

ESCOLA POLITÉCNICA - USP

Novembro / 1995

PMT - 594

Trabalho de Formatura II

**FRAGILIZAÇÃO DE REVENIDO
EM AÇO Cr-Mo**

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800004097

Aluno: Daniela Costa Akiau

Orientador: Tibério Cescon

Co-orientador: Hamilton Lélis Ito

ÍNDICE

Objetivos _____ 03

Introdução Teórica _____ 04

Parte Experimental _____ 29

Análise de Resultados _____ 37

Conclusões _____ 56

Referências Bibliográficas _____ 57

RESUMO

A ocorrência de trincamento no flange de um trocador de calor cilíndrico constituído de dois hemecilindros, sendo que um trabalhava a 450°C (lado quente), com uma pressão de 14 kgf/cm² com circulação de uma mistura de 40% de nafta e 54% de hidrogênio e 6% de metano, e outro a aproximadamente 180°C (lado frio), levou a uma investigação com o objetivo de avaliar o comportamento frágil do material.⁽¹⁾

Foi efetuado o levantamento das temperaturas de transição (*FATT*) de amostras removidas dos dois hemecilindros e verificou-se uma temperatura de transição bem mais elevada do lado quente do que do lado frio, comprovando a ocorrência de fragilização.⁽¹⁾

Efetuuou-se um tratamento térmico de recozimento que é uma condição inicial de uso do material e um alívio de tensões recomendado para restaurar a tenacidade do vaso usado. Para ambos os casos levantou-se o valor da temperatura de transição para fins de comparação, essas curvas comprovaram que houve reversão da fragilização nos dois casos.⁽¹⁾

Um tratamento de *step cooling* foi realizado no lado frio do material com a finalidade de simular uma fragilização de revenido e comparar este com a que ocorreu com o lado quente do flange. O *step cooling* provocou uma fragilização no material menor do que a verificada em trabalho.

OBJETIVOS

O trabalho consiste em estudar o comportamento de um aço Cr-Mo proveniente de um flange que permaneceu trabalhando a uma temperatura de 450°C e sofreu trincamento numa parada para manutenção (figura 1).



FIGURA 1 - Foto que mostra a trinca do flange estudado.⁽¹⁾

As experiências realizadas têm como objetivo:

- verificar a ocorrência da fragilização de revenido no aço;
- verificar a reversibilidade da referida fragilização através da aplicação de tratamento térmico;
- verificar o efeito de um tratamento de *step cooling* no material não fragilizado.

INTRODUÇÃO TEÓRICA

Os aços ficam muito susceptíveis à fragilização quando permanecem por muito tempo em temperaturas entre 200 e 550°C.⁽²⁻⁷⁾ A fragilização também pode ocorrer quando o material passa por aquecimento ou resfriamento lentos na faixa crítica de temperaturas. Exemplos típicos são verificados em peças metálicas de grande porte que têm processos lentos de início e fim de operação nessas temperaturas.⁽²⁾

Ocorrem diferentes tipos de fragilização dependendo do ciclo de tratamento térmico, aquecimento ou resfriamento.^(2,3) Os mais comuns são:

- fragilização dos 350°C;
- fragilização de revenido.

A fragilização dos 350°C ocorre em aços com limites de escoamento elevados (mais conhecidos como aços alta resistência-baixa liga) em temperaturas entre 200 e 370°C.⁽²⁻⁵⁾ Neste caso, a martensita é revenida por pouco tempo em temperaturas razoavelmente baixas. Pelo fato da fragilização aparecer depois de apenas um tratamento de revenimento da martensita, ela é também chamada de *one-step temper embrittlement* (figura 2a).⁽²⁾ Como efeito desse tipo de fragilização ocorre a diminuição dos valores de energia absorvida no ensaio de impacto Charpy (medidos a temperatura ambiente) e também os valores de K_{IC} .⁽²⁻⁵⁾

A fragilização de revenido é o fenômeno que surge após o material ser submetido a aquecimento ou resfriamento lento ou permanecer a temperaturas entre 350 e 550°C.⁽¹⁻¹⁰⁾ Ela foi observada pela primeira vez em 1883 quando ferreiros perceberam que alguns aços deveriam ser resfriados em água após revenimento para evitar a fragilização dos mesmos. Outro fato importante de identificação do fenômeno aconteceu durante a Primeira Guerra Mundial, quando armas de aço temperado tornavam-se frágeis, este fato foi denominado "Krupp Krankheit".^(3,8)

Este tipo de fenômeno ocorre em aços com limites de escoamento mais baixos e que foram, antes de serem colocados em trabalho, submetidos a um tratamento de revenimento a temperaturas entre 600 e 700°C. Por causa dos dois estágios do processo, esse tipo de fragilização também é chamado de *two-step temper embrittlement* (figura 2b).^(2,4)

Essa fragilização não se restringe apenas a aços temperados e revenidos, mas também pode ocorrer em aços com microestrutura diferente da martensítica e bainítica, como no caso de aços Cr-Mo de estrutura ferrítica-perlítica que trabalham por longos períodos na faixa crítica de temperaturas.

