagem com o metal nas áreas ativas onde existem falhas na camada superficial, promovendo uma maior homogeneidade do filme. Com isto, a atividade destas áreas decresce possibilitando a formação de uma camada mais uniforme e estável [47].

Trabalhos afirmam que o molibdênio produz um efeito benéfico na resistência à corrosão por pites em solução contendo cloretos [104].

A liga P9 apresentou a pior condição na resistência à corrosão. Isto era de se esperar, pois o teor de molibdênio nesta liga é de apenas 1% (em massa). Visualizou-se, após o ensaio na superfície da amostra P9, como recebida, a presença de produtos de corrosão não aderentes, constatando-se após o ensaio uma área completamente atacada.

O ensaio eletroquímico e a observação visual indicam que este material apresenta baixa resistência à corrosão no meio de 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

A Figura 75 apresenta as curvas de polarização para as amostras P9, E1, E2 e E3 tratadas a 450 °C por 10 minutos. Analisando as curvas de polarização percebe-se que estas não sofrem um processo de passivação. Apesar de todas as ligas apresentarem 9%(em massa) de cromo e variações de 5% a 9%(em massa) de molibdênio, estas adições não foram suficientes para a formação de uma película de passivação. Verifica-se que a liga P9 continua com o pior desempenho com relação às outras ligas.

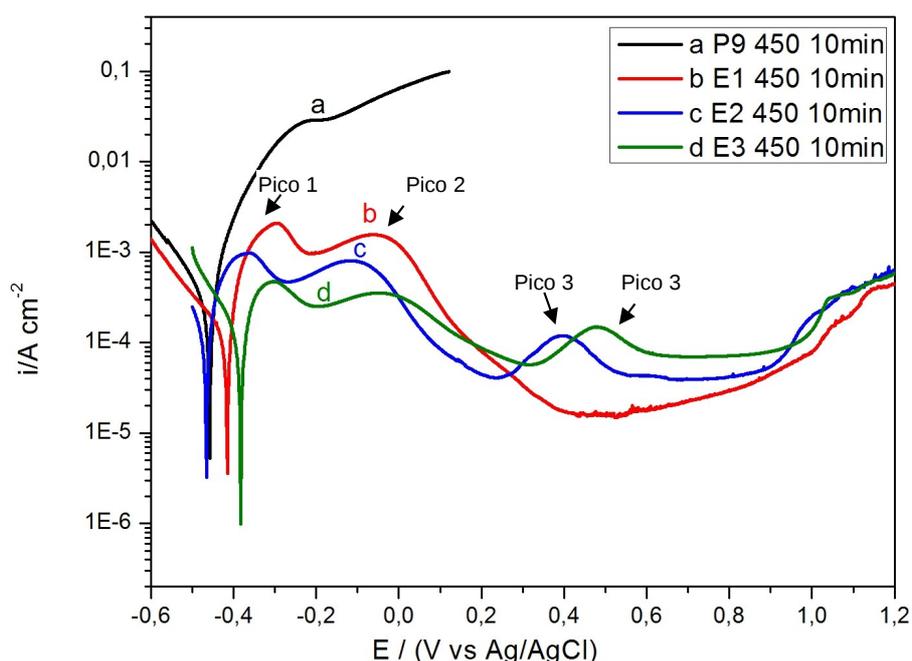


Figura 75. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas tratadas a 450 °C 10 minutos em meio de 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Analisando as curvas de polarização observa-se, que as ligas continuam apresentando no ramo anódico dois picos máximos de corrente, entretanto, para esta nova condição surgiu um terceiro pico nas curvas potenciodinâmicas das ligas E2 e E3.

Buscando entender que fases das ligas E1, E2 e E3 estão associadas aos máximos observados nas respectivas curvas de polarização, foram feitos novos ensaios até o potencial de cada um deles, e em seguida as amostras foram analisadas no MEV.

A Figura 76 apresenta uma micrografia de varredura de uma região da amostra E2 450 °C 10 minutos após o lixamento com lixa 1200. Nota-se que a amostra apresenta somente as marcas do processo de lixamento, não

apresentando furos ou trincas em sua superfície. As ligas E1 e E3 apresentaram após as etapas de lixamento uma superfície similar a apresentada pela liga E2.

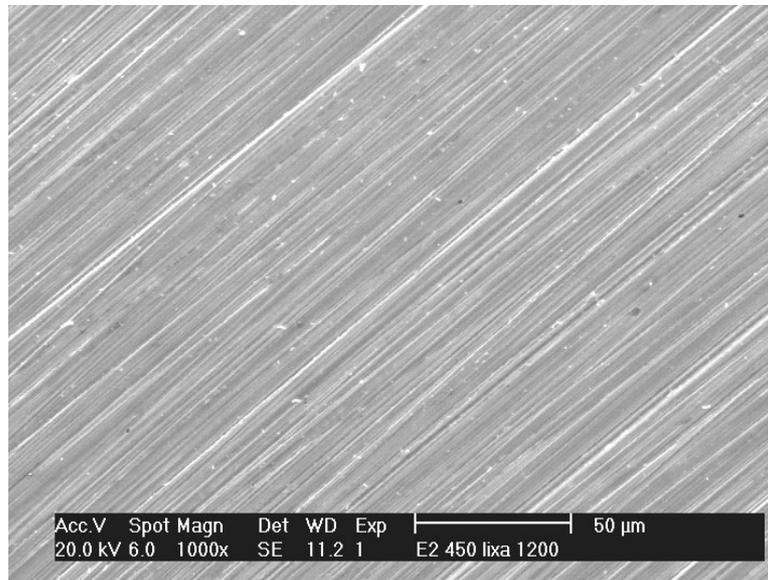


Figura 76. Microscopia eletrônica de varredura da amostra E2 (9Cr-7Mo) tratada a 450 °C por 10 minutos após lixamento.

A Figura 77 apresenta uma micrografia de varredura de uma região após o ensaio de polarização até o primeiro pico para a liga E1. Percebe-se que a superfície do material possui marcas do lixamento, manchas provenientes do ataque e a microestrutura da martensita está sendo revelada.

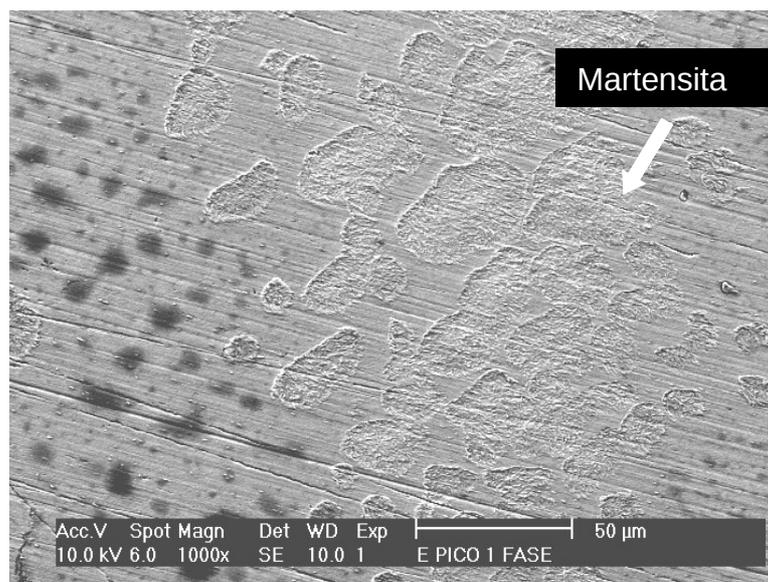


Figura 77. Microscopia eletrônica de varredura da liga E1 (9Cr-5Mo) após ensaio de polarização no primeiro pico.

A martensita é uma solução sólida supersaturada de carbono, de estrutura tetragonal de corpo centrado (TCC) que é uma forma distorcida do ferro- $\alpha$  (ferrita). Quando o teor de carbono tende a um valor menor que 0,2 % (%em massa), a estrutura é cúbica de corpo centrado [105].

A caracterização desta fase na liga E1 foi feita anteriormente por várias técnicas de análise microestrutural e estão apresentadas no item 4.3.

O ataque mais pronunciado na estrutura martensítica em relação à ferrítica pode ser em virtude da natureza metaestável desta fase. A martensita possui em sua microestrutura muito mais defeitos e interfaces que a ferrita. Em sua transformação, corre a formação de finas lamelas, proporcionando uma área superficial maior, isto deve permitir um ataque eletroquímico mais rápido [74, 106]. Assim, o primeiro pico observado nas curvas de polarização da liga E1 está associado à dissolução da fase martensítica.

A Figura 78 apresenta o EDS da matriz ferrítica e da martensita, analisadas após o ensaio de polarização ter ser finalizado no primeiro pico. Podemos verificar que a composição química tanto da matriz ferrítica como da martensita são similares. Comprovando que na formação desta fase não ocorre difusão.

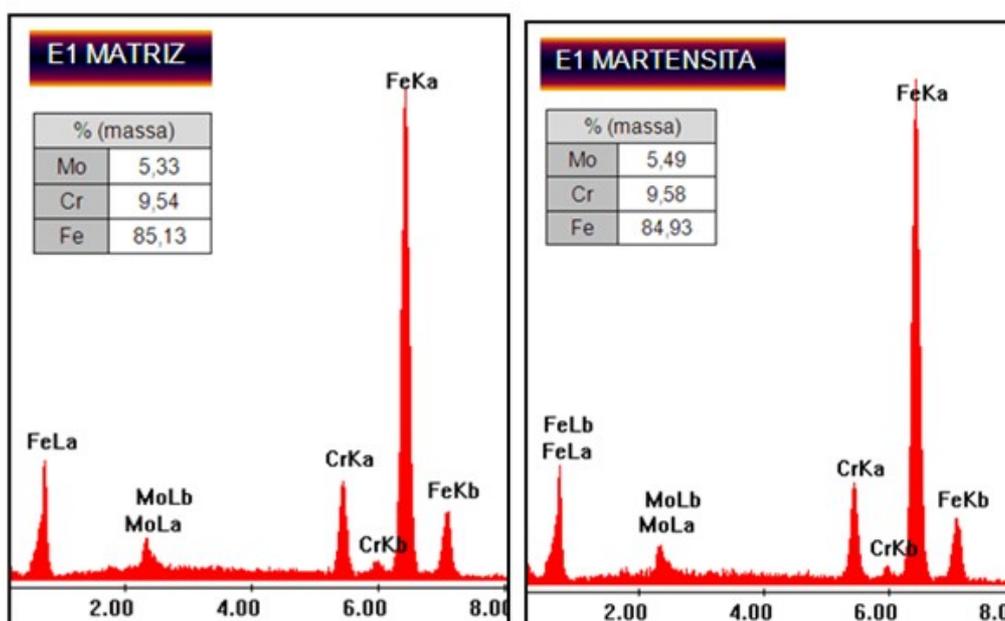


Figura 78. EDS da matriz e da martensita na liga E1.

A Figura 79 apresenta uma micrografia de uma região da amostra E2

tratada a 450 °C por 10 minutos, após o ensaio de polarização até o primeiro pico. Pode-se observar que a superfície da amostra contém arranhões provenientes da etapa de lixamento, os contornos de grão estão atacados de uma forma preferencial, embora, a matriz ferrítica apresente regiões com corrosão localizada, caracterizada pela formação de pequenas cavidades (pites) que variam de tamanho.

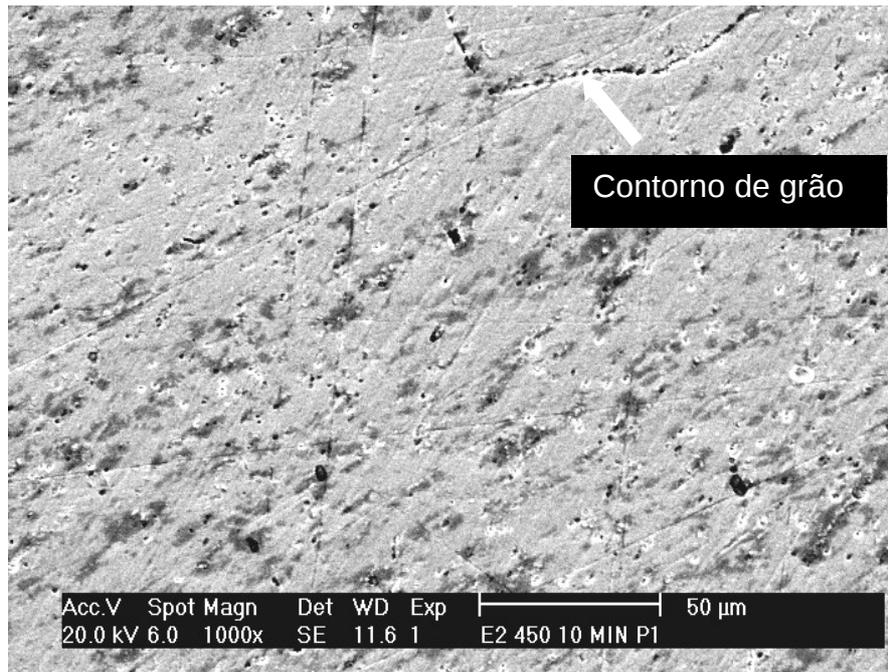


Figura 79. Microscopia eletrônica de varredura da liga E2 (9Cr-7Mo) após ensaio de polarização no primeiro pico.

Os contornos de grãos são regiões quimicamente mais reativas e dependendo dos defeitos cristalinos e/ou da heterogeneidade química o material pode ser atacado nos seus contornos. A corrosão intergranular ocorre preferencialmente ao longo dos contornos de grãos em algumas ligas e em ambientes específicos, devido à diferença de potencial entre os compostos presentes no contorno e a matriz da liga ao seu redor. Os compostos presentes nos contornos de grão podem ser mais nobres (catódicos) ou menos nobres (anódicos) em relação à própria matriz. Se esses precipitados forem anódicos, serão preferencialmente corroídos, enquanto o restante do material torna-se catódico. Se a zona empobrecida de elementos de liga é anódica em relação aos precipitados vizinhos, estes constituirão os catodos da célula

eletroquímica, favorecendo a corrosão da zona empobrecida [63, 107] . Na liga analisada ocorre para esta temperatura a formação da fase mu, uma fase rica em molibdênio, possuindo uma estrutura mais nobre que a matriz ferrítica. Isto faz com que esta fase seja catódica e a matriz anódica promovendo uma corrosão nas regiões vizinhas a matriz.

A Figura 80 apresenta a micrografia da superfície da liga E2 após o ensaio de polarização até o segundo pico. Percebe-se que os contornos dos grãos estão revelados e que o interior dos grãos da matriz ferrítica apresenta um ataque preferencial. Mostrando uma microestrutura com pontos de pites. A corrosão por pites é um ataque localizado em uma superfície, devido à presença de íons agressivos, no nosso caso, Cl no eletrólito.

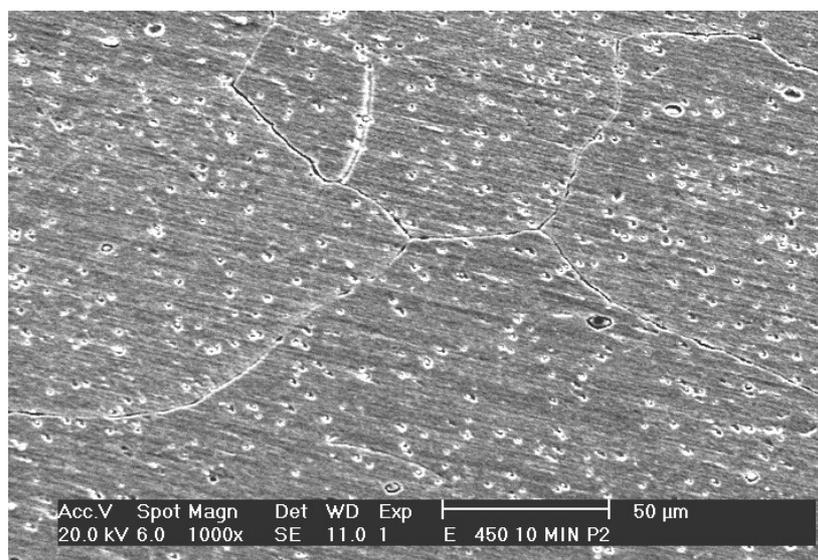


Figura 80. Microscopia eletrônica de varredura da liga E2 (9Cr-7Mo) após ensaio de polarização no segundo pico.

Observa-se também a existência de um terceiro pico anódico nas curvas de polarização das ligas E2 e E3. Neste caso os ensaios de polarização foram executados até o potencial de cada pico e em seguida suas superfícies foram analisadas no MEV. O aparecimento deste terceiro pico indica que uma fase, além do material de base, está sendo dissolvida. Procurando avaliar nos diagramas desenvolvidos pelo THERMOCALC® nota-se que, para estas condições pode ocorrer a formação da fase mu e do carboneto  $M_{23}C_6$  nestas ligas. Sabe-se que o molibdênio participa na formação da fase  $\mu$ . Esta

precipitação acarreta em diminuição da resistência à corrosão, ocasionado pelo um empobrecimento da matriz deste elemento [108]. Trabalhos afirmam que é necessária uma reação de substituição difusional para a formação do carboneto  $M_{23}C_6$ . Esta reação ocorre, predominantemente, em temperaturas elevadas e necessita de um grande período de tempo para ser completada [109]. Isto confirma os dados observados na tabela 5 que mostra, para esta temperatura, sua possível ocorrência em um percentual pequeno, em torno de 0,5% na matriz ferrítica. Este fato está de acordo com os resultados apresentados no início do trabalho, na parte de caracterização microestrutural das ligas, onde esta fase foi caracterizada como sendo do tipo  $\mu$ .

A introdução de elementos com o intuito de aumentar a resistência à corrosão leva a estabilização de uma ou outra fase, resultando em diferentes comportamentos mecânicos [110]. Desta forma, as propriedades mecânicas e de corrosão dos aços, quando expostos em determinadas faixas de temperatura, podem ser afetadas em virtude da precipitação de fases intermetálicas, deletérias, tais como: fase sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ), fase mu ( $\mu$ ) e fase de Laves ( $Fe_2Mo$ ), dentre outras, acarretando em alterações na microestrutura do material [108].

A Figura 81 apresenta a análise da superfície da amostra após o ensaio no terceiro pico da mostra E2 Tratada a 450 °C por 10 minutos. Verifica-se pela microscopia uma área bastante atacada, apresentando alguns precipitados com corrosão localizada e algumas cavidades onde os precipitados foram dissolvidos durante o ensaio.

No desenvolvimento das caracterizações das fases presentes nas ligas foram realizadas análises químicas nos precipitados, onde se pode observar que suas composições variavam com relação aos teores de cromo e molibdênio, promovendo um potencial diferenciado de um precipitado para o outro. Descobriu-se uma variação muito maior na composição dos precipitados para o teor de molibdênio do que para o de cromo. Verificou-se que estes precipitados continham molibdênio entre 12 e 35%. Isto é um indicativo que precipitados menos enriquecidos de cromo e molibdênio são dissolvidos primeiro, em relação aos precipitados com maiores teores de elementos de liga, durante os ensaios de polarização. Isto significa que os buracos existentes

na superfície da amostra podem ser dos precipitados que possuíam um menor teor de molibdênio e foram dissolvidos, enquanto que, os precipitados com maiores teores de molibdênio, mais resistentes ao ataque eletroquímico, permaneceram por um maior tempo, sendo os últimos a serem dissolvidos. Desta forma, a existência de um terceiro pico anódico deve-se às dissoluções da fase  $\mu$ , mais rica em molibdênio. Isto pode ser observado nos orifícios livres de precipitados. Esta diminuição da resistência ao pites é resultado da formação destas fases, que pode ser explicada pela diminuição do teor de cromo e molibdênio, em regiões bem próximas ao crescimento da fase  $\mu$ . Estas áreas com baixa concentração dos elementos cromo e molibdênio tornam-se susceptíveis ao ataque por pites [111].

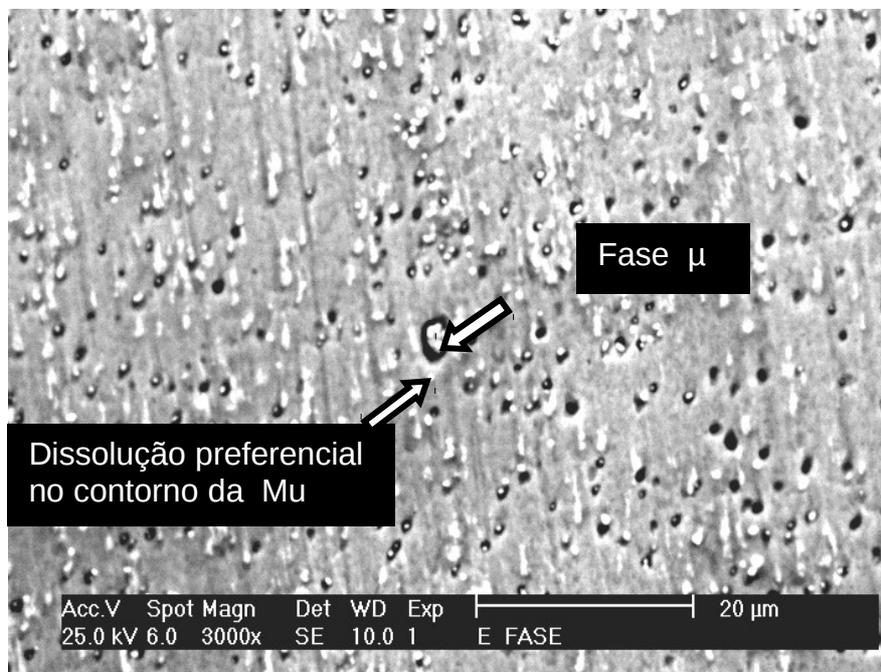


Figura 81. Microscopia eletrônica de varredura da liga E2 (9Cr-7Mo) após ensaio de polarização no terceiro pico.

Conforme apontado pela seta na Figura 82, percebe-se que ao redor do precipitado ocorre uma região onde se pode notar uma dissolução da matriz ferrítica. Isso pode ter ocorrido em virtude da formação de uma região catódica formada pelo precipitado e uma região adjacente a este, região anódica, formada pela matriz ferrítica, que ficou empobrecida de cromo e molibdênio, tornando-a mais susceptível ao ataque eletroquímico.

A fase  $\mu$  é rica em cromo e molibdênio e sua formação induz a uma

diminuição dos teores destes elementos na interface ferrita/ $\mu$ , tornando susceptível a uma corrosão localizada. A Figura 82 mostra em detalhes a fase  $\mu$  (região catódica) com uma aparência brilhante e a matriz ferrítica (região anódica) com tom cinza escuro. Nota-se que, nas proximidades da fase  $\mu$ , a matriz ferrítica foi dissolvida. Isto se deve em virtude da formação de uma região catódica composta pela fase  $\mu$  e uma região anódica, representada pela matriz ferrítica, empobrecida de cromo [112].

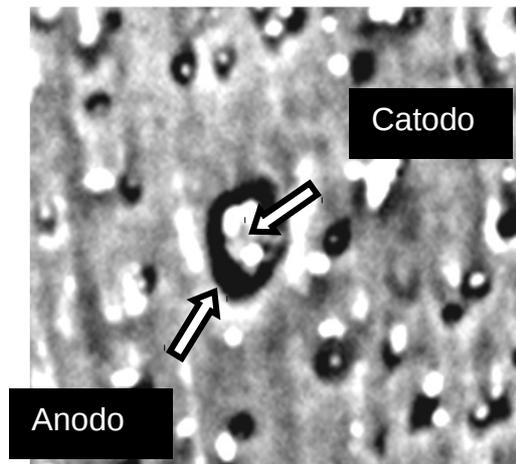


Figura 82. Detalhes da fase  $\mu$  (região catódica) e a matriz ferrítica (região anódica).

A Figura 83 apresenta análise de EDS feita no precipitado da Figura 81. Observa-se, que o teor de molibdênio na sua composição é de aproximadamente 27% (%em massa) enquanto o teor de cromo representa apenas 8% (em massa). Este resultado reforça os argumentos anteriores na caracterização de que estes precipitados seja a fase  $\mu$ , uma fase deletéria para resistência à corrosão no aços [113].

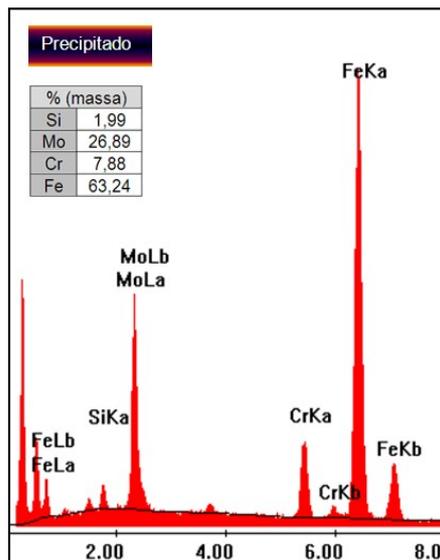


Figura 83. EDS do precipitado da Figura 82.

A quantidade, velocidade e o modo como a fase  $\mu$  se precipita nos aços inoxidáveis ferríticos possui uma forte dependência da composição do aço, especialmente dos teores de cromo e molibdênio. Com o incremento do conteúdo destes elementos a faixa de temperatura e o tempo necessário para a precipitação desta fase sofrem uma mudança, acarretando na sua formação, em um tempo o cada vez menor para temperaturas maiores [59].

A fórmula da fase mu nos sistema Fe-Mo e Fe-W são  $Fe_7Mo_6$  e  $Fe_7W_6$  respectivamente. Pesquisas apontam que pequenas quantidades da fase mu encontrada nos contornos de grão do aço Fe-15Cr-40Ni-4W-2Mo induziram a uma perda da resistência à corrosão. Neste caso a fase  $\mu$  inicialmente se precipita, preferencialmente nos contornos de grão, mas após um longo período se precipita tanto nos contornos como no interior dos grãos [83].

Após a realização dos ensaios em temperaturas maiores, verificou-se que em cada uma das ligas, estas mostravam um comportamento eletroquímico muito semelhante. Optou-se então por apresentar as curvas de polarização nas temperaturas de 650 °C por um tempo de 10.000 minutos.

A Figura 84 apresenta as curvas de polarização para a temperatura de 650 °C por um tempo de 10.000 minutos. Percebe-se a presença de dois picos anódicos no início do experimento em todas as ligas. A liga E2 e E3 apresentam um terceiro pico anódico.

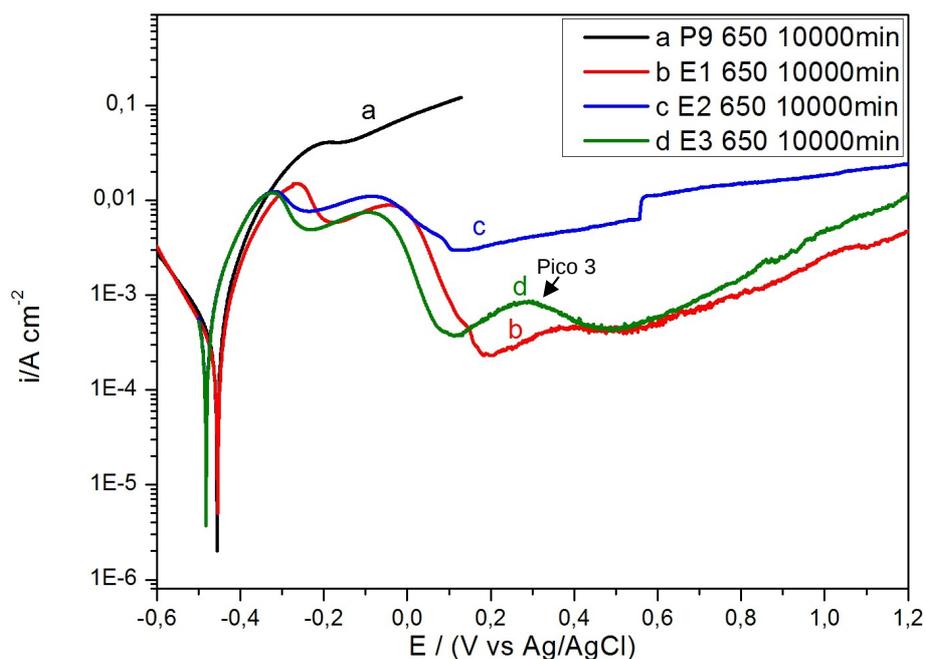


Figura 84. Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas tratadas a 650 °C por 10.000 minutos em meio de 0,1 mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

A Figura 85 mostra a superfície da amostra da liga E3 após o ensaio de polarização até o terceiro pico. Nota-se que esta amostra apresenta uma camada depositada sobre a sua superfície. Esta camada apresenta rachaduras na sua superfície e revela a existência de alguns precipitados. As rachaduras estão associadas à dissolução da liga. Estes precipitados tiveram suas composições químicas analisadas, procurando avaliar os teores de cromo e de molibdênio na sua microestrutura. Vale salientar que os teores de cromo e de molibdênio na matriz da liga E3 é de aproximadamente 9%Cr (%em massa) e 9% Mo (% em massa). Fazendo uma análise química em cada um dos precipitados da Figura 85 descobriu-se que estes possuíam um teor de molibdênio entre 22 a 23 % (em massa) e um percentual de cromo entre 9 a 10% (em massa). Apresentando, desta forma, composições bem mais enriquecida dos elementos Cr e Mo, adicionados à liga, com o propósito de promover uma maior resistência à corrosão. Esta adição está promovendo a formação de fases deletérias que comprometem a integridade das ligas modelo E1, E2 e E3.

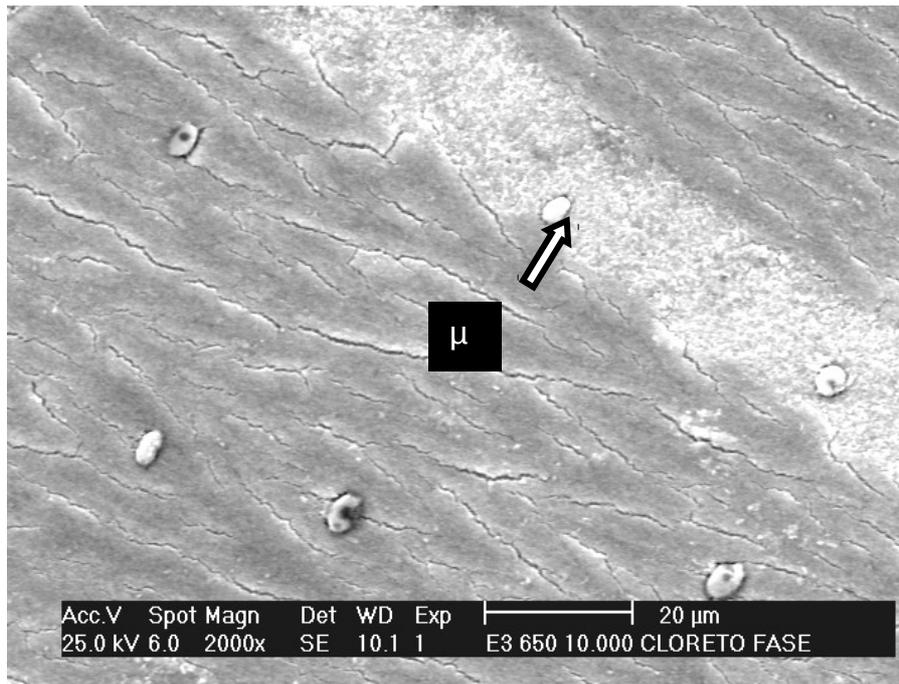


Figura 85. Microscopia eletrônica de varredura da liga E3 (9Cr-9Mo) após ensaio de polarização no terceiro pico

Fazendo uma análise química em cada um dos precipitados da Figura 85 descobriu-se que estes possuíam um teor de molibdênio entre 22 a 23 % (% em massa) e um percentual de cromo entre 9 a 10% (% em massa). A Figura 86 apresenta o EDS do precipitado apontado pela seta

Analisando os dados do THERMOCALC® nota-se que para esta temperatura pode ocorrer à formação das fases chi, mu e do carboneto  $M_6C$ . O percentual apontado pelo THERMOCALC® da fase chi é de aproximadamente 14,0%, para o  $M_6C$  é de 1,0% e da fase mu 7,0%. Estudos mostram que a fase chi é mais rica em cromo e a mu é mais rica em molibdênio [114]. Os dados apresentados pelo programa termodinâmico estimam que as fases estejam em equilíbrio. Pode-se supor que, para a formação da fase chi este tempo não tenha sido suficiente, ou a sua formação, esteja em um estágio inicial, não sendo possível sua identificação através das técnicas utilizadas. Contudo, os precipitados analisados pelo EDS na Figura indicam ser a fase mu.

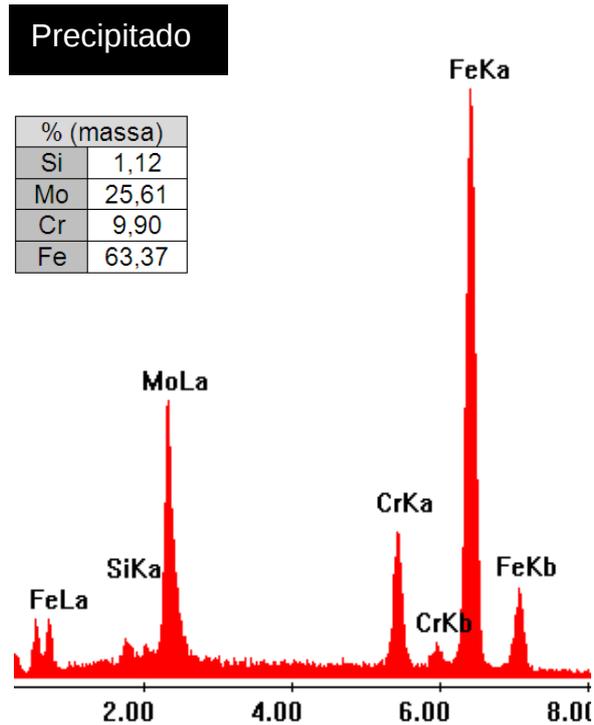


Figura 86. EDS do precipitado da Figura 85.

Ao analisarmos o comportamento das ligas com relação à resistência à corrosão através das curvas de polarização potenciodinâmica observamos que:

Os perfis das curvas de polarização das ligas E1, E2 e E3, como solubilizadas, são semelhantes, apresentando no ramo anódico, dois picos máximos de corrente.

O primeiro pico observado nas curvas de polarização da liga E1 está associado à dissolução da fase martensítica.

A existência de um terceiro pico anódico deve-se às dissoluções da fase  $\mu$ , mais rica em molibdênio.

## 5 CONCLUSÕES

Com relação às etapas realizadas neste trabalho, as seguintes considerações foram feitas em vista dos resultados obtidos:

A fase encontrada em todas as ligas modelo foi a fase  $\mu$ ;

Os precipitados analisados na liga P9 foram caracterizados como sendo do tipo  $M_{23}C_6$ ;

Analisando os ensaios de polarização potenciodinâmica pode-se afirmar que a Liga P9 apresentou o pior desempenho dentre as ligas com relação à resistência à corrosão;

Dentre as ligas modelo a liga com o menor percentual de molibdênio (9Cr-5Mo) teve um comportamento mais estável;

Teores de molibdênio superiores a 5% (em massa), possibilitam uma maior formação de fases deletérias e não promovem melhorias na resistência a corrosão.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando os estudos das ligas modelo E1 (9Cr-5Mo), E2 (9Cr-7Mo), E3 (9Cr-9Mo) e da liga P9 (9Cr-9Mo), as seguintes apreciações foram feitas com relação às análises dos resultados obtidos:

Empregar programas termodinâmicos, que permitam determinar as condições de tempo e temperatura, na formação das fases apontadas para cada uma das ligas;

Utilizar Microscopia Eletrônica de Transmissão para uma melhor caracterização das fases encontradas nas ligas;

Desenvolver novas ligas contendo molibdênio entre 2% e 4% (% em massa) fazendo um comparativo com relação à formação de fases e resistência à corrosão;

## **7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**