

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E PRODUÇÃO
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO A 400 E 475°C DO AÇO INOXIDÁVEL
FERRÍTICO AISI 444 UTILIZADO EM TORRES DE DESTILAÇÃO DE
PETRÓLEO**

Eng.º José Adailson de Souza

Fortaleza, Ceará.
Julho de 2004.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA E PRODUÇÃO
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**AVALIAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO A 400 E 475°C DO AÇO INOXIDÁVEL
FERRÍTICO AISI 444 UTILIZADO EM TORRES DE DESTILAÇÃO DE
PETRÓLEO**

Eng.º José Adailson de Souza

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

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

Fortaleza, Ceará.
Julho de 2004

AGRADECIMENTOS

- A Deus.
- Ao professor e orientador Hamilton Ferreira Gomes de Abreu pela orientação e incentivo para realização deste trabalho.
- Ao professor José Airton pela ajuda e disponibilização dos equipamentos do laboratório de Espectroscopia Mössbauer.
- Ao professor Pedro Lima Neto pela ajuda e disponibilização dos equipamentos do laboratório de Eletroquímica.
- Ao professor Dr. Sérgio Souto Maior Tavares (UFF-Niterói), pelos esclarecimentos de dúvidas surgidas durante o trabalho.
- Ao colega Marcelo do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer pela ajuda pela ajuda nos ensaios realizados.
- Aos colegas do Laboratório de Eletroquímica pela disponibilidade e boa vontade de sempre ajudar.
- A todos os colegas do Laboratório de Caracterização de Materiais – LACAM (Rodrigo, Nélio, John, Jean, Éder, Macelo, Flávio e Alex) pela ajuda na preparação de amostras e pelos momentos de descontração.
- Ao amigo Carlos Marley de Souza Junior pela ajuda na aquisição de artigos científicos.
- A todos os colegas do mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, em especial Estênio e Waydson.
- A todos outros colegas que contribuíram pelo sucesso deste trabalho.
- A ACESITA pelo material fornecido para a realização deste trabalho.
- A Agência Nacional de Petróleo - ANP pelo suporte financeiro através da concessão de bolsa.

RESUMO

Os efeitos do envelhecimento a 400°C e 475°C na resistência a corrosão, nas propriedades mecânica e magnética do aço inoxidável ferrítico AISI 444 foram investigados. O endurecimento causado pelo envelhecimento em ambas temperaturas foi medido, tendo sido observado que é mais intenso a 475°C. A susceptibilidade de corrosão localizada aumentou com o tempo de envelhecimento nas duas temperaturas, sendo também mais significativa a 475°C do que a 400°C. Com o tratamento de dissolução a 570°C e 675°C ocorre a recuperação dos valores de dureza e da resistência à corrosão do aço. Diferente do aço inoxidável duplex, o aço AISI 444 não apresentou variação na força coercitiva e na temperatura de Curie com o aumento do tempo de envelhecimento. Os efeitos nos espectros de Mössbauer também foram analisados.

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

ABSTRACT

The effects of aging at 400°C and 475°C on the corrosion resistance and magnetic properties of the ferritic stainless steel AISI 444 were investigated. Age hardening was measured in both temperatures and is found to be more intense at 475°C. The localized corrosion susceptibility increased with aging time and was also more important at 475°C than 400°C. A dissolution treatment at 570°C and 675°C were employed to recover hardness values and corrosion resistance of the steel. Unlike the duplex stainless steels, the AISI 444 did not present any variation of coercive force or Curie temperature with the aging time. The effects on the Mössbauer spectra were analysed.

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

A Deus
Aos meus pais Julio e Maria
Aos meus irmãos Julio e Manoel
Aos amigos

ÍNDICE

1 INTRODUÇÃO	01
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Aços Inoxidáveis Ferríticos	05
2.2 O Sistema Ferro-Cromo	05
2.3 Propriedades Mecânicas e de Corrosão dos Aços Inoxidáveis Ferríticos	06
2.3.1 Propriedades Mecânicas	06
2.3.2 Resistência a Corrosão	12
2.4 Fenômenos de Fragilização	14
2.4.1 Fragilização por Fase Sigma (σ)	14
2.4.2 Fragilização a Elevadas Temperaturas	15
2.4.3 Fragilização a 475°C	15
2.5 Termodinâmica dos Processos de Precipitação	18
2.5.1 Decomposição Espinodal	19
2.5.2 Decomposição por Nucleação e Crescimento	21
2.6 Propriedades Magnéticas	23
2.6.1 Introdução	23
2.6.2 Temperatura de Curie	25
2.6.3 Curva de Histerese	26
2.6.4 Uso do Magnetismo para o Estudo da Fragilização a 475°C	27
2.7 Espectroscopia Mössbauer	29
2.7.1 Ressonância Nuclear	29
2.7.2 Mecanismo do Efeito Mössbauer	30

2.7.3 A Física Nuclear do ^{57}Fe	31
2.7.4 Transformações de Fase de Ligas Ferrosas Analisadas por Efeito Mössbauer	32
2.7.5 Espectro Mössbauer de Ligas de Ferro	32
2.7.6 Uso da Espectroscopia Mössbauer para o Estudo da Fragilização a 475°C	33
3 OBJETIVOS	37
4 METOLOGIA EXPERIMENTAL	38
4.1 Tratamentos Térmicos	38
4.2 Ensaio de Dureza Brinell	39
4.3 Análise Metalográfica e Tamanho de Grão	39
4.4 Ensaio de PERC	
4.5 Ciclo de Histerese e Análise Termo-magnética (ATM)	40
4.4.1 Ciclo de Histerese	42
4.4.1.1 Correção Devido ao Campo Desmagnetizante	42
4.4.2 Análise Termo-Magnética	45
4.6 Espectroscopia Mössbauer	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Caracterização Inicial	49
5.2 Medidas de Dureza	51
5.3 Medidas de PERC	55
5.4 Propriedades Magnéticas	66
5.5 Espectroscopia Mössbauer	71
6 CONCLUSÕES	77
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	79
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80

3 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho foram de avaliar a precipitação da fase α' , que é responsável pela degradação das propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis ferríticos em baixas temperaturas, através de medidas de dureza e de medidas magnéticas em alta temperatura (TMA) e na temperatura ambiente, análise por espectroscopia Mössbauer e a técnica eletroquímica de polarização eletroquímica de reativação cíclica – PERC.

Todas estas técnicas foram utilizadas, visando relacionar as mudanças microestruturais oriundas do tratamento térmico de envelhecimento, com as mudanças nas propriedades magnéticas e de corrosão estudadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aços Inoxidáveis Ferríticos

São basicamente ligas ferro-cromo, contendo de 10,5 a 27% de cromo, com adições de elementos de liga como Mn, Si, Ni, Al, Mo e Ti suficientes para estabilizar a estrutura ccc da ferrita em todas temperaturas e para garantir propriedades específicas.

Os teores de carbono e nitrogênio (elementos intersticiais) nestes aços geralmente são muito baixos. Estes elementos estão presentes principalmente na forma de precipitados de carbonetos e nitretos de cromo que reduzem a tenacidade e a resistência à corrosão destes aços. Para minimizar este problema, são adicionados elementos estabilizantes como Ti e Nb (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

Devido ao baixo teor de carbono, os aços inoxidáveis ferríticos não são aços de alta resistência, seus limites de escoamento ficam na faixa de 275 – 415 MPa. Estes aços são largamente utilizados devido boas resistências à corrosão líquida, oxidação a temperaturas elevadas, corrosão por pites e corrosão sob tensão. Também possui uma boa propriedade para conformação a frio, ou seja, boa plasticidade e menor custo quando comparado aos aços inoxidáveis austeníticos (LESLIE, 1991, ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

2.2 O Sistema Ferro-Cromo

A figura 2.2.1 apresenta o diagrama de equilíbrio Fe-Cr. Neste diagrama pode-se verificar que, para os aços inoxidáveis ferríticos (10,5 – 27%Cr) a estrutura presente é constituída apenas de ferrita α , para quase todas temperaturas, ou seja, o aço inoxidável ferrítico não experimenta nenhuma transformação de fase no estado sólido (a não ser algumas reações indesejáveis de precipitação).

Por causa desta grande estabilidade da solução sólida, nos aços inoxidáveis ferríticos, não é possível aplicar nenhum tratamento térmico para endurecer e/ou para produzir o refinamento do grão. Existe um possível tratamento termomecânico para

refinamento de grão que consiste na laminação a frio e subsequente tratamento térmico de recristalização (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

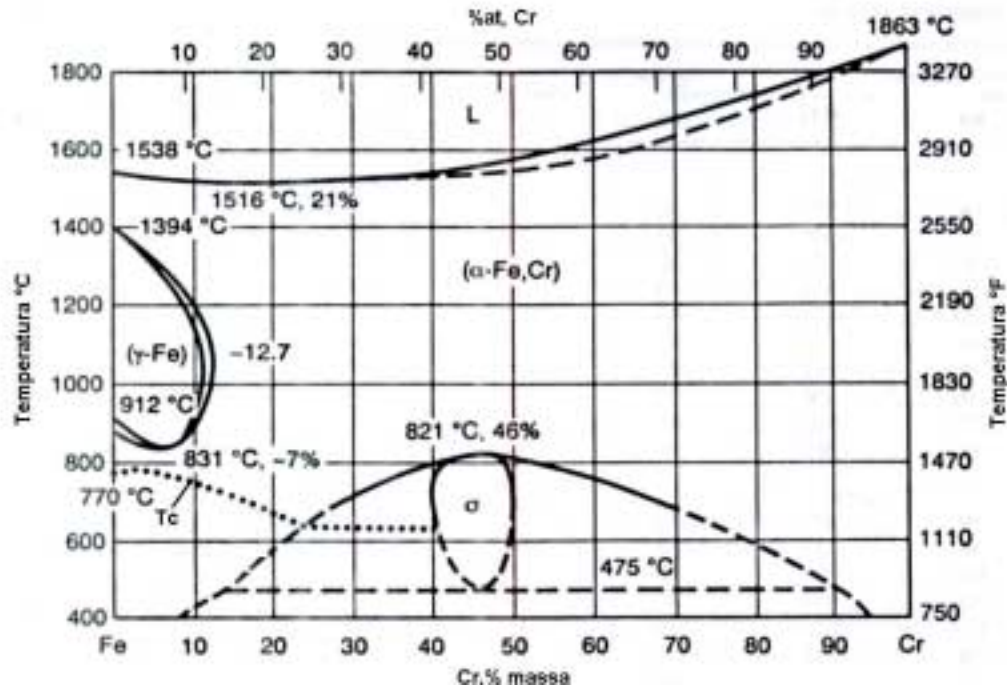


FIGURA 2.2.1 – Diagrama de Fases Ferro-Cromo (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

2.3 Propriedades Mecânicas e de Corrosão dos Aços Inoxidáveis Ferríticos

2.3.1 Propriedades Mecânicas

Os aços inoxidáveis ferríticos apresentam valores mais baixos dos limites de resistência, porém limites de escoamento semelhantes ou superiores, quando comparado com os aços austeníticos (tabela 2.1).

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

TABELA 2.1 – Tabela com exemplos de aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos nas condições de recozidos com seus respectivos limites de resistência, de escoamento e alongamento (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

Como já mencionado, não é possível melhorar as propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis ferríticos por meio de tratamentos térmicos. Porém, pode-se conseguir um pequeno aumento do limite de resistência por meio do trabalho a frio, embora possa-se observar na figura 2.3.1 que os ferríticos apresentam menores taxas de encruamento em relação os aços austeníticos.

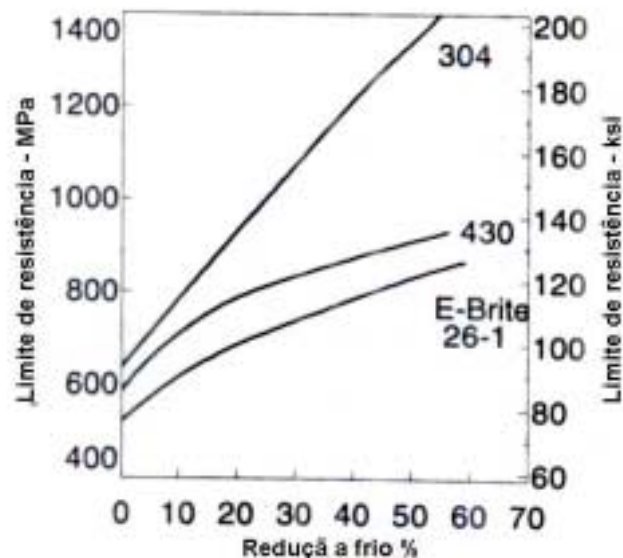


FIGURA 2.3.1 – Características de encruamento dos aços inoxidáveis ferríticos com 17%Cr (430) e 26Cr-1Mn (26-1) comparados com o aço inoxidável austenítico AISI 304(ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

Outra propriedade muito importante do material se trata da tenacidade, e uma maneira de avaliar a tenacidade do material é em relação a resistência ao impacto, ou seja, medir o quanto o material absorve de energia até a ruptura. No caso dos aços inoxidáveis ferríticos, que apresentam uma estrutura ccc, existe uma temperatura de transição dúctil-frágil, ou seja, temperatura abaixo da qual o material se encontra com características frágeis.

A tenacidade e a temperatura de transição do material podem ser influenciadas por vários fatores, dentre eles:

A quantidade de carbono e nitrogênio (C+N)

BINDER & SPENDELOW (1951) propuseram que não era a presença de Cr, mas, que a presença de elementos intersticiais carbono e nitrogênio contribuíam para a perda de tenacidade nas ligas Fe-Cr. Eles encontraram que a tenacidade pode ser aumentada reduzindo os níveis de (C+N) na liga (figura 2.3.2).

Outros estudos indicam que a quantidade de (C+N) nos aços inoxidáveis ferríticos pode definir como se encontrará a temperatura de transição do material. Caso se deseje um material com temperatura de transição abaixo da temperatura ambiente, ou seja, que apresente-se dúctil e tenaz na temperatura ambiente, é necessário que mantenha a quantidade de (C+N) < 0,015%, caso contrário, a temperatura de transição se encontra acima da temperatura ambiente (LESLIE, 1991).

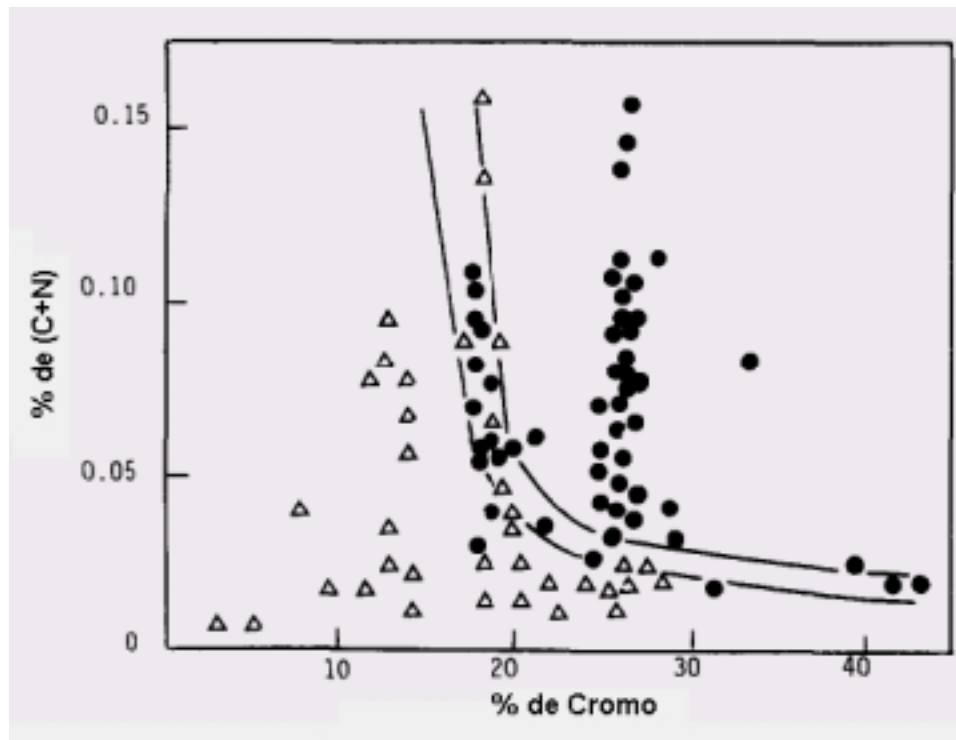


FIGURA 2.3.2 – Influência do carbono e nitrogênio na tenacidade de ligas Fe-Cr. ● - Ligas com baixa resistência ao impacto; △ - Ligas com alta resistência ao impacto. (VAN ZWIETEN & BULLOCH, 1993).

Tamanho de grão

O tamanho de grão também tem grande influência na tenacidade do material. Estudos realizados por SEMCHYSHEN et al. (1971) mostraram que existia uma forte dependência do tamanho de grão com a temperatura de transição nas ligas Fe-Cr. Eles observaram que a temperatura de transição aumentava com aumento do tamanho de grão (figura 2.3.3).

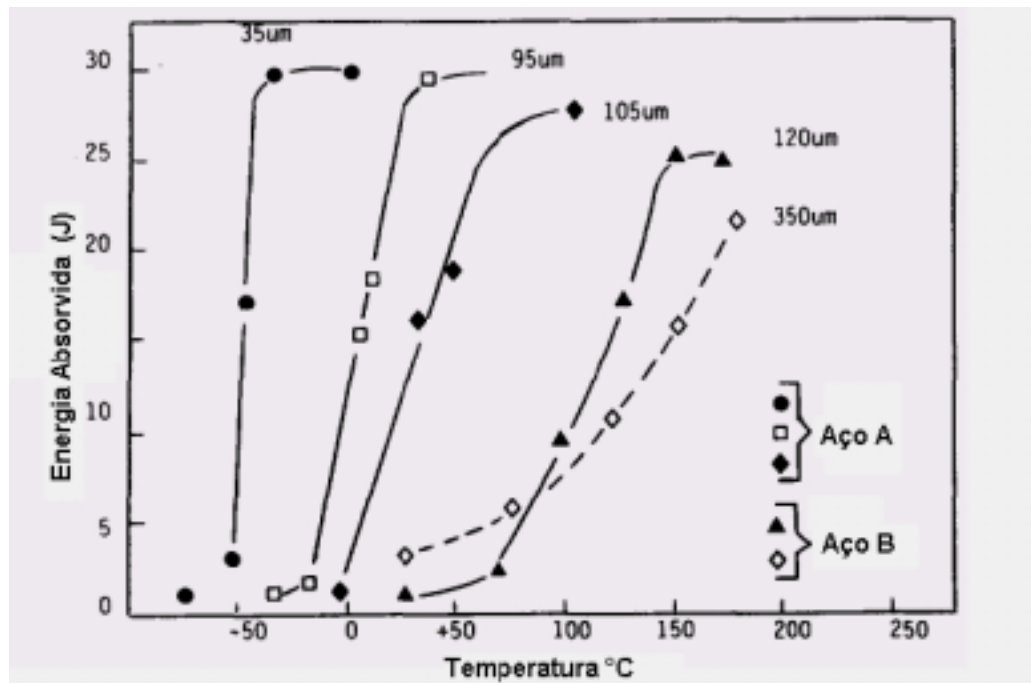


FIGURA 2.3.3 – Curvas de temperatura de transição para duas ligas Fe-Cr em vários tamanhos de grão (VAN ZWIETEN & BULLOCH, 1993).

Presença de elemento estabilizante

O efeito fragilizante das ligas Fe-Cr pode ser controlado por adição de elementos estabilizantes, dentre eles estão o nióbio e titânio. Estes elementos são fortes formadores de carbonetos e nitretos e estes são mais estáveis que os carbonetos e nitretos de cromo. Os elementos estabilizantes podem favorecer um refinamento de grão, conseqüentemente melhorando a tenacidade das ligas Fe-Cr (STREICHER, 1974).

Os efeitos da tenacidade na adição de elementos estabilizantes, em comparação com ligas com baixo teor de elementos intersticiais, foram extensivamente estudados por SEMCHYSHEN et al. (1971). Eles observaram que carbonitretos de titânio e de nióbio são menos prejudiciais a tenacidade dos aços inoxidáveis ferríticos do que os carbonitretos de cromo. O Ti e Nb se mostraram efetivos em retardar o aumento da temperatura de transição, com o titânio se mostrando mais efetivo ainda do que o nióbio (figura 2.3.4).

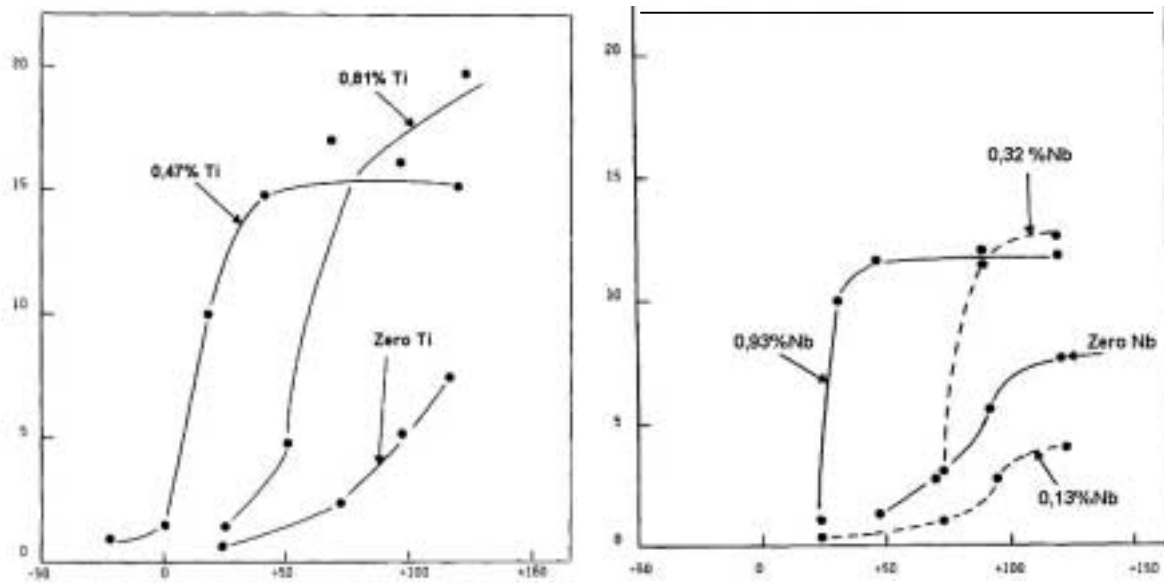


FIGURA 2.3.4 – Curvas de temperatura de transição para uma liga Fe-18Cr-2Mo com várias adições de Ti e Nb (SEMCHYSHEN et al., 1971).

2.3.2 Resistência a Corrosão

A resistência à corrosão destas ligas está associada ao fenômeno de passivação, isto é, à formação de uma camada de óxidos mistos (de ferro, de cromo e de outros elementos de liga) e dissolução desta camada no meio corrosivo. A formação ou não desta camada, sua impermeabilidade e sua taxa de dissolução no meio corrosivo, controlarão a resistência à corrosão.

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

Os elementos de liga desempenham um papel importante na resistência a corrosão das ligas Fe-Cr. Na tabela 2.2, são mostrados alguns elementos de liga e sua influência na resistência a corrosão.

Elemento	Efeito
Cr	<ul style="list-style-type: none"> • Essencial na formação do filme de passivação.
Ni	<ul style="list-style-type: none"> • Efetivo em promover a repassivação, especialmente em ambientes redutores. • Melhora a resistência à corrosão em ácidos minerais. • Na quantidade de 8 a 10% diminui a resistência a CST, acima desta faixa recupera a resistência a CST. • Aumenta a resistência à iniciação e propagação da corrosão por pites e, por frestas (<i>crevice corrosion</i>).
Mn	<ul style="list-style-type: none"> • Pode interagir com enxofre e formar sulfeto de manganês. A morfologia e composição desses sulfetos podem ter efeito substancial na resistência a corrosão, principalmente corrosão por pites.
Mo	<ul style="list-style-type: none"> • Combinado com o cromo é muito efetivo na estabilização do filme de passivação na presença de cloretos. • Aumenta a resistência à iniciação e propagação da corrosão por pites e, por frestas (<i>crevice corrosion</i>). • Melhora a resistência a corrosão naftênica.
C	<ul style="list-style-type: none"> • Provoca sensitização.

TABELA 2.2 – Efeito dos elementos de liga na resistência a corrosão nos aços inoxidáveis (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

2.4 Fenômenos de Fragilização

Os inoxidáveis ferríticos podem sofrer três tipos de fragilização: por fase sigma, a elevadas temperaturas e a baixas temperaturas (mais conhecida como fragilização a 475 °C). Na figura 2.4.1 pode-se observar os campos de estabilidade de α' e σ no diagrama Fe-Cr.

2.4.1 Fragilização por Fase Sigma (σ)

Ocorre quando o aço ferrítico é aquecido no intervalo de 500 a 800°C por períodos prolongados. Nesta faixa de temperatura forma-se a fase sigma, um composto intermetálico rico em cromo muito duro e frágil. Um aço ferrítico que tenha sido fragilizado por fase sigma pode ser regenerado se tratado a cerca de 850°C e resfriado rapidamente. Os aços de mais alto cromo são mais susceptíveis a esse tipo de fragilização (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

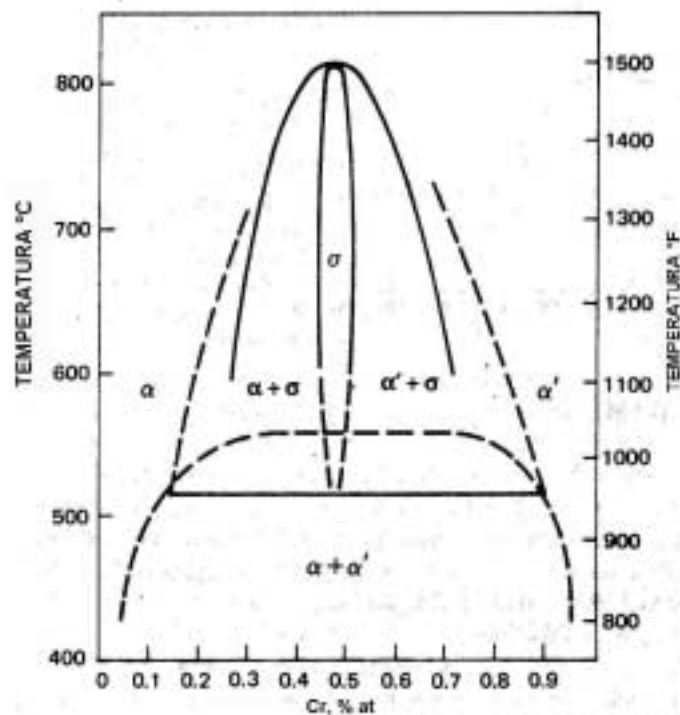


FIGURA 2.4.1 – Campo de estabilidade de σ e α' no diagrama Fe-Cr (GROBNER, 1973).

2.4.2 Fragilização a Elevadas Temperaturas

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

Uma maneira de minimizar este problema é reduzir a quantidade de carbono e nitrogênio para níveis baixos. Outra forma de se minimizar o problema de sensitização é adicionar elementos estabilizantes como nióbio ou titânio (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994).

2.4.3 Fragilização a 475°C

Ligas ferro-cromo contendo 13 a 90% Cr estão susceptíveis a fragilização quando submetidos à faixa de temperatura de 350 a 550°C. Este fenômeno, conhecido como fragilização a 475°C, aumenta o limite de resistência e dureza do material, diminuindo a resistência ao impacto e a corrosão. (BECKET, 1938, HOAQUAN, 1987). Na figura 2.4.2 é mostrado um exemplo da variação da dureza de ligas Fe-Cr com o tempo de envelhecimento a 475°C.

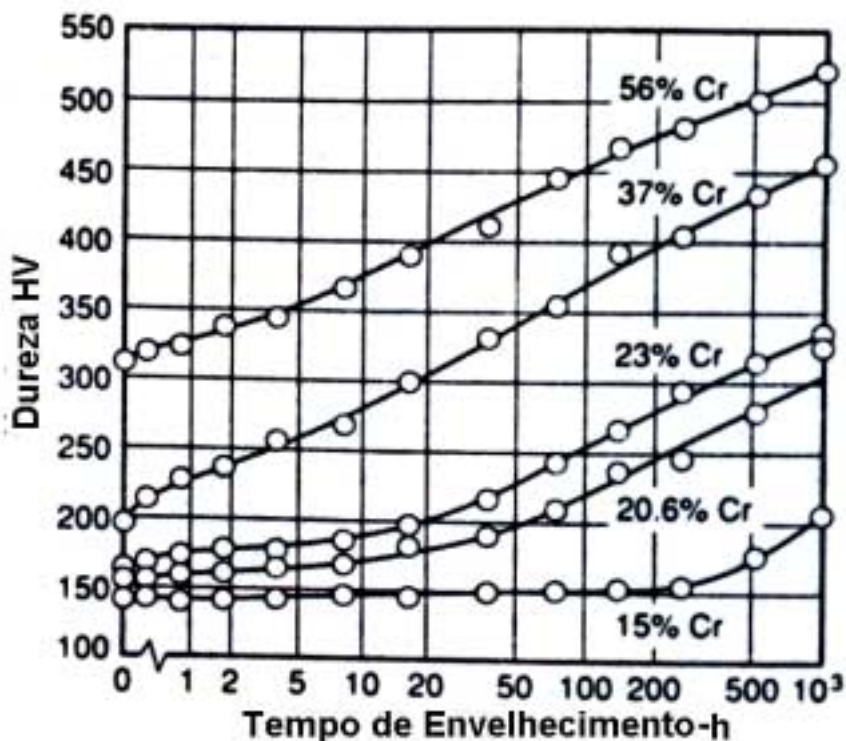


FIGURA 2.4.2 – Influência do tempo de envelhecimento a 475°C na dureza nas ligas Fe-Cr (WILLIAMS & PAXTON, 1957)

A exposição das ligas ferro-cromo na faixa de 400 a 550°C causa a precipitação de uma fase ccc (figura 2.4.1) coerente rica em cromo (fase α') com um parâmetro de rede um pouco maior que o parâmetro de rede da fase da matriz ferrítica ccc rica em ferro (fase α). Os precipitados são extremamente pequenos, por exemplo, em torno de 15 a 30 nm (150 a 300 Å) de diâmetro para uma liga Fe-27Cr envelhecida a 480°C de 10.000 a 34.000 horas (FISHER et al, 1953).

De acordo Grobner (1973), a precipitação da fase α' nos aços inoxidáveis ferríticos pode ocorrer por nucleação e crescimento em aços contendo até 17% de cromo e para aços contendo acima de 17%Cr a precipitação ocorre por decomposição espinodal. Outros estudos observaram que existe também a dependência da temperatura de envelhecimento. Por exemplo, uma liga Fe-30Cr se decompõe por decomposição espinodal na temperatura de 475°C formando α' esférica e por

nucleação e crescimento a 550°C, com forma de discos (LAGNEBORG, 1967). Uma liga Fe-20Cr se decompõe por nucleação e crescimento a 470°C, enquanto nas ligas Fe-30Cr, Fe-40Cr, Fe-50Cr se decompõem espinodalmente na mesma temperatura.

No entanto, o fenômeno de fragilização a 475°C é reversível. As ligas fragilizadas podem ter suas propriedades recuperadas pelo reaquecimento por meio de tratamentos térmicos, em temperaturas acima de 550°C, ou na temperatura de 675°C, ou acima por alguns minutos (ZAPFFE, 1951; BLACKBURN & NUTTING, 1964).

2.5 Termodinâmica dos Processos de Precipitação

No caso geral, da solução sólida supersaturada, precipita-se a fase que se diferencia da matriz pela composição química e pela estrutura. Veremos inicialmente o caso mais simples, quando se precipita a fase que se diferencia da matriz apenas pela composição química.

Na figura 2.5.1 descreve o diagrama de equilíbrio com uma série contínua de soluções sólidas a altas temperaturas. A linha MKN, freqüentemente denominada curva de estratificação, é limite de solubilidade na solução sólida. Com o resfriamento da liga abaixo desta linha, da solução sólida inicial precipita-se outra solução sólida com a mesma rede cristalina, porém com outra composição química.

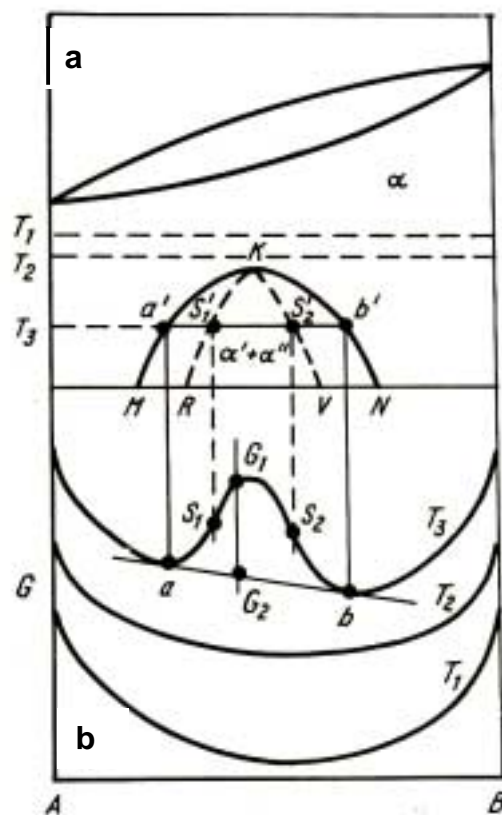


FIGURA 2.5.1 – Diagrama com as curvas de estratificação MKN e espinodal RKV (a), curvas de dependência da energia de Gibbs em relação à composição, para três temperaturas (b) (NOVIKOV, 1994).

Acima do ponto crítico K, por exemplo, na temperatura T_1 , para qualquer concentração é estável a fase única, e a curva de variação da energia de Gibbs da solução sólida, em função da sua composição, tem a concavidade voltada para cima em toda sua extensão (figura 2.5.1b). Com a diminuição da temperatura, cresce a energia de Gibbs dos componentes e da solução sólida (curva da energia de Gibbs à temperatura T_2). Para temperaturas mais baixas (por exemplo, T_3), e com a troca calor de suficiente positiva das soluções sólidas concentradas, a curva de energia de Gibbs, em sua região central, encurva-se com abaulamento para cima. Então, alguma região do sistema se apresenta estável não uma solução sólida, mas uma mistura bifásica soluções com diferentes composições. Estas composições podem ser determinadas traçando-se uma tangente à curva de energia de Gibbs. A região da curva aS_1S_2b localiza-se acima da tangente ab e, conseqüentemente, mostra que a solução sólida não é estável à temperatura T_3 . Isto porque, nesta região, a energia de Gibbs de uma fase sempre é maior do que a energia da mistura de fases da mesma composição média (por exemplo, $G_1 > G_2$)

Se, por qualquer caminho, obtém-se na temperatura T_3 uma solução sólida instável, ela deve se decompor na mistura bifásica das soluções sólidas, a qual possui menor energia de Gibbs. E esta decomposição pode se dar por dois caminhos principais, que se diferenciam.

2.5.1 Decomposição Espinodal

Vejamos a decomposição isotérmica da solução sólida termodinamicamente instável, com energia de Gibbs G_1 , na liga de composição C_0 (figura 2.5.2). O estado natural de equilíbrio, com energia de Gibbs $G_2 < G_1$, não pode surgir imediatamente, pois é pouco provável que, como resultado de flutuações na solução sólida C_0 , existam muitas regiões de composições de equilíbrio C_a e C_b , as quais estão longe de C_0 . É mais provável que, inicialmente, como resultados de flutuações, surjam regiões com composições C_p e C_q (por exemplo), próximas da composição inicial C_0 . com isto, diminui a energia de Gibbs até o valor $G_3 < G_1$. Na liga em questão, por pequena que seja a diferença de composição da solução instável, ocorrerá a diminuição da energia

de Gibbs e conseqüentemente, para início da decomposição não é exigida a formação embriões críticos. Por isto esta decomposição, denominada espinodal, imediatamente abarca todos o volume da fase inicial. A elevação da diferença de concentração deve conduzir à diminuição contínua da energia de Gibbs (série de retas, figura 2.5.2), até que se estabeleça o equilíbrio de diferença de concentração C_a-C_b .

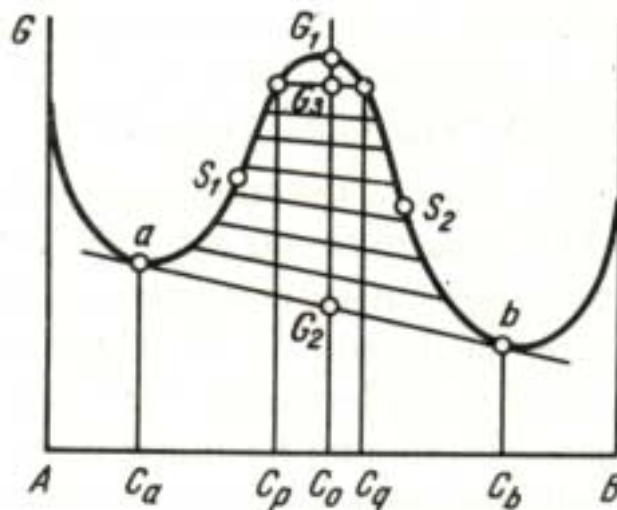


FIGURA 2.5.2 – Esquema para explicar a decomposição espinodal da liga como sistema de soluções sólidas vizinhas contínuas (NOVIKOV, 1994).

A decomposição espinodal a uma dada temperatura pode ocorrer em qualquer liga cuja composição se encontra na faixa da região da curva $(\partial^2 G/\partial C^2) < 0$. esta região é limitada pelos pontos de dobramento S_1 e S_2 , nos quais $(\partial^2 G/\partial C^2) = 0$ (figura 2.5.1b). Estes pontos denominam-se espinodais. Com a elevação da temperatura, os pontos espinodais S_1 e S_2 nas curvas isotérmicas de energia de Gibbs gradualmente se aproximam. Quando a temperatura atinge o valor crítico (K na figura 2.5.1a), eliminam-se os dobramentos: a curva de energia de Gibbs, em todas regiões, apresenta uma concavidade para cima $(\partial^2 G/\partial C^2) > 0$. se, no diagrama de equilíbrio, a várias temperaturas, marcam-se composições que correspondam aos pontos espinodais (por exemplo S'_1 e S'_2 na figura 2.5.1a), obtém-se a curva RKV, denominada espinodal. A solução sólida que for super-resfriada até temperaturas abaixo da espinodal pode passar por decomposição espinodal.

No esquema visto, em todos os estágios de decomposição espinodal, estão ausentes as barreiras energéticas. Na verdade, estas barreiras podem surgir devido ao aparecimento de energia de deformação elástica da rede. As regiões da solução sólida com diferentes concentrações, apesar de se caracterizarem pelo mesmo tipo de estrutura, diferenciam-se quanto ao volume específico. Como o contorno entre estas regiões é coerente, então com seu aparecimento tem-se uma energia de deformação elástica das regiões com diferentes parâmetros da rede.

O surgimento de energia elástica durante a decomposição espinodal produz uma influência de sinal positivo da energia de Gibbs, o que não foi considerado no esquema da figura 2.5.1b. Este fato pode significar a necessidade de, para início de decomposição espinodal, haver um super-resfriamento complementar da solução sólida inicial, de dezenas e centenas de graus em relação à localização da “espinodal química” RKV da figura 2.5.1a. Diferentemente desta linha, existe uma linha inferior de temperaturas de início de decomposição espinodal, calculada considerando a deformação elástica no contorno coerente entre as fases, a que se denomina “espinodal coerente”.

2.5.2 Decomposição por Nucleação e Crescimento

Analisemos a decomposição isotérmica da solução sólida, cuja decomposição não se encontra na região espinodal (figura 2.5.3). Sua energia de Gibbs G_1 é maior que a da mistura bifásica G_2 . Se, como resultado de flutuações, nos diferentes estágios da decomposição, formam-se duas fases de composições C_f e C_q , próximas a C_0 , a energia de Gibbs desta mistura será maior do que a da solução inicial C_0 ($G_3 > G_1$). Isto é inevitável, pois a curva de energia de Gibbs, fora do intervalo espinodal, tem concavidade para cima. Somente com o aparecimento de grande diferença de composição, por exemplo, $C_m - C_p$, a energia de Gibbs diminui ($G_4 < G_1$).

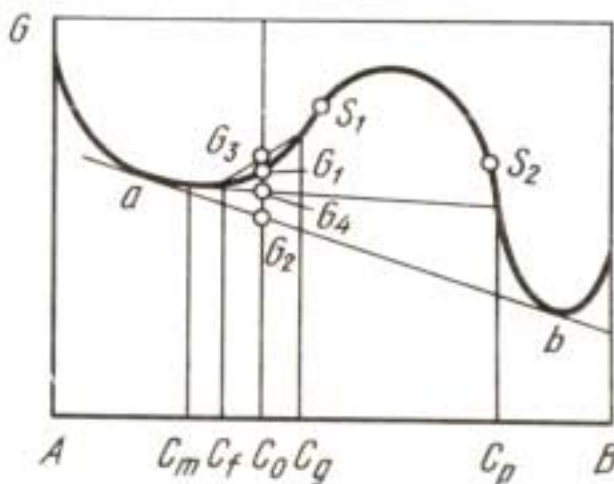


FIGURA 2.5.3 – Esquema para explicar a decomposição por nucleação e crescimento, da liga C_0 no sistema de soluções vizinha (NOVIKOV, 1994).

Desta maneira, ao contrário da decomposição espinodal, na qual a energia de Gibbs decresce continuamente, no caso em questão, a transformação é acompanhada inicialmente da elevação e posteriormente da diminuição da energia de Gibbs. Isto significa que existe barreira termodinâmica para formação de regiões suficientemente grandes da nova fase, mesmo sem considerar o papel da energia do contorno entre as fases e da energia de deformação elástica da rede. Conseqüentemente, no caso em questão, para que a decomposição da solução tenha início e ocorra espontaneamente com a diminuição da energia de Gibbs, são necessários os embriões.

A decomposição deste tipo não possui uma denominação abreviada especial, pois é habitual e é mais difundida na ligas metálicas. Às vezes ela é denominada decomposição pelo mecanismo de nucleação e crescimento de núcleos para se diferenciar da decomposição espinodal. Nos sistemas com decomposição no estado sólido, ela ocorre na região entre as curvas de decomposição MKN e espinodal RKV (figura 2.5.1).

2.6 Propriedades Magnéticas

2.6.1 Introdução

Todas as substâncias podem ser influenciadas por um campo magnético e a resposta a esta interação campo-matéria depende de detalhes da estrutura da substância. No nosso caso, as propriedades magnéticas mais importantes são o paramagnetismo e ferromagnetismo.

As substâncias paramagnéticas possuem correntes eletrônicas circulares microscópicas internas com momentos dipolos magnéticos diferentes de zero. Na presença de um campo magnético externo B , os magnetos elementares devido às correntes ficam alinhados e há uma magnetização macroscópica. Uma vez retirado este campo externo o material perde sua magnetização devido a agitação térmica do seus átomos e moléculas.

As substâncias ferromagnéticas se comportam, qualitativamente, como as substâncias paramagnéticas, mas que têm algumas diferenças essenciais:

1. Os momentos de dipolo magnéticos das substâncias ferromagnéticas são mais elevados (fatores de 10^4 a 10^6)
2. A magnetização macroscópica existe mesmo na ausência de um campo externo, abaixo de determinadas temperaturas (temperatura de Curie)
3. A magnetização macroscópica depende do material, isto é, ao mesmo campo externo nem sempre corresponde a mesma magnetização.

Nos materiais ferromagnéticos os momentos magnéticos dipolares microscópicos são muitos grandes, de tal modo que se tivermos dois magnetos microscópicos vizinhos, eles tendem a alinhar-se. Havendo um outro magneto ao lado vai acontecer o mesmo e assim sucessivamente (figura 6.1.1).

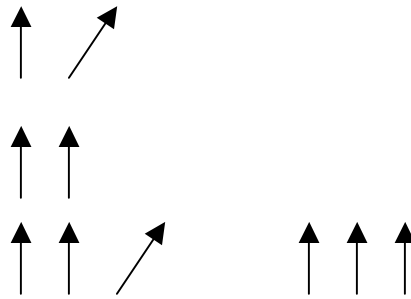


FIGURA 2.6.1 – Esquema do alinhamento dos magnetos.

Nos materiais ferromagnéticos formam-se regiões (domínios magnéticos) com grandes momentos magnéticos.

A altas temperaturas, instala-se a desordem (figura 2.6.2), e a baixas temperaturas (abaixo da temperatura de Curie) a ordem é mais estável (figura 2.6.3).



FIGURA 2.6.2 – Magnetos desordenados - a altas temperaturas.

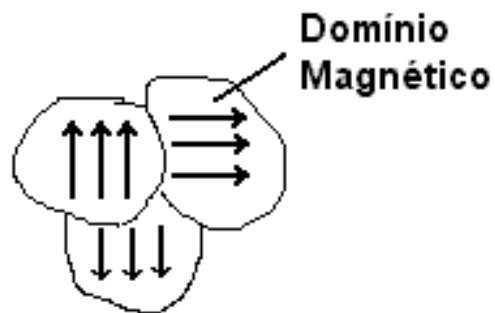


FIGURA 2.6.3 – Magnetos ordenados – a baixas temperaturas.

2.6.2 Temperatura de Curie

Opondo-se às forças coordenadoras das interações atômicas, que promovem a formação dos domínios magnéticos, existem forças provocadas pela agitação térmica que podem causar o desaparecimento dos domínios magnéticos. Dessa forma, há uma temperatura de transição acima da qual o efeito dispersivo da agitação térmica anula a tendência orientadora das forças de interação atômica, de modo que o material perde sua característica ferromagnética. Essa temperatura de transição é chamada de ponto Curie. Sua determinação é feita através de uma análise termomagnética, onde se mede a magnetização M da amostra em função da temperatura a um campo magnético constante. A figura 2.6.4 mostra a perda das propriedades ferromagnéticas do ferro com o aumento da temperatura.

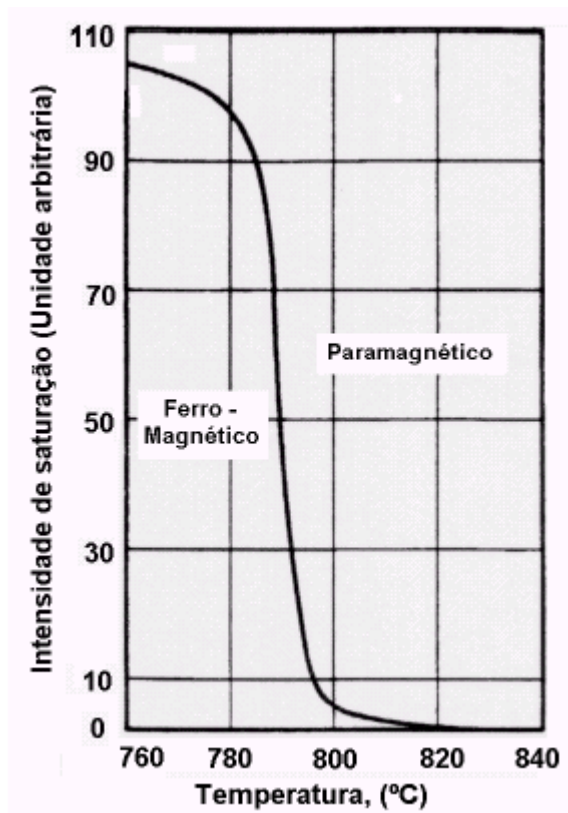


FIGURA 2.6.4 – Perdas das propriedades ferromagnética com a temperatura (CHIAVERINI, 1988).

2.6.2 Curva de Histerese

Medindo o campo \vec{H} , a partir da corrente elétrica usada para magnetizar uma substância e o campo \vec{B} , criado pela corrente que ele induz noutro circuito, tem-se no caso de um ferromagnético, inicialmente desmagnetizado, a seguinte curva de histerese. Partindo da substância desmagnetizada na ausência de corrente ($H=0$, no ponto 0) a magnetização ocorre rapidamente até que B atinge uma quase saturação: todos os magnetos estão alinhados. Quando se diminui a corrente o campo \vec{B} diminui, mas não é zero quando $H=0$ (o material ficou magnetizado). Quando se muda o sentido da corrente, $\vec{H} < 0$, o campo \vec{B} acaba por mudar de sinal.

Três parâmetros importantes podem ser retirados da curva de histerese (figura 2.6.5): o campo de saturação (B_s), quando todos magnetos microscópicos estão alinhados, atingindo a magnetização máxima. A magnetização remanescente (B_r) quando o campo externo é zero. O material agora está magnetizado permanentemente. E finalmente a força coercitiva (H_c) que corresponde ao campo externo aplicado no sentido contrário, capaz de destruir a magnetização remanescente.

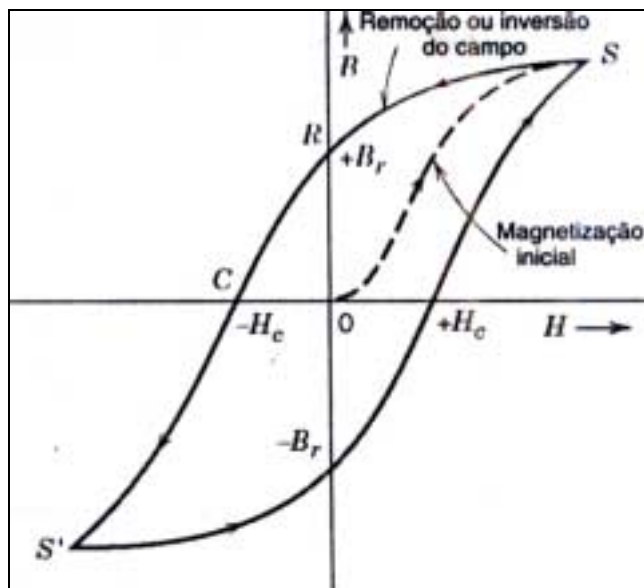


FIGURA 2.6.5 – Curva de Histerese.

2.6.4 Uso do Magnetismo para o Estudo da Fragilização a 475°C

Resultados experimentais mostra uma forte relação entre os parâmetros ferromagnéticos e o processo de envelhecimento dos diversos aços. TSUCHIYA et al.,(1995) observaram um aumento significativo no valor da magnetização remanescente (B_r) com o aumento do tempo de envelhecimento a 475°C, para amostras de aço inoxidável duplex fundidos.

Pesquisas realizadas utilizando análises termomagnéticas mostraram que existe uma relação da força coercitiva com o tempo de envelhecimento. KIM et al., (1997) observou um aumento da magnetização de saturação e aumento da temperatura de Curie com aumento do tempo de envelhecimento para aço inoxidável ferrítico (figura 2.6.6).

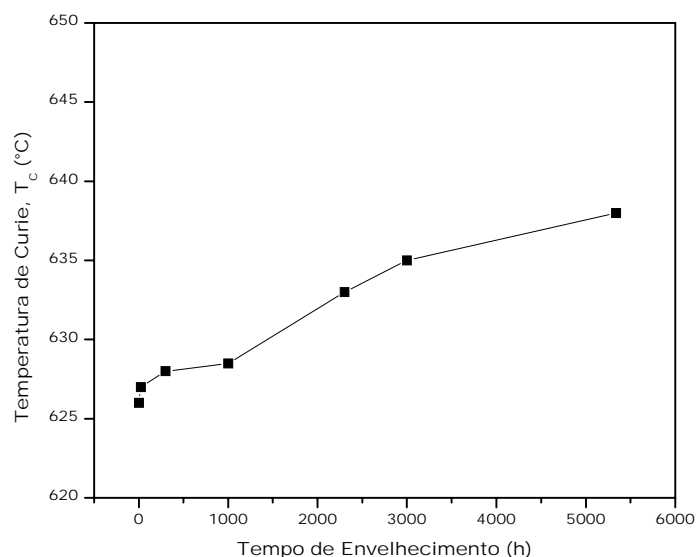


FIGURA 2.6.6 – Variação da temperatura de Curie com o tempo de envelhecimento a 400°C de um aço inoxidável ferrítico com 25% de cromo (KIM et al., 1997).

Da mesma forma pesquisas realizadas no aço inoxidável duplex SAF 2205, mostrando também que existe um aumento da força coercitiva (figura 2.6.7), magnetização de saturação e da temperatura de Curie (figura 2.6.8) com o aumento do tempo de envelhecimento a 475°C (PEDROSA, 2001).

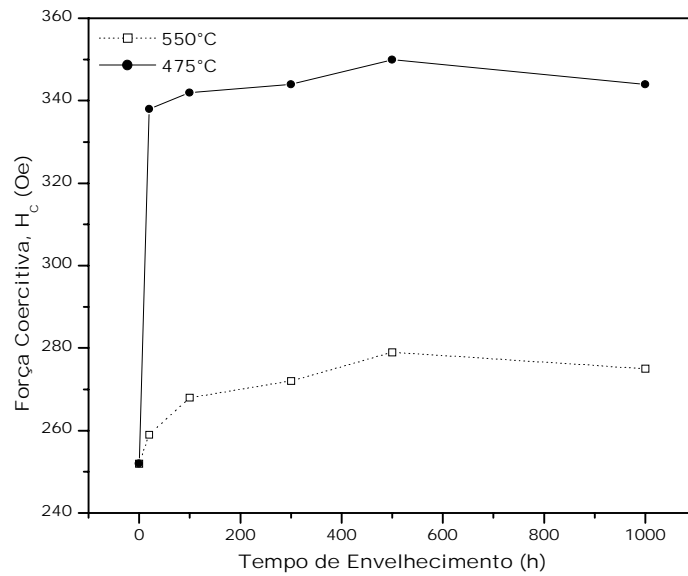


FIGURA 2.6.7 - Variação da força coercitiva com tempo de envelhecimento para as temperaturas de 475°C e 550°C (PEDROSA, 2001).

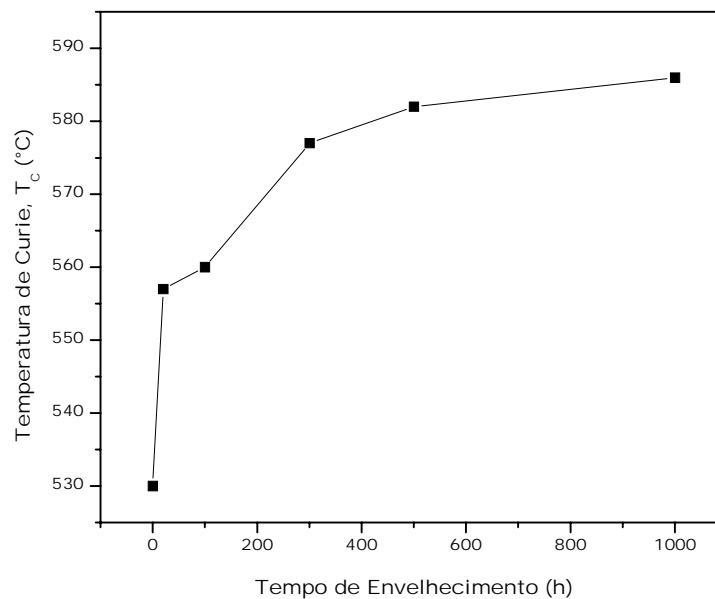


FIGURA 2.6.8 – Variação da temperatura de Curie com o tempo de envelhecimento a 475°C de um aço inoxidável duplex (SAF 2205) com 23,3% de cromo (PEDROSA, 2001).

2.7 Espectroscopia Mössbauer

2.7.1 Ressonância Nuclear

Todos os núcleos possuem estados excitados, sendo alguns acessíveis do estado fundamental por absorção de fótons. Geralmente, os estados excitados do absorvedor têm tempos de vida longos e a gama de energias dos fótons que excitam a absorção ressonante é muito curta. Se uma forte absorção é observada, uma fração significativa da energia da fonte de radiação terá de estar nesse intervalo. Tal fonte pode obviamente consistir de núcleos excitados do mesmo isótopo que o absorvedor. Os núcleos excitados podem ser produtos de decaimento de um núcleo apropriado.

Numa experiência de absorção ressonante de raios γ , a energia da radiação incidente deverá igualar exatamente a energia de separação entre dois níveis do núcleo absorvedor. Quando a radiação γ incidente é emitida de uma fonte radioativa, a condição de ressonância requer que a separação de energia entre os dois níveis do núcleo fonte e do núcleo absorvedor seja exatamente igual.

Na realidade, considera-se que um átomo inicialmente em repouso emite um fóton de energia E_0 com um momento linear $p = E_0/c$ (2.7.1). Para que haja a conservação de momento, o átomo recua e a sua energia cinética varia de:

$$E_R = p^2 / 2M = E_0^2 / 2Mc^2 \quad 2.7.2$$

Acontecendo este recuo, a energia do fóton γ emitido sofre um decréscimo de: $E_\gamma = E_0 - E_R$ (2.7.3). Ou seja, para ocorrer a absorção ressonante, é preciso compensar a perda de energia por recuo. Para um átomo de $M=100$ e para uma transição de $E_\gamma = 100$ keV a energia de recuo seria da ordem de $10^{-2} - 10^{-3}$ eV. Sendo a largura natural (Γ_n) da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} eV, verifica-se que, para a ressonância nuclear, as curvas de emissão e absorção se encontram desviadas uma da outra. Conclui-se assim, que a absorção ressonante de raios γ é impossível, mesmo por alargamento térmico das curvas de emissão e absorção, se os núcleos da fonte e absorvedor se encontram livres e em repouso (SOUSA, 2001).

2.7.2 Mecanismo do Efeito Mössbauer

Rudolf L. Mössbauer, em 1957, descobriu que quando os núcleos emissores (ou absorvedores) estão ligados num sólido, certa fração dos raios γ são emitidos (ou absorvidos) com perda mínima de energia devido a recuo e efeito da agitação térmica, com largura natural Γ_n . Este efeito de Mössbauer torna possível medir energias de 10^{100} keV com uma precisão de $\Gamma_n \approx 10^{-6}$ - 10^{-9} eV, ou seja com uma resolução de $\Gamma_n/E_\gamma \approx 10^{-11}$ - 10^{-13} .

Considerando uma energia de ligação atômica (nuclear) num sólido, $E_L = 10$ eV (965 kJ/mol), verifica-se que, quando E_R é menor que E_L bem como a energia das vibrações reticulares ε_v , a energia de recuo não necessita ser dissipada por deslocação do núcleo da rede ou aquecimento da mesma. O núcleo pode comportar-se como estando rigidamente ligado ao sólido tal que o recuo é absorvido por todo o sólido. Substituindo na equação (2.7.2) M , pela massa da totalidade de um domínio monocristalino, obtém-se um valor de E_R inferior à largura natural da risca. Quando isto acontece na fonte e absorvedor, a condição para a absorção ressonante de raios γ é satisfeita surgindo o efeito Mössbauer.

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

2.7.3 A Física Nuclear do ^{57}Fe

O isótopo com a absorção ressonante sem recuo mais forte é o ^{57}Fe . A figura 2.7.1 mostra o decaimento do ^{57}Fe a partir do ^{57}Co . De todos os núcleos ^{57}Fe excitados, cerca de 10% emitem raios gama de 14,4 keV via uma transição de dipolo magnético do estado nuclear metaestável $I=3/2$ para o estado fundamental $I=1/2$.

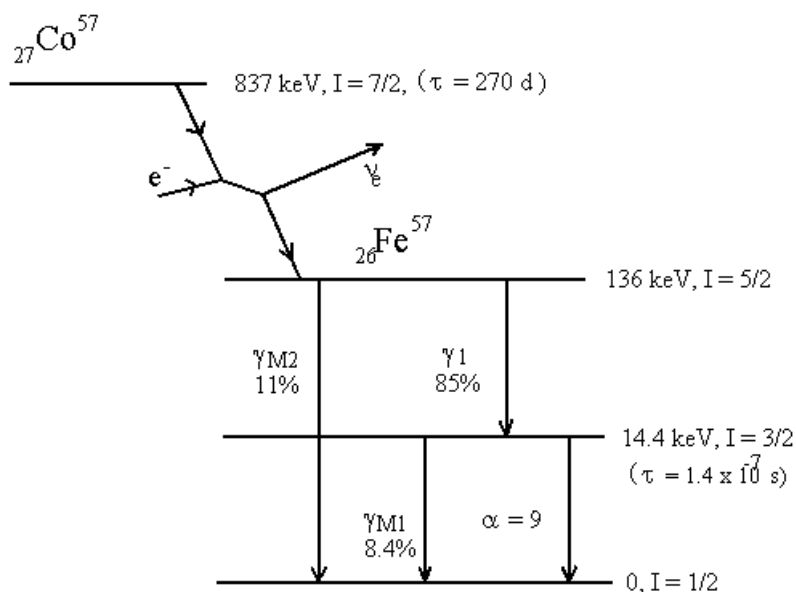


FIGURA 2.7.1 - A física nuclear do Co^{57} (SOUSA, 2001).

Para usar a fonte de Mössbauer como instrumento espectroscópico é necessário fazer variar a sua energia num dado intervalo. Isto é alcançado através do efeito de Doppler, usando o movimento relativo entre a fonte e absorvedor. Movendo a fonte a uma velocidade de 1 mm/s em direção à amostra, tem-se um aumento da energia dos fótons de $4,8 \times 10^{-8}$ eV, para a radiação de 14,4 eV do ^{57}Fe . Um espectro de Mössbauer é o traçado da contagem transmitida pela velocidade relativa, i.e., a energia do raio γ (SOUSA, 2001).

2.7.4 Transformações de Fase de Ligas Ferrosas Analisadas por Efeito Mössbauer

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

Como dito anteriormente, o efeito Mössbauer é um fenômeno de ressonância de raios gama que permite a medição de transições entre níveis de energia. Estas medições tornaram-se possíveis partindo-se do princípio que, um número finito de núcleos interligados em um sólido experimenta uma perda insignificante de energia devido ao recuo durante a emissão e absorção de raios gama. Como níveis de energia variam com o ambiente eletrônico dos núcleos, que em seqüência dependem do tipo de configuração ou arranjo espacial de átomos vizinhos ou próximos, medições Mössbauer podem ser usadas para alcançar conclusões sobre o ambiente atômico local de um núcleo. É importante reconhecer que vários tipos de ambientes podem existir em cada fase de qualquer aço, e que, informações valiosas podem ser obtidas somente naqueles ambientes que tem uma larga probabilidade de existência (COHEN, 1976).

2.7.5 Espectro Mössbauer de Ligas de Ferro

Um exemplo de um espectro Mössbauer complexo (para o Fe-3,2 at.% Mo) é ilustrado na figura 2.7.2. Nota-se que, enquanto seis envelopes de ressonância claramente bem definidos podem ser vistos, o espectro é significativamente modificado a partir das linhas de ressonância características do ferro puro. A presença de átomos de soluto perturba os campos hiperfinos característicos do ferro puro.

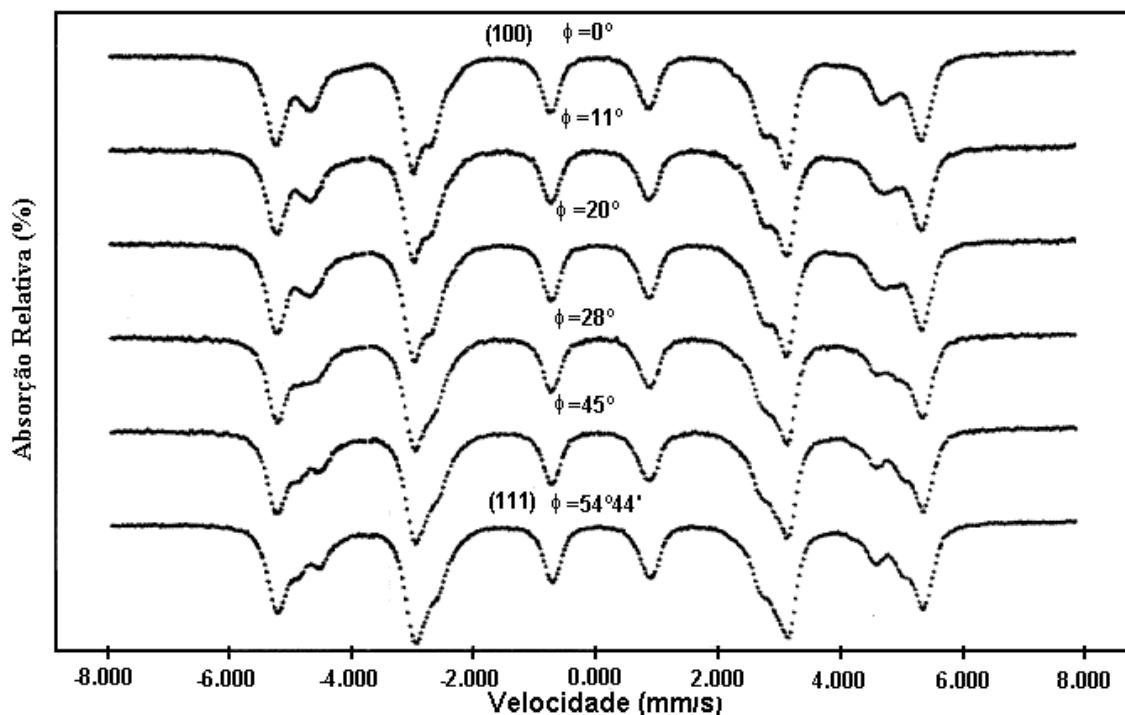


FIGURA 2.7.2 - O espectro Mössbauer de um cristal simples Fe-3,2%at.Mo. Um campo externo de 2,7kOe foi usado para polarizar a amostra em vários ângulos ϕ relativos aos eixos e revelam a natureza da anisotropia dos campos hiperfinos (COHEN, 1976).

2.7.6 Uso da Espectroscopia Mössbauer para o Estudo da Fragilização a 475°C

CHANDRA & SCHWARTZ *et al* (1971) estudaram extensivamente a decomposição em Fe-60Cr a 475°C. Os espectros Mössbauer da liga em várias condições de envelhecimento a 475°C são mostradas na figura 2.7.3. Nota-se em (D), um pico paramagnético forte a partir da fase rica em cromo que aparece próximo da velocidade zero, e o campo hiperfino largo da fase rica em ferro proporciona um aumento significativo da absorção ressonante, próxima ± 5 mm/s. Ao contrário, o espectro para trinta horas de envelhecimento (B) não mostrou pico paramagnético e nenhuma absorção significativa a ± 5 mm/s.

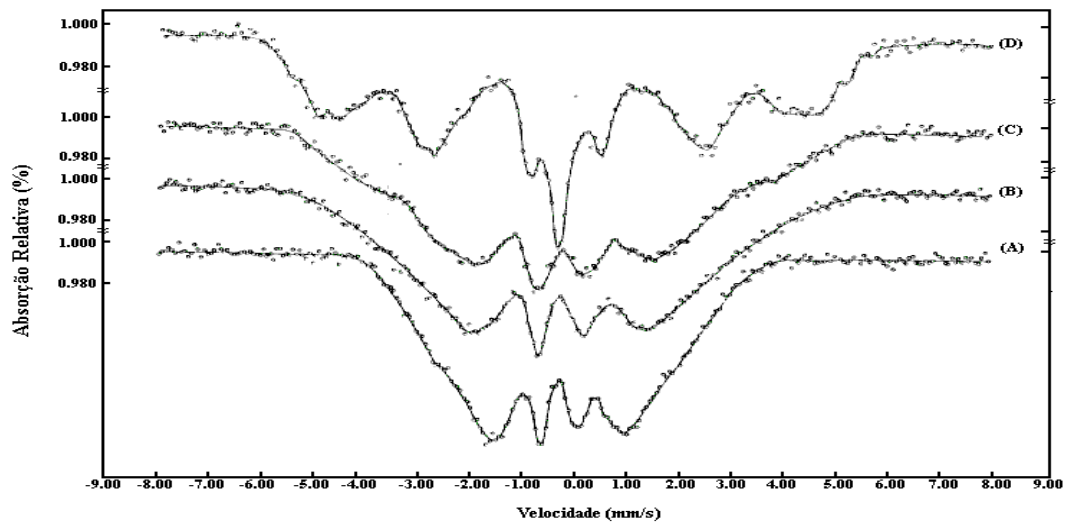


FIGURA 2.7.3 - Espectro Mössbauer para uma amostra Fe-60Cr temperada: (●) Dados experimentais (—) Curva calculada (CHANDRA & SCHWARTZ,1971a,b).

Muitos outros estudos foram realizados utilizando a espectroscopia Mössbauer para avaliar a fragilização a 475°C de aços inoxidáveis duplex e outras ligas Fe-Cr, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-Mo. JOHNSON et al. (1963) determinaram, por revisão de literaturas, uma relação do campo hiperfino em função da quantidade de cromo em ligas binárias Fe-Cr (figura 2.7.4). SOLOMON & LEVINSON (1978) mostraram que existe uma forte dependência do tempo de envelhecimento a 475°C com o campo hiperfino (figura 2.7.5) para ligas Fe-Cr, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-Mo. PEDROSA (2001), de forma semelhante, também observou um aumento do campo hiperfino com o aumento do tempo de envelhecimento a 475°C para liga de aço inoxidável duplex SAF 2205 (UNSS 31803) (figura 2.7.6), que contém 25,5%Cr em peso.

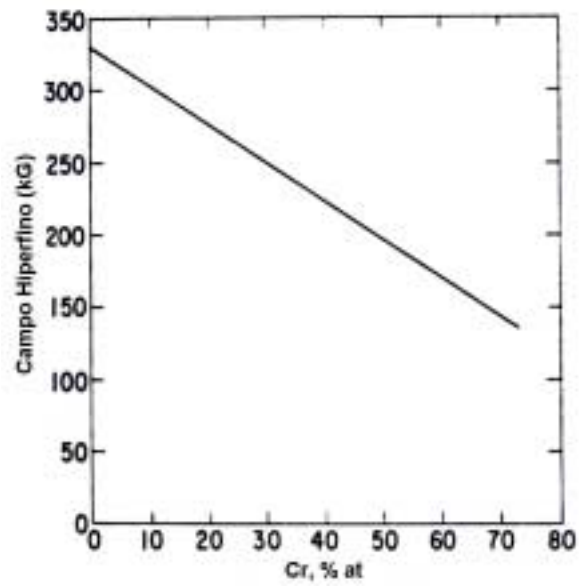


FIGURA 2.7.4 – Campo hiperfino vs teor de cromo para ligas Fe-Cr (JOHNSON et al.,1963).

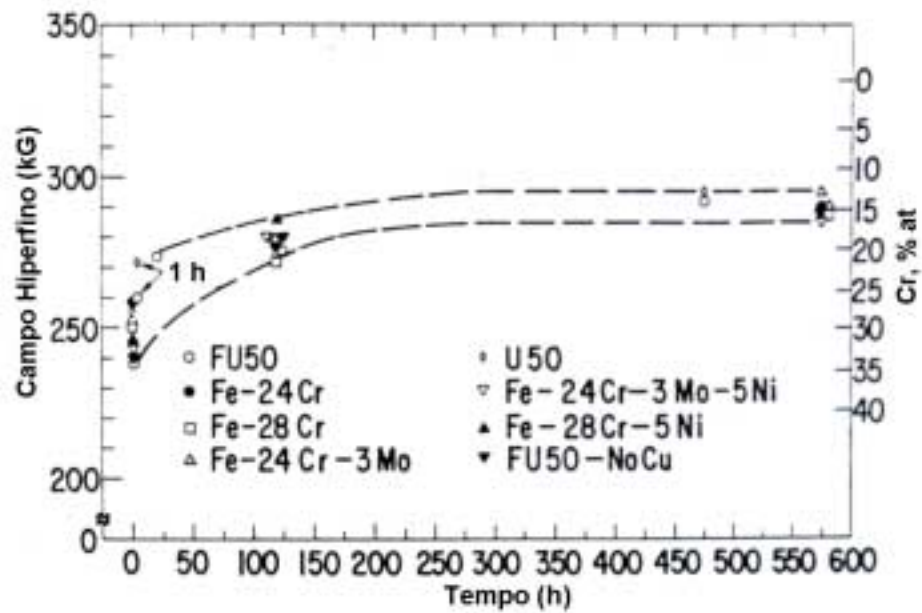


FIGURA 2.7.5 – Campo hiperfino para amostras envelhecidas a 475°C com o tempo (SOLOMON & LEVINSON, 1978).

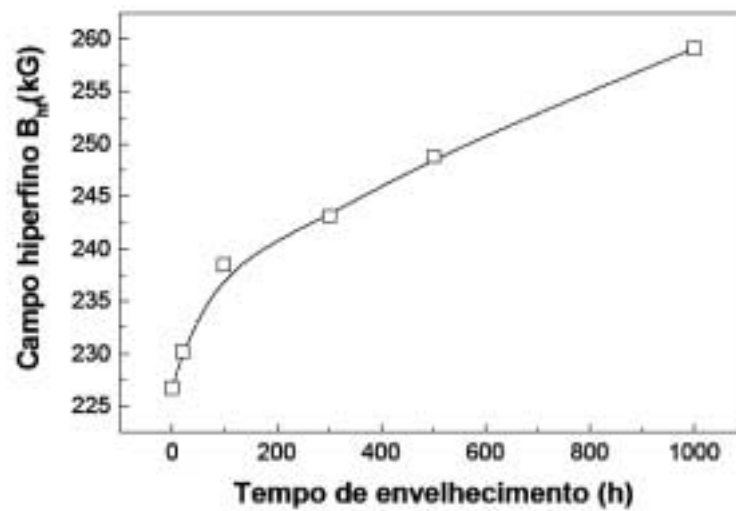


FIGURA 2.7.6 – Variação do campo hiperfino para amostras envelhecidas a 475°C com o tempo de envelhecimento (PEDROSA, 2001).

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As amostras utilizadas foram do aço inoxidável ferrítico AISI 444, desenvolvido pela indústria Aços Especiais Itabira - ACESITA, com a composição química em peso mostrada na tabela 4.1.

%C	%Cr	%Ni	%Mo	%Ti	%S	%N	%Fe
0,015	17,56	0,20	1,86	0,13	0,001	0,0123	Balanço

TABELA 4.1 - Composição química em peso do aço inoxidável ferrítico AISI 444.

4.1 Tratamentos Térmicos

Amostras foram envelhecidas nas temperaturas de 400°C e 475°C por períodos de 1, 10, 100, 500 e 1000 horas e resfriadas ao forno. O forno utilizado para os tratamentos térmicos foi do tipo mufla (tabela 4.2).

Amostras que foram submetidas a tratamentos a 400 e 475°C durante 1000 horas sofreram um segundo tratamento no intuito de avaliar a dissolução da fase fragilizante (tabela 4.2).

Tipo de Tratamento	Temperatura (°C)	Tempo de Trat. (h)	Resfriamento
Envelhecimento	400/475	1	Forno
		10	Forno
		100	Forno
		500	Forno
		1000	Forno
Dissolução	570	1/2	Forno/Água
		1	Forno/Água
	675	1/6	Forno/Água
		1/3	Forno/Água

TABELA 4.2 – Tabela com tratamentos térmicos de envelhecimento e dissolução da fase fragilizante.

4.2 Ensaio de Dureza Brinell

Foram realizadas medições de dureza das amostras envelhecidas para serem comparadas com a dureza do material como recebido. O ensaio de dureza Brinell foi executado segundo norma NBR-NM 187-1 (1999), com a seguinte configuração: esfera de aço de $\phi 2,5$ mm e carga de 187,5 Kgf.

4.3 Análise Metalográfica e Tamanho de Grão

Utilizou-se o procedimento usual de preparação metalográfica das amostras, com seqüência de lixamento, polimento e ataque. O ataque utilizado para revelar a microestrutura do material foi o Vilella (1g de ácido pícrico, 5ml de ácido clorídrico e 100ml de álcool etílico).

O microscópio eletrônico de varredura – MEV utilizado foi do modelo Philips XL-30 acoplado com uma câmara de análise de Energia Dispersiva de Raios-X – EDX. O microscópio óptico utilizado foi do modelo digital Olympus BX51M, com software para aquisição e tratamento das imagens para medição de tamanho de grão IMAGE-PRO PLUS. Para medição do tamanho de grão foi utilizado o método ASTM.

4.4 Ensaio de PERC

Os experimentos eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica do Departamento de Analítica e Físico-química e no Laboratório de Física do Estado Sólido do Departamento de Física, ambos da Universidade Federal do Ceará, e para sua realização foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos:

- Potenciostato AUTOLAB PGSTAT 20;
- Programa para micro-computador G.P.E.S. (General Purpose Electrochemical Systems) versão 4.4 para leitura das medidas eletroquímicas;
- Célula eletroquímica contendo: 01 becker 150 ml, 01 eletrodo de platina (contra-eletrodo), 01 eletrodo de referência (calomelano saturado), 01 capilar de Luggin e 01 eletrodo de trabalho contendo o material a ser investigado;
- Micro-computador ligado ao potenciostato AUTOLAB PGSTAT 20;
- Termômetro;
- Solução 0,5M H₂SO₄ + 0,01M KSCN;
- Lixas de carbetos de silício de granulometria nº 200, 300 e 400;
- Cilindro contendo N₂ reguladores de pressão;
- Resina epóxi para embutimento a frio;
- Tubos de vidro de ϕ 5mm e 100 mm comprimento;
- Fio de cobre.

As superfícies das amostras foram preparadas até a lixa N°400, em seguida para mensurar a degradação do aço causado pela formação da fase α' nas amostras envelhecidas, utilizou-se célula eletroquímica esquematizada na figura 4.3.1 a temperatura ambiente e a 60°C. Esta degradação foi avaliada pelo o valor da razão entre a corrente máxima de reativação (I_R) pela a corrente máxima de ativação (I_A) (figura 4.3.2). A varredura se deu a partir de um potencial de circuito aberto em média de -480 mV_{ECS} (E_{CORR}), com reversão em 300 mV_{ECS} e terminando novamente em -480 mV_{ECS}, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s.

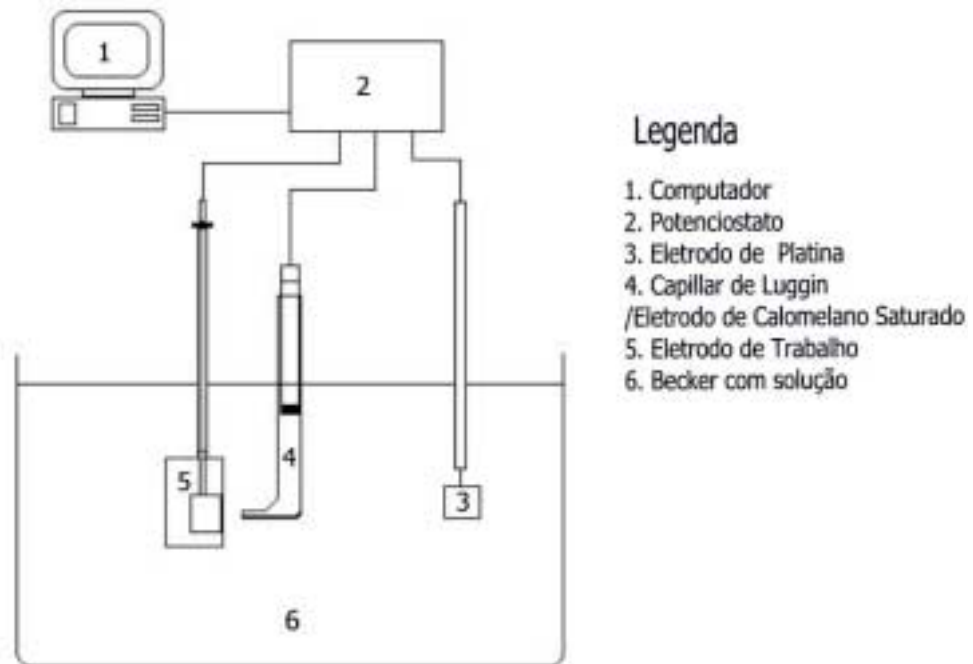


FIGURA 4.4.1 – Esquema da montagem do ensaio de PERC

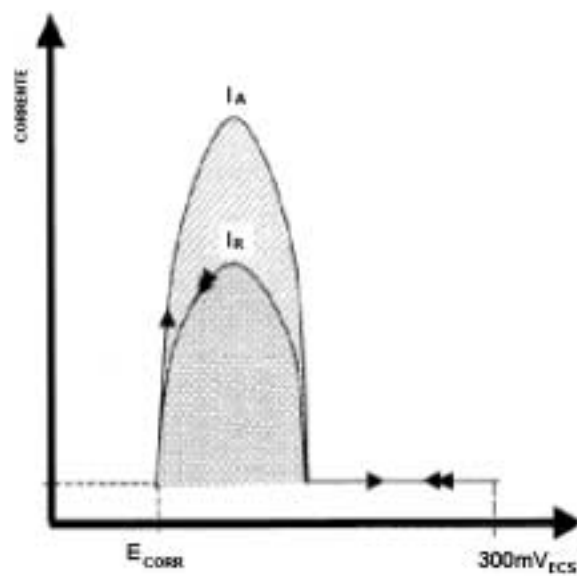


FIGURA 4.4.2 – Esquema do gráfico de PERC

4.5 Ciclo de Histerese e Análise Termo-magnética (ATM)

4.5.1 Ciclo de Histerese

As propriedades magnéticas (força coerciva (H_C), indução residual (B_r) e de saturação (B_s)) e os ciclos de histereses das amostras nas condições de como recebido e envelhecidas, foram adquiridas em magnetômetro de amostra vibrante com o campo máximo de 5kOe.

As amostras de histerese foram confeccionadas no formato de discos com as dimensões de 3mm de diâmetro e 0,05 e 0,08mm de espessura.

A dimensão da amostra influi, de certa forma, no formato da curva de histerese e altera o valor B_r , pois são induzidos campos desmagnetizantes nas extremidades do disco. De modo a eliminar essa influência, os dados do campo magnético externo H foram corrigidos para H_{eff} , utilizando-se o fator de desmagnetização proposto por Cullity (1972).

4.5.1.1 Correção Devido ao Campo Desmagnetizante

Para realização dos ciclos de histerese o campo magnético externo é uniformemente variado desde zero até valores extremos, capazes de levar o material à saturação (10 kOe e -10 kOe, por exemplo). Quando na forma de discos finos, esse campo é aplicado em alguma direção no plano da amostra.

Um gaussímetro (ponta Hall) monitora o campo magnético aplicado a amostra, enviando um sinal para a fonte de corrente do eletroímã. Entretanto, dependendo das dimensões da amostra, deve-se aplicar uma correção nos valores do campo magnético externo H , correção esta correspondente ao valor do campo desmagnetizante H_d que se desenvolve nas extremidades da amostra. Este campo desmagnetizante é proporcional à intensidade de magnetização M da amostra (SHIKAZUMI, 1969). A constante de proporcionalidade N é o chamado fator de desmagnetização:

$$H_d = N.M$$

Em se tratando de uma amostra em forma de disco, com as dimensões t (espessura) e c (diâmetro) e razão $c/t = r$, o valor do fator de desmagnetização no plano da amostra (N_C) pode ser calculado pela fórmula (CULITY, 1972):

$$N_C = \frac{4\pi - N_a}{2} \quad 4.5.2$$

Sendo N_a o fator de desmagnetização na direção do eixo axial, dado por (CULITY, 1972):

$$N_a = \frac{4\pi^2}{r^2 - 1} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{r^2 - 1}} \operatorname{sen}^{-1} \frac{\sqrt{r^2 - 1}}{r} \right) \quad 4.5.3$$

Quando $r = c/t$ for muito grande (> 20), pode-se, então utilizar a fórmula simplificada para o fator de desmagnetização N_C (CULITY, 1972):

$$N_C \approx \frac{\pi^2}{r} \quad 4.5.4$$

Sabendo-se as dimensões da amostra, os valores do campo externo H podem ser corrigidos subtraindo-se o valor do campo desmagnetizante. O campo efetivo $H_{ef.}$, é então dado por:

$$H_{ef.} = H - H_d \quad 4.5.5$$

Quando aplicada para todos os pontos, a correção para os campos desmagnetizantes tem o efeito de trazer a curva de histerese para a sua posição real, conforme mostrado na figura 4.5.1. O valor da indução de saturação (B_r) é alterado com a correção, ao passo que a força coerciva (H_C) não é alterada.

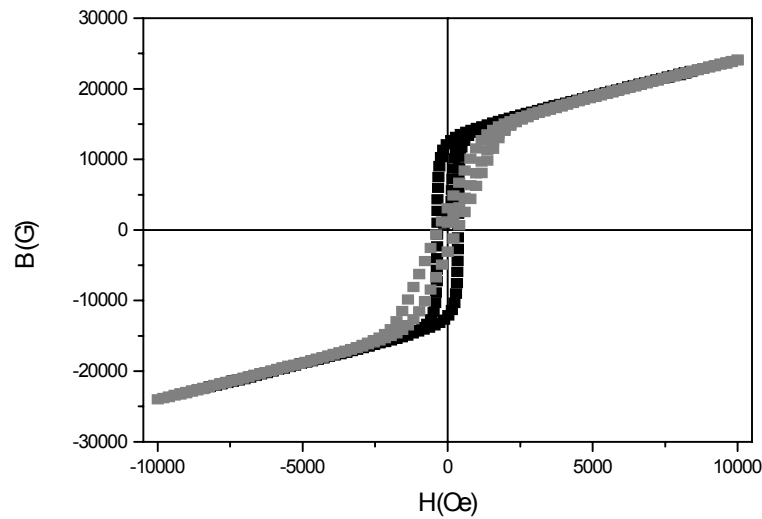


FIGURA 4.5.1 - Efeito da correção do campo de desmagnetização na curva de histerese (■ – corrigido, □ – experimental).

Para obtenção dos valores de B_{HC} e B_s , construiu-se um gráfico de $B(G)$ x H (Oersted) (figura 4.5.1), aplicando-se a fórmula (CULITY, 1972):

$$B = (4\pi\rho/m) \times M \text{ (emu)} + H_{ef} \text{ (Oersted)} \quad 4.5.6$$

Onde:

B - Indução magnética (Gauss)

ρ – Densidade do material (g/cm^3)

m – Massa da amostra (g)

M – Magnetização (emu/g)

H_{ef} – Campo magnético efetivo (Oersted)

4.5.2 Análise Termo-Magnética

O princípio da análise termo-magnética é bem conhecido: com o aumento da temperatura, o arranjo paralelo dos momentos magnéticos atômicos, resultado da forte interação de troca positiva, é perturbado pela agitação térmica, resultando na dependência da magnetização espontânea com temperatura (CHIKAZUMI, 1966). A técnica permite determinar a temperatura de Curie das substâncias presentes. Ao atingir a temperatura de transição ferro-paramagnética, a susceptibilidade sofre alterações bruscas, identificando a temperatura de Curie.

O analisador termo-magnético ATM pode ser utilizado para a identificação das fases magnéticas presentes e correlacionar com eventuais variações de composição química em tanto em ímãs quanto em materiais de alta permeabilidade.

A figura 4.5.2 mostra um diagrama esquemático do instrumento utilizado no IPT, fabricado pelo Globalmag. O ATM é composto por um forno resistivo tubular de nitreto de boro com enrolamento bifilar de tungstênio para minimizar a geração de campo magnético sobre a amostra. O forno foi montado dentro de dois tubos de quartzo que são usados como câmara de isolamento. O tubo interno que contém o forno, deve ser preenchido com gás inerte para evitar a oxidação tanto da amostra como do enrolamento do forno. A câmara entre os dois tubos deve ser mantida sob vácuo para garantir um isolamento térmico. Um conjunto de bobinas magnetizante e de detecção envolve externamente os tubos de quartzo na altura da amostra. A bobina magnetizante produz um campo alternado de baixa intensidade e 1kHz e a bobina de detecção gera um sinal que, amplificado, fornece um valor proporcional à susceptibilidade magnética (em unidades arbitrárias, dependendo da massa da amostra). Desta forma é possível registrar por meio de um sistema de aquisição de dados as curvas de susceptibilidade em função da temperatura. O sistema, acoplado a uma fonte de tensão contínua 60 V / 2 A, permite a caracterização de amostras até 1000 °C.

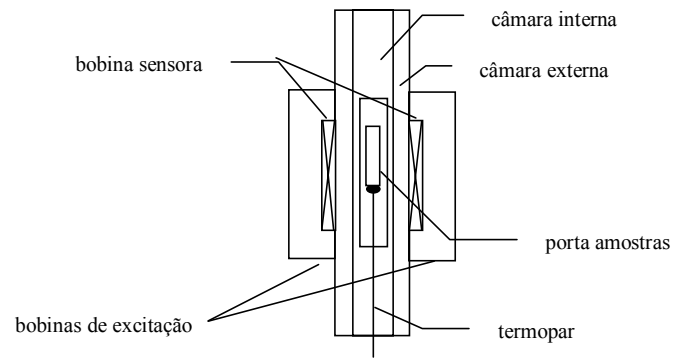


FIGURA 4.5.2 Esquema do equipamento de ATM.

Não há um critério normalizado para determinar a temperatura de Curie. Foi adotado o critério sugerido por (TURTELLI et al, 2000), que é a temperatura onde ocorre um pico na derivada da susceptibilidade com a temperatura.

4.6 Espectroscopia Mössbauer

O equipamento de medida usado consistiu de um espectrômetro Mössbauer convencional de aceleração constante, representado na figura 4.6.1, composto de:

1. Sistema “Drive – Transducer” – MWE, modelo MR 250.
2. Multicanal – TRACOR NORTHERN, modelo TN 1705.
3. Gerador de Função – MWE, modelo FG 2.
4. Amplificador – ELSCINT, modelo CAV-N-1.
5. Analisador – ELSCINT, modelo SCA-N-3.
6. Pré-amplificador – ELSCINT, modelo CAN-1.
7. Computador
8. Fonte de alta tensão – ELSCINT, modelo HV-N-1A.
9. Contador proporcional, com mistura gasosa de kriptônio e de dióxido de carbono - REUTER –STOKES.
10. Fonte de ^{57}Co em matriz de Ródio.

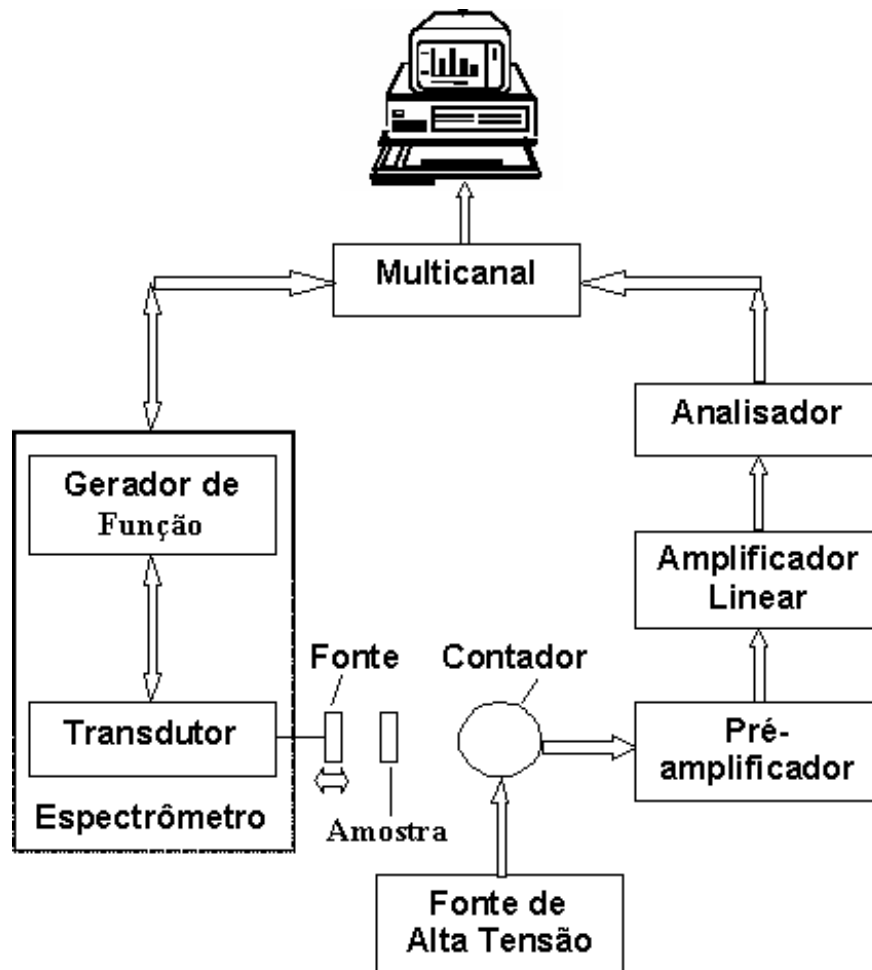


FIGURA 4.6.1 – Distribuição em blocos do espectrômetro Mössbauer.

Os espectros foram tomados numa geometria de transmissão, com amostras entre 0,06 e 0,08 mm de espessura a temperatura ambiente e com uma fonte de ^{57}Co em Rh, movimentando-se senoidalmente.

O programa utilizado para ajustes dos espectros Mössbauer do ^{57}Fe foi o NORMOS 90, na versão NORMOS/DIST que é geralmente utilizado para casos de distribuição de desdobramentos magnéticos hiperfinos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este trabalho não teve como objetivo caracterizar a fase α' por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura – MEV e nem por difração de raios-x, pois trabalhos realizados anteriormente mostraram que o tamanho da partícula da fase α' é da ordem de 300 Å, dimensão esta, que torna as duas primeiras técnicas inadequadas, para a visualização desta fase, seria necessária a utilização da microscopia eletrônica de transmissão - MET. Também, esta fase tem um valor de parâmetro de rede muito próximo ao parâmetro de rede da matriz ferrítica (ferrita α) o que tornou a técnica de difração de raios-x imprópria para tal caracterização.

5.1 Caracterização Inicial

A figura 5.1.1 mostra a metalografia do material como recebido utilizando microscopia óptica, apresentando uma matriz 100% ferrítica com finos carbonetos de cromo e nitretos de titânio distribuídos na matriz.

O aço AISI 444, na condição de como recebido, apresentou tamanho de grão ASTM igual 6,5 e com dureza de 199HB. A figura 5.1.2 apresenta a análise de energia dispersiva de raios-x com a presença dos principais elementos químicos da liga AISI 444.

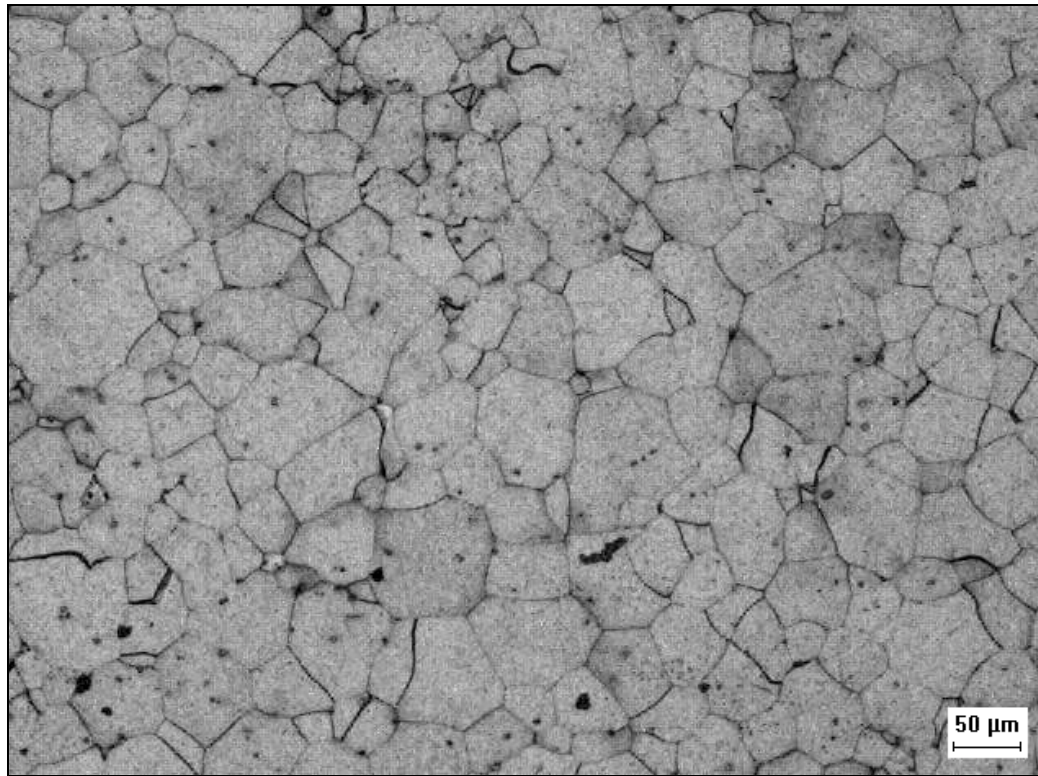


FIGURA 5.1.1 – Micrografia do aço AISI 444 na condição de como recebido. Ataque: Vilella.

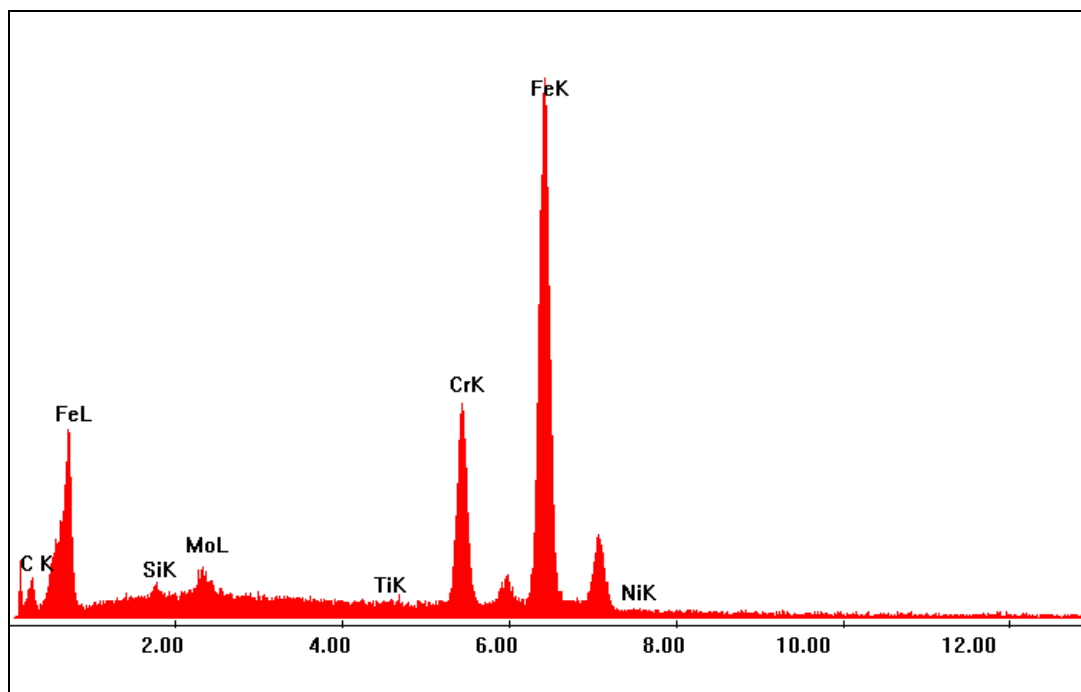


FIGURA 5.1.2 – Análise de EDRX do aço AISI 444 na condição de como recebido com os principais elementos da liga..

5.2 Medidas de Dureza

Na figura 5.2.1 são mostrados os valores de dureza do material após o tratamento de envelhecimento. Os resultados mostram que houve uma maior taxa de endurecimento até 500 horas de envelhecimento, e neste tempo, foram os valores máximos de dureza nas temperaturas de 400°C e 475°C. A partir de 500 horas até 1000 horas de envelhecimento não houve tendência de aumento da dureza do material.

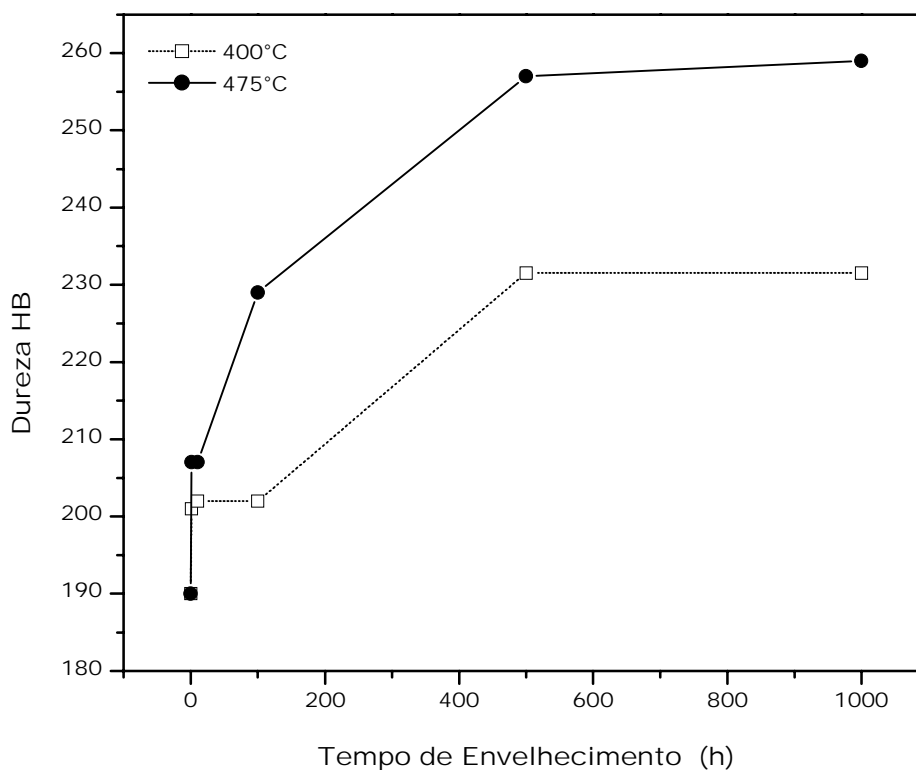


FIGURA 5.2.1 – Variação da dureza com o tempo de envelhecimento a 400 e 475°C do aço AISI 444.

Os valores de dureza para amostras envelhecidas a 475°C são de maiores magnitudes que os valores, das amostras envelhecidas a 400°C. Isto já era esperado, pois, a 475°C a cinética de precipitação da fase rica em cromo (α') é mais rápida e intensa.

A figura 5.2.2 mostra a dureza do aço AISI 444 envelhecido até 1000 horas a 475°C comparado com as durezas de duas ligas Fe-Cr (15%Cr e 20,6%Cr). Na condição inicial (como recebido) o material já está mais duro. Uma das razões pode ser o tipo de trabalho termomecânico, também pode ser causado pela presença de elementos de ligas no aço, apesar disto, os resultados se mostram coerentes com os resultados obtidos por WILLIAMS & PAXTON (1957). Também, estão de acordo com resultados obtidos por TSUCHIYA et al (1995) e KAWAGUCHI et al (1997), que observaram mudanças consideráveis na fase ferrítica em ligas de aço inoxidáveis duplex.

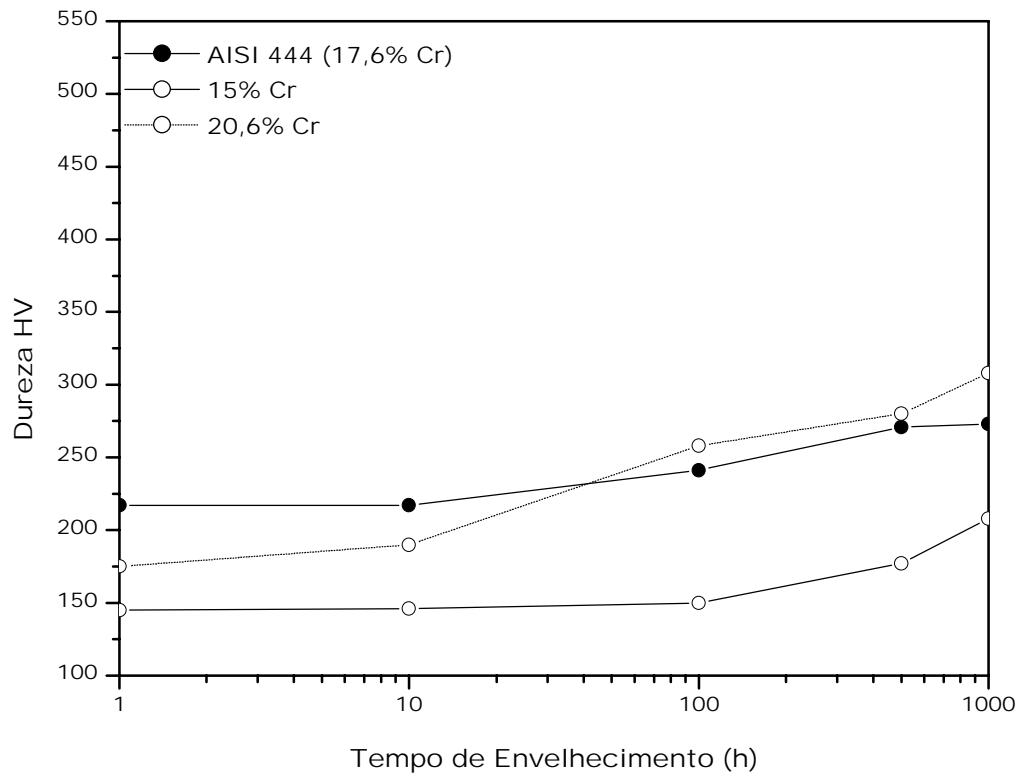


FIGURA 5.2.2 – Comparação de durezas de ligas Fe-Cr com o aço AISI 444, envelhecidas até 1000 horas a 475°C (WILLIAMS & PAXTON, 1957).

Estes resultados de dureza vieram confirmar o que era esperado, um aumento de dureza do material causado pela precipitação da fase α' , pois esta fase rica em cromo faz com o material venha sofrer um endurecimento.

Foram realizados tratamentos térmicos no intuito de dissolver a fase α' e com isso se conseguir a recuperação das propriedades mecânicas do material não envelhecido. Os resultados obtidos se mostraram bastante satisfatórios, pois com os tratamentos de dissolução (depois de 1000 horas a 400 e 475°C) foi possível obter o material com uma dureza similar ao material como recebido como se pode ser visto nas tabelas 5.2.1 e 5.2.2. O tratamento com resfriamento lento (ao forno), dependendo do tamanho da torre de destilação, pode ser uma alternativa para recuperação do material em campo, nunca esquecendo das limitações de tratamentos térmicos *in situ*.

Temperatura °C	Tempo (h)	Resfriamento	Durezas (HB)
570	1/2	Forno	191
		Água	187
	1	Forno	200
		Água	194
675	1/6	Forno	191
		Água	188
	1/3	Forno	177
		Água	174

TABELA 5.2.1 – Tabela com valores da dureza do material, inicialmente envelhecido por 1000 horas a 400°C, depois do tratamento de dissolução da fase α' .

Temperatura °C	Tempo (h)	Resfriamento	Durezas (HB)
570	1/2	Forno	199
		Água	189
	1	Forno	197
		Água	190
675	1/6	Forno	190
		Água	180
	1/3	Forno	182
		Água	180

TABELA 5.2.2 – Tabela com valores da dureza do material, inicialmente envelhecido por 1000 horas a 475°C, depois do tratamento de dissolução da fase α' .

5.3 Medidas de PERC

As figuras 5.3.1 e 5.3.2 mostram curvas potenciocinéticas obtidas através da técnica PERC realizados a temperatura ambiente (25°C), para o material não envelhecido (figura 5.3.1) e para o material envelhecido a 475°C durante 1000 horas (figura 5.3.2). Detectou-se nestes gráficos os picos máximos de corrente gerado pela varredura de ativação (I_a), e a ausência dos picos máximos de corrente da varredura de reativação (I_r), ou seja, os valores da razão I_r/I_a para os ensaios realizados a temperatura ambiente são praticamente nulos.

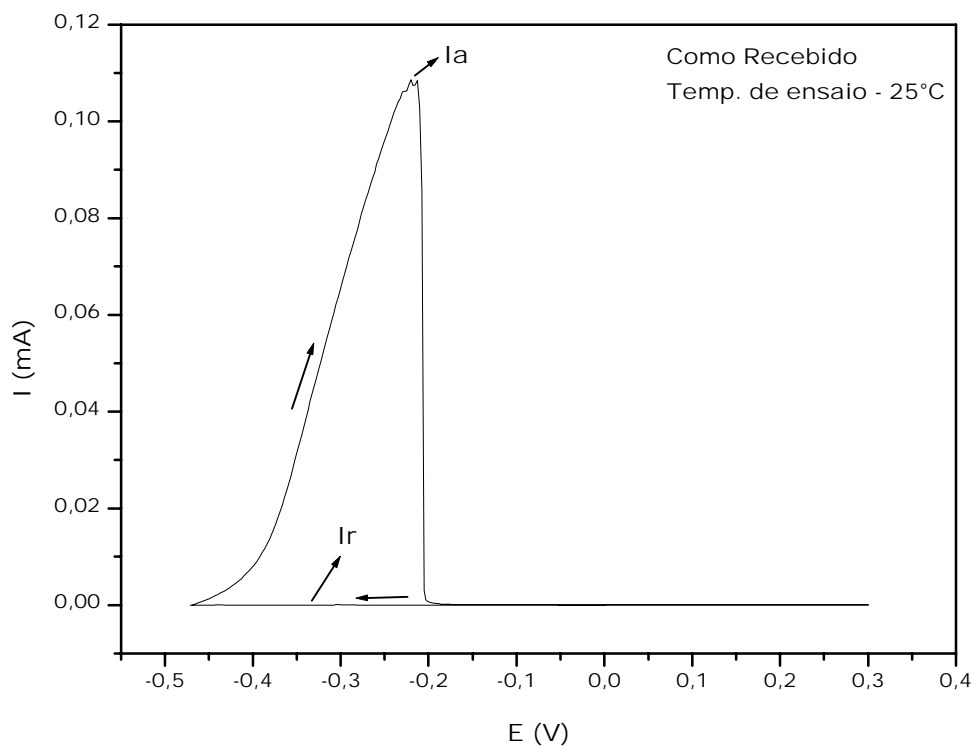


FIGURA 5.3.1 – Curva potenciocinética do material não envelhecido. Ensaio realizado a temperatura ambiente ($T=25^{\circ}\text{C}$).

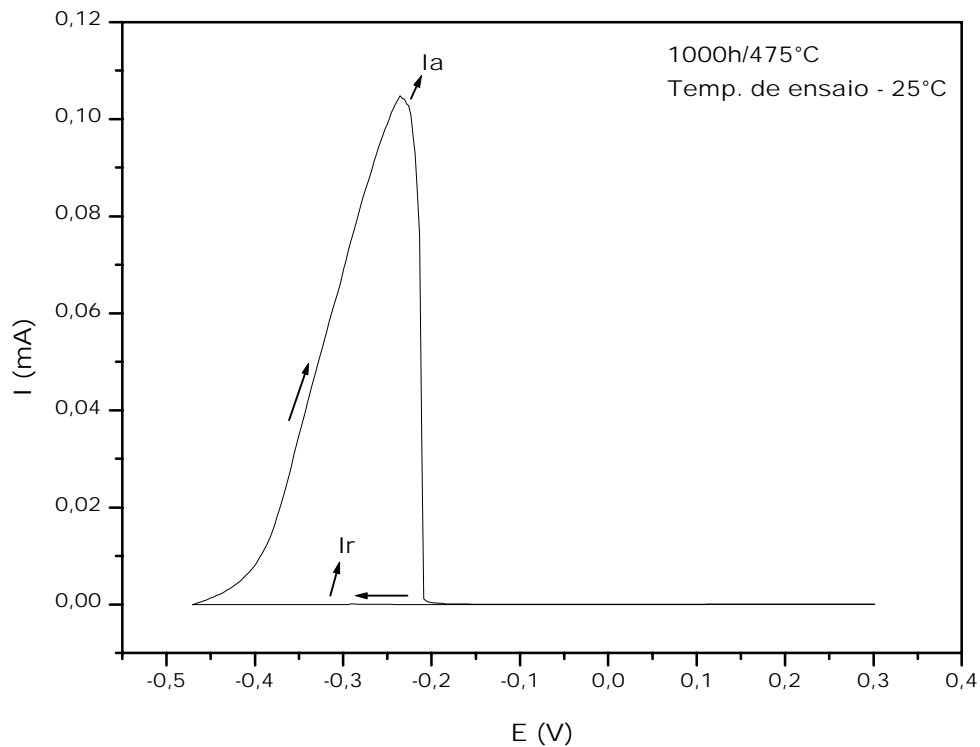


FIGURA 5.3.2 – Curva potenciocinética do material envelhecido a 475°C durante 1000 horas. Ensaio realizado a temperatura ambiente ($T=25^{\circ}\text{C}$).

Duas alternativas possíveis para modificar o ensaio com intuito de se obter resultados confiáveis através da técnica PERC, seriam aumentar as concentrações dos reagentes do eletrólito, ou aumentar a temperatura do ensaio, ambas deixariam o eletrólito mais agressivo. Esta última alternativa foi testada. Os ensaios foram realizados numa temperatura de 60°C , de acordo com PARK & KWON (2002) que utilizaram a técnica, com sucesso, para estudos da fragilização a 475°C em aços inoxidáveis duplex.

Nos ensaios realizados à temperatura de 60°C, a amostra não envelhecida (como recebida) se comportou de forma semelhante quando ensaiada a temperatura de 25°C (figura 5.3.1). Foi possível no entanto, se observar picos discretos de corrente de reativação (I_r) nas curvas potenciocinética nas amostras nas condições de 1h/400°C (figura 5.3.3) e 1h/475°C (figura 5.3.4) resultando nos valores da razão I_r/I_a de 0,008 e 0,03, respectivamente.

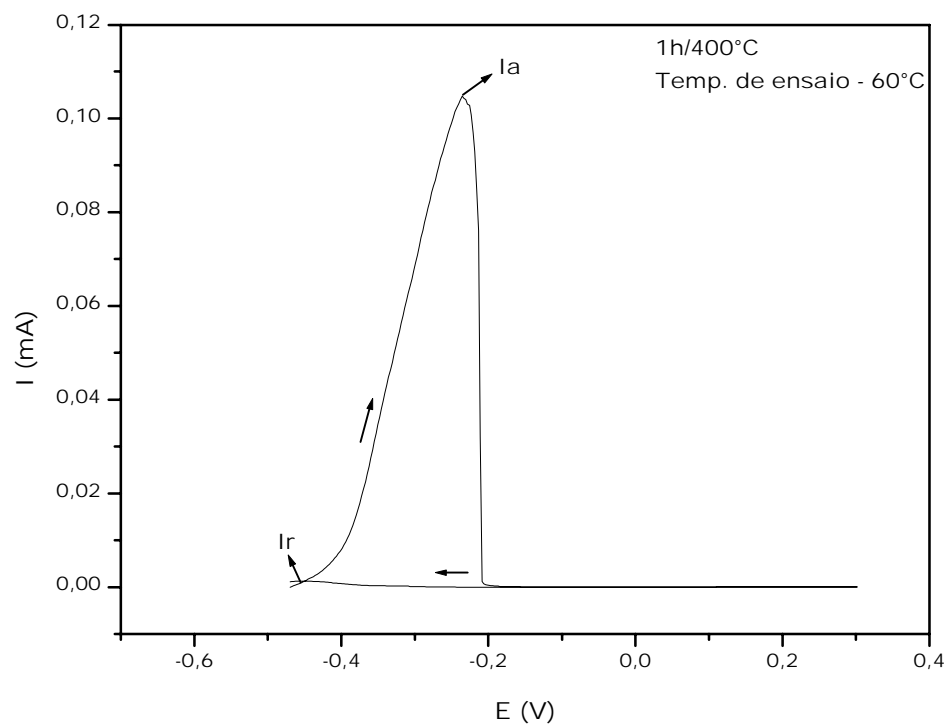


FIGURA 5.3.3 – Curva potenciocinética do material envelhecido a 400°C durante 1 hora. Ensaio realizado a 60°C.

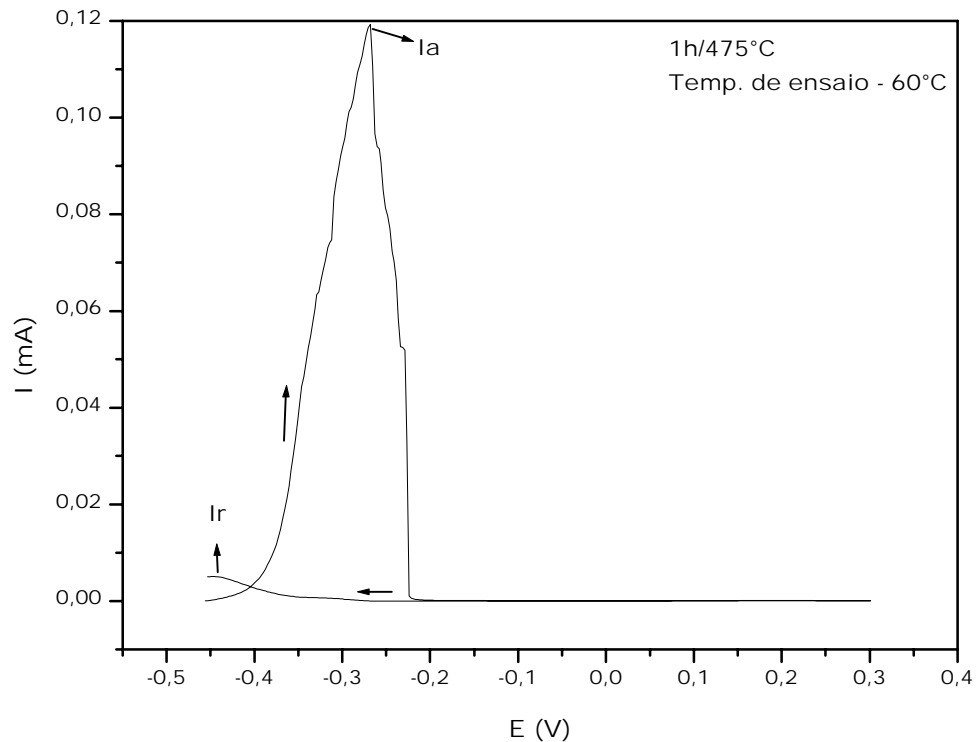


FIGURA 5.3.4 – Curva potenciocinética do material envelhecido a 475°C durante 1 hora. Ensaio realizado a 60°C.

Os ensaios realizados em amostras submetidas a tempos maiores de envelhecimento, tanto a 400°C como a 475°C apresentou valores de I_r significativos.

Os picos de I_r foram se mostrando cada vez mais intensos com um aumento do tempo de envelhecimento em ambas temperaturas. Como pôde ser observado nas amostras com 1000 horas de envelhecimento (figuras 5.3.5 e 5.3.6) nas duas temperaturas em estudo, um valor elevado de I_r .

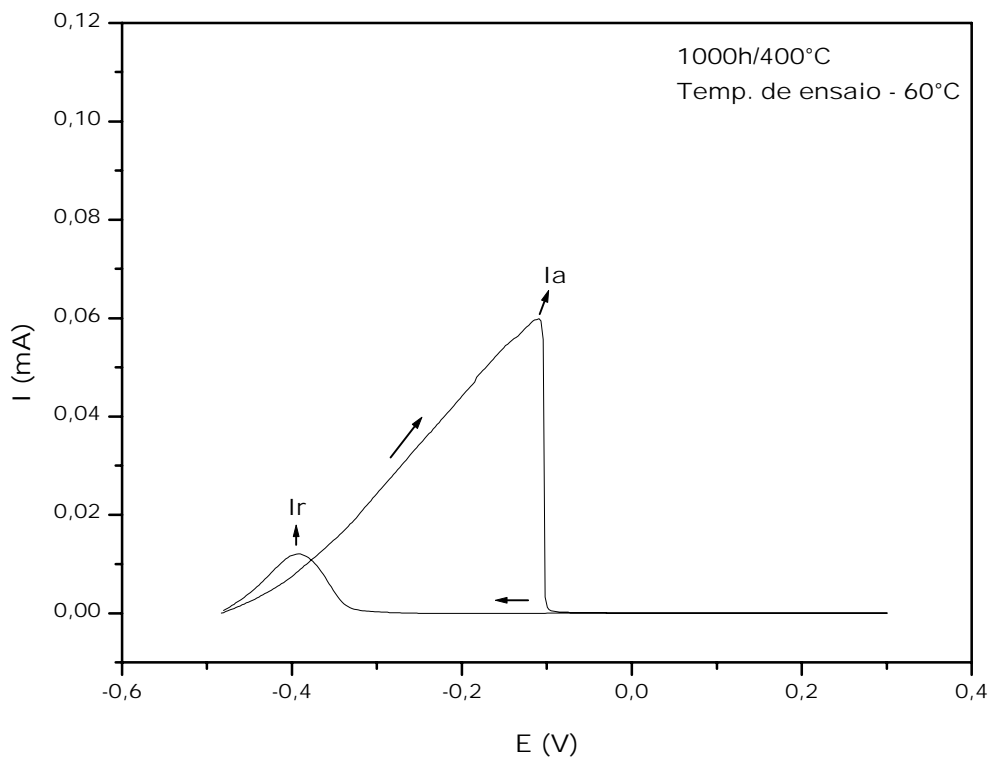


FIGURA 5.3.5 – Curva potenciocinética do material envelhecido a 400°C durante 1000 horas. Ensaio realizado a 60°C.

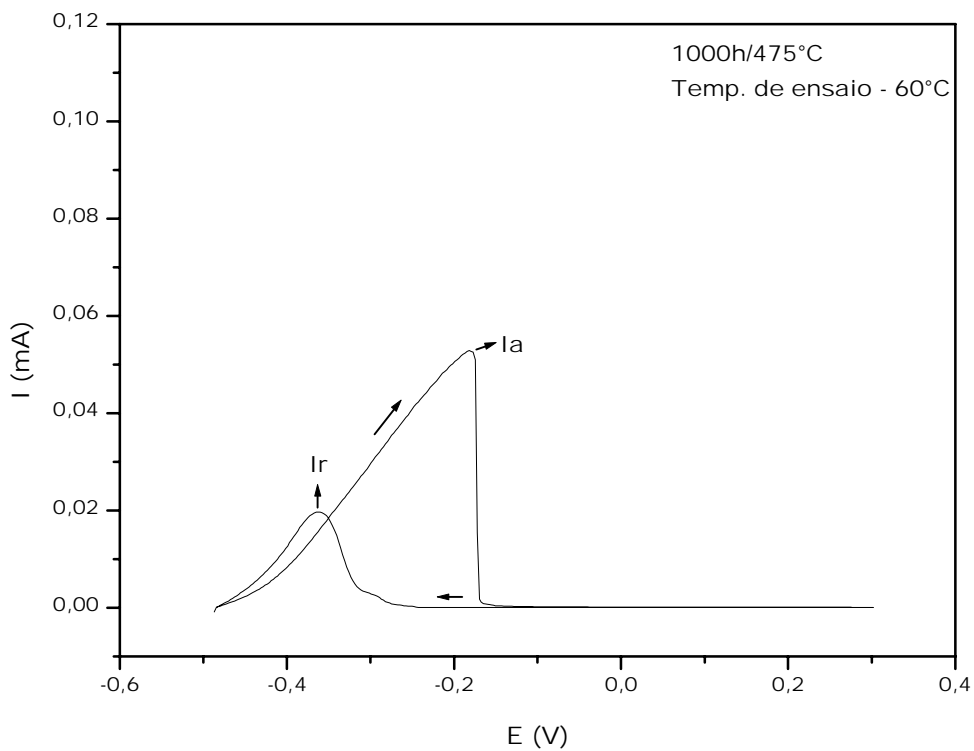


FIGURA 5.3.6 – Curva potenciocinética do material envelhecido a 475°C durante 1000 horas. Ensaio realizado a 60°C.

A figura 5.3.7 mostra os valores de I_r/I_a em função do tempo de envelhecimento nas temperaturas de 400 e 475°C. Nota-se um aumento da razão I_r/I_a com o tempo de envelhecimento a 475°C, já a 400°C, observa-se que com 500 horas, existe uma tendência, da razão I_r/I_a , de permanecer constante. Este aumento da razão está associado com o aumento da precipitação da fase α' rica em cromo, que além de causar um aumento de dureza, causa também falhas na camada passivadora (óxido de cromo) do aço inoxidável, deixando assim o aço menos resistente à corrosão.

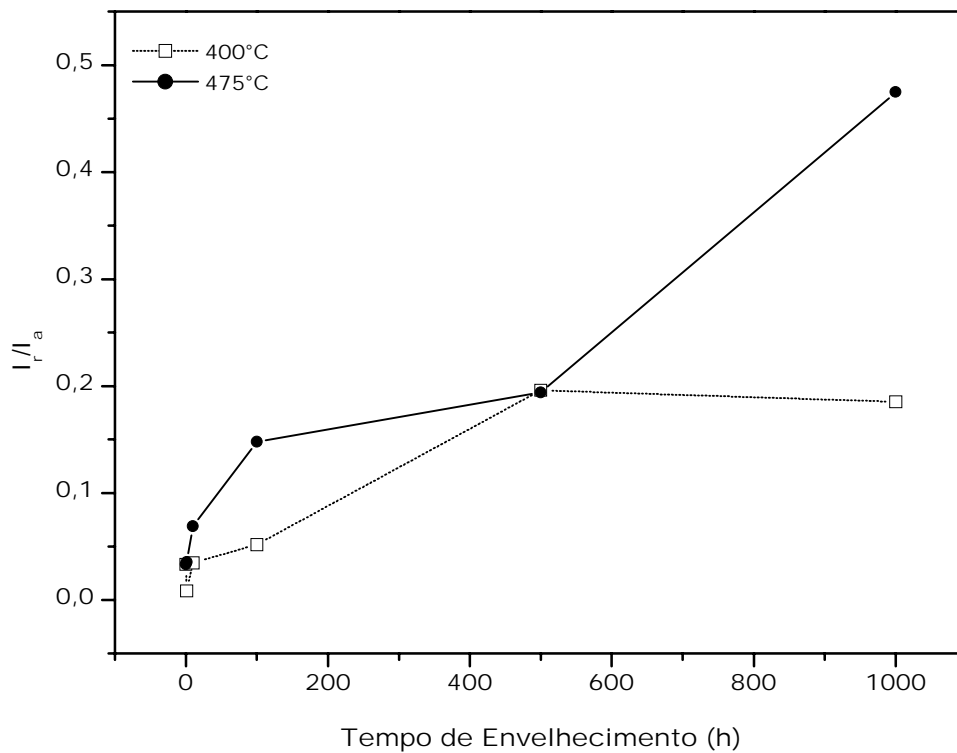


FIGURA 5.3.7 – Valores de I_r/I_a nas temperaturas de 400 e 475°C em função do tempo de envelhecimentos para ensaios realizados a 60°C.

As figuras 5.3.8 e 5.3.9 mostram as micrografias das superfícies das amostras não envelhecidas e envelhecidas a 475°C por 1000 horas respectivamente, depois de submetidas ao ensaio de PERC. Para amostra envelhecida (1000h/475°C), numerosos micropites estão distribuídos uniformemente pela matriz ferrítica.

Os micropites formados na amostra envelhecida confirmam que, a corrente de reativação (I_r) observada no ensaio PERC resultou de zonas empobrecidas de cromo devido a precipitação da fase α' durante o envelhecimento.

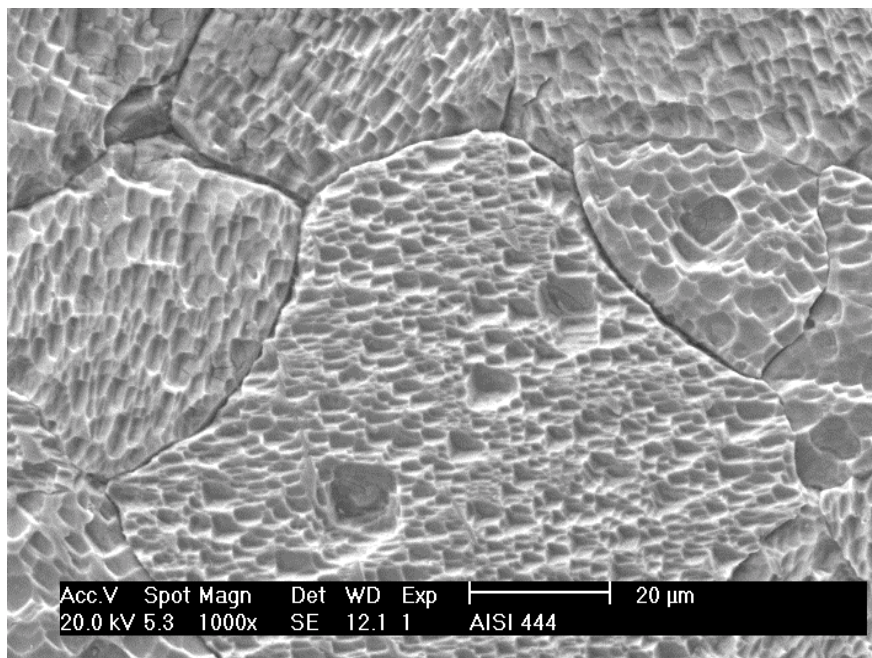


FIGURA 5.3.8 – Superfície da amostra envelhecida por 1000h a 475°C após submetida ao ensaio de PERC.

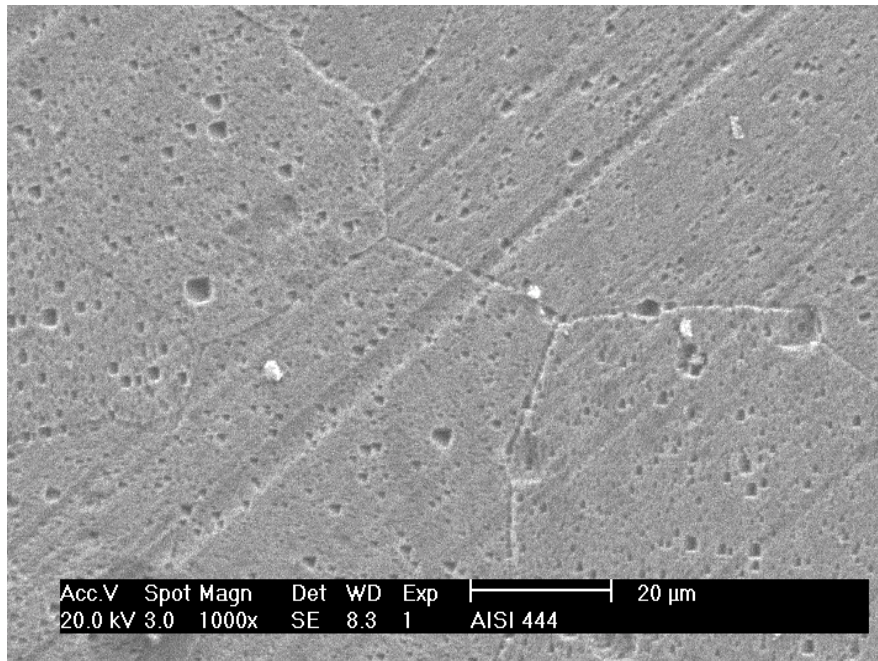


FIGURA 5.3.9 – Superfície da amostra não envelhecida após submetida ao ensaio de PERC.

Na figura 5.3.10 é mostrado o comportamento da dureza e da razão Ir/Ia em função do tempo de envelhecimento nas temperaturas de 400 e 475°C. Nota-se uma certa coerência no comportamento no gráfico dos valores de dureza com o gráfico de Ir/Ia.

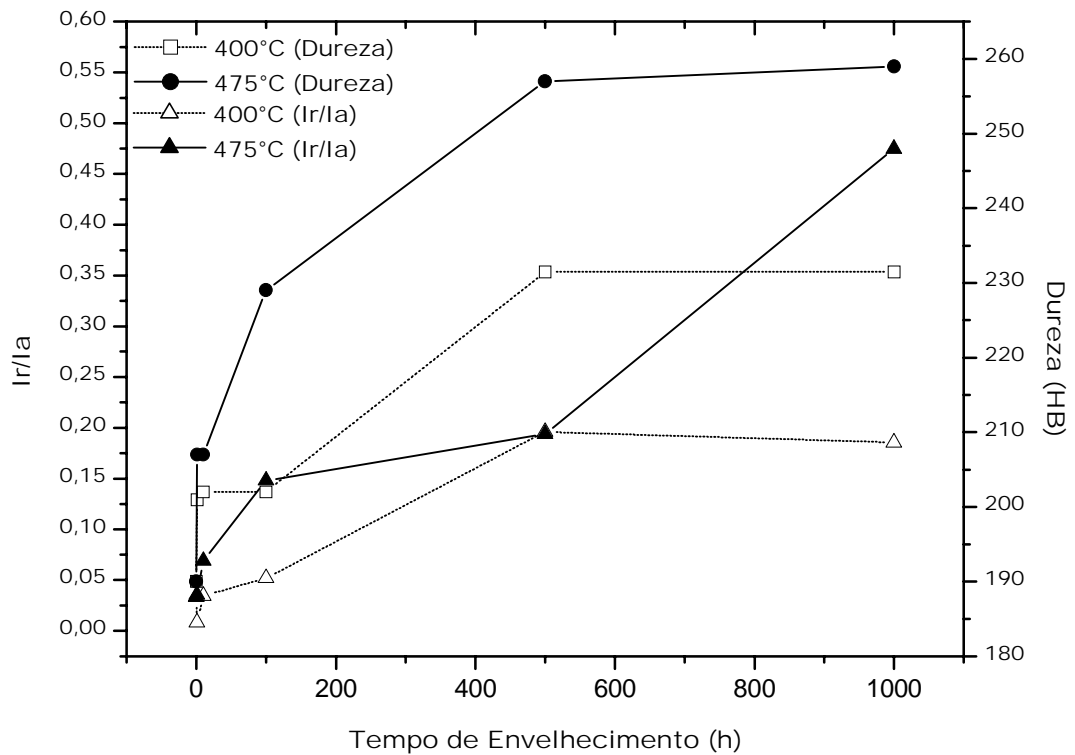


FIGURA 5.3.10 – Curva de dureza e razão Ir/Ia para as temperaturas de 400 e 475°C em função do tempo de envelhecimento.

Alguns resultados de PERC para amostras envelhecidas que sofreram o tratamento de dissolução da fase fragilizante são mostrados abaixo. A amostra que foi submetida a um tratamento de 675°C por 10min (figura 5.3.11) e 20 min (figura 5.3.12) com resfriamento ao forno, após o envelhecimento por 1000 horas a 475°C e 1000 horas a 400°C respectivamente, apresentaram valores da razão I_r/I_a equivalentes ao valor da razão para uma amostra não envelhecida, mostrando que, com o tratamento de dissolução, é possível recuperar algumas propriedades do material antes fragilizado.

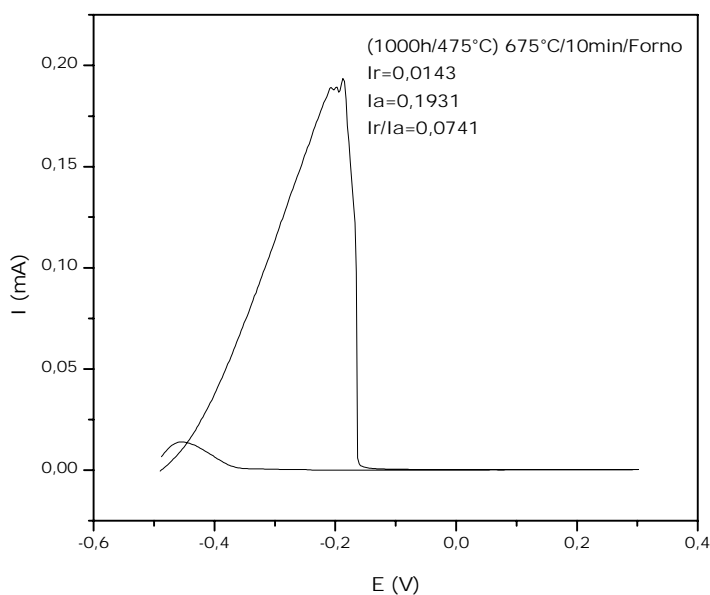


FIGURA 5.3.11 – Curva potenciocinética do material envelhecido a 475°C por 1000 horas após o tratamento de dissolução a 675°C por 10 min. Ensaio realizado a 60°C.

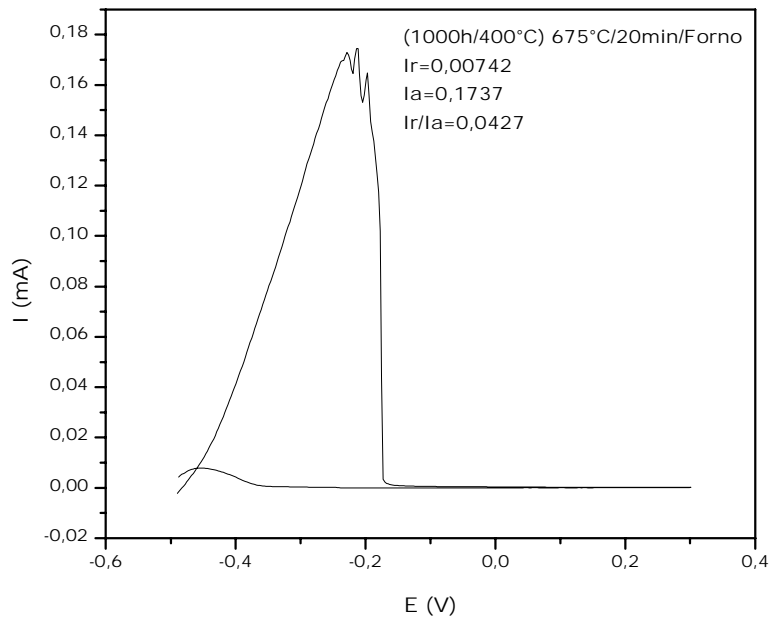


FIGURA 5.3.12 – Curva potencioquinética do material envelhecido a 400°C por 1000 horas após o tratamento de dissolução a 675°C por 20 min. Ensaio realizado a 60°C.

Os resultados de PERC se mostraram coerentes com os resultados de dureza após os tratamentos de dissolução da fase α' , pois tanto a razão I_r/I_a como a dureza das amostras tiveram valores semelhantes aos valores do material como recebido.

5.4 Propriedades Magnéticas

Foram medidas as propriedades magnéticas das amostras após os tratamentos de envelhecimento nas temperaturas de 400 e 475°C.

As figuras 5.4.1 e 5.4.2 mostram os comportamentos da força coercitiva (H_c) e do campo residual (B_r) com o tempo de envelhecimento, respectivamente, nas duas temperaturas em estudo. TSUCHYA et al. (1995) encontraram um aumento da força coercitiva e do campo residual com o tempo de envelhecimento a 475°C em um aço inoxidável duplex fundido contendo 12,5% de cromo. De forma semelhante PEDROSA (2001) observou um aumento significativo da coercividade (força coercitiva) com o tempo de envelhecimento a 475 e 550°C, para amostras do aço inoxidável duplex SAF 2205 (UNSS 31803) (figura 2.6.7). Porém, MAEDA et al. (1997) observaram uma diminuição da força coercitiva com o tempo de envelhecimento nas temperaturas de 350, 400 e 450°C num aço inoxidável duplex fundido que continha 25% de cromo.

No caso do AISI 444 (inoxidável ferrítico) estudado neste trabalho, não foi observada nenhuma variação significativa na força coercitiva para as amostras envelhecidas a 400 e 475°C. Foi observado um aumento do campo residual para as amostras envelhecidas a 400°C, mas, a 475°C foi observada uma diminuição até 100 horas de envelhecimento seguido com o aumento do campo residual para maiores tempos de exposição.

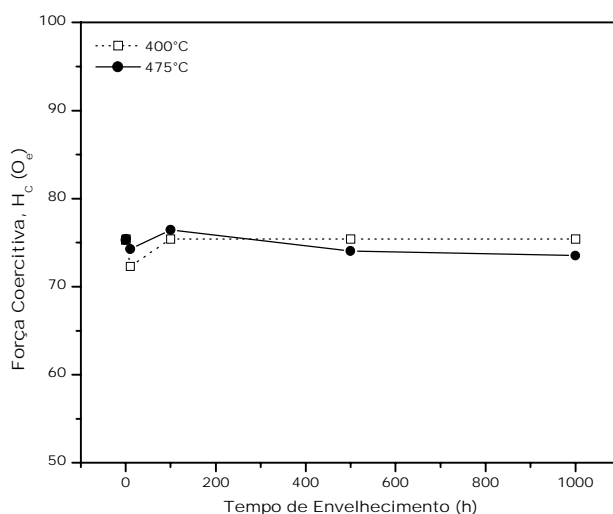


FIGURA 5.4.1 – Força coercitiva com tempo de envelhecimento a 400 e 475°C.

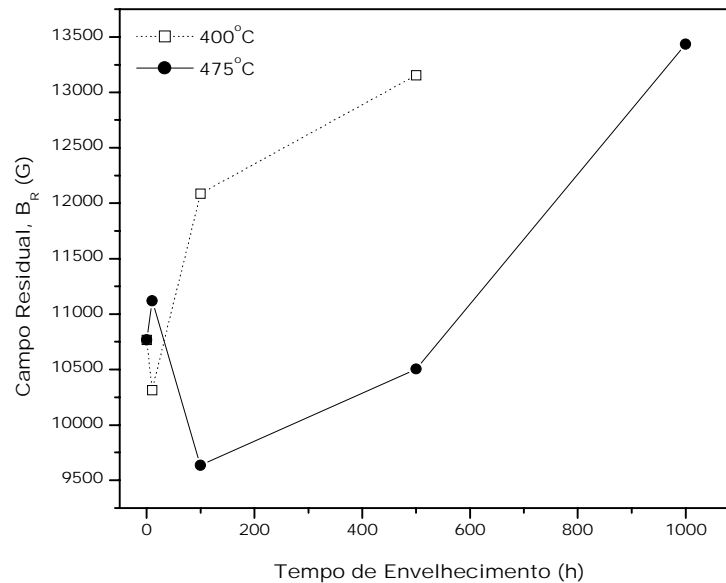


FIGURA 5.4.2 – Campo residual com tempo de envelhecimento a 400 e 475°C

A mudança na propriedade magnética com a temperatura foi observada medindo-se a temperatura de Curie (T_C), que é a temperatura onde ocorre a mudança do comportamento ferromagnético para o paramagnético. Utilizando duas formas de se medir a temperatura de Curie: a primeira se trata da curva de magnetização versus temperatura, onde o ponto de inflexão corresponde a T_C . A figura 5.4.4 mostra as curvas das amostras não envelhecida e a envelhecida por 1000 horas a 475°C, nela não foi observada nenhuma mudança na T_C .

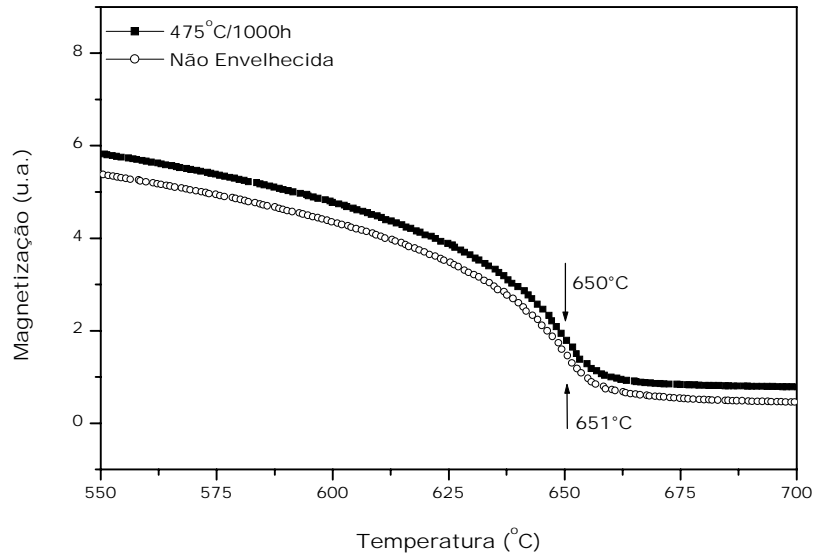


FIGURA 5.4.3 – Magnetização x temperatura para amostras não envelhecida e envelhecida durante 1000 horas a 475°C.

Outra forma de se determinar a T_C do material, trata-se do método proposto por (TURTELLI et al., 2000), nas duas figuras 5.4.5 e 5.4.6 nota-se também que não houve mudança na temperatura de Curie causado pelo envelhecimento, ou seja, a fase α' não causou mudança da T_C no caso aço inoxidável ferrítico AISI 444 para o envelhecimento até 1000 horas.

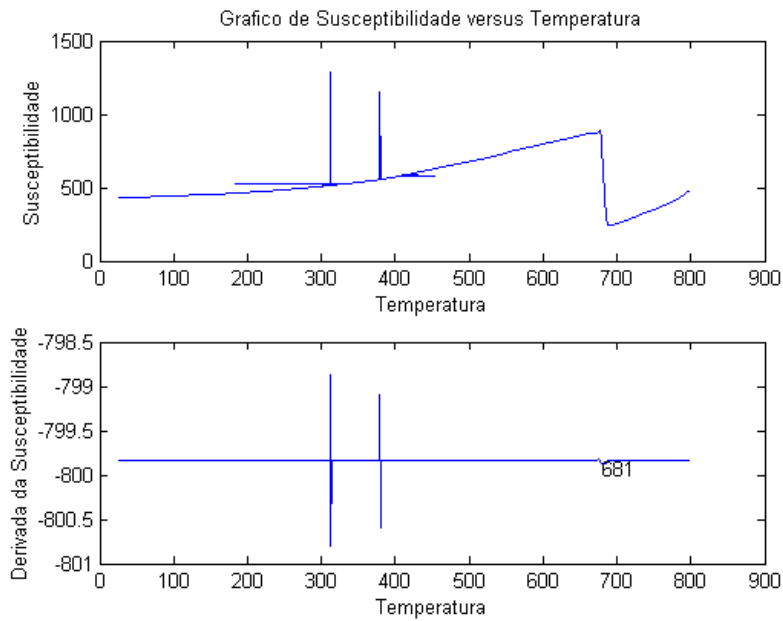


FIGURA 5.4.5 – Susceptibilidade x temperatura e derivada da susceptibilidade x temperatura para amostra não envelhecida.

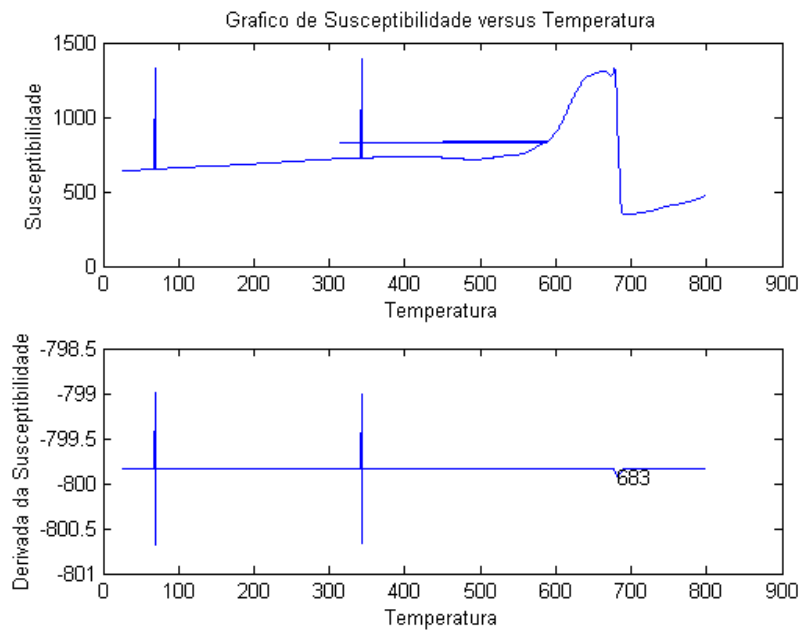


FIGURA 5.4.6 – Susceptibilidade x temperatura e derivada da susceptibilidade x temperatura para amostra envelhecida por 1000 horas a 475°C.

Com estudos realizados por KIM et al (1997) foi observado um aumento da temperatura de Curie com o tempo de envelhecimento para amostras de um aço inoxidável ferrítico contendo 25% de cromo quando envelhecido a 400°C, mas, neste caso, este efeito se tornou mais evidente com períodos de tempo acima de 1000 horas (figura 2.6.6).

Porém PEDROSA (2001) observou que, para amostras de aço duplex (SAF 2205) tratadas a 475°C, existiu uma mudança significativa na T_C em até 1000 horas de envelhecimento (figura 2.6.8), caracterizando assim, uma mudança do comportamento termomagnético da liga duplex em função do tempo de envelhecimento, causado pela modificação microestrutural na ferrita α devido a formação da fase α' .

Esta diferença, entre aço inoxidável ferrítico e duplex, no efeito da temperatura de Curie com o tempo de envelhecimento pode estar associado com a presença da fase paramagnética (austenita) nos aços dúplex.

5.5 Espectroscopia Mössbauer

É conhecido que a ferrita α , presente nos aços inoxidáveis ferríticos, é ferromagnética e também, é conhecido que estes aços tornam-se frágeis quando expostos a temperaturas de 500° C e inferiores por um longo tempo (ASM SPECIALTY HANDBOOK, 1994). Este processo de fragilização é atribuído à decomposição da ferrita original que se decompõe em duas novas fases ferríticas, uma fase α (ccc) rica em ferro e uma outra fase α' (ccc) rica em cromo (paramagnética).

O estudo de aços inoxidáveis por meio da técnica de espectroscopia Mössbauer (EM) demonstrou que é possível detectar a fase α' em seus primeiros estágios de formação (SOLOMON & LEVINSON, 1978).

A figura 5.5.1 mostra os espectro do aço inoxidável ferrítico AISI 444 sem nenhum tratamento. Um sexteto é mostrado, caracterizando um material magnético, ou seja, a presença da ferrita α .

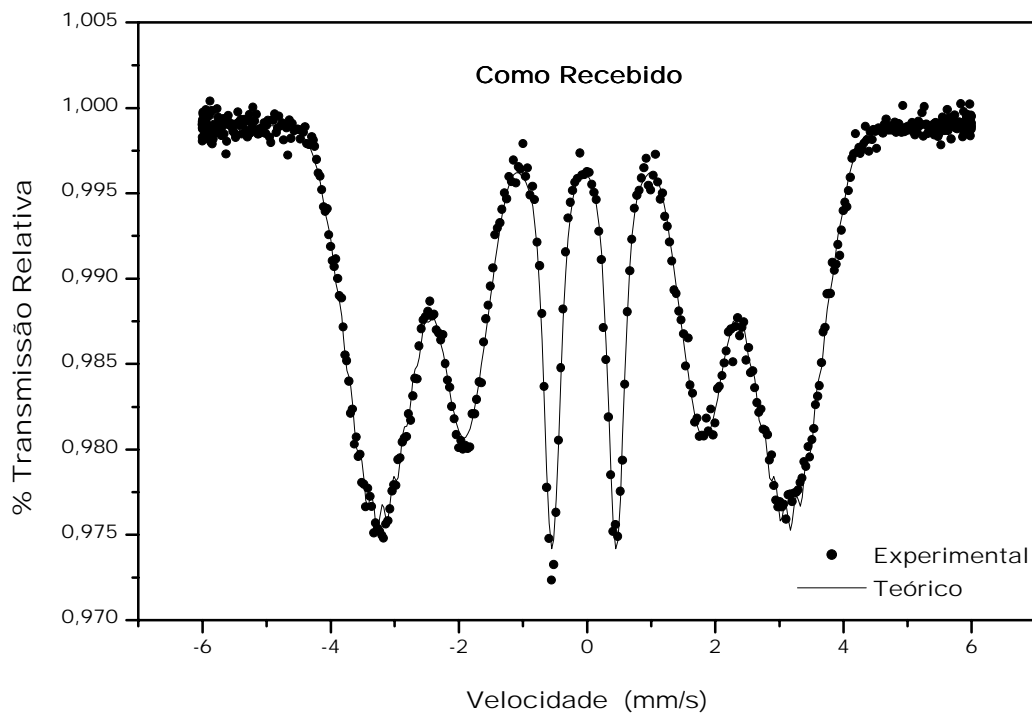


FIGURA 5.5.1 – Espectro da amostra como recebida.

A figura 5.5.2 mostra os espectros das amostras após o envelhecimento a 475°C. Após os ajustes das curvas, não foi observada nenhuma modificação visível nos espectros das amostras envelhecidas com relação à amostra não envelhecida.

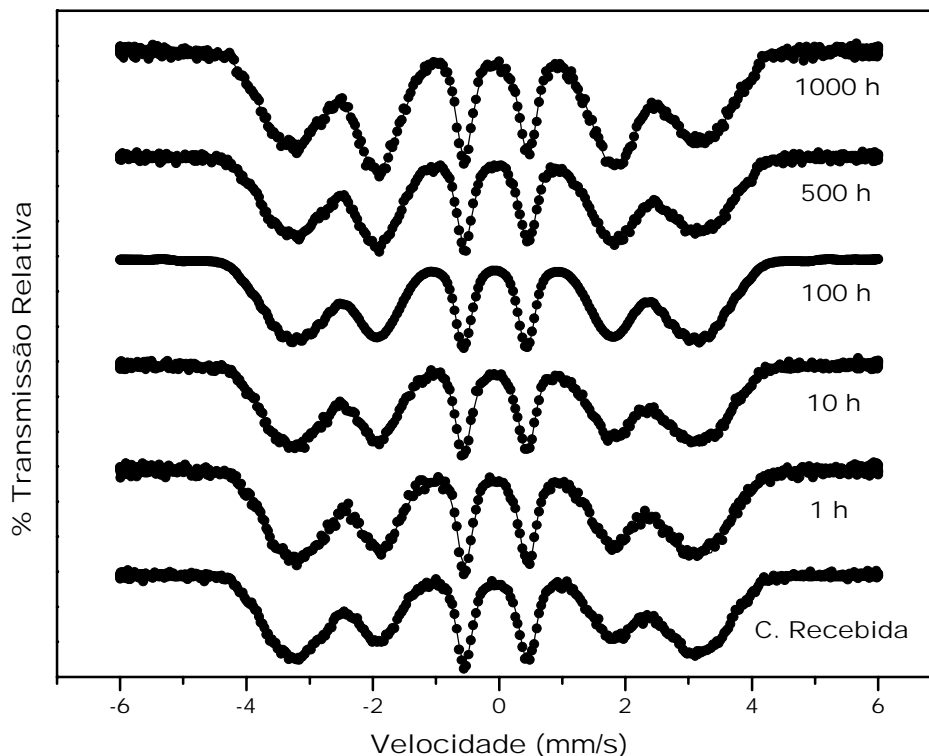


FIGURA 5.5.2 – Espectros das amostras envelhecidas a 475°C.

Estudos realizados sobre ligas Fe-Cr e Fe-Cr-Ni mostraram que existiu uma influência do tempo de envelhecimento com a forma dos espectros, ou seja, os picos mais externos sofreram um aumento na distância que os separa e ocorreu o aparecimento de um pico paramagnético, causado pela formação da fase α' , na velocidade zero (figura 5.5.3). Estas modificações são mais evidentes nestas ligas que no aço AISI 444 devido, principalmente, o alto teor de cromo presente na composição da liga. (PEDROSA, 2001, SOLOMON & LEVINSON, 1978, KIM et al., 1997, CHANDRA & SCHWARTZ, 1971 a-b).

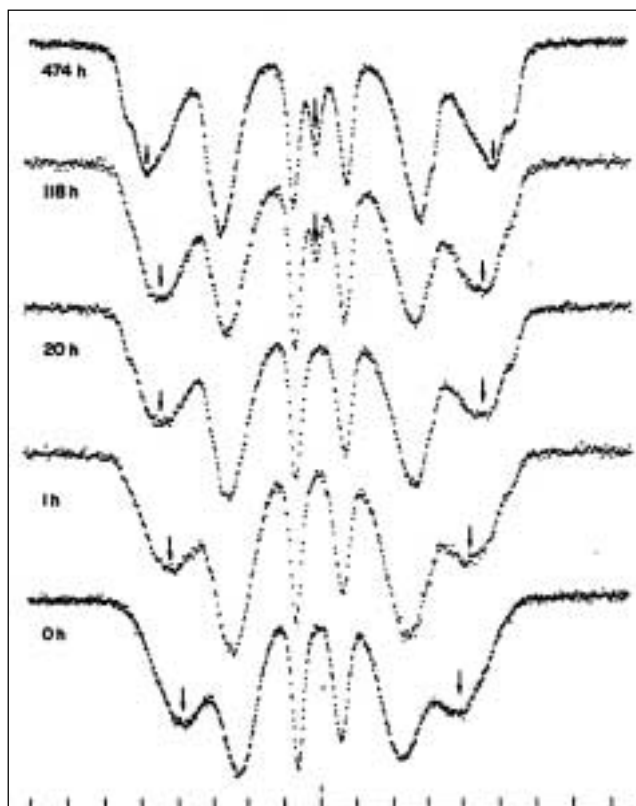


FIGURA 5.5.3 – Espectros de amostras de uma liga Fe-24,6Cr-5,9Ni envelhecidas a 475°C (SOLOMON & LEVINSON, 1978).

O envelhecimento dos aços inoxidáveis ferríticos e duplex com alto teor de cromo além de causar as modificações nos espectros, também, causa o aumento do campo hiperfino com o aumento do tempo de exposição (KIM et al., 1997), mas este efeito não foi observado para amostras do aço AISI 444 (figura 5.5.4).

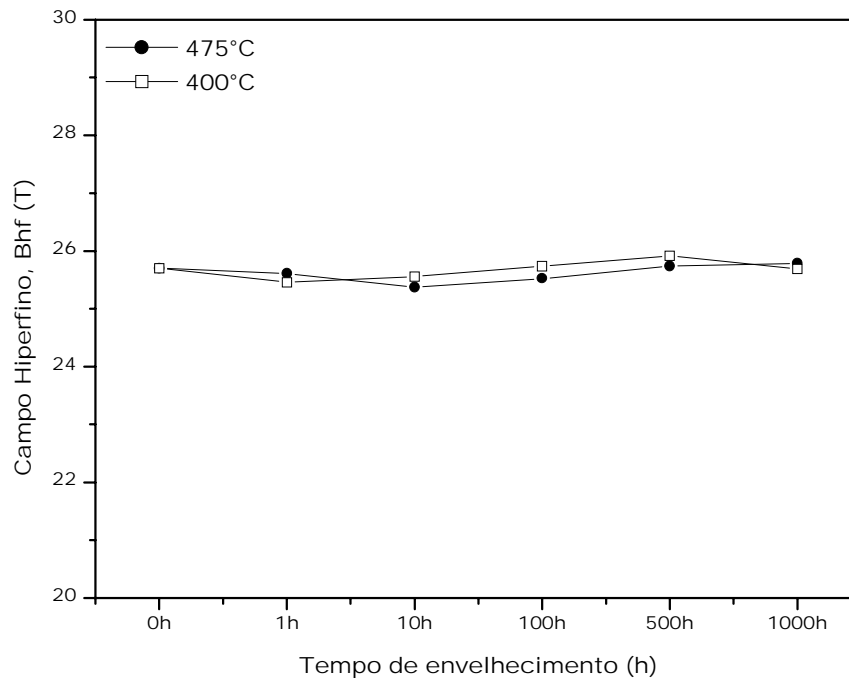


FIGURA 5.5.4 – Variação da distribuição do campo hiperfino com o tempo de envelhecimento nas amostras tratadas a 400 e 475°C até 1000 horas.

No entanto, uma forma de se detectar a precipitação da fase α' é pela análise de curvas de distribuição de campo hiperfino, ou seja, a probabilidade de se ter um sexteto com um determinado campo. Na figura 5.5.5 é mostrado a distribuição de campos para amostras não envelhecida, 10, 500 e 1000 horas a 400°C (a) e 475°C (b).

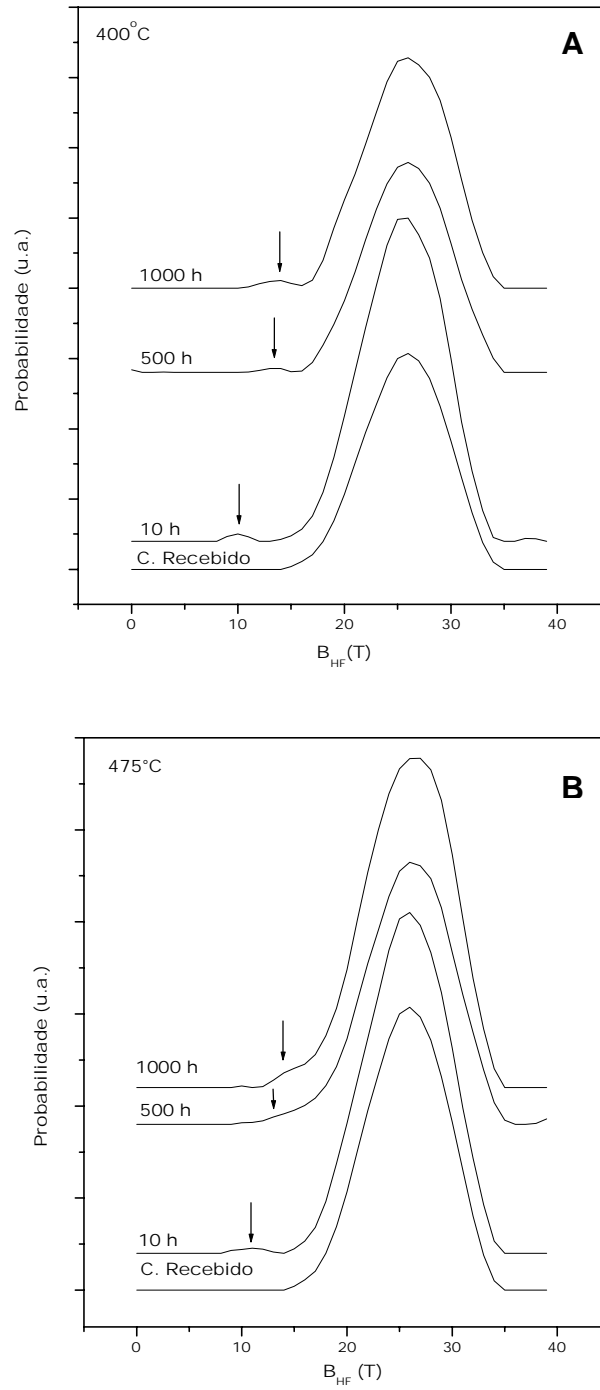


FIGURA 5.5.5 – Evolução da distribuição do campo hiperfino com o tempo de envelhecimento a 400 (a) e 475°C (b) para o aço AISI 444.

Das curvas de distribuição de campo podemos observar que existiram duas contribuições diferentes. Um pico dominante em torno de 25T que está atribuído à fase α rica em ferro, onde átomos de ^{57}Fe estão circundados por outros átomos de ^{57}Fe contribuindo para um campo hiperfino elevado. Um pico de pequena contribuição em torno de 10–13T (indicado por setas) aparece com o aumento do tempo de envelhecimento das amostras a 400°C e 475°C, este pico está associado à fase α' rica em cromo, já que os átomos ^{57}Fe estão circundados principalmente por átomos de cromo, o que faz com que o campo hiperfino seja menor, pois aumentando o teor de cromo diminui-se o campo hiperfino (figura 2.7.4). Na amostra como recebida a contribuição da fase α' não é observada.

Os resultados aqui mostrados diferem um pouco dos resultados obtidos por PEDROSA (2001), SOLOMON & LEVINSON (1978), KIM et al. (1997), CHANDRA & SCHWARTZ (1971 a-b) pelos fatos do teor de cromo do aço AISI 444 ser baixo, comparados com as ligas estudadas, também o tempo de exposição nos quais as amostras foram submetidas.

6 CONCLUSÕES

Os efeitos do envelhecimento do aço inoxidável ferrítico AISI 444 a 400°C e 475°C foram investigados e os resultados experimentais nos permitiram concluir que:

1. Em ambas temperaturas analisadas ocorreu a precipitação de fase α' que causou o endurecimento do material com o aumento do tempo de envelhecimento.
2. Houve uma diminuição da resistência à corrosão com o aumento do tempo de envelhecimento, em ambas temperaturas, que pôde ser observado pelos ensaios de PERC realizados a 60°C.
3. Os efeitos do aumento da dureza e diminuição da resistência a corrosão foram mais intensos na temperatura de 475°C.
4. Não ocorreu mudança na temperatura de Curie e na força coercitiva para o material envelhecido até 1000 horas em ambas temperaturas. Mas, um aumento no campo residual foi observado para amostras envelhecidas a 400°C, já que, para as amostras envelhecidas a 475°C não foi observado este comportamento coerente no campo residual.
5. Para amostras tratadas a 400 e 475°C, não ocorreu variação no campo hiperfino com o aumento do tempo de envelhecimento em até 1000 horas. Mas, com a distribuição de campo hiperfino, foi possível identificar dois campos, um referente à fase ferrítica (fase α) rica em ferro e outro, à fase fragilizante (fase α') rica em cromo.
6. Foi possível, com os tratamentos de dissolução da fase α' , reduzir a dureza do material envelhecido, deixando-o com dureza similar à dureza do material como recebido.

Todos os métodos de análise utilizados, ou seja, dureza, propriedades magnéticas, espectroscopia Mössbauer e PERC permitiram identificar a precipitação da fase α' no aço inoxidável ferrítico estudado.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar o efeito da fragilização, em temperaturas diferentes das observadas neste trabalho, nas propriedades mecânicas e magnéticas com tempos de exposição maiores que 1000 horas.
2. Realização de ensaios de PERC na temperatura ambiente com eletrólitos com maiores concentrações, para tornar possível a utilização do equipamento portátil para ensaios PERC, desenvolvido pelo M.Sc. Luis Flávio Gaspar Herculano - UFC.
3. Estudar tratamentos térmicos de dissolução da fase α' com intuito de aplicação de tratamentos em campo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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

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

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

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

CHIKAZUMI, 1964, **Physics of magnetism**, New York, John Willey & Sons.

COHEN, R.L. 1976, **Applications of Mössbauer spectroscopy**. Vol. 1.

CULITY, B.D., 1972, **Introduction to magnetic materials**, USA, Addison Wesley publishing company.

EISBERG, R., RESNIK, R. **Física Quântica – átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**, ed. 4.

FISHER, R.M. et al, 1953, **Identification of the precipitate accompanying 885°C embrittlement in chromium steels**, Transaction AIME v. 197, pp 690-695.

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

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

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

KAWAGUCHI, S., SAKAMOTO, N., TAKANO, G., et al., 1997, **Microestrutural changes of CF8M duplex stainless steels after long-term aging**, Nuclear Engineering and Design vol. 174, pp 273-285.

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

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

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

MAEDA, N., GOTO, T., KARIMIMURA, T., NAITO, T., KUMANO, S., NAKAO, Y., 1997, **Changes in electromagnetic properties during thermal aging of duplex stainless steel**, International Journal of Vessels & Piping vol. 71, pp 7-12.

NOVIKOV, I. **Teoria dos tratamentos térmicos dos metais**. Tradução. Joel Teodósio. Rio de Janeiro – UFRJ, 1994.

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

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

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

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

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

TSUCHIYA, S., ISHIKAWA, Y., OHTAKA, M., YOSHIMURA, T., 1995, **Atom probe study of the aging embrittlement of cast duplex stainless steel**, JSME International Journal, series A, vol. 38, n° 3, pp 273-392.

TURTELLI, R.S., DUONG, R., GRÖSSINGER, R., SCHWETZ, M., FERRARA, E., PILLMAYR, N., 2000, **Contribution of the crystalline phase $Fe_{100-x}Si_x$ to the temperature dependence of magnetic properties of FINEMENT – Type alloys**, IEEE Transactions on magnetics, vol. 36, n° 2, pp 508-512.

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

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

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