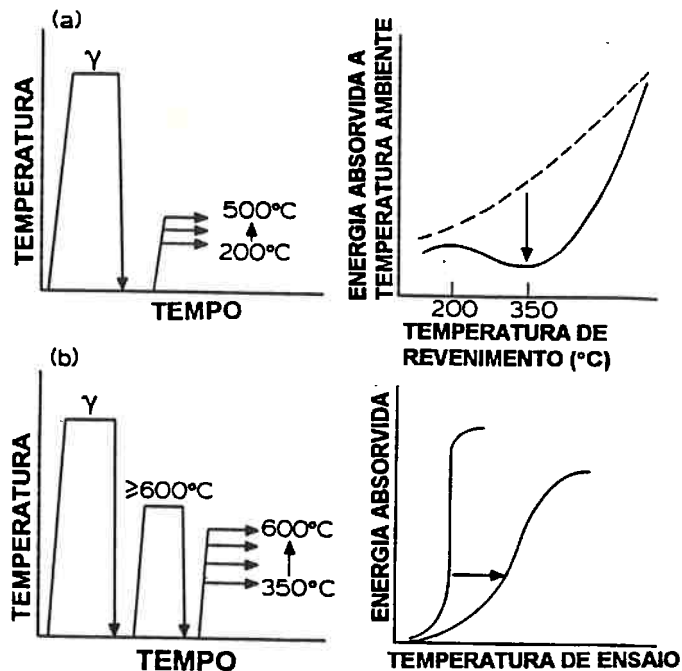


FIGURA 2 - Esquema dos tratamentos térmicos envolvidos em cada tipo de fragilização
a) fragilização dos 350°C b) fragilização de revenido.⁽²⁾

A fragilização de revenido causa de um deslocamento da curva de energia do ensaio de impacto para a direita, de tal forma que a temperatura de transição do aço (*fracture appearance transition temperature - FATT*) sofre um aumento substancial (figura 3).⁽¹⁻⁷⁾ Algumas vezes o aumento da *FATT* é acompanhado pela diminuição do patamar superior da curva de energia.⁽⁷⁾

O aumento da temperatura de transição como consequência da fragilização de revenido é acompanhado pela redução do valor de K_{IC} na região da *FATT*. Isso significa que o tamanho de trinca tolerável para um determinado estado de tensões é menor, o que afeta a vida e integridade do componente em questão.⁽⁷⁾

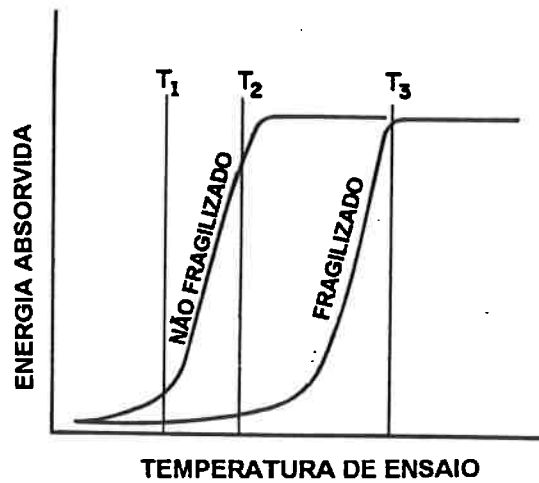


FIGURA 3 - Curvas esquemáticas de ensaio de impacto Charpy mostrando as diferentes temperaturas de transição de amostras fragilizadas e não fragilizadas.⁽³⁾

Nos ensaios de impacto, a principal característica dos corpos de prova fragilizados é o aspecto da fratura frágil dos mesmos. Esta apresenta natureza intergranular⁽¹⁻⁷⁾, diferenciando-se, desta maneira, de uma fratura frágil típica, que é transgranular do tipo clivagem. Um exemplo típico de fratura intergranular devido à fragilização de revenido está ilustrado abaixo:

