



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

**LORENA BRAGA MOURA**

**CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES EM NOVOS AÇOS INOXIDÁVEIS**  
**SUPERFERRÍTICOS COM ALTO MOLIBDÊNIO**

**FORTALEZA**

**2015**

LORENA BRAGA MOURA

CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE FASES EM NOVOS AÇOS INOXIDÁVEIS  
SUPERFERRÍTICOS COM ALTO MOLIBDÊNIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

- 
- M887c Moura, Lorena Braga.  
Cinética de transformação de fases em novos aços inoxidáveis superferríticos com alto molibdênio / Lorena Braga Moura. – 2015.  
171 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2015.
- Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.  
Orientação: Prof. Dr. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu.
1. Ciência dos materiais. 2. Molibdênio. I. Título.

LORENA BRAGA MOURA


Cinética de transformação de fases em novos aços inoxidáveis superferríticos  
com alto teor de Molibdênio

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência de Materiais.  
Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Aprovada em: 04/12/ 2015.

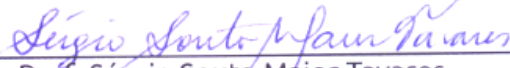
BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Hamilton Ferreira Gomes de Abreu (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Cleiton Carvalho Silva  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Walney Silva Araujo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Juan Manuel Pardal  
Universidade Federal Fluminense (UFF)

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Sérgio Souto Maior Tavares  
Universidade Federal Fluminense (UFF)



*A todos aqueles que acreditam que o equilíbrio entre sabedoria e conhecimento são os pilares para a construção de um futuro glorioso.*

**אמש**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os professores e funcionários que fazem parte do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da UFC. E também ao aporte financeiro à pesquisa proporcionado pela FUNCAP (Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico).

Sou extremamente grata ao Sr. Oscar Gonzales, metalurgista e diretor da FAINOX (Fundição de Aço Inoxidáveis), por gentilmente fornecer as ligas experimentais de aços inoxidáveis superferríticos empregadas nesse trabalho.

Minha enorme gratidão ao meu admirável orientador Hamilton Ferreira Gomes de Abreu por sua generosidade em compartilhar conhecimento e amizade durante essa jornada.

Agradeço a todos aqueles que fazem parte da grande família LACAM, da qual tenho orgulho de pertencer, por toda ajuda, apoio e boa vontade, auxiliando-me sempre que necessário. Sintam-se todos homenageados.

Obrigada aos professores Sérgio Souto Maior Tavares e Juan Manuel Pardal da UFF, ao professor Carlos Augusto Silva de Oliveira da UFSC, aos professores Cleiton Carvalho Silva, Walney Silva Araújo e Marcelo José Gomes da Silva por todas as contribuições científicas de grande relevância para o enriquecimento desta tese.

Ao professor Willy Machado Aguiar, obrigada pelas palavras de incentivo, pelas orientações construtivas e cheias de sabedoria, e principalmente, pela amizade.

Aos amigos e amigas do laboratório de engenharia da soldagem (Engesolda) e do laboratório de corrosão da UFC pelo suporte na realização das análises de EBSD e ensaios de corrosão.

Aos bolsistas Alexander Catunda, Lucas Félix, João Felipe Bastos, Michael Carneiro e Eric Maurício do laboratório de ensaios mecânicos do IFCE pela colaboração na preparação de amostras, medidas de dureza e ensaios de corrosão.

Meus mais sinceros sentimentos de gratidão a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

Agradeço especialmente ao meu marido Moura Júnior e minhas filhas Agnes e Ariel, obrigada queridos!

Dou graças Aquele que formou a substância a partir do caos e fez a não existência vir à existência. Àquele que prevê, transforma e faz tudo o que é formado e tudo que é falado: YHV.

*“Procurem a clara luz da verdade.  
Procurem estradas novas desconhecidas,  
mesmo quando a visão dos homens  
alcançar mais longe que agora...  
Cada época tem seus próprios sonhos.  
Deixem, então, os sonhos de ontem para trás.  
Tomem a tocha do conhecimento e  
construam o palácio do futuro”.*

**Marrie Currie**

*(Universidade de Paris, 1911)*

O conteúdo relacionado à análise termodinâmica no presente trabalho foi apresentado no 67° Congresso ABM realizado no Rio de Janeiro (RJ) no período de 31/07 a 03/08 de 2012 e publicado no *Journal of Materials Research and Thecnology* com o título: “*Computational Thermodynamic of Secondary Phases in Super Ferritic Stainless Steels*”.

## RESUMO

Pesquisas anteriores sobre aços ferríticos experimentais com alto teor de molibdênio (Mo) constataram que embora o Mo seja responsável por aumentar a resistência à corrosão em meios ricos em ácidos naftênicos e em complexos de enxofre, teores acima de 5% Mo favorecem a formação de fases deletérias e reduzem a tenacidade do aço. Para melhorar a tenacidade dessas ligas, mantendo-se a estabilidade da fase ferrítica, o presente trabalho adicionou níquel (Ni) à composição, elevou o teor de cromo (Cr) para 25% e manteve o elevado teor de Mo. Essas novas ligas pertencem a uma família de aços denominados aços inoxidáveis superferríticos, desenvolvidos inicialmente para uso em trocadores de calor e ambientes marinhos. Este trabalho faz parte de um estudo para adaptar a composição de aços superferríticos comerciais para utilização em plantas petrolíferas que refinam petróleo ricos em compostos de enxofre através do aumento do teor de Mo na liga. A cinética de precipitação de fases em ligas com composições experimentais (Fe25%Cr5-7%Mo2-4%Ni) com adição de nióbio (Nb) e titânio (Ti) foi estudada para temperaturas de 400°C a 900°C em diferentes tempos de tratamento. Foi realizado o estudo termodinâmico das ligas empregando o *Thermo-Calc* para determinar a temperatura de estabilidade da fase ferrítica e identificar as possíveis fases intermetálicas precipitadas em condições de equilíbrio. As ligas foram envelhecidas a 400° e 475°C para estudar a precipitação da fase alfa linha ( $\alpha'$ ) e seus efeitos nas propriedades mecânicas, magnéticas e de resistência à corrosão. Foram realizados tratamentos isotérmicos de 600° a 900°C para estudar a cinética de precipitação das fases intermetálicas. As alterações microestruturais, nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão devido a variação da composição e do tratamento térmico foram estudadas. Os resultados obtidos nas ligas experimentais tratadas a 400° e 475°C indicaram aumento na dureza e redução da fase ferrita, acompanhada de aumento da suscetibilidade a corrosão por pite sendo mais crítico a 475°C, com melhor desempenho observado para a liga 5Mo4Ni. Para as amostras tratadas de 600° a 900°C a liga 7Mo2Ni apresentou a menor quantidade de fases deletérias precipitadas e menor suscetibilidade a corrosão por pite. Ocorreu precipitação de austenita para as ligas contendo 4%Ni tratadas a 800°C e 900°C. A liga 7Mo4Ni apresentou pior desempenho comparada às outras ligas experimentais em todas as condições estudadas.

Palavras-chaves: Aços inoxidáveis superferríticos, fases intermetálicas, molibdênio; transformação de fases.

## ABSTRACT

Previous research on experimental ferritic steel with high Mo content showed that Mo increases the resistance to naphthenic corrosion and sulfur complexes. However, Mo content above 5 wt% favored the formation of deleterious phases and reduced the toughness of the steel. To improve the toughness of these alloys and keep the ferrite phase stable, was added Ni, increased Cr content to 25% and maintained high Mo content. These new alloys belong to a family of steels known as superferritic stainless steels. They were originally developed for use in heat exchangers and marine environments. There is a current trend to use these alloys in the oil industry driving the research on the effect of the increase of Mo content on the microstructure of these steels. The kinetics of phase precipitation in experimental compositions (Fe25%Cr 5-7%Mo 2-4%Ni) with addition of Nb and Ti will be investigated for temperatures from 400 ° C to 900 ° C for different treatment times. In this first stage, Thermo-Calc software was used to determine the temperature stability of the ferritic phase and to identify possible intermetallic phases precipitated at thermodynamic equilibrium. The alloys were aged at 400° and 475°C for study the alfa prime phase precipitation and their effects on the mechanical, magnetic and corrosion properties. Isothermal treatments were carried out 600 °C to 900 ° C to study the kinetics of precipitation of intermetallic phases. The microstructural changes on the mechanical and corrosion properties due to variation in composition and heat treatment were studied. The results obtained in the experimental alloys treated at 400° and 475°C indicated an increase in hardness, while wt% of ferrite had decreased, accompanied by increased susceptibility to pitting corrosion, the best performance observed for 5Mo4Ni alloy these conditions. For samples treated 600° to 900°C the 7Mo2Ni alloy showed the smallest amount deleterious phase precipitated and less susceptibility to pitting corrosion. Austenite phase precipitation occurred for the alloys containing 4%Ni treated at 800°C and 900°C. The 7Mo4Ni alloy showed worse performance compared to other experimental alloys in all conditions studied.

Keywords: Superferritic stainless steels, Intermetallic phases; Molybdenum, Phase transformation kinetics.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Diagrama de Schaeffler. Efeito dos elementos de liga na estrutura de aços inoxidáveis Cr-Ni.....	29
Figura 2: Curvas de polarização anódica de aços inoxidáveis AISI 444, AISI 316L e 304L ..	32
Figura 3: Curvas de polarização para aços inoxidáveis superferríticos comerciais 29Cr4Mo e 29Cr4Mo2Ni.....	33
Figura 4: Mecanismo de precipitação da fase $\sigma$ no aço inoxidável superferrítico DIN 1.4575 (28Cr4Ni2Mo).....	36
Figura 5: Precipitação de fase $\sigma$ no aço inoxidável superferrítico (DIN 1.4575) envelhecido a 850°C por 30 h.....	36
Figura 6: Microscopia óptica do aço inoxidável superferrítico (28Cr4Ni2Mo) envelhecido por 60h na temperatura de: a) 600°C; b) 700°C; c) 800°C e d) 900°C .....	37
Figura 7: Morfologia dendrítica da fase $\sigma$ no aço 25Cr3Mo4Ni tratado a 850°C por 300 min	38
Figura 8: Modelo de formação da austenita no aço inoxidável superferrítico 25Cr3Mo4Ni...	38
Figura 9: Diagrama TTT para o início da precipitação de fase sigma no aço inoxidável duplex (DIN 1.4464) e no aço inoxidável superferrítico (DIN 1.4575).....	40
Figura 10: Diagrama TTT para fase sigma entre 700 e 900°C para aço duplex 22Cr3Mo5Ni	41
Figura 11: Fração volumétrica das fases ferrita e sigma em função da temperatura de envelhecimento. a) 700°C b) 800°C e c) 900°C.....	41
Figura 12: Micrografia obtida em MEV de uma liga Fe29Cr4Mo envelhecida a 850°C por: a) 5 min; b) 20 min; c) 10h e d) 50h.....	42
Figura 13: Microestrutura da liga Fe25Cr3Mo4Ni tratados a 850°C por 100min .....	43
Figura 14: Detalhe do domo de miscibilidade do diagrama binário Fe-Cr, mostrando os limites do espínodal químico.....	44
Figura 15: Diagrama TTT para precipitação de alfa linha .....	45
Figura 16: Curva do percentual de fase paramagnética ( $\alpha'$ ) e da dureza a 475°C em função do tempo de envelhecimento para aço inoxidável superduplex S32750 .....	46
Figura 17: Curvas da energia absorvida (J) e da dureza (HV) de dois aços superduplex, SD-A (S32750) e SD-C (S32760) a 475°C em função do tempo de envelhecimento.....	47
Figura 18: Curvas de dureza (HV) para ligas experimentais Fe32%Cr Fe40%Cr em função do tempo de envelhecimento para temperaturas de 475°C e 500°C .....	47
Figura 19: Variação da temperatura de solubilização em função da variação dos teores de Cr e Mo (REIS, 2007) .....	50

Figura 20: Aspecto da microestrutura dos aços após tratamento térmico de solubilização a) AISI 444 (17Cr2Mo); b) 17Cr5Mo; c) 15Cr5Mo; d) 9Cr5Mo .....	50
Figura 21: Aspecto dos precipitados de elementos estabilizantes obtidos MFA .....	51
Figura 22: Análises de MEV/EDS do aço AISI 444 tratado a 700°C por 24h.....	51
Figura 23: Análise de MEV/EDS do aço AISI 444 tratado a 800°C por 24h .....	52
Figura 24: Mapa de fases de EBSD representando as fases para a liga 9Cr9Mo laminada a 1100°C resfriada ao ar .....	53
Figura 25: Orientação de grãos e mapa de fases para liga 9Cr9Mo durante processo de solubilização .....	54
Figura 26: Influência da precipitação de fase $\alpha'$ nas propriedades mecânicas do aço AISI 444 a) Dureza; b) Tenacidade.....	55
Figura 27: Variação da dureza de ligas FeCrMo em função do tempo de envelhecimento a) 400°C e b) 475°C.....	56
Figura 28: Efeito do tempo de envelhecimento na resistência à corrosão a) Ir/Ia x tempo a 400°C e 475°C; b) MEV da amostra envelhecida a 475°C por 1000h .....	57
Figura 29: Resistência à corrosão em função do tempo de envelhecimento para ligas Fe18-17%Cr5-7%Mo a) 400°C e b) 475°C.....	57
Figura 30: Curvas de polarização para ligas Fe9CrXMo (X = 1 a 9%) solubilizadas .....	58
Figura 31: Curvas de polarização para ligas Fe9CrXMo (X = 1 a 9%) tratadas a 450°C por 10min .....	59
Figura 32: Perda de massa por ano de vários aços em meio de ácidos naftênicos.....	60
Figura 33: Fluxograma das etapas de desenvolvimento da pesquisa .....	64
Figura 34: Resultado do refinamento (método Rietveld) utilizando o programa GSAS/EXPGUI com os dados obtidos por DRX de uma amostra Fe25Cr7Mo2Ni tratada a 700°C por 100h..	74
Figura 35: Curva de polarização esquemática para o aço inoxidável austenítico em solução de aço sulfúrico .....	77
Figura 36: Isopleta para o sistema Fe25Cr5MoNi .....	78
Figura 37: Isopleta do sistema Fe25Cr7MoNi. ....	79
Figura 38: Diagramas de fases FeCr com adição de Mo a) 0%; b) 1%; c) 3%; d) 5% ; e) 7% ..	81
Figura 39: Variação da fração em massa das fases $\chi$ e $\mu$ em função da temperatura para as ligas experimentais.....	82
Figura 40: Variação da fração em massa de fase $\sigma$ em função da temperatura para as ligas experimentais.....	83



Figura 41: Variação da temperatura de precipitação da fase $\alpha'$ em função do percentual em massa de Mo para ligas Fe25Cr.....	84
Figura 42: Fração em massa da fase $\alpha'$ em função da temperatura e %Ni para liga Fe25Cr5Mo .....	85
Figura 43: Fração em massa da fase $\alpha'$ em função da temperatura e %Ni para liga Fe25Cr7Mo .....	85
Figura 44: Fração em massa da fase CFC em função da temperatura para ligas experimentais com 4%Ni.....	86
Figura 45: Identificação da temperatura de solubilização para ligas experimentais a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c)7Mo4Ni.....	88
Figura 46: Microscopia óptica das ligas solubilizadas a) 5Mo4Ni; b)7Mo2Ni; c)7Mo4Ni.....	91
Figura 47: Difratomogramas das ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni solubilizada.....	92
Figura 48: Resultado do refinamento na liga 5Mo4Ni solubilizada.....	92
Figura 49: Polarização linear das ligas experimentais solubilizadas.....	93
Figura 50: Imagens de MEV das ligas solubilizadas após ensaio de polarização a) 5Mo4Ni (500x), b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni (1000x) .....	95
Figura 51: Microscopia óptica das ligas envelhecida a 475°C por 1000h a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni.....	97
Figura 52: Imagem de MEV na liga 7Mo4Ni tratada a 475°C por 1000h (3000x).....	98
Figura 53: Imagem de MEV da liga 5Mo4Ni tratada a 475°C por 1000h (5000x).....	99
Figura 54: Difratomogramas das ligas experimentais envelhecidas por 1000h a) 400°C; b) 475°C .....	101
Figura 55: Curvas da variação da dureza em função do tempo de envelhecimento das ligas experimentais. a) 400°C e b) 475°C .....	103
Figura 56: Quantidade de fase magnética (ferrita) em função do tempo de envelhecimento a) 400°C e b)475°C.....	105
Figura 57: Curvas de polarização linear para amostras solubilizadas e envelhecidas a 400°C e 475°C por 1000h a) 5Mo4Ni; b)7Mo2Ni e c)7Mo4Ni .....	108
Figura 58: Imagens de MEV das superfícies das ligas envelhecidas a 400°C por 1000h após ensaio de polarização linear a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni.....	109
Figura 59: Imagens de MEV das superfícies das ligas envelhecidas a 475°C por 1000h após ensaio de polarização linear a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni.....	110

Figura 60: Microscopia óptica das ligas experimentais tratadas a 600°C por 10h a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni .....	112
Figura 61: Comparação entre as microestruturas das ligas experimentais tratadas a 700°C e 800°C por 10h.....	113
Figura 62: Evolução microestrutural da liga 5Mo4Ni tratadas a 900°C com relação ao tempo de tratamento a) 15min; b) 1h; c) 5h e d)10h .....	114
Figura 63: Evolução microestrutural da liga 7Mo2Ni tratadas a 900°C com relação ao tempo de tratamento a) 15min; b) 1h; c) 5h e d)10h .....	115
Figura 64: Evolução da microestrutura da liga 7Mo4Ni tratada a 900°C com relação ao tempo de tratamento. a) 15min, b) 1h c) 5h e d)10h .....	116
Figura 65: Imagem de MO dos precipitados observados nas ligas experimentais (1000x) ...	117
Figura 66: Imagem de MEV da liga 5Mo4Ni tratada a 600°C por 10h (5000x).....	118
Figura 67: Imagens de MEV da liga 5Mo4Ni tratada a 700h por 10h (5000x) .....	119
Figura 68: Imagem de MEV da liga 5Mo4Ni tratada a 800°C por 10h (1000x).....	120
Figura 69: Imagem de MEV da liga 5Mo4Ni tratada a 900°C por 10h (1000x).....	121
Figura 70: Imagem de MEV da liga 7Mo2Ni tratada a 700°C por 10h (20000x).....	122
Figura 71: Imagens de MEV indicando as fases presentes na liga 7Mo2Ni tratada por 10h a) 800°C e b) 900°C (5000x).....	123
Figura 72: Imagem de MEV da liga 7Mo4Ni tratada a 700°C por 10h a) 5000x e b) 20000x .....	124
Figura 73: Imagem de MEV da liga 7Mo4Ni tratada a 800°C por 10h (3000x).....	125
Figura 74: Imagem de MEV indicando a evolução da precipitação de fases na liga 7Mo4Ni tratada a 900°C a)1h e b)10h (5000x) .....	126
Figura 75: Imagem de MEV dos precipitados ricos em Ti na liga 7Mo2Ni tratada a 800°C por 10h (3000x) .....	127
Figura 76: Identificação das fases por EBSD das ligas tratadas a 700°C por 100h a)5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c)7Mo4Ni .....	128
Figura 77: Identificação das fases por EBSD das ligas tratadas a 800°C por 100h a)5Mo4Ni ;b) 7Mo2Ni e c)7Mo4Ni .....	129
Figura 78: Identificação das fases por EBSD das ligas tratadas a 900°C por 100h a)5Mo4Ni ;b) 7Mo2Ni e c)7Mo4Ni .....	130
Figura 79: Mapas de composição (EDS) da liga 5Mo4Ni tratada a 800°C por 100h .....	132

Figura 80: Mapa de composição (EDS) da liga 7Mo2Ni tratada a 700°C por 100h identificação de TiNbN .....	133
Figura 81: Difratomogramas das ligas experimentais tratadas a 600°C em diversos intervalos de tempo a) 5Mo4Ni; b)7Mo2Ni; c) 7Mo4Ni.....	135
Figura 82: Refinamento realizado no GSAS para liga 5Mo4Ni tratada a 600°C por 10h .....	136
Figura 83: Fração em massa de fases precipitadas em função do tempo nas ligas experimentais tratadas isotermicamente a 600°C .....	136
Figura 84: Difratomogramas das ligas experimentais tratadas a 700°C em diversos intervalos de tempo a) 5Mo4Ni e b)7Mo2Ni.....	137
Figura 85: Difratomogramas da liga 7Mo4Ni tratada a 700°C em vários tempos .....	138
Figura 86: Refinamento da liga 7Mo2Ni tratada a 700°C por 100h .....	139
Figura 87: Fração em massa de fases precipitadas em função do tempo nas ligas experimentais tratadas isotermicamente a 700°C .....	139
Figura 88: Difratomogramas das ligas tratadas a 800°C em diversos intervalos de tempo a) 5Mo4Ni e b)7Mo4Ni .....	140
Figura 89: Difratomogramas da liga 7Mo2Ni tratada a 800°C em vários intervalos de tempo ..	141
Figura 90: Fração em massa de fases precipitadas em função do tempo nas ligas experimentais tratadas isotermicamente a 800°C .....	142
Figura 91: Fração em massa de fases precipitadas em função do tempo nas ligas experimentais tratadas isotermicamente a 900°C .....	143
Figura 92: Difratomogramas das ligas tratadas a 900°C em diversos intervalos de tempo a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni .....	144
Figura 93: Precipitação de fases em função do tratamento isotérmico na liga 5Mo4Ni .....	145
Figura 94: Precipitação de fases em função do tratamento isotérmico na liga 7Mo2Ni .....	146
Figura 95: Precipitação de fases em função do tratamento isotérmico na liga 7Mo4Ni .....	146
Figura 96: Variação da dureza em função do tratamento isotérmico para a liga 5Mo4Ni .....	147
Figura 97: Variação da dureza em função do tratamento isotérmico para a liga 7Mo2Ni .....	148
Figura 98: Variação da dureza em função do tratamento isotérmico para a liga 7Mo4Ni .....	149
Figura 99: Curvas de polarização linear da liga 5Mo4Ni em função do tratamento térmico.	150
Figura 100: Curvas de polarização linear da liga 7Mo2Ni em função do tratamento térmico .....	151
Figura 101: Curvas de polarização linear da liga 7Mo4Ni em função do tratamento térmico .....	152

Figura 102: Superfície das ligas experimentais tratadas isotermicamente a 600°C por 100h após ensaio de polarização linear a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni (1000x).....	153
Figura 103: Superfície da liga 5Mo4Ni tratadas isotermicamente a 800°C por 100h após ensaio de polarização linear a) intergranular e b) pites (1000x).....	154
Figura 104: Superfície das ligas experimentais tratadas isotermicamente a 800°C por 100h após ensaio de polarização linear a) 7Mo2Ni (2000x) e b) 7Mo4Ni (1000x).....	155

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química dos principais aços inoxidáveis ferríticos comerciais.....	26
Tabela 2: Aplicações de aços inoxidáveis ferríticos comerciais .....	27
Tabela 3: Composição química e PRE de aços inoxidáveis superferríticos.....	31
Tabela 4: Composição e valor do PRE de aço inoxidável austenítico e duplex.....	31
Tabela 5: Fases secundárias que podem ocorrer em aços inoxidáveis de alto desempenho ....	34
Tabela 6: Composição química das fases $\sigma$ e $\gamma$ para o aço 25Cr4Mo3Ni tratado a 800°C por 200h .....	39
Tabela 7: Comparação da composição química e PRE das ligas experimentais com aços comerciais AISI 444, AISI 316, 9Cr1Mo e S44660.....	48
Tabela 8: Propriedades das amostras regeneradas comparadas com as envelhecidas e como recebidas para o aço AISI 444.....	55
Tabela 9: Composição química e PRE das ligas experimentais.....	62
Tabela 10: Valores de $Ni_{eq}$ e $Cr_{eq}$ para as ligas experimentais .....	62
Tabela 11: Tratamentos térmicos aplicados nas ligas experimentais .....	67
Tabela 12: Temperaturas e tempos de solubilização calculados e testados nas ligas.....	87
Tabela 13: Parâmetros de rede da fase ferrita nas ligas solubilizadas calculados no GSAS....	92
Tabela 14: Valores de microdureza Vickers para ligas solubilizadas .....	93
Tabela 15: Valores de $E_{corr}$ , $E_p$ , $\Delta E_{pass}$ e $i_{pass}$ extraídos das curvas de polarização linear das ligas solubilizadas .....	94
Tabela 16: Composição química (% em massa) de regiões da liga 7Mo4Ni tratada a 475°C por 1000h.....	99
Tabela 17: Composição (% em massa) de regiões da liga 5Mo4Ni tratada a 475°C por 1000h .....	99
Tabela 18: Parâmetros de rede das ligas envelhecidas calculados no GSAS.....	102
Tabela 19: Valores de $E_{corr}$ , $E_p$ , $\Delta E_{pass}$ e $i_{pass}$ extraídos das curvas de polarização linear das ligas tratadas a 400°C e 475°C por 1000h .....	107
Tabela 20: Composição (% em massa) de regiões da liga 5Mo4Ni tratada a 600°C por 10h	118
Tabela 21: Composição (% em massa) de regiões da liga 5Mo4Ni tratada a 700°C por 10h	119
Tabela 22: Composição (% em massa) de regiões da liga 5Mo4Ni tratada a 800°C por 10h	120
Tabela 23: Composição (% em massa) de regiões da liga 5Mo4Ni tratada a 900°C por 10h	121

Tabela 24: Composição das fases (% em massa) para liga 7Mo2Ni tratada a 700°C por 10h .....	121
Tabela 25: Composição (% em massa) de regiões da liga 7Mo2Ni tratada a 800°C e 900°C por 10h .....	122
Tabela 26: Composição (% em massa) de regiões da liga 7Mo4Ni tratada a 700°C por 10h	123
Tabela 27: Composição das fases (% em massa) para liga 7Mo4Ni tratada a 800°C por 10h .....	124
Tabela 28: Composição das fases (% em massa) para liga 7Mo4Ni tratada a 900°C por 1h e 10h .....	125
Tabela 29: Composição dos precipitados para liga 7Mo2Ni tratada a 800°C por 10h .....	126
Tabela 30: Proporções de fases e tamanhos de grão das ligas tratadas a 700°C por 100h determinadas por EBSD .....	128
Tabela 31: Proporções de fases e tamanhos de grão das ligas tratadas a 800°C por 100h determinada por EBSD .....	129
Tabela 32: Proporções de fases e tamanhos de grão das ligas tratadas a 900°C por 100h determinada por EBSD .....	130
Tabela 33: Valores de $E_{corr}$ , $E_p$ , $\Delta E_{pass}$ e $i_{pass}$ extraídos das curvas de polarização linear das ligas tratadas a 600°C e 800°C por 100h .....	152
Tabela 34: Medidas de dureza (HV) das ligas experimentais tratadas a 400°C e 475°C.....	162
Tabela 35: Medidas de dureza (HV) das ligas experimentais tratadas a 600°C e 700°C.....	162
Tabela 36: Medidas de dureza (HV) das ligas experimentais tratadas a 800°C e 900°C.....	163
Tabela 37: Valores do percentual de fase magnética calculados no ferritoscópio para ligas tratadas a 400°C e 475°C.....	163
Tabela 38: Fração em massa de fases deletérias para a liga 5Mo4Ni para diversas condições de tratamentos térmicos calculada no GSAS .....	164
Tabela 39: Fração em massa de fases deletérias para a liga 7Mo2Ni para diversas condições de tratamentos térmicos calculada no GSAS .....	164
Tabela 40: Fração em massa de fases deletérias para a liga 7Mo4Ni para diversas condições de tratamentos térmicos calculada no GSAS .....	164

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AISI – American Iron and Steel Institute

ASTM – American Society for Testing and Material

UNS – Unified Numbering System

IPDI – Instituto de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação do Governo do Estado do Ceará

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

EBSD - *Electron Backscattered Scanning Diffraction* (Difração de elétrons retroespalhados)

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

MFA – Microscópio de Força Atômica

MO – Microscópio Óptico

EDS – Energy Dispersive Spectrometry

DRX – Difração de Raios-X

Thermo-Calc ® – Programa computacional de Cálculo Termodinâmico

CALPHAD – Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry

PRE – Pitting Resistance Equivalent

CCC – Cúbica de corpo centrado

CFC – Cúbica de face centrada

TCC – Tetragonal de corpo centrado

$\sigma$  – Fase Sigma

$\chi$  – Fase Chi

$\mu$  – Fase Mu

$\gamma$  – Fase gama (austenita)

$\alpha$  – Fase alfa (ferrita)

$\alpha'$  – Fase alfa linha

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	Objetivo geral .....	25
2.2	Objetivo específico .....	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1	Aços inoxidáveis ferríticos .....	26
3.1.1	Definição e Classificação .....	26
3.1.2	Influência dos elementos de liga .....	28
3.2	Aços inoxidáveis superferríticos.....	29
3.2.1	Propriedades e aplicações.....	29
3.2.2	Precipitação de fases secundárias.....	34
3.2.2.1	Fase sigma ( $\sigma$ ).....	35
3.2.2.2	Fase Chi ( $\chi$ ).....	42
3.2.2.3	Fase alfa linha ( $\alpha'$ ).....	43
3.3	Pesquisas e Desenvolvimento de novas ligas de aço inoxidável ferrítico para a indústria do petróleo.....	48
3.3.1	Análise microestrutural.....	49
3.3.2	Propriedades Mecânicas .....	54
3.3.3	Resistência à corrosão .....	56
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
4.1	Materiais .....	61
4.2	Metodologia.....	64
4.2.1	Termodinâmica Computacional .....	65
4.2.2	Tratamentos térmicos .....	65
4.2.2.1	Tratamento térmico de solubilização .....	66
4.2.2.2	Tratamentos térmicos para precipitação de fases deletérias.....	67



4.2.3	Caracterização Microestrutural.....	68
4.2.3.1	Microscopia óptica .....	68
4.2.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).....	69
4.2.3.3	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD) .....	69
4.2.3.4	Difração de Raios-X (DRX).....	69
4.2.4	Propriedades Mecânicas, Magnéticas e de Corrosão.....	74
4.2.4.1	Medidas de microdureza .....	74
4.2.4.2	Permeabilidade magnética.....	75
4.2.4.3	Ensaio de polarização linear.....	75
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO I – Termodinâmica computacional .....	78
5.1	Diagramas de fase em equilíbrio.....	78
5.2	Diagramas de fração em massa.....	82
5.3	Determinação da temperatura de solubilização .....	87
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO II – Tratamentos térmicos de solubilização .....	90
6.1	Caracterização Microestrutural.....	90
6.1.1	Microscopia óptica (M.O) .....	90
6.1.2	Difração de Raios-X (DRX) .....	91
6.2	Propriedades mecânicas .....	93
6.2.1	Medidas de microdureza Vickers (HV).....	93
6.3	Propriedades de corrosão .....	93
6.3.1	Ensaio de polarização linear .....	93
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO III – Cinética de transformação a 400°C e 475°C .....	96
7.1	Caracterização Microestrutural.....	96
7.1.1	Microscopia óptica (M.O) .....	96
7.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS) .....	97
7.1.3	Difração de Raios-X (DRX).....	100

7.2	Propriedade mecânicas .....	102
7.2.1	Medidas de Microdureza Vickers.....	102
7.3	Propriedades Magnéticas .....	104
7.3.1	Permeabilidade magnética.....	104
7.4	Propriedades de Corrosão .....	106
7.4.1	Ensaio de polarização linear .....	106
8	RESULTADOS E DISCUSSÃO IV – Cinética de transformação de 600°C a 900°C ..	111
8.1	Caracterização Microestrutural.....	111
8.1.1	Microscopia óptica (MO) .....	111
8.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS) .....	118
8.1.3	Difração de elétrons retroespalhados (EBSD).....	127
8.1.4	Difração de Raios-X (DRX).....	134
8.2	Propriedades Mecânicas .....	147
8.2.1	Medidas de microdureza Vickers .....	147
8.3	Propriedade de Corrosão.....	149
8.3.1	Ensaio de Polarização Linear.....	149
9	CONCLUSÕES .....	156
10	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	160
11	APÊNDICE .....	162
11.1	Medidas de microdureza Vickers das amostras em diferentes condições de tratamentos térmicos.....	162
11.2	Quantificação de fase magnética por ferritoscópio para ligas tratadas a 400°C e 475°C	163
11.3	Quantificação de fases deletérias precipitadas calculadas através do programa computacional GSAS .....	163
12	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	165

## 1 INTRODUÇÃO

Pesquisas em aços inoxidáveis ferríticos vêm sendo realizadas durante mais de 10 anos por pesquisadores do Laboratório de Caracterização dos Materiais (LACAM), na Universidade Federal do Ceará (UFC). Essas pesquisas foram conduzidas inicialmente para a adequação metalúrgica das refinarias de petróleo brasileiras, com o objetivo de melhorar a resistência à corrosão naftênica e evitar trincas nos revestimentos internos das torres de destilação.

Os aços inoxidáveis ferríticos são bastante utilizados na indústria em geral por possuírem boas propriedades mecânicas e boa resistência à corrosão (SMITH, 1993). Existem alguns trabalhos que mostram que o aumento do teor de Mo (molibdênio) na composição dos aços pode torná-los uma alternativa em aplicações onde compostos naftênicos oriundos de petróleo pesado estejam presentes (BAPTISTA *et al.*, 2003) (GALLO e EDMONDSON, 2008) (NEGREIROS *et al.*, 2008) (VASCONCELOS *et al.*, 2008). A presença do Mo, no entanto, provoca a precipitação de fases intermetálicas, tais como fase sigma ( $\sigma$ ), fase chi ( $\chi$ ), fase Mu ( $\mu$ ), nitretos como  $\text{Fe}_5\text{Mo}_{13}\text{N}_4$ , carbonetos do tipo  $(\text{Cr, Fe, Mo})_{23}\text{C}_6$  ou carbonitretos de Nb e Ti como Nb(CN) e Ti(CN). A presença destas fases pode ter como consequências a fragilização com perda de resistência à corrosão em temperaturas elevadas (ANDRADE *et al.*, 2008) (GUIMARÃES, 2011) (MOURA *et al.*, 2012) (PARK *et al.*, 2006).

Na primeira etapa das pesquisas foi proposta a substituição do aço inoxidável austenítico 316L, utilizado como revestimento das torres de destilação, por um aço inoxidável ferrítico AISI 444, comercial e com adição de Mo, considerando que o aço AISI 444 teria coeficiente de dilatação térmica compatível ao material estrutural da torre em aço carbono e que a adição de Mo melhoraria a resistência à corrosão naftênica. Os pesquisadores compararam o desempenho dos aços AISI 444 e AISI 316L, a viabilidade da substituição foi comprovada pela compatibilidade da dilatação térmica e menor custo do aço ferrítico, mas a resistência a corrosão naftênica precisava ser melhorada com maior adição de Mo (SOUZA, 2004) (GUIMARÃES, 2004) (COSTA *et al.*, 2006) (ABREU *et al.*, 2006) (SILVA *et al.*, 2008).

Para a segunda fase das pesquisas modificou-se a composição do aço AISI 444 com a variação dos teores de Cr e Mo, ligas de aço ferrítico experimental (FeCrMo) foram fundidas, com teor de Cr variando de 9% a 18% e teor de Mo variando de 5% a 9%, acima do aplicado comercialmente. As ligas experimentais apresentaram melhor resistência à corrosão para adições de no máximo 7% Mo, mas apresentaram redução na tenacidade, crescimento de grão

e precipitação de fases intermetálicas (REIS, 2007) (MOURA, 2010) (GUIMARÃES, 2011) (HERCULANO, 2011).

A terceira fase dessas pesquisas, na qual esta tese está incluída, pretende aumentar o desempenho dos aços inoxidáveis ferríticos, com relação à resistência à corrosão e propriedades mecânicas, conseguido com teores de cromo (Cr) acima de 25% e adições de Mo que melhoram a resistência à corrosão em diversos meios. Os baixos teores de carbono (C) e nitrogênio (N) melhoram a ductilidade, soldabilidade e a resistência à corrosão, permitem a adição de níquel (Ni) para o aumento da tenacidade mantendo a matriz ferrítica e ainda a adição de elementos estabilizadores como o nióbio (Nb) e o titânio (Ti) formadores de carbonetos e nitretos que atuam no refino de grão (ANDRADE *et al.*, 2008) (DOWLING *et al.*, 1999). Os aços com essa composição são conhecidos como aço inoxidável ferrítico de alto desempenho ou aços inoxidáveis superferríticos. Essas ligas podem ser utilizadas em muitos ambientes corrosivos como os das indústrias químicas, refinarias de petróleo, petroquímicas, indústrias de alimento, de papel, em condensadores de calor para água do mar e para outras aplicações marinhas (OLUBAMBI *et al.*, 2009).

Os aços inoxidáveis superferríticos, são comumente utilizados em ambientes com a presença de cloretos, baixo pH ou elevada atividade microbiológica. Elementos como Cr, Mo e N melhoram a resistência à corrosão por pites na presença de cloretos e estão presentes nesses aços (JANIKOWSKI e BLESSMAN, 2008) (NEGREIROS *et al.*, 2008). É interessante observar que o Ni, muito comum como elemento de liga em aços inoxidáveis, pode reduzir a densidade de corrente crítica e elevar o potencial de pite nos aços inoxidáveis austeníticos. A suscetibilidade a corrosão sob tensão nas ligas FeCrNi depende do teor de Ni. (KWON e JANG, 1993).

Neste trabalho ligas experimentais de aço inoxidáveis superferríticos foram desenvolvidas, com 25%Cr, alto teor de Mo (5 e 7%), com adição de Ni (2 e 4%) e de elementos estabilizantes como Ti e Nb. O interesse principal deste trabalho é analisar a influência da variação da composição química na cinética de precipitação das fases deletérias ( $\alpha'$ ,  $\sigma$  e  $\chi$ ) e avaliar seus efeitos nas propriedades mecânica e resistência à corrosão das ligas experimentais de aços inoxidáveis superferríticos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral da presente tese é melhorar o desempenho dos aços inoxidáveis ferríticos com o desenvolvimento de ligas metálicas FeCrMo com teor de Mo acima dos valores aplicados nos aços inoxidáveis ferríticos e superferríticos comerciais, com elevada resistência à corrosão e propriedades mecânicas compatíveis com aços comerciais atualmente em uso na indústria do petróleo e gás, mas com menor custo.

### 2.2 Objetivo específico

Especificamente, no presente trabalho, busca-se avaliar os efeitos da variação da composição química e de tratamentos isotérmicos na cinética de precipitação e transformação de fases em ligas experimentais FeCrMoNi contendo 25%Cr, teores de Mo variando entre 5 e 7% e teores de Ni variando entre 2 e 4%, através de alterações na microestrutura, dureza e resistência à corrosão provocadas pela precipitação de fases deletérias ( $\alpha'$ ,  $\sigma$  e  $\chi$ ) que podem diminuir a resistência mecânica e a resistência à corrosão das ligas durante a fabricação de componentes ou aplicações em altas temperaturas.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Aços inoxidáveis ferríticos

##### 3.1.1 Definição e Classificação

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas Fe-Cr contendo entre 10,5 a 30% de cromo (Cr), baixo teor de carbono ( $C < 0,2\%$ ). Não são endurecíveis por têmpera, mas podem ter aumento de resistência por trabalho a frio. Possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC), ferrítica (ferro- $\alpha$ ). Podem ainda conter adições de elementos de liga como Molibdênio (Mo), Titânio (Ti), Nióbio (Nb), Alumínio (Al), Níquel (Ni) entre outros, que são adicionados com finalidades específicas para melhorar determinadas propriedades do aço (LLEWELLYN e HUDD, 1998). Os primeiros aços inoxidáveis ferríticos foram desenvolvidos inicialmente por dois americanos Frederick M Becket e Christian Dantsizen no período de 1911 a 1914 (FOSSEN, 1963).

Por conterem pouca ou nenhuma adição de Ni, os ferríticos são considerados aços de baixo custo, quando comparados aos austeníticos e duplex (SMITH, 1993). Aços inoxidáveis ferríticos, especialmente as classes com alto Cr, possuem excelente resistência à corrosão sob tensão em meios contendo cloreto, resistência à corrosão atmosférica e oxidação (CHARLES et al., 2013). Duas importantes características que diferenciam os ferríticos dos austeníticos é a baixa expansão térmica e alta condutividade térmica (SANCHES, 2009).

A classificação e aplicabilidade dos aços inoxidáveis ferríticos dependem de sua composição química, isto é, teor de Cr e adição de elementos de liga. A Tabela 1 apresenta a composição química dos principais aços inoxidáveis ferríticos comerciais.

Tabela 1: Composição química dos principais aços inoxidáveis ferríticos comerciais

Aço (ASTM/UNS)	Composição (%)						
	C max	Cr	Mo	Ni max	N max	Ti	Nb
S41003	0,03	10,5-12,5	-	1	0,03	-	-
S40910	0,03	10,5-11,7	-	0,5	0,03	0,5 max.	0,17 max.
S43000	0,08	16 – 18	-	0,75	-	-	-
S43400	0,12	16-18	0,75-1,25				
S44200	0,2	18-23					
S43932	0,03	17-19	-	0,5	0,03	0,75 max.	0,75 max.
S44400	0,025	17,5-19,5	1,75-2,5	1	0,035	0,8 max.	0,8 max.

Fonte: (APERAM, 2013) (ACESITA, 2010)

Os aços que possuem teor de Cr (estabilizador de ferrita) menor que 18%, a microestrutura é uma mistura de ferrita e carboneto. Os teores de intersticiais (C e N) devem ser controlados para evitar a estabilização de austenita, que pode ocorrer quando essas ligas são tratadas termicamente acima de 900°C e com o resfriamento rápido transforma-se em

martensita (SMITH, 1993). Possuem microestrutura potencialmente frágil quando soldadas devido ao efeito da formação de grãos grosseiros na ZAC (Zona Afetada pelo Calor) e precipitação de carbonetos nos contornos de grão (COSTA E SILVA e MEI, 2010). Essas ligas podem ser melhoradas com a adição de elementos estabilizadores como titânio (Ti), nióbio (Nb) e zircônio (Zr) que formam carbonetos e nitretos altamente estáveis deixando a matriz ferrítica com baixo teor de carbono (C) e nitrogênio (N) (CHARLES *et al.*, 2013). Como resultado a microestrutura ferrítica torna-se estável em todas as temperaturas. Os ferríticos estabilizados apresentam melhor usinabilidade, resistência à corrosão por pites, resistência à fluência, soldabilidade e resistência à corrosão intergranular (SMITH, 1993).

Nos ferríticos contendo de 14% a 18% Cr e com adição de Mo acima de 0,5% aumenta-se a resistência à corrosão generalizada e por pites em diversos meios. O aumento de elementos formadores de ferrita (como o Mo) torna essa fase estável em todas as temperaturas e muitos desses aços são estabilizados por adição de Ti e ou Nb (CHARLES *et al.*, 2013). Esse grupo é mais sensível à precipitação de fases intermetálicas sigma ( $\sigma$ ) e Chi ( $\chi$ ), quando aquecidos a altas temperaturas (HSIEH e WU, 2012; XU *et al.*, 2007)

As principais aplicações dos aços inoxidáveis ferríticos comerciais estão apresentados na Tabela 2

Tabela 2: Aplicações de aços inoxidáveis ferríticos comerciais

Aço (ASTM/UNS)	Aplicação
S41003	Usados em transportes como: carros ferroviários, vagões, ônibus. Equipamentos para usinas de açúcar e álcool: coletores de bagaço, mesas alimentadoras, mesas intermediárias, condutores de cana, difusores, coletores de caldo. Também aplicados em prédios, mobiliários urbanos, vigas para pontes, etc.
S40910	Sistemas de exaustão de gases para motores a explosão e estampagem em geral, além de caixas de capacitores.
S43000	Construção civil e arquitetura. Utilizado em utensílios domésticos (baixelas, pias e talheres), eletrodomésticos (fogões, geladeiras, fornos de micro-ondas e lavadoras), balcões frigoríficos e cunhagem de moedas.
S43932	Indústria de petróleo e gás, química e petroquímica, como tetos para tanques de armazenamento de diesel e outros derivados. Construção civil e arquitetura, usinas de açúcar e álcool, sistemas de exaustão (tubos silenciosos), eletrodomésticos (máquinas de lavar roupas, fogões, fornos de micro-ondas) e estampagem geral.
S44400	Aplicações em indústrias química e petroquímica, na construção civil e arquitetura, usinas de açúcar e álcool, além de aquecedores residenciais de água.

Fonte: (APERAM, 2013)

São considerados uma classe especial de aços inoxidáveis ferríticos, aqueles com elevados teores de Cr (maior que 18%) e Mo (maior que 1,5), conhecidos como superferríticos ou ferríticos de alto desempenho. Possuem baixos percentuais em massa de C e N, podem ser

estabilizados com adição de Ti e ou Nb. E o Ni pode ser adicionado para melhorar a tenacidade (CHARLES et al., 2013) (TVERBERG e JANIKOWSKI, 2005).

### 3.1.2 *Influência dos elementos de liga*

Os efeitos dos elementos de liga nos aços e ligas especiais envolvem não apenas alterações nas fases ou constituintes presentes em equilíbrio, mas também na maneira e velocidade com que essas fases se formam. A presença de elementos de liga pode, além disso, alterar as próprias características das fases presentes. (COSTA E SILVA e MEI, 2010)

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

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

Os elementos Cr e Mo podem ser adicionados em conjunto aos aços com diversas finalidades, dentre elas conferir resistência mecânica, resistência à fluência e resistência à corrosão localizada em meios contendo cloreto. A adição de Ni aumenta a tenacidade e a resistência ao impacto, melhora a repassivação em meios redutores. Uma das maneiras mais convenientes de representar o efeito de vários elementos em aços inoxidáveis Fe-Cr-Ni é o diagrama de Schaeffler na Figura 1, frequentemente usado na soldagem. Esse diagrama relaciona os limites das composições de austenita, ferrita e martensita na temperatura ambiente, com os valores do cromo equivalente ( $Cr_{eq}$ ) e níquel equivalente ( $Ni_{eq}$ ), que são empiricamente determinados usando os mais comuns formadores de ferrita e de austenita de acordo com a Equação 1 e Equação 2 (HONEYCOMBE e BHADSHIA, 2006)

$$Cr_{eq} = \%Cr + 2(\%Si) + 1,5(\%Mo) + 5(\%V) + 5,5(\%Al) + 1,75(Nb) + 1,5(\%Ti) + 0,75(\%W)$$

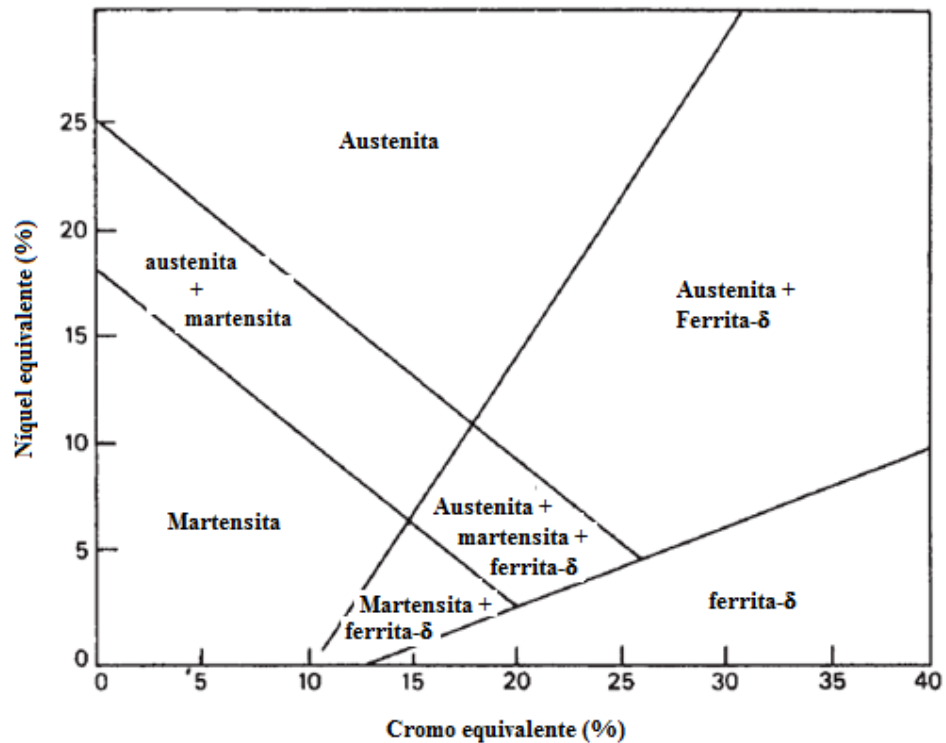
Equação 1

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 0,5(\%Mn) + 0,3(\%Cu) + 25(\%N) + 30(\%C)$$

Equação 2



Figura 1: Diagrama de Schaeffler. Efeito dos elementos de liga na estrutura de aços inoxidáveis Cr-Ni



Fonte: Adaptado (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 2006)

Entretanto, esse método realiza uma avaliação grosseira da microestrutura em função da composição, não levando em conta o efeito da taxa de resfriamento e do tempo de envelhecimento. Portanto, faz-se necessário o conhecimento dos efeitos provocados pela adição desses elementos de liga ao aço utilizando ferramentas mais precisas como análises por termodinâmica computacional.

## 3.2 Aços inoxidáveis superferríticos

### 3.2.1 Propriedades e aplicações

Os aços inoxidáveis de alto desempenho possuem resistência à corrosão significativamente superior em uma grande variedade de meios corrosivos quando comparados com as classes de padrões normais. Sua superioridade na resistência à corrosão por pites e corrosão sob tensão é especialmente evidente em meios contendo íons cloreto (STAMPELLA *et al.*, 2001) (KWON e JANG, 1993). Este desempenho é conseguido através da utilização de elevados teores de elementos de liga, tais como, Cr, Mo e Ni para melhorar a resistência à corrosão e com baixo teor de carbono para preservar essa resistência durante os processos de fabricação e soldagem (TVERBERG e JANIKOWSKI, 2005).

A origem comercial dos aços inoxidáveis de alto desempenho surgiu com o advento do aço fundido com tecnologias de refino que torna possível economicamente produzir composições com teor de carbono muito baixo e controle da composição. Entre essas tecnologias estão a fundição a vácuo, a refusão por indução à vácuo, refusão por escória eletrocondutora e mais notadamente, a vácuo-oxigênio descarbonetação (*VOD – Vacuum-Oxygen Descarburization*) e a argônio-oxigênio descarbonetação (*AOD – Argon-Oxygen Descarburization*) (KOVAK, 2011). O primeiro aço superferrítico, E-Brite 26-1 foi introduzido no mercado em 1970 pela empresa Allied Vacuum Metals. O sucesso do E-Brite promoveu o desenvolvimento de outras ligas, como o aço 29Cr-4Mo (S44700) da DuPont. Em 1974, a Climax Molybdenum começou a comercializar a liga 18Cr-2Mo e alguns meses depois a Deutsche Edelstahlwerke apresentou o aço 28Cr-2Mo. O Monit foi desenvolvido pela empresa Nyby-Uddeholm, na Suécia. Em 1977, nos Estados Unidos, foram desenvolvidos o aço Seacure (Plymouth Tube) e o aço 29-4C (Allegheny Ludlum) (JANIKOWSKI e BLESSMAN, 2008). Os aços superferríticos foram desenvolvidos como uma alternativa de baixo custo para as ligas de titânio e autênticas de alto níquel para aplicação em trocadores de calor para água do mar (RICHAUD-MINIER e GÉRARD, 2008).

Várias pesquisas em aços inoxidáveis superferríticos comerciais ressaltando suas propriedades mecânicas, resistência à corrosão em diversos meios, condutividade térmica e resistência à erosão, mostram o crescimento do uso das ligas de superferríticos em muitas aplicações onde tradicionalmente utilizam-se ligas de Cu-Ni e ligas de Ti (RICHAUD-MINIER *et al.*, 2008) (TVERBERG e JANIKOWSKI, 2005) (KOVAK, 2011).

Os aços inoxidáveis ferríticos de alto desempenho ou aços superferríticos possuem uma microestrutura ferrítica com pequenas quantidades de carbonetos e nitretos estabilizados. A adição de Ni nesses aços pode favorecer a precipitação de austenita quando tratados a temperaturas acima de 750°C (NG *et al.*, 2006). Esses aços não são endurecíveis por tratamentos térmicos, mas na condição de solubilizados apresentam resistência mecânica superior a muitos aços austeníticos. A tenacidade dos aços superferríticos é limitada e pode ser afetada pelo tamanho do grão e pela precipitação de fases secundárias. Na Tabela 3 são apresentados alguns aços inoxidáveis superferríticos comerciais com suas respectivas composições químicas e valores de PRE (*Pitting Resistance Equivalent* – Resistência à corrosão por pites) (TVERBERG e JANIKOWSKI, 2005) (KOVAK, 2011)

Tabela 3: Composição química e PRE de aços inoxidáveis superferríticos

Aço	UNS	Composição (%)						PRE médio
		C max	N max	Cr	Ni	Mo	outros	
<b>444</b>	S44400	0,03	0,035	17,5-19,5	< 1	1,75-2,5	Ti, Nb	23
<b>26-1S</b>	S44626	0,06	0,04	25-27	< 0,5	0,75-1,5	Ti	27
<b>E-BRITE 26-1</b>	S44627	0,02	0,015	25-27	< 0,5	0,75-1,5	Nb	27
<b>MONIT</b>	S44635	0,025	0,035	24,5-26	3,5-4,5	3,5-4,5	Ti, Nb	36
<b>SEA-CURE</b>	S44660	0,03	0,04	25-28	1-3,5	3-4	Ti, Nb	35
<b>AL 29-4C</b>	S44735	0,03	0,045	28-30	< 1	3,5-4,2	Ti, Nb	40
<b>AL 29-4-2</b>	S44800	0,01	0,02	28-30	2-2,5	3,5-4,2	-	40
<b>DIN 1.4575*</b>	-	0,01	0,011	27,5-28,5	3,5-4,5	1,5-2,5	Nb	36

Fonte: (KOVAK, 2011) (VILLANUEVA *et al.*, 2006)\*

O valor do PRE (*Pitting Resistance Equivalent* – Resistência à corrosão por pites) que determina o potencial de resistência à corrosão por pites em aços inoxidáveis é frequentemente expresso em termos da Equação 3 desenvolvida por Rockel em 1978 e testada pela ASTM G 48-99 (JANIKOWSKI e BLESSMAN, 2008)

Equação 3

$$PRE = \%Cr + 3,3 (\%Mo) + 16 (\%N)$$

A corrosão por pites é altamente localizada, provoca a formação de pequenos buracos ou pontos na superfície do componente, possui alta taxa de propagação podendo ser completamente destrutiva em termos de vida do componente (LLEWELLYN e HUDD, 1998). Pode-se comparar os valores do PRE das ligas comerciais de aço inoxidável superferrítico (Tabela 3) com os valores do PRE dos aços comerciais duplex (UNS S32205), aço inoxidável austenítico (316L) e aço inoxidável superaustenítico (UNS S31254), apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Composição e valor do PRE de aço inoxidável austenítico e duplex

Aço	Composição (%)						PRE med
	C	N	Cr	Ni	Mo	outros	
<b>S32205</b>	< 0,03	0,14-0,2	22-23	4,5-6,5	3-3,5	-	34
<b>316L</b>	< 0,03	0,08-0,1	16-18	10-14	2-3	-	23
<b>S31254</b>	< 0,02	0,18 – 0,22	19,5-20,5	17,5-18,5	6-6,5	Cu≤1	42

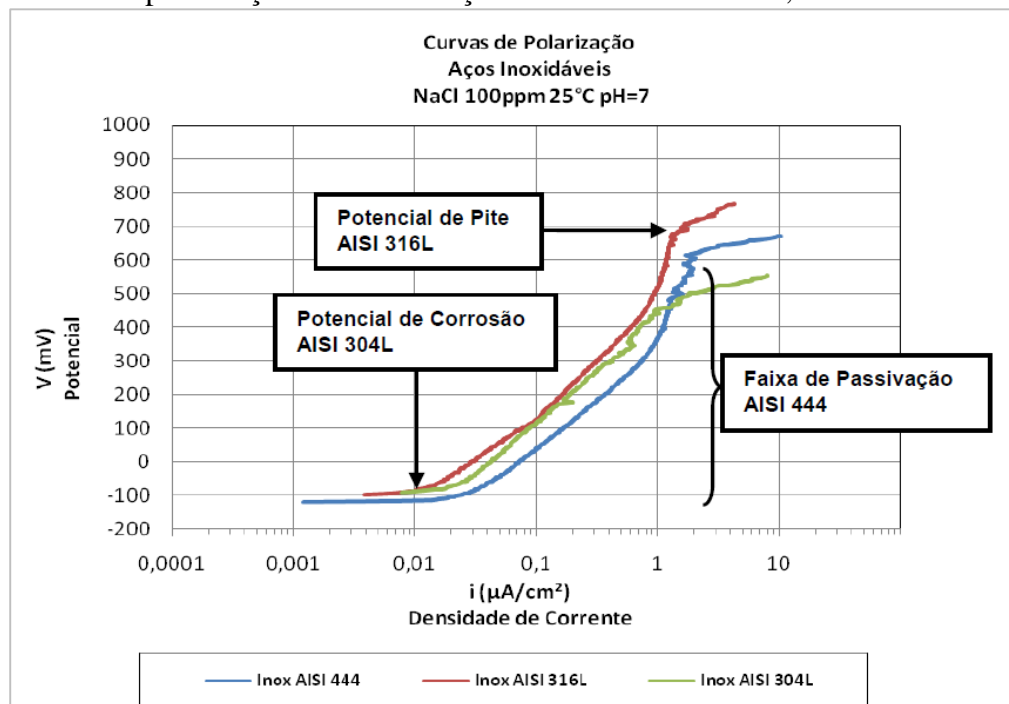
Fonte:(KOVAK, 2011)

SANCHES (2009) comparou a resistência à corrosão por pite entre os aços inoxidável ferrítico AISI 444 e dois aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316L utilizados em trocadores de calor. Os aços foram submetidos a ensaios de polarização potenciodinâmica em meio contendo cloreto em solução de NaCl (concentração 100ppm) na temperatura ambiente. Os ensaios de polarização mostraram que o AISI 304 obteve menor

desempenho quanto a suscetibilidade à corrosão, se comparada ao AISI 316L e AISI 444. E que o aço AISI 444 apresentou resultados comparáveis ao aço AISI 316L sendo possível utilizar o aço AISI 444 como alternativa aos aços AISI 304 e 316L, em trocadores de calor, visando a manutenção de um bom desempenho quanto a resistência à corrosão e a uma possível redução de custos.

A Figura 2 apresenta as curvas de polarização anódica dos aços inoxidáveis AISI 444, 304 e 316L. Para o AISI 444 o potencial de pite ( $E_p$ ) foi de 640 mV, a faixa de potencial de passivação ( $\Delta E_{pass}$ ) foi de 740 mV e a densidade de corrente de passivação foi de  $i_{pass} = 1,25 \mu A/cm^2$ . Enquanto que nas mesmas condições o aço AISI 316L apresentou valores de  $E_p = 660$  mV,  $\Delta E_{pass} = 749$  mV e  $i_{pass} = 0,89 \mu A/cm^2$  e o aço AISI 304 obteve valores de  $E_p = 524$  mV,  $\Delta E_{pass} = 615$  mV e  $i_{pass} = 1,54 \mu A/cm^2$  (SANCHES, 2009).

Figura 2: Curvas de polarização anódica de aços inoxidáveis AISI 444, AISI 316L e 304L

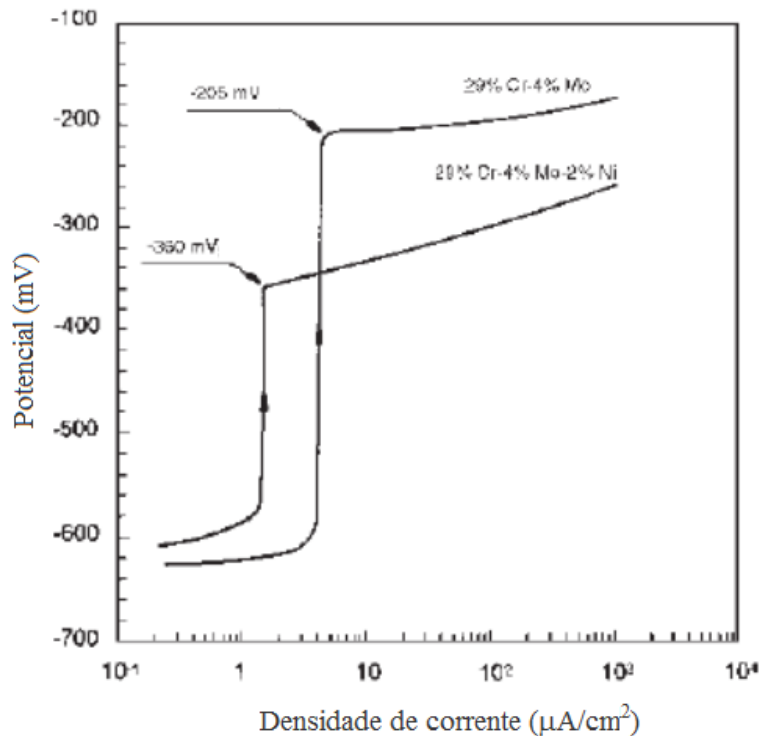


Fonte: (SANCHES, 2009)

KWON e JANG (1993) investigaram a influência do Ni no potencial de pite ( $E_p$ ), na faixa de passivação ( $\Delta E_{pass}$ ) e na densidade de corrente de passivação ( $i_{pass}$ ) de aços inoxidáveis superferríticos em meio contendo cloreto (solução 42% LiCl +  $NH_2CSNH_2$  a  $140^\circ C$ ). As curvas de polarização da Figura 3 para dois aços inoxidáveis superferríticos comerciais de alto Cr, 29%Cr-4%Mo (UNS S44700) e 29%Cr-4%Mo-2%Ni (UNS S44800), mostram que a adição de Ni aumentou a estabilidade do filme passivo indicado pela redução da

densidade de corrente de passivação na liga 29Cr4Mo2Ni. No entanto, a adição de Ni reduziu o potencial de pite e a faixa de passivação da liga contendo 2%Ni indicando a quebra da camada passivadora induzida pelo ataque químico do íon  $\text{Cl}^-$ , caracterizando maior suscetibilidade a corrosão localizada (KWON e JANG, 1993)

Figura 3: Curvas de polarização para aços inoxidáveis superferríticos comerciais 29Cr4Mo e 29Cr4Mo2Ni



Fonte: (JANG e KWON, 2006)

Embora apresente um grande número de vantagens, os aços inoxidáveis superferríticos possuem restrições metalúrgicas com relação à redução da tenacidade com o aumento da espessura, por isso são normalmente empregados com espessura inferior a 2,1 mm. Podem apresentar fragilidade por hidrogênio, que pode ser resolvida com a dissipação do hidrogênio em função da taxa de difusão, recuperando as propriedades originais em poucas horas dependendo da temperatura (JANIKOWSKI e BLESSMAN, 2008). Além disso, estão sujeitos a precipitação de fases deletérias na faixa de temperatura entre 315°C e 900°C. Essas fases provocam a redução da ductilidade dos aços, o que pode ser resolvido com um tratamento térmico de solubilização (NG *et al.*, 2006) (KOUTSOUKIS *et al.*, 2011) (VILLANUEVA *et al.*, 2006)

### 3.2.2 Precipitação de fases secundárias

A alta concentração de elementos de liga nos aços inoxidáveis (austeníticos, ferríticos, duplex e de alto desempenho) afeta a estabilidade microestrutural provocando a precipitação de fases intermetálicas, tais como, sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ) e laves ( $\eta$ ) (PARDAL *et al.*, 2010) (PIMENTA JR. *et al.*, 2000) (ANDRADE *et al.*, 2008) E também a precipitação de fase Mu ( $\mu$ ) para aços contendo maiores teores de molibdênio (MOURA, 2010). A Tabela 5 apresenta o tipo, a fórmula, a faixa de temperatura, a estrutura cristalina e os parâmetros de rede de algumas fases secundárias que podem ocorrer em aços inoxidáveis de alto desempenho.

Tabela 5: Fases secundárias que podem ocorrer em aços inoxidáveis de alto desempenho

Fase	Tipo	Fórmula	Faixa de temperatura	Estrutura	Parâmetros de rede (Å)
Carboneto de Cr	M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	(Cr,Fe,Mo) <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	950-1050°C	Ortorrômbica	a=4,52; b=6,99; c=12,11
Carboneto de Cr	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	(Cr,Fe,Mo) <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	600 – 950°C	CFC	a=10,57-10,68
Carboneto de Cr	M <sub>6</sub> C	(Cr,Fe,Mo) <sub>6</sub> C	700 – 950°C	CFC	a=10,93-11,28
Nitreto de Cr	M <sub>2</sub> N	(Cr,Fe, <sub>2</sub> )N	650 – 950°C	Hexagonal	a=2,77; c=4,46
Nitreto de Cr	MN	CrN	-	CFC	-
Nitreto de FeMo	M <sub>5</sub> N	Fe <sub>5</sub> Mo <sub>13</sub> N <sub>4</sub>	550 – 600°C	Cúbica	a=6,47
Nitreto de NbCr(Z)	MN	(Nb,Cr)N	700 – 1000°C	Tetragonal	a=3,03; c=7,37
Carbonitreto de Ti	MC	Ti(C,N)	700 °C – t.f.	CFC	a=4,24-4,32
Carbonitreto de Nb	MC	Nb(C,N)	700 °C – t.f.	CFC	a=4,38-4,42-
Sigma ( $\sigma$ )	A <sub>x</sub> B <sub>y</sub>	(Fe, Ni) <sub>x</sub> (Cr, Mo) <sub>y</sub>	550 – 1050°C	TCC	a=8,79; c=4,54
Chi ( $\chi$ )	A <sub>48</sub> B <sub>10</sub>	Fe <sub>36</sub> Cr <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub> (Fe,Ni) <sub>36</sub> Cr <sub>18</sub> (Ti,Mo) <sub>4</sub>	600 – 900°C	CCC	a=8,86-8,92
Mu ( $\mu$ )	A <sub>6</sub> B <sub>7</sub>	Fe <sub>7</sub> Mo <sub>6</sub>	300-800°C	Romboédrica	a=4,76; c=25,6
Alfa linha ( $\alpha'$ )	-	CrFe(Cr 61-83%)	350 – 550°C	CCC	a=2,877
Laves ( $\eta$ )	A <sub>2</sub> B	(Fe,Cr) <sub>2</sub> (Mo, Nb, Ti, Si)	550 – 900°C	HC	a=4,73-4,82; c=7,26-7,85
R	-	Fe <sub>22</sub> Mo <sub>18</sub> Cr <sub>13</sub> ; (Fe, Ni) <sub>10</sub> Cr <sub>5</sub> Mo <sub>3</sub> Si <sub>2</sub>	550 – 650°C	Romboédrica	a=10,9; c=19,35
Tau ( $\tau$ )	-	-	550 – 650°C	Ortorrômbica	a=4,05; b=4,84; c=2,86

Fonte: (VOORT *et al.*, 2004) (BROWN *et al.*, 1983)

Em aços inoxidáveis superferríticos, pode ocorrer a precipitação de austenita dependendo da concentração de níquel durante tratamento térmico na faixa de temperatura de 500 a 950°C (ANDRADE *et al.*, 2008) (NG *et al.*, 2006). A fragilização a 475°C, característica do sistema Fe-Cr, ocorre devido a precipitação de fase alfa linha ( $\alpha'$ ) provocando o empobrecimento de cromo na matriz (CORTIE e POLLAK, 1995). Além da precipitação de fases intermetálicas, nos aços inoxidáveis pode ocorrer a precipitação de nitretos como Fe<sub>5</sub>Mo<sub>13</sub>N<sub>4</sub>, carbonetos do tipo (Cr, Fe, Mo)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> ou carbonitretos de Nb e Ti como Nb(C, N) e Ti(C, N) (ANDRADE *et al.*, 2008) (PARK *et al.*, 2006) (KOVAK, 2011). Esses fenômenos de precipitação provocam perdas na tenacidade, ductilidade e resistência à corrosão dos aços

inoxidáveis. Além das fases citadas acima, a fase Mu ( $\mu$ - Fe<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>) que contém cerca de 40% de Fe, 54% de Mo e apenas 6% de Cr, também pode precipitar nos aços ferríticos ligados ao Mo. Em aços ferrítico experimentais Fe9%Cr5Mo tratados a 450°C por 10.000 minutos, a fase  $\mu$  foi identificada com composição 77% de Fe, 14% de Mo e 9% de Cr (HERCULANO, 2011).

Dentre as fases citadas anteriormente (Tabela 5) foram destacadas a seguir as principais características das fases sigma ( $\sigma$ ), chi ( $\chi$ ) e alfa linha ( $\alpha'$ ), os mecanismos de precipitação e os seus efeitos nos aços inoxidáveis ferríticos.

### 3.2.2.1 Fase sigma ( $\sigma$ )

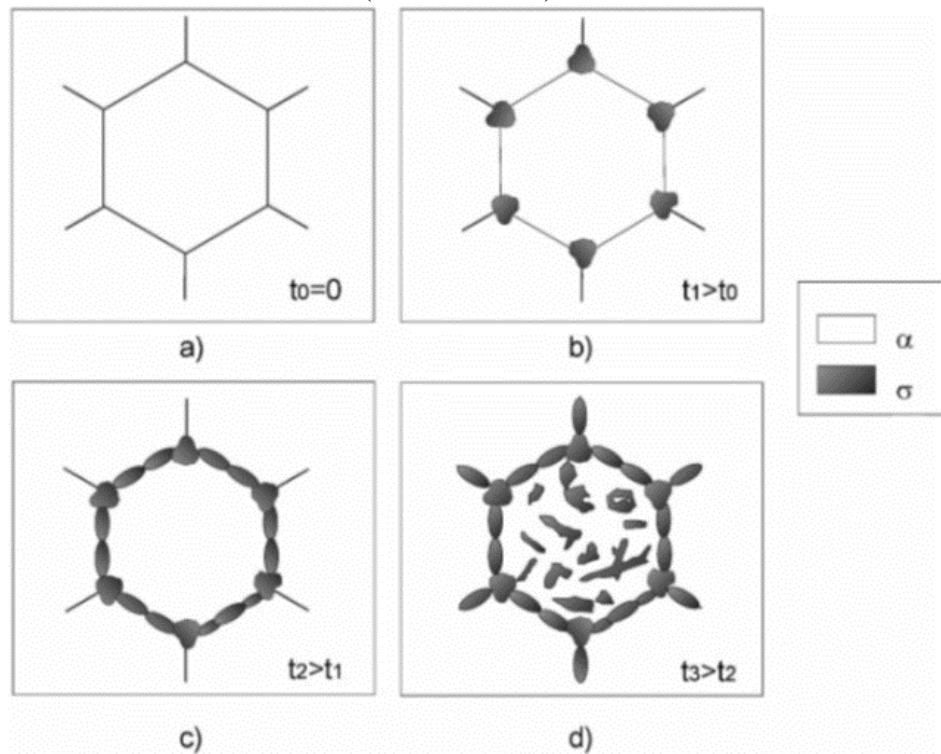
A fase sigma ( $\sigma$ ) possui estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado (TCC), representada por (Fe, Ni)<sub>x</sub>(Cr, Mo)<sub>y</sub>. Ocorre quando o aço é aquecido e resfriado lentamente na faixa de temperatura entre 500 e 1000°C (SMITH, 1993). De acordo com a literatura, a nucleação e o crescimento da fase sigma pode ocorrer de três maneiras distintas (HSIEH e WU, 2012) (MAGNABOSCO, 2009) (PIMENTA JR. *et al.*, 2000) (VILLANUEVA *et al.*, 2006)

- a) nos contornos de grão, especialmente nos pontos triplos;
- b) no interior do grão;
- c) por reação eutetóide da ferrita (ferrita  $\delta \rightarrow$  sigma  $\sigma$  + austenita  $\gamma$ ), formando nova austenita pobre em Cr e Mo.

A Figura 4 apresenta de forma esquemática os sítios de precipitação de fase  $\sigma$  em um aço inoxidável superferrítico DIN 1.4575 (28Cr4Ni2Mo) (VILLANUEVA *et al.*, 2006).

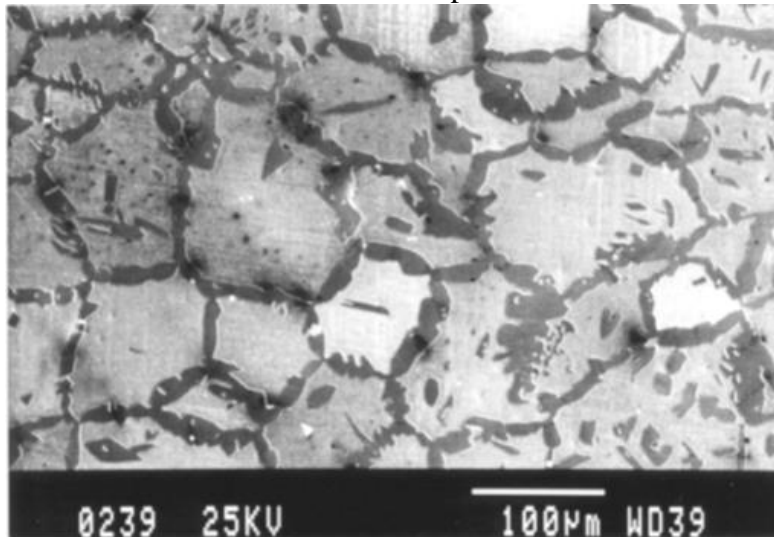
Para aços superferríticos 28Cr4Ni2Mo, a formação de fase  $\sigma$  inicia-se no contorno de grão (principalmente pontos triplos) e acelera após a saturação do contorno de grão precipitando no interior dos grãos. As partículas no interior do grão são mais facetadas do que aquelas precipitadas no contorno, que se apresentam mais arredondadas. A microestrutura do aço inoxidável superferrítico DIN 1.4574 (28Cr4Ni2Mo) após envelhecimento a 850°C por 30 horas apresentou fase  $\sigma$  precipitada no contorno de grão e na matriz ferrítica (Figura 5) (PIMENTA JR. *et al.*, 2000).

Figura 4: Mecanismo de precipitação da fase  $\sigma$  no aço inoxidável superferrítico DIN 1.4575 (28Cr4Ni2Mo)



Fonte: (VILLANUEVA *et al.*, 2006)

Figura 5: Precipitação de fase  $\sigma$  no aço inoxidável superferrítico (DIN 1.4575) envelhecido a 850°C por 30 h



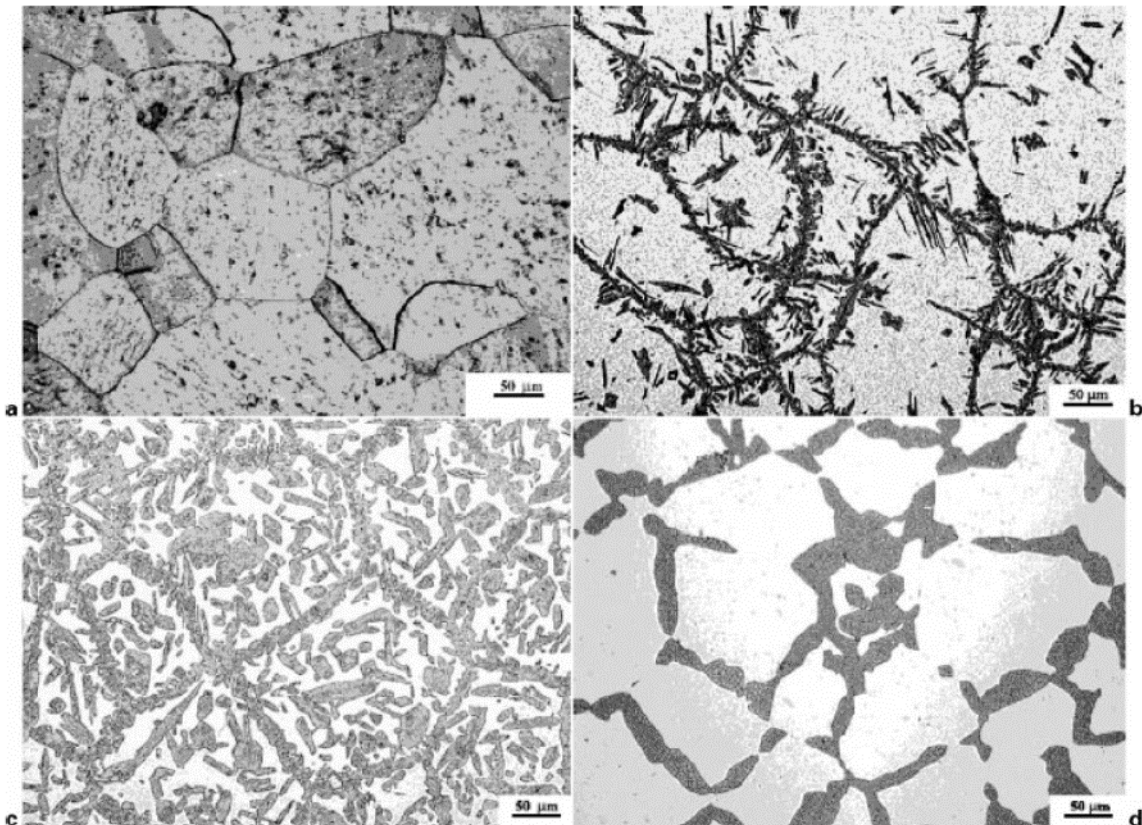
Fonte: (VILLANUEVA *et al.*, 2006)

A temperatura de precipitação tem efeito significativo na morfologia e distribuição das fases precipitadas. Como ilustrado na Figura 6 a microestrutura de amostras de aço inoxidável superferrítico envelhecidas por 60 horas para quatro diferentes temperaturas: 600,



700, 800 e 900°C. Observa-se que o aumento da temperatura de precipitação está associado com a formação de fase sigma com morfologia arredondada e precipitação no contorno de grão. Enquanto que para temperaturas mais baixas a fase sigma apresenta-se mais facetada (em forma de agulhas) especialmente no interior do grão (VILLANUEVA *et al.*, 2006).

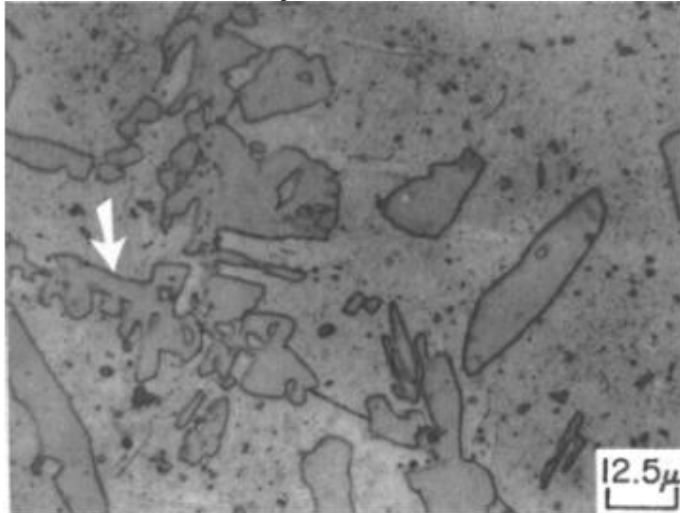
Figura 6: Microscopia óptica do aço inoxidável superferrítico (28Cr4Ni2Mo) envelhecido por 60h na temperatura de: a) 600°C; b) 700°C; c) 800°C e d) 900°C



Fonte: (VILLANUEVA *et al.*, 2006)

Outros aspectos morfológicos podem ser observados na formação de fase  $\sigma$  devido a variação da composição química e do tratamento térmico aplicado. BROWN *et al.* (1983) estudaram a morfologia e a cinética de transformação da fase  $\sigma$  em aços inoxidáveis superferríticos 25Cr3Mo4Ni, observaram que o início da precipitação ocorreu nos contornos de grão e durante o crescimento a fase  $\sigma$  apresentou uma morfologia dendrítica grosseira. O crescimento da fase  $\sigma$  promoveu a redução de Cr e o enriquecimento de Ni na matriz ferrítica resultando na precipitação de austenita nas regiões interdendríticas. A Figura 7 mostra o aspecto da morfologia dendrítica da fase  $\sigma$  observada no aço inoxidável 25Cr3Mo4Ni tratado a 850°C por 300 minutos.

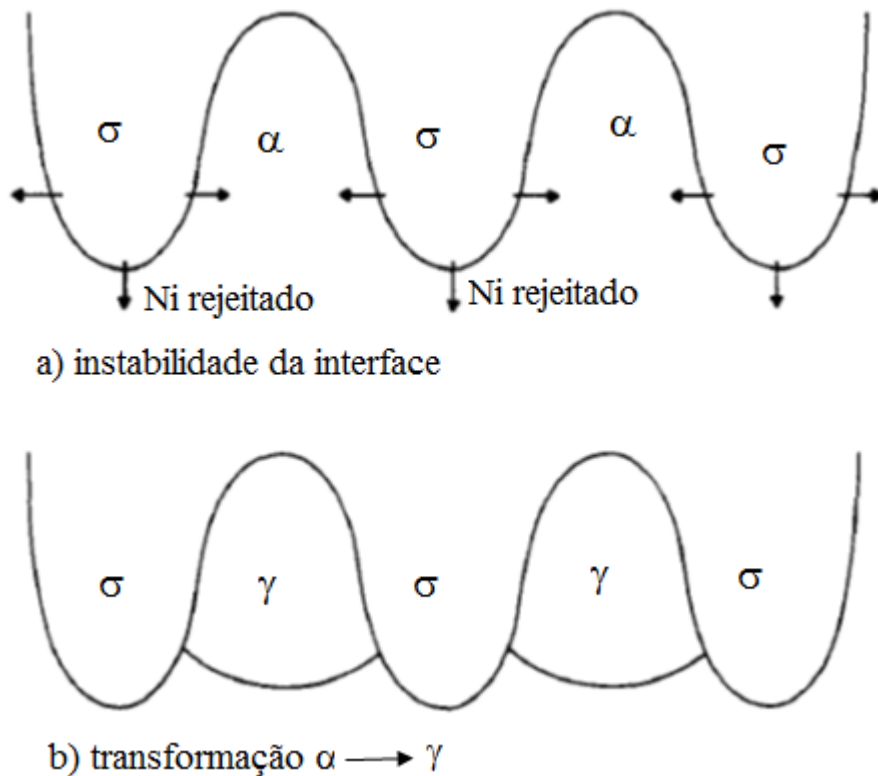
Figura 7: Morfologia dendrítica da fase  $\sigma$  no aço 25Cr3Mo4Ni tratado a 850°C por 300 min



Fonte: (BROWN *et al.*, 1983)

A formação da austenita no aço inoxidável 25Cr3Mo4Ni está esquematicamente apresentada na Figura 8 que mostra o desenvolvimento da morfologia dendrítica da fase  $\sigma$  com a rejeição do Ni para as regiões interdendrítica e posterior transformação da ferrita em austenita.

Figura 8: Modelo de formação da austenita no aço inoxidável superferrítico 25Cr3Mo4Ni



Fonte: (BROWN *et al.*, 1983)

A relação entre a precipitação de fase  $\sigma$  e a quantidade de fase  $\gamma$  formada, também foi observada em uma liga de aço inoxidável ferrítico experimental (25Cr4Mo3Ni) nas temperaturas de 750°C e 850°C, verificou-se que a quantidade de austenita precipitada aumentou com a quantidade de fase  $\sigma$  presente para uma dada temperatura de tratamento (NG *et al.*, 2006). A composição química para essas duas fases ( $\sigma$  e  $\gamma$ ) foi medida por EDS para a liga 25Cr4Mo3Ni tratada a 800°C por 200h e os valores obtidos por NG *et al.* (2006) estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Composição química das fases  $\sigma$  e  $\gamma$  para o aço 25Cr4Mo3Ni tratado a 800°C por 200h

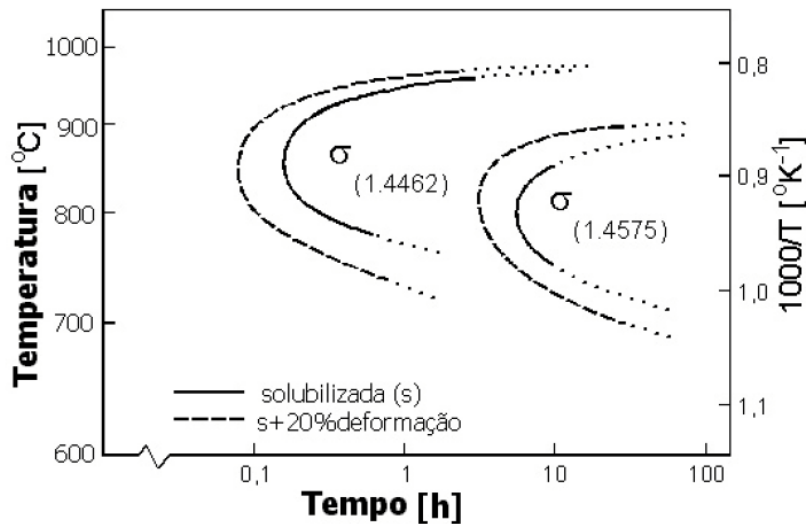
Fases	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe
$\sigma$	28,05	3,78	2,54	62,65
$\gamma$	17,13	1,17	5,88	73,31

Fonte: (NG *et al.*, 2006)

Geralmente, a formação de fase  $\sigma$  é antecedida pela precipitação de fases que atuam como reservatórios de Cr e Mo, por exemplo, a fase  $\chi$ .

Além da influência da temperatura, o tempo de exposição também afeta consideravelmente a transformação da fase  $\sigma$ . O diagrama tempo-temperatura-transformação (TTT) (Figura 9) apresenta o início da precipitação da fase sigma (detectada por difração de Raios-X) em dois aços inoxidáveis (dúplex e superferrítico) solubilizados e laminados a frio (20% redução). Pode-se notar claramente que a precipitação de fase sigma ocorre cerca de duas ordens de grandeza mais rápida no aço dúplex DIN 1.4462 (22Cr3Mo5Ni) do que no aço superferrítico (DIN 1.4575). O nariz da curva do aço dúplex está deslocado para temperatura mais alta que o aço superferrítico. Outra diferença importante é a temperatura limite superior de precipitação de cada aço, a qual é mais alta no aço dúplex, o que significa que a fase  $\sigma$  continua existindo para temperaturas mais altas no dúplex. A deformação a frio acelera a precipitação de fase  $\sigma$  nos dois aços (VILLANUEVA *et al.*, 2006).

Figura 9: Diagrama TTT para o início da precipitação de fase sigma no aço inoxidável dúplex (DIN 1.4462) e no aço inoxidável superferrítico (DIN 1.4575)

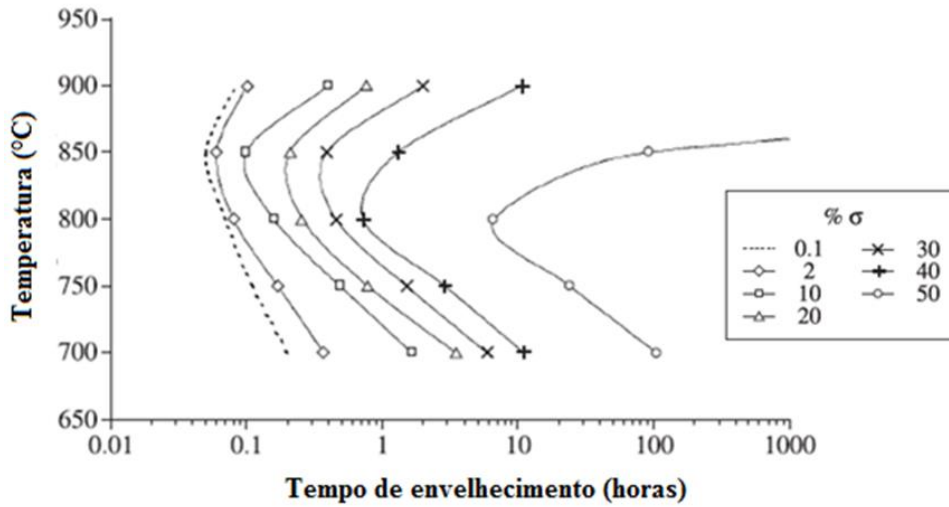


Fonte: (VILLANUEVA *et al.*, 2006)

A cinética de formação da fase  $\sigma$  foi determinada para um aço inoxidável dúplex DIN 1.4462 (22Cr3Mo5Ni) em tratamentos isotérmicos entre 700°C e 900°C. O diagrama TTT da Figura 10 foi gerado por extrapolação matemática a partir das medidas da fração volumétrica da fase  $\sigma$  (Figura 11). A maior formação de fase  $\sigma$  para esse aço ocorreu na temperatura de 850°C. Outra análise realizada foi que a formação da fase  $\sigma$  está fortemente relacionada à redução da fração volumétrica da fase ferrita. E que a fase  $\sigma$  nos aços dúplex nucleia preferencialmente na interface ferrita-austenita ( $\alpha/\gamma$ ).

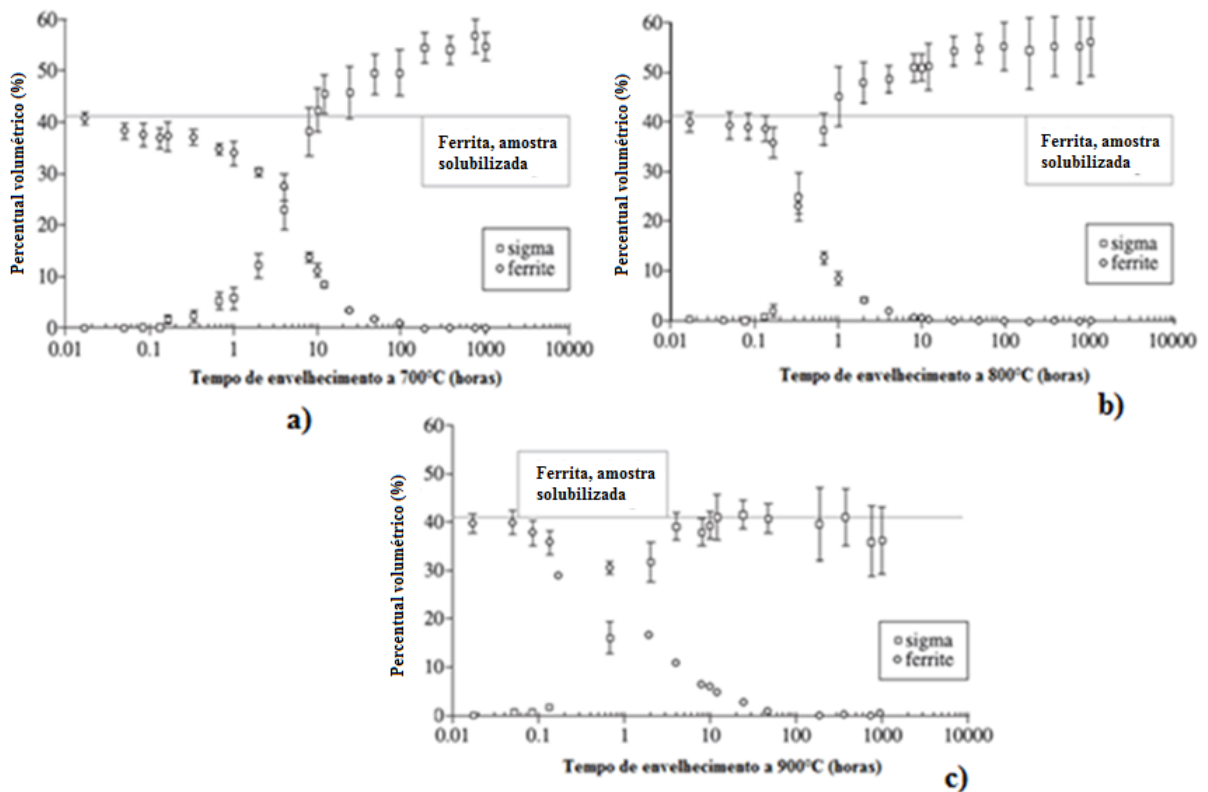
Na Figura 11, para temperaturas de envelhecimento de 700 e 800°C a quantidade de fase  $\sigma$  formada foi maior do que a quantidade de ferrita original, indicando que depois da total dissolução da ferrita (fração volumétrica igual a zero), a fase  $\sigma$  pode crescer a partir da austenita existente. Esse comportamento não foi observado na temperatura de 900°C, onde a quantidade máxima de fase  $\sigma$  formada foi equivalente à quantidade de ferrita inicial. Essas observações sugerem diferenças nos mecanismos de formação de fase  $\sigma$ . Indica que o mecanismo de formação da fase  $\sigma$  é inicialmente governado por precipitação descontínua ou crescimento controlado na interface, e depois da saturação dos sítios, a formação de fase  $\sigma$  muda para crescimento controlado por difusão. Em ambos os casos, no entanto, a difusão de Cr – por nucleação em estágios iniciais ou no crescimento de fase sigma – possui importante papel na cinética de formação da fase sigma (MAGNABOSCO, 2009).

Figura 10: Diagrama TTT para fase sigma entre 700 e 900°C para aço dúplex 22Cr3Mo5Ni



Fonte: (MAGNABOSCO, 2009)

Figura 11: Fração volumétrica das fases ferrita e sigma em função da temperatura de envelhecimento. a) 700°C b) 800°C e c) 900°C.



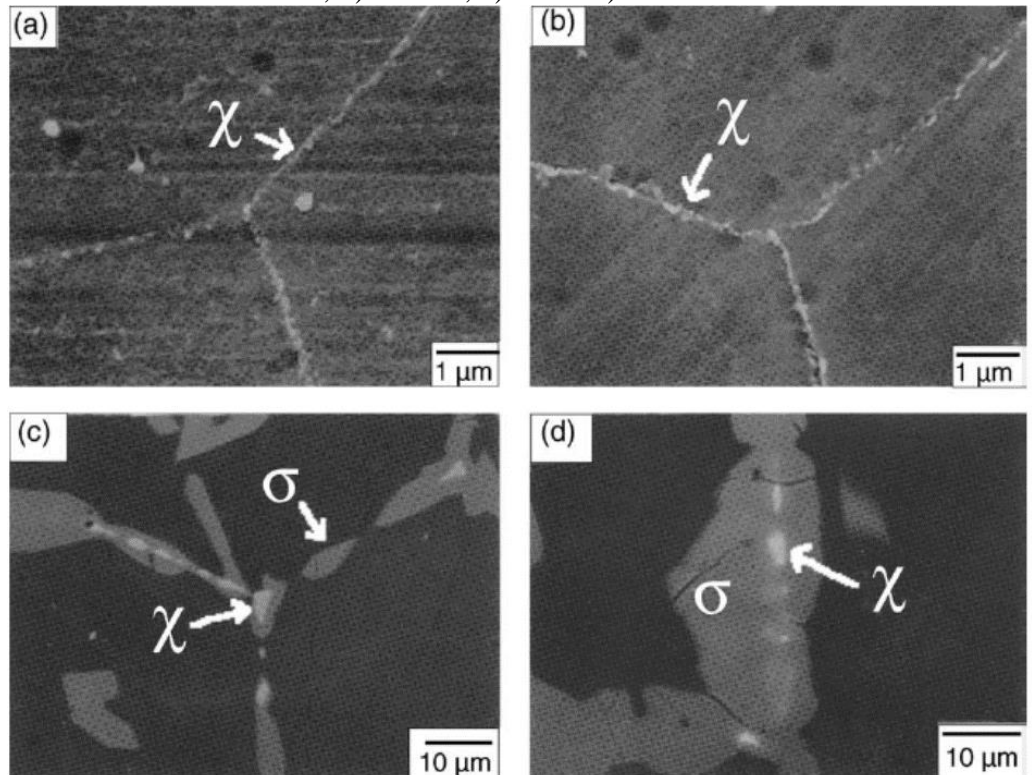
Fonte: (MAGNABOSCO, 2009)

### 3.2.2.2 Fase Chi ( $\chi$ )

A fase Chi ( $\chi$ ) aparece somente nos sistemas: ternário FeCrMo e quaternários FeCrNiMo e FeCrNiTi. Possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). Precipita na faixa de temperatura entre 600°C e 900°C, particularmente no contorno de grão, contornos de macla e em discordâncias na matriz. A precipitação dessa fase no contorno de grão provoca perda localizada de Cr e Mo reduzindo a resistência à corrosão intergranular. A formação de fase  $\chi$  também é responsável pela redução do limite de resistência no escoamento e redução da tenacidade em aços inoxidáveis (BROWN *et al.*, 1983) (XU *et al.*, 2007).

PARK *et al.* (2006) estudaram o mecanismo de formação da fase  $\chi$  em um aço inoxidável ferrítico (Fe-29Cr-4Mo) e constataram que a fase  $\chi$  sempre precipita antes da fase  $\sigma$  que se forma em torno da fase  $\chi$  ao longo dos contornos de grão, indicando que a fase  $\chi$  atua como precursora da formação da fase  $\sigma$ . Esse fenômeno também foi observado por MOURA (2010) em aços ferríticos experimentais (Fe9Cr9Mo) laminadas a quente. A Figura 12 ilustra esse mecanismo de formação em aço inoxidável superferrítico.

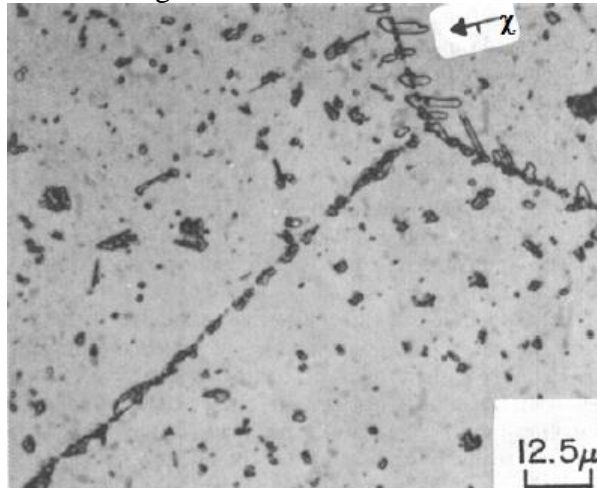
Figura 12: Micrografia obtida em MEV de uma liga Fe29Cr4Mo envelhecida a 850°C por: a) 5 min; b) 20 min; c) 10h e d) 50h



Fonte:(PARK *et al.*, 2006)

BROWN *et al.* (1983) também observaram uma associação da fase  $\chi$  com a fase  $\sigma$ , para aços inoxidáveis ferríticos Fe25Cr3Mo4Ni tratados a 850°C por 100 min (Figura 13), e que a fase  $\chi$  possuía uma morfologia semelhante a dedo quando proveniente de um contorno de grão.

Figura 13: Microestrutura da liga Fe25Cr3Mo4Ni tratados a 850°C por 100min



Fonte: (BROWN *et al.*, 1983)

A precipitação de fase  $\chi$  foi observada em aços inoxidáveis superferríticos 25Cr3Mo4Ni (BROWN *et al.*, 1983), 25Cr4Mo3Ni (NG *et al.*, 2006) e 29Cr4Mo (PARK *et al.*, 2006). No entanto, para o aço inoxidável superferrítico 28Cr2Mo4NiNb não foi detectada fase  $\chi$  na faixa de temperatura entre 600°C e 900°C (VILLANUEVA *et al.*, 2006) (PIMENTA JR. *et al.*, 2000) (ANDRADE *et al.*, 2008). O aumento do teor de Cr e redução do teor de Mo favorece à formação de fase  $\sigma$  em detrimento da fase  $\chi$ .

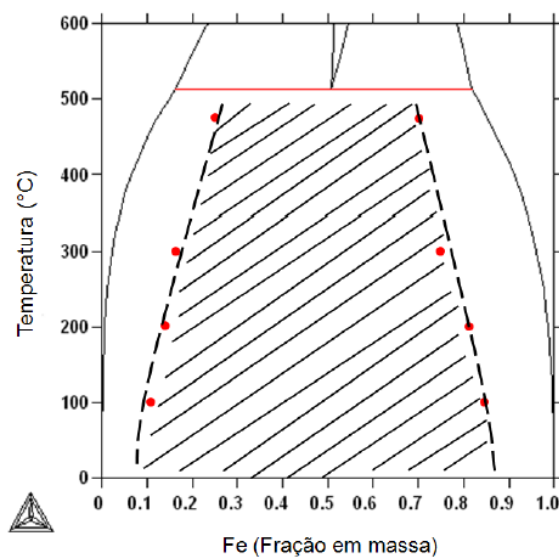
### 3.2.2.3 Fase alfa linha ( $\alpha'$ )

A fase alfa linha ( $\alpha'$ ) possui estrutura CCC, contém principalmente Cr e Fe, porém é mais rica em Cr (contendo aproximadamente entre 61-83%Cr), com um parâmetro de rede similar ao parâmetro de rede da fase ferrita (fase  $\alpha$ ). A fase  $\alpha'$  é responsável pela fragilização a 475°C, que ocorre em ligas Fe-Cr contendo entre 13 a 90%Cr. Precipita na faixa de temperatura entre 350°C e 550°C. Os precipitados são extremamente pequenos e sua presença é acompanhada por um aumento na dureza, no limite de escoamento e no limite de resistência, enquanto ocorre perda de resistência à corrosão, redução da tenacidade e do alongamento (CORTIE e POLLAK, 1995) (SORIANO-VARGAS *et al.*, 2010) (PARDAL, 2012).



A fase  $\alpha'$  pode ser formada a partir de dois mecanismos: decomposição espinodal da ferrita ( $\alpha \rightarrow \alpha + \alpha'$ ) e nucleação e crescimento (KOSTORZ et al., 2001). A decomposição espinodal no sistema Fe-Cr assume a forma da transformação de uma solução sólida CCC (ferro- $\alpha$ ), em duas fases coerentes CCC ( $\alpha + \alpha'$ ), que são respectivamente enriquecidas de Fe e Cr. Observando a Figura 14, a decomposição espinodal ocorre dentro da porção central do domo de miscibilidade (região hachurada) do sistema Fe-Cr, delimitada pelo espinodal químico (linha pontilhada). Do lado de fora da região central no domo de miscibilidade delimitado pelo espinodal químico, a decomposição irá proceder por nucleação e crescimento. O ponto de transição entre os mecanismos de decomposição espinodal e nucleação e crescimento depende da composição da ferrita e da temperatura de transformação (CORTIE e POLLAK, 1995) (BINDER e FRATZL, 2001)

Figura 14: Detalhe do domo de miscibilidade do diagrama binário Fe-Cr, mostrando os limites do espinodal químico.

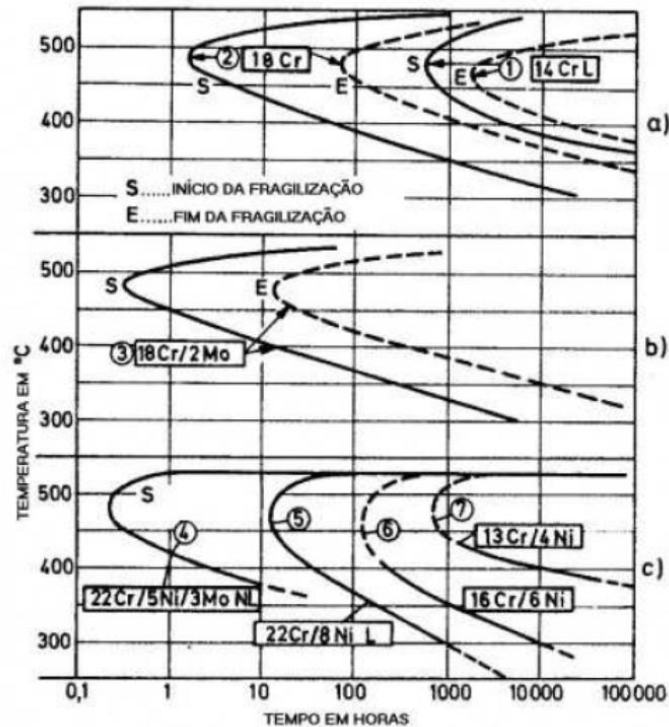


Fonte: (MÉLO, 2010)

Para os aços inoxidáveis ferríticos contendo 14%Cr e 18%Cr, a adição de 2% de Mo nessas ligas, reduz o tempo de envelhecimento necessário para a formação de fase  $\alpha'$  (GROBNER, 1973). Enquanto a adição de Ni altera as flutuações de composição formadas pelo mecanismo de decomposição espinodal, além de promover a fase  $\alpha'$  como produto final, movendo o ponto de transição para teores menores de Cr (CORTIE e POLLAK, 1995). Na Figura 15, observa-se que o tempo de incubação para formação de fase  $\alpha'$  é reduzido à medida que aumenta o teor de Cr no aço, enquanto que as curvas TTT sofrem um deslocamento para tempos mais curtos e intervalos de temperatura mais amplos com o aumento do teor de Cr.



Figura 15: Diagrama TTT para precipitação de alfa linha



Fonte:(TERADA, 2003)

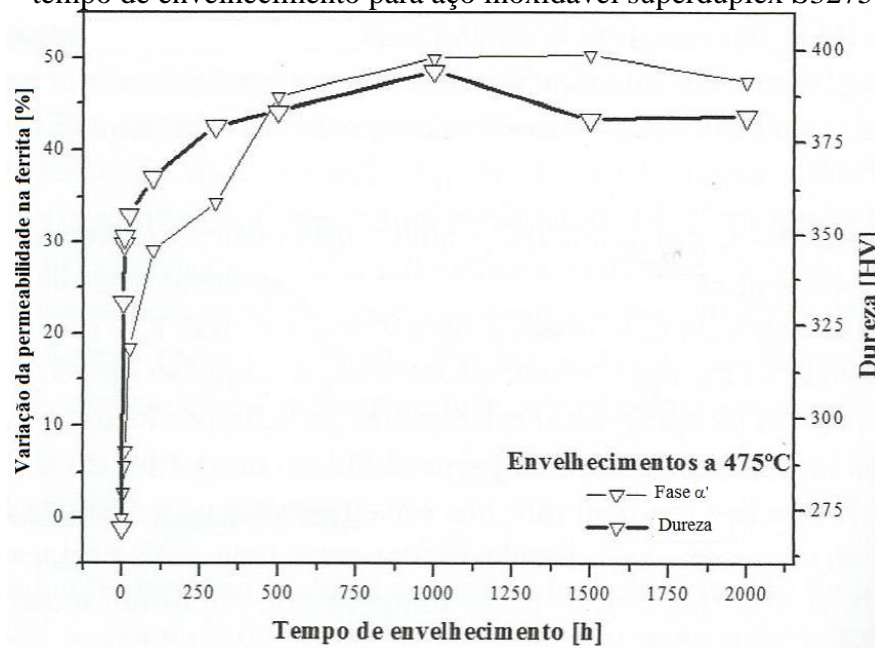
As regiões onde a fase  $\alpha'$  está presente exercem um efeito de restrição na mobilidade das discordâncias devido às diferenças no parâmetro de rede, na composição química e provavelmente nas propriedades magnéticas, essas restrições são consequentemente responsáveis pelo endurecimento e fragilização da microestrutura (CORTIE e POLLAK, 1995).

Vários autores verificaram que a diminuição da fração volumétrica de ferrita ( $\alpha$ ), magnética, sugere a formação de fase alfa linha ( $\alpha'$ ) que é uma fase paramagnética (CORTIE e POLLAK, 1995) (PARDAL, 2012) (VASCONCELOS *et al.*, 2008).

PARDAL (2012) estudou a variação da ferrita, medida por ferritoscópio (mede a permeabilidade magnética do aço), em função do tempo de tratamento térmico à 475°C para um aço inoxidável duplex e o resultado pode ser observada na Figura 16, que apresenta comparativamente, os valores da permeabilidade magnética (medida por ferritoscópio) e da dureza (HV) obtidos em amostras de um aço inoxidável superduplex S32750 (25Cr7Ni3Mo0,25Cu) envelhecidas a 475°C por 2000h. O comportamento de ambas as curvas é bastante semelhante, conforme o aumento do tempo de envelhecimento. PARDAL (2012) concluiu que para determinar o impacto produzido em equipamentos e tubulações de processo, no caso de eventuais descontroles operacionais, podem ser utilizadas medições de dureza e/ou

propriedades magnéticas baseadas na permeabilidade magnética da fase ferrita em determinadas regiões do equipamento, para estimar o possível acúmulo de danos no mesmo, com isso, evita-se paradas imprevistas de equipamentos e falhas em serviço

Figura 16: Curva do percentual de fase paramagnética ( $\alpha'$ ) e da dureza a 475°C em função do tempo de envelhecimento para aço inoxidável superduplex S32750

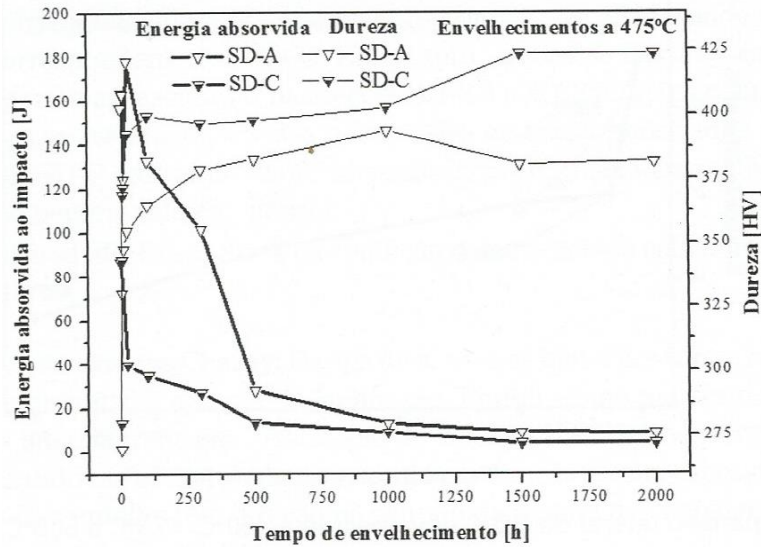


Fonte: (PARDAL, 2012)

A Figura 17 apresenta a relação entre a energia absorvida e a dureza de amostras de dois aços inoxidáveis superduplex, S32750 (25Cr7Ni3Mo0,25Cu) e S32760 (25Cr7Ni3Mo0,6Cu), tratadas a 475°C em função do tempo de envelhecimento. Destaca-se que após 10h de tratamento térmico ambos os aços apresentaram redução da tenacidade associada ao aumento da dureza (PARDAL, 2012)

A presença de fase  $\alpha'$  no material provoca aumento na dureza, no limite ao escoamento e no limite à resistência à tração, enquanto reduz a tenacidade, o alongamento e a resistência à corrosão. Vários pesquisadores utilizaram ensaios que avaliaram a variação na dureza, na resistência à corrosão e nas propriedades magnéticas para identificar as alterações nas propriedades dos materiais fragilizados pela formação de fase  $\alpha'$  (AKITA *et al.*, 2011) (SORIANO-VARGAS *et al.*, 2010) (SOUZA *et al.*, 2005) (VASCONCELOS *et al.*, 2008).

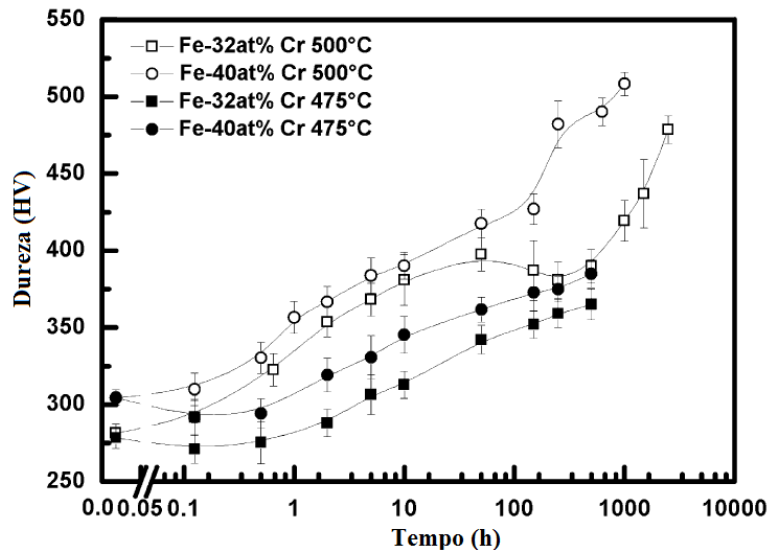
Figura 17: Curvas da energia absorvida (J) e da dureza (HV) de dois aços superduplex, SD-A (S32750) e SD-C (S32760) a 475°C em função do tempo de envelhecimento.



Fonte: (PARDAL, 2012)

A variação da dureza em função do tempo e da temperatura de envelhecimento pode ser observada na Figura 18 para ligas experimentais de aços inoxidáveis superferríticos Fe32%Cr e Fe40%Cr comparando amostras envelhecidas a 475°C e 500°C por até 500h. Evidencia-se que assim como nos aços superduplex, os aços superferríticos sofrem aumento da dureza na faixa de temperatura entre 475°C e 500°C relacionada a precipitação de fase  $\alpha'$  (SORIANO-VARGAS *et al.*, 2010) (CORTIE e POLLAK, 1995)

Figura 18: Curvas de dureza (HV) para ligas experimentais Fe32%Cr Fe40%Cr em função do tempo de envelhecimento para temperaturas de 475°C e 500°C



Fonte: (SORIANO-VARGAS *et al.*, 2010)

### 3.3 Pesquisas e Desenvolvimento de novas ligas de aço inoxidável ferrítico para a indústria do petróleo

Nesse tópico será apresentada uma visão geral dos resultados dos mais de 10 anos de estudos em aços inoxidáveis ferríticos para aplicação na indústria do petróleo, realizados por grupos de pesquisa da Universidade Federal do Ceará (UFC). Essas pesquisas foram norteadas inicialmente pela necessidade de adequação metalúrgica do parque de refino brasileiro, na tentativa de encontrar uma alternativa para o revestimento interno das torres de destilação que fosse resistente à corrosão naftênica e possuísse coeficiente de dilatação térmica compatível ao material estrutural da torre em aço carbono.

Inicialmente, comparou-se o desempenho do aço ferrítico AISI 444, comercial e com adição de Mo, com um aço austenítico AISI 316L para aplicação em torres de destilação (SOUZA *et al.*, 2005) (COSTA *et al.*, 2006) (ABREU *et al.*, 2006) (GUIMARÃES, 2004) (SILVA *et al.*, 2008). Em seguida, modificou-se a composição do aço AISI 444 com a adição de Cr e Mo e ligas de aço ferrítico experimental (FeX%CrY%Mo) foram fundidas, variando-se o teor de Cr (X = 9% a 18%) e o teor de Mo (Y = 5% a 9%) (REIS, 2007) (MOURA, 2010) (GUIMARÃES, 2011) (HERCULANO, 2011) (MOURA *et al.*, 2012). Vários pesquisadores investigaram aspectos relativos a metalurgia física desses aços, tais como, caracterização microestrutural, propriedades mecânicas, soldabilidade, precipitação de fases, conformação plástica, textura cristalográfica e resistência à corrosão. As composições químicas e valores de PRE de todas as ligas experimentais e comerciais estudadas durante essas pesquisas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Comparação da composição química e PRE das ligas experimentais com aços comerciais AISI 444, AISI 316, 9Cr1Mo e S44660.

Ligas	Composição química (% em massa)							
	Cr max	Mo max	Ni	C	N	Nb+Ti	Fe	PREn
9Cr5Mo	9,5	5,3	<0,02	<0,03	<0,03	-	Equil.	27,5
9Cr7Mo	9,5	7,3	<0,02	<0,03	<0,03	-	Equil.	34,1
9Cr9Mo	9,6	9,3	<0,02	<0,03	<0,03	-	Equil.	40,7
11Cr9Mo	11,1	9,2	<0,02	<0,03	<0,03	-	Equil.	41,8
13Cr5Mo	13,1	5,5-6,5	<0,02	<0,03	<0,03	-	Equil.	30
13Cr9Mo	13,2	9,4	<0,02	<0,03	<0,03	-	Equil.	43,2
15Cr5Mo	15,6	5,3	<0,02	<0,03	<0,03	-	Equil.	33,5
17Cr5Mo	17	5,5-6,5	<0,02	<0,03	<0,03	-	Equil.	34,3
18Cr7Mo	18,3	7,7	<0,02	<0,03	<0,03	-	Equil.	44,1
AISI 444*	17,6	2	<0,2	<0,03	<0,012	<0,129Ti	Equil.	23,6
9Cr1Mo*	9	1	-	<0,15	<0,02	-	Equil.	12,6
AISI 316*	17	2,5	12 max	<0,08	<0,1	-	Equil.	26,8

Fonte: (SOUZA, 2004) (REIS, 2007) (MOURA, 2010); \*Aços comerciais

Várias técnicas foram empregadas para a caracterização microestrutural e determinação das propriedades mecânicas das ligas pesquisadas. Foram utilizados cálculos do Thermo-Calc, base de dados TCFE6, para a construção dos diagramas da fração em massa de cada fase em função da temperatura com a finalidade de identificar e quantificar a precipitação de fases deletérias. Foram realizados tratamentos térmicos para investigar a precipitação das fases identificadas pelo Thermo-Calc e avaliar os efeitos destas fases na microestrutura, propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Estudos da textura cristalográfica também foram realizados para verificar a conformabilidade das ligas investigadas.

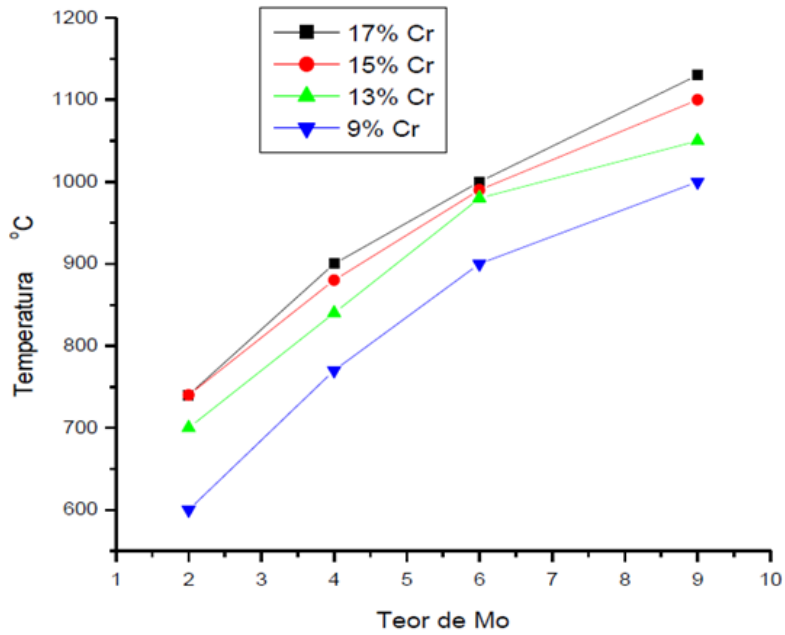
#### **3.3.1 Análise microestrutural**

O primeiro aspecto investigado pelos pesquisadores foi a temperatura de solubilização do aço AISI 444 e depois das ligas FeCrMo (SOUZA, 2004) (REIS, 2007). Para em seguida comparar o aspecto microestrutural das ligas solubilizadas com a microestrutura das ligas após tratamentos térmicos para a precipitação de fases.

Verificou-se que o aço AISI 444 atinge uma solubilização completa na temperatura de 800°C (SOUZA, 2004) (COSTA *et al.*, 2006). Enquanto que as ligas com maiores percentuais de Mo a solubilização completa ocorre entre 900°C e 1100°C. O aumento do teor de Mo provocou uma acentuada elevação da temperatura de solubilização, enquanto que a adição de Cr provocou um menor efeito na elevação da temperatura de solubilização. (REIS, 2007) (MOURA, 2010). O efeito da variação dos teores de Mo e Cr com relação a temperatura de solubilização está apresentado na Figura 19.

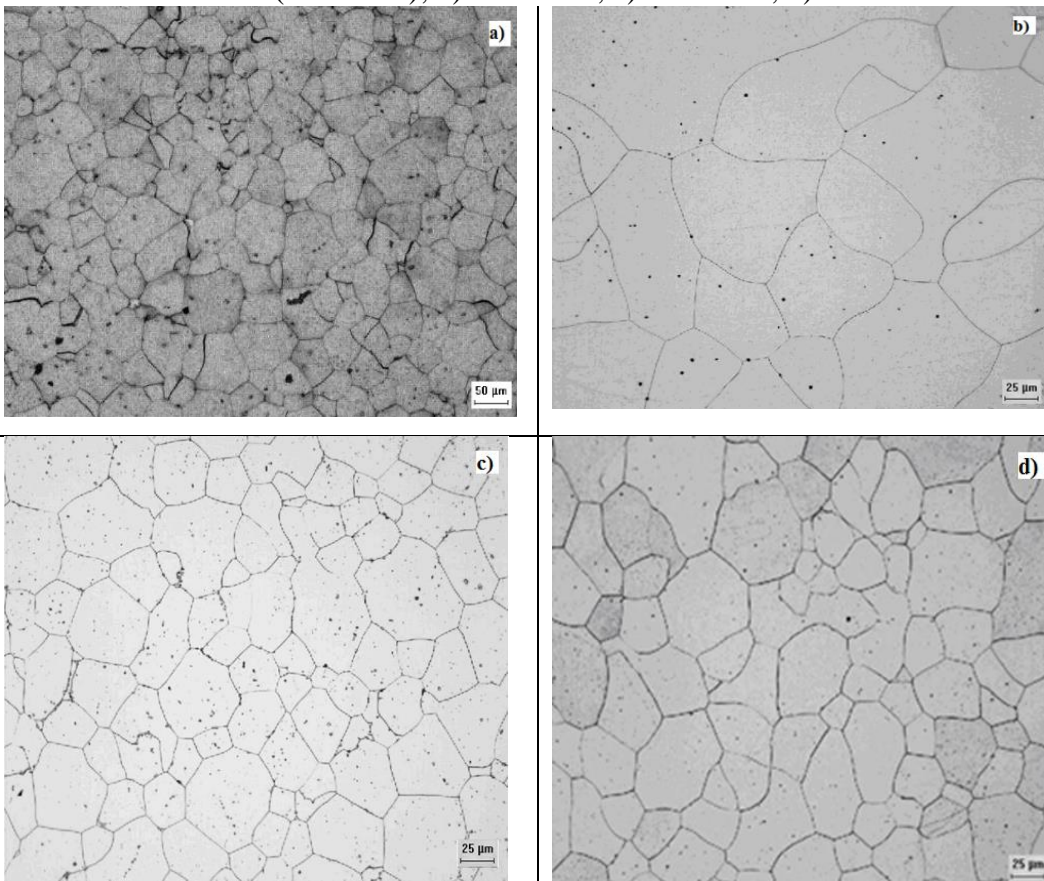
O aspecto microestrutural após tratamento térmico de solubilização pode ser comparado para o aço 444 e para as ligas experimentais FeCrMo observando-se a Figura 20. As ligas de aço FeCrMo solubilizadas apresentaram microestrutura completamente ferrítica com finos carbonetos de cromo dispersos na matriz (REIS, 2007) (MOURA, 2010). Enquanto que o aço AISI 444, devido a presença de Nb e Ti em sua composição, apresentou carbonetos ou nitretos (Ti e/ou Nb) distribuídos na matriz, além da microestrutura ferrítica com carbonetos de cromo (SOUZA, 2004). A Figura 21 mostra os detalhes dos carbonetos (ou nitretos) dos elementos estabilizantes (Ti e/ou Nb), apresentando forma hexagonal observados por microscopia de força atômica (MFA) (ABREU *et al.*, 2006).

Figura 19: Variação da temperatura de solubilização em função da variação dos teores de Cr e Mo (REIS, 2007)



Fonte: (REIS, 2007)

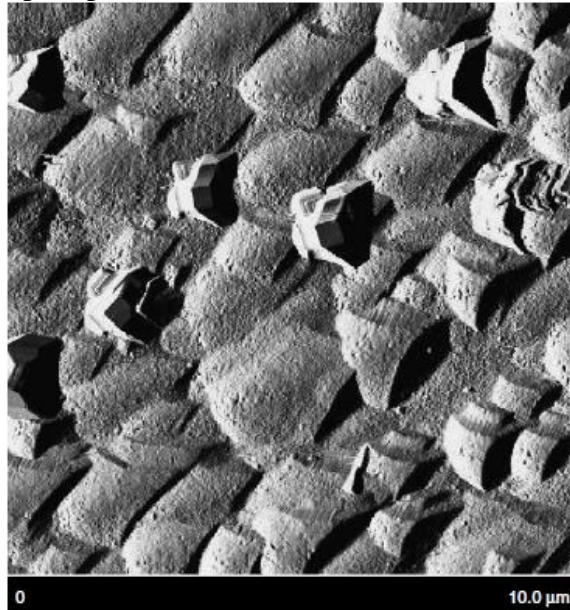
Figura 20: Aspecto da microestrutura dos aços após tratamento térmico de solubilização a) AISI 444 (17Cr2Mo); b) 17Cr5Mo; c) 15Cr5Mo; d) 9Cr5Mo



Fonte: (SOUZA, 2004) (MOURA, 2010)



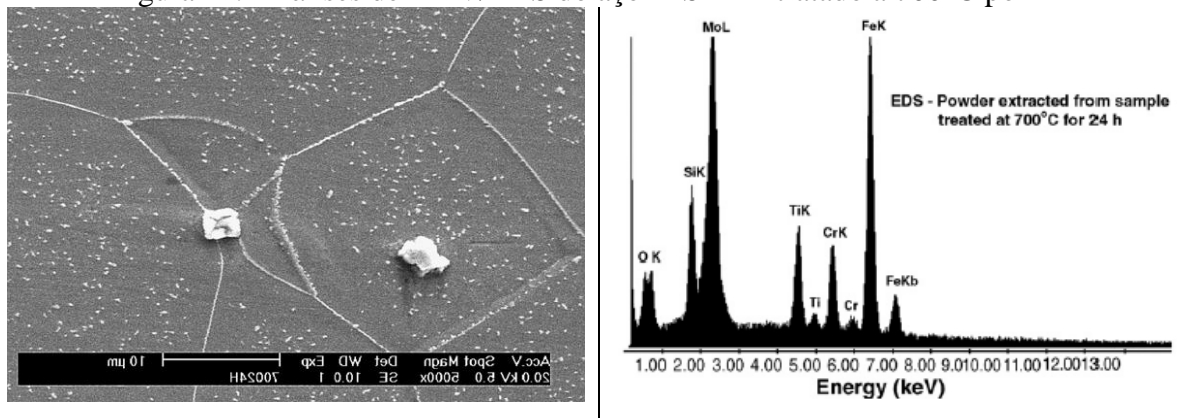
Figura 21: Aspecto dos precipitados de elementos estabilizantes obtidos MFA



Fonte: (ABREU *et al.*, 2006)

Aspectos microestruturais com relação à precipitação de fases deletérias nos aços inoxidáveis ferríticos foram investigados em várias faixas de temperatura e tempos de envelhecimento. O aço AISI444 não apresentou precipitação de fase sigma para a faixa de temperatura 560 a 800°C para tempo de exposição de até 100h. Foram identificados outros precipitados baseando-se nas análises de MEV/EDS, tais como, fases FeMo ( $\text{Fe}_2\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}_7\text{Mo}$  e  $\text{Fe}_{63}\text{Mo}_{37}$ ), além de carbonitretos de Ti e Nb. A Figura 22 apresenta análises obtidas por MEV/EDS do aço AISI 444 tratado a 700°C por 24h identificando a presença de fases com alto teor de Mo (TAVARES *et al.*, 2008).

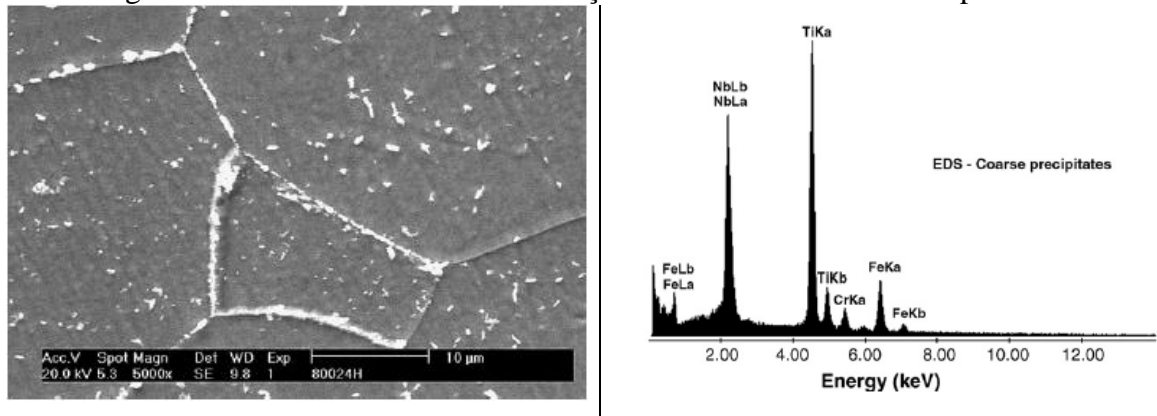
Figura 22: Análises de MEV/EDS do aço AISI 444 tratado a 700°C por 24h



Fonte:(TAVARES *et al.*, 2008)

A Figura 23 apresenta análise de MEV/EDS do aço AISI 444 tratado a 800°C por 24h identificando a presença de carbonitretos de Ti e Nb dispersos na matriz (TAVARES *et al.*, 2008).

Figura 23: Análise de MEV/EDS do aço AISI 444 tratado a 800°C por 24h



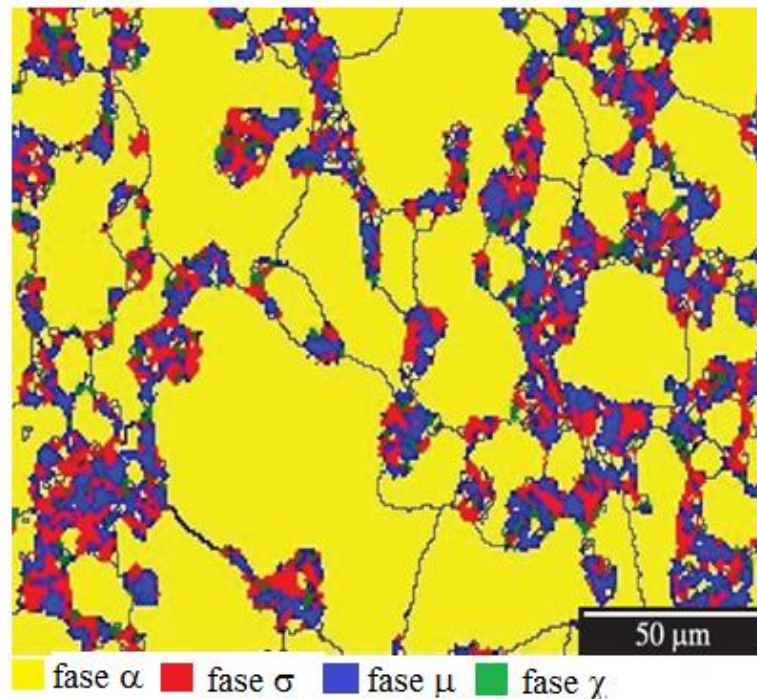
Fonte: (TAVARES *et al.*, 2008)

A identificação de fases deletérias e seu mecanismo de dissolução foi observado em imagens obtidas por EBSD em ligas experimentais FeCrMo. A Figura 24 mostra um mapa de fases da liga 9Cr9Mo laminada a quente a uma temperatura inicial de 1100°C e resfriada ao ar. Foram identificadas a presença de fases  $\sigma$  (vermelha),  $\mu$  (azul) e  $\chi$  (verde) no contorno de grão da ferrita  $\alpha$  (amarelo). O mapa de fases também revela que essas fases estão concentradas nos pontos triplos dos contornos de grão e que as fases  $\mu$  e  $\chi$  são favorecidas pela presença de Mo (MOURA, 2010)

MOURA (2010) observou dois processos de nucleação durante a dissolução das fases intermetálicas e solubilização da matriz ferrítica com o aumento do tempo de recozimento para a liga 9Cr9Mo. A Figura 25 apresenta a orientação dos grãos e o mapa de fases para a liga 9Cr9Mo antes e após tratamento térmico de solubilização. O processo de reorientação de contornos de grão de baixo ângulo e subsequente crescimento de grão durante a transformação da matriz ferrítica é similar ao processo de nucleação durante o processo de recristalização. Uma vez formado o subgrão, esse é capaz de crescer sobre seus vizinhos por migração de seus subcontornos assistida termicamente. O subcontorno em migração absorve discordâncias, aumentando sua diferença de orientação, sua energia e sua mobilidade até que se transforma em um contorno de alto ângulo (PADILHA e SICILIANO JR, 2005).



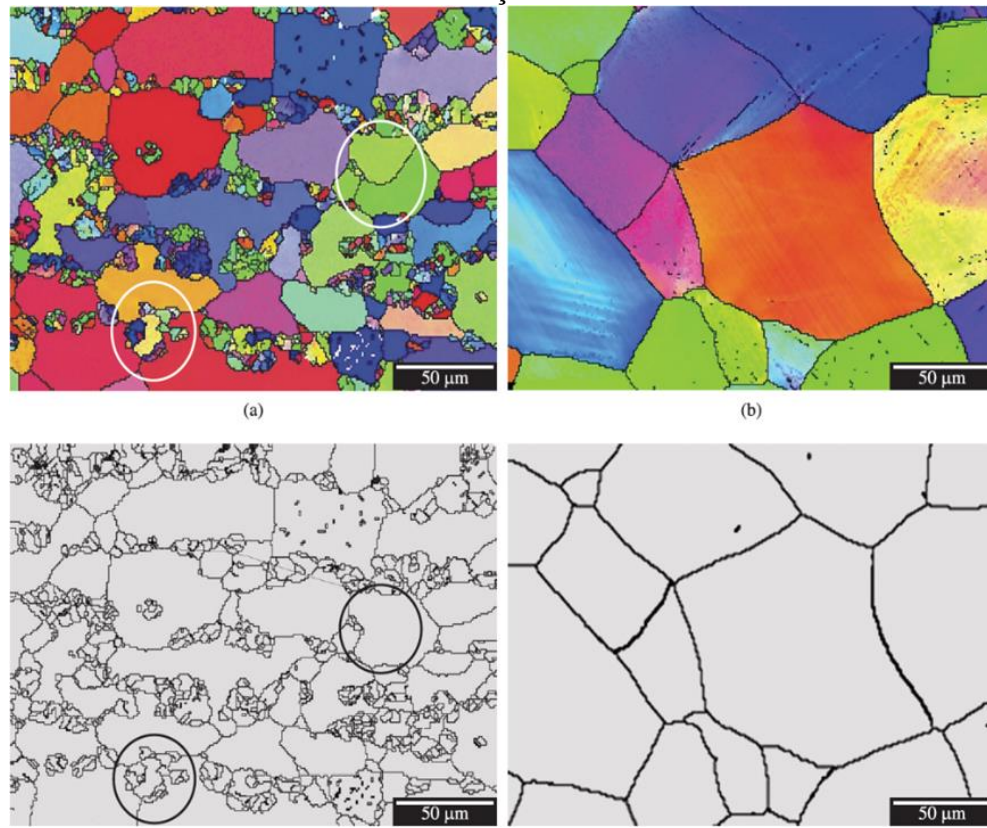
Figura 24: Mapa de fases de EBSD representando as fases para a liga 9Cr9Mo laminada a 1100°C resfriada ao ar



Fonte: (MOURA, 2010)

Outro modelo observado (Figura 25) foi a nucleação por coalescimento de subgrãos (MOURA, 2010). Esse mecanismo consiste no coalescimento de dois subgrãos vizinhos o que equivale a uma rotação, tornando seus reticulados cristalinos coincidentes. O coalescimento promove crescimento de subgrão, eliminação de subcontornos (diminuindo a energia armazenada) e alteração das diferenças de orientação entre o grupo que sofreu coalescimento e os subgrãos vizinhos, que leva ao aparecimento de um contorno de alto ângulo capaz de migrar com alta velocidade (PADILHA e SICILIANO JR, 2005).

Figura 25: Orientação de grãos e mapa de fases para liga 9Cr9Mo durante processo de solubilização

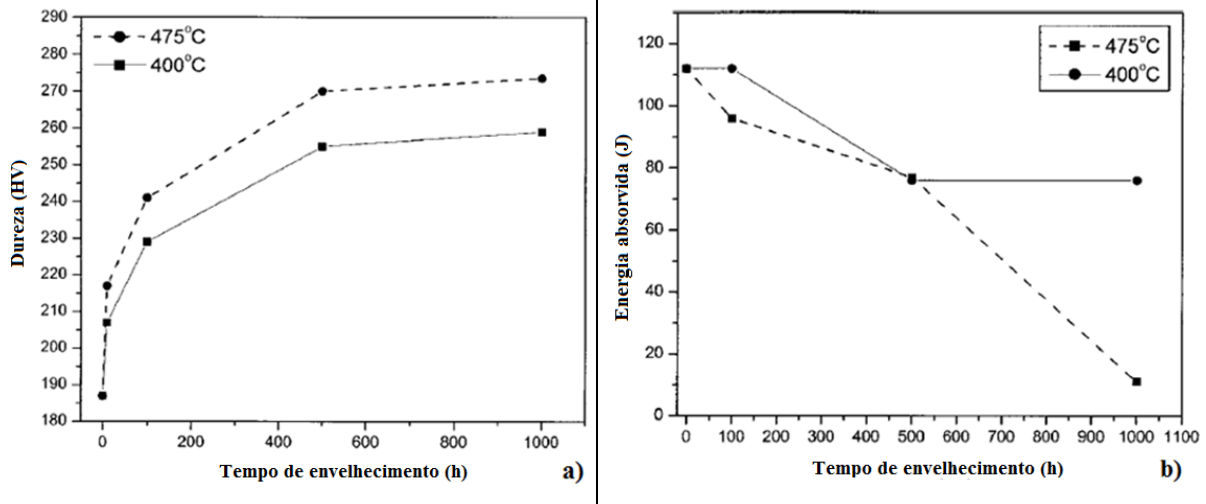


Fonte: (MOURA, 2010)

### 3.3.2 Propriedades Mecânicas

O efeito da precipitação de fases deletérias nas propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis ferríticos também foram investigadas. Amostras do aço AISI 444 foram tratadas a 400°C e 475°C para tempos entre 10h e 1000h. O aço como recebido apresentou dureza de  $187 \pm 1$  HV. Após tratamento térmico os valores máximos medidos foram  $259 \pm 3,7$  HV e  $273,5 \pm 6,2$  HV a 400°C e 475°C, respectivamente. As curvas da dureza em função do tempo de envelhecimento apresentaram a mesma forma para ambas as temperaturas, mas a dureza das amostras envelhecidas a 475°C foi maior. Ensaio de impacto realizados em corpos de prova sem entalhe para as amostras envelhecidas de AISI 444 com dimensões 55 x 10 x 2,5mm, revelaram elevada sensibilidade ao entalhe, com redução acentuada da tenacidade para amostras tratadas a 475°C por 1000h (SOUZA *et al.*, 2005). A Figura 26 apresenta a influência da precipitação de fase  $\alpha'$  na dureza e tenacidade para amostras de AISI 444 envelhecidas a 400°C e 475°C em função do tempo de envelhecimento.

Figura 26: Influência da precipitação de fase  $\alpha'$  nas propriedades mecânicas do aço AISI 444  
a) Dureza; b) Tenacidade.



Fonte: (SOUZA *et al.*, 2005)

SOUZA *et al.* (2005) também submetem amostras do aço AISI 444 tratadas a 475°C por 1000h a tratamentos térmicos de regeneração na faixa de temperatura de 570°C a 675°C para tentar dissolver a fase  $\alpha'$ . Os tratamentos térmicos de regeneração reduziram a dureza e aumentaram a tenacidade das amostras envelhecidas para níveis similares as amostras não envelhecidas. A Tabela 8 apresenta as propriedades de dureza e tenacidade das amostras de AISI 444 submetidas aos tratamentos térmicos de regeneração comparadas com as propriedades das amostras envelhecidas e solubilizadas.

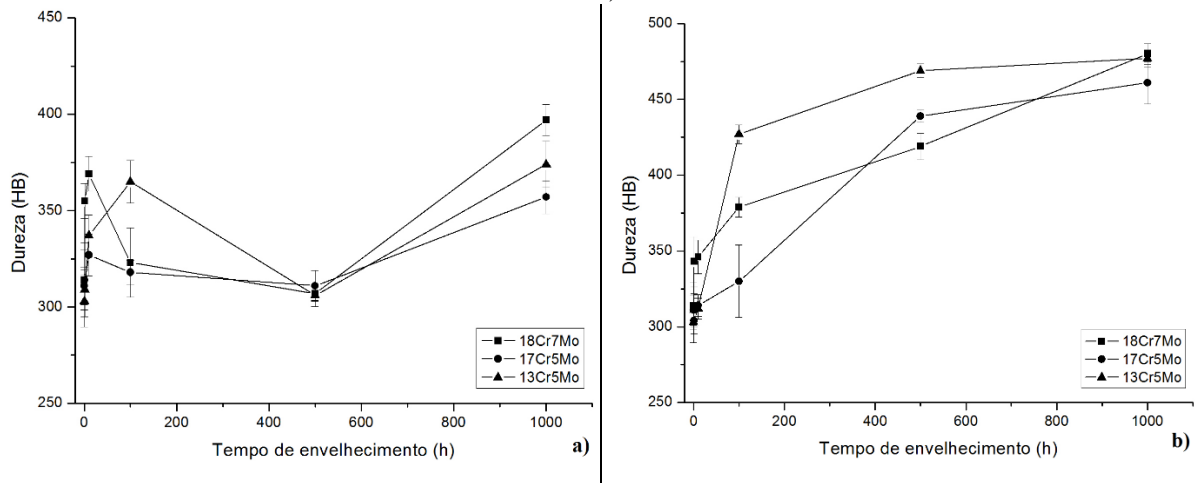
Tabela 8: Propriedades das amostras regeneradas comparadas com as envelhecidas e como recebidas para o aço AISI 444

Amostra/condição	Dureza, HV	Tenacidade, J
Como recebida	187,0 ± 1,0	112,0 ± 1,0
475°C/1000h	273,5 ± 6,2	12,0 ± 1,0
475°C + 570°C/ 30min	199,0 ± 3,5	108,0 ± 1,0
475°C + 570°C/1h	190,0 ± 4,0	116,0 ± 1,0
475°C + 675°C/ 10min	190,0 ± 5,0	118,0 ± 1,0
475°C + 675°C/ 20min	182,0 ± 4,2	123,0 ± 1,0
475°C + 675°C/ 1h	190,0 ± 5,1	121,0 ± 1,0

Fonte: (SOUZA *et al.*, 2005)

REIS (2007) avaliou a influência da precipitação de fase  $\alpha'$  na dureza das ligas experimentais 18Cr7Mo, 17Cr5Mo, 13Cr5Mo envelhecidas a 400°C e 475°C por até 1000h. O aumento na dureza devido à precipitação desta fase está apresentado na Figura 27, as amostras tratadas a 475°C por 1000h apresentaram maiores medidas de dureza e maior taxa de aumento de dureza do que as ligas tratadas a 400°C.

Figura 27: Variação da dureza de ligas FeCrMo em função do tempo de envelhecimento a) 400°C e b) 475°C



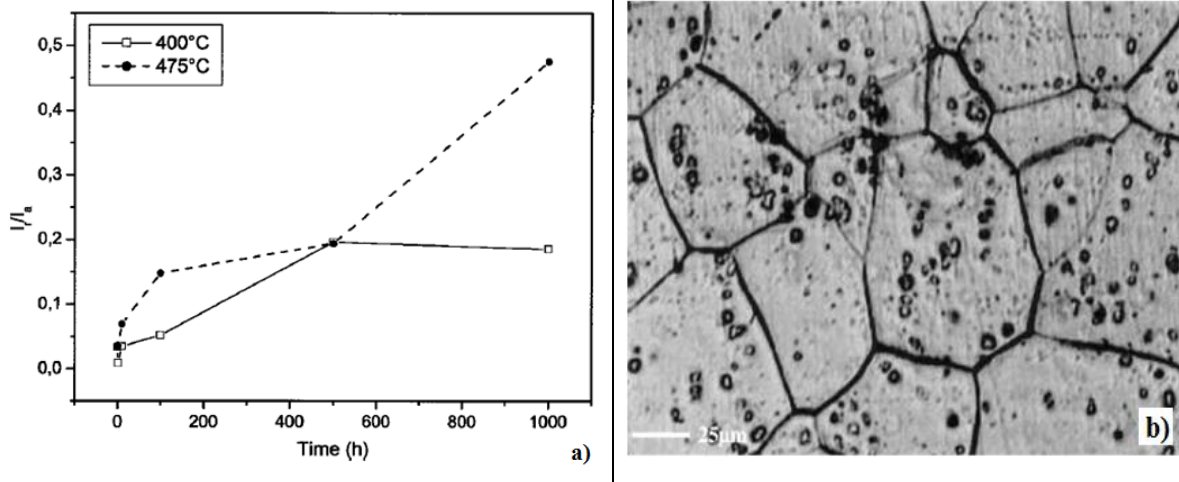
Fonte: (REIS, 2007)

### 3.3.3 Resistência à corrosão

SOUZA *et al.* (2005) estudaram a resistência a corrosão do aço AISI 444 envelhecido a 400°C e 475°C através de ensaios de corrosão PERC (Polarização eletroquímica de reativação cíclica) a 60°C. Nas medidas de PERC determinaram a razão  $I_r/I_a$  em função do tempo e da temperatura de envelhecimento, onde  $I_r$  é a corrente de reativação e  $I_a$  é a corrente de ativação. Quanto menor a razão  $I_r/I_a$ , maior a resistência à corrosão. As amostras envelhecidas apresentaram redução na resistência à corrosão com o tempo de envelhecimento, sendo mais intensa a redução para as amostras tratadas por 500h e 1000h a 475°C, a razão  $I_r$  por  $I_a$  aumentou com o tempo de envelhecimento (Figura 28-a). A superfície da amostra envelhecida a 475°C por 1000h submetida ao ensaio de corrosão apresentou a presença de pites dispersos na matriz (Figura 28-b).

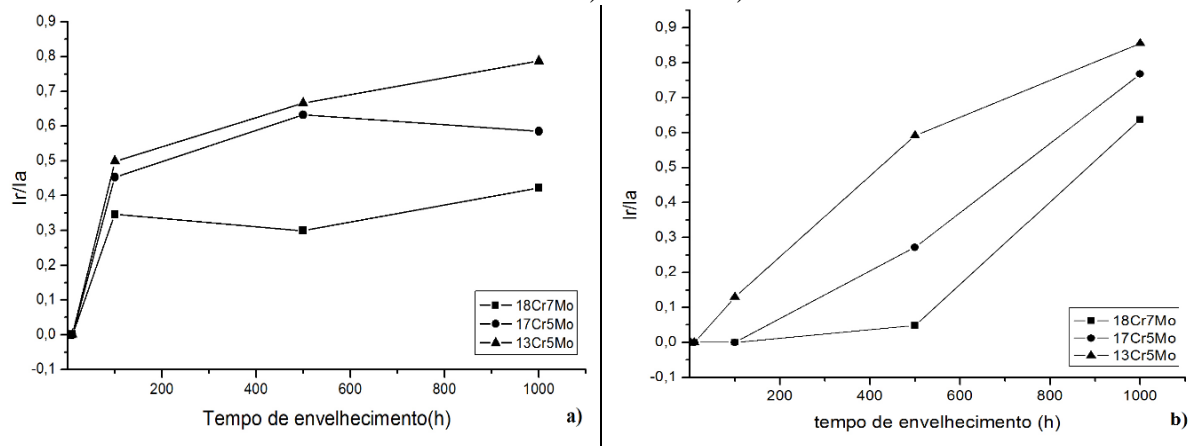
REIS (2007) avaliou as consequências do envelhecimento nas temperaturas de 400°C e 475°C na resistência à corrosão nas ligas experimentais 18Cr7Mo, 17Cr5Mo e 13Cr5Mo. Avaliou também o efeito da variação da composição na resistência à corrosão dessas ligas. Observou que as amostras contendo maiores teores de Cr e Mo apresentaram menor razão  $I_r/I_a$ , e portanto, maior resistência à corrosão por pite. E a taxa de corrosão elevou-se para as amostras tratadas a 475°C por 1000h para todas as ligas. A Figura 29 apresenta a resistência à corrosão das ligas experimentais em função do tempo e da temperatura de envelhecimento.

Figura 28: Efeito do tempo de envelhecimento na resistência à corrosão a)  $I_r/I_a$  x tempo a 400°C e 475°C; b) MEV da amostra envelhecida a 475°C por 1000h



Fonte: (SOUZA *et al.*, 2005)

Figura 29: Resistência à corrosão em função do tempo de envelhecimento para ligas Fe18-17%Cr5-7%Mo a) 400°C e b) 475°C

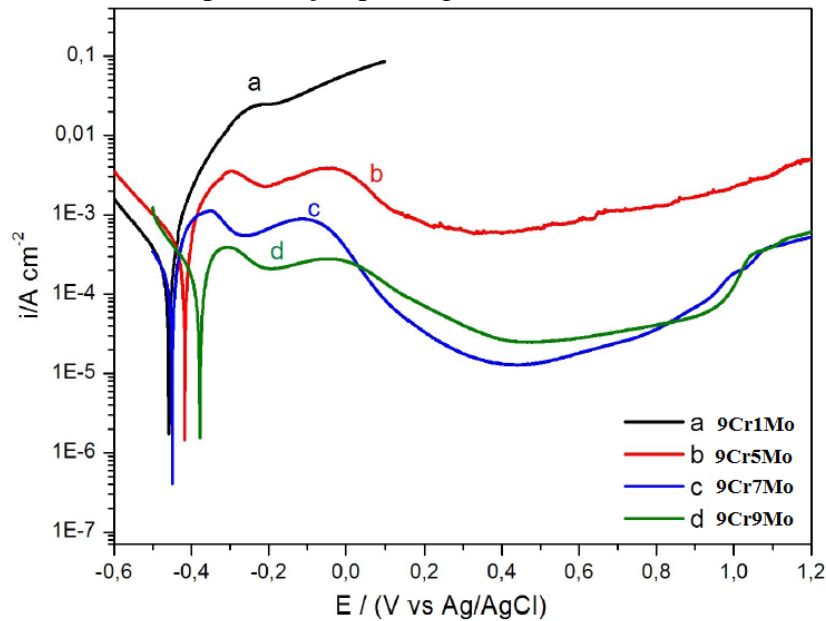


Fonte: (REIS, 2007)

A influência do teor de Mo na resistência à corrosão foi estudada por GOMES DA SILVA *et al.* (2015) em ligas com teor de 9%Cr e Mo variando de (5%, 7% e 9%) e os resultados comparados com uma liga comercial P9 (9Cr-1Mo) de ampla aplicação na indústria petroquímica. As amostras das ligas experimentais e do aço comercial foram solubilizadas (1030°C) e tratadas termicamente nas temperaturas 450°C, 500°C, 550°C, 600°C e 650°C com tempo de exposição variando de 10 a 10000 minutos. Foram realizados ensaios de polarização potenciodinâmica em meio 0,1mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A Figura 30 apresenta as curvas de polarização para as amostras solubilizadas.



Figura 30: Curvas de polarização para ligas Fe9CrXMo (X = 1 a 9%) solubilizadas

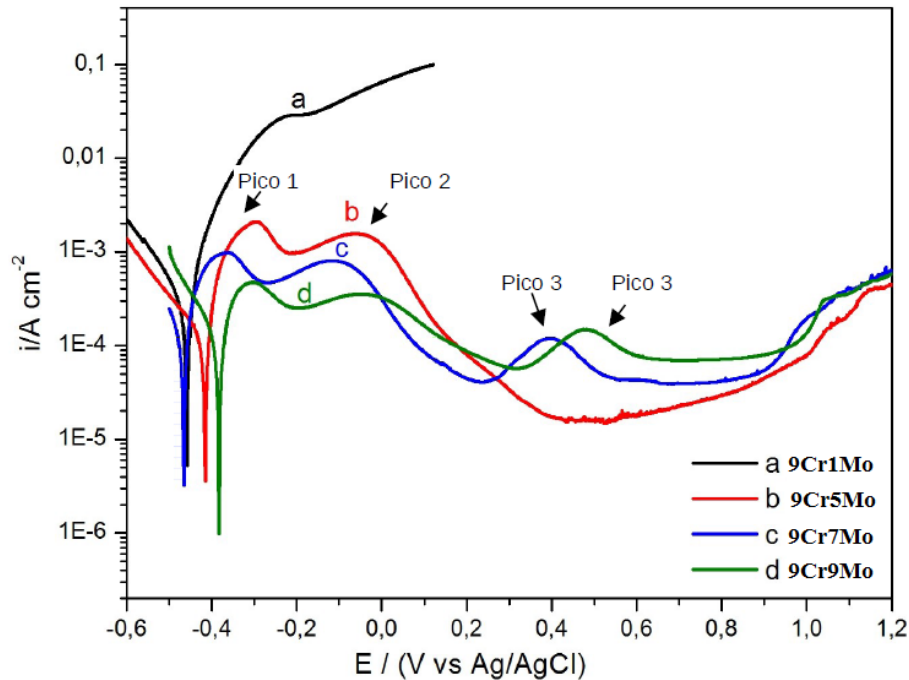


Fonte: (GOMES DA SILVA *et al.*, 2015)

De acordo com as curvas de polarização da Figura 30, GOMES DA SILVA *et al.* (2015) observaram que a liga P9 (9Cr-1Mo) apresentou pior condição de resistência à corrosão, pois não apresentou filme de passivação. O ramo anódico da liga 9Cr1Mo apresenta aumento da densidade de corrente para potencial de corrente de aproximadamente 0,1V. Enquanto as ligas 9Cr5Mo, 9Cr7Mo e 9Cr9Mo apresentaram decréscimo da corrente, indicando que tendem a apresentar a formação de um filme de passivação, mas que não são estáveis neste meio corrosivo.

GOMES DA SILVA *et al.* (2015) também realizaram ensaio de polarização nas ligas 9CrXMo (X = 1 a 9%) tratadas a 450°C por 10 min, em meio corrosivo 0,1mol/L de NaCl e 0,43 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Na Figura 31 as curvas de polarização indicam que nenhuma das ligas passaram pelo processo de passivação e que a liga 9Cr1Mo apresentou menor resistência à corrosão comparada as outras ligas com maiores teores de Mo. Cada pico presente no ramo anódico sugere a dissolução de uma determinada fase durante o ensaio. O primeiro pico indica a dissolução da martensita formada durante o tratamento térmico, o segundo pico indica a dissolução da ferrita. O terceiro pico no ramo anódico observado para as ligas 9Cr7Mo e 9Cr9Mo indica a dissolução da fase  $\mu$ , rica em Mo. Os pesquisadores concluíram que a adição de teores de Mo acima de 7% favorece maior formação de fases deletérias e não promove melhorias na resistência à corrosão.

Figura 31: Curvas de polarização para ligas Fe9CrXMo (X = 1 a 9%) tratadas a 450°C por 10min

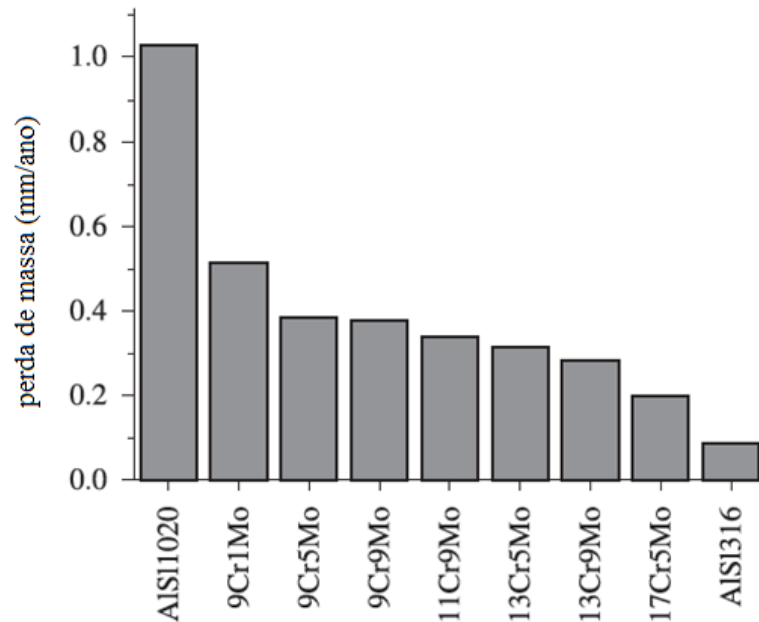


Fonte: (GOMES DA SILVA *et al.*, 2015)

Teste de corrosão naftênica foram realizados em seis aços experimentais FeCrMo com teores de Cr variando de 9 a 17% e teor de Mo variando de 5 a 9%, em um aço comercial inoxidável austenítico AISI 316, em um aço liga comercial P9 (9Cr1Mo) e em um aço baixo carbono AISI 1020, comparando a resistência à corrosão naftênica dos diversos aços. A Figura 32 apresenta perda de massa (mm/ano), que representa a taxa de corrosão para os aços expostos aos ácidos naftênicos, quanto maior a perda de massa, maior é a taxa de corrosão e menor a resistência à corrosão de determinado material ao meio exposto (MOURA *et al.*, 2012).

MOURA *et al.* (2012) de acordo com os resultados apresentados na Figura 32, observaram que o aumento de Mo de 1% para 5% nas ligas com 9%Cr reduziu a taxa de corrosão. Observaram ainda que o aumento para 9%Mo nessas ligas não melhorou a resistência à corrosão. O aumento de Mo de 5 para 9% em ligas com 13 e 9%Cr não exerceu influência significativa na taxa de corrosão para a ação de ácidos naftênicos.

Figura 32: Perda de massa por ano de vários aços em meio de ácidos naftênicos



Fonte: (MOURA *et al.*, 2012)

Os resultados apresentados nas pesquisas em aços inoxidáveis ferríticos mostraram que ainda há muito a ser investigado para se chegar a uma composição ideal das ligas experimentais ferríticas que apresentem uma associação harmoniosa e equilibrada entre os elementos de liga adicionados e o bom desempenho das ligas com relação às suas propriedades mecânicas e metalúrgicas, para que esses novos aços inoxidáveis ferríticos possam ser aplicados com eficiência e baixo custo.

Com foco no aperfeiçoamento de aços inoxidáveis ferríticos as pesquisas continuam e esta tese se baseia numa nova proposta para melhorar a tenacidade das ligas experimentais de aços inoxidáveis ferríticos, sem reduzir a resistência à corrosão naftênica, tendo como objetivo específico o estudo da cinética de transformação de fases deletérias.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O processo de realização deste trabalho teve início com a concepção da composição das ligas experimentais a serem estudadas, baseada nos resultados de pesquisas anteriores em ligas FeCrMo, com a intenção de melhorar o desempenho dos aços inoxidáveis em desenvolvimento para aplicação em altas temperaturas.

Análises por termodinâmica computacional nas composições definidas para as ligas experimentais foram realizadas. Determinou-se a temperatura de solubilização e as temperaturas para os tratamentos térmicos de precipitação de fases. Amostras das ligas foram submetidas a tratamentos térmicos nas temperaturas de 400°C e 475°C para avaliar a precipitação de fase  $\alpha'$  e sua influência nas propriedades magnéticas, dureza e resistência à corrosão. A precipitação de fases deletérias ( $\sigma$  e  $\chi$ ) foram estudadas nas ligas tratadas nas temperaturas entre 600°C e 900°C. A identificação das fases foi realizada por difração de Raios-X (DRX), espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDS) e difração de elétrons retroespalhados (EBSD). O efeito da precipitação de fases na microestrutura foi avaliada por microscopia óptica (MO) e eletrônica de varredura (MEV). A influência das fases deletérias precipitadas na resistência mecânica e na resistência à corrosão foi observada por medidas de microdureza e ensaios de polarização linear.

Neste capítulo, serão detalhadas as composições das ligas experimentais em estudo com suas respectivas nomenclaturas e, em seguida, a metodologia aplicada na elaboração dos procedimentos para obtenção dos resultados desejados.

### 4.1 Materiais

A escolha da composição mais apropriada para a fundição das ligas experimentais foi realizada com base em pesquisas anteriores sobre aços inoxidáveis ferríticos (MOURA *et al.*, 2012; TAVARES *et al.*, 2008; VASCONCELOS *et al.*, 2008), em pesquisas sobre aços inoxidáveis superferríticos comerciais (ANDRADE *et al.*, 2008; LI *et al.*, 1996; TVERBERG e JANIKOWSKI, 2005) e em análises por termodinâmica computacional (Thermo-Calc).

As pesquisas anteriores em aços inoxidáveis ferríticos, detalhadas anteriormente na seção 3.3, revelaram a necessidade de melhorar a tenacidade e reduzir o tamanho de grão. A adição de Ni (2 e 4%) foi proposta como alternativa para melhorar a tenacidade, como esse elemento é forte estabilizador de austenita (COSTA E SILVA e MEI, 2010), elevou-se o teor de Cr para 25% para manter a matriz ferrítica. Adicionou-se Mo (5 e 7%) para proporcionar maior resistência à corrosão por pite e naftênica (GOMES DA SILVA *et al.*, 2015; MOURA *et*

al., 2012). Para promover o refinamento do grão as ligas foram estabilizadas com adição de Ti e Nb (Ti + Nb = 0,3% max) (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 2006).

Após estudo por termodinâmica computacional e escolhidas as composições mais adequadas para as ligas, foi realizada a fundição de três lingotes com composições diferentes, com dimensões de 75mm x 75mm x 225mm e 10kg cada. A fundição foi executada pela empresa FAI – Fundição de Aço Inoxidável, localizada em Arujá (SP). Os lingotes foram produzidos em fornos elétricos de indução e as suas composições foram previamente analisadas por espectroscopia, na própria FAI e depois confirmadas com análise química em espectrômetro de emissão óptica disponível no LACAM (Laboratório de Caracterização dos Materiais) da UFC (Universidade Federal do Ceará). A determinação de Nitrogênio (N) foi realizada por combustão direta (Analisador de nitrogênio e oxigênio LECO) no Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo. A Tabela 9 apresenta a identificação de cada material com a nomenclatura utilizada, a composição química detalhada e o valor de PRE (*Pitting Resistance Equivalent* – Resistência à corrosão por pites) calculado de acordo com a Equação 3.

Tabela 9: Composição química e PRE das ligas experimentais

Liga	Composição química (% em massa). Fe balanço.											
	C	Cr	Mo	Ni	Ti	Nb	Si	P	S	Mn	N	PRE
5Mo4Ni	0,05	25,3	5,8	3,9	0,01	0,2	0,65	0,04	0,005	0,42	0,06	45,4
7Mo2Ni	0,05	24,6	7,6	1,8	0,01	0,32	0,77	0,035	0,005	0,43	0,06	50,6
7Mo4Ni	0,05	25,4	7,3	4,2	0,03	0,2	0,63	0,04	0,007	0,37	0,07	50,6

Fonte: Elaborada pela autora

Na Tabela 9 as ligas em estudo apresentaram valor de PRE superior ao das ligas de aço inoxidáveis comerciais de aços inoxidáveis superferríticos apresentados na Tabela 3 e também com relação aos valores de PRE dos aços inoxidáveis duplex e austeníticos apresentados anteriormente na Tabela 4.

A partir das composições da Tabela 9 calculou-se os valores de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  utilizando a Equação 1 e a Equação 2, respectivamente, para determinar a microestrutura das ligas na temperatura ambiente de acordo com o diagrama de Schaeffler na Figura 1. Os valores de  $Ni_{eq}$  e  $Cr_{eq}$  estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores de  $Ni_{eq}$  e  $Cr_{eq}$  para as ligas experimentais

Liga	$Cr_{eq}$	$Ni_{eq}$
5Mo4Ni	35,6	7,1
7Mo2Ni	38,1	5
7Mo4Ni	38	7,3

Fonte: Elaborada pela autora

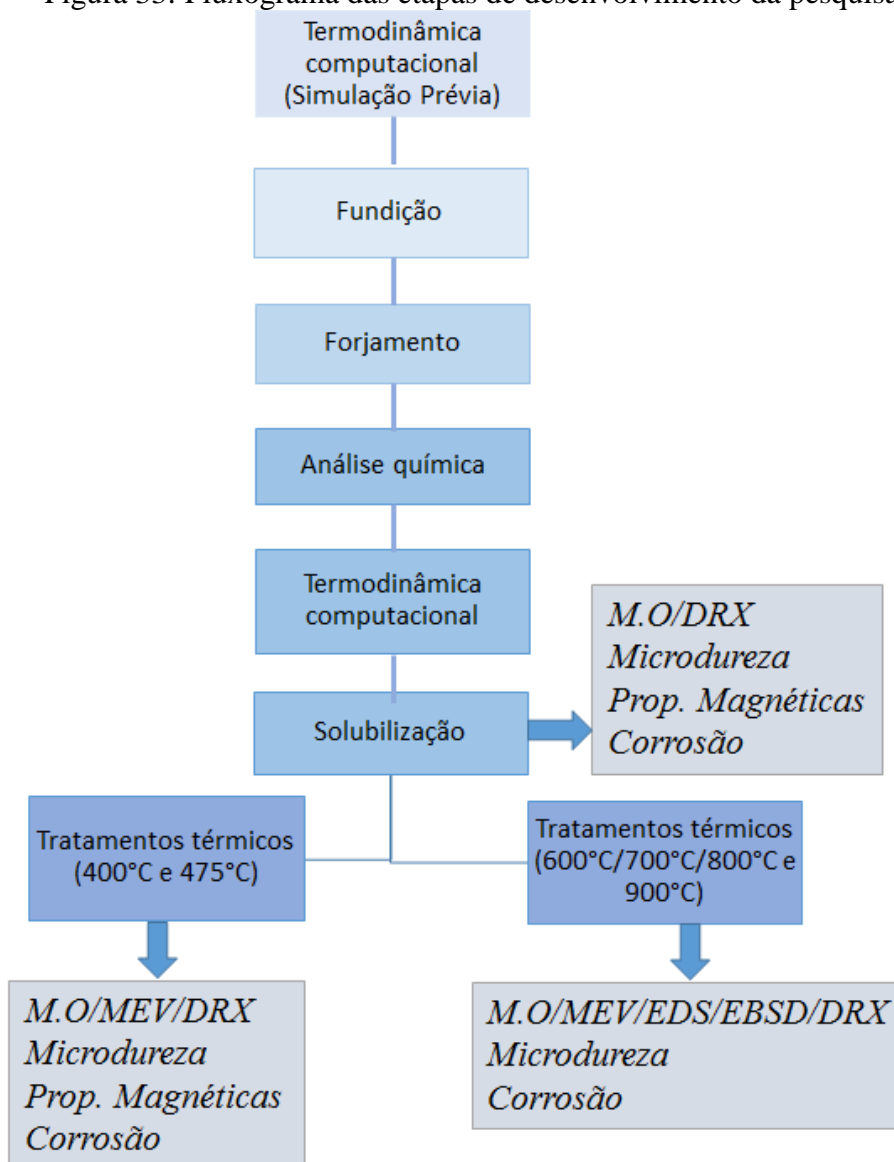
Os valores de  $Cr_{eq}$  e  $Ni_{eq}$  calculados na Tabela 10 mostram que de acordo com o diagrama de Schaeffler, Figura 1, as ligas em estudo possuem matriz ferrítica em equilíbrio na temperatura ambiente, conforme o desejado para esse material. Com base na classificação dos aços inoxidáveis comerciais, a composição apresentada para as ligas experimentais, indica que essas ligas podem ser classificadas como aços inoxidáveis superferríticos (CHARLES *et al.*, 2013; VILLANUEVA *et al.*, 2006)

Os lingotes (75mm x 75mm x 225mm e 10kg cada) foram divididos ao meio na direção transversal e cada parte (75 mm x 75 mm x 112,5 mm e 5kg) foi forjada na temperatura de aproximadamente 1200°C em uma prensa hidráulica com capacidade para 400kN. Os lingotes tiveram uma redução de aproximadamente 50% na seção transversal após realização do forjamento, executado no Laboratório de Transformação Mecânica (LdTM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As ligas na condição forjada foram utilizadas no estudo.

## 4.2 Metodologia

A metodologia realizada durante a execução das etapas de desenvolvimento da pesquisa está representada no fluxograma da Figura 33 que proporciona uma visão geral e esquemática de todo o processo. As etapas de fundição, forjamento e análise química já foram apresentadas na seção anterior (seção 4.1). Nessa seção serão apresentados os detalhes sobre a realização das etapas de termodinâmica computacional, tratamentos térmicos e das técnicas empregadas para análise microestrutural e das propriedades das ligas experimentais.

Figura 33: Fluxograma das etapas de desenvolvimento da pesquisa



Fonte: Elaborada pela autora

#### 4.2.1 *Termodinâmica Computacional*

Sabe-se que o bom desempenho no desenvolvimento de aços inoxidáveis depende de um delicado equilíbrio entre a composição química, a microestrutura, o processamento e o tipo de aplicação. Nesse contexto, o cálculo termodinâmico tem se tornado uma importante ferramenta de aproximação para entender as propriedades dos materiais e os processos, beneficiando particularmente o desenvolvimento de novos aços (ÅGREN, 2008).

Nessa primeira etapa foi realizado um estudo da composição das ligas através da termodinâmica computacional empregando o software comercial de análise computacional Thermo-Calc®, juntamente com suas bases de dados (TCFE6) construídas conforme o protocolo CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry). O protocolo CALPHAD consiste em expressar a energia livre de Gibbs de sistemas multicomponentes por meio de equações algébricas, em função da pressão, da temperatura e da composição química, permitindo cálculos do equilíbrio de fases, equilíbrio metaestável, construção de diagramas de fase e avaliação crítica de dados termodinâmicos. Sendo possível aperfeiçoar os parâmetros das equações por meio de informações experimentais para prever com um alto grau de aproximação as propriedades de sistemas ternários, quaternários e de ordem superior. (ANDERSSON *et al.*, 2002; GARZÓN e TSCHIPTSCHIN, 2006)

Com essa ferramenta computacional foi possível construir as isopletras dos diagramas de fases pseudo-binários das composições propostas em função da variação do percentual de Ni. Isopletras são cortes pseudo-binários obtidos pela fixação da composição de um ou mais elementos de um diagrama com três ou mais componentes (CAMPBELL, 2012). Também foram obtidos os diagramas da fração em massa de cada fase em função da temperatura para cada uma das ligas. Com o auxílio desse método as fases precipitadas em equilíbrio e suas respectivas temperaturas de precipitação foram determinadas, além de definir a temperatura teórica mínima de solubilização das ligas. A finalidade dessa análise das composições experimentais foi determinar as etapas de processamento térmico adequadas e verificar a precipitação de fases intermetálicas com relação à variação da composição química e da temperatura no estado de equilíbrio termodinâmico. Os resultados obtidos na análise por termodinâmica computacional foram comparados com os resultados experimentais.

#### 4.2.2 *Tratamentos térmicos*

Amostras de cada uma das composições em estudo (Tabela 9) foram extraídas dos lingotes forjados, cortados na direção transversal, utilizando serra mecânica com fluido de

corte. Cada amostra com dimensão de 15mm x 10mm com espessura de 4mm, aproximadamente, foi primeiramente solubilizada e depois submetida aos tratamentos térmicos para caracterização dos fenômenos de fragilização devido a precipitação de fases deletérias. Foram preparadas amostras das três ligas experimentais para cada temperatura e tempo em estudo. As amostras após cortadas nas dimensões especificadas e tratadas termicamente, passaram pelo processo de metalografia adequado para cada técnica de análise empregada.

Neste trabalho, além do tratamento térmico de solubilização, foram realizados tratamentos térmicos para precipitação de fases deletérias especificados como: cinética de transformação em baixas temperaturas (400°C e 475°C) e cinética de transformação em altas temperaturas (600°C, 700°C, 800°C e 900°C).

### 4.2.2.1 Tratamento térmico de solubilização

Os tratamentos térmicos de solubilização foram realizados em forno de resistência convencional submetendo as amostras aos tempos e temperaturas específicos para cada liga, sendo depois resfriadas em água a temperatura ambiente para evitar a precipitação de fases intermetálicas. Foram testadas as temperaturas calculadas no Thermo-Calc, além das temperaturas experimentais sugeridas. Para as duas situações foram testados os tempos de 15 e 30 minutos.

A temperatura de solubilização mínima no equilíbrio, referente ao início da região homogênea de fase ferrita (CCC), foi determinada através da análise dos resultados dos diagramas de fração em massa calculados no Thermo-Calc para cada uma das ligas. Também foram aplicadas temperaturas superiores aos valores calculados com os mesmos tempos de exposição, pois a temperatura mínima de solubilização calculada não foi suficiente para homogeneizar a matriz. A escolha dos tempos e das temperaturas experimentais foi realizada com base em experiências anteriores com amostras de aço FeCrMo de mesmas dimensões (MOURA, 2010) (REIS, 2007) e em trabalhos publicados sobre aços inoxidáveis superferríticos (NG *et al.*, 2006) (DOWLING *et al.*, 1999).

A homogeneidade das ligas solubilizadas foi confirmada por difração de Raios-X (DRX) e as microestruturas observadas por microscopia óptica (MO). As propriedades mecânicas, magnética e de corrosão também foram analisadas para a condição solubilizada para serem utilizadas como dados comparativos após processos de tratamentos de cinética de transformação de fases.

#### 4.2.2.2 Tratamentos térmicos para precipitação de fases deletérias

As amostras solubilizadas, de acordo com a seção 4.2.2.1, foram submetidas a diferentes temperaturas e tempos de tratamentos isotérmicos, introduzidas no forno elétrico convencional à temperatura do tratamento. A Tabela 11 apresenta os valores de temperaturas e tempos de tratamentos aplicados às ligas estudadas. Em todos os casos, o resfriamento foi feito em água na temperatura ambiente.

Tabela 11: Tratamentos térmicos aplicados nas ligas experimentais

Ligas	Cinética de transformação em baixas temperaturas		Cinética de transformação em altas temperaturas			
	400°C	475°C	600°C	700°C	800°C	900°C
5Mo4Ni	1h, 10h, 100h,		0,25h, 0,5h, 1h,			
7Mo2Ni	500h e 1000h		5h, 10h, 100h			
7Mo4Ni						

Fonte: Elaborada pela autora

O estudo da cinética de transformação a baixas temperaturas foi efetuado com tratamentos térmicos nas temperaturas de 400°C e 475°C para avaliar a precipitação de fase  $\alpha'$ . Para o estudo da precipitação de fases intermetálicas ( $\sigma$  e  $\chi$ ) as ligas foram submetidas a tratamentos isotérmicos entre 600°C e 900°C. As temperaturas e tempos aplicados nos tratamentos térmicos foram selecionados com base nos cálculos termodinâmicos (ThermoCalc) e na literatura (ANDRADE *et al.*, 2008) (NG *et al.*, 2006) (VILLANUEVA *et al.*, 2006).

As amostras tratadas a 400°C e 475°C foram caracterizadas microestruturalmente por MO, MEV, EDS e DRX. Os efeitos provocados nas propriedades mecânicas, magnéticas e de corrosão, devido a precipitação de fases deletérias, foram avaliados com medidas de dureza, da permeabilidade magnética e de ensaios de polarização linear e os resultados comparados com as amostras na condição solubilizada.

As fases deletérias precipitadas nas amostras tratadas de 600°C a 900°C foram estudadas empregando técnicas de MO, MEV, EDS, DRX e EBSD. Medidas de dureza e ensaios de corrosão foram executados para avaliar a influência dessas fases deletérias nas propriedades mecânicas e de corrosão, comparando os resultados obtidos na cinética de transformação com as ligas na condição solubilizada.

Os detalhes com relação às técnicas aplicadas para caracterização microestrutural e para avaliar as propriedades mecânicas, magnéticas e de corrosão serão apresentadas nos tópicos a seguir.

### 4.2.3 Caracterização Microestrutural

Os procedimentos de caracterização aplicados tiveram o objetivo de avaliar a evolução microestrutural das amostras submetidas a diferentes temperaturas e tempos de tratamentos térmicos. Também se observou a influência da variação da composição química na cinética e na morfologia das fases precipitadas. Técnicas de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e difração de raios-X (DRX) foram associadas para identificar, quantificar e determinar a composição das fases precipitadas.

As técnicas empregadas, os equipamentos utilizados e a preparação metalográfica aplicada para cada situação serão detalhadas nos próximos tópicos.

#### 4.2.3.1 Microscopia óptica

As amostras solubilizadas e tratadas para precipitação de fases deletérias foram observadas em microscópio óptico Zeiss modelo Axio Imager M2m com software Axio Vision SE64 para aquisição das imagens, pertencente ao Laboratório de Caracterização dos Materiais na Universidade Federal do Ceará. A preparação das amostras foi efetuada pelo método convencional de preparação metalográfica com etapas de lixamento, polimento mecânico com pasta de diamante e ataque para revelar a microestrutura.

Foram testados diversos reagentes e sequencias de ataques químicos. Os melhores resultados de contraste/revelação foram obtidos utilizando a sequência de ataque com Behara aquecido a 60°C seguido de ataque eletrolítico com solução aquosa de 40% HNO<sub>3</sub>. (BARROS, 2014). Essa metodologia foi aplicada em todas as amostras analisadas por microscopia óptica.

O reagente Behara, composto por 23 mL de HCl + 77 mL de água destilada + 0,35g de K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (metabissulfato de potássio), permitiu obter de maneira acentuada uma distinção de coloração entre as fases presente. Tal ataque foi realizado por meio da imersão da amostra na solução aquecida a 60°C durante aproximadamente 10 segundos.

O ataque eletrolítico com solução de 40% HNO<sub>3</sub> (ácido nítrico) diluído em 60% de água destilada, foi executado com uma tensão de 2 V por aproximadamente 10 segundos. Esse ataque realçou o contorno de grão das amostras analisadas.



### 4.2.3.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)*

A microscopia eletrônica foi realizada no material tratado termicamente em baixas e altas temperaturas, para analisar os detalhes da morfologia das fases precipitadas em vários tempos e temperaturas. As amostras foram preparadas e atacadas da mesma maneira descrita na seção 4.2.3.1 para MO. As imagens e análises foram realizadas em um equipamento marca TESCAN® modelo VEGA XMU, do Instituto de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação do Governo do Estado do Ceará (IPDI). No mesmo equipamento também foram realizadas espectroscopia por dispersão de energia (EDS) utilizando o software Esprit 1.8 para geração dos espectros de difração e quantificação dos elementos químicos presentes nas fases observadas nas amostras tratadas termicamente, e assim, determinar a composição química de cada fase e de cada composto deletério precipitado.

As amostras submetidas ao ensaio de polarização também foram observadas por microscopia eletrônica de varredura para avaliar os efeitos da corrosão na superfície das ligas.

### 4.2.3.3 *Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)*

Estudos específico por difração de elétrons retroespalhados (EBSD – *Electron Backscattered Scanning Diffraction*) foram realizados nas amostras tratadas termicamente a altas temperaturas por 100 horas, para determinar o percentual das fases precipitadas e comparar com os resultados obtidos na difração de Raios-X. Foram gerados mapas de fases que identificaram e quantificaram as fases presentes. Também foram obtidos mapas de composição que detalharam a composição química por EDS das regiões observadas. Para as análises foi utilizado um equipamento da marca FEI®, modelo Quanta 250 equipado com um sistema EBSD Oxford Instrument que usa software AZTec para aquisição e manipulação dos dados. Esse equipamento pertence ao Laboratório de Pesquisa e Tecnologia em soldagem (LPTS) na Universidade Federal do Ceará.

A preparação das amostras seguiu inicialmente o método convencional com lixamento e polimento com pasta de diamante até 1 $\mu$ , depois foi realizado o polimento mecânico em sílica coloidal por aproximadamente 12 horas.

### 4.2.3.4 *Difração de Raios-X (DRX)*

Análises de difração de Raios-X foram realizadas nas amostras solubilizadas e tratadas termicamente nas condições em estudo de acordo com a Tabela 11. A superfície das

amostras foi lixada com lixa d'água até a granulometria n° 600. As medidas de Raios-X foram realizadas em um difratômetro Panalytical modelo Xpert pro MPD, do Laboratório de Raios-X da Universidade Federal do Ceará.

Utilizou-se em todas as medidas radiação  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  e monocromador plano de grafite para o feixe difratado. Os ensaios foram realizados no intervalo angular  $2\theta$  de  $0^\circ$  a  $100^\circ$  e passo angular de  $0,01^\circ$ . Os parâmetros relativos ao instrumento de medida (neste caso, difratômetro Panalytical) foram gerados em um arquivo “.*prm*” que foi utilizado para a identificação das fases e para o refinamento dos dados de DRX, com o objetivo de quantificar as fases precipitadas durante os tratamentos térmicos de cinética de transformação.

#### 4.2.3.4.1 Identificação das fases

Os dados obtidos através das medidas de difração de raios-X foram tratados com o software X'Pert Highscore (PHILIPS®) da Universidade Federal do Ceará. Este programa detecta, identifica e ajusta automaticamente os picos encontrados nos difratogramas de acordo com um banco de dados do próprio programa. Com essa ferramenta foi possível obter o valor para o ângulo de Bragg ( $\theta$ ), distância interplanar ( $d$ ), intensidade do pico de difração, entre outros parâmetros que foram utilizados no refinamento dos difratogramas das amostras tratadas termicamente. Os dados da DRX tratados com o software X'Pert Highscore durante a identificação das fases foram salvos em arquivo “.*raw*” utilizado durante o refinamento.

#### 4.2.3.4.2 Refinamento dos difratogramas e Quantificação das fases

O refinamento dos difratogramas e a quantificação das fases foram realizados utilizando o método de Rietveld, reconhecidamente o método mais indicado para obter informações detalhadas sobre uma estrutura cristalina a partir de dados de difração. O método Rietveld compara o espectro real de uma amostra (Observado) com espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases (Calculado). A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças encontradas são ajustadas com uma rotina matemática chamada de teoria dos mínimos quadrados (YOUNG, 1995). A quantidade minimizada no refinamento é a função residual  $S_y$  dada na Equação 4 por

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

Equação 4

Onde  $w_i = 1/y_i$  e  $y_i$  representa a intensidade observada no  $i$  enésimo passo;  $y_{ci}$  a intensidade calculada. A intensidade calculada ( $y_{ci}$ ) em cada ponto  $i$  do padrão de difração pode ser traduzida como a contribuição das intensidades de todas as reflexões de Bragg no ponto  $i$  somadas com o *background* (radiação de fundo). A intensidade calculada ( $y_{ci}$ ) pode ser determinada pela Equação 5

Equação 5

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\emptyset} S_{\emptyset} \sum_{h\emptyset} J_{h\emptyset} L_{p_{h\emptyset}} |F_{h\emptyset}|^2 G_{h\emptyset i} a_{h\emptyset i} P_{h\emptyset} + y_{bi}$$

Onde:  $\phi_{rsi}$  é a correção da rugosidade superficial no ponto  $i$ ,  $S$  é o fator de escala,  $h$  representa os índices de Miller ( $hkl$ ) para um mesmo valor  $2\theta$ ,  $J_h$  fator de multiplicidade da reflexão  $h$ ,  $L_{p_h}$  é o fator de polarização e de Lorentz,  $F_h$  é o fator de estrutura,  $G_{hi}$  é a função de perfil do pico,  $a_{hi}$  função de assimetria do pico,  $P_h$  função para correção da orientação preferencial e  $y_{bi}$  é a intensidade do *background* (radiação de fundo). A somatória considera a contribuição da sobreposição de picos pertencentes a várias fases (LARSON e DREELE, 2004).

Vários programas foram desenvolvidos para executar o refinamento Rietveld, neste trabalho foram utilizados os softwares livres GSAS (General Structure Analysis System) e EXPGUI interface gráfica do GSAS (TOBY, 2001) (TOBY e DREELE, 2013). Para dar início ao refinamento pelo método de Rietveld são adicionados ao EXPGUI arquivos referentes aos dados obtidos com as medidas de difração de Raios-X e identificação das fases (X'Pert Highscore), arquivo “.raw”, juntamente com arquivo contendo informações sobre o equipamento (difratômetro), arquivo “.prm”, e ainda os padrões em “.cif” para cada fase identificada. Esses arquivos padrões “.cif” contêm informações relativas as fases identificadas (parâmetros de rede, estrutura cristalina, planos difratados, ângulos de Bragg). O CIF (Crystallographic Information File) foi desenvolvido pelo IUCr no início dos anos 90 como um formato padronizado para documento de determinações sobre estrutura de um cristal simples e para troca de resultados entre laboratórios. No final dos anos 90, o dicionário pdCIF (Powder Diffraction Crystallographic Information Files) foi desenvolvido para permitir o CIF para medidas de difração em pó, assim como resultados do refinamento Rietveld. Essas informações sobre a estrutura cristalina estão disponíveis em bancos de dados como o ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) ou COD (Crystallography Open Database) (SANTOS, 2013) (LEITE, 2012).

Após incluir todas as informações relativas às medidas de difração, identificação das fases, parâmetros do equipamento e informações padrões sobre as fases, o programa foi executado e foram realizados os cálculos de refinamento para ajustar as informações medidas com os padrões dos bancos de dados. Foram realizados o ajuste do background, do perfil dos picos de intensidade e da orientação preferencial (textura) das amostras. Para os ajustes de orientação preferencial, empregou-se o método dos harmônicos esféricos para a correção das intensidades de difração através do ajuste das figuras de polo medidas com as figuras de polo calculadas (LARSON e DREELE, 2004) com a Equação 6

Equação 6

$$P_h(h, y) = 1 + \sum_{l=2}^N \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \sum_{n=-l}^l C_l^{mn} Y_l^m(h) Y_l^n(y)$$

A correção da orientação preferencial,  $P_h(h, y)$ , para esta formulação depende de ambas a reflexão ( $h$ ) e a orientação da amostra ( $y$ ). Os dois termos harmônicos,  $Y_L^m(h)$  e  $Y_L^n(y)$ , tem valores de acordo com a simetria do cristal e da amostra, respectivamente.

O conhecimento quantitativo do teor das fases cristalinas presentes em um material é uma informação importante para o controle de microestruturas, bem como para as correlações entre as propriedades associadas ao processo. No GSAS durante o refinamento pelo método Rietvelt a quantificação das fases é determinada pela fração em massa ( $W_p$ ) de cada fase obtida através do refinamento do fator de escala ( $S_{ph}$ ), esse é proporcional a quantidade em massa de cada fase de uma mistura de multicomponentes (GUALTIERI, 2003). O valor  $W_p$  é calculado na Equação 7

Equação 7

$$W_p = \frac{S_{ph} \cdot m_p}{\sum_{p=1}^{N_p} S_{ph} m_p}$$

Onde  $m_p$  é a massa da célula unitária para fase  $p$  e  $S_{ph}$  é o fator de escala. O fator de escala é uma constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos. A aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fase.

Para avaliar a qualidade do refinamento foram utilizados indicadores estatísticos para se julgar a qualidade do ajuste, como o índice de discordância  $R_{wp}$  calculado na Equação

Equação 8

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_i)^2}$$

Esse índice  $R_{wp}$  deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo, isto é, se a função minimização atingiu o valor mínimo. O numerador dessa Equação 8 é a função minimização ( $S_y$ ) especificada na Equação 4. Se  $R_{wp}$  está diminuindo a cada ciclo indica que o refinamento está sendo bem-sucedido. No final do refinamento esse valor atinge um mínimo. Quando  $R_{wp}$  atinge o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos se obtém o  $R_{esp}$  que é o valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$  obtido na Equação 9

Equação 9

$$R_{esp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (y_i)^2}$$

Onde  $N$  corresponde ao número de pontos coletados. O valor estatisticamente esperado ( $S$ ) para o  $R_{wp}$  é a chamada adequação do ajuste (*goodness of fit*), no GSAS esse valor é analisado pelo parâmetro estatístico  $\chi^2 = S^2$ , o valor de  $S$  é calculado através da Equação 10

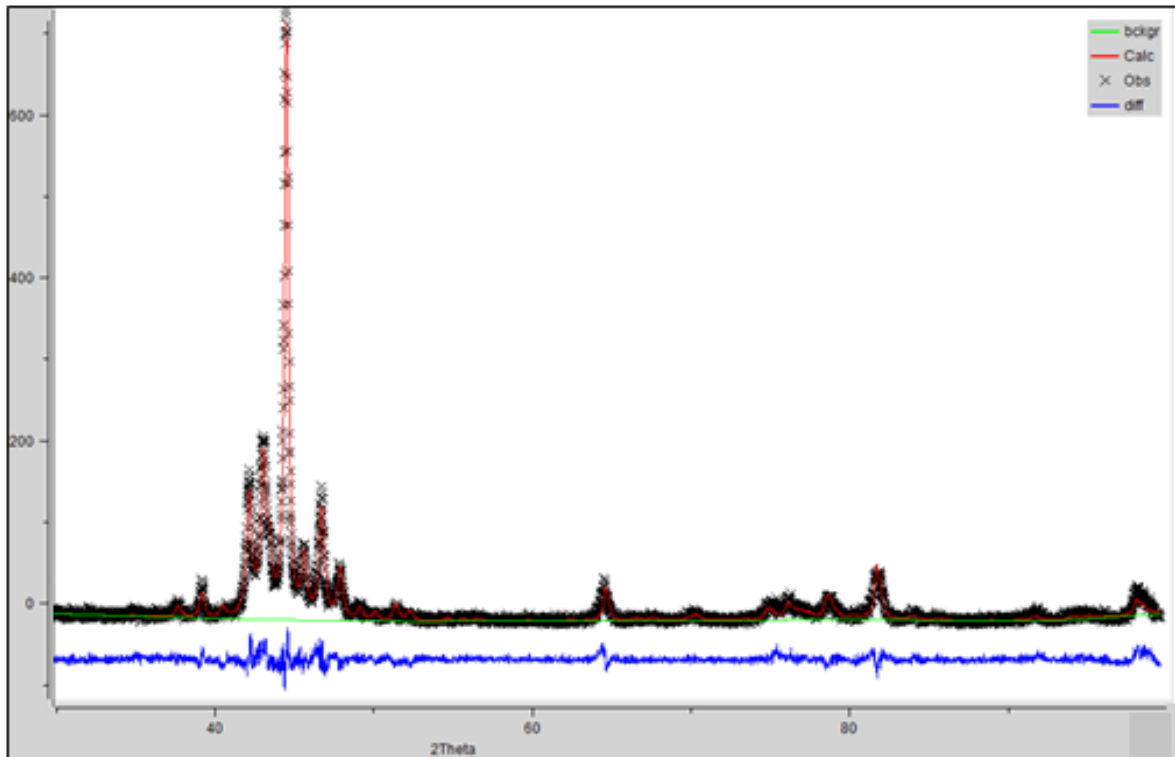
Equação 10

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{esp}}$$

Onde o valor de  $S$  em geral deve ser associado ao critério da boa concordância visual entre os ajustes realizados, observando-se a curva de diferença  $y_i - y_{ci}$ . Vários trabalhos de refinamento e quantificação de fase utilizando o GSAS consideram valores de  $S$  entre 1 e 10 como um resultado aceitável quando associados com a concordância das curvas de diferença (SANTOS, 2013) (LEITE, 2012).

Ao fim do refinamento o programa GSAS/EXPGUI gera um arquivo (*Istview*) com as informações sobre o refinamento, quantidade de fases, parâmetros de rede, índices estatísticos, entre outras. E gera um gráfico (*liveplot*) que apresenta, como na Figura 34, o perfil do difratograma observado obtido com dados experimentais (*obs*), o perfil do difratograma calculado durante o refinamento (*calc*), o perfil do background e a curva de diferença (*diff*).

Figura 34: Resultado do refinamento (método Rietveld) utilizando o programa GSAS/EXPGUI com os dados obtidos por DRX de uma amostra Fe<sub>25</sub>Cr<sub>7</sub>Mo<sub>2</sub>Ni tratada a 700°C por 100h



Fonte: Elaborada pela autora

#### 4.2.4 Propriedades Mecânicas, Magnéticas e de Corrosão

##### 4.2.4.1 Medidas de microdureza

As medidas de microdureza Vickers (HV) foram realizadas nas amostras solubilizadas e tratadas termicamente em todas as condições especificadas na seção 4.4, para avaliar a influência da variação da composição, da variação da temperatura e do tempo de tratamento na dureza de cada uma das ligas em estudo. Os testes foram realizados de acordo com a Norma NBRNM-ISO6507-1 (ABNT, 2008) em um microdurômetro da marca Insize ISH-TDV1000 pertencente ao do Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) do Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia do Ceará (IFCE).

Todas as amostras submetidas ao ensaio de microdureza foram lixadas e polidas com pasta de diamante. Os parâmetros empregados em todos os testes foram: carga de 0,1 kgf (HV1) e tempo de penetração de 10 segundos. Para cada amostra foram realizadas dez medidas, a maior e a menor foram eliminadas e calculou-se a média e o desvio padrão médio das medidas restantes.

#### 4.2.4.2 Permeabilidade magnética

As medidas da permeabilidade magnética foram utilizadas na caracterização magnéticas das amostras solubilizadas e comparadas com o resultado obtido para as amostras envelhecidas nas temperaturas de 400°C e 475°C nos vários tempos de tratamento.

As propriedades magnéticas dos aços inoxidáveis são influenciadas pelo fenômeno de precipitação de fases (SOUZA *et al.*, 2005) (VASCONCELOS *et al.*, 2008). A precipitação de fase  $\alpha'$  na matriz ferrítica inibe a movimentação e a rotação dos domínios magnéticos, sendo necessário um campo indutor externo maior para deslocar as paredes dos domínios magnéticos, provocando uma diminuição da permeabilidade magnética ( $\mu_p$ ), definida de acordo com a Equação 11 como a razão entre a indução magnética ( $B$ ) e o campo aplicado ( $H$ ). (PARDAL, 2012)

Equação 11

$$\mu_p = \frac{B}{H}$$

Neste trabalho foi estabelecida a utilização do equipamento ferritoscópio, cuja medida baseia-se na permeabilidade magnética da fase ferrítica. Essa medida é realizada quando um campo magnético gerado por uma bobina interage com a fase magnética da amostra. As mudanças no campo magnético ( $B$ ) induzem uma voltagem proporcional ao conteúdo da fase ferromagnética em uma segunda bobina. Essa voltagem de saída é então avaliada. O sinal de leitura do ferritoscópio é proporcional ao teor da fase ferromagnética da amostra.

As medidas foram realizadas em um ferritoscópio, modelo FMP30 portátil, desenvolvido pela Helmut Fischer® pertencente ao Laboratório de inspeção e ensaios não-destrutivos da Petrobras/Lubnor (Refinaria de Lubrificantes e Derivados do Nordeste). A superfície das amostras testadas foi lixada e polida, com dimensões 15mm x 10mm x 4mm. Para cada condição avaliada foram realizadas dez medidas, próximas ao centro da amostra, a partir das quais calculou-se a média aritmética das medidas e o desvio padrão médio.

#### 4.2.4.3 Ensaio de polarização linear

Ensaio de polarização linear foram realizados nas amostras solubilizadas, tratadas a 400°C e 475°C por 1000h e nas amostras tratadas termicamente por 100h. A intenção foi avaliar os efeitos provocados pela precipitação de fases deletérias na resistência à corrosão das ligas em estudo. Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando um potenciostato conectado a uma célula eletroquímica convencional consistindo de um eletrodo de trabalho, um eletrodo

de referência Ag/AgCl (KCl saturado) e um contra eletrodo de platina em uma solução aquosa de 3,5% NaCl na temperatura de 25°C, com tempo de estabilização de 30 minutos. Os eletrodos de trabalho foram as amostras embutidas em resina epóxi com fio de cobre. Todas as amostras foram lixadas até a granulometria 400.

Para as condições em estudo os ensaios de polarização linear foram realizados em triplicata para cada amostra. O equipamento utilizado foi um potenciostato da Metrohm modelo PGSTART 302N com software Nova 1.10 para aquisição de dados, pertencente ao Laboratório de Pesquisa em Corrosão da Universidade Federal do Ceará. Os efeitos dos ensaios de polarização na superfície das amostras foram observados por Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

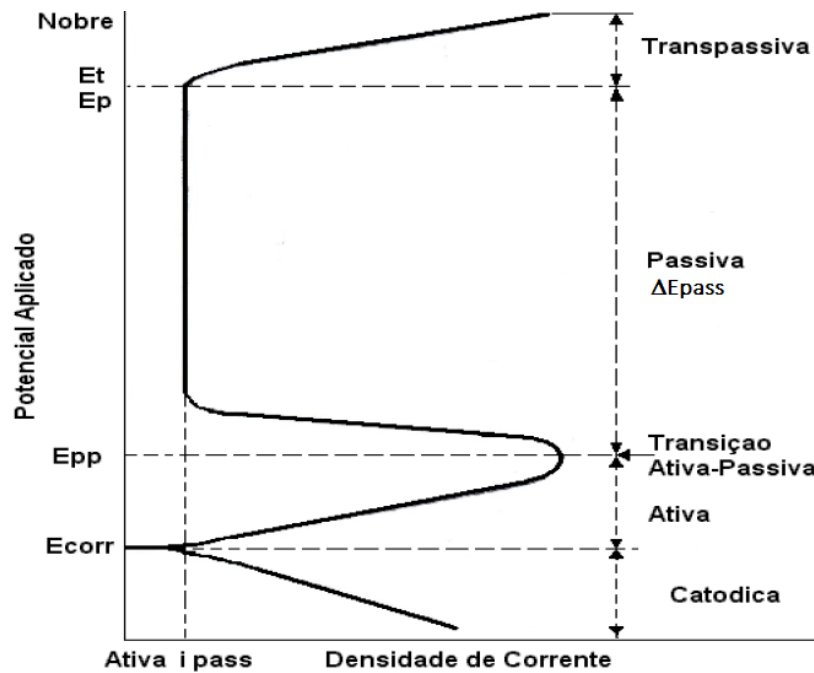
Durante os ensaios de polarização linear as reações anódicas e catódicas são controladas pelo fluxo de elétrons através do metal. A transferência de elétrons nessas reações é medida como corrente de corrosão. Como a corrente flui entre o eletrodo de trabalho (amostra) e o eletrodo de referência, os potenciais anódicos e catódicos são deslocados a partir do equilíbrio e aproximam-se um do outro, este processo é denominado polarização (JONES, 1996).

No diagrama de polarização são medidos o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), potencial de passivação ( $E_{pp}$ ), potencial de pite ( $E_p$ ), faixa de potencial de passivação ( $\Delta E_{pass}$ ) e a densidade de corrente de passivação ( $i_{pass}$ ). Quando o potencial de corrosão aumenta para valores mais positivos, a amostra apresenta comportamento anódico e a reação de dissolução ocorre como na Figura 35 que apresenta uma curva de polarização anódica de um aço inoxidável austenítico que normalmente é considerada como padrão devido a formação do óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) como película passivadora. As curvas de polarização mudam de metal para metal dependendo da capacidade de passivação de cada material (SEDRIKS, 1979).

O estado de passivação caracteriza-se por apresentar baixas e constantes densidades de correntes de passivação ( $i_{pass}$ ) por uma ampla faixa de potencial ( $\Delta E_{pass}$ ). Quanto menor o valor da  $i_{pass}$ , menor a taxa de corrosão do filme passivo e conseqüentemente maior seu poder protetor. A quebra do filme passivo está relacionada ao aumento repentino da densidade de corrente para um potencial crítico denominado potencial de pite ( $E_p$ ), que está associado ao início da formação de pites e pode ser utilizado como medida de suscetibilidade à corrosão por pite. Para potenciais mais nobres (maiores valores), menor a suscetibilidade da liga à corrosão por pite (JONES, 1996).



Figura 35: Curva de polarização esquemática para o aço inoxidável austenítico em solução de ácido sulfúrico e cloretos



Fonte: (SEDRIKS, 1979)

Adições de Cr e Ni aos aços inoxidáveis aceleram a passivação. A adição de Mo em aços Cr-Ni reduz a densidade de corrente crítica e amplia a faixa de potencial de passivação (ARIKAN, 2008).

A finalidade do meio corrosivo no teste de corrosão é atacar as zonas empobrecidas de Cr nos aços tratados termicamente, onde o filme protetor passivo é mais facilmente dissolvido devido a precipitação de fases deletérias ( $\alpha'$ ,  $\sigma$  e  $\chi$ ) que retiram Cr e Mo da matriz deixando-a empobrecida e mais suscetível à corrosão. A avaliação da taxa de corrosão é feita comparativamente e por exames de microscopia da superfície.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO I – TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

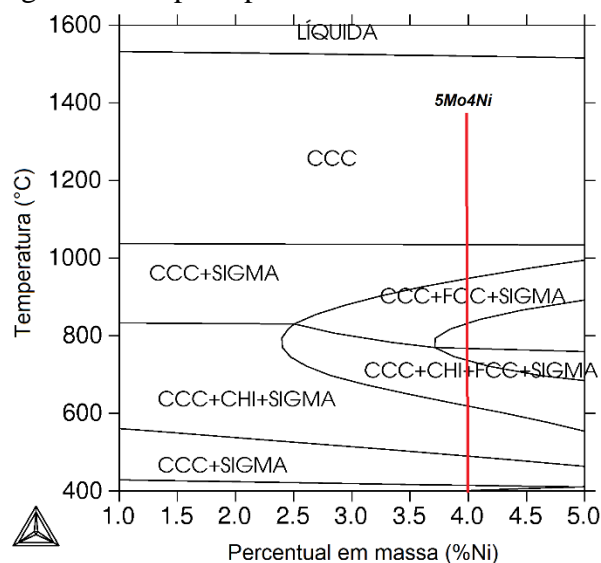
Neste capítulo foram apresentados e discutidos detalhadamente os resultados obtidos através das análises por termodinâmica computacional com simulações utilizando a composição química para cada liga experimental em estudo, através do Thermo-Calc, com bases de dados (TCFE6).

Primeiramente foram apresentados os diagramas de fase em equilíbrio da temperatura em função da variação do teor de Ni, para identificar as prováveis fases presentes em cada composição avaliada. Em seguida, foram apresentados os diagramas da fração em massa em função da temperatura para a identificação da quantidade de fase precipitada em determinada faixa de temperatura. Os cálculos termodinâmicos também foram utilizados para identificar a temperatura mínima de solubilização das ligas experimentais.

### 5.1 Diagramas de fase em equilíbrio

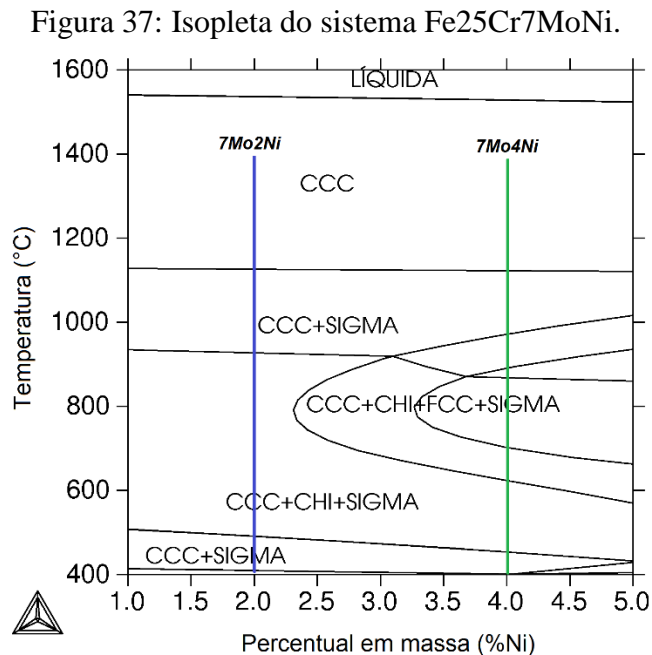
A composição química de cada uma das ligas experimentais apresentada na Tabela 9 foi analisada por termodinâmica computacional, no estado de equilíbrio termodinâmico. Os diagramas de fases para o sistema FeCrMoNi foram construídos, primeiramente, fixando-se o teor de Cr em 25% e o teor de Mo em 5%, variou-se apenas o percentual de Ni. A Figura 36 apresenta a isopleta do diagrama de equilíbrio de fases para ligas experimentais Fe25%Cr5%Mo variando-se a composição de Ni em função da temperatura.

Figura 36: Isopleta para o sistema Fe25Cr5MoNi



Fonte: Thermo-Calc (2015)

Depois, mantendo o Cr fixo em 25%, fixou-se o teor de Mo em 7% e obteve-se o diagrama da Figura 37 variando-se somente a quantidade de Ni em função da temperatura.



Fonte: Thermo-Calc (2015)

Avaliando-se a Figura 36 e a Figura 37, pode-se verificar a influência do teor de Ni e de Mo na formação das fases presentes para a faixa de temperatura entre 400°C e 1600°C. A precipitação de fases intermetálicas do tipo sigma ( $\sigma$ ) e Chi ( $\chi$ ) é termodinamicamente favorável em todas as composições estudadas. Essas fases apresentam estrutura atômica e composição química diferentes da fase matriz (ferrita  $\alpha$ ), havendo a necessidade de intensa movimentação de átomos para que ocorra a transformação de fases, a velocidade dessa transformação depende do tempo e da temperatura, portanto, não ocorrem instantaneamente em todo o volume do sistema material. Esse processo, conhecido como nucleação e crescimento, é controlado por difusão (SANTOS, 2006).

As fases intermetálicas ( $\sigma$ ,  $\chi$  e  $\mu$ ) caracterizam-se por serem duras e frágeis. A precipitação dessas fases pode fragilizar os aços em determinada faixa de temperatura (PARK et al., 2006) (ANDRADE et al., 2008). Mas, a formação dessas fases pode ser prevenida através de tratamento térmico de solubilização ou altas taxas de resfriamento após a soldagem (ANDRADE et al., 2008) (KOVAK, 2011) (MOURA et al., 2012). Observa-se que para a faixa de temperatura entre 600°C e 1000°C, também pode ocorrer a precipitação de fase austenita (FCC) para valores de Ni acima de 4%, pois o Ni é um elemento austenitizante, isto é, forte

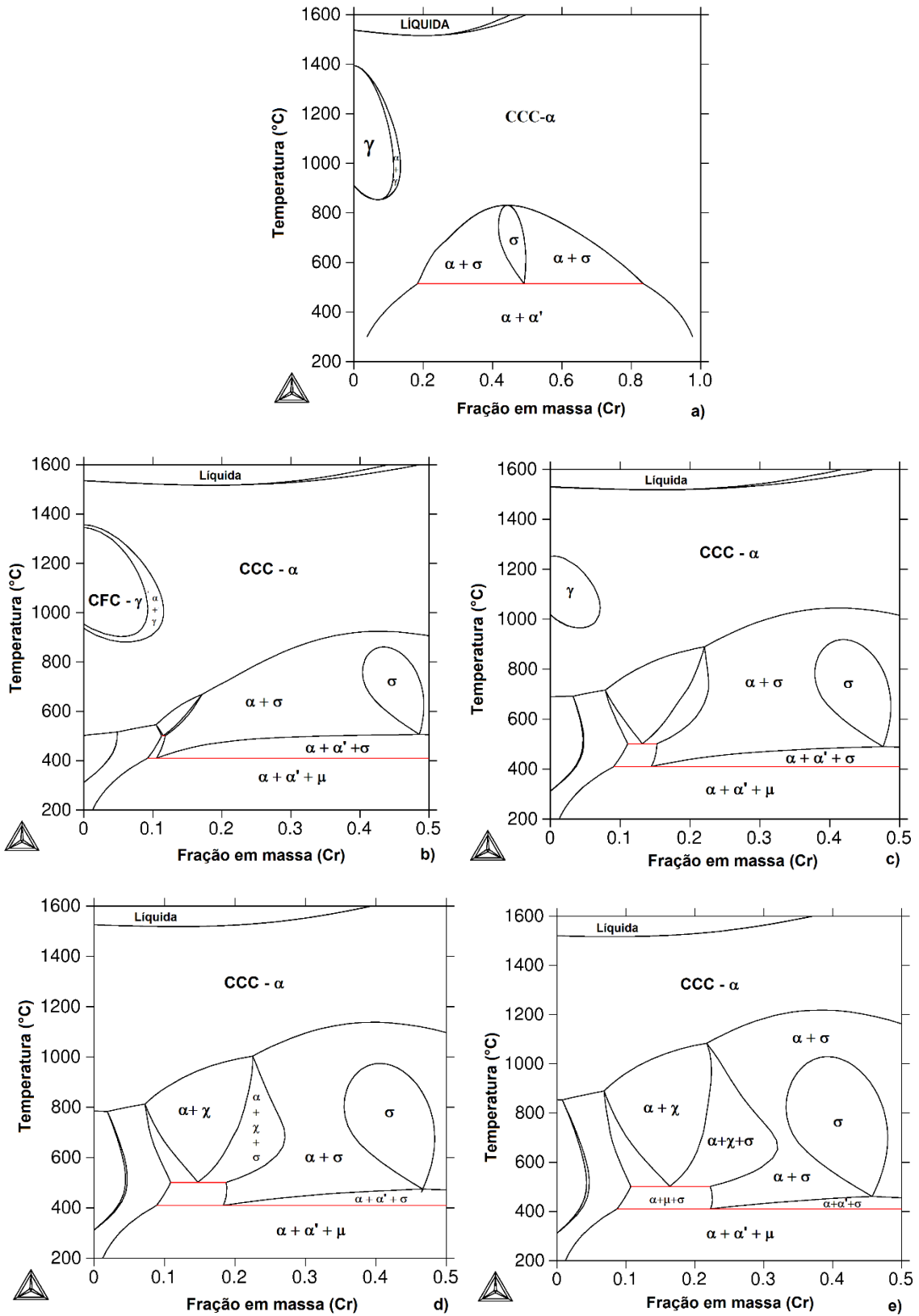
estabilizador de fase austenita ( $\gamma$ ) e sua presença aumenta a região de estabilidade desta fase (COSTA E SILVA e MEI, 2010). Nas ligas 5Mo4Ni e 7Mo4Ni pode ocorrer a formação de austenita para temperaturas acima de 600°C. O mesmo não deve ocorrer para a liga 7Mo2Ni, que não passa pela região austenítica durante o aquecimento.

A precipitação de fase  $\alpha'$  foi avaliada com relação à variação da composição no sistema FeCr com adição gradual de Mo de 0% a 7%, sem adição de Ni. Os diagramas de fases da Figura 38 ilustram a influência do teor de Mo na temperatura de precipitação da fase  $\alpha'$ .

De acordo com os diagramas de fase calculados (Figura 38) a adição de Mo ao sistema Fe-Cr reduz a faixa de temperatura na qual ocorre a precipitação da fase  $\alpha'$ . Para o sistema Fe-Cr sem adição de Mo a fase  $\alpha'$  pode existir até a temperatura de aproximadamente 520°C (linha vermelha no gráfico). A adição gradual de Mo desloca essa temperatura para aproximadamente 400°C. Além disso, a adição de Mo restringe a formação de austenita eliminando completamente o campo austenítico com a adição de 5%Mo. Pode-se observar ainda, que a adição de Mo expande as regiões de precipitação de fases intermetálicas  $\sigma$  e  $\chi$ , principalmente para teores de 5 e 7%Mo.

Os diagramas de fases apresentados nesta seção identificam todas as possíveis fases precipitadas para uma determinada composição e temperatura, mas não as quantificam. Por esse motivo foram construídos diagramas da fração em massa em função da temperatura para cada uma das composições em estudo, apresentados na próxima seção.

Figura 38: Diagramas de fases FeCr com adição de Mo a) 0%; b) 1%; c) 3%; d) 5% ; e) 7%



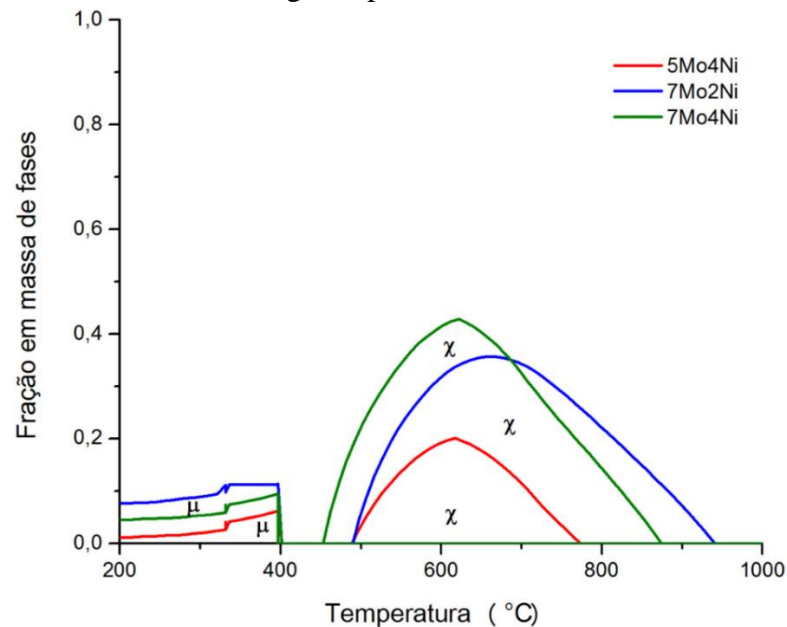
Fonte: Thermo-Calc (2015)

## 5.2 Diagramas de fração em massa

A identificação quantitativa das fases por termodinâmica computacional, pode ser avaliada através da análise dos gráficos da fração em massa de cada fase em função da temperatura construídos para as composições experimentais. Com esses gráficos também é possível determinar a faixa de temperatura em que ocorre a precipitação de cada fase presente no sistema material.

A Figura 39 compara a influência da variação do percentual de Mo e Ni na precipitação das fases  $\chi$  e  $\mu$  utilizando diagramas da fração em massa em função da temperatura das ligas experimentais.

Figura 39: Variação da fração em massa das fases  $\chi$  e  $\mu$  em função da temperatura para as ligas experimentais.



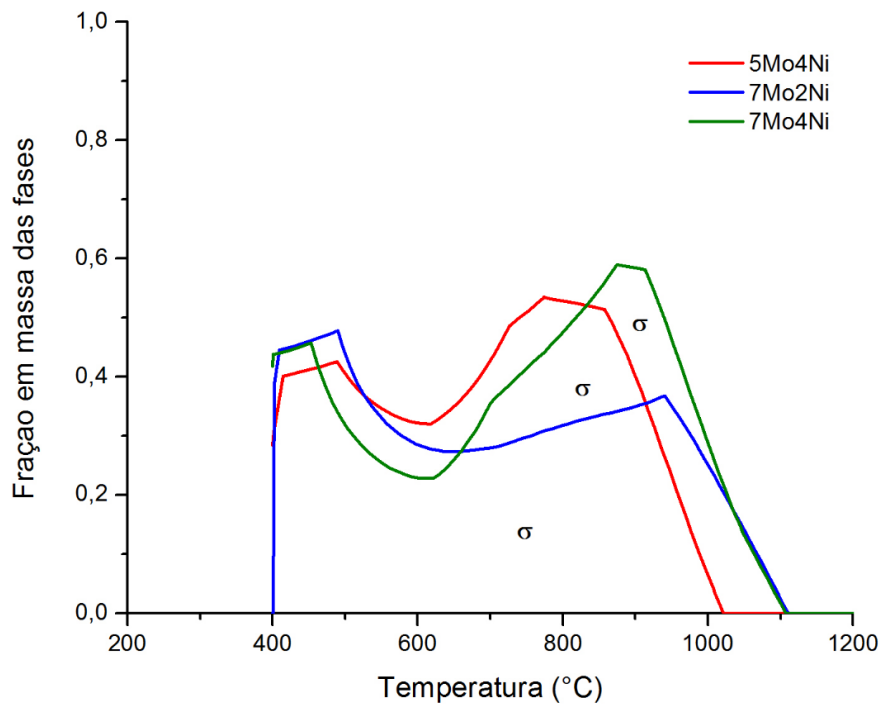
Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com a simulação computacional a fase  $\chi$  (Figura 39) precipita-se na faixa de temperatura entre 450 e 950°C, e está presente em todas as ligas experimentais, atingindo um percentual em massa máximo de 42% para a liga 7Mo4Ni na temperatura de aproximadamente 600°C. A elevação do teor de Mo de 5% para 7% provoca um aumento do percentual em massa de fase  $\chi$  de 20% e um aumento na faixa de temperatura de transformação, enquanto que a elevação do teor de Ni de 2% para 4% promove um aumento de apenas 5% na quantidade de fase  $\chi$  e o deslocamento do pico da curva de 50°C para mais. Além disso, a temperatura de dissolução dessa fase é maior para as ligas com maior teor de Mo.

A fase  $\mu$  (Figura 39) pode ser observada nas temperaturas abaixo de  $410^{\circ}\text{C}$  para todas as composições estudadas. O percentual de fase  $\mu$  aumenta com elevação do teor de Mo e com a redução do teor de Ni. O maior percentual em massa de fase  $\mu$  ocorre para a liga 7Mo2Ni com aproximadamente 11% a uma temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$ . As fases  $\chi$  e  $\mu$  são favorecidas pela presença de Mo.

A Figura 40 representa a precipitação de fase  $\sigma$  em função da composição química e da variação de temperatura. A faixa de precipitação da fase  $\sigma$  nas ligas experimentais está entre  $400$  e  $1100^{\circ}\text{C}$ , aproximadamente.

Figura 40: Variação da fração em massa de fase  $\sigma$  em função da temperatura para as ligas experimentais



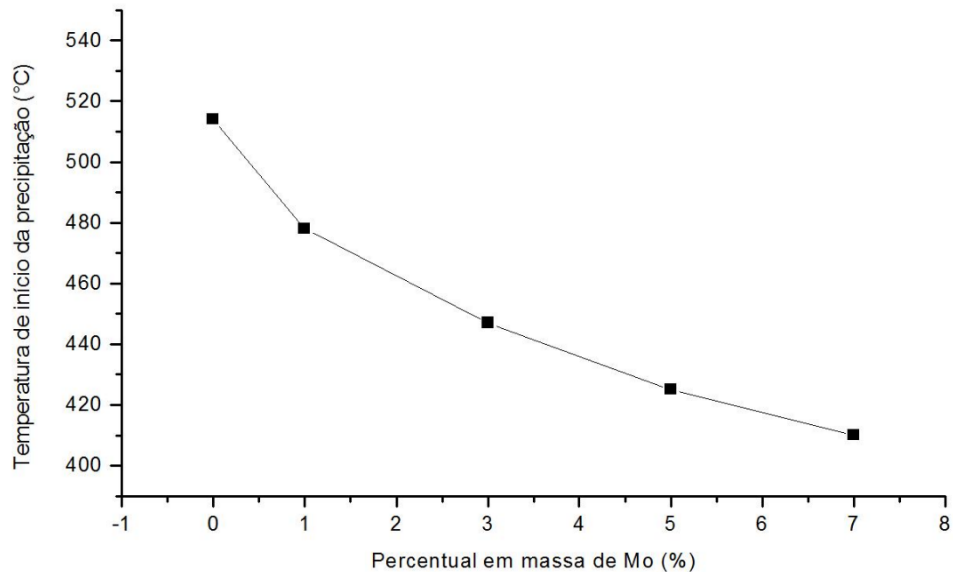
Fonte: Elaborado pela autora

A temperatura de dissolução da fase  $\sigma$  aumenta de  $1000$  para  $1100^{\circ}\text{C}$  com a elevação do teor de Mo de 5% para 7%, já a variação do teor de Ni não influencia na temperatura de dissolução desta fase (Figura 40). A quantidade de fase  $\sigma$  precipitada aumenta com a elevação do teor de Mo e de Ni, chegando a um máximo de 60% de fase  $\sigma$  para liga 7Mo4Ni na temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$ .

A Figura 41 foi gerada a partir dos dados retirados dos diagramas da fração em massa da fase  $\alpha'$  em função da temperatura obtidos através do Thermo-Calc para o sistema Fe25Cr variando o teor de Mo (0% a 7%). Observou-se que a adição de molibdênio diminuiu a

temperatura de início da precipitação da fase  $\alpha'$  durante o resfriamento em função da variação da composição. Para a condição de 0%Mo essa temperatura é de aproximadamente 520°C enquanto que para as ligas estudadas com teores de 5%Mo e 7%Mo essa precipitação inicia-se aproximadamente a 420°C e 410°C respectivamente.

Figura 41: Variação da temperatura de precipitação da fase  $\alpha'$  em função do percentual em massa de Mo para ligas Fe25Cr

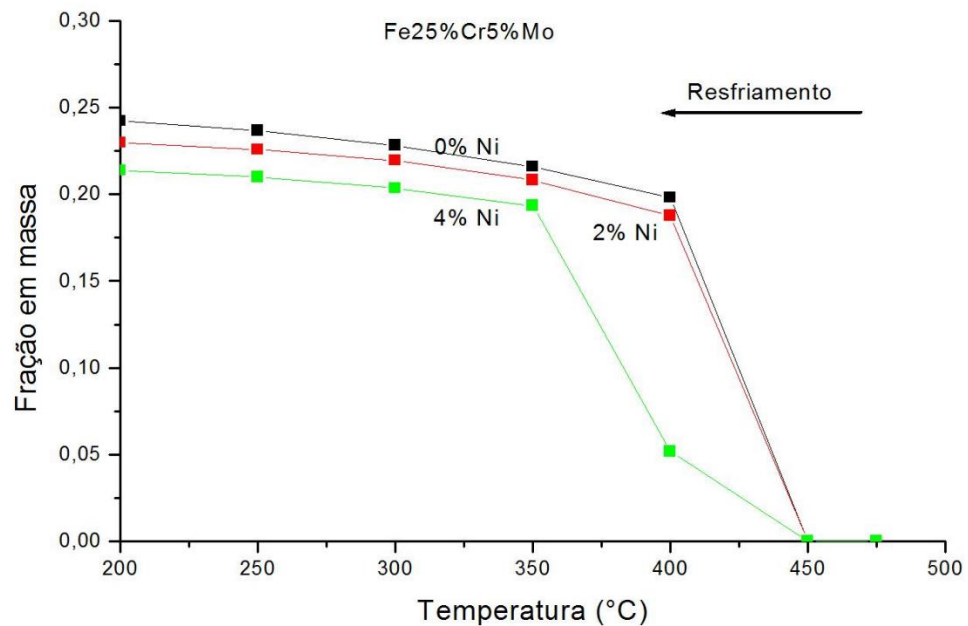


Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com cálculos da fração em massa em função da temperatura (Figura 42 e Figura 43) observou-se também que a adição de 5%Mo e 7%Mo eleva a quantidade de fase  $\alpha'$  precipitada na faixa de temperatura entre 300 a 400°C, para aproximadamente 22% de fração em massa dessa fase em situação de equilíbrio termodinâmico.

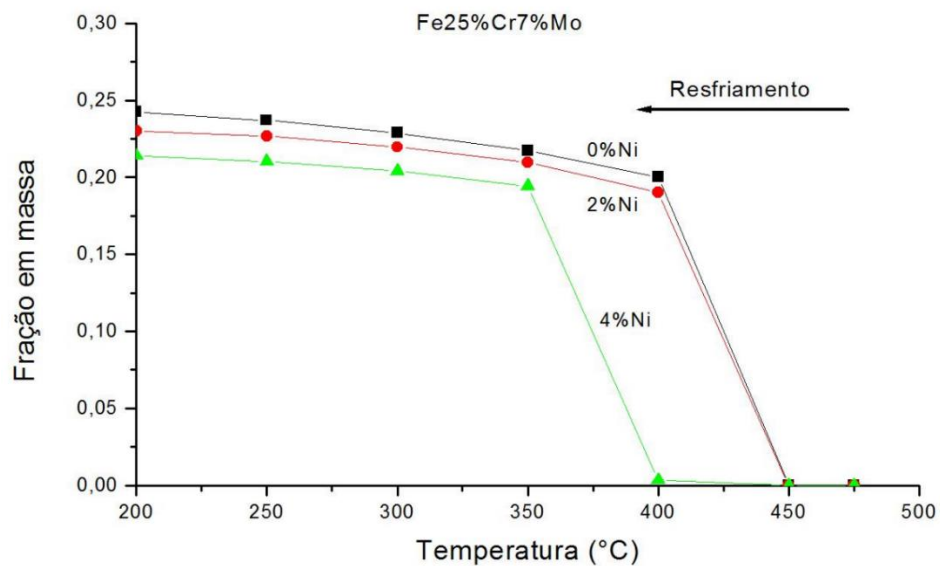
A variação do teor de Ni também influencia na quantidade de fase  $\alpha'$ . Para uma liga contendo 5%Mo (Figura 42) a adição de Ni provoca a redução da fração em massa de fase  $\alpha'$  precipitada, passando de aproximadamente 24% com 0%Ni para 21% com 4%Ni, entre 200°C e 350°C. A temperatura de início da formação dessa fase não se altera com a adição de Ni, sendo de aproximadamente 450°C.



Figura 42: Fração em massa da fase  $\alpha'$  em função da temperatura e %Ni para liga Fe25Cr5Mo

Fonte: Elaborado pela autora

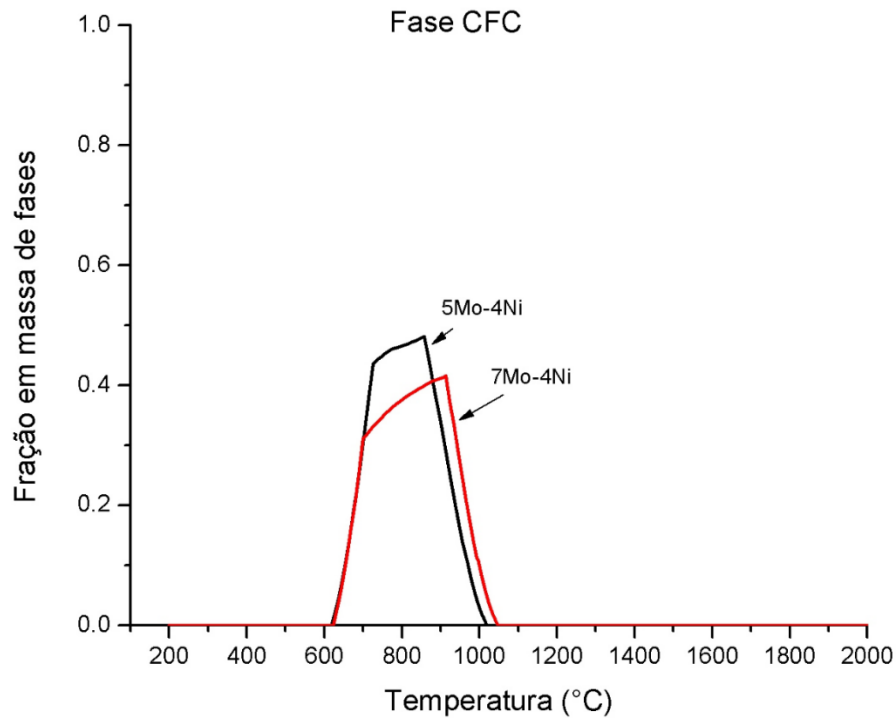
Para liga contendo 7%Mo (Figura 43), a adição de 2%Ni e 4%Ni promove praticamente a mesma redução da fração em massa de fase  $\alpha'$  precipitada e a mesma temperatura de início da precipitação quando comparada à liga com 5%Mo. A adição de Ni influencia na quantidade de fase  $\alpha'$  precipitada, mas não na temperatura de início da precipitação, continuando a 450°C.

Figura 43: Fração em massa da fase  $\alpha'$  em função da temperatura e %Ni para liga Fe25Cr7Mo

Fonte: Elaborado pela autora

Para as duas composições propostas, com teores de níquel de 4%, observou-se a estabilização da fase CFC (cúbica de face centrada) entre aproximadamente 600°C e 1100°C. A faixa de temperatura e a fração em massa desta fase pode ser observada na Figura 44

Figura 44: Fração em massa da fase CFC em função da temperatura para ligas experimentais com 4%Ni



Fonte: Elaborada pela autora

O diagrama de fase calculado para a liga contendo 2%Ni revelou a estabilização da fase ferrítica para todas as temperaturas avaliadas (Figura 37). Enquanto que para as ligas com 4%Ni (Figura 36 e Figura 37), observou-se além da presença de fase ferrítica, a estabilização da fase CFC (austenita) na faixa de temperatura entre 600 e 1000°C, aproximadamente. A quantificação de fase CFC está representada na Figura 44, que apresenta o diagrama da fração em massa dessa fase em função da temperatura. O aumento do teor de Mo reduz o percentual de fase CFC, pois o Mo é um elemento ferritizante e favorece a estabilização da fase ferrita, ao contrário do Ni (COSTA E SILVA e MEI, 2010). A fase austenita, de acordo com as simulações termodinâmicas, atingiu uma fração em massa máxima de 50% para a liga 5Mo4Ni a 850°C, enquanto que para a liga 7Mo4Ni a fração máxima foi de 40% a 950°C.

A melhora da tenacidade em aços inoxidáveis ferríticos está relacionada com a quantidade de Ni, a quantidade de elementos intersticiais (como C, N), o tamanho do grão, e o tratamento térmico (HONEYCOMBE e BHADESHIA, 2006). As ligas experimentais possuem

baixo intersticiais e elementos estabilizantes (Nb e Ti) foram adicionados para promover o refino do grão (COSTA E SILVA e MEI, 2010; HONEYCOMBE e BHADESHIA, 2006; SANTOS *et al.*, 2009). Vários pesquisadores têm observado a precipitação de fase austenítica em aços inoxidáveis superferríticos com adição de Ni na faixa de temperatura entre 750°C e 850°C, a quantidade desta fase precipitada também está relacionada ao tempo de tratamento, ao percentual de deformação do material e da quantidade de fase sigma precipitada.(NG *et al.*, 2006) (KOUTSOUKIS *et al.*, 2011).

Outras fases aparecem como favoráveis termodinamicamente nos diagramas de fases calculados, como por exemplo, fase Laves, nitretos e carbonetos, mas não aparecem em quantidades consideráveis nos diagramas de fração em massa, ou seja, valores de no máximo 0,5% do percentual em massa da liga. Além disso, informações sobre a cinética de precipitação, identificação, quantificação e mecanismos de formação das fases intermetálicas são necessárias para determinar as técnicas adequadas de processamento e aplicação das ligas. Portanto, os resultados obtidos nas simulações do Thermo-Calc serão comparados aos dados experimentais.

### 5.3 Determinação da temperatura de solubilização

Toda a heterogeneidade da matriz devido a precipitação de fases deletérias e de fase austenita pode ser resolvida com um tratamento térmico de solubilização adequado. O valor aproximado da temperatura mínima de solubilização para cada liga foi estimado através dos diagramas da fração em massa em função da temperatura (Figura 45). Determinou-se a temperatura em que existe somente fase ferrita (CCC), ou seja, 100% do percentual em massa da liga.

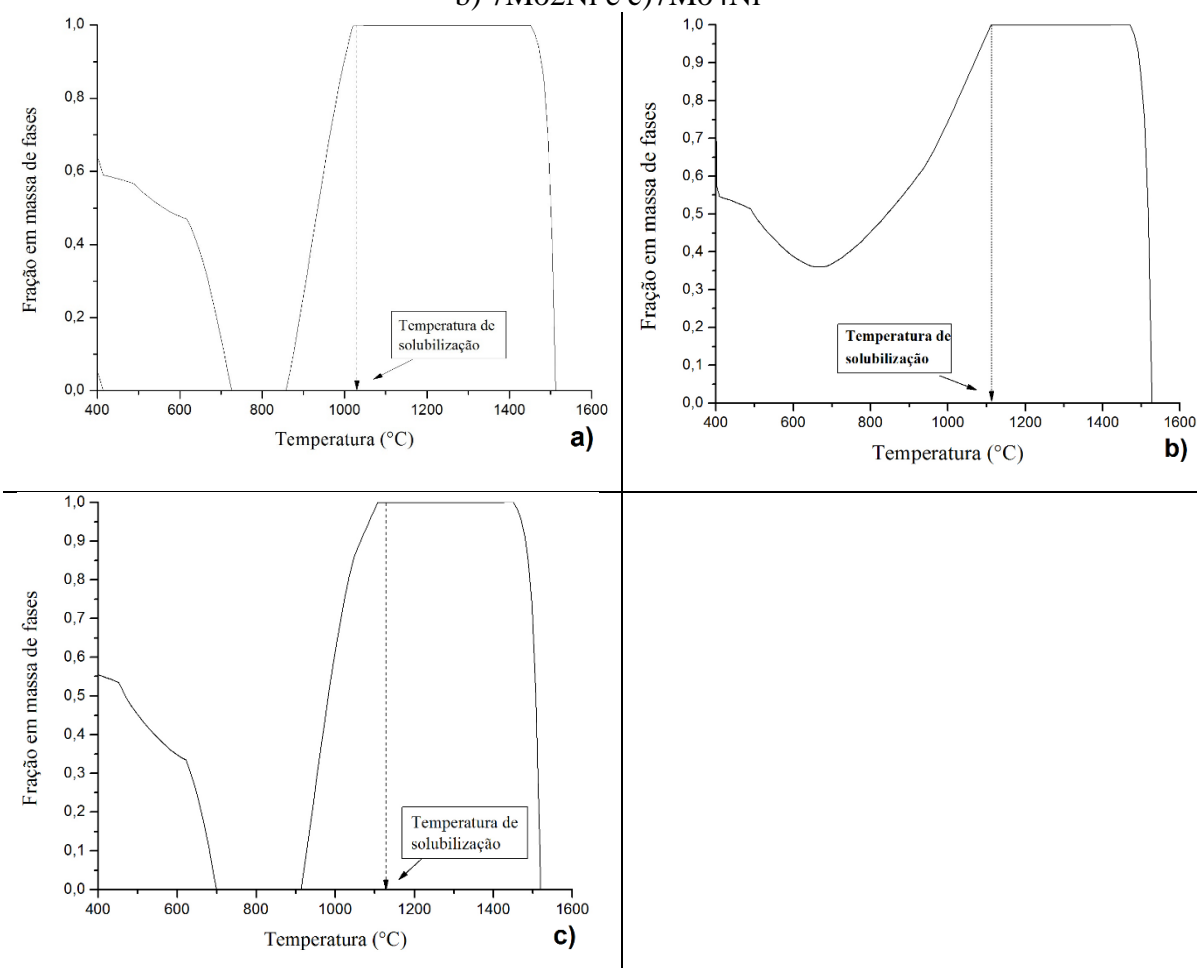
Os valores das temperaturas de solubilização, obtidos com a simulação termodinâmica para cada uma das ligas em estudo, foram resumidos na Tabela 12.

Tabela 12: Temperaturas e tempos de solubilização calculados e testados nas ligas

Ligas	Temperatura de Solubilização Mínima (°C) Calculada	Temperatura de Solubilização (°C) Experimental	Tempo de exposição (minutos)	
5Mo4Ni	1040	1080	15	30
7Mo2Ni	1150	1180	15	30
7Mo4Ni	1150	1180	15	30

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 45: Identificação da temperatura de solubilização para ligas experimentais a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni



Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com os dados termodinâmicos na Figura 45 e temperaturas de solubilização especificadas na Tabela 12, a elevação do teor de Mo aumenta a temperatura de solubilização das ligas experimentais, mas a variação do teor de Ni não exerce nenhuma influência. Para os valores calculados no Thermo-Calc, a liga com 5%Mo é solubilizada a partir de 1040°C, enquanto que nas ligas com 7%Mo essa temperatura aumenta para 1150°C. Associando-se a composição ao tratamento térmico de solubilização adequado das ligas com resfriamento em água pode-se impedir a formação de fases deletérias ou indesejadas (ANDRADE *et al.*, 2008) (KOVAK, 2011). Elevadas temperatura de solubilização promovem a homogeneidade da microestrutura, mas também favorecem o crescimento do grão da matriz (DOWLING *et al.*, 1999) (MOURA, 2010).

Para as ligas com 4%Ni (5Mo4Ni e 7Mo4Ni) na faixa de temperatura entre 700°C e 900°C a quantidade de fase ferrita é igual a zero, e corresponde a uma elevação da quantidade

de fase  $\sigma$  e fase  $\gamma$  precipitadas, de acordo com os diagramas de fração em massa para essas fases apresentados nas Figura 40 e Figura 44, respectivamente.

As temperaturas de solubilização calculadas através do Thermo-Calc, apresentadas na Tabela 12, foram testadas para as três ligas, com variação do tempo de permanência do tratamento térmico de 15 e 30 minutos. E em seguida foram testadas para os mesmos tempos de exposição temperaturas experimentais maiores do que as calculadas no Thermo-Calc. Essas temperaturas experimentais foram escolhidas baseando-se em pesquisas anteriores em ligas experimentais FeCrMo (REIS, 2007) (MOURA, 2010) (GUIMARÃES, 2011) e em informações sobre os aços inoxidáveis superferríticos comerciais (KOUTSOUKIS *et al.*, 2011) (NG *et al.*, 2006) (ANDRADE *et al.*, 2008). As dimensões das amostras submetidas ao tratamento térmico de solubilização estão de acordo com o descrito na seção 4.2.2.1.

O resultado satisfatório na solubilização das ligas foi conseguido com a temperatura de 1080°C para a liga 5Mo4Ni e de 1180°C para as ligas 7Mo2Ni e 7Mo4Ni, sendo o tempo de 15 minutos suficiente para a homogeneização completa da matriz ferrítica, para amostras com dimensões 15mm x 10mm x 4mm, aproximadamente. Os detalhes com relação as características microestruturais e propriedades mecânicas das ligas solubilizadas serão apresentados no próximo capítulo.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO II – TRATAMENTOS TÉRMICOS DE SOLUBILIZAÇÃO

No presente capítulo estão apresentados os resultados relativos à caracterização microestrutural, propriedades mecânica e de corrosão das ligas experimentais submetidas a tratamento térmico de solubilização. A caracterização microestrutural foi realizada por meio de microscopia óptica (MO) e difração de Raios-X (DRX). Ainda foram realizadas medidas de microdureza Vickers e testes de polarização linear. As análises apresentadas neste capítulo serão empregadas nos próximos capítulos (7 e 8) como parâmetros de comparação para as análises de amostras submetidas a tratamentos térmicos de precipitação de fases deletérias.

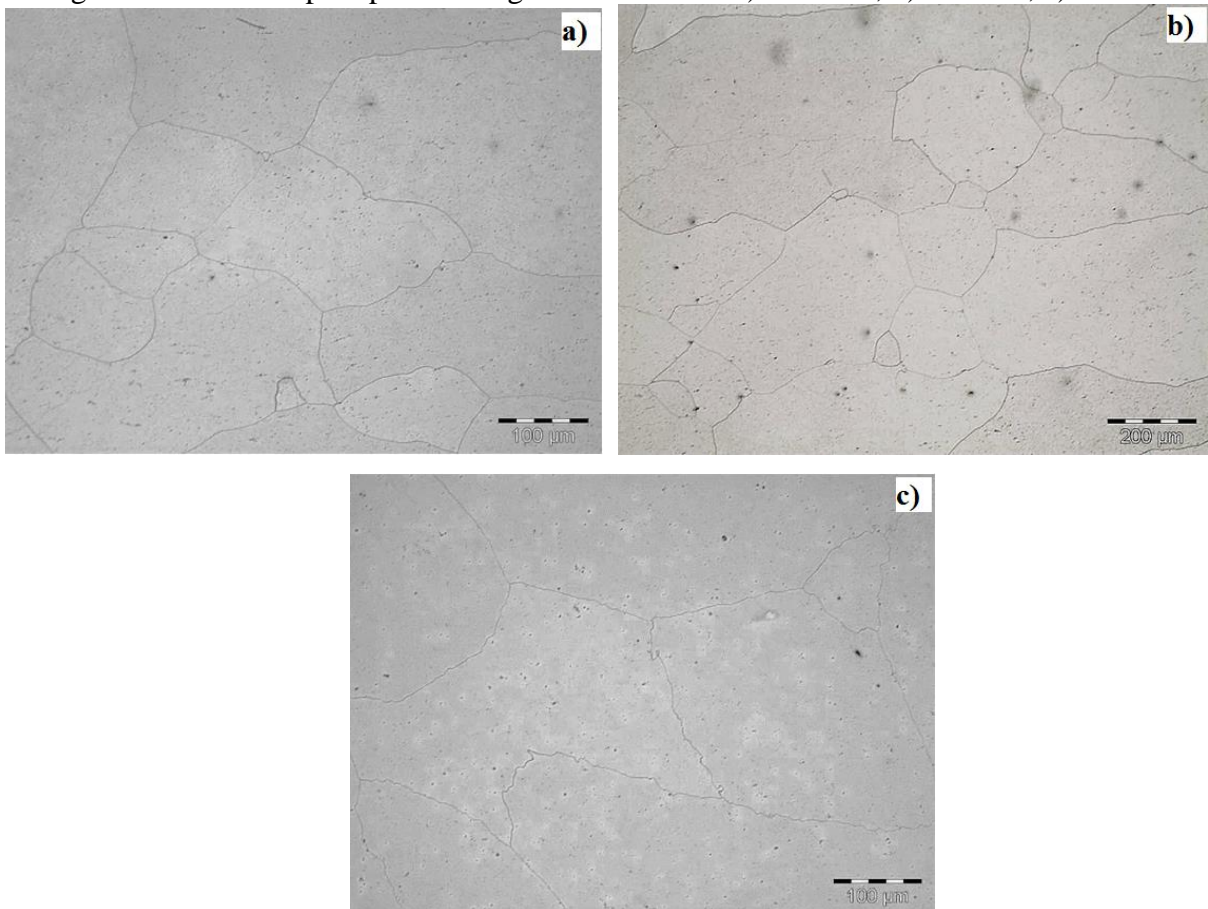
### 6.1 Caracterização Microestrutural

#### 6.1.1 *Microscopia óptica (M.O)*

O tratamento térmico de solubilização foi realizado em todas as amostras para homogeneização da microestrutura de acordo com as temperaturas experimentais apresentadas na Tabela 12. Amostras da liga 5Mo4Ni foram solubilizadas na temperatura de 1080°C por 15 minutos e resfriadas em água. Amostras das ligas 7Mo2Ni e 7Mo4Ni foram solubilizadas na temperatura de 1180°C por 15 minutos e resfriadas em água. As microestruturas das ligas após tratamento térmico de solubilização com contorno de grão livre de precipitados estão apresentadas na Figura 46.

O aspecto microestrutural das ligas FeCrMoNi estudadas apresentou microestrutura completamente ferrítica com finos carbonetos estabilizados dispersos na matriz, comparando esse aspecto microestrutural com o apresentado anteriormente na seção 3.3.1 (Figura 20), observou-se uma semelhança entre o aspecto microestrutural das ligas FeCrMo e das ligas FeCrMoNi.

Figura 46: Microscopia óptica das ligas solubilizadas a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni; c) 7Mo4Ni



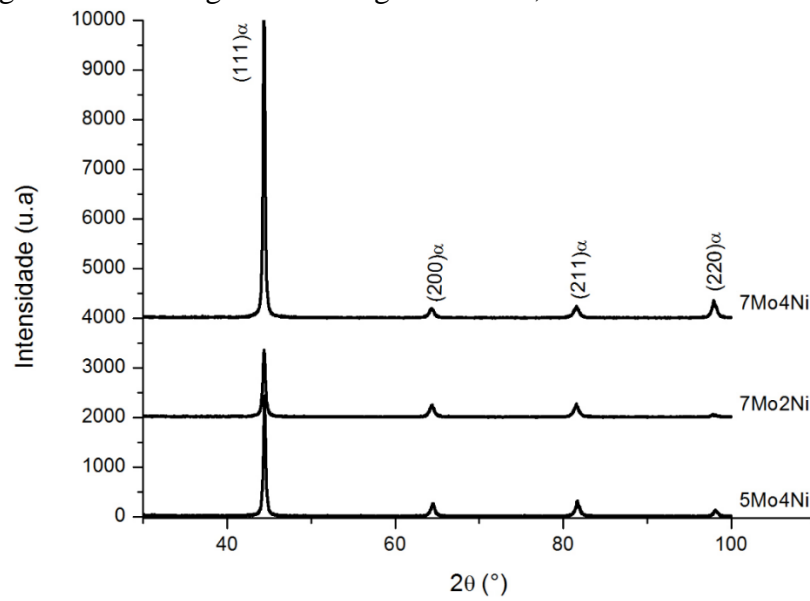
Fonte: Elaborada pela autora

### 6.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

Foi realizada DRX nas amostras solubilizadas para verificar se todas as amostras apresentavam somente fase ferrítica. Os difratogramas da Figura 47 para ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni solubilizadas confirmam uma matriz ferrítica e homogênea, já que apresentam apenas picos de ferrita  $\alpha$  (CCC) difratados.

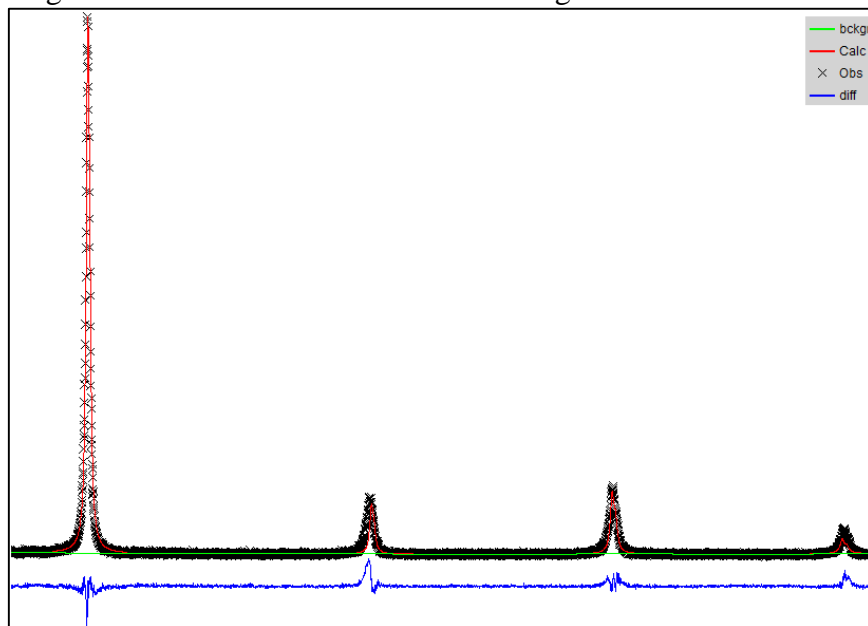
A identificação e a determinação do parâmetro de rede da fase ferrita das amostras solubilizadas a partir das medidas de DRX foram realizadas através do programa GSAS, conforme explicado na seção 4.2.3.4. A Figura 48 apresenta o resultado do refinamento (método Rietveld) realizada na liga 5Mo4Ni, o mesmo foi realizado para as outras ligas experimentais e os valores dos parâmetros de rede calculados através do GSAS estão apresentados na Tabela 13. Comparando os resultados dos parâmetros de rede entre as ligas 5Mo4Ni e 7Mo4Ni, o aumento do teor de Mo provocou um pequeno aumento no parâmetro de rede da liga 7Mo4Ni. Enquanto a adição de Ni, comparando 7Mo2Ni com 7Mo4Ni, diminuiu esse parâmetro da ferrita.

Figura 47: Difratomogramas das ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni solubilizada



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 48: Resultado do refinamento na liga 5Mo4Ni solubilizada



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 13: Parâmetros de rede da fase ferrita nas ligas solubilizadas calculados no GSAS

Ligas	Parâmetro de rede (Å)
5Mo4Ni	2,8907
7Mo2Ni	2,8966
7Mo4Ni	2,8931

Fonte: Elaborada pela autora



## 6.2 Propriedades mecânicas

### 6.2.1 Medidas de microdureza Vickers (HV)

Mediu-se a dureza de cada uma das ligas após tratamento térmico de solubilização e os resultados da microdureza Vickers estão apresentados na Tabela 14. A elevação dos teores de Mo e Ni provocou aumento na dureza do material. Sendo a liga 7Mo4Ni a de maior valor de dureza.

Tabela 14: Valores de microdureza Vickers para ligas solubilizadas

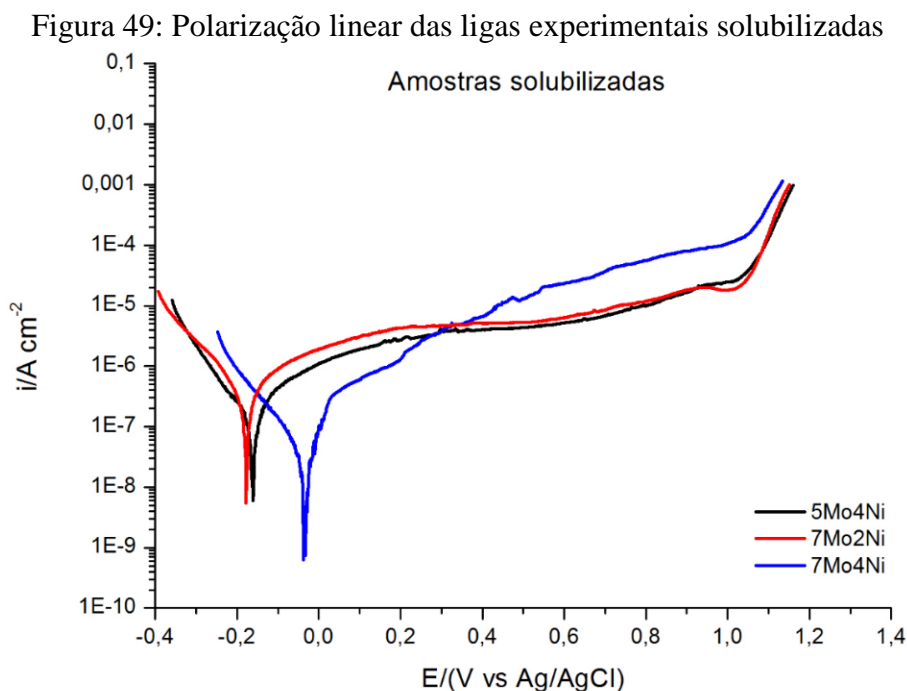
Ligas solubilizadas	Dureza (HV)
5Mo4Ni	279 ± 3,06
7Mo2Ni	282 ± 2,72
7Mo4Ni	325 ± 2,12

Fonte: Elaborada pela autora

## 6.3 Propriedades de corrosão

### 6.3.1 Ensaio de polarização linear

Empregando a metodologia apresentada na seção 4.2.4.3, ensaios de polarização linear foram realizados nas amostras solubilizadas. Foram medidos o potencial de pite ( $E_p$ ), a faixa do potencial de passivação ( $\Delta E_{pass}$ ), a densidade de corrente de passivação ( $i_{pass}$ ) e potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) para as ligas experimentais. A Figura 49 apresenta as curvas de polarização em função da composição das ligas para as amostras solubilizadas.



Fonte: Elaborada pela autora

Comparando os valores de  $E_{\text{corr}}$ ,  $E_p$ ,  $\Delta E_{\text{pass}}$  e  $i_{\text{pass}}$  apresentados na Tabela 15 e extraídos das curvas de polarização linear da Figura 49 para as ligas solubilizadas, as ligas 5Mo4Ni e 7Mo2Ni apresentaram praticamente o mesmo comportamento com valores de potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ), potencial de pite ( $E_p$ ) e faixa de passivação ( $\Delta E_{\text{pass}}$ ) aproximadamente os mesmos em ambas as ligas, com exceção do valor da densidade de corrente de passivação que foi um pouco maior para a liga 7Mo2Ni comparada a liga 5Mo2Ni. Na liga 7Mo4Ni o valor do potencial de pite foi um pouco maior do que o valor das outras duas ligas, provavelmente os maiores teores de Mo e Ni presentes nessa liga podem ter influenciado o aumento do potencial por pite. A liga 7Mo4Ni apresentou valores de  $E_p = 1,06\text{V}$ ,  $E_{\text{corr}} = -0,04\text{V}$  e  $i_{\text{pass}} = 12,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  maiores do que nas outras ligas, enquanto o valor para a faixa do potencial de passivação foi menor do que os valores obtidos nas ligas 5Mo4Ni e 7Mo2Ni.

Tabela 15: Valores de  $E_{\text{corr}}$ ,  $E_p$ ,  $\Delta E_{\text{pass}}$  e  $i_{\text{pass}}$  extraídos das curvas de polarização linear das ligas solubilizadas

Ligas	$E_{\text{corr}}$ (V)	$E_p$ (V)	$\Delta E_{\text{pass}}$ (V)	$i_{\text{pass}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
5Mo4Ni	-0,16	1,03	1,1	3,1
7Mo2Ni	-0,18	1,04	1,1	4,7
7Mo4Ni	-0,04	1,06	0,95	12,7

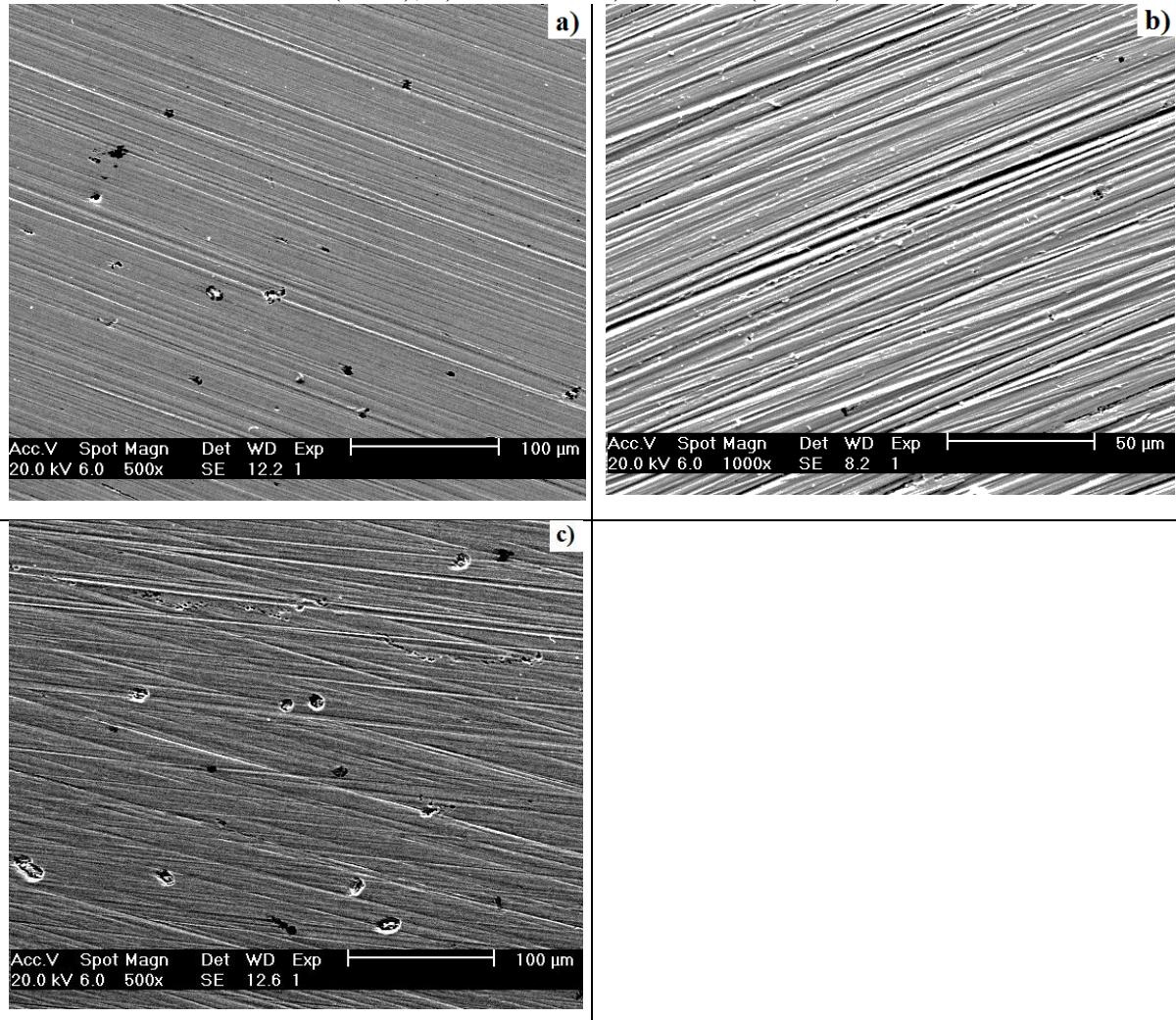
Fonte: Elaborada pela autora

Todas as ligas experimentais apresentaram formação de filmes de passivação caracterizados por densidades de corrente de passivação ( $i_{\text{pass}}$ ) aproximadamente constantes por uma ampla faixa de potencial ( $\Delta E_{\text{pass}}$ ). Nesse contexto, os valores obtidos para as ligas 5Mo4Ni e 7Mo2Ni revelam maior estabilidade do filme passivo com  $i_{\text{pass}}$  mais baixas e faixa de potencial de passivação mais ampla. O potencial crítico para a formação de pite, indica que quanto maior esse potencial de pite menor a suscetibilidade da liga à corrosão por pite, nesse caso, a liga 7Mo4Ni apresentou maior potencial de pite, mas o valor de  $i_{\text{pass}}$  mais elevado e faixa de passivação menor  $\Delta E_{\text{pass}}$  pode indicar menor estabilidade do filme passivo.

A observação da superfície das amostras após ensaios de polarização pode indicar o efeito dos parâmetros de corrosão na suscetibilidade à corrosão por pite das ligas. Na Figura 50 observou-se a ocorrência de pequenos pites distribuídos por toda a superfície exposta ao ensaio, sendo que a liga 7Mo4Ni apresentou uma quantidade de pite maior do que as outras ligas em estudo. Embora a liga 7Mo4Ni tenha maior potencial de pite, o elevado valor na densidade de corrente de passivação e a redução da faixa de passivação são características de quebra de filme passivo e aumentam a suscetibilidade a corrosão do material. Enquanto a liga 7Mo2Ni apresentou menor quantidade de pite comparada a superfície das outras ligas mesmo

apresentando valores dos parâmetros de corrosão próximos aos valores obtidos para a liga 5Mo4Ni.

Figura 50: Imagens de MEV das ligas solubilizadas após ensaio de polarização a) 5Mo4Ni (500x), b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni (1000x)



Fonte: Elaborada pela autora

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO III – CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO A 400°C E 475°C

No presente capítulo foram apresentados os resultados relativos à caracterização microestrutural, propriedades mecânica, propriedades magnéticas e resistência à corrosão das ligas experimentais submetidas a tratamento térmico de envelhecimento a 400°C e 475°C. A caracterização microestrutural foi realizada por meio de microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e difração de raios-X (DRX). Os efeitos nas propriedades mecânicas foram medidos através de testes de microdureza Vickers, especificado na seção 4.2.4.1, para todas as amostras envelhecidas. As alterações nas propriedades magnéticas, foram verificadas utilizando medidas de ferritoscópio (conforme seção 4.2.4.2). Os ensaios de polarização linear (especificados na seção 4.2.4.3) foram realizados para avaliar os efeitos provocados na resistência à corrosão das ligas experimentais.

As análises foram apresentadas e discutidas comparando-se os resultados das amostras solubilizadas (capítulo 6) com os resultados das amostras envelhecidas. Avaliou-se a influência da variação da composição química, da variação da temperatura e do tempo de tratamento nas alterações microestruturais e das propriedades das ligas em estudo. Os resultados experimentais foram comparados com os calculados no Thermo-Calc (capítulo 5).

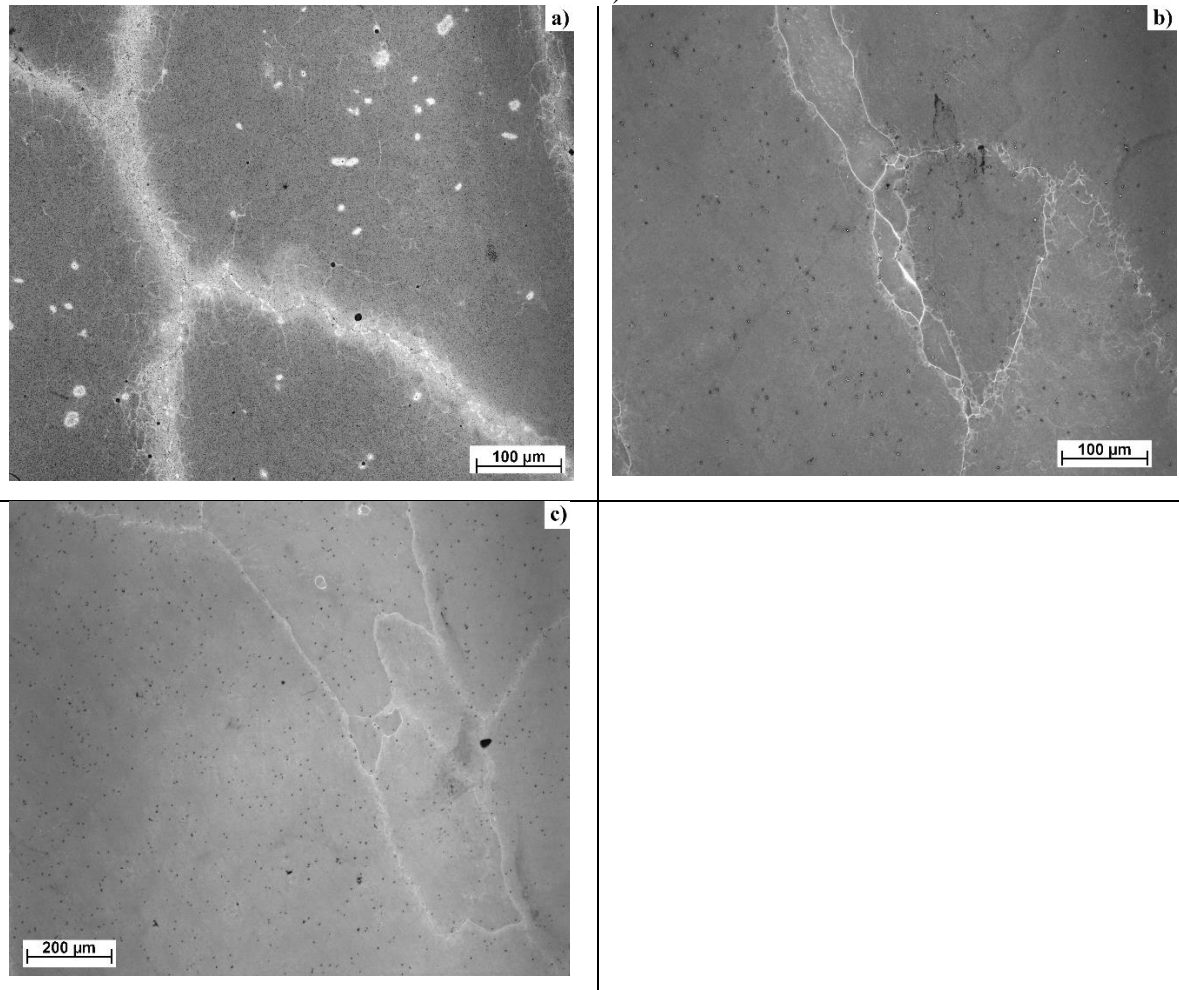
### 7.1 Caracterização Microestrutural

#### 7.1.1 Microscopia óptica (M.O)

As amostras solubilizadas passaram por tratamentos térmicos de envelhecimento a 400°C e 475°C por vários intervalos de tempo. As temperaturas e tempos aplicados foram apresentados anteriormente na Tabela 11.

Tratamentos térmicos de envelhecimento a 400 e 475°C foram realizados para avaliar precipitação de fase  $\alpha'$  nas ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni. A microestrutura dessas ligas após tratamento térmico de envelhecimento a 475°C por 1000h pode ser observada na Figura 51. A microscopia óptica após 1000h de tratamento térmico a 475°C da liga 5Mo4Ni apresentou alguns precipitados de cor clara brilhantes dispersos na matriz e nos contornos de grão. Enquanto que as ligas com 7%Mo revelaram uma microestrutura com pequenos pontos escuros dispersos na matriz. Para identificar esses precipitados foram realizadas análises utilizando imagens de MEV e medidas de EDS apresentadas no tópico a seguir.

Figura 51: Microscopia óptica das ligas envelhecida a 475°C por 1000h a) 5Ni4Mo; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni

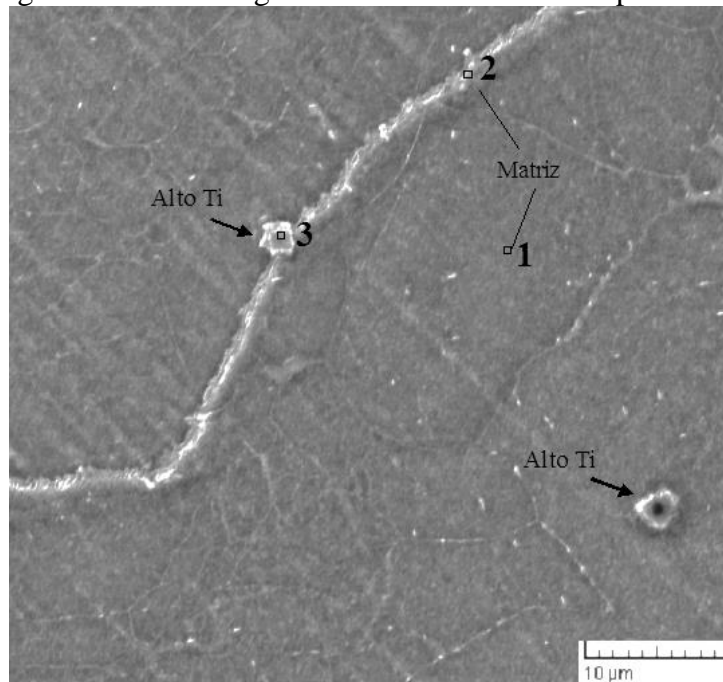


Fonte: Elaborada pela autora

### 7.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS)

As análises de MEV/EDS nas amostras 7Mo2Ni e 7Mo4Ni envelhecidas apresentaram apenas alguns precipitados com alto teor de Ti (22,4%). O nióbio (Nb) também pode estar presente, mas sua presença pode ter sido obscurecida devido ao elevado teor de Mo da amostra, pois os picos mais fortes de Nb ocorrem no mesmo nível de energia do Mo (camada L). A ausência de fase  $\sigma$  foi confirmada pelo baixo teor de Cr (19,6%) no precipitado. Os precipitados estão representados por seta na Figura 52 e a análise química por EDS desses precipitados está apresentada na Tabela 16.

Figura 52: Imagem de MEV na liga 7Mo4Ni tratada a 475°C por 1000h (3000x)



Fonte: Elaborada pela autora

Precipitados ricos em Ti com morfologia retangular foram observados em todas as amostras tratadas a 475°C por 1000h em pequenas quantidades, na matriz ou próximos ao contorno de grão. Também foram observados precipitados muito finos dispersos na matriz. TAVARES *et al.* (2008) também observaram precipitados com essas características durante o estudo do aço AISI 444 envelhecido na faixa de temperatura entre 560°C-800°C. A precipitação de carbonetos e nitretos de Ti e Nb no aço AISI 444 quando tratados a 955°C também foi observada em estudos anteriores (ABREU *et al.*, 2006). De acordo com HONEYCOMBE e BHADESHIA (2006), a precipitação de carbonetos e nitretos de Ti e Nb é comum em aços estabilizados com esses elementos quando combinados com carbono e o nitrogênio presente nos aços, e que esses precipitados podem permanecer muito finos a temperatura na faixa de 500°C-750°C, com precipitação preferencial nos contornos de grão e de forma randômica na matriz.

As análises de EDS nos pontos indicados na Figura 52 estão na Tabela 16, os dados indicam que não existe precipitação de fases nos contornos de grão, pois esses apresentam mesma composição da matriz ferrítica.



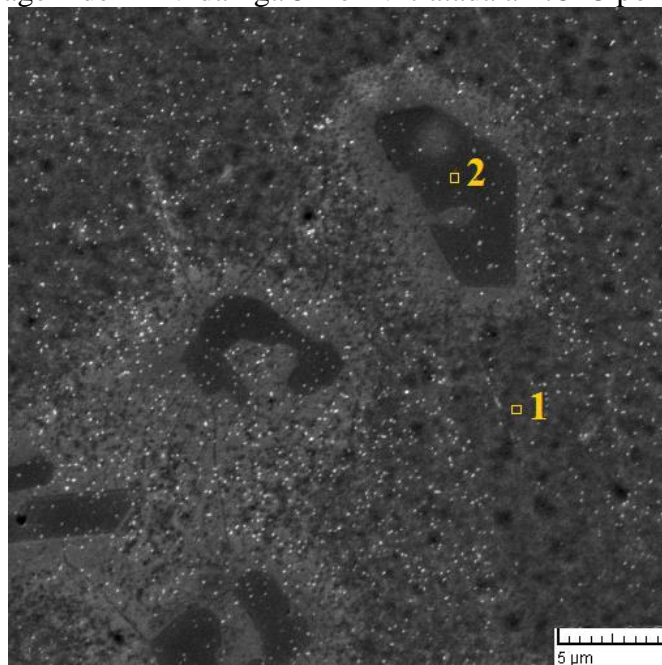
Tabela 16: Composição química (% em massa) de regiões da liga 7Mo4Ni tratada a 475°C por 1000h

Região	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe	Ti
<b>1 e 2</b>	24,63±0,8	6,83±0,4	4,7±0,3	63,83±1,8	
<b>3</b>	19,6±0,7	15,82±0,8	3,27±0,3	38,86±1,2	22,44±0,8

Fonte: Elaborada pela autora

A imagem de MEV (Figura 53) da liga 5Mo4Ni tratada a 475°C por 1000h revelou a precipitação de uma segunda fase rica em Cr e Mo como mostrado nas análises de EDS da região 2 indicada na Figura 53 e apresentadas na Tabela 17. A região 1 indica a composição da matriz ferrítica.

Figura 53: Imagem de MEV da liga 5Mo4Ni tratada a 475°C por 1000h (5000x)



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 17: Composição (% em massa) de regiões da liga 5Mo4Ni tratada a 475°C por 1000h

Região	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe
<b>1</b>	24,78±0,8	6,03±0,4	4,23±0,3	64,79±1,9
<b>2</b>	62,86±1,9	13,16±0,7	2,2±0,2	21,78±0,8

Fonte: Elaborada pela autora

Analisando a composição da região 2 com relação às possíveis fases que podem precipitar nessa temperatura de acordo com o Thermo-Calc e comparando com as características dessas fases apresentadas anteriormente na Tabela 5, a fase  $\alpha'$  não possui Mo em sua composição (Fe- 61 a 83%Cr), além de ser muito fina e não pode ser observada por MO

ou MEV. As outras fases prováveis nessa temperatura de acordo com a análise termodinâmica são  $\mu$  e  $\sigma$ . Os teores de Cr são muito altos para caracterizarem as fases  $\mu$ . Restando como fase mais provável a fase  $\sigma$  ou um carboneto de cromo do tipo  $M_{23}C_6$ . Uma análise de DRX pode apresentar parâmetros para melhor avaliar essa afirmação.

### 7.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

A fase  $\alpha'$  possui a mesma estrutura cristalina (CCC) e parâmetro de rede similar ao da matriz ferrítica (fase  $\alpha$ ). Por tanto, a difração de Raios-X não é uma técnica adequada para identificar a fase  $\alpha'$ , mas pode ser empregada para identificar outras fases secundárias que possuam parâmetros de rede e estruturas cristalinas diferentes da ferrita, como as fases  $\mu$  e  $\sigma$ , identificadas no Thermo-Calc como prováveis fases na mesma faixa de temperatura da fase  $\alpha'$ . Nesse caso, o interesse na DRX foi para identificar a presença de qualquer outra fase intermetálica durante o envelhecimento.

A difração de Raios-X foi realizada nas amostras envelhecidas para identificar quais fases precipitaram durante o tratamento térmico de envelhecimento. Para todos os tempos de tratamento para ambas as temperaturas (400°C e 475°C) foram identificados apenas picos de ferro- $\alpha$  (CCC) difratados. Na Figura 54 estão apresentados os difratogramas das ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni envelhecidas a 400°C e 475°C por 1000h.

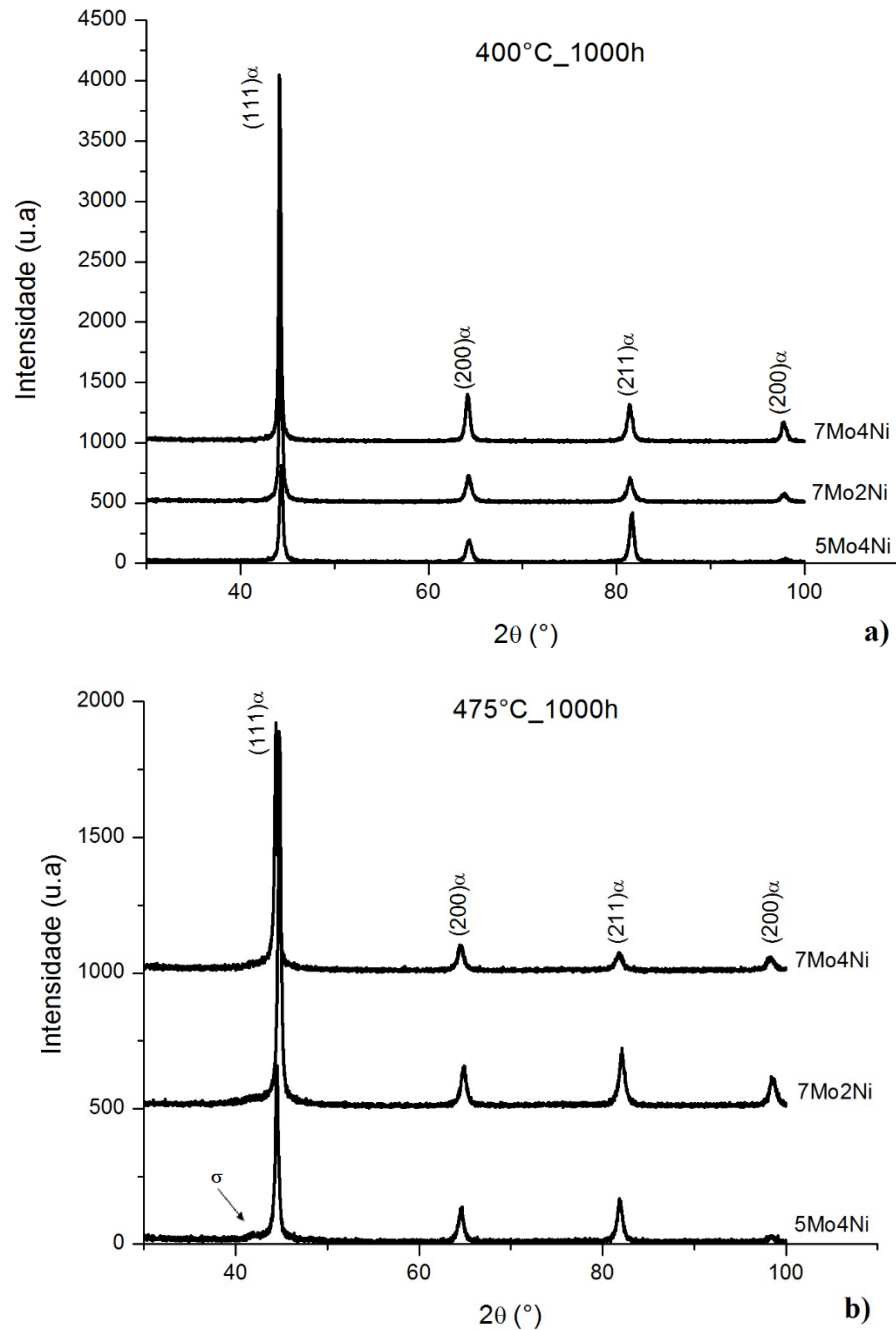
Embora as análises de MEV/EDS tenham identificado alguns precipitados de Ti (e/ou Nb) na matriz ferrítica das ligas tratadas a 475°C por 1000h, os difratogramas não identificaram a presença de nenhum pico relativo aos precipitados encontrados, provavelmente por que são muito finos e em pequena quantidade. No difratograma da liga 5Mo4Ni apareceu um pico com intensidade muito baixa (que não corresponde à fase ferrita) e que provavelmente corresponde a fase rica em Cr e Mo, essa baixa intensidade do pico indica que a quantidade dessa fase é pequena. Comparando a DRX com as medidas de EDS apresentadas na Tabela 17 essa fase pode ser identificada como fase  $\sigma$ .

As medidas de difração também foram utilizadas para calcular os parâmetros de rede da ferrita. Os valores para os parâmetros de rede das ligas após tratamento térmico de envelhecimento a 400°C e 475°C por 1000h, foram calculados no programa GSAS e estão mostrados na Tabela 18. Comparando-se os parâmetros de rede das ligas envelhecidas (Tabela 18) com os valores dos parâmetros de rede das amostras solubilizadas (Tabela 13) observa-se que os valores são aproximadamente os mesmos com uma pequena variação que está dentro da faixa de variação do parâmetro de rede da ferrita. A redução do parâmetro de rede da matriz



ferrítica solubilizada para as ligas tratadas a 475°C por 1000h pode estar relacionada ao processo de precipitação de fases enriquecidas de Cr e Mo, retiram esses elementos da matriz.

Figura 54: Difratogramas das ligas experimentais envelhecidas por 1000h a) 400°C; b) 475°C



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 18: Parâmetros de rede das ligas envelhecidas calculados no GSAS

Ligas	Parâmetro de rede (Å)	
	400°C_1000h	475°C_1000h
5Mo4Ni	2,8905	2,8845
7Mo2Ni	2,8961	2,8849
7Mo4Ni	2,8939	2,8855

Fonte: Elaborada pela autora

## 7.2 Propriedade mecânicas

### 7.2.1 Medidas de Microdureza Vickers

Comparou-se a variação da dureza das ligas devido ao tempo e a temperatura de envelhecimento. As medidas no tempo zero correspondem às amostras solubilizadas. A Figura 55 apresenta as curvas do efeito da cinética de precipitação de fases na dureza das ligas tratadas a 400°C e 475°C.

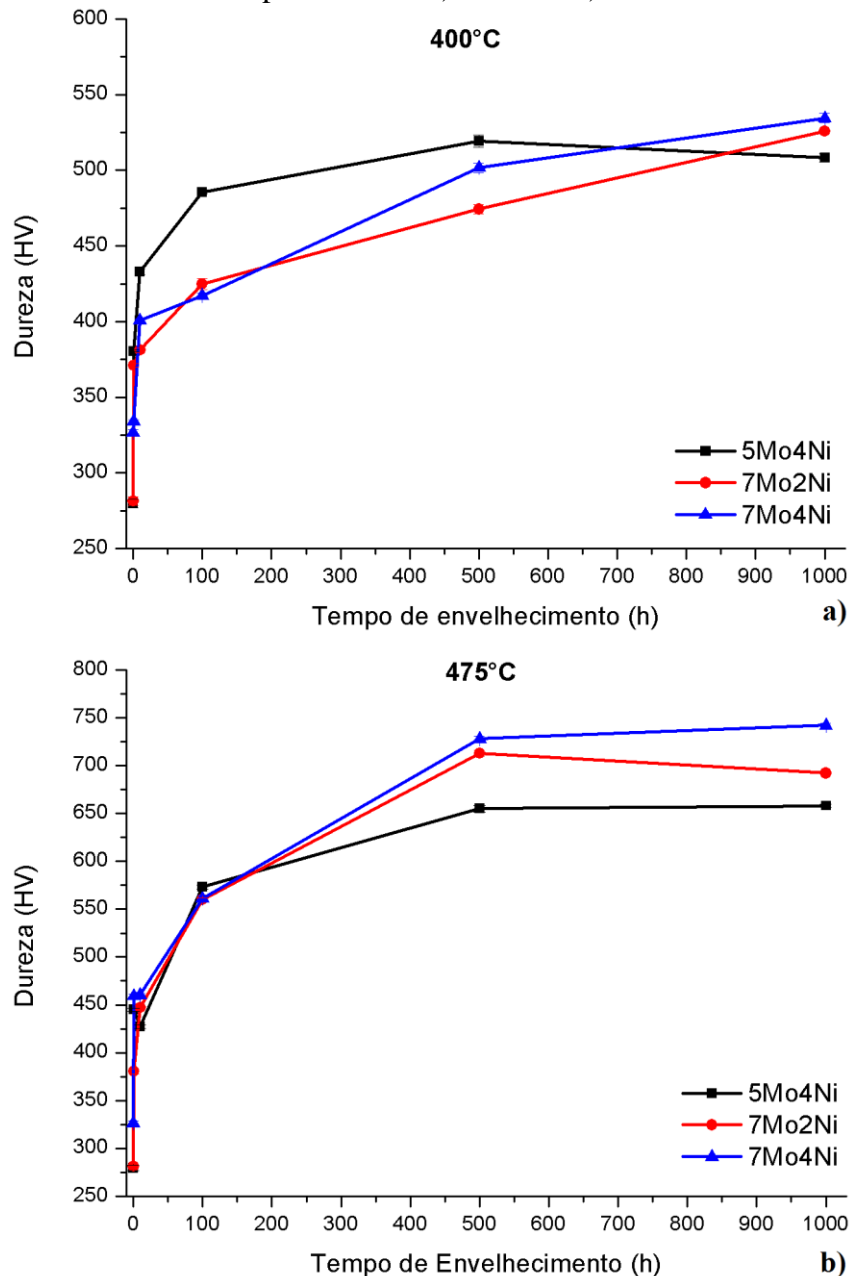
O tratamento térmico de envelhecimento provocou aumento da dureza das ligas. Para as amostras solubilizadas a dureza variava entre 280-326HV (Tabela 14) e aumentou com o tempo de envelhecimento para aproximadamente 750 HV na liga 7Mo4Ni tratada a 475°C por 1000h. Amostras tratadas a 400°C a maior medida de dureza (530 HV) ocorreu na amostra 7Mo4Ni tratada por 1000h. As curvas de dureza para as ligas tratadas a 400°C e 475°C na Figura 55, apresentaram comportamento similar com relação a taxa de dureza, aumentando rapidamente em 10h de tratamento e com menor taxa de aumento após 10h de tratamento em ambas as temperaturas estudadas.

Nas análises de Thermo-Calc apresentadas no capítulo 5, para as composições em estudo, não há ocorrência de precipitação de fase  $\alpha'$  em condições de equilíbrio termodinâmico para a temperatura de 475°C (Figura 42 e Figura 43), mas pode ocorrer a precipitação de fase  $\sigma$  (Figura 40). Para a temperatura de 400°C (Figura 42 e Figura 43) a precipitação de fase  $\alpha'$  ficou abaixo de 5% para as ligas 5Mo4Ni e 7Mo4Ni, enquanto que para a liga 7Mo2Ni a quantidade desta fase chegou a 20%. Também é termodinamicamente possível a precipitação de fase  $\mu$  (Figura 39) e  $\sigma$  (Figura 40) na temperatura de 400°C. No entanto, os resultados de DRX apresentados na seção 7.1.3, nas ligas envelhecidas a 400°C não identificou a precipitação de fases intermetálicas como  $\sigma$  e  $\mu$ . Nesse caso, as variações provocadas na dureza das ligas tratadas a 400°C provavelmente ocorreram pela precipitação de fase  $\alpha'$

Comparando as medidas de dureza das ligas tratadas a 475°C por 1000h, a liga 5Mo4Ni mesmo contendo pequenas quantidades de fase  $\sigma$ , confirmada através de DRX e MEV/EDS, não apresentou maior medida de dureza. Neste caso, pode-se sugerir que as alterações provocadas na dureza das ligas envelhecidas foram de forma mais relevante devido

a precipitação de fase  $\alpha'$ , que possui estrutura cristalina CCC e parâmetro de rede muito próximo ao da ferrita e não pode ser identificada na DRX.

Figura 55: Curvas da variação da dureza em função do tempo de envelhecimento das ligas experimentais. a) 400°C e b) 475°C



Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados das medidas de dureza (Figura 55) indicaram uma forte cinética de precipitação de fases. Comparando os perfis das curvas apresentadas na Figura 55, pressupõe-se a ocorrência do fenômeno de endurecimento por precipitação de  $\alpha'$  e que as ligas experimentais estão mais susceptíveis à fragilização na temperatura de 475°C. Os resultados

obtidos para as ligas estudadas, relacionando o aumento na dureza com a precipitação de fase  $\alpha'$ , são compatíveis com pesquisa anteriores realizadas em aços inoxidáveis ferríticos para avaliar os efeitos da fragilização a 475°C, pesquisas em aços inoxidáveis ferríticos AISI 444 (SOUZA *et al.*, 2005), ligas FeCrMo experimentais (REIS, 2007), aços inoxidáveis superferríticos contendo 38%Cr (CORTIE e POLLAK, 1995) e 30%Cr2%Mo (AKITA *et al.*, 2011), todos confirmaram uma forte relação entre a quantidade de fase  $\alpha'$  precipitada e a elevação na dureza do material. No presente trabalho, observou-se que a variação do tempo de tratamento de envelhecimento ampliou a faixa de temperatura na qual a precipitação de fase  $\alpha'$  pode ocorrer e ainda a quantidade de fase precipitada quando comparada aos dados do ThermoCalc. Em condições de equilíbrio, a temperatura máxima de precipitação foi de 400°C, de acordo com os diagramas de fração de fase do capítulo 5. Experimentalmente, o aumento na dureza das ligas indicou maior cinética de precipitação de fase nas amostras tratadas a 475°C.

O envelhecimento a 475°C pode ser acompanhado pela precipitação de pequenas quantidades de fases intermetálicas e precipitação de pequenas partículas de carbonetos ou nitretos, que podem contribuir em certo grau para o fenômeno de endurecimento durante o envelhecimento. A presença de carbono e nitrogênio em excesso na matriz ferrítica rica em Cr pode provocar a formação de carbonetos ou nitretos de Cr, por exemplo. Os aços inoxidáveis ferríticos estabilizados reduzem a extensão desse fenômeno, mas não o remove completamente. Esse fato foi observado no aço inoxidável ferrítico experimental 18Cr7Mo tratados a 475°C com a identificação de pequenas quantidades de fase intermetálica rica em Mo (VASCONCELOS *et al.*, 2008), em ligas com 38%Cr foram identificados carbonitretos de Cr (CORTIE e POLLAK, 1995) e no aço AISI 444 estabilizado foram identificados carbonitretos de Ti (ABREU *et al.*, 2006).

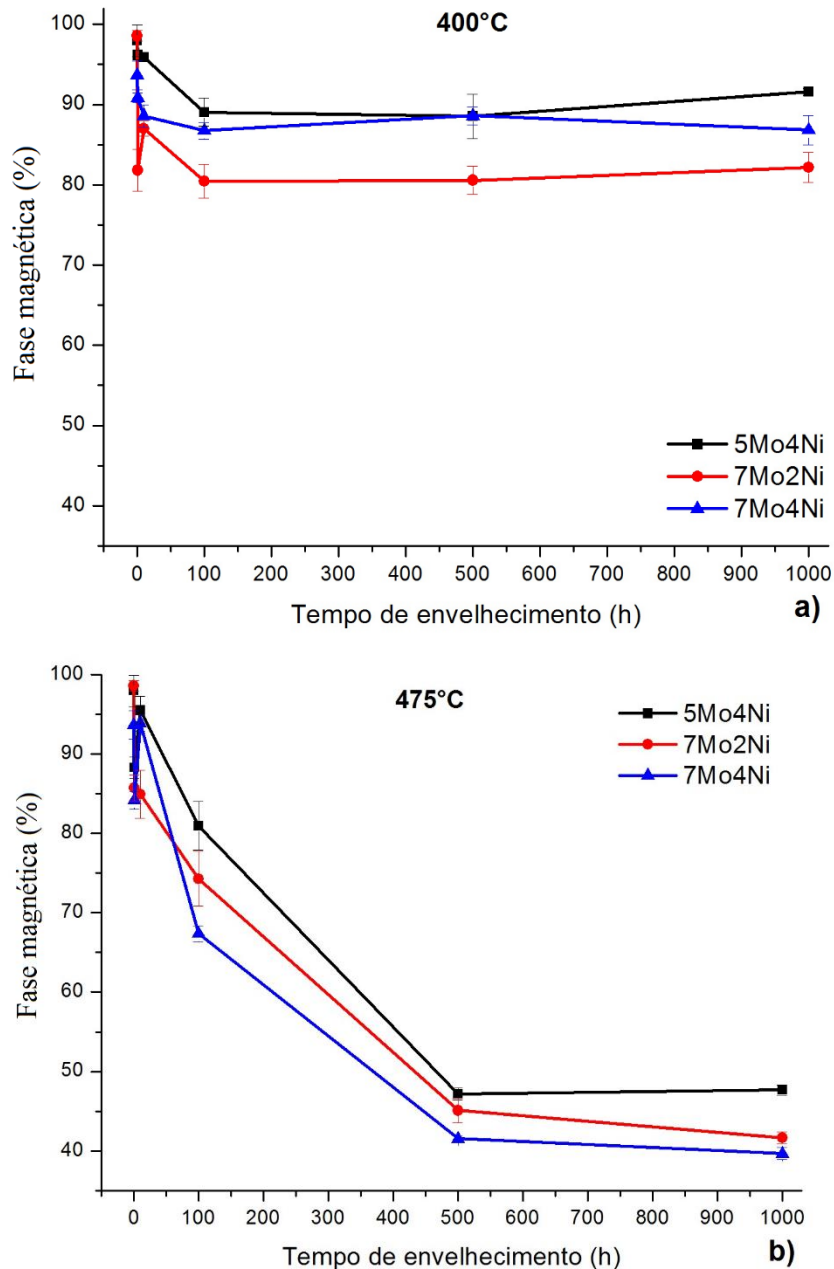
### 7.3 Propriedades Magnéticas

#### 7.3.1 Permeabilidade magnética

A quantidade de fase magnética nas ligas tratadas a 400°C e 475°C foi detectada através de medidas da permeabilidade magnética das ligas experimentais. Os resultados das medidas de ferritoscópio mostram a redução da permeabilidade magnética nas amostras envelhecidas quando comparada às quantidades de fase magnética das amostras solubilizadas quando a matriz era completamente ferrítica. As medidas obtidas são proporcionais à quantidade de fase ferromagnética, isto é, fase ferrita. A diferença entre a quantidade inicial de fase magnética (amostras solubilizadas) e a quantidade final (amostras envelhecidas)

corresponde a precipitação de fase paramagnética. A Figura 56 mostra a variação da quantidade de fase magnética em função do tempo de envelhecimento para amostras tratadas a 400°C e a 475°C. O tempo menor que 1 hora representa as amostras solubilizadas.

Figura 56: Quantidade de fase magnética (ferrita) em função do tempo de envelhecimento a) 400°C e b) 475°C



Fonte: Elaborada pela autora

As amostras tratadas a 475°C apresentaram uma redução do percentual de fase magnética mais acentuado do que as amostras tratadas a 400°C. Para as amostras tratadas a

400°C a quantidade de fase magnética diminuiu até 100h de tratamento, depois se manteve constante. Para as amostras tratadas a 475°C o percentual de fase magnética chegou a aproximadamente 40% com 500h de tratamento depois se manteve aproximadamente constante até 1000h.

As mudanças na dureza das ligas durante o envelhecimento (Figura 55) foram comparadas com as variações do percentual de fase magnética medidas pelo ferritoscópio. O comportamento das curvas foi bastante semelhante, sugerindo que o aumento da dureza acompanha a redução na quantidade de fase ferrítica conforme o aumento do tempo de envelhecimento. O equipamento ferritoscópio detectou uma queda mais acentuada na permeabilidade magnética com o aumento do tempo e da temperatura de tratamento.

Nas amostras tratadas a 400°C a redução da quantidade de fase magnética foi maior para a liga 7Mo2Ni (20%) em comparação com as ligas 5Mo4Ni (10%) e 7Mo4Ni (15%). Comparando com os cálculos do Thermo-Calc (Figura 42 e Figura 43) a máxima fração de fase  $\alpha'$  precipitada foi de aproximadamente 20% a 400°C para as ligas contendo 2%Ni. Como os resultados de DRX não detectaram a presença de qualquer outra fase intermetálica nessa temperatura, pode concluir que a fase  $\alpha'$  foi a grande responsável pelas alterações sofridas no material.

Para as ligas tratadas a 475°C a fase  $\sigma$  e precipitados ricos em Ti foram identificados após tratamento térmico por 1000h. A fase  $\alpha'$ , com características paramagnéticas e alta dureza provavelmente pode ser considerada uma das fases precipitadas, mas deve estar associada a precipitação de pequenas quantidades de fase  $\sigma$  rica em Cr e dos precipitados com alto teor de Ti.

## 7.4 Propriedades de Corrosão

### 7.4.1 Ensaios de polarização linear

Foram medidos o potencial de pite ( $E_p$ ), a faixa do potencial de passivação ( $\Delta E_{pass}$ ), o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e a corrente de passivação ( $i_{pass}$ ) a partir das curvas polarização linear, apresentadas na Figura 57, para as ligas tratadas a 400°C e 475°C por 1000h e para as amostras solubilizadas. Quanto menor a densidade de corrente de passivação maior a estabilidade da camada passivadora e maior a resistência à corrosão por pite da liga. A dificuldade na quebra do filme passivo está associada a um maior valor de potencial de pite e a uma maior faixa do potencial de passivação.

Para a liga 5Mo4Ni solubilizada e tratada a 400°C por 1000h o perfil da curva de polarização e os parâmetros não apresentaram variações relevantes comparados a condição solubilizada. Com o aumento da temperatura para 475°C por 1000h na liga 5Mo4Ni ocorreu acentuada redução no potencial de pite e na faixa do potencial de passivação. Para a liga 7Mo2Ni o tratamento térmico a 400°C por 1000h provocou um pequeno aumento no potencial de pite e na faixa do potencial de passivação quando comparado com a amostra solubilizada, mas quando tratada a 475°C por 1000h ocorreu acentuada redução no potencial de pite, redução na faixa do potencial de passivação e aumento na corrente de passivação. A liga 7Mo4Ni tratada a 400°C por 1000h apresentou o mesmo valor de potencial de pite da amostra solubilizada, mas com aumento da corrente de passivação e da faixa de passivação. Quando tratadas a 475°C por 1000h a liga 7Mo4Ni sofreu grande redução no potencial de pite e na faixa de passivação, acompanhada de aumento na corrente de passivação quanto comparada a amostra solubilizada.

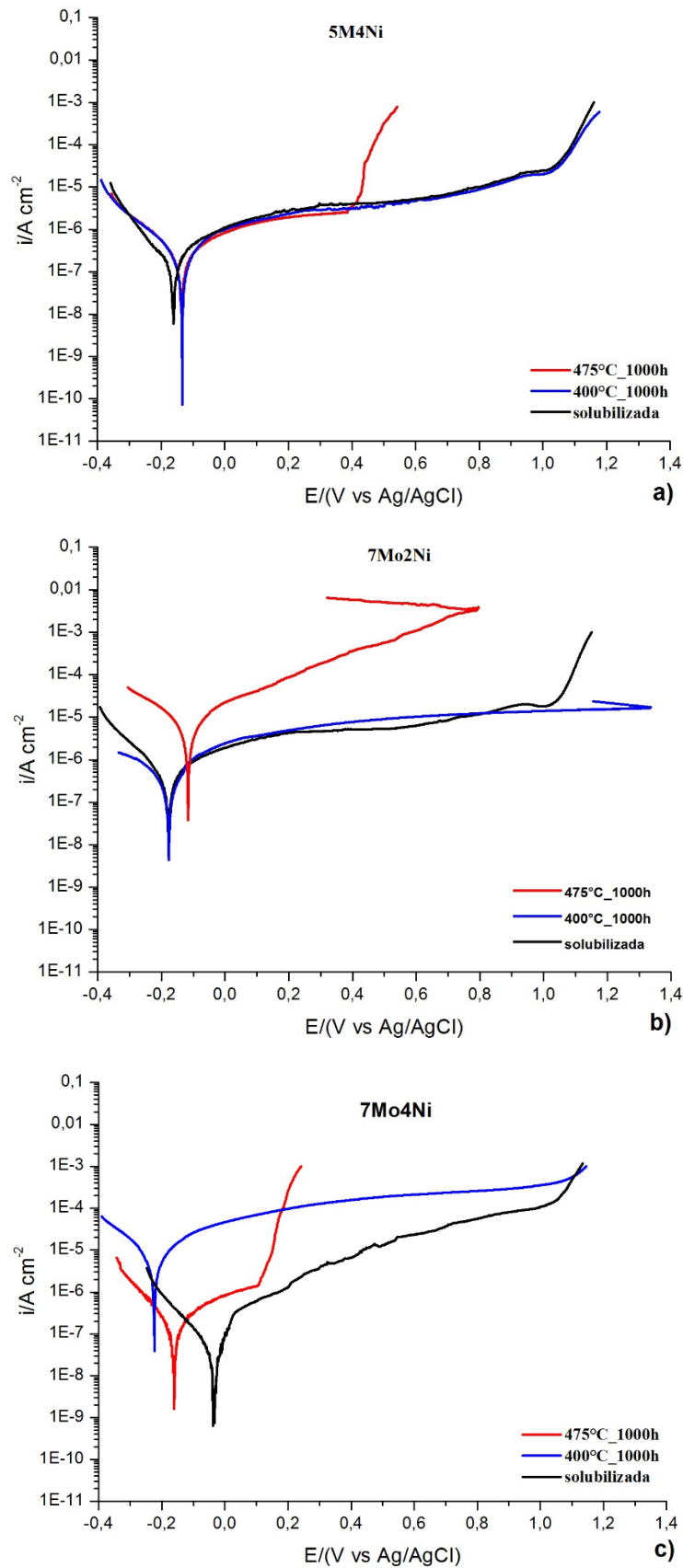
Comparando-se as três ligas na condição tratadas a 475°C por 1000h ocorreu um aumento do potencial de pite da liga 5Mo4Ni ( $E_p = 0,4V$ ). Para a liga 7Mo2Ni o potencial de pite foi  $E_p = 0,8V$  e uma grande redução no potencial de pite ocorreu na liga 7Mo4Ni ( $E_p = 0,1V$ ). O tratamento térmico a 475°C também reduziu a faixa de passivação com redução mais acentuada na liga 7Mo4Ni. A densidade de corrente de passivação aumentou da liga 5Mo4Ni ( $i_{pass} = 2,1 \mu A/cm^2$ ) para a liga 7Mo2Ni ( $i_{pass} = 27,4 \mu A/cm^2$ ), mas reduziu na liga 7Mo4Ni ( $i_{pass} = 1,2 \mu A/cm^2$ ) quando tratadas a 475°C. Para as amostras tratadas a 400°C a liga 7Mo4Ni ( $i_{pass} = 62,2 \mu A/cm^2$ ) apresentou maior corrente de passivação comparada as outras duas ligas nas mesmas condições. Os valores para os parâmetros de corrosão extraídos das curvas de polarização estão sumarizados na Tabela 19.

Tabela 19: Valores de  $E_{corr}$ ,  $E_p$ ,  $\Delta E_{pass}$  e  $i_{pass}$  extraídos das curvas de polarização linear das ligas tratadas a 400°C e 475°C por 1000h

	Ligas	$E_{corr}$ (V)	$E_p$ (V)	$\Delta E_{pass}$ (V)	$i_{pass}$ ( $\mu A/cm^2$ )
<b>400°C 1000h</b>	5Mo4Ni	-0,14	1,04	1,03	3,0
	7Mo2Ni	-0,18	1,04	1,10	4,7
	7Mo4Ni	-0,22	1,06	1,06	62,2
<b>475°C 1000h</b>	5Mo4Ni	-0,14	0,4	0,4	2,1
	7Mo2Ni	-0,11	0,8	0,8	27,4
	7Mo4Ni	-0,16	0,1	0,1	1,2

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 57: Curvas de polarização linear para amostras solubilizadas e envelhecidas a 400°C e 475°C por 1000h a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni



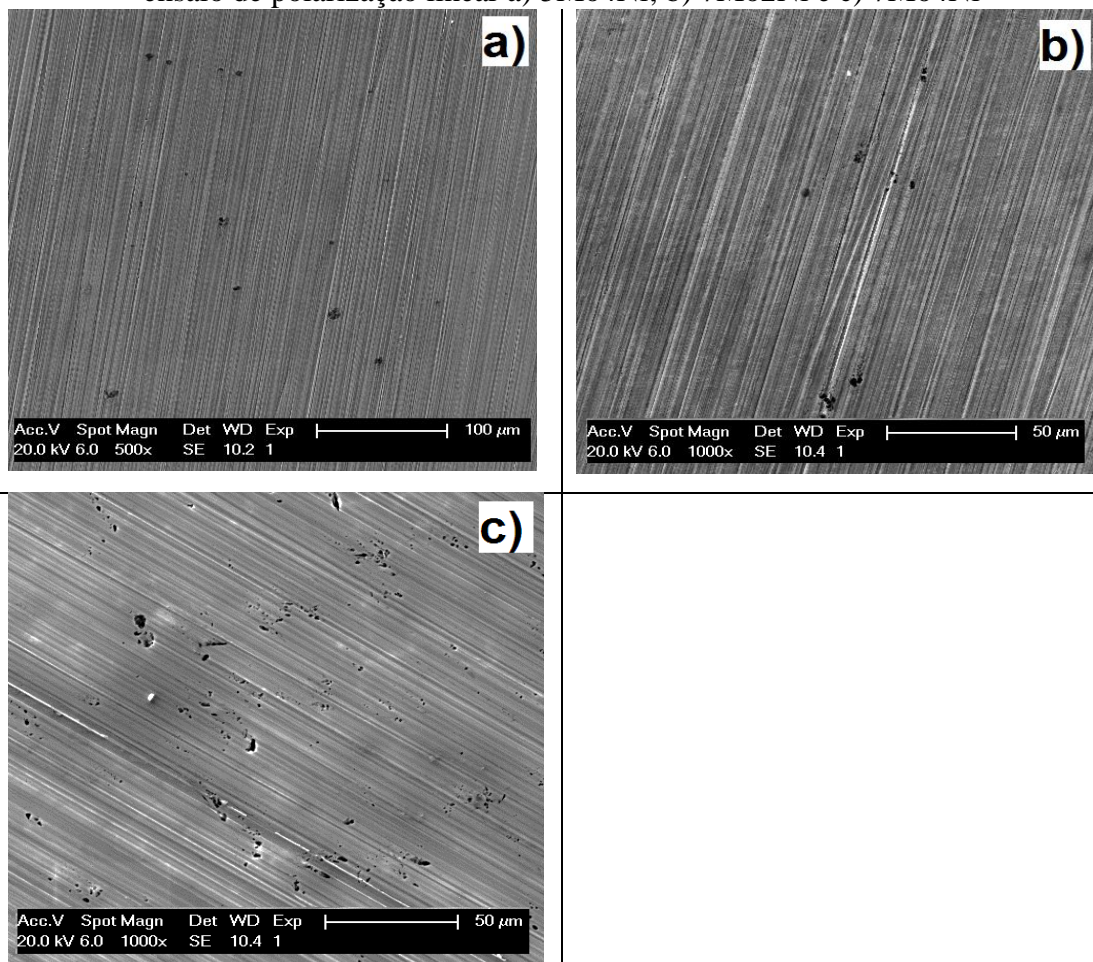
Fonte: Elaborada pela autora



Os testes de corrosão mostraram que o tratamento térmico a 475°C por 1000h apresentou-se mais crítico para a resistência à corrosão das ligas devido à acentuada redução no potencial de pite e na faixa de passivação, além de aumentar a corrente de passivação de todas as ligas com relação ao estado solubilizado, essas alterações nos parâmetros medidos revelam instabilidade do filme passivo com redução na resistência à corrosão e favorecem a corrosão por pite.

As imagens de MEV das Figura 58 e Figura 59 mostram os efeitos do ensaio de polarização linear na superfície das ligas envelhecidas a 400°C por 1000h e a 475°C por 1000h, respectivamente. Pode-se perceber a formação de pequenos pites na superfície das amostras tratadas a 400°C. Nas amostras tratadas a 475°C as superfícies apresentaram formação de pites em maiores quantidades e tamanhos.

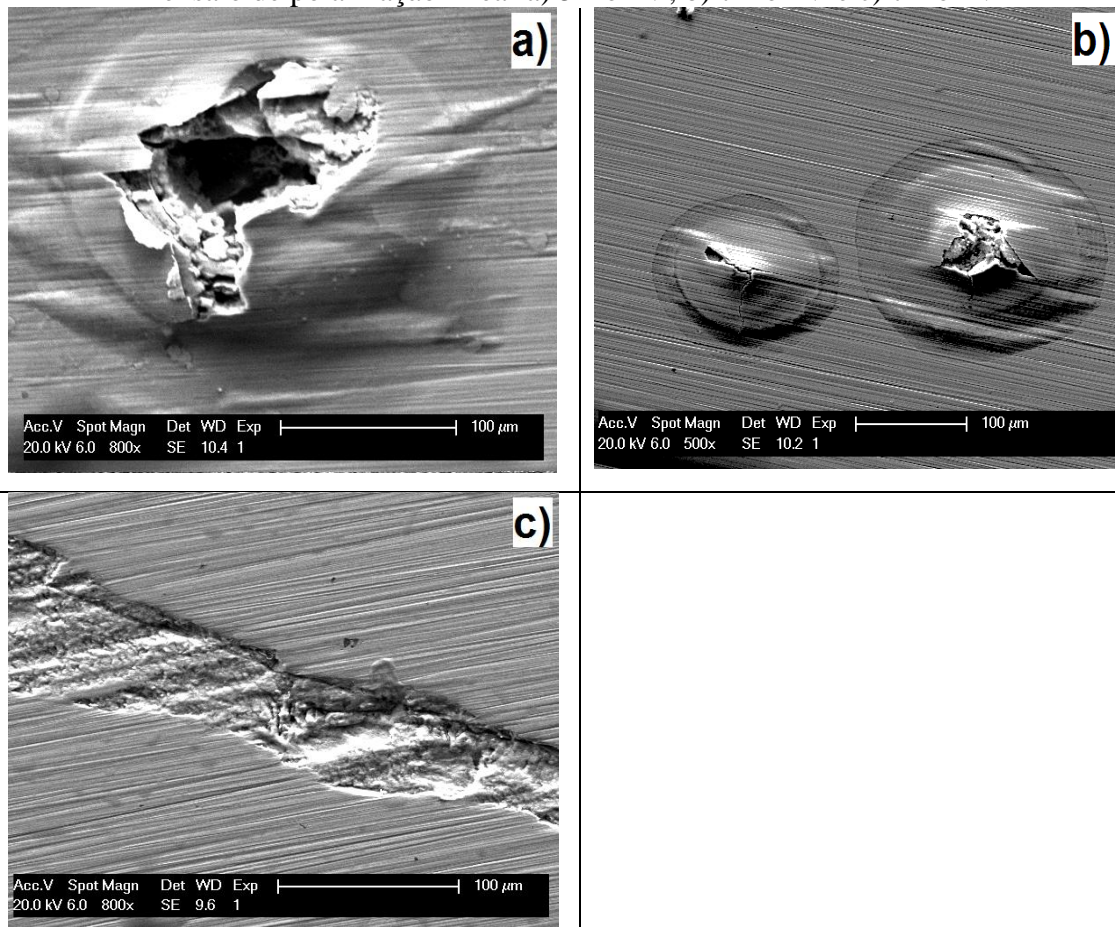
Figura 58: Imagens de MEV das superfícies das ligas envelhecidas a 400°C por 1000h após ensaio de polarização linear a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni



Fonte: Elaborado pela autora

As imagens de MEV confirmam que a resistência à corrosão por pite das ligas envelhecidas a 475°C por 1000h é menor do que para as amostras tratadas a 400°C. Uma condição mais crítica, com acentuada suscetibilidade à corrosão por pite, foi encontrada para amostras tratadas a 475°C por 1000h que apresentaram grande formação de pites para as ligas 5Mo4Ni e 7Mo2Ni. Enquanto para a liga 7Mo4Ni ocorreu corrosão por placas e formação de pequenos pites.

Figura 59: Imagens de MEV das superfícies das ligas envelhecidas a 475°C por 1000h após ensaio de polarização linear a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni



Fonte: Elaborado pela autora

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÃO IV – CINÉTICA DE TRANSFORMAÇÃO DE 600°C A 900°C

As análises referentes à cinética de transformação em altas temperaturas (600, 700, 800 e 900°C) a partir de tratamentos térmicos realizados nas ligas experimentais estão apresentadas neste capítulo. Os resultados e as discussões foram divididos em etapas de caracterização microestrutural e de propriedades. As mudanças microestruturais provocadas nas ligas foram caracterizadas por meio de microscopia óptica (M.O), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão de energia (EDS), difração de elétrons retroespalhados (EBSD) e difração de Raios-X (DRX).

Os efeitos da precipitação de fases deletérias nas propriedades mecânicas e de corrosão foram avaliados através de ensaios de microdureza Vickers e ensaios de polarização linear. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados das amostras solubilizadas e com as análises de Thermo-Calc. Comparou-se também o efeito da variação da composição química na cinética de transformação de fases.

### 8.1 Caracterização Microestrutural

#### 8.1.1 Microscopia óptica (MO)

As alterações microestruturais e a morfologia das fases precipitadas provocadas pela variação da temperatura podem ser observadas nas microscopias ópticas das amostras tratadas por 10h (Figura 60 e Figura 61).

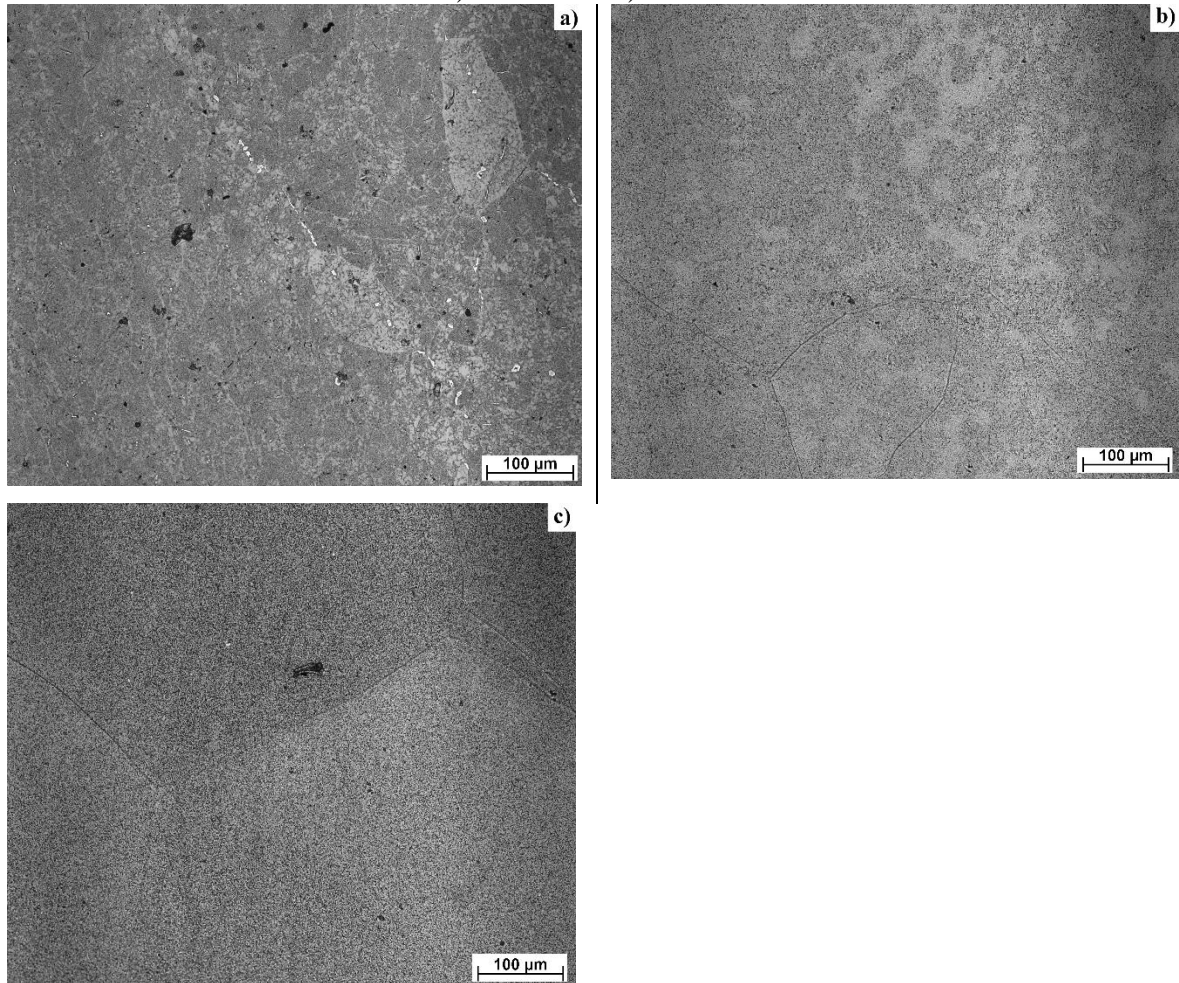
Na Figura 60 as microestruturas das ligas tratadas a 600°C por 10h apresentam poucos precipitados nos contornos de grão e na matriz. Nas ligas com 7%Mo a quantidade de precipitados no contorno de grão é menor do que na liga 5Mo4Ni.

Na Figura 61, a elevação da temperatura de tratamento térmico para 700°C por 10h na liga 5Mo4Ni aumentou a precipitação de fases em forma de placas nos contornos de grão e na matriz ferrítica. Alguns precipitados na matriz apresentaram morfologia dendrítica grosseira. As ligas com 7%Mo apresentaram pequena quantidade de finos e dispersos precipitados nos contornos de grão e na matriz, sem morfologia dendrítica ou lamelar.

Comparando as microestruturas das ligas tratadas a 700°C por 10h e tratadas a 800°C por 10h ocorreu um aumento significativo das fases precipitadas nos contornos de grão e do tamanho das fases em forma de placas com a elevação da temperatura. Na liga 5Mo4Ni as estruturas dendríticas evoluíram formando aglomerados de fases lamelares próximos aos contornos de grão. A liga 7Mo2Ni apresentou alguns precipitados em forma de placas

alongadas nos contornos de grão e na matriz. Para a liga 7Mo4Ni o aumento da temperatura de tratamento térmico aumentou a quantidade de fase lamelar precipitada. A fase com morfologia lamelar assemelha-se a morfologia encontrada em aços dúplex provocada por uma reação eutetóide do tipo  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$ , que também pode ocorrer nas ligas com maior teor de Ni.

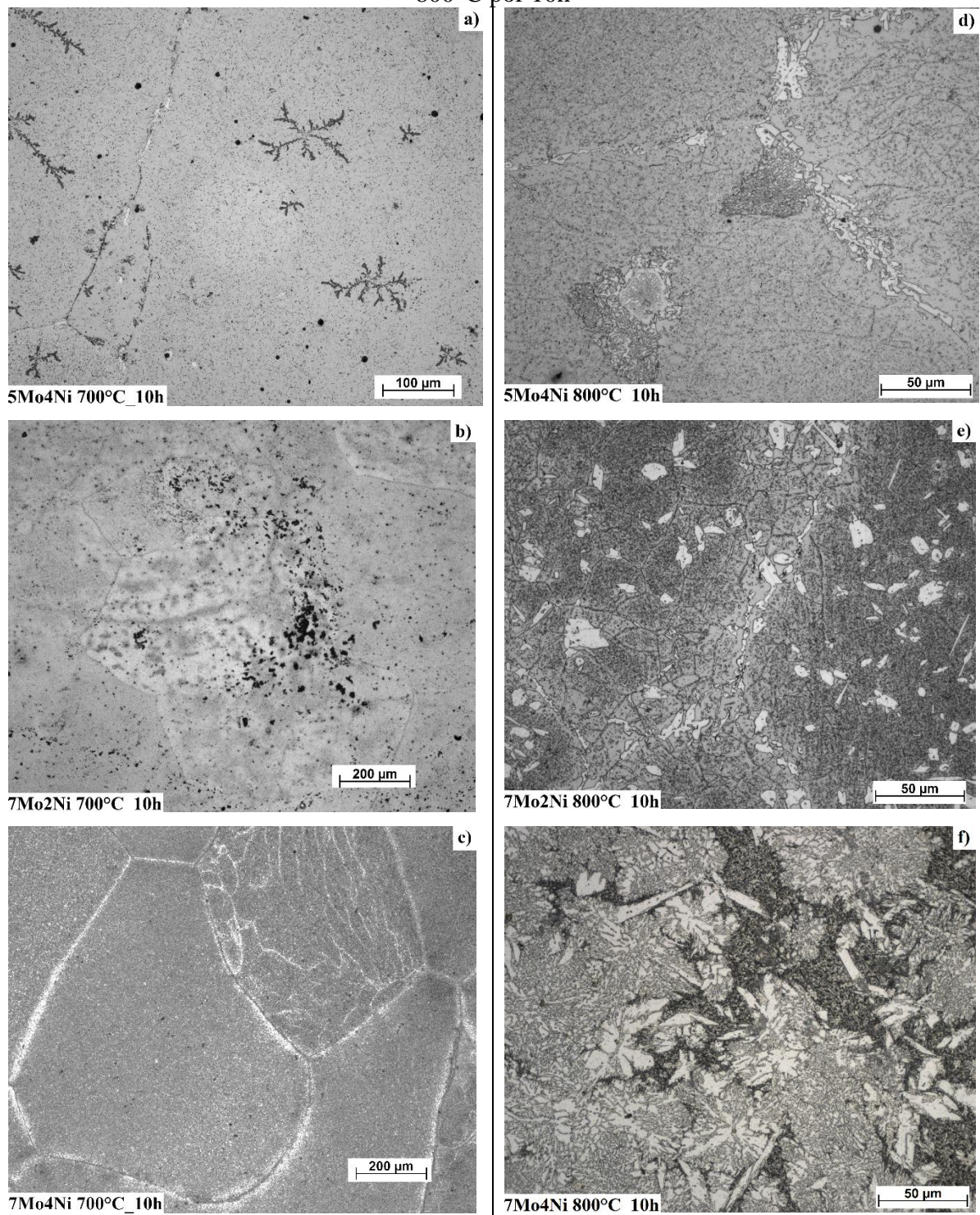
Figura 60: Microscopia óptica das ligas experimentais tratadas a 600°C por 10h a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni



Fonte: Elaborada pela autora



Figura 61: Comparação entre as microestruturas das ligas experimentais tratadas a 700°C e 800°C por 10h

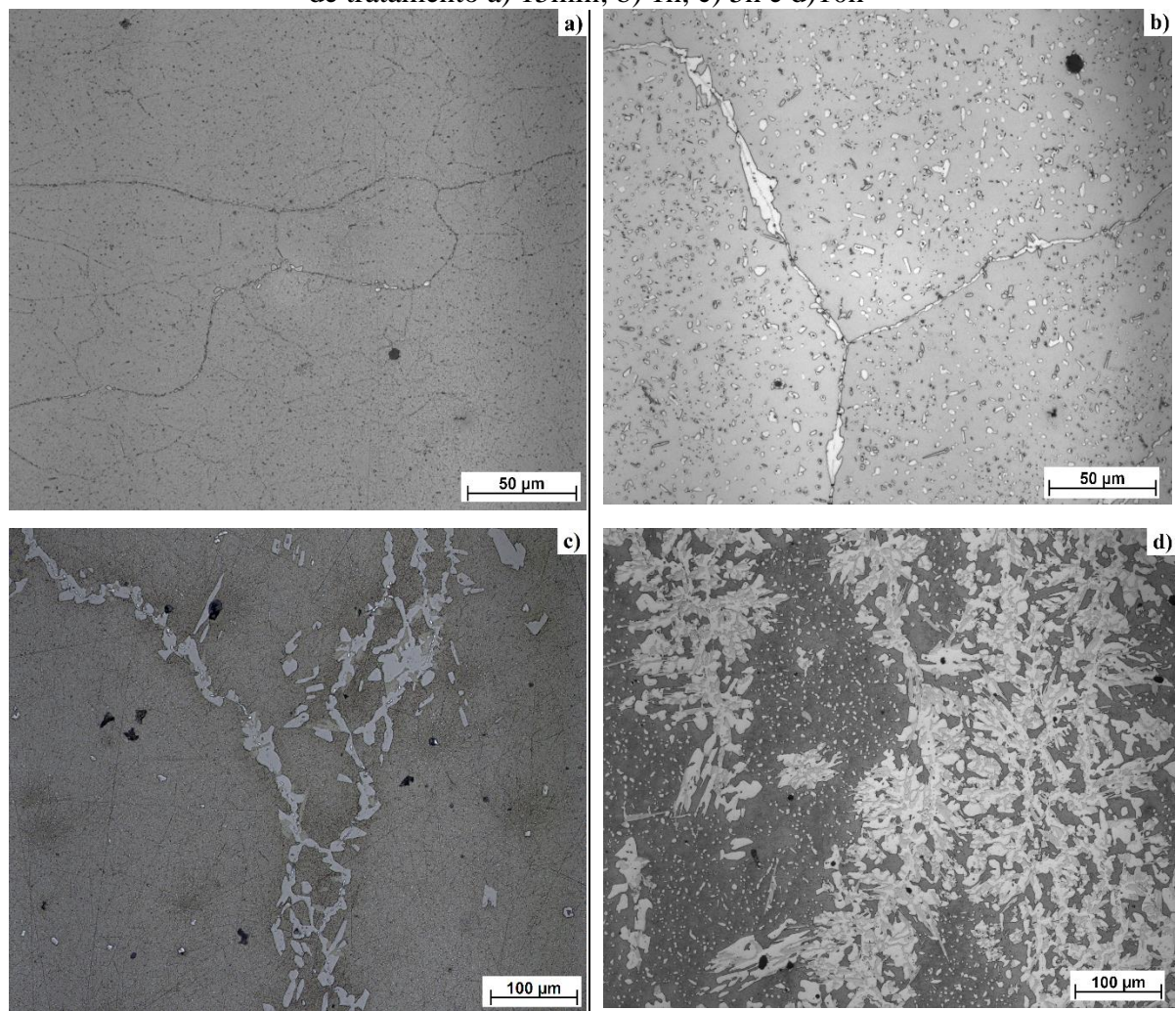


Fonte: Elaborada pela autora



Para uma mesma temperatura avaliou-se a cinética de transformação das fases secundárias para a liga 5Mo4Ni. A Figura 62 apresenta a evolução microestrutural da liga tratada a 900°C nos tempos de 15min, 1h, 5h e 10h. A precipitação iniciou-se nos contornos de grão em forma de placas alongadas e com pequenos pontos dispersos na matriz com 15 minutos. O aumento do tempo elevou a quantidade de fase precipitada nos contornos de grão formando aglomerados lamelares com crescimento avançando em direção à matriz. A fase precipitada no contorno de grão pareceu mais arredondada e no interior do grão a fase se apresentou mais facetada. Após 10h de tratamento ocorreu a formação de regiões mais claras com morfologia lamelar crescendo no interior do grão e a partir dos contornos de grão, observou-se também pontos claros dispersos na matriz ferrítica, mais escura.

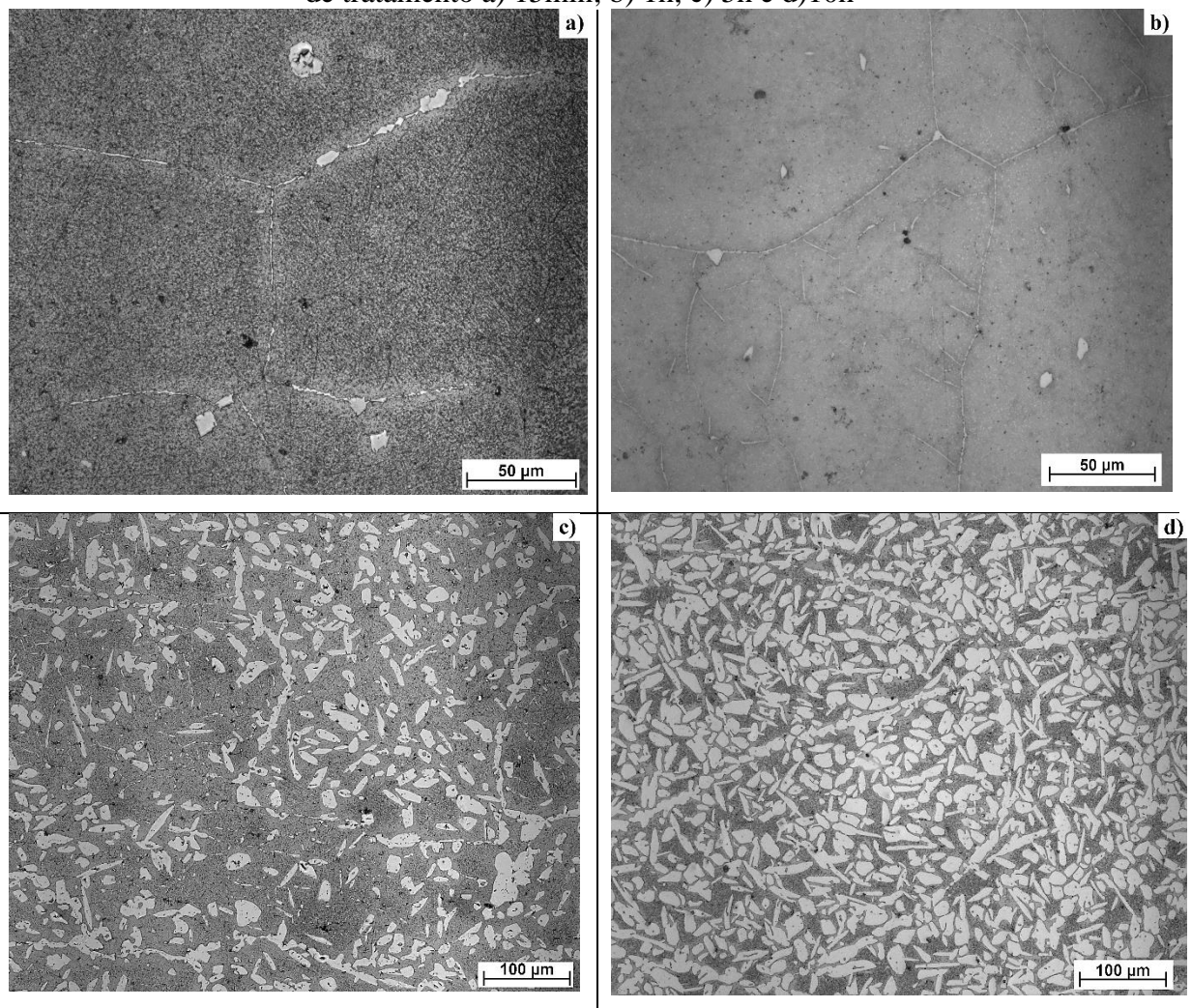
Figura 62: Evolução microestrutural da liga 5Mo4Ni tratadas a 900°C com relação ao tempo de tratamento a) 15min; b) 1h; c) 5h e d) 10h



Fonte: Elaborada pela autora

A evolução microestrutural da liga 7Mo2Ni a 900°C com relação à variação do tempo de tratamento térmico pode ser observada na Figura 63. O início da precipitação ocorreu no contorno com placas de bordas mais arredondadas e com precipitados dispersos na matriz, o aumento do tempo de tratamento elevou a quantidade de fases precipitadas nos contornos e na matriz, com morfologia de bordas mais arredondadas nos contornos de grão e placas alongadas ou facetadas na matriz.

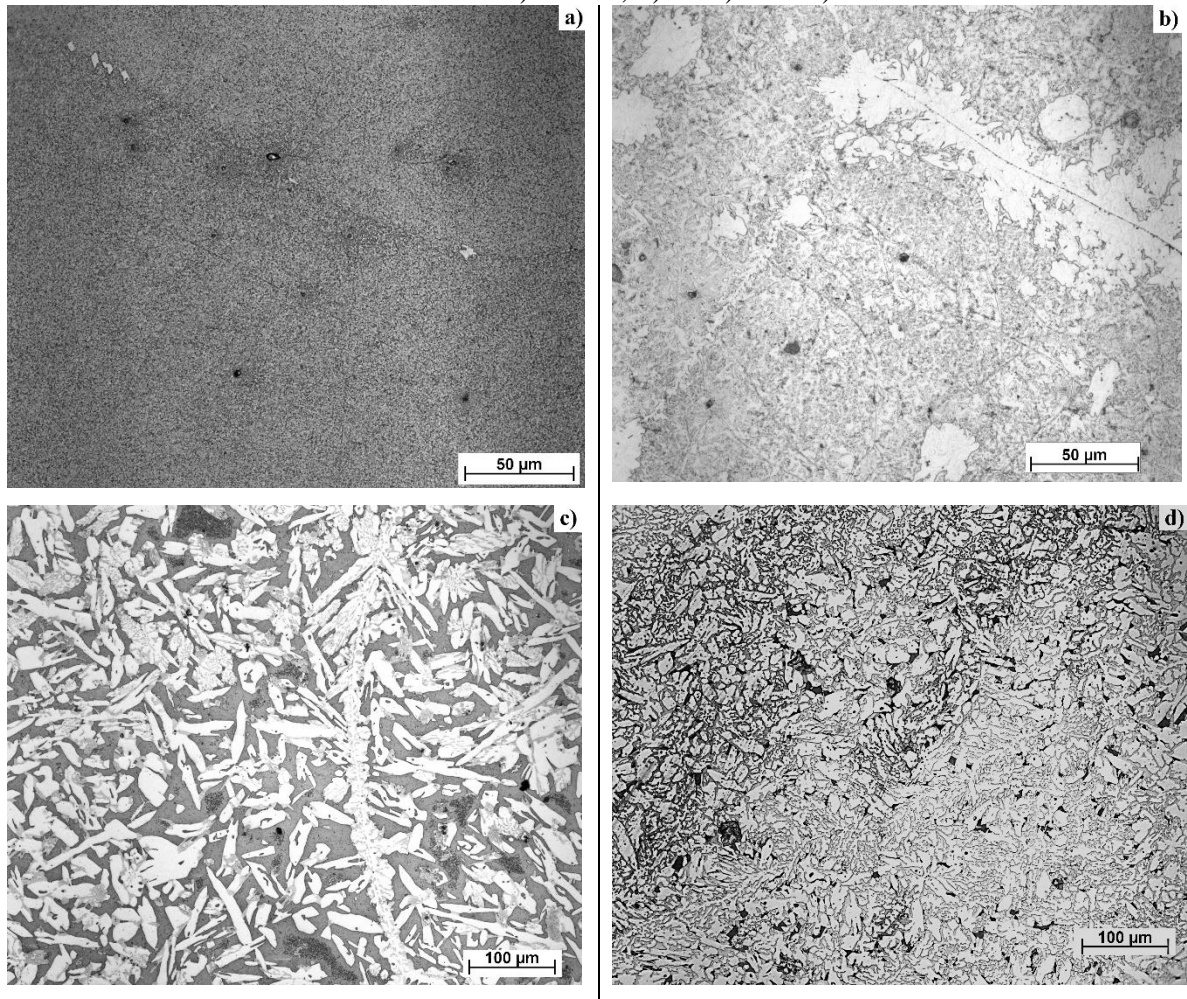
Figura 63: Evolução microestrutural da liga 7Mo2Ni tratadas a 900°C com relação ao tempo de tratamento a) 15min; b) 1h; c) 5h e d)10h



Fonte: Elaborada pela autora

A evolução microestrutural com relação à variação do tempo de tratamento, também pode ser observada para a liga 7Mo4Ni tratada a 900°C na Figura 64. O início da precipitação ocorreu nos contornos de grão em forma de placas com crescimento em direção a matriz com morfologia alongada e lamelares.

Figura 64: Evolução da microestrutura da liga 7Mo4Ni tratada a 900°C com relação ao tempo de tratamento. a) 15min, b) 1h c) 5h e d)10h

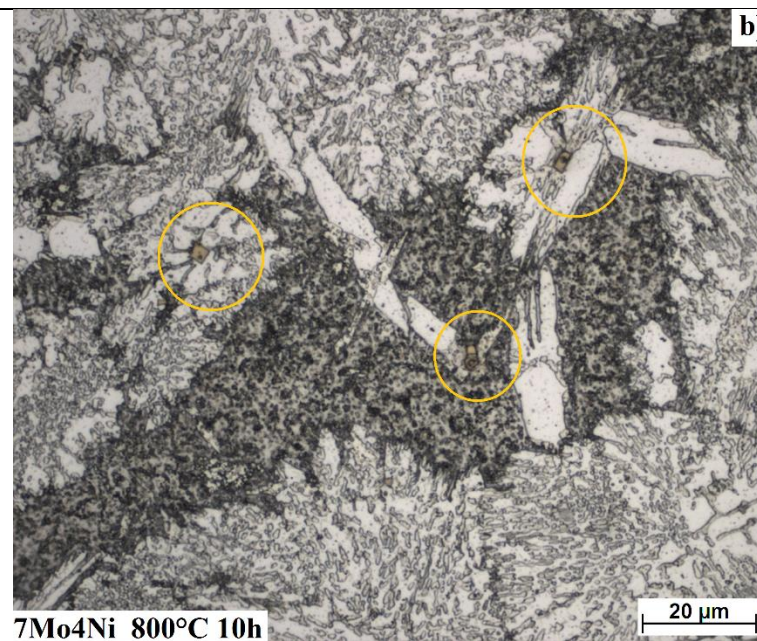
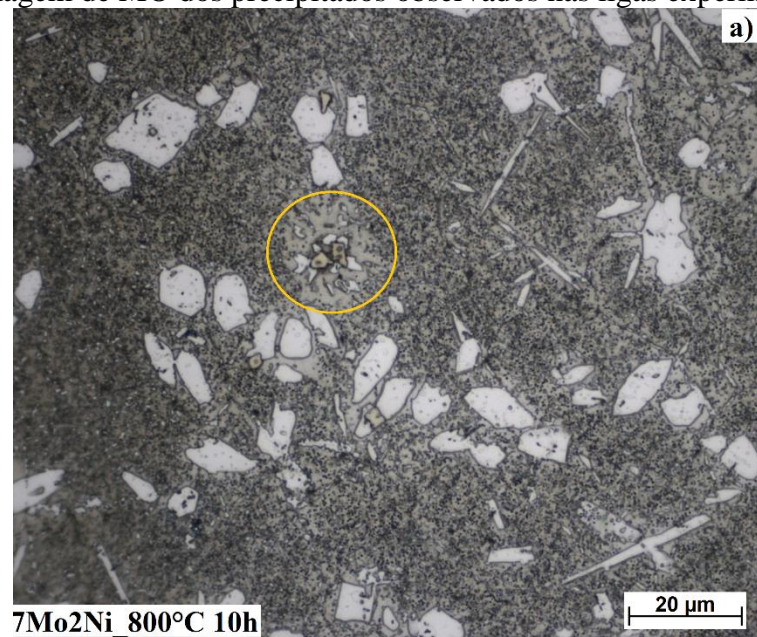


Fonte: Elaborada pela autora

Alguns precipitados retangulares e núcleo mais escuro do que as extremidades, foram observados durante as análises por microscopia óptica, com morfologia semelhante aos precipitados ricos em Ti observados anteriormente nas amostras tratadas a 475°C por 1000h. A Figura 65 mostra as características desses precipitados nas ligas 7Mo2Ni e 7Mo4Ni tratadas a 800°C por 10h nas regiões destacadas dentro dos círculos.



Figura 65: Imagem de MO dos precipitados observados nas ligas experimentais (1000x)

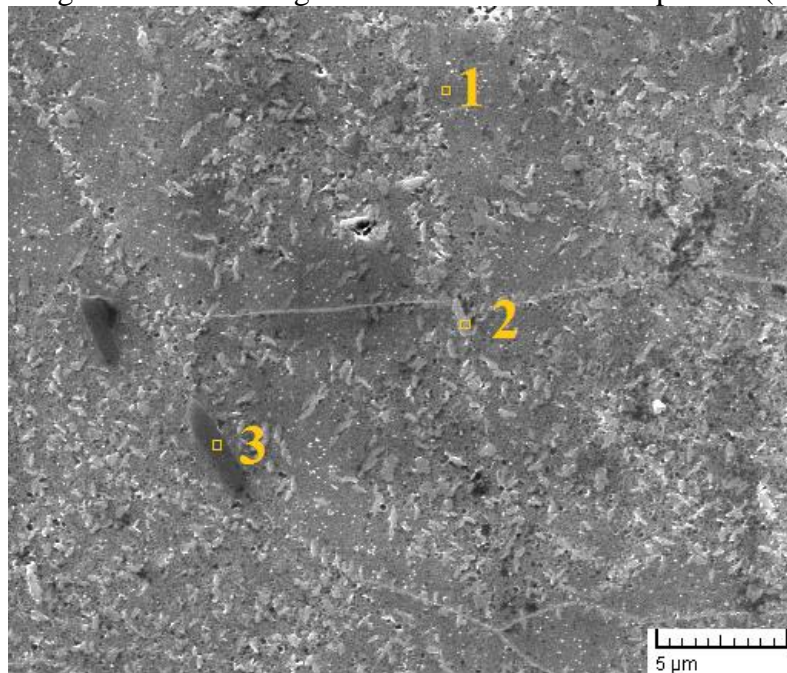


Fonte: Elaborada pela autora

### 8.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de elétrons (EDS)

A Figura 66 apresenta a imagem de MEV da liga 5Mo4Ni tratada a 600°C por 10h. Os três pontos indicados na imagem foram analisados por EDS e os resultados da composição dessas regiões estão dispostos na Tabela 20. A região 3 indica uma fase precipitada no contorno de grão rica em Cr e com o dobro do teor de Mo da matriz, provavelmente fase  $\sigma$ . As regiões 1 e 2 indicam a composição da matriz, sendo a região 2 com maior teor de Mo.

Figura 66: Imagem de MEV da liga 5Mo4Ni tratada a 600°C por 10h (5000x)



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 20: Composição (% em massa) de regiões da liga 5Mo4Ni tratada a 600°C por 10h

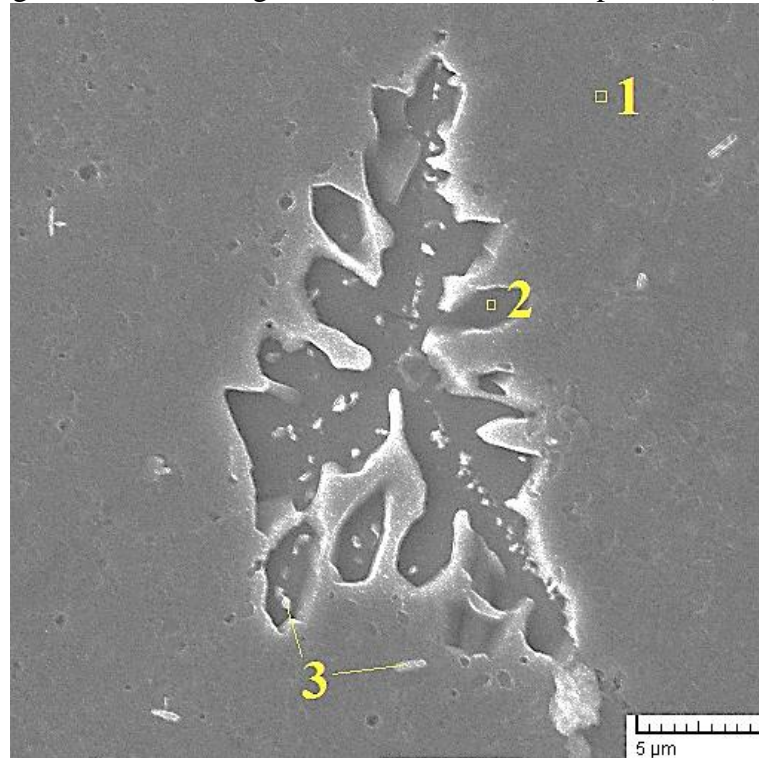
Regiões	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe	Fase
1	25,51±0,8	5,87±1,1	4,37±0,2	64,25±1,8	$\alpha$ 1
2	25,72±0,8	7,14±0,4	4,16±0,2	62,98±0,8	$\alpha$ 2
3	50,19±1,4	10,62±0,5	2,53±0,3	36,66±1,2	$\sigma$

Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 67 apresenta a microscopia eletrônica da liga 5Mo4Ni tratada a 700°C por 10h indicando as regiões medidas por EDS e as composições foram apresentadas na Tabela 21. A imagem de MEV destaca a precipitação de forma dendrítica observada anteriormente por MO. Observou-se que a região 1 possui a composição da matriz. A região 3, identificada como fase  $\chi$ , apresentou alto teor de Mo (19,48%) e redução no teor de Cr (21,37%), essa fase precipitou na matriz e no interior das regiões dendríticas. A fase  $\chi$  se precipitou na matriz

apresentou a forma de pequenos bastonetes e no interior das dendritas a fase  $\chi$  apresentou-se na forma de pequenos grãos. A região 2 foi identificada como fase  $\sigma$  com teores de Cr (29,93%) e Mo (8,9%) maiores do que os da matriz, mas com teor de Mo menor do que na fase  $\chi$ . Não foi encontrada nenhuma região com composição que sugerisse a precipitação de fase  $\gamma$  para 10h de tratamento a 700°C, ou seja, redução do teor de Cr com elevação do teor de Ni.

Figura 67: Imagens de MEV da liga 5Mo4Ni tratada a 700h por 10h (5000x)



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 21: Composição (% em massa) de regiões da liga 5Mo4Ni tratada a 700°C por 10h

Regiões	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe	Fases
<b>1</b>	24,2±0,9	5,12±0,5	4,69±0,2	66±1,9	$\alpha$
<b>2</b>	29,93±1	8,91±0,3	4,53±0,3	56,63±1,7	$\sigma$
<b>3</b>	21,37±0,6	19,48±0,5	3,64±0,2	55,51±1,7	$\chi$

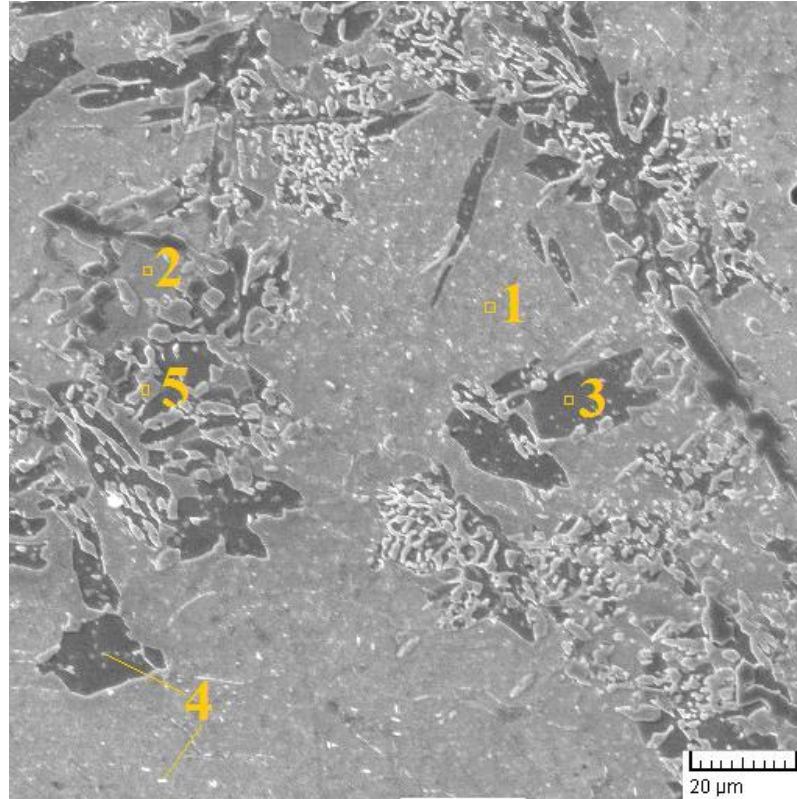
Fonte: Elaborada pela autora

Análises de MEV e EDS também foram realizadas nas amostras de 5Mo4Ni tratadas a 800°C por 10h. Comparando-se as fases presentes na microestrutura apresentada na Figura 68 com os dados de EDS da Tabela 22, observou-se que os aglomerados de fases identificados anteriormente por MO (Figura 61-d), são formados por placas de fase  $\gamma$  (região 5) envolvidas por fase  $\sigma$  (região 3). A fase  $\chi$  (região 4) aparece em menor quantidade como pequenos bastonetes brilhantes dentro da fase  $\sigma$  e dispersa na matriz. A composição da ferrita



dentro dos aglomerados (região 2) possui menores teores de elementos de liga comparada a região 1 localizada fora dos aglomerados lamelares.

Figura 68: Imagem de MEV da liga 5Mo4Ni tratada a 800°C por 10h (1000x)



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 22: Composição (% em massa) de regiões da liga 5Mo4Ni tratada a 800°C por 10h

Regiões	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe	Fases
1	24,07±0,6	5,87±0,2	4,4±0,3	63,86±1,8	α
2	23,56±0,7	3,34±0,2	3,03±0,2	70,07±2,1	α
3	29,47±0,9	6,21±0,3	3,76±0,2	60,56±1,7	σ
4	25,96±0,8	17,34±0,7	2,83±0,2	54,28±1,5	χ
5	19,75±0,7	2,34±0,2	7,09±0,3	70,83±1,9	γ

Fonte: Elaborada pela autora

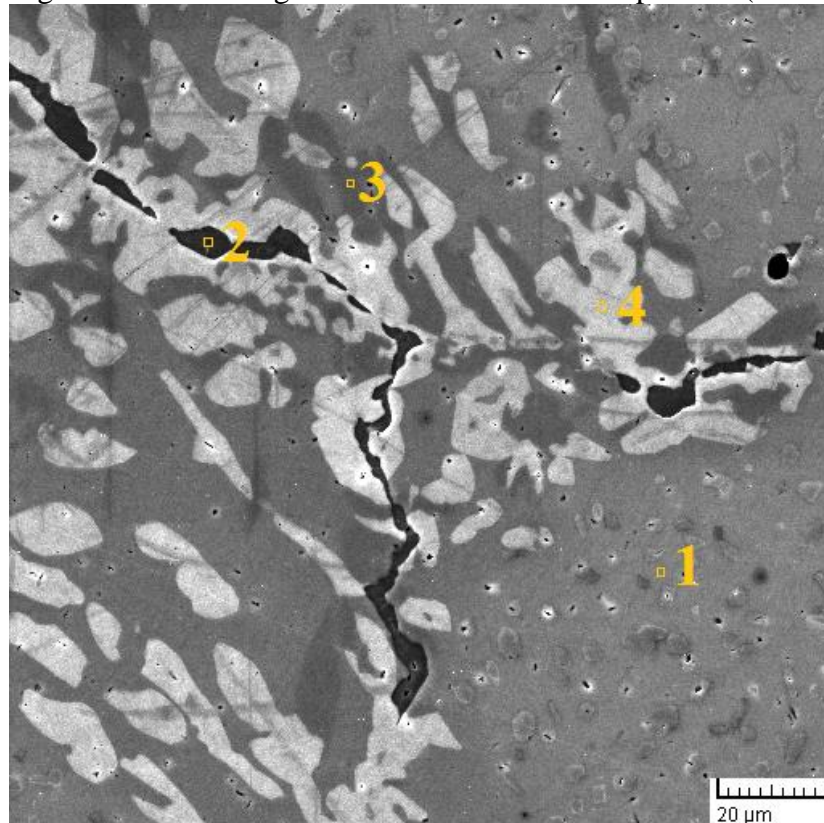
Para a temperatura de 900°C, tratada por 10h, a liga 5Mo4Ni apresentou a precipitação de fases ricas em Cr identificadas na Figura 69 como regiões 2 e 3. A região 2 com teor de Cr mais elevado pode ser fase σ ou um carboneto de Cr (M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>). Enquanto que a região 3 foi identificada como fase σ. A fase χ foi identificada na região 4 com maior teor de Mo. Não foi detectada a presença de austenita. As composições das fases presentes foram apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23: Composição (% em massa) de regiões da liga 5Mo4Ni tratada a 900°C por 10h

Regiões	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe	Fases
1	24,13±0,8	3,68±0,2	3,68±0,2	68,32±1,9	$\alpha$
2	62,87±1,7	12,22±0,5	1,85±0,1	23,05±0,7	$\sigma$ ou $M_{23}C_6$
3	29,78±0,9	9,53±0,5	4,16±0,3	56,53±1,7	$\sigma$
4	27,35±0,8	13,31±0,6	3,72±0,2	55,62±1,6	$\chi$

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 69: Imagem de MEV da liga 5Mo4Ni tratada a 900°C por 10h (1000x)



Fonte: Elaborada pela autora

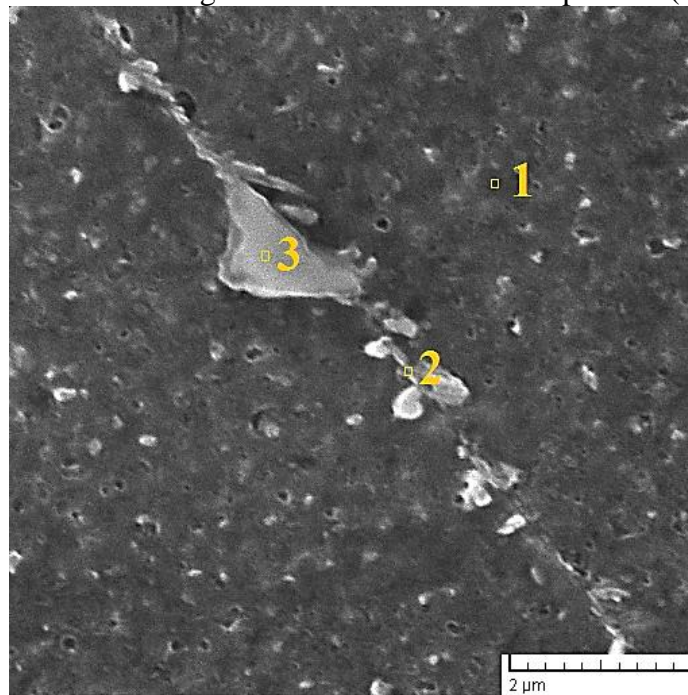
Na Figura 70 a imagem de MEV da liga 7Mo2Ni tratada a 700°C por 10h indica as regiões que foram analisadas por EDS e as composições mostradas na Tabela 24. Nos contornos de grão ocorreu a precipitação de fase  $\chi$  rica em Mo (região 3) e  $\sigma$  rica em Cr (região 2).

Tabela 24: Composição das fases (% em massa) para liga 7Mo2Ni tratada a 700°C por 10h

Regiões	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe	Fases
1	26,15±0,7	7,01±0,3	2,28±0,1	64,55±1,6	$\alpha$
2	27,41±0,8	7,35±0,4	2,15±0,2	63,09±1,7	$\sigma$
3	22,51±0,7	22,67±0,9	1,92±0,2	52,90±1,4	$\chi$

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 70: Imagem de MEV da liga 7Mo2Ni tratada a 700°C por 10h (20000x)



Fonte: Elaborada pela autora

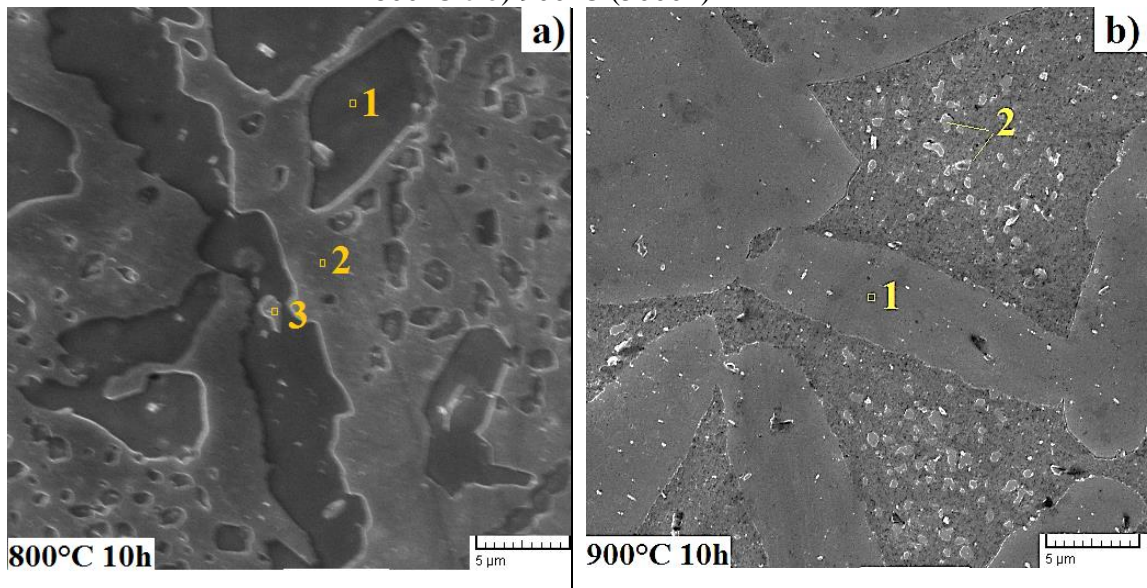
Na Figura 71-a, a liga 7Mo2Ni tratada a 800°C por 10h a imagem indica as regiões analisadas por EDS. A região 1 foi identificada como fase  $\sigma$ , enquanto a fase  $\chi$  foi identificada na região 3, no interior da fase  $\sigma$ . Na temperatura de 900°C após 10h de tratamento, a liga 7Mo2Ni na imagem de MEV da Figura 71-b a região 1 apresentou uma elevação do teor de Cr que foi identificada como fase  $\sigma$ , enquanto a região 2 foi identificada como fase  $\chi$  com menor teor de Cr. As medidas obtidas por EDS para a liga 7Mo3Ni nas condições tratada a 800°C e 900°C por 10h estão na Tabela 25.

Tabela 25: Composição (% em massa) de regiões da liga 7Mo2Ni tratada a 800°C e 900°C por 10h

Temperatura	Regiões	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe	Fases
800°C 10h	1	25,2±0,7	12,2±0,6	2,08±0,2	60,52±1,7	$\sigma$
	2	25,65±0,8	7,98±0,4	2,79±0,2	63,57±1,8	$\alpha$
	3	23,3±0,7	14,8±0,6	2,27±0,2	59,63±1,7	$\chi$
900°C 10h	1	28,99±0,8	10,45±0,5	2,04±0,1	58,53±1,6	$\sigma$
	2	23,32±0,7	10,51±0,5	2,14±0,1	64,02±1,7	$\chi$

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 71: Imagens de MEV indicando as fases presentes na liga 7Mo2Ni tratada por 10h a) 800°C e b) 900°C (5000x)



Fonte: Elaborada pela autora

Para a liga 7Mo4Ni ocorreu a precipitação de fase  $\gamma$ ,  $\sigma$  e  $\chi$  quando tratada a 700°C por 10h, identificadas nas regiões 2, 3 e 4, respectivamente mostradas na Figura 72. A fase  $\sigma$  precipitou nos contornos de grão formando pequenas regiões em forma de placas com bordas arredondadas ricas em Cr crescendo em direção a matriz ferrítica com morfologia alongada, no interior do grão a fase  $\sigma$  apresenta a forma de placas facetadas. A fase austenita ( $\gamma$ ) se formou inicialmente nos contornos de grão e cresceu em direção à matriz ferrítica nas regiões próximas a formação de fase  $\sigma$ , ou seja, regiões empobrecidas de Cr e Mo, mais ricas em Ni o que favoreceu a precipitação de fase  $\gamma$ . A fase  $\chi$  precipitou dentro da fase  $\sigma$  ou dispersa na matriz ferrítica com a forma de pequenos grãos. As imagens de MEV da Figura 72 identificam as fases precipitadas na liga 7Mo4Ni tratada a 700°C por 10h, sendo a Figura 72-b a seção circulado na imagem da Figura 72-a e a Tabela 26 mostra a composição dessas fases medida por EDS.

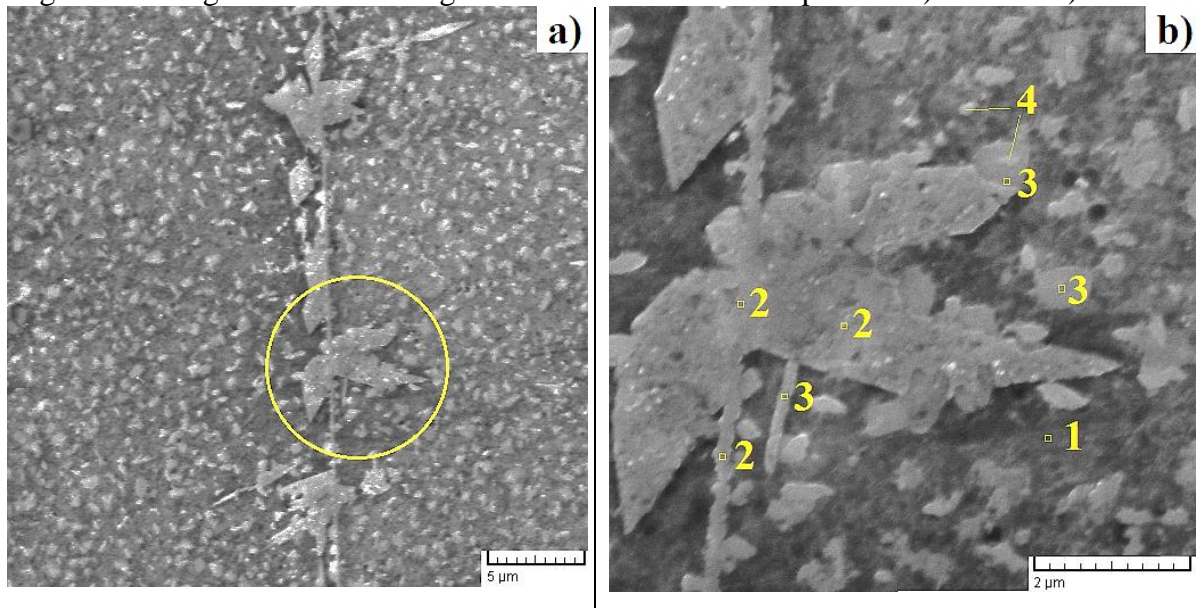
Tabela 26: Composição (% em massa) de regiões da liga 7Mo4Ni tratada a 700°C por 10h

Regiões	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe	Fases
<b>1</b>	26,45±0,9	7,31±0,4	4,87±0,3	61,37±1,8	$\alpha$
<b>2</b>	21,50±0,8	6,56±0,4	8,67±0,5	63,26±1,9	$\gamma$
<b>3</b>	26,85±0,8	9,38±0,5	4,12±0,3	59,71±1,7	$\sigma$
<b>4</b>	23,98±0,8	12,58±0,6	4,24±0,3	59,21±1,7	$\chi$

Fonte: Elaborada pela autora



Figura 72: Imagem de MEV da liga 7Mo4Ni tratada a 700°C por 10h a) 5000x e b) 20000x



Fonte: Elaborada pela autora

A elevação da temperatura de tratamento térmico para 800°C por 10h promoveu uma maior precipitação de fase  $\gamma$  (região 2) na liga 7Mo4Ni. A imagem de MEV da Figura 73 destaca algumas regiões indicando as fases precipitadas na liga 7Mo4Ni nessas condições, e suas respectivas composições estão na Tabela 27. A região 3, identificada como fase  $\sigma$ , precipitou em forma de placas na matriz e também formando pequenas ilhas envolvidas de fase  $\gamma$  (região 2). A fase  $\chi$ , foi identificada como região 4, dispersa na matriz.

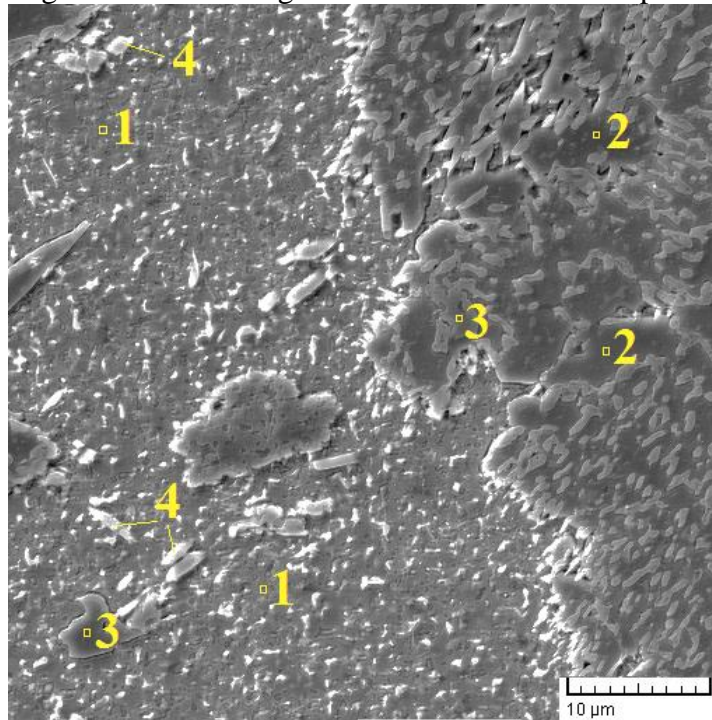
Tabela 27: Composição das fases (% em massa) para liga 7Mo4Ni tratada a 800°C por 10h

Regiões	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe	Fases
1	26,86±0,9	4,88±0,3	4,92±0,3	63,34±1,9	$\alpha$
2	23,37±0,7	6,95±0,4	7,04±0,3	62,64±1,8	$\gamma$
3	27,4±01	16,82±0,9	3,99±0,4	51,79±1,9	$\sigma$
4	24,31±0,7	16,78±0,7	4,01±0,2	55,12±1,6	$\chi$

Fonte: Elaborada pela autora



Figura 73: Imagem de MEV da liga 7Mo4Ni tratada a 800°C por 10h (3000x)



Fonte: Elaborada pela autora

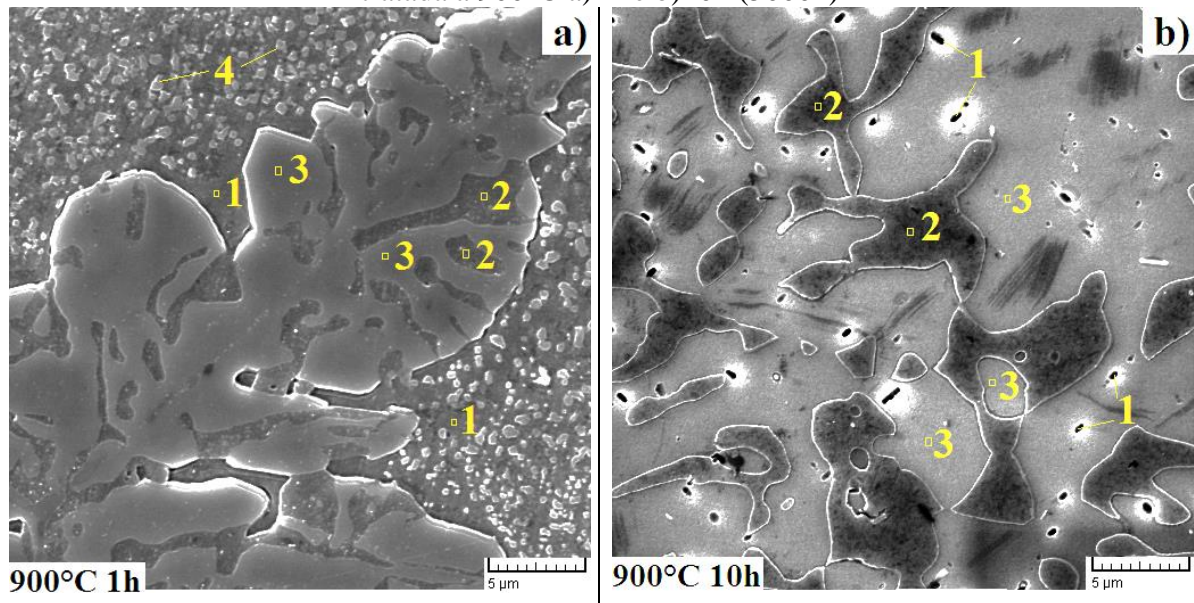
A Figura 74 apresenta a evolução da microestrutura e a precipitação de fases na liga 7Mo4Ni tratada a 900°C por 1h e 10h. As fases presentes foram identificadas e suas composições medidas por EDS (Tabela 28). Na Figura 74-a nas amostras tratadas a 900°C por 1h, ocorreu a formação de regiões dendríticas formadas por fase  $\sigma$  (região 3), rica em Cr e Mo, envolvendo regiões com maiores teores de Ni, indicando a formação de austenita (região 2). Para amostras tratadas a 900°C após 10h (Figura 74-b) apresentou pequenas quantidades de fase  $\alpha$  (região 1) com menor teor de Mo e sutil elevação do teor de Ni, mas ainda com mesmo teor de Cr. Ocorreu também o aumento das quantidades de fase  $\sigma$  (região 3) e  $\gamma$  (região 2) precipitadas, a morfologia apresenta características marcantes de uma reação eutetóide.

Tabela 28: Composição das fases (% em massa) para liga 7Mo4Ni tratada a 900°C por 1h e 10h

Temperatura	Regiões	%Cr	%Mo	%Ni	%Fe	Fases
900°C 1h	1	24,99±0,7	5,94±0,3	4,3±0,2	65,06±1,8	$\alpha$
	2	23,35±0,8	5,28±0,3	6,33±0,3	65,03±1,9	$\gamma$
	3	28,77±0,9	9,87±0,5	3,90±0,2	57,45±1,6	$\sigma$
	4	26,52±0,8	16,71±0,7	3,57±0,2	53,21±1,4	$\chi$
900°C 10h	1	24,85±0,8	4,95±0,3	5,83±0,3	64,39±2	$\alpha$
	2	20,03±0,6	3,08±0,2	6,38±0,3	70,51±1,9	$\gamma$
	3	28,47±0,8	9,86±0,5	3,83±0,2	57,83±1,6	$\sigma$

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 74: Imagem de MEV indicando a evolução da precipitação de fases na liga 7Mo4Ni tratada a 900°C a) 1h e b) 10h (5000x)



Fonte: Elaborada pela autora

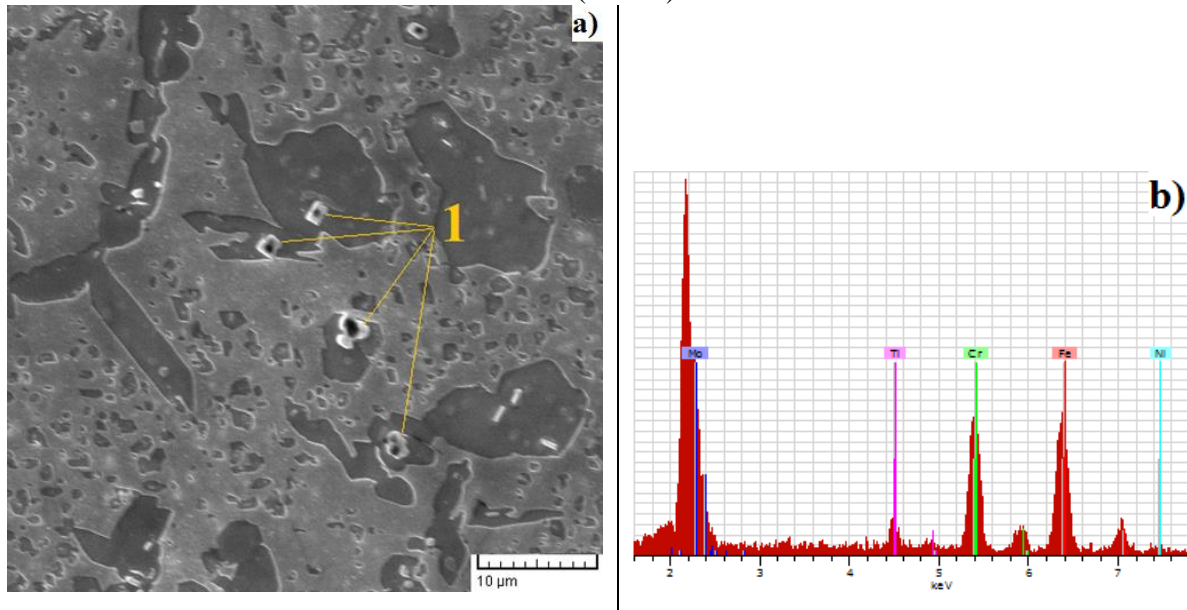
Também foram realizadas análises de EDS nos precipitados de morfologia retangular e com núcleo escuro observados anteriormente por MO (Figura 65). A Figura 75 apresenta a imagem de MEV e o espectro de EDS da análise química realizada nos precipitados em destaque na imagem. A composição média dos precipitados foi de Cr (18,3%), Fe (26,2%), Ni (1,85%), Ti (3,8%) e Mo (47,8%). Vale ressaltar que o pico de Nb pode estar sobreposto ao de Mo, e que não foi possível medir a quantidade de nitrogênio. A morfologia dos precipitados da Figura 75 assemelha-se ao tipo de precipitado observado anteriormente para as ligas tratadas a 475°C por 1000h. logo o precipitado provavelmente é um carboneto ou nitreto de Ti e Nb, como identificado anteriormente. Também é importante observar que a composição do precipitado mudou com a elevação da temperatura de 475°C para 800°C, reduzindo o teor de Ti. Essa mudança na composição é prevista pelo Thermo-Calc com redução do teor de Ti e aumento do teor de Nb associado a elevação da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 29: Composição dos precipitados para liga 7Mo2Ni tratada a 800°C por 10h

Região	%Cr	%Mo e/ou Nb	%Ni	%Ti	%Fe
1	18,3±0,7	47,8±2	1,85±0,2	3,8±0,2	26,2±0,9

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 75: Imagem de MEV dos precipitados ricos em Ti na liga 7Mo2Ni tratada a 800°C por 10h (3000x)



Fonte: Elaborada pela autora

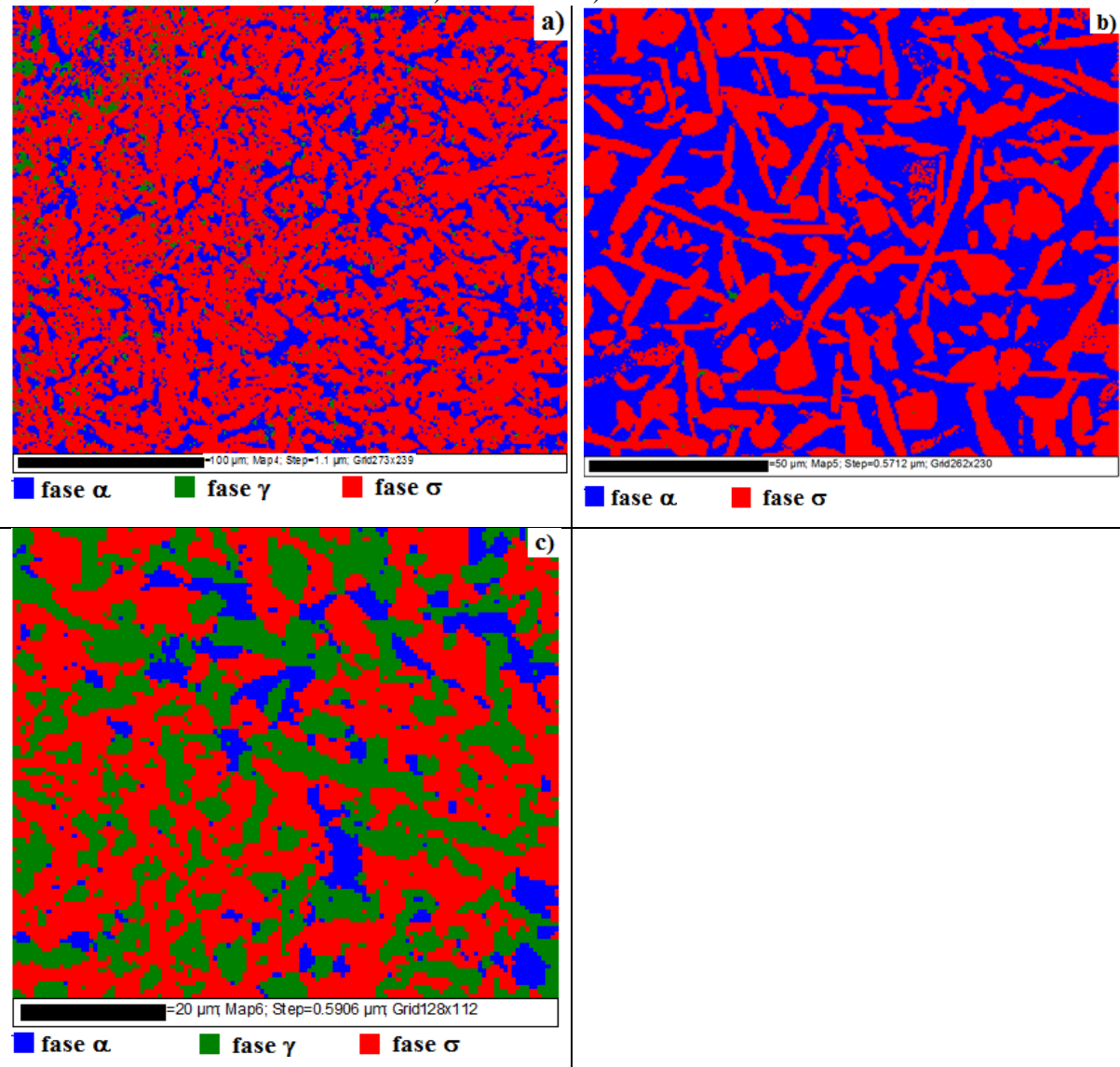
Os resultados experimentais obtidos indicaram que a precipitação da fase  $\chi$  ocorreu apenas nas temperaturas de 700, 800 e 900°C e não ocorreu nas amostras tratadas a 600°C nos tempos estudados, como indicaram anteriormente as análises de Thermo-Calc. Nas ligas contendo 4%Ni a formação de austenita ocorreu associada a precipitação de fase  $\sigma$ , no interior de regiões lamelares empobrecidas de Cr e Mo, mas ricas em Ni, devido a ocorrência de uma reação eutetóide. A cinética de precipitação da fase  $\sigma$  iniciou-se com nucleação nos contornos de grão e crescimento em direção a matriz ferrítica. A morfologia, a composição das fases precipitadas e a cinética de precipitação observadas para as ligas experimentais estudadas foram semelhantes aos resultados obtidos por outros pesquisadores durante os estudos da cinética de precipitação de fases em aços inoxidáveis superferríticos (PIMENTA JR. *et al.*, 2000) (VILLANUEVA *et al.*, 2006) (PARK *et al.*, 2006) (BROWN *et al.*, 1983) (NG *et al.*, 2006) (XU *et al.*, 2007)

### 8.1.3 Difração de elétrons retroespalhados (EBSD)

As ligas em estudo foram analisadas por EBSD para avaliar a quantidade de fases precipitadas e determinar o tamanho de grão destas fases nas ligas tratadas por 100h. Os mapas de fases da Figura 76 identificam e quantificam as fases presentes após tratamentos térmicos a 700°C por 100h. A fração volumétrica de cada fase precipitada e seus respectivos tamanhos de grão estão apresentados na Tabela 30. O tamanho de grão ASTM foi calculado de acordo

com a norma E112-96 que relaciona os parâmetros medidos microscopicamente para determinar o número do tamanho de grão ASTM (ASTM, 2013).

Figura 76: Identificação das fases por EBSD das ligas tratadas a 700°C por 100h a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 30: Proporções de fases e tamanhos de grão das ligas tratadas a 700°C por 100h determinadas por EBSD

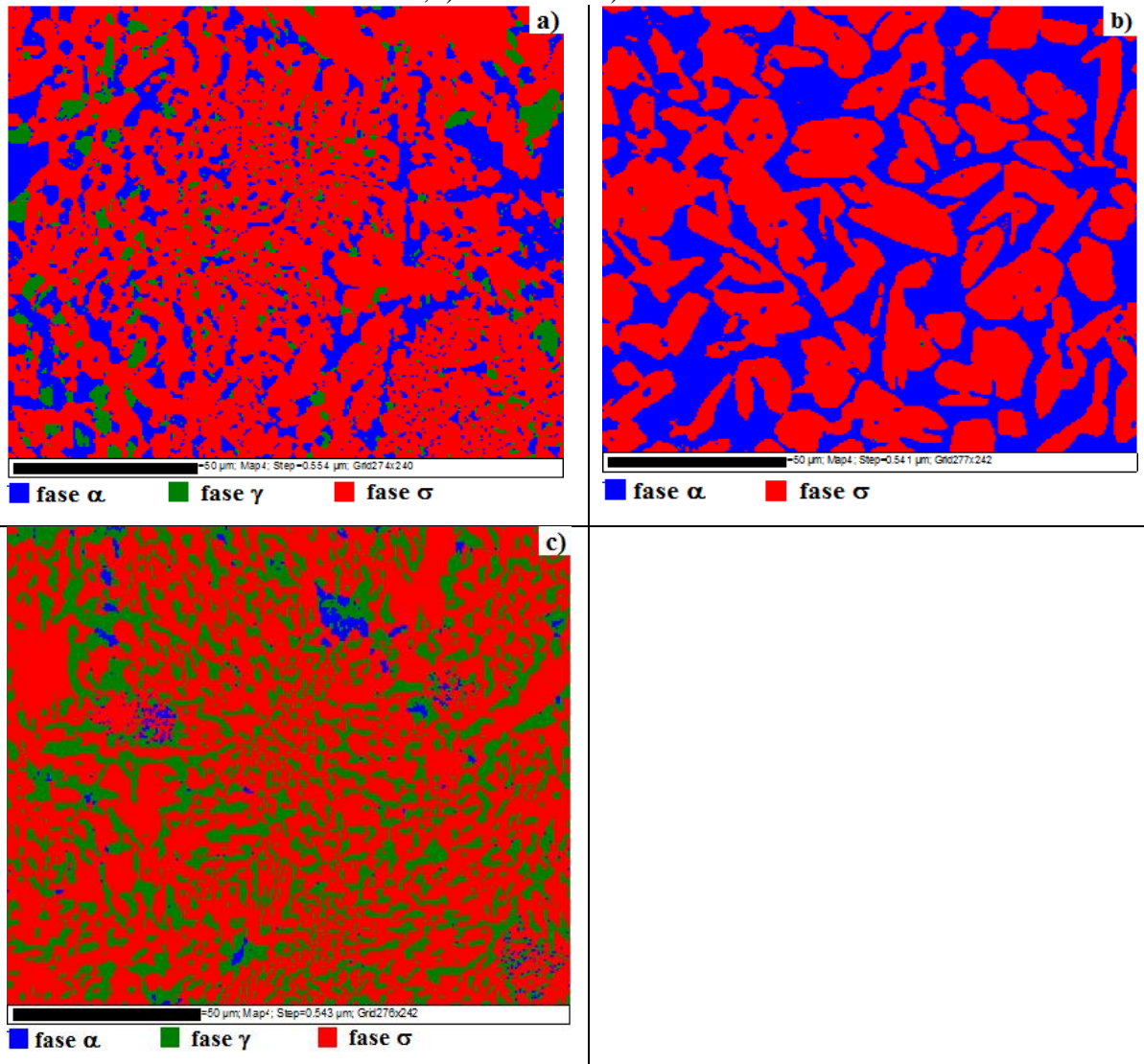
Ligas	700°C 100h								
	Fração volumétrica (%)			Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )			Tamanho de grão ASTM ( $n^\circ$ )		
	Fase $\alpha$	Fase $\gamma$	Fase $\sigma$	Fase $\alpha$	Fase $\gamma$	Fase $\sigma$	Fase $\alpha$	Fase $\gamma$	Fase $\sigma$
5Mo4Ni	24	3	73	16,3	16,3	16,3	8,6	8,6	8,6
7Mo2Ni	50,5		49,5	25,7		25,7	7,3		7,3
7Mo4Ni	9,79	37,4	52,8	22,45	22,64	22,63	7,7	7,6	7,6

Fonte: Elaborada pela autora



Os mapas de fases medidos por EBSD para as ligas tratadas a 800°C por 100h estão apresentados na Figura 77 que identifica as fases presentes e suas respectivas frações volumétricas estão resumidas na Tabela 31.

Figura 77: Identificação das fases por EBSD das ligas tratadas a 800°C por 100h a) 5Mo4Ni ; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni



Fonte: Elaborada pela autora

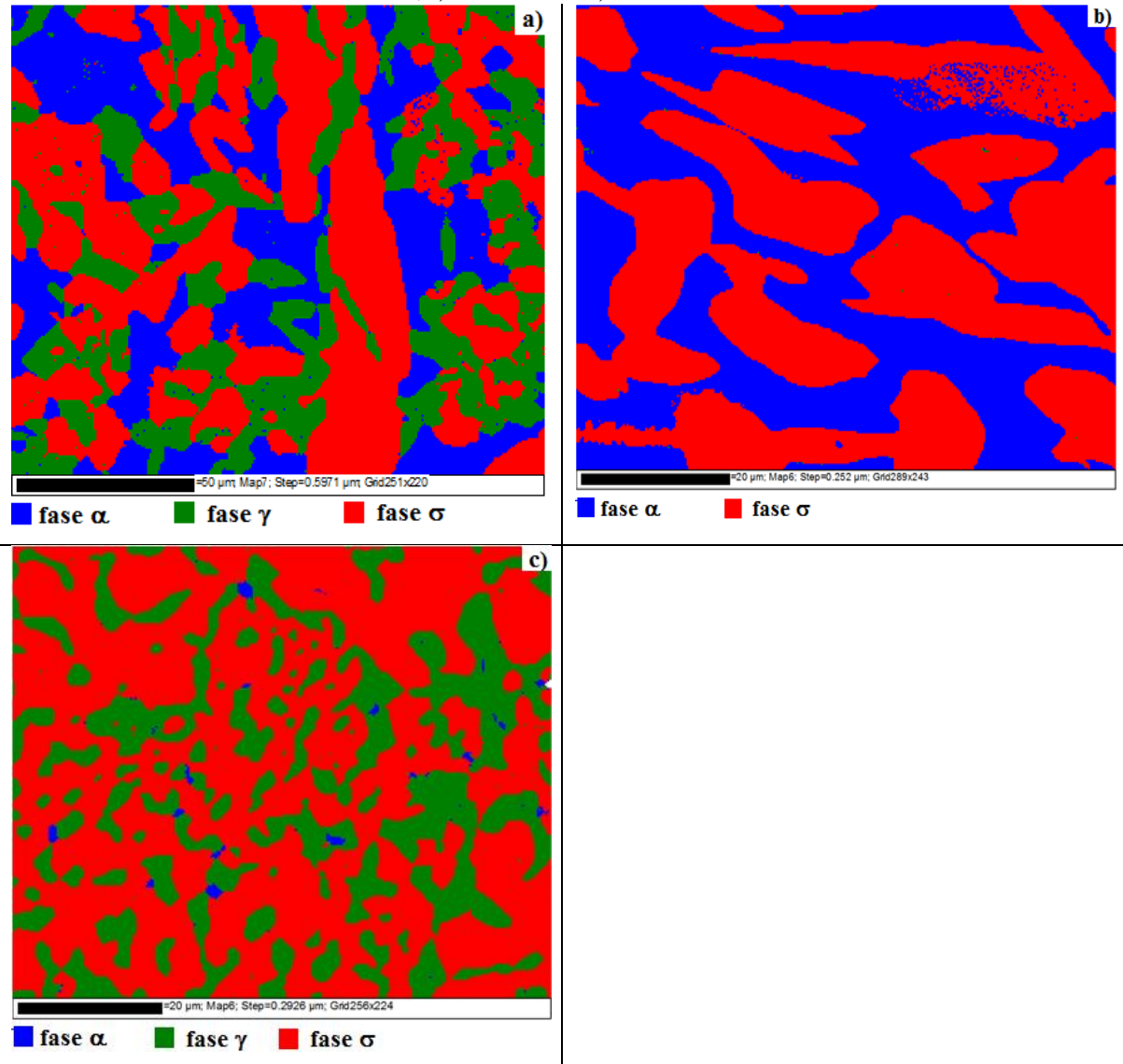
Tabela 31: Proporções de fases e tamanhos de grão das ligas tratadas a 800°C por 100h determinada por EBSD

Ligas	800°C 100h								
	Fração volumétrica (%)			Tamanho médio de grão (μm)			Tamanho de grão ASTM (n°)		
	Fase α	Fase γ	Fase σ	Fase α	Fase γ	Fase σ	Fase α	Fase γ	Fase σ
5Mo4Ni	21	7	72	18,6	18,5	18,7	8,2	8,2	8,2
7Mo2Ni	40		60	24,7		24,8	7,5		7,5
7Mo4Ni	2	31	57	17,6	17,7	17,7	8,4	8,4	8,4

Fonte: Elaborada pela autora

As fases identificadas e quantificadas nas ligas experimentais tratadas a 900°C por 100h estão sumarizadas na Figura 78 e Tabela 32.

Figura 78: Identificação das fases por EBSD das ligas tratadas a 900°C por 100h a) 5Mo4Ni ; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 32: Proporções de fases e tamanhos de grão das ligas tratadas a 900°C por 100h determinada por EBSD

Ligas	900°C 100h								
	Fração volumétrica (%)			Tamanho médio de grão (μm)			Tamanho de grão ASTM (n°)		
	Fase α	Fase γ	Fase σ	Fase α	Fase γ	Fase σ	Fase α	Fase γ	Fase σ
5Mo4Ni	25,9	29,1	45	25,27	25,3	25,14	7,3	7,3	7,3
7Mo2Ni	45,7		54,3	26,89		26,9	7,1		7,1
7Mo4Ni	0,7	32,8	66,5		21,65	21,58		7,8	7,8

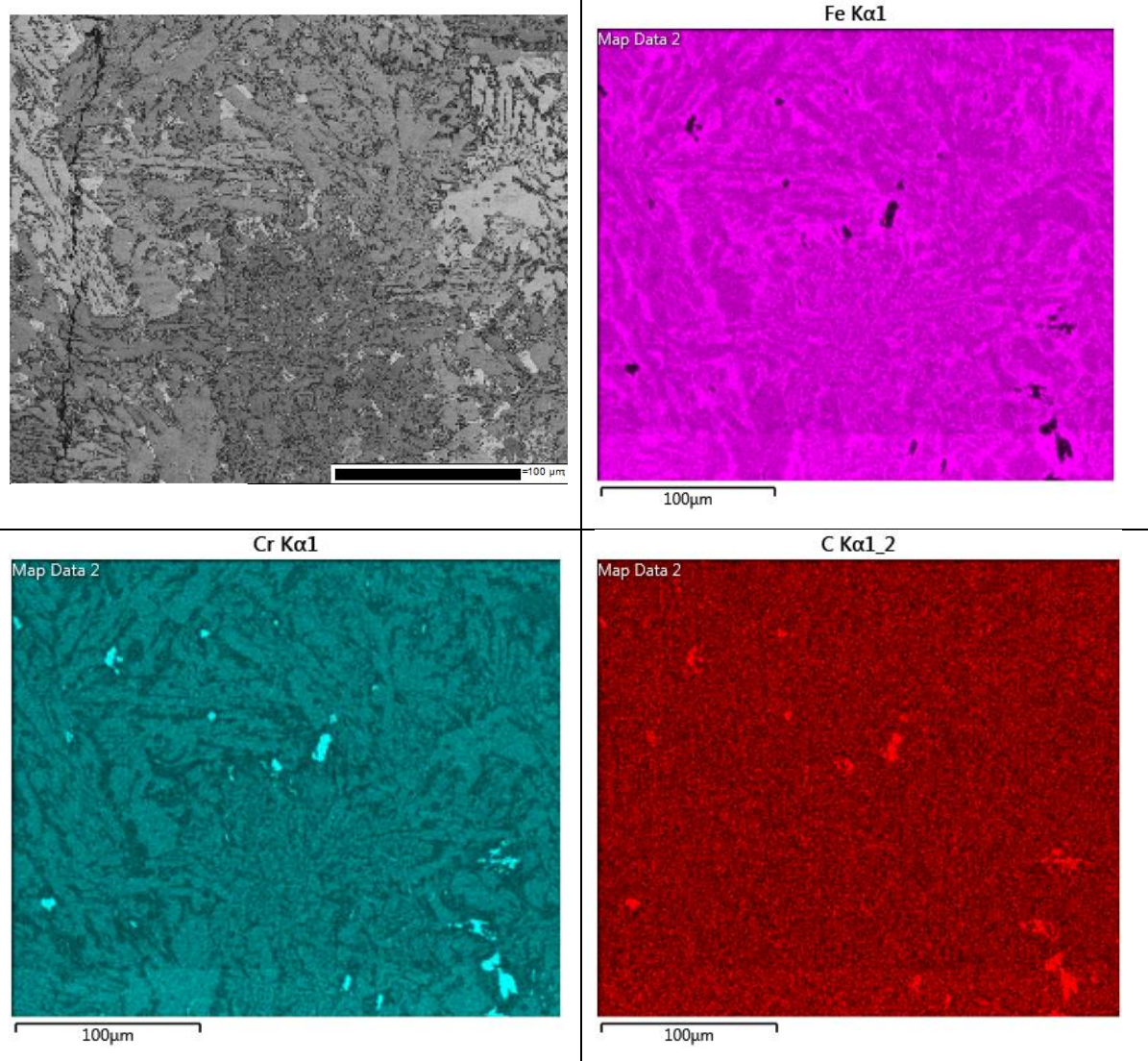
Fonte: Elaborada pela autora

A quantidade de fase  $\gamma$  precipitada nas ligas 5Mo4Ni e 7Mo4Ni aumentou com a elevação da temperatura de 700°C para 900°C. O aumento da fração volumétrica de fase  $\gamma$  foi acompanhada de acentuada redução na quantidade de fase  $\alpha$ . A liga 7Mo4Ni apresentou maiores quantidades de fases  $\gamma$  e  $\sigma$  precipitadas, com maior redução da fase  $\alpha$ . A liga 7Mo2Ni não apresentou precipitação de fase  $\gamma$  em nenhuma das temperaturas apresentadas, mas a quantidade de fase sigma aumentou com a elevação da temperatura de tratamento térmico. O aumento do tamanho de grão foi maior para as ligas tratadas a 900°C. A liga 7Mo2Ni apresentou maior tamanho de grão em todas as condições analisadas por EBSD em comparação com as outras ligas estudadas.

Além das fases deletérias também foi possível identificar alguns precipitados através de análises de EDS das ligas tratadas por 100h. A Figura 79 apresenta os mapas de composição medidos por EDS da liga 5Mo4Ni tratada a 800°C, foram observadas pequenas regiões ricas em Cr e C identificadas como carbonetos de  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , identificada no Thermo-Calc como termodinamicamente favorável, mas em quantidade bem pequenas. Apesar da presença de elementos estabilizadores como o Ti e Nb, e ainda do baixo teor de C nas ligas experimentais, foi observada a formação de carbonetos de Cr. Os elementos estabilizadores nos aços inoxidáveis ferríticos reduzem a extensão da precipitação de carbonetos de Cr, mas não os elimina. Vários autores também identificaram a formação de carbonetos de Cr em ligas de aços inoxidáveis superferríticos estabilizados (CORTIE e POLLAK, 1995) (WOLFF *et al.*, 1992) (FUJITA *et al.*, 2003)

Durante as análises por EDS/EBSD também foi observada a presença de precipitados com composição média de Nb (47%), Ti (15%), N (1%), Mo (4%), Cr (6%), Ni (2%) e Fe (18%). Esses precipitados identificados como nitretos de Ti e Nb ( $\text{TiNbN}$ ) apresentam o núcleo rico em Ti e Nb possuem composição semelhante aos precipitados observados anteriormente na imagem de MEV da liga 7Mo2Ni tratada a 800°C por 10h na Figura 75. Alguns nitretos de Ti e Nb formaram-se associados a inclusões contendo magnésio (Mg), alumínio (Al) e oxigênio (O). A Figura 80 mostra os mapas de composição da liga 7Mo2Ni tratada a 700°C por 100h, esses precipitados foram observados em todas as ligas estudadas. As regiões contendo óxidos de Mg e Al foram destacadas na seção circulada no mapa de composição.

Figura 79: Mapas de composição (EDS) da liga 5Mo4Ni tratada a 800°C por 100h

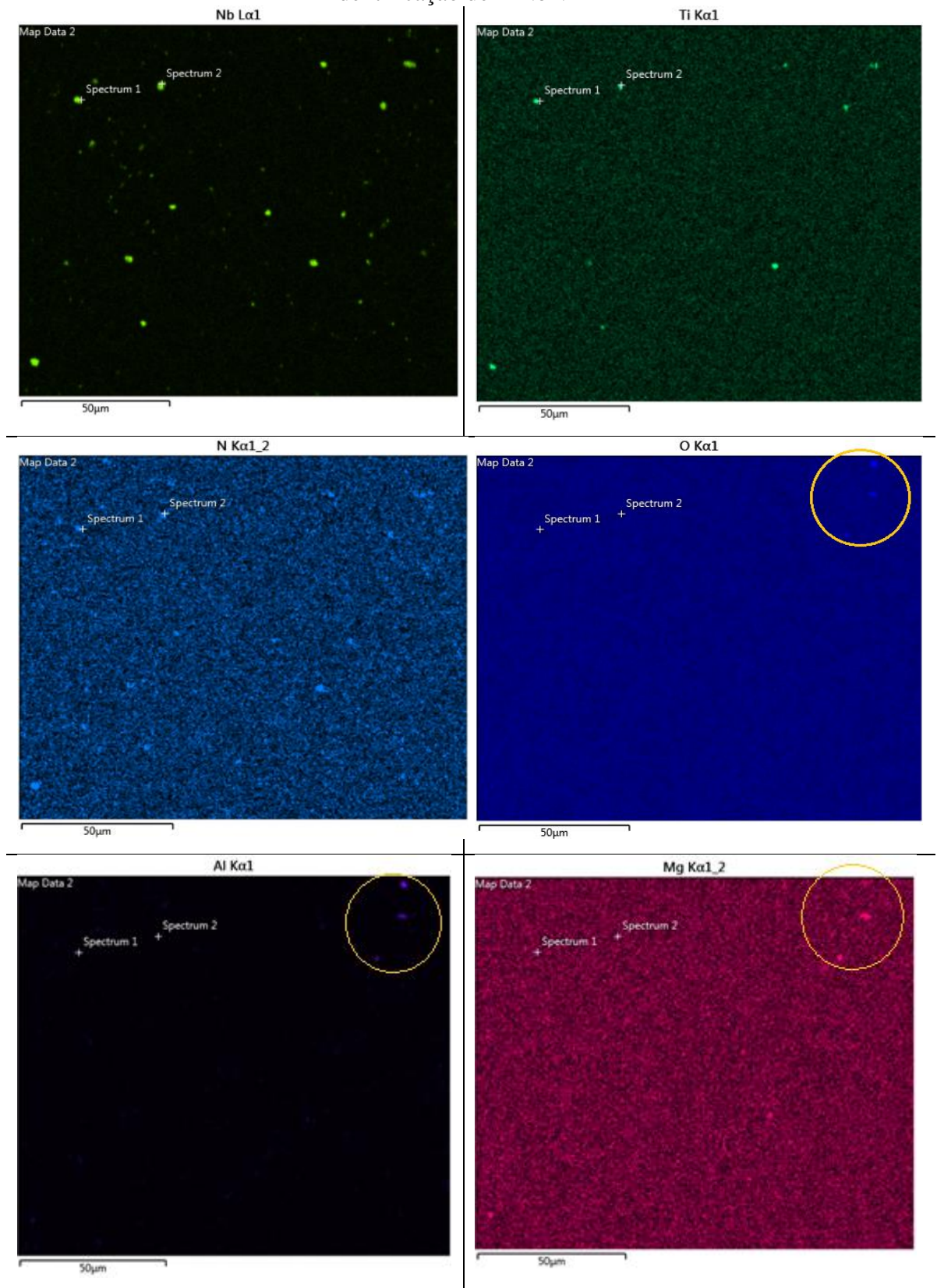


Fonte: Elaborada pela autora

PARK (2011) estudou a morfologia e a distribuição de inclusões não metálicas formadas durante a solidificação de aços inoxidáveis ferríticos (11%Cr) estabilizados com Ti. Observou a formação de inclusões estáveis na forma cuboidal e poligonal. Essas inclusões eram de dois tipos: o primeiro tipo formado de uma fase simples de TiN e o outro tipo, mais complexo, formado de óxido de Mg/Al no núcleo envolvido por nitreto de Ti ( $MgAl_2O_4-TiN$ ). Inclusões de óxido de Mg e Al ( $MgO.Al_2O_3$ ) também foram observadas no aço inoxidável ferrítico 430 contendo 16%Cr (JIANG *et al.*, 2011). A formação de finos e cúbicos carbonetos e nitretos de Ti (TiN) e Nb (Nb(CN)) foram observadas em aços inoxidáveis ferríticos contendo 15%Cr estabilizados com Ti e Nb (SHU *et al.*, 2012).



Figura 80: Mapa de composição (EDS) da liga 7Mo2Ni tratada a 700°C por 100h  
identificação de TiNbN



Fonte: Elaborada pela autora

#### 8.1.4 Difração de Raios-X (DRX)

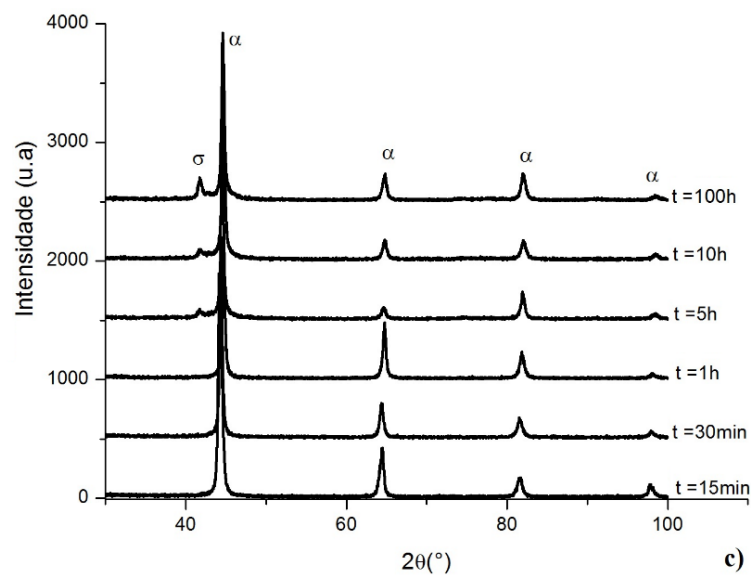
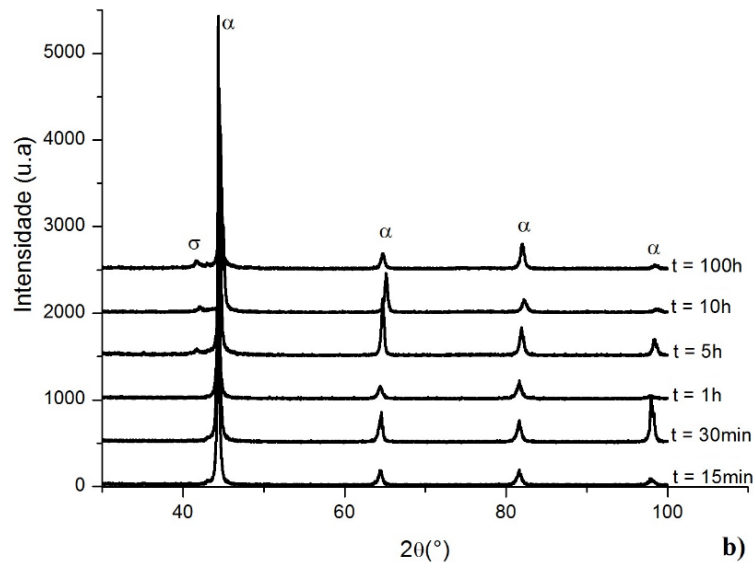
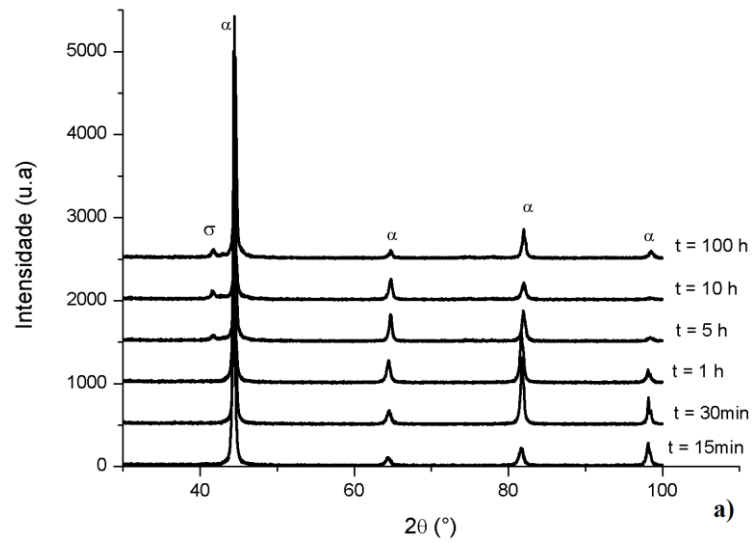
As fases foram identificadas por DRX, conforme explicado na seção 4.2.3.4, para cada liga submetida aos tratamentos térmicos para precipitação de fases deletérias, o intuito foi identificar e quantificar as fases deletérias precipitadas e estudar a cinética de precipitação de fases com relação a variação da composição, da temperatura e do tempo de tratamento.

A Figura 81 apresenta os difratogramas das ligas tratadas a 600°C. De acordo com o Thermo-Calc, na seção 5.1, além das fases  $\alpha$  e  $\sigma$ , a precipitação de fase  $\chi$  também se apresentou termodinamicamente favorável na temperatura de 600°C. As medidas de DRX em todas as ligas estudadas na temperatura de 600°C detectaram apenas as fases  $\alpha$  e  $\sigma$  até o tempo de tratamento de 100h, esse resultado também foi confirmado com as análises de MEV/EDS (seção 8.1.2). De acordo com os resultados da DRX o início da precipitação de fase  $\sigma$  ocorreu somente após 10h de tratamento para as três ligas estudadas.

O processo de identificação e quantificação das fases precipitadas durante o tratamento térmico foi realizado no GSAS conforme explicado na seção 4.2.3.4. O refinamento foi realizado para todas as ligas tratadas a 600°C, 700°C, 800°C e 900°C. Um exemplo dos gráficos gerados após refinamento dos difratogramas está apresentado na Figura 82 para a liga 5Mo4Ni tratada a 600°C por 10h. O gráfico mostra a relação entre a medida experimental observada (Obs), o resultado calculado durante o refinamento (Calc), a diferença entre o observado e o calculado (diff) e o background (bckgr). Após o refinamento a quantidade de fases precipitadas nas ligas experimentais tratadas isotermicamente a 600°C foi calculada e a cinética de precipitação dessas fases está apresentada na Figura 83 que mostra a variação da fração em massa de fase deletéria precipitada em função do tempo de tratamento térmico na temperatura de 600°C

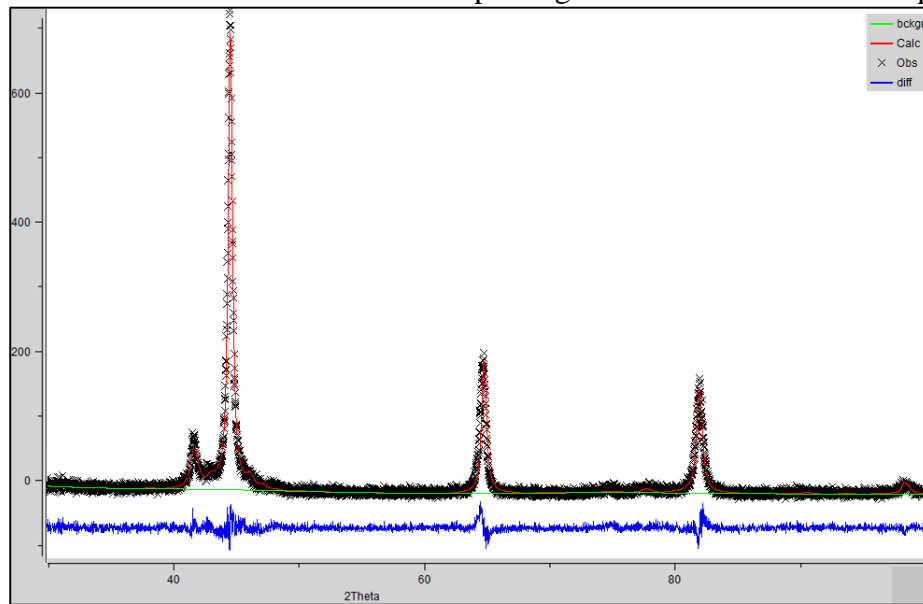
No gráfico da fração em massa de fase precipitada em função do tempo de tratamento (Figura 83), observa-se que as ligas 5Mo4Ni e 7Mo2Ni apresentaram aproximadamente as mesmas quantidades de fase  $\sigma$  precipitada, atingindo o máximo de 15% com 100h de tratamento. Enquanto a liga 7Mo4Ni apresentou maior quantidade de fase  $\sigma$  precipitada, máximo de aproximadamente 22% após 100h, no mesmo intervalo de tempo. A taxa de precipitação de fase  $\sigma$  foi maior para a liga 7Mo4Ni comparada às outras ligas. O aumento do teor de Mo e Ni aumentou a taxa de precipitação de fase nas ligas experimentais nessa condição de tratamento térmico.

Figura 81: Difratogramas das ligas experimentais tratadas a 600°C em diversos intervalos de tempo a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni; c) 7Mo4Ni.



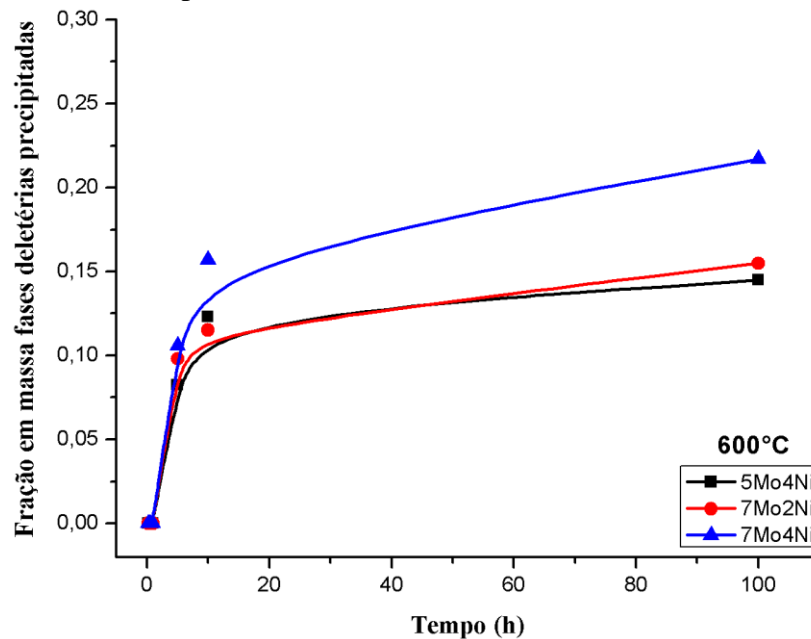
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 82: Refinamento realizado no GSAS para liga 5Mo4Ni tratada a 600°C por 10h



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 83: Fração em massa de fases precipitadas em função do tempo nas ligas experimentais tratadas isotericamente a 600°C



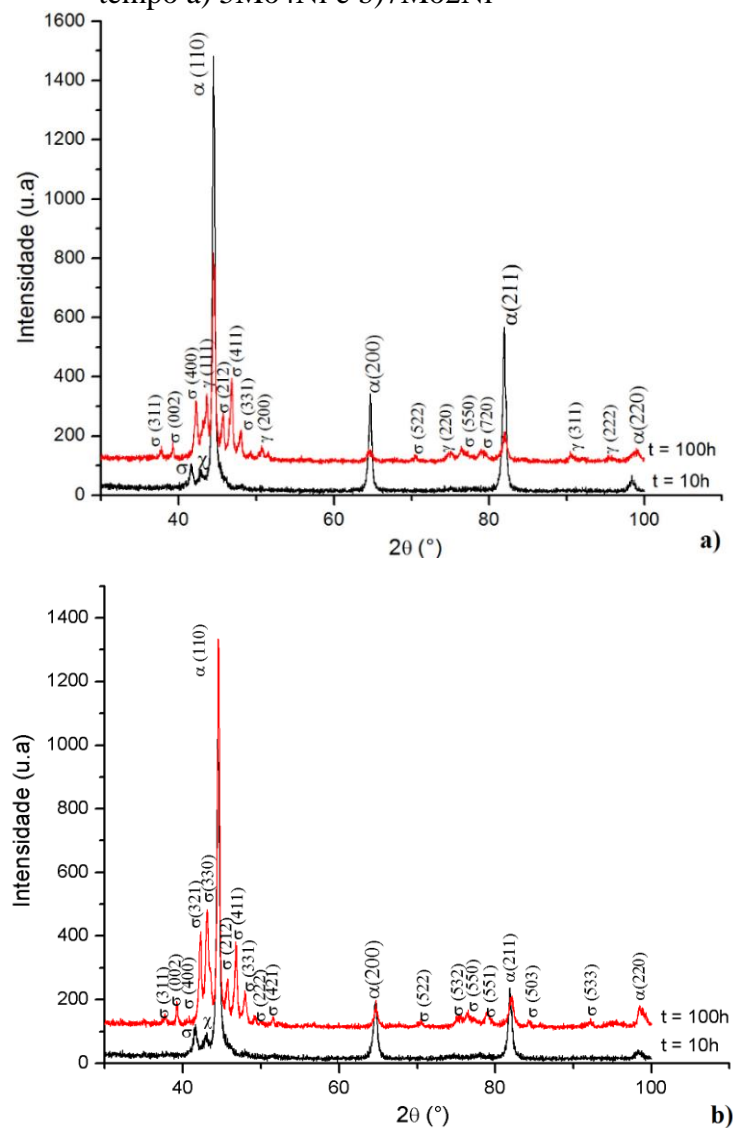
Fonte: Elaborada pela autora

Com relação a cinética de precipitação de fases na temperatura de 700°C (Figura 84 e Figura 85) as ligas com 4%Ni, ou seja, 5Mo4Ni e 7Mo4Ni, apresentaram além da matriz ferrítica a precipitação de fase austenita ( $\gamma$ ). Na liga 5Mo4Ni a fase  $\gamma$  precipitou somente após 100h de tratamento, enquanto para a liga 7Mo4Ni a precipitação de fase  $\gamma$  ocorreu com 10h de

tratamento e foi confirmada com análise de MEV/EDS (Figura 72). Esse aumento na cinética de precipitação de fase  $\gamma$  na liga 7Mo4Ni pode estar relacionado a maior quantidade de fase  $\sigma$  precipitada nesta liga e que favorece a formação de fase  $\gamma$  que se forma nas regiões empobrecidas de Cr e Mo.

A precipitação de fase  $\sigma$  ocorreu em todas as ligas, mas para as ligas com 7%Mo essa precipitação foi identificada após 15 minutos, enquanto que para a liga 5Mo4Ni a fase  $\sigma$  somente foi identificada após 30 minutos de tratamento. A elevação do teor de Mo de 5%Mo para 7%Mo aumentou a cinética de precipitação da fase  $\sigma$ . O aumento da temperatura de 600°C para 700°C favoreceu a precipitação da fase  $\chi$  após 5h de tratamento.

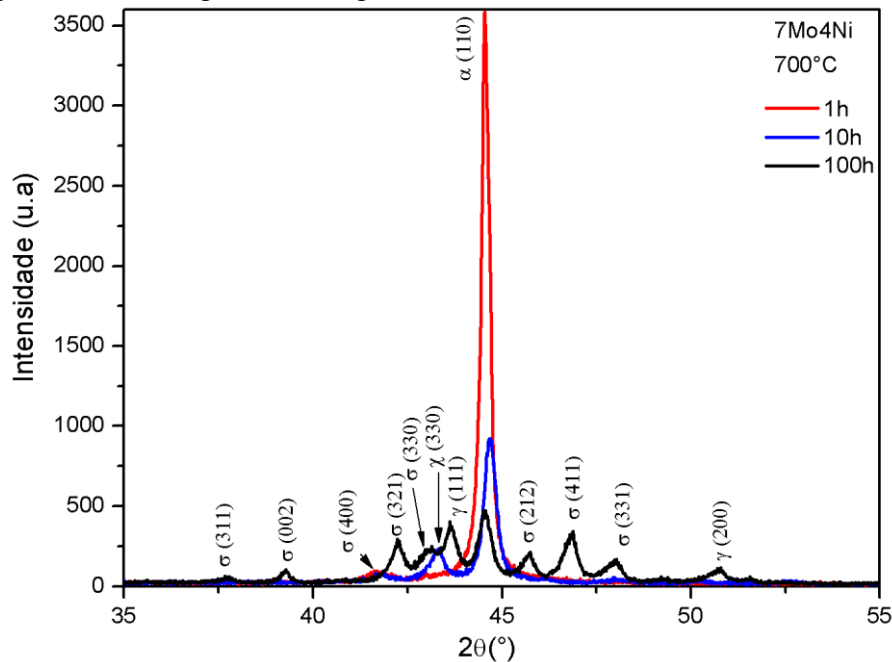
Figura 84: Difratogramas das ligas experimentais tratadas a 700°C em diversos intervalos de tempo a) 5Mo4Ni e b) 7Mo2Ni



Fonte: Elaborada pela autora

Comparando os resultados dos difratogramas da Figura 84 com os resultados obtidos através da termodinâmica computacional (seção 5.1), para a temperatura de 700°C as fases ( $\sigma$ ,  $\chi$  e  $\gamma$ ) favoráveis no Thermo-Calc precipitaram na liga 7Mo4Ni, mas com cinética de transformação diferentes. A Figura 84 apresenta os difratogramas das ligas 5Mo4Ni e 7Mo2Ni tratadas a 700°C no intervalo entre 10h e 100h. Na Figura 85 foi detalhado o intervalo  $2\theta$  entre 35 e 55° da liga 7Mo4Ni tratada a 700°C no intervalo de tempo entre 1h e 100h, destacando a dissolução da fase  $\chi$ , a elevação da quantidade de fase  $\sigma$  e o aumento da precipitação da fase  $\gamma$  após 100h de tratamento, acompanhado da redução da intensidade dos picos de ferrita.

Figura 85: Difratogramas da liga 7Mo4Ni tratada a 700°C em vários tempos

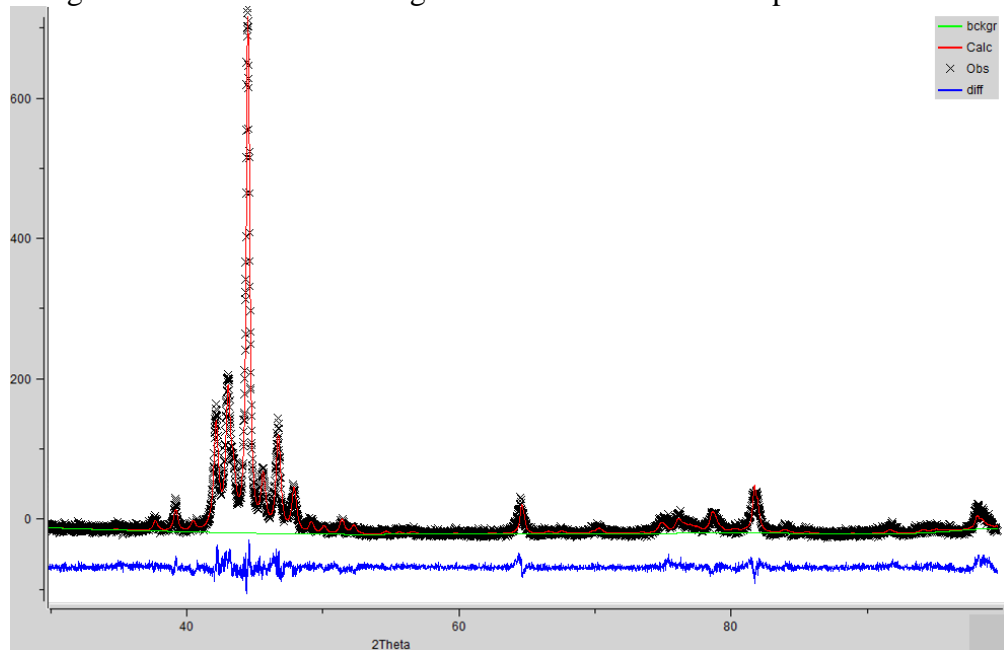


Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 86 apresenta o resultado do refinamento realizado na liga 7Mo2Ni tratada a 700°C por 100h. Esse resultado foi obtido através do GSAS e a quantidade de fases foi calculada para cada intervalo de tempo na temperatura de 700°C para as ligas estudadas.

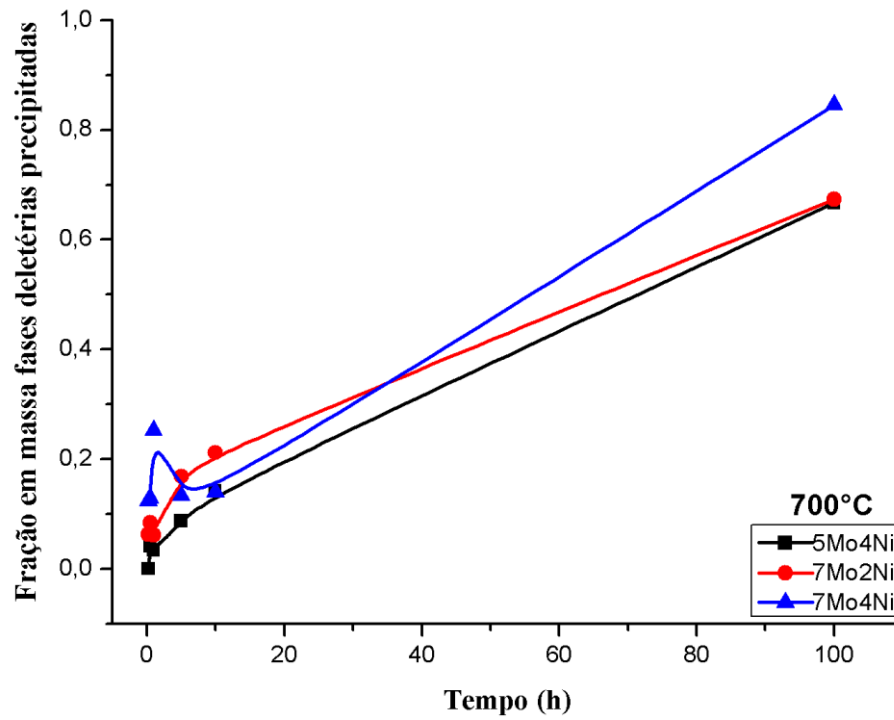
A quantidade de fases deletérias precipitadas após tratamento térmico a 700°C e calculada após refinamento dos difratogramas está resumida na Figura 87. O comportamento das ligas 5Mo4Ni e 7Mo2Ni foi parecido, sendo a quantidade de fases precipitadas na liga 7Mo2Ni ligeiramente maior do que a liga 5Mo4Ni. Enquanto a liga 7Mo4Ni apresentou quantidade de fases precipitadas superior ao calculado para as outras ligas e com taxa de precipitação mais acentuada a partir de 10 horas de tratamento.

Figura 86: Refinamento da liga 7Mo2Ni tratada a 700°C por 100h



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 87: Fração em massa de fases precipitadas em função do tempo nas ligas experimentais tratadas isotericamente a 700°C



Fonte: Elaborada pela autora

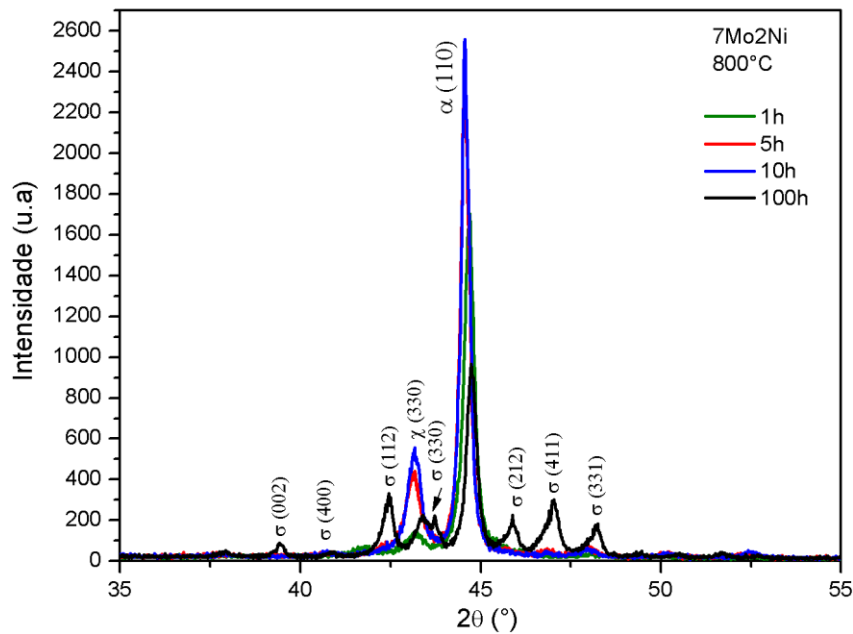






ocorre o aumento da intensidade dos picos da fase  $\chi$  e após 100h de tratamento térmico essa fase foi completamente dissolvida. Enquanto que a fase  $\sigma$  no intervalo entre 1h e 10h foi identificada na difração de raios-X com redução na intensidade dos picos. A presença dessas duas fases ( $\sigma$  e  $\chi$ ) foi confirmada através das imagens de MEV (Figura 71) e com suas respectivas análises químicas através de EDS (Tabela 25). É interessante observar que nos diagramas de fração em massa das fases  $\chi$  e  $\sigma$  calculados no Thermo-Calc (cap. 5, seção 5.2), na faixa de temperatura entre 600 e 700°C, ocorreu o aumento da quantidade de fase  $\chi$  e redução da quantidade de fase  $\sigma$  precipitadas nesse intervalo de temperatura. Comparando o resultado do Thermo-Calc que reporta uma situação de equilíbrio com o observado experimentalmente, esse fenômeno ocorreu na temperatura de 800°C no intervalo de tempo entre 1h e 10h.

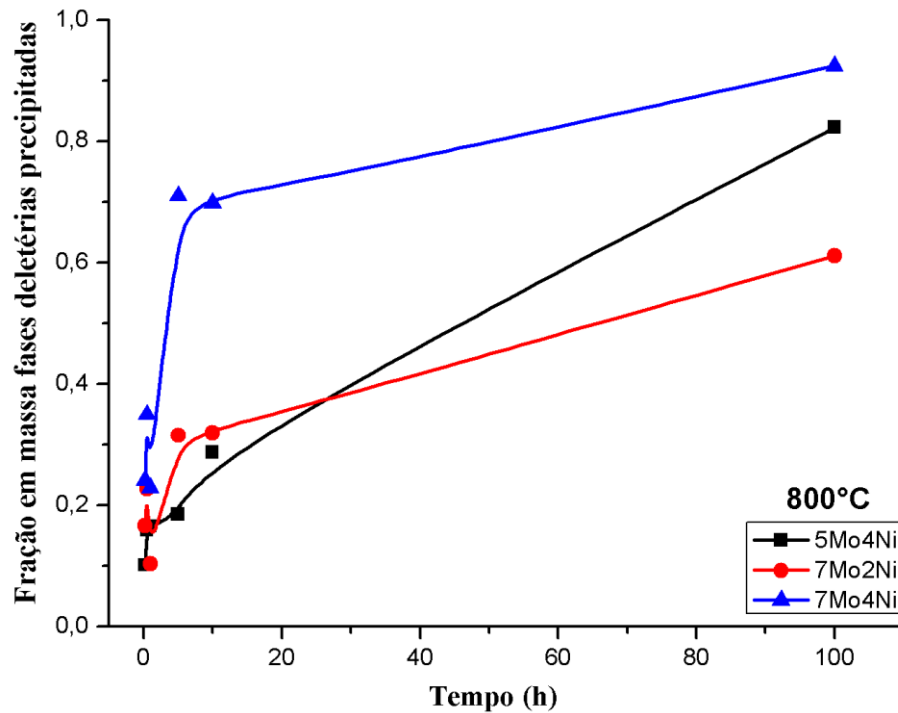
Figura 89: Difratomogramas da liga 7Mo2Ni tratada a 800°C em vários intervalos de tempo



Fonte: Elaborada pela autora

A fração em massa das fases precipitadas nas ligas tratadas a 800°C em função do tempo de tratamento foi calculada e os valores apresentados na Figura 90. Na temperatura de 800°C a liga 7Mo4Ni apresentou maior quantidade de fases deletérias precipitadas em todos os tempos de tratamento e maior taxa de precipitação no intervalo de tempo entre 15 minutos e 1 hora. Após 10 horas de tratamento a liga 5Mo4Ni apresentou maior taxa de precipitação. A liga 7Mo2Ni apresentou menor quantidade de fases precipitadas após 100h de tratamento a 800°C.

Figura 90: Fração em massa de fases precipitadas em função do tempo nas ligas experimentais tratadas isotermicamente a 800°C

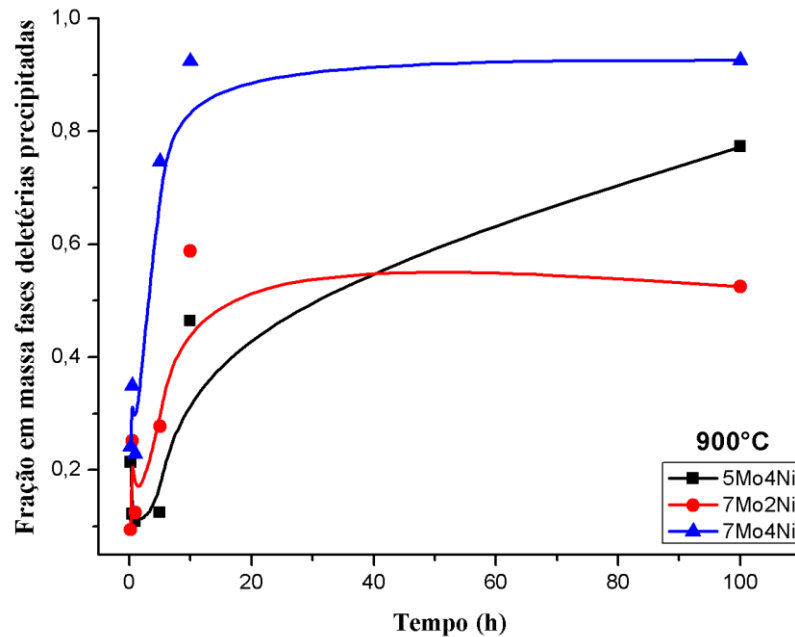


Fonte: Elaborada pela autora

Para tratamentos térmicos a 900°C, a fração em massas de fases para cada liga em função do tempo foi sumarizada na Figura 91. O refinamento das medidas de difração possibilitou a quantificação das fases deletérias precipitadas nessa temperatura.

De acordo com a Figura 91, todas as ligas apresentaram uma redução na quantidade de fase secundária precipitada em intervalos de tempo inferior a 10h de tratamento a 900°C. A cinética de transformação de fases na liga 7Mo4Ni foi superior ao observado para as outras ligas estudadas. A liga 7Mo2Ni apresentou menor cinética de transformação após 10h de tratamento e menor quantidade de fase deletéria precipitada comparada as ligas com 4%Ni.

Figura 91: Fração em massa de fases precipitadas em função do tempo nas ligas experimentais tratadas isotermicamente a 900°C

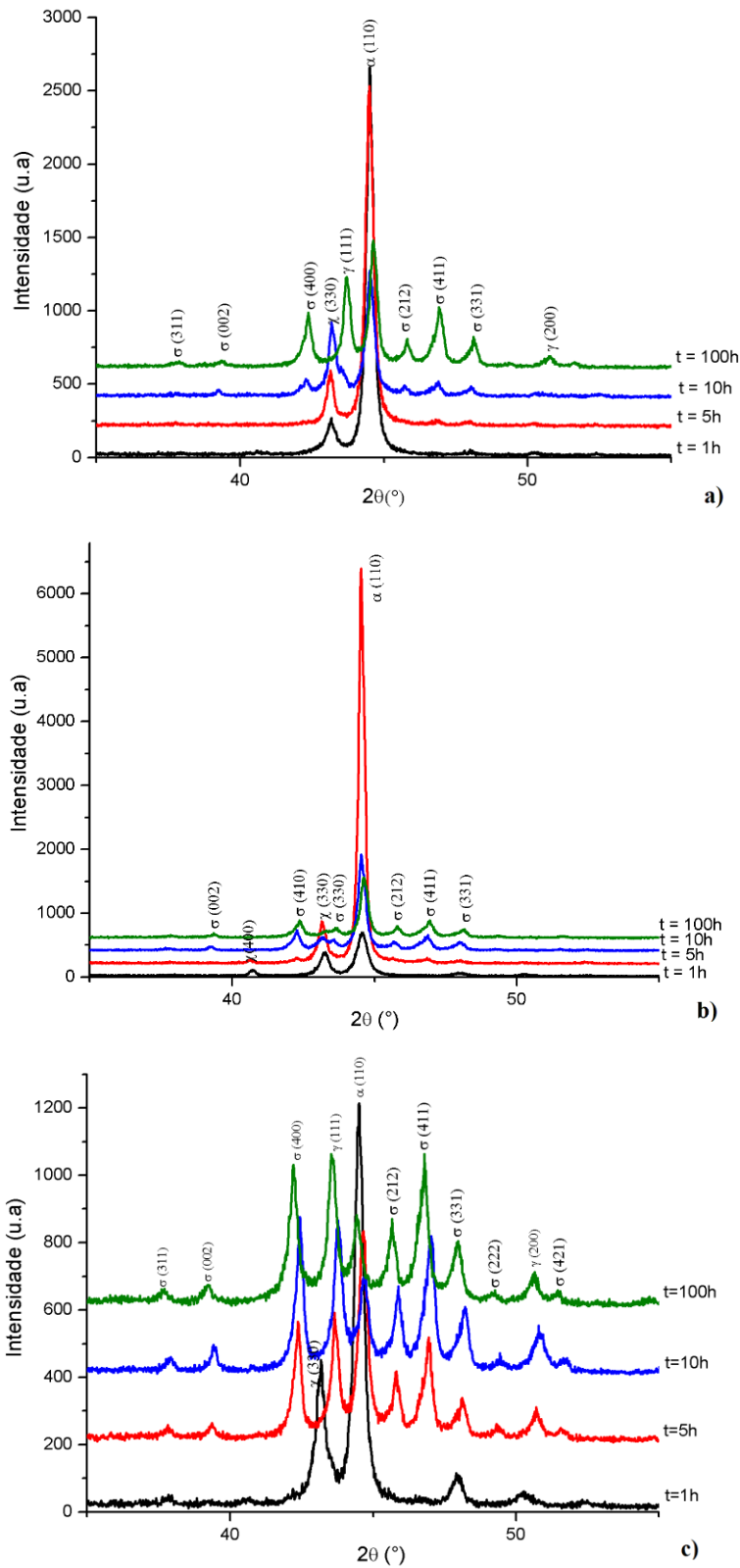


Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 92 mostra os picos difratados nas ligas experimentais tratadas a 900°C em vários tempos para um intervalo angular  $2\theta$  entre 35 e 55°. Os planos correspondentes de cada pico são indicados nos difratogramas. Destacando a precipitação de fase  $\chi$  que ocorreu em todas as ligas para intervalos de tempos de tratamento inferiores a 100h. Entre 1h e 10h de tratamento a 900°C ocorreu o aumento da intensidade dos picos de fase  $\chi$ . Esse mesmo fenômeno foi observado na temperatura de 800°C. A precipitação de fase  $\gamma$  ocorreu na liga 5Mo4Ni após 100h e para a liga 7Mo4Ni a fase  $\gamma$  foi identificada com 5 horas de tratamento a 900°C.

De acordo com os difratogramas (Figura 88, Figura 89 e Figura 92) das ligas tratadas a 800°C e 900°C a precipitação da fase  $\chi$  ocorreu entre 15 minutos e 10h de tratamento, antes da formação de fase  $\sigma$ , que precipitou somente após 5 h de tratamento.

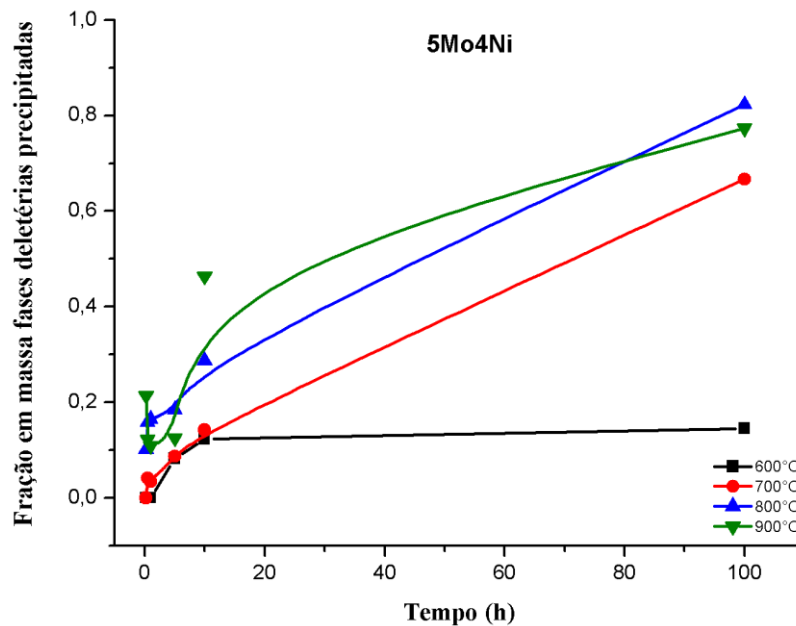
Figura 92: Difratogramas das ligas tratadas a 900°C em diversos intervalos de tempo a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni



Fonte: Elaborada pela autora

Avaliando-se a cinética de precipitação para a liga 5Mo4Ni na Figura 93, observou-se que a taxa de precipitação foi maior na temperatura de 800°C. Na temperatura de 900°C no intervalo de tempo entre 30 minutos e 5 horas ocorreu a redução da quantidade de fases precipitadas. Comparando esse resultado com o apresentado no diagrama da fração em massa das fases calculado no Thermo-Calc (seção 5.2.), na Figura 40 (diagrama da fração em massa de fase  $\sigma$ ) ocorreu a redução da quantidade de fase  $\sigma$  no intervalo de temperatura entre 600°C e 800°C em condições de equilíbrio. No Thermo-Calc a redução de fase  $\sigma$  foi acompanhada de aumento da fase  $\chi$  (Figura 39). Com base nos resultados experimentais, em condição fora do equilíbrio, esse fenômeno ocorreu a uma temperatura mais elevada e a redução da fração de fase precipitada foi menor.

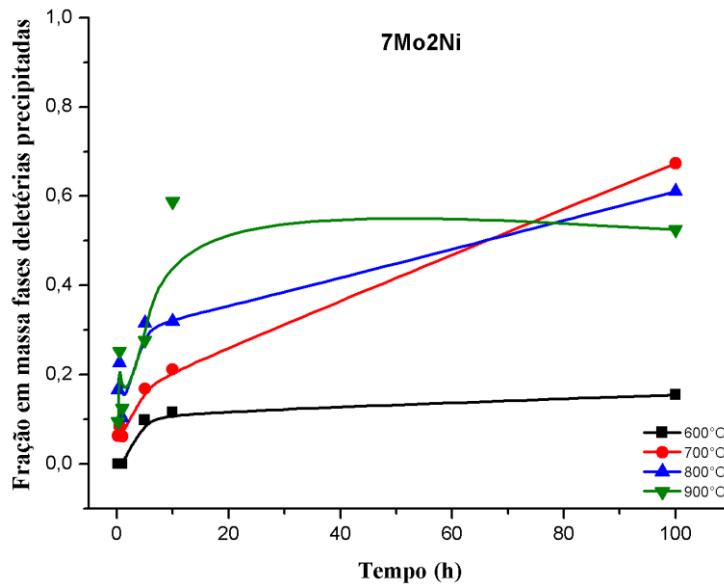
Figura 93: Precipitação de fases em função do tratamento isotérmico na liga 5Mo4Ni



Fonte: Elaborada pela autora

Para a liga 7Mo2Ni a taxa de precipitação foi mais elevada na temperatura de 700°C e foi reduzida com a elevação da temperatura para 800°C e 900°C. O fenômeno de redução da quantidade de fases precipitadas foi observada nas temperaturas de 700°C a 900°C, no intervalo de tempo entre 30 minutos e 5 horas. Como anteriormente, comparando-se com o Thermo-Calc em que essa redução na quantidade de fase  $\sigma$  ocorreu entre 600°C e 800°C, nas condições experimentais a temperatura foi elevada para a faixa entre 700°C e 900°C. A Figura 94 apresenta a relação entre a quantidade de fases precipitadas em função do tempo e da temperatura de tratamento para a liga 7Mo2Ni.

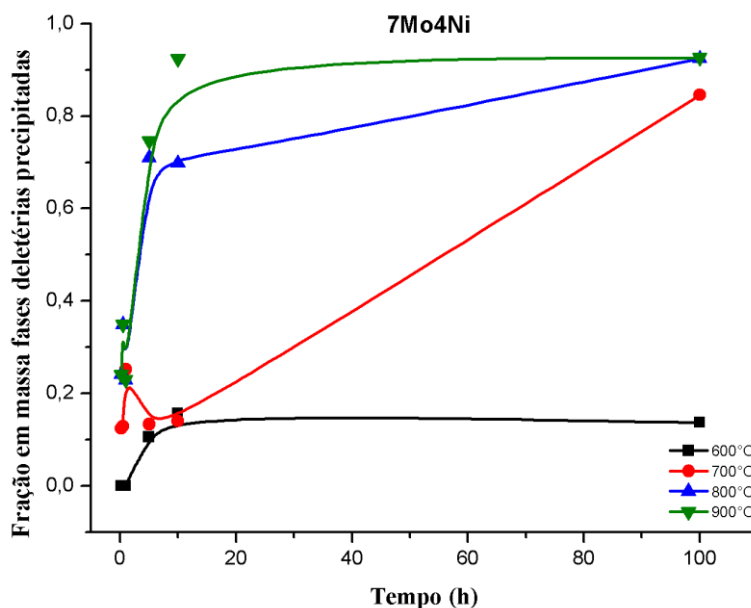
Figura 94: Precipitação de fases em função do tratamento isotérmico na liga 7Mo2Ni



Fonte: Elaborada pela autora

A taxa de precipitação de fases na liga 7Mo4Ni foi maior nas temperaturas de 800°C e 900°C no intervalo de tempo entre 1 h e 5 h. Para tempos de tratamento acima de 10 h a maior taxa de precipitação ocorreu na temperatura de 700°C. A redução de fases precipitadas ocorreu nas temperaturas de 800°C e 900°C no intervalo de tempo entre 30 minutos e 1 h, enquanto para amostras tratadas a 700°C esse fenômeno ocorreu entre 1h e 5h de tratamento. A cinética de precipitação na liga 7Mo4Ni pode ser observada na Figura 95

Figura 95: Precipitação de fases em função do tratamento isotérmico na liga 7Mo4Ni



Fonte: Elaborada pela autora

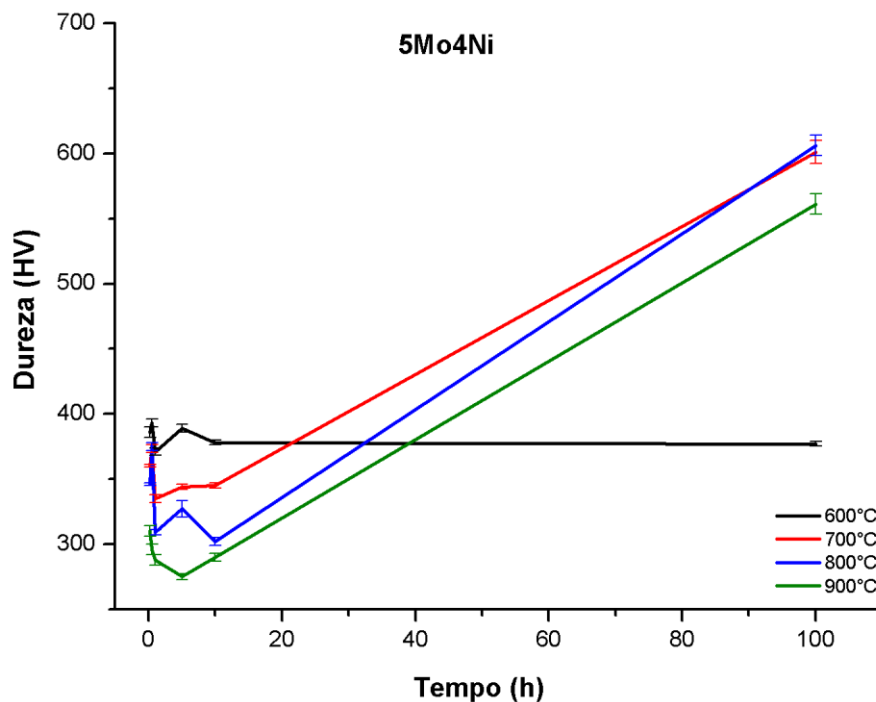
## 8.2 Propriedades Mecânicas

### 8.2.1 Medidas de microdureza Vickers

As Figura 96 , Figura 97 e Figura 98 mostram as curvas de dureza em função do tempo de tratamento para as ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni tratadas isotermicamente nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C e 900°C, respectivamente.

As curvas de dureza para as amostras 5Mo4Ni em função da temperatura e do tempo de tratamento térmico mostraram aumento da dureza com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Comparou-se as curvas de dureza (Figura 96) com as curvas de fração em massa de fase precipitada (Figura 93) para a liga 5Mo4Ni, observou-se o aumento da dureza está nitidamente relacionado à elevação da quantidade de fases deletérias precipitadas. A dureza da liga na temperatura de 900°C tratada por 100h foi de aproximadamente 561HV, menor do que nas temperaturas de 700°C e 800°C, provavelmente devido a maior precipitação de fase  $\gamma$  na temperatura de 900°C (Tabela 32). Observou-se também a redução da dureza no intervalo entre 30 minutos e 5 horas da amostra tratada a 900°C que estaria relacionada a redução da quantidade de fase  $\sigma$  observada anteriormente (Figura 93). A precipitação de fase  $\gamma$  teve início na temperatura de 800°C após 10h de tratamento proporcionando uma queda da dureza nesse ponto da curva.

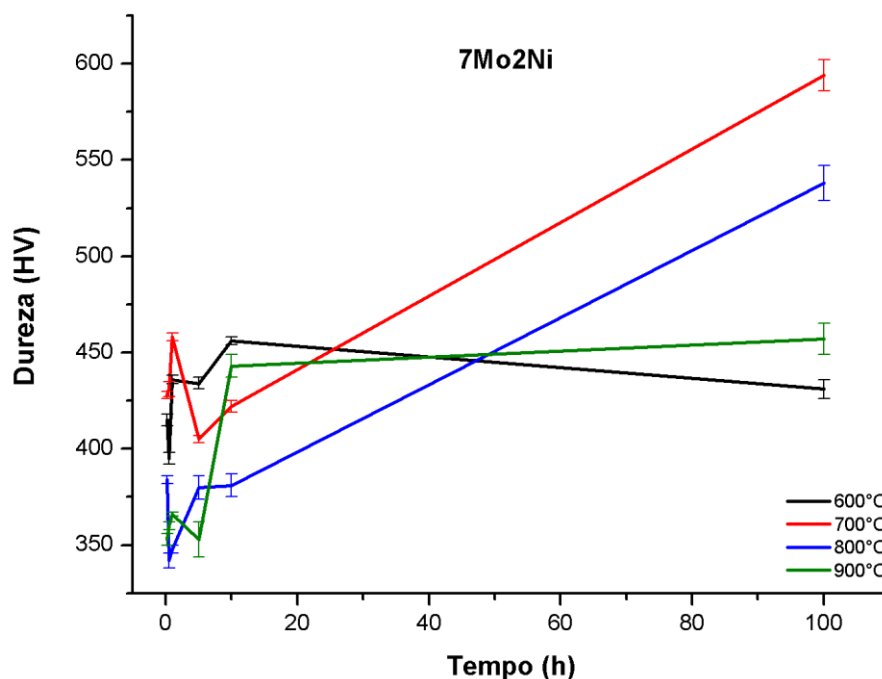
Figura 96: Variação da dureza em função do tratamento isotérmico para a liga 5Mo4Ni



Fonte: Elaborada pela autora

Comparando as medidas de dureza na Figura 97 com a quantidade de fases precipitadas na Figura 94 para a liga 7Mo2Ni, observou-se que o perfil das curvas de dureza acompanhou as curvas de fração em massa de fases precipitadas, com a dureza máxima ocorrendo para amostras tratadas a 700°C por 100h de aproximadamente 594HV, exatamente na condição de maior precipitação de fases deletérias. A redução da quantidade de fase deletéria precipitada provocou a redução na dureza das amostras tratadas no intervalo entre 30 minutos e 5 horas nas temperaturas de 700°C, 800°C e 900°C.

Figura 97: Variação da dureza em função do tratamento isotérmico para a liga 7Mo2Ni

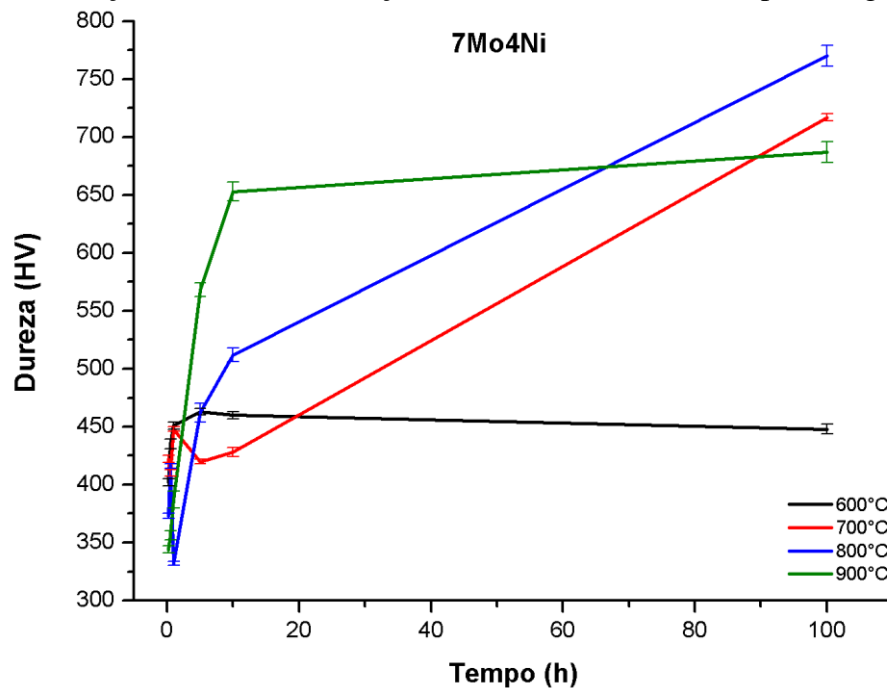


Fonte: Elaborada pela autora

Avaliando comparativamente o efeito da precipitação de fases deletérias (Figura 95) na dureza (Figura 98) da liga 7Mo4Ni, observou-se que a dureza foi elevada com o aumento da temperatura de 600°C para 800°C, intervalo em que ocorreu maior quantidade de fases precipitadas. Na temperatura de 900°C após 100h de tratamento, mesmo apresentando maior quantidade de fase precipitada a dureza foi menor do que nas temperaturas de 700°C e 800°C. Provavelmente este comportamento é devido a maior quantidade de fase  $\gamma$  precipitada nas amostras tratadas a 900°C por 100h. A redução de fases deletérias precipitadas provocou a redução da dureza no intervalo entre 30 minutos e 1 hora para as amostras tratadas a 800°C e 900°C e no intervalo entre 1 hora e 5 minutos na temperatura de 700°C, associada a redução da quantidade de fase  $\sigma$ .



Figura 98: Variação da dureza em função do tratamento isotérmico para a liga 7Mo4Ni



Fonte: Elaborada pela autora

A relação entre o aumento da quantidade de fase intermetálicas precipitadas, como  $\sigma$  e  $\chi$ , e a elevação da dureza em aços inoxidáveis ferríticos foi identificada por vários pesquisadores, em aços inoxidáveis ferríticos AISI 444 tratados entre 560°C e 800°C (TAVARES *et al.*, 2008), em aços inoxidáveis superferríticos contendo 26%Cr3%Mo com adição de Ti e Nb (DOWLING *et al.*, 1999) e em aços inoxidáveis ferríticos várias composições (VAN ZWIETEN e BULLOCH, 1993). Os resultados obtidos no presente trabalho, observou-se a redução da dureza associada a precipitação de austenita. Vários pesquisadores observaram que a adição de Ni nos aços inoxidáveis, promove a precipitação de austenita, reduz a dureza, eleva a tensão de escoamento e a tenacidade dos aços inoxidáveis (BUBANI *et al.*, 2007) (VAN ZWIETEN e BULLOCH, 1993)

### 8.3 Propriedade de Corrosão

#### 8.3.1 Ensaios de Polarização Linear

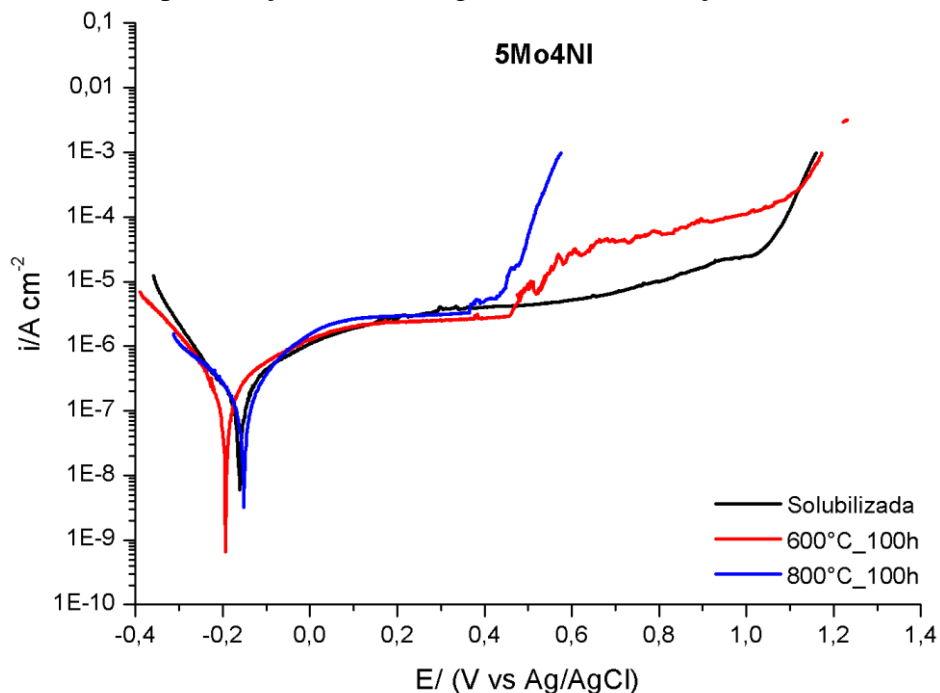
As Figuras 99, 100 e 101, mostram as curvas de polarização linear em função da variação da composição química e da temperatura de tratamento térmico para as ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni, respectivamente. O intuito foi avaliar os efeitos da precipitação de fases deletérias na resistência à corrosão das ligas experimentais comparando amostras no estado solubilizadas, tratadas a 600°C por 100h e tratadas a 800°C por 100h.

A liga 7Mo4Ni tratada a 800°C por 100h apresentou potencial de pite e faixa de potencial de passivação inferior aos valores observados para a mesma liga na condição tratada a 600°C por 100h. Enquanto o potencial de corrosão e a densidade de corrente de passivação foram superiores aos obtidos a 600°C.

Nas curvas de polarização linear da liga 5Mo4Ni (Figura 99) o potencial de corrosão das amostras solubilizadas ( $E_{\text{corr}} = -0,16\text{V}$ ) e tratadas a 800°C ( $E_{\text{corr}} = -0,15\text{V}$ ) foi maior do que o potencial de corrosão das amostras tratadas a 600°C ( $E_{\text{corr}} = -0,18\text{V}$ ). As amostras de 5Mo4Ni tratadas a 800°C apresentaram potencial de pite ( $E_p = 0,35\text{V}$ ) e faixa de potencial de passivação ( $\Delta E_{\text{pass}} = 0,4\text{V}$ ) inferiores ao apresentado para as amostras tratadas a 600°C,  $E_p = 0,41\text{V}$  e  $E_{\text{corr}} = 0,46\text{V}$ . A densidade de corrente de passivação para as amostras a 800°C foi superior ao das amostras tratadas a 600°C. Ambas as condições de tratamentos térmicos, 600°C e 800°C por 100h, apresentaram resultados que indicaram pior desempenho comparados a condição solubilizada, mas na condição tratadas a 800°C as amostras se mostraram com maior suscetibilidade à corrosão.

Comparando os resultados obtidos nos ensaios de polarização para a liga 5Mo4Ni (Figura 99) na temperatura de 800°C por 100h, com a fração em massa de fases deletérias precipitadas nesta liga (Figura 93), observou-se que a menor resistência à corrosão nessa condição está associada a maior quantidade de fases deletérias precipitadas.

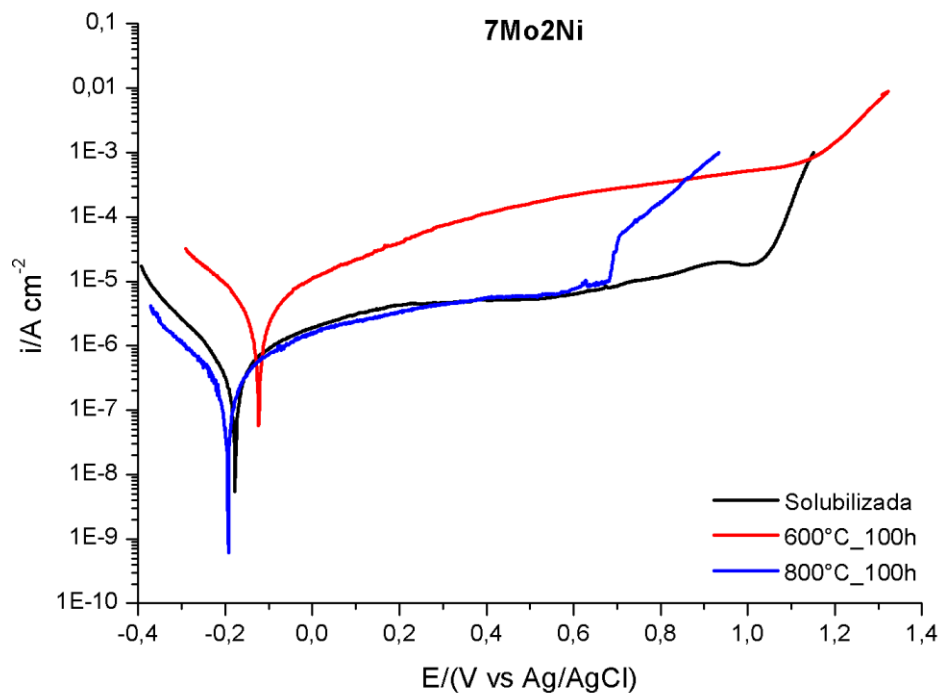
Figura 99: Curvas de polarização linear da liga 5Mo4Ni em função do tratamento térmico



Fonte: Elaborada pela autora

Avaliando-se as curvas de polarização para a liga 7Mo2Ni na Figura 100, as amostras tratadas a 600°C por 100h apresentaram potencial de corrosão maior do que as amostras solubilizadas e tratadas a 800°C. O potencial de pite e a faixa de potencial de passivação das ligas tratadas a 600°C foi superior ao resultado obtido nas amostras tratadas a 800°C, embora a densidade de corrente de passivação tenha sido maior na condição tratada a 600°C.

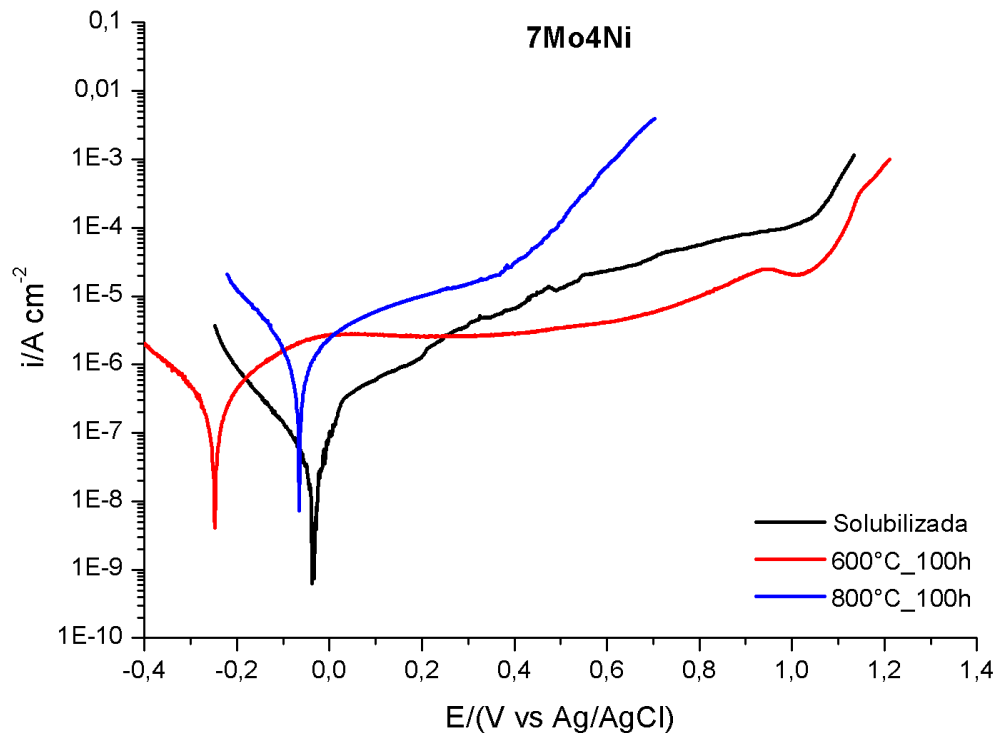
Figura 100: Curvas de polarização linear da liga 7Mo2Ni em função do tratamento térmico



Fonte: Elaborada pela autora

A liga 7Mo4Ni tratada a 800°C por 100h apresentou potencial de pite e faixa de potencial de passivação inferior aos valores observados para a mesma liga na condição tratada a 600°C. Enquanto o potencial de corrosão e a densidade de corrente de passivação foram superiores aos obtidos a 600°C.

Figura 101: Curvas de polarização linear da liga 7Mo4Ni em função do tratamento térmico



Fonte: Elaborada pela autora

Os parâmetros de corrosão extraídos a partir das curvas de polarização apresentadas nas Figura 99, Figura 100 e Figura 101 estão apresentados na Tabela 33 para as ligas experimentais tratadas a 600°C e 800°C por 100h.

Tabela 33: Valores de  $E_{corr}$ ,  $E_p$ ,  $\Delta E_{pass}$  e  $i_{pass}$  extraídos das curvas de polarização linear das ligas tratadas a 600°C e 800°C por 100h

Ligas	Temperatura (°C)	$E_{corr}$ (V)	$E_p$ (V)	$\Delta E_{pass}$ (V)	$i_{pass}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )
5Mo4Ni	600	-0,18	0,41	0,46	1,92
	800	-0,15	0,35	0,4	2,4
7Mo2Ni	600	-0,24	1,14	1,16	23
	800	-0,2	0,68	0,76	1,3
7Mo4Ni	600	-0,12	1,04	1,1	2,5
	800	-0,07	0,4	0,44	6,8

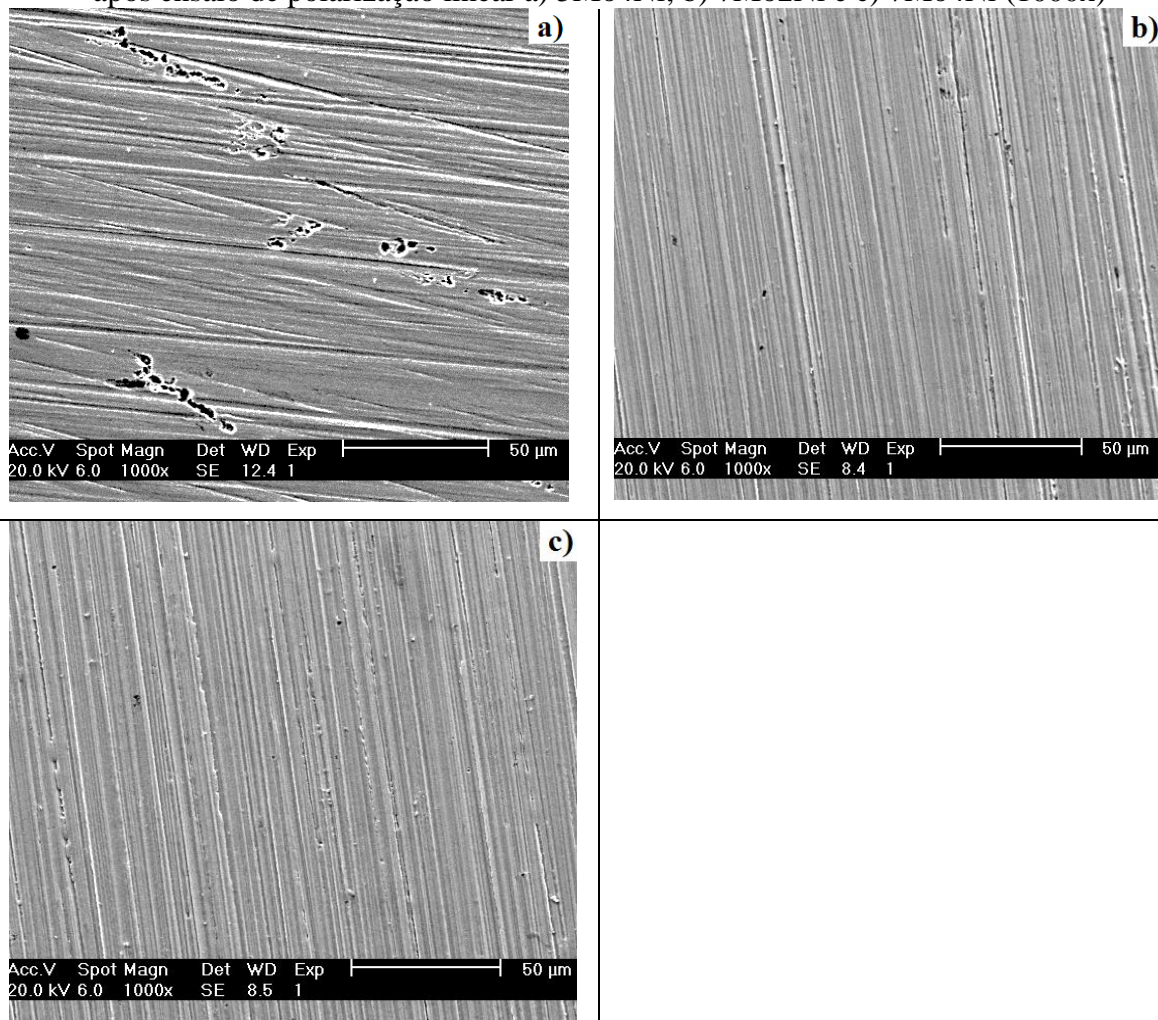
Fonte: Elaborada pela autora

Comparando as ligas tratadas a 600°C por 100h, a liga 5Mo4Ni apresentou menor densidade de corrente de passivação o que indicaria maior resistência à corrosão, no entanto, essa liga também possui valores bem inferiores de potencial de pite e faixa de passivação o que indicaria menor estabilidade da camada passiva. Para as ligas com 7%Mo ocorreu o aumento da densidade de corrente de passivação, e também, valores superiores de potenciais de pite e de

faixa de passivação. Nessas condições, a observação da superfície das amostras após ensaio de polarização nas ligas tratadas a 600°C poderia esclarecer melhor essa questão.

A Figura 102 mostra as imagens de MEV das superfícies das ligas tratadas a 600°C por 100h após ensaio de polarização linear. A análise da superfície das amostras revela o aparecimento de pequenos pites nas amostras 7Mo2Ni e 7Mo4Ni, enquanto a liga 5Mo4Ni a quantidade e tamanho de pites na superfície foi superior ao observado nas ligas com 7%Mo. Dessa forma, observou-se que os maiores potenciais de pite e de faixa de passivação tornaram as ligas 7%Mo menos suscetíveis à corrosão por pite em meio contendo cloreto (3,5% NaCl) quando comparadas a liga 5Mo4Ni.

Figura 102: Superfície das ligas experimentais tratadas isotermicamente a 600°C por 100h após ensaio de polarização linear a) 5Mo4Ni; b) 7Mo2Ni e c) 7Mo4Ni (1000x)

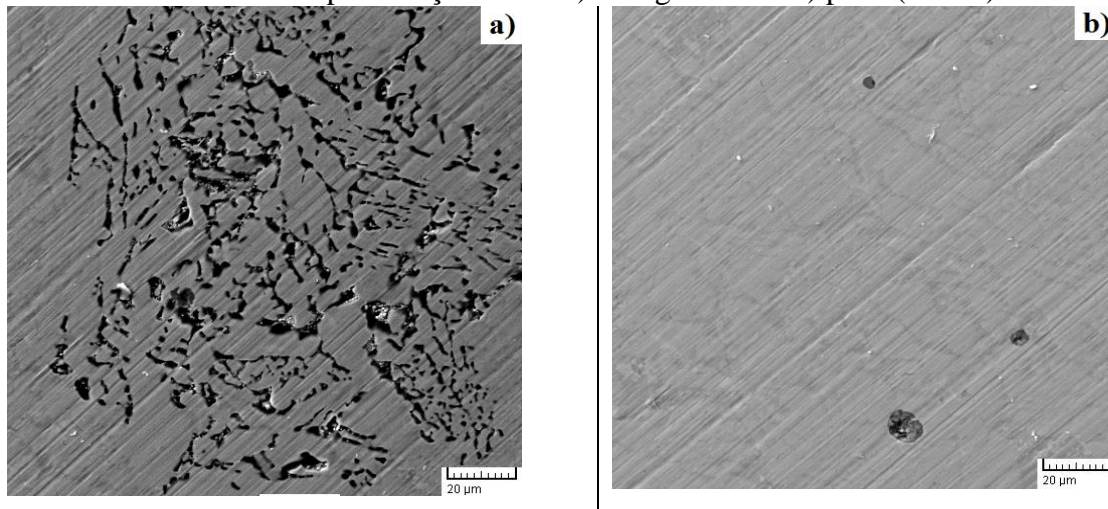


Fonte: Elaborada pela autora

Comparando as ligas tratadas a 800°C por 100h, a liga 7Mo2Ni foi a que apresentou melhor resistência à corrosão por pite em meio contendo cloreto indicada pela menor densidade de corrente de passivação. Além disso, essa liga também obteve maior potencial de pite e maior faixa de passivação, indicando maior estabilidade do filme passivo. Enquanto as ligas contendo 4%Ni mostraram elevação da densidade de corrente passiva indicando maior suscetibilidade a corrosão, associado a isso, menores potenciais de pite e de faixa de passivação. As imagens de MEV (Figura 103 e Figura 104) das superfícies das amostras tratadas a 800°C após ensaios de polarização confirmou essa observação.

A superfície da amostra 5Mo4Ni tratada a 800°C por 100h após ensaio de polarização revela a ocorrência de regiões com corrosão intergranular e corrosão por pites dispersos na superfície. A Figura 103 mostra as imagens de MEV de duas regiões na liga 5Mo4Ni tratada a 800°C por 100h após ensaio de polarização linear.

Figura 103: Superfície da liga 5Mo4Ni tratadas isotermicamente a 800°C por 100h após ensaio de polarização linear a) intergranular e b) pites (1000x)

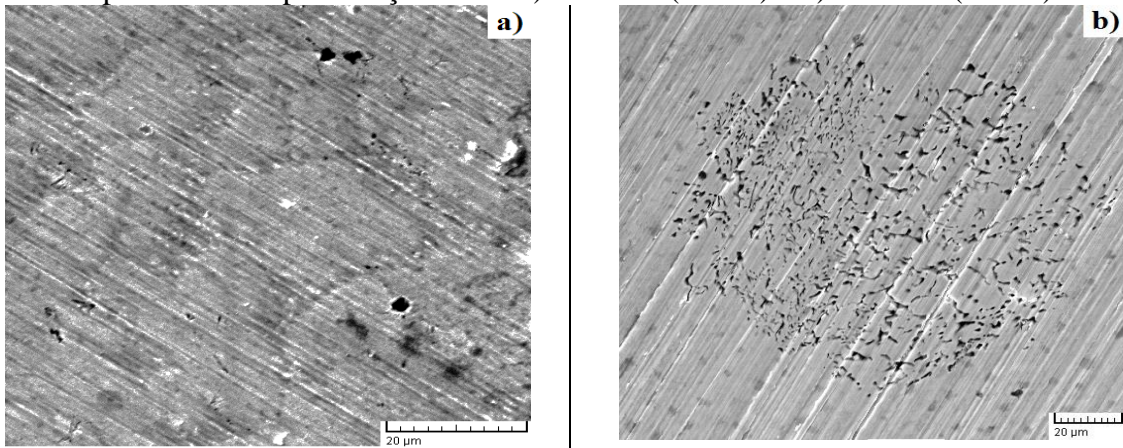


Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 104 mostra imagens de MEV das superfícies das ligas 7Mo2Ni e 7Mo4Ni tratadas a 800°C por 100h após o ensaio de polarização. Na liga 7Mo2Ni ocorreu corrosão por pite, com pites distribuídos por toda a superfície submetida ao ensaio de corrosão. Enquanto a liga 7Mo4Ni a superfície ficou parecida com o observado anteriormente para a liga 5Mo4Ni, com regiões que sofreram corrosão intergranular e com pites distribuídos na superfície.



Figura 104: Superfície das ligas experimentais tratadas is termicamente a 800°C por 100h após ensaio de polarização linear a) 7Mo2Ni (2000x) e b) 7Mo4Ni (1000x)



Fonte: Elaborada pela autora

## 9 CONCLUSÕES

Com base nos resultados teóricos obtidos no presente trabalho sobre o estudo da cinética de transformação de fases em novos aços inoxidáveis superferríticos com alto teor de Mo, por análise de termodinâmica computacional em condições de equilíbrio foi possível concluir que:

1. A precipitação de fases intermetálicas ( $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $\mu$ ) são termodinamicamente favoráveis em todas as composições estudadas na faixa de temperatura entre 400°C e 1000°C e que para as ligas contendo 4% de Ni a fase  $\gamma$  pode ocorrer entre 600°C e 1100°C.
2. A fase  $\chi$  se precipita entre 450°C e 950°C após a precipitação de fase  $\sigma$  (entre 400°C e 1100°C) A máxima quantidade de fase  $\chi$  corresponde a uma redução na quantidade de fase  $\sigma$ .
3. A quantidade de fase  $\alpha'$  precipitada aumenta com a adição de Mo e redução do teor de Ni. Não ocorre a formação de fase  $\alpha'$  para temperaturas superiores a 450°C em nenhuma das composições analisadas calculadas pelo Thermo-Calc;
4. Para as ligas com 4% de Ni, na faixa de temperatura entre 700°C e 900°C, a quantidade de fase  $\alpha$  (ferrita) é igual a zero, correspondendo à máxima precipitação de fases  $\sigma$  e  $\gamma$  de acordo com os cálculos termodinâmicos;

Com relação às ligas solubilizadas concluiu-se que:

5. Nas ligas solubilizadas o parâmetro de rede da ferrita aumentou com a adição de Mo e a redução do teor de Ni.
6. A liga 7Mo4Ni solubilizada submetida a ensaio de polarização apresentou resultados que indicaram maior suscetibilidade a corrosão por pite com menor estabilidade do filme passivo quando comparado as ligas 5Mo4Ni e 7Mo2Ni nas mesmas condições em meio contendo cloreto (3,5% NaCl);

Com relação à cinética de transformação nas temperaturas de 400 e 475°C, as conclusões experimentais mais relevantes obtidas foram que:

7. A cinética de transformação das ligas tratadas a 400°C e 475°C ampliou a faixa de precipitação e a quantidade de fase  $\alpha'$  quando comparada aos cálculos no equilíbrio do Thermo-Calc.
8. Os resultados experimentais revelaram a precipitação de fase  $\alpha'$  nas ligas envelhecidas a 400°C e 475°C. O que não foi observado durante a simulação computacional.



9. A precipitação de fase  $\alpha'$  nas amostras tratadas a 400°C e 475°C provocou aumento na dureza e redução da fase ferrítica (magnética), essas alterações foram mais acentuadas nas ligas tratadas a 475°C.
10. A suscetibilidade à corrosão por pite das ligas envelhecidas a 475°C foi superior ao observado para as amostras tratadas a 400°C. A liga 7Mo4Ni apresentou a menor resistência à corrosão em ambas as condições de tratamento comparada às outras ligas estudadas.
11. As ligas 5Mo4Ni e 7Mo2Ni tratadas a 400°C por 1000h apresentaram suscetibilidade a corrosão aproximadas. Quanto tratadas a 475°C por 1000h a liga 5Mo4Ni apresentou maior estabilidade do filme passivo e menor suscetibilidade a corrosão do que a liga 7Mo2Ni.

Com relação ao estudo da cinética de transformação de fases nas temperaturas de 600°C a 900°C através da caracterização microestrutural das ligas experimentais foi possível concluir que:

12. Nas ligas 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni tratadas nas temperaturas de 600°C e 700°C a fase  $\sigma$  formou-se antes da fase  $\chi$ , que precipitou em pequenas quantidades após 5h de tratamento. Para temperaturas mais elevadas de 800°C e 900°C, a fase  $\chi$  precipitou após 15 min de tratamento, antes da fase  $\sigma$ , que precipitou somente após 5h de tratamento.
13. Na liga 5Mo4Ni a precipitação de fase  $\sigma$  iniciou no contorno de grão com forma alongada e no interior do grão em forma de placas facetadas na temperatura de 600°C. No interior do grão a fase  $\sigma$  evoluiu para a formação de dendritas (700°C) que cresceram formando aglomerados lamelares nas temperaturas de 800°C e 900°C.
14. Para temperaturas de 600°C e 700°C, na liga 5Mo4Ni, a fase  $\chi$  precipitou no interior da fase  $\sigma$  no contorno de grão. No interior do grão, a fase  $\chi$  precipitou dispersa na matriz e também dentro da fase  $\sigma$  nas dendritas e nos aglomerados. A morfologia da fase  $\chi$  se assemelha a pequenos bastonetes na matriz e no interior das dendritas a fase  $\chi$  apresentou-se na forma de pequenos grãos.
15. Na liga 7Mo2Ni o início da precipitação de fase  $\sigma$  ocorreu no contorno de grão e pontos triplos como placas com bordas arredondadas e dispersa na matriz com forma mais facetada. O aumento do tempo e temperatura de tratamento elevou a quantidade de fases  $\sigma$  precipitada com morfologia de bordas arredondada nos contornos e placas alongadas ou facetadas na matriz.

16. Na liga 7Mo2Ni a fase  $\chi$  precipitou inicialmente no contorno de grão na forma de placas juntamente com pequenas quantidades de fase  $\sigma$  e também dispersa na matriz em pequenos grãos.
17. Na liga 7Mo4Ni a fase  $\sigma$  precipitou nos contornos de grão formando pequenas regiões em forma de placas arredondadas e na matriz ferrítica com morfologia alongada ou em forma de placas facetadas.
18. A formação de fase  $\gamma$  nas ligas contendo 4% Ni ocorreu por meio de uma reação eutetóide do tipo  $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$ , formando aglomerados lamelares. Na liga 5Mo4Ni a fase  $\gamma$  precipitou em forma de placas envolvida por fase  $\sigma$  formadas a partir da fase  $\alpha$  formando aglomerados lamelares na temperatura de 800°C após 10h. Na liga 7Mo4Ni a fase austenita ( $\gamma$ ) formou-se nos contornos de grão juntamente com a fase  $\sigma$  e cresceu em direção à matriz ferrítica. O aumento da quantidade de fase  $\gamma$  provoca acentuada redução da matriz ferrítica.
19. Para as amostras tratadas por 100h observou-se o aumento da quantidade de fases  $\sigma$  e  $\gamma$  precipitadas associada a redução da quantidade de fase  $\alpha$  nas ligas com 4%Ni. Para a liga 7Mo2Ni ocorreu o aumento do tamanho de grão das fases  $\sigma$  e  $\alpha$ .
20. Os mapas de composição das ligas experimentais identificaram a precipitação de carbonetos  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , de nitretos Ti e/ou Nb e precipitados formados por óxido de Mg e Al envolvidos por nitretos de Ti e/ou Nb.
21. Todas as ligas experimentais apresentaram a redução da quantidade de fases secundárias precipitadas na faixa de temperatura entre 700°C e 900°C no intervalo de tempo entre 30min e 5h, caracterizado pelo aumento da quantidade de fase  $\chi$  precipitada e redução da quantidade de fase  $\sigma$ .
22. A liga 7Mo4Ni apresentou maior taxa de precipitação e maior quantidade de fases secundárias precipitadas nas temperaturas estudadas (600°C-900°C).
23. A taxa de precipitação de fases das ligas 5Mo4Ni e 7Mo2Ni nas temperaturas de 600°C e 700°C são semelhantes. A liga 7Mo2Ni apresentou menor taxa de precipitação e a menor quantidade de fases precipitadas para temperaturas de 800°C e 900°C após 10h de tratamento.

Com relação ao estudo da cinética de transformação nas temperaturas de 600°C a 900°C por meio das medidas de dureza e ensaios de polarização foi possível concluir que:

24. Os perfis das curvas de dureza assemelham-se aos perfis das curvas de fração de fases deletérias precipitadas. O aumento ou redução da dureza relacionou-se, respectivamente, ao aumento ou redução da quantidade de fase deletéria precipitada.
25. Para as ligas contendo 4%Ni a precipitação de fase  $\gamma$  provocou a redução na dureza dessas ligas.
26. A liga 7Mo2Ni tratada a 600°C e 800°C por 100h apresentou menor suscetibilidade a corrosão por pite em meio contendo cloreto (3,5% NaCl) do que as outras ligas estudadas nas mesmas condições. Nas ligas contendo 4%Ni tratadas a 800°C por 100h, além da corrosão por pite, também ocorreu corrosão intergranular.
27. A liga 7Mo2Ni apresentou menor quantidade de fases deletérias precipitadas, menor dureza e menor suscetibilidade a corrosão comparada às outras ligas estudadas entre 600 e 900°C. Estudos mais detalhados nas ligas 5Mo4Ni e 7Mo2Ni sobre tenacidade, conformabilidade, soldabilidade e resistência a corrosão em outros meios são necessários para melhor avaliar sua aplicabilidade.

## 10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar estudos de termodinâmica computacional com o software DICTRA de simulação da cinética de precipitação e transformação de fases nas ligas em estudo e comparar com os resultados experimentais.

Estudar o efeito da precipitação de fases na tenacidade das ligas através de ensaios de impacto em diversas condições de tratamentos térmicos nas temperaturas de 400°C e 475°C;

Realizar estudos de microscopia de transmissão para observar as características microestruturais das fases deletérias precipitadas a 400°C e 475°C;

Realizar ensaios de PERC (polarização eletroquímica de reativação cíclica) nas ligas tratadas em diversas condições de envelhecimento a 400°C e 475°C;

Estudar a precipitação de fase  $\mu$  em temperaturas inferiores a 400°C e comparar com os resultados obtidos com os cálculos por termodinâmica computacional;

Quantificar as fases precipitadas nas ligas experimentais em diversas condições de tratamentos térmicos entre 600°C e 900°C utilizando a técnica de EBSD. Comparar resultados obtidos na quantificação de fases através das técnicas de EBSD e DRX.

Estudar as características microestruturais dos carbonetos e nitretos por microscopia de transmissão nas temperaturas entre 600°C e 900°C em diversas condições de tratamento.

Efetuar ensaios mecânicos de tração e impacto nas ligas tratadas entre 600°C e 900°C em diversas condições de tratamento.

Realizar estudos de textura cristalográfica nas ligas após laminação a frio com diferentes reduções de espessura.

## 10. Sugestões para trabalhos futuros

Realizar ensaios de corrosão utilizando diversas técnicas como: potencial de circuito aberto, temperatura crítica de pite, perda de massa e impedância eletroquímica nas ligas em diversas condições de tratamentos térmicos entre 600°C e 900°C.

Avaliar a soldabilidade das ligas através da determinação de parâmetros de operação mais adequados considerando os processos de soldagem por fusão TIG e MIG/MAG;

Identificar as principais transformações metalúrgicas decorrentes da soldagem através da variação do nível de energia, com e sem a adição de material, e determinar as propriedades mecânicas e de corrosão pós soldagem.

## 11 APÊNDICE

### 11.1 Medidas de microdureza Vickers das amostras em diferentes condições de tratamentos térmicos

A Tabela 34 apresenta as medidas de microdureza Vickers (HV) para as ligas experimentais tratadas a 400°C e 475°C e os valores se referem às curvas apresentadas na Figura 55.

Tabela 34: Medidas de microdureza (HV) das ligas experimentais tratadas a 400°C e 475°C

Tratamento térmico a 400°C					
Ligas	1h	10h	100h	500h	1000h
5Mo4Ni	380 ± 1	433±2	486±1	519±4	508±3
7Mo2Ni	371±1	381±1	425±4	474±3	526±2
7Mo4Ni	334±1	400±1	417±2	502±3	534±3
Tratamento térmico a 475°C					
Ligas	1h	10h	100h	500h	1000h
5Mo4Ni	445±2	427±2	573±2	655±4	658±2
7Mo2Ni	380±3	447±2	560±2	713±3	692±1
7Mo4Ni	459±2	461±2	561±3	728±3	742±2

Fonte: Elaborada pela autora

Os valores de microdureza (HV) apresentados nas Tabelas 35 e 36 para as amostras tratadas a 600°C e 700°C foram utilizados para a construção das Figuras 96, 97 e 98 da variação da dureza em função do tratamento térmico.

Tabela 35: Medidas de microdureza (HV) das ligas experimentais tratadas a 600°C e 700°C

Tratamento térmico 600°C						
Ligas	0,25h	0,5h	1h	5h	10h	100h
5Mo4Ni	386±4	393±3	371±3	389±3	378±2	377±2
7Mo2Ni	415±3	495±3	436±2	434±3	456±2	431±5
7Mo4Ni	402±3	435±4	451±3	463±3	460±3	448±4
Tratamento térmico 700°C						
Ligas	0,25h	0,5h	1h	5h	10h	100h
5Mo4Ni	360±1	373±3	335±3	344±2	345±2	601±9
7Mo2Ni	428±2	431±4	458±2	405±2	422±3	594±8
7Mo4Ni	422±3	410±3	448±2	420±2	428±4	717±3

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 36: Medidas de microdureza (HV) das ligas experimentais tratadas a 800°C e 900°C

Tratamento térmico 800°C						
Ligas	0,25h	0,5h	1h	5h	10h	100h
5Mo4Ni	346±1	375±3	309±2	327±6	302±3	606±8
7Mo2Ni	384±2	342±4	348±2	380±6	381±6	538±9
7Mo4Ni	373±2	416±2	332±2	462±8	512±6	770±9
Tratamento térmico 900°C						
Ligas	0,25h	0,5h	1h	5h	10h	100h
5Mo4Ni	310±4	296±4	288±4	275±2	290±3	561±8
7Mo2Ni	353±3	360±2	366±1	353±9	443±6	457±8
7Mo4Ni	344±3	356±4	387±7	568±6	653±8	687±8

Fonte: Elaborada pela autora

### 11.2 Quantificação de fase ferrita por ferritoscópio para ligas tratadas a 400°C e 475°C

Os valores utilizados para a construção das curvas da fração de fase ferrita (magnética) em função do tempo e da temperatura de envelhecimento calculada através do ferritoscópio estão apresentados na Tabela 37

Tabela 37: Valores do percentual de fase ferrita (magnética) calculados no ferritoscópio para ligas tratadas a 400°C e 475°C

	Tratadas a 400°C			Tratadas a 475°C		
	5Mo4Ni	7Mo2Mo	7Mo4Ni	5Mo4Ni	7Mo2Mo	7Mo4Ni
<b>Solubilizada</b>	97,9±2	98,6±0,6	94,5±3,5	98±2	98,6±1	94±3
<b>1h</b>	96,2±0,6	81,8±2,6	90,9±0,6	88,3±1,4	85,7±1,6	84,2±1
<b>10h</b>	95,9±0,4	87±1	88,6±1,4	95,5±1,7	84,9±3	93±1
<b>100h</b>	89±1,8	80,5±2	86,8±1	81±3	74,3±3,5	67,4±1
<b>500h</b>	88,5±2,7	80,6±1,8	88,6±1	47,2±0,7	45±1,5	41,6±0,3
<b>1000h</b>	91,6±0,4	82,2±1,8	86,8±1,8	47,7±0,6	41,7±0,7	39,7±0,7

Fonte: Elaborada pela autora

### 11.3 Quantificação de fases secundárias precipitadas calculadas através do programa computacional GSAS

A quantificação das fases secundárias foi calculada através do programa de refinamento GSAS. Os valores da fração em massa das fases secundárias precipitadas em várias condições de tratamentos térmicos para cada uma das ligas com seus respectivos parâmetros estatísticos ( $\chi^2$ ) estão dispostos nas tabelas 38, 39 e 40, respectivamente para a liga 5Mo4Ni, 7Mo2Ni e 7Mo4Ni.

Tabela 38: Fração em massa de fases secundárias para a liga 5Mo4Ni para diversas condições de tratamentos térmicos calculada no GSAS

Liga 5Mo4Ni								
Tempo	600°C	$\chi^2$	700°C	$\chi^2$	800°C	$\chi^2$	900°C	$\chi^2$
0,25h	0	2,304	0	1,61	0,101	1,478	0,214	1,236
0,5h	0	3,871	0,041	2,105	0,158	1,337	0,122	1,929
1h	0	1,596	0,03	1,401	0,165	2,381	0,109	1,333
5h	0,08	1,079	0,087	1,443	0,185	1,226	0,125	1,461
10h	0,12	0,9823	0,142	2,982	0,287	1,056	0,464	1,703
100h	0,15	1,304	0,667	1,206	0,823	1,2	0,773	1,167

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 39: Fração em massa de fases secundárias para a liga 7Mo2Ni para diversas condições de tratamentos térmicos calculada no GSAS

Liga 7Mo2Ni								
Tempo	600°C	$\chi^2$	700°C	$\chi^2$	800°C	$\chi^2$	900°C	$\chi^2$
0,25h	0	1,4	0,063	1,066	0,166	1,958	0,094	1,18
0,5h	0	3,153	0,084	3,63	0,227	1,58	0,252	3,318
1h	0	1,083	0,062	1,09	0,103	1,323	0,125	1,353
5h	0,098	1,542	0,169	1,367	0,315	1,206	0,277	2,174
10h	0,115	1,016	0,212	1,053	0,319	1,928	0,588	1,094
100h	0,155	1,532	0,674	1,156	0,611	2,251	0,525	1,173

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 40: Fração em massa de fases secundárias para a liga 7Mo4Ni para diversas condições de tratamentos térmicos calculada no GSAS

Liga 7Mo4Ni								
Tempo	600°C	$\chi^2$	700°C	$\chi^2$	800°C	$\chi^2$	900°C	$\chi^2$
0,25h	0	1,743	0,124	1,245	0,241	1,719	0,241	1,719
0,5h	0	2,911	0,129	2,517	0,349	6,364	0,349	6,364
1h	0	0,9903	0,252	2,142	0,229	1,666	0,229	1,666
5h	0,106	1,186	0,133	1,331	0,71	2,409	0,746	1,023
10h	0,157	1,2	0,14	1,449	0,698	1,074	0,924	1,217
100h	0,137	1,872	0,846	1,15	0,924	1,162	0,926	1,162

Fonte: Elaborada pela autora



## 12 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, H. F. G. D.; BRUNO, A. D. S.; TAVARES, S. S. M.; SANTOS, R. P.; CARVALHO, S. S. **Effect of high temperature annealing on texture and microstructure on an AISI-444 ferritic stainless steel**. *Materials Characterization*, v. 57, p. 342–347, 2006.
- ACESITA. Aço inoxidável: A solução perfeita para o desenvolvimento sustentável (catálogo). 2010. Disponível em: < [www.arcelormittalinoxbrasil.com.br](http://www.arcelormittalinoxbrasil.com.br) >. Acesso em: 04 nov 2010.
- ÅGREN, J. **Thermodynamic and Kinetic modeling of stainless steel past and future trends**. In: In: European Stainless Steel Conference: the Swedish steel producers' association, 2008, Finlândia. p.245-252.
- AKITA, M.; KAKIUCHI, T.; UEMATSU, Y. **Microstructural Changes of High-Chromium Ferritic Stainless Steel Subjected to Cyclic Loading in 475°C Embrittlement Region**. *Procedia Engineering*, v. 10, n. 0, p. 100-105, 2011.
- ANDERSSON, J.-O.; HELANDER, T.; HOGLUND, L.; SHI, P.; SUNDMAN, B. **THERMO-CALC & DICTRA, Computational Tools For Materials Science**. *Calphad*, v. 28, n. 2, p. 273-312, 2002.
- ANDRADE, T. F. D.; KLIAUGA, A. M.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. **Precipitation of Laves phase in a 28%Cr–4%Ni–2%Mo–Nb superferritic stainless steel**. *Materials Characterization*, v. 59, n. 5, p. 503-507, 2008.
- APERAM. Soluções Sustentáveis em Aço Inoxidável para toda a cadeia de Óleo e Gás (catálogo). 2013. Disponível em: < <http://www.aperam.com/brasil/port/arquivos/Solucoes-em-Aco-Inoxidavel-para-cadeia-de-oleo-e-Gas.pdf> >. Acesso em: 07/04/2013.
- ARIKAN, M. E. **Determination fo susceptibility to intergranular corrosion of UNS 31803 type duplex stainless steel by electrochemical reactivation technique**. 2008. 136 f. (Mestrado). Departamento de Ciências Naturais e aplicadas, MIDDLE EAST TECHNICAL UNIVERSITY, Ancara, Turquia, 2008.
- ASTM. **E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size**. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2013.
- BAIN, E. C. **Functions of the alloying elements in steel**. 4.ed. Pittsburgh: ASM, 1945. 312 p.
- BAPTISTA, I. P.; JÓIA, C. J. B. M.; FONTES, R. G. M.; CARVALHO, L. J. **Sistema e metodologia de avaliação da corrosividade naftênica em laboratório**. In: COTEQ 7: Conferência sobre tecnologia de equipamentos, 2003, Florianópolis. Santa Catarina. 2003. p.8.
- BARROS, I. F. D. **Soldagem dissimilar do aço inoxidável ferrítico AISI 444 e do aço inoxidável austenítico AISI 316 por meio do processo TIG autógeno utilizando corrente pulsada**. 2014. 195 f. (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

- BINDER, K.; FRATZL, P. Spinodal Decomposition. In: KOSTORZ, G. (Ed.). **Phase Transformations in Materials**. Alemanha: WILEY-VCH Verlag, 2001. p.409-480.
- BROWN, E. L.; BURNETT, M. E.; PURTSCHER, P. T.; KRAUSS, G. **Intermetallic phase formation in 25Cr-3Mo-4Ni ferritic stainless steel**. Metallurgical Transactions A, v. 14, n. 4, p. 791-800, 1983.
- BUBANI, F. C.; DECARLI, C. C. M.; MARQUES, D. C.; BARBOSA, C. A.; DINIZ, A. E.; MEI, P. R. **EFEITOS DA ADIÇÃO DE NIQUEL EM LIGAS FERROCROMO PARTE I: PROPRIEDADES MECÂNICAS**. Revista Escola de Minas, v. 60, n. 1, p. 9, 2007.
- CAMPBELL, F. C. Ternary Phase Diagrams. In: CAMPBELL, F. C. (Ed.). **Phase Diagrams-Understanding the Basics**: International ASM, 2012. cap. 10, p.191-200.
- CHARLES, J.; MITHIEUX, J. D.; SANTACREU, P. O.; PEGUET, L. The ferritic stainless steel family: the appropriate answer to nickel volatility. França, p. 12, 2013. Disponível em: < [http://www.euro-inox.org/pdf/map/paper/Nickel\\_Volatility\\_EN.pdf](http://www.euro-inox.org/pdf/map/paper/Nickel_Volatility_EN.pdf) >. Acesso em: 28 mar 2013.
- CORTIE, M. B.; POLLAK, H. **Embrittlement and aging at 475 °C in an experimental ferritic stainless steel containing 38 wt.% chromium**. Materials Science and Engineering v. 1999, n. 2, p. 153-163, 1995.
- COSTA, A. D. S. B.; ABREU, H. F. G.; LIMA NETO, P. D.; TORRES, J. A. L.; COSTA, R. C. S.; TAVARES, S. S. M. **Análise de fragilização pela formação da fase  $\alpha'$  no aço inoxidável ferrítico AISI 444 exposto a diferentes tempos e temperaturas**. In: LATINCORR - Congresso Latino Americano de Corrosão, 2006, Fortaleza. p.10.
- COSTA E SILVA, A. L. V.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 3ª.ed. São Paulo: Ed. Blucher, 2010. 646 p.
- DOWLING, N. J. E.; KIM, H.; KIM, J.-N.; AHN, S.-K.; LEE, Y.-D. **Corrosion and Toughness of Experimental and Commercial Super Ferritic Stainless Steels**. CORROSION NACE INTERNATIONAL, v. 55, n. 8, p. 743-755, 1999.
- FOSSEN, D. From Razor Blader to Rockets. **Popular Science**, New York, p. 246, v.183, n.3, 1963. Disponível em: < [http://books.google.com.br/books/about/Popular\\_Science.html?id=niADAAAAMBAJ&redir\\_esc=y](http://books.google.com.br/books/about/Popular_Science.html?id=niADAAAAMBAJ&redir_esc=y) >. Acesso em: 29 mar 2013.
- FUJITA, N.; OHMURA, K.; YAMAMOTO, A. **Changes of microstructures and high temperature properties during high temperature service of Niobium added ferritic stainless steels**. Materials Science and Engineering: A, v. 351, n. 1–2, p. 272-281, 2003.
- GALLO, G.; EDMONDSON, J. **The Effect of Molybdenum on Stainless Steels and Naphthenic Acid Corrosion Resistance**. In: Proceedings of the Corrosion 2008, 2008, New Orleans. Houston: NACE International. p.13.

- GARZÓN, C. M.; TSCHIPTSCHIN, A. P. **Modelamento Termodinâmico e Cinético por meio do Método Calphad do Processamento Térmico e Termoquímico de Aços**. Revista Matéria, v. 11, n. 2, p. 70-87, 2006.
- GOMES DA SILVA, M. J.; HERCULANO, L. F. G.; URCEZINO, A. S. C.; ARAÚJO, W. S.; DE ABREU, H. F. G.; DE LIMA-NETO, P. **Influence of Mo content on the phase evolution and corrosion behavior of model Fe–9Cr–xMo (x = 5, 7, and 9 wt%) alloys**. Journal of Materials Research, v. 30, n. 12, p. 1999-2007, 2015.
- GROBNER, P. J. **The 885°F (475°C) embrittlement of ferritic stainless steel**. Metallurgical Transactions v. 4, p. 251-260, 1973.
- GUALTIERI, A. F. **A guided training exercise of quantitative phase analysis using EXPGUI** Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Modena, Itália, p. 8, 2003. Disponível em: < [http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/files/expgui\\_quant\\_gualtieri.pdf](http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/files/expgui_quant_gualtieri.pdf) >. Acesso em: 08 ago 2015.
- GUIMARÃES, R. F. **Avaliação do desempenho da soldagem do aço AISI 444 em aplicações de revestimento de torres de destilação**. 2004. 61 f. Dissertação Mestrado Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2004.
- \_\_\_\_\_. **Efeito do teor de Molibdênio na microestrutura de juntas soldadas em ligas Fe-Cr-Mo**. 2011. 178 f. Tese Doutorado Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.
- HERCULANO, L. F. G. **Influência do teor de molibdênio na resistência à corrosão e formação de fases em ligas modelo Fe-Cr-Mo**. 2011. 119 f. (Doutorado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC, Fortaleza-Ce, 2011.
- HONEYCOMBE, R. W. K.; BHADESHIA, H. K. D. H. **Steels Microstructure and Properties**. 3<sup>a</sup>.ed. 2006. 71-286 p.
- HSIEH, C.-C.; WU, W. **Overview of Intermetallic Sigma Phase Precipitation in Stainless Steels**. ISRN Metallurgy, v. 2012, p. 1-16, 2012.
- JANG, H.; KWON, H. **In situ study on the effects of Ni and Mo on the passive film formed on Fe–20Cr alloys by photoelectrochemical and Mott–Schottky techniques**. Journal of Electroanalytical Chemistry, v. 590, n. 2, p. 120-125, 2006.
- JANIKOWSKI, D.; BLESSMAN, E. **Super-ferritic Stainless Steels –The Cost Effective Answer for Heat Transfer Tubing**. In: Corrosion Conference, 2008: NACE International, 2008, New Orleans. New Orleans: NACE International.
- JIANG, Z.-H.; LI, S.-J.; LI, Y. **Thermodynamic Calculation of Inclusion Formation in Mg-Al-Si-O System of 430 Stainless Steel Melts**. Journal of Iron and Steel Research, International, v. 18, n. 2, p. 14-17, 2011.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2.ed. USA: Prentice-Hall, 1996. 5-234 p.

KOUTSOUKIS, T.; KONSTANTINIDIS, K.; PAPADOPOULOU, E. G.; KOKKONIDIS, P.; FOURLARIS, G. **Comparative study of precipitation effects during aging in superaustenitic and superferritic stainless steels**. *Materials Science and Technology*, v. 27, n. 5, p. 943-950, 2011.

KOVAK, C. W. *High Performance Stainless Steels*. USA, 2011. Disponível em: <[http://www.nickelinstitute.org/TechnicalLiterature/Reference%20Book%20Series/HighPerformanceStainlessSteels\\_11021\\_.aspx](http://www.nickelinstitute.org/TechnicalLiterature/Reference%20Book%20Series/HighPerformanceStainlessSteels_11021_.aspx)>. Acesso em: 19 fev. 2012.

KWON, H.-S.; JANG, S.-P. **Effects of Ni on Stress Corrosion Susceptibility of High-Cr Ferritic Stainless Steels in Hot Cl- Solution**. *CORROSION NACE INTERNATIONAL*, v. 49, n. 10, p. 802-808, 1993.

LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR, p. 86-748, 2004.

LEITE, W. C. **Qualidade do refinamento do método de Rietveld em amostras de solo**. 2012. 113 f. (Mestrado). Departamento de Ciências, Universidade de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.

LI, R.; FERREIRA, M. G. S.; ANJOS, M.; VILAR, R. **Localized corrosion performance of laser surface cladded UNS S44700 superferritic stainless steel on mild steel**. *Journal of surface and coatings technology*, v. 88, n. 1-3, p. 96-102, 1996.

LLEWELLYN, D. T.; HUDD, R. C. **Steels metallurgy and applications**. 3.ed. Butterworth Heinemann, 1998. 327 p.

MAGNABOSCO, R. **Kinetics of Sigma Phase Formation In a Duplex Stainless Steel**. *Materials Research*, v. 12, n. 3, p. 321-327, 2009.

MÉLO, E. B. D. **Investigação das transformações de fases do aço UNS S 31803 entre 300°C e 650°C** 2010. 137 f. (Mestrado). Departamento de engenharia mecânica, Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2010.

MOURA, L. B. **Influência do teor de Cr e Mo na microestrutura e na textura de liga FeCrMo**. 2010. 110 f. Dissertação Mestrado (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

MOURA, L. B.; GUIMARÃES, R. F.; ABREU, H. F. G.; MIRANDA, H. C.; TAVARES, S. S. M. **Naphthenic Corrosion Resistance, Mechanical Properties and Microstructure Evolution of Experimental Cr-Mo Steels with Mo Content**. *Materials Research*, v. 15, n. 2, p. 277-284, 2012.

NEGREIROS, Y. S.; HERCULANO, L. F. G.; LIMA-NETO, P.; ARAUJO, W. S.; GUIMARÃES, R. F.; ABREU, H. F. G. **Efeito do teor de Mo na resistência a corrosão de**

**ligas FeCrMo.** In: CBCiMat 18: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2008, Porto de galinhas. p.11.

NG, P. G.; CLARKE, E.; KHOO, C. A.; FOURLARI, G. **Microstructural evolution during aging of novel superferritic stainless steel produced by the HIP process.** Materials Science and Technology, v. 22, n. 7, p. 852-858, 2006.

OLUBAMBI, P. A.; POTGIETER, J. H.; CORNISH, L. **Corrosion behaviour of superferritic stainless steels cathodically modified with minor additions of ruthenium in sulphuric and hydrochloric acids.** Materials & Design, v. 30, n. 5, p. 1451-1457, 2009.

PADILHA, A. F.; SICILIANO JR, F. **Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura.** 3.ed. São Paulo: ABM Livros, 2005. 232 p.

PARDAL, J. M. **Aços inoxidáveis superduplex: efeitos dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânica, magnéticas e resistência à corrosão.** São Paulo: Blucher Acadêmico, 2012. 149-305 p.

PARDAL, J. M.; TAVARES, S. S. M.; FONSECA, M. D. P. C.; SOUZA, J. A. D.; VIEIRA, L. M.; ABREU, H. F. G. D. **Deleterious Phases Precipitation on Superduplex Stainless Steel UNS S32750: Characterization by Light Optical and Scanning Electron Microscopy.** Materials Research v. 13, n. 3, p. 401-407, 2010.

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

PARK, J. H. **Effect of inclusions on the solidification structures of ferritic stainless steel: Computational and experimental study of inclusion evolution.** Calphad, v. 35, n. 4, p. 455-462, 2011.

PIMENTA JR., F. C.; REICK, W.; PADILHA, A. F. **Estudo Comparativo entre a Precipitação da Fase Sigma em um Aço Inoxidável Superferrítico e em um Aço Inoxidável Dúplex.** In: 14ª CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais, 2000, São Pedro - SP. p.301-309.

REIS, F. E. U. **Influência do alto teor de Mo na microestrutura de liga Fe-Cr.** 2007. 80 f. Dissertação Mestrado (Mestrado). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

RICHAUD-MINIER, H.; GÉRARD, P. **Super Stainless Steel Welded Tubing Solutions: An Alternative To Titanium Welded Tubing For Seawater-Cooled Heat Exchangers ?** , 2008. Disponível em: < [http://www.valtimet.com/pdf/NACE\\_2008\\_Valtimet\\_super\\_stainless\\_steel\\_tubing.pdf](http://www.valtimet.com/pdf/NACE_2008_Valtimet_super_stainless_steel_tubing.pdf) >. Acesso em: 01 abr 2013.

RICHAUD-MINIER, H.; PASCAL, G.; MARCHEBOIS, H.; SCHUMERTH, D. **Titanium and super stainless for seawater cooled heat exchangers.** *Stainless Steel World*, Holanda, p.

32-38, 2008. Disponível em: < <http://www.desalination-world.com/pdf/p7011.pdf> >. Acesso em: 02 mai. 2013.

SANCHES, L. P. **Estudo comparativo quanto a resistência a corrosão entre aços inoxidáveis utilizados em trocadores de calor**. 2009. 79 f. Projeto final de curso (Graduação). Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Universidade Politécnica, Rio de Janeiro, RJ, 2009.

SANTOS, C. M. F. D. **Quantificação de fases argilominerais em matérias-primas cerâmicas pelo método de Rietveld**. 2013. f. (Doutorado). Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

SANTOS, D. B.; BALANCIN, O.; DUARTE, D. M.; FARIA, E. R. D.; RIBEIRO, É. A. S. **EFEITO DO GRÃO ULTRAFINO NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DO AÇO Nb-Ti DE LAMINADO A MORNO**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, v. 5, n. 4, p. 201-209, 2009.

SANTOS, R. G. D. **Transformações de fases em materiais metálicos**. 1ª.ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2006. 114-350 p.

SEDRICKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. New York: Wiley & Sons, 1979. p.

SHU, J.; BI, H.; LI, X.; XU, Z. **Effect of Ti addition on forming limit diagrams of Nb-bearing ferritic stainless steel**. Journal of Materials Processing Technology, v. 212, n. 1, p. 59-65, 2012.

SILVA, C. C.; FARIAS, J. P.; MIRANDA, H. C.; GUIMARÃES, R. F.; MENEZES, J. W. A.; MOISÉS NETO, A. M. **Microstructural characterization of the HAZ in AISI 444 ferritic stainless steel welds**. Materials Characterization, v. 59, n. 5, p. 528-533, 2008.

SMITH, W. F. **Structure and Properties of Engineering Alloys**. 2ª.ed. Ed. Mc.Graw-Hill, 1993. 288-303 p.

SORIANO-VARGAS, O.; AVILA-DAVILA, E. O.; LOPEZ-HIRATA, V. M.; CAYETANO-CASTRO, N.; GONZALEZ-VELAZQUEZ, J. L. **Effect of spinodal decomposition on the mechanical behavior of Fe–Cr alloys**. Materials Science and Engineering: A, v. 527, n. 12, p. 2910-2914, 2010.

SOUZA, J. A.; ABREU, H. F. G.; NASCIMENTO, A. M.; DE PAIVA, J. A. C.; DE LIMA-NETO, P.; TAVARES, S. S. M. **Effects of Low-Temperature Aging on AISI 444 Steel**. Journal of Materials Engineering and Performance, v. 14, n. 3, p. 367-372, 2005.

SOUZA, J. A. D. **Avaliação da fragilização a 400°C e a 475°C do aço inoxidável ferrítico AISI 444 utilizado em torres de destilação de petróleo**. 2004. 87 f. (Mestrado). Departamento de Engenharia Mecânica e de Produção, UFC, Fortaleza, Ce, 2004.

STAMPELLA, R. S.; RUIZ, E. R.; MENDEZ, C. M. **Evolucion de ataque corrosivo localizado en aceros inoxidables de alto cromo expuestos a medios oxidantes clorurados**. In: Jornadas SAM – CONAMET – AAS 2001, 2001, Argentina. p.607-616.



- TAVARES, S. S. M.; SOUZA, J. A.; HERCULANO, L. F. G.; ABREU, H. F. G.; SOUZA JR, C. M. **Microstructural, magnetic and mechanical property changes in an AISI 444 stainless steel aged in the 560 °C to 800 °C range**. *Materials Characterization*, v. 59, n. 2, p. 112-116, 2008.
- TERADA, M. **Estudo da fragilização de 475°C nos aços inoxidáveis ferríticos DIN W. Nr. 1.4575 (28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb) e INCOLOY MA956 (20%Cr-5%Al-Ti-Y2O3)**. 2003. f. (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.
- TOBY, B. H. **EXPGUI, a graphical user interface for GSAS**. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, p. 210-213, 2001.
- TOBY, B. H.; DREELE, R. B. V. **GSAS-II : the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package**. *Journal of Applied Crystallography*, v. 46, p. 544-549, 2013.
- TVERBERG, J. C.; JANIKOWSKI, D. S. **The Performance of Superferritic Stainless Steels in High Chloride Waters**. USA, p. 8, 2005. Disponível em: < <http://www.plymouth.com/media/13951/SSW%20Oct%2005%20Perf%20of%20Superferritic%20SS%20in%20High%20Chloride%20.pdf> >. Acesso em: 30 mar 2013.
- VAN ZWIETEN, A. C. T. M.; BULLOCH, J. H. **Some considerations on the toughness properties of ferritic stainless steels—A brief review**. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, v. 56, n. 1, p. 1-31, 1993.
- VASCONCELOS, I. F.; TAVARES, S. S. M.; REIS, F. E. U.; ABREU, H. F. G. **Ageing effects on  $\alpha'$  precipitation and resistance to corrosion of a novel Cr–Mo stainless steel with high Mo content**. *Journal of Materials Science*, v. 44, n. 1, p. 293-299, 2008.
- VILLANUEVA, D. M. E.; JUNIOR, F. C. P.; PLAUT, R. L.; PADILHA, A. F. **Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex**. *Materials Science and Technology*, v. 22, n. 9, p. 1098-1104, 2006.
- VOORT, G. F. V.; LUCAS, G. M.; MANILOVA, E. P. **Metallography and microstructures of heat-resistant alloys, metallography and microstructures**. ASM International, 2004. v.9, 1184 p.
- WOLFF, I. M.; PREMACHANDRA, K.; CORTIE, M. B. **Second-phase particles in ferritic stainless steels containing 40% chromium**. *Materials Characterization*, v. 28, n. 2, p. 139-148, 1992.
- XU, W.; SAN MARTIN, D.; RIVERA DÍAZ DEL CASTILLO, P. E. J.; VAN DER ZWAAG, S. **Modelling and characterization of chi-phase grain boundary precipitation during aging of Fe–Cr–Ni–Mo stainless steel**. *Materials Science and Engineering: A*, v. 467, n. 1-2, p. 24-32, 2007.
- YOUNG, R. A. **The Rietveld Method**. New York: Oxford University Press: 1995. 192 p.