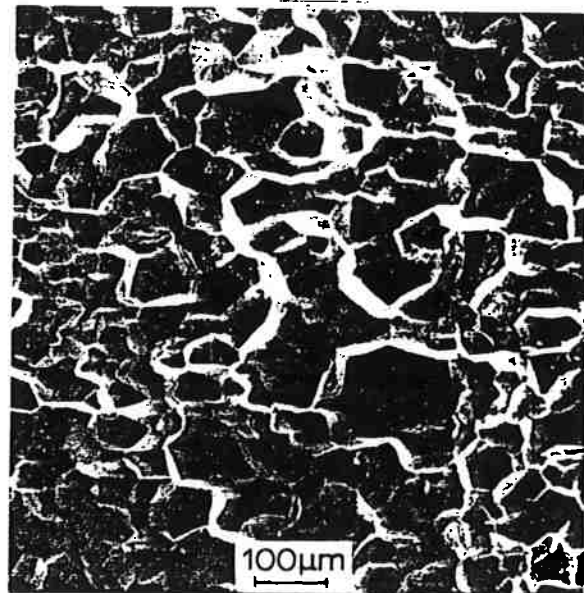


FIGURA 4 - Fraturas intergranulares de aços que sofreram fragilização de revenido.⁽⁶⁾

TEORIAS DE FRAGILIZAÇÃO DE REVENIDO

TEORIA DA SEGREGAÇÃO DE EQUÍBRIO

Até meados dos anos 40 assumia-se que a fragilização de revenido era causada pela precipitação de nitretos, carbonetos e fosfetos no contorno de grão.

Em 1948, McLean e Northcott *apud* Olefjord⁽⁴⁾ propuseram que esta fragilização ocorria devido à segregação de solutos para o contorno de grão. A razão para este fato foi atribuída à diferença entre a energia de distorção de reticulado que estes solutos produzem no interior do grão e nos contornos. Em outras palavras, a solubilidade de elementos no contorno de grão é maior que na matriz uma vez que a energia de distorção associada à solubilização no reticulado é maior do que no contorno.

Termodinamicamente isto é explicado lembrando-se de que impurezas diminuem a energia de contorno de grão. A solubilidade no interior e nos contornos dos grãos, são processos termicamente dependentes. Recozimentos prolongados nas faixas de temperatura de fragilização causam difusão destas impurezas para o contorno de grão, até que se atinja o equilíbrio termodinâmico. O progressivo aumento de impurezas no contorno diminui a força de coesão ao longo de toda a região podendo levar à ocorrência de fratura intergranular.

TEORIA DA DUPLA SEGREGAÇÃO

Uma modificação da primeira teoria apresentada foi proposta por Capus *apud* Olefjord⁽⁴⁾, em que o autor leva em consideração o efeito dos principais elementos de liga de um determinado material. Este autor sugere que os elementos de liga ficam, durante o processo de austenitização, distribuídos ao longo dos contornos de grão da fase γ nas regiões macrossegregadas. Assim sendo, na temperatura de fragilização as impurezas segregam para regiões de alto teor de elemento de liga. Este modelo baseia-se na observação das microssegregações de elementos de liga em ligas puras. Alguns elementos apresentam uma tendência à segregação que se dá na mesma ordem de formação de seus carbonetos, como é o caso de Mo, Cr, Mn e Ni.

Capus também propõe que a afinidade química destes elementos com as impurezas Sb, Sn, P e As também aumenta na mesma ordem. Desta forma, ligas que já

contenham pré-segregação de elementos de liga no contorno, atrairiam as impurezas nas temperaturas de fragilização.

Este modelo se encaixa bem para o caso de impurezas como Cr, Mn e Ni, mas não para Mo, pois é sabido que este elemento diminui a fragilização. Para explicar esta anomalia o autor invoca o fato de que o Mo retarda a difusão de algumas impurezas (a energia de ativação para difusão do fósforo no ferro aumenta de 217.6 kJ/mol para 259.5 kJ/mol quando 0,47% de Mo está presente).

Uma segunda observação feita pelo mesmo autor é que os sítios de nucleação heterogênea aumentam quando há presença de Mo. Este fato ocorre porque este elemento dificulta a recuperação da martensita durante o revenido, gerando, conseqüentemente, uma maior densidade de discordâncias na matriz nas temperaturas de fragilização.

TRINCAS DE INTERFACE CEMENTITA/FERRITA

Lement *apud* Olefjord⁽⁴⁾ propôs em meados dos anos 50 que a fragilização durante o revenido está ligada à precipitação de cementita nos contornos de grão. Hill e Martin *apud* Olefjord⁽⁴⁾ encontraram cementita lenticular precipitada na superfície da fratura intergranular. Concluíram, então, que o Sb segrega para o contorno de grão da austenita pré-existente e reduz a energia de interface de uma forma tal que permite a precipitação da cementita. Desta forma os elementos fragilizantes ficam dispostos ao redor deste microconstituente (a cementita) formando um filme de segregação, o que diminui não só a energia de interface como também a energia superficial das faces da fratura.

Kula e Anctil *apud* Olefjord⁽⁴⁾ propuseram que, uma vez que a solubilidade de impurezas em cementita é muito baixa, estas sejam expulsas do volume ocupado pelo Fe₃C para a interface cementita/ferrita. O acúmulo destes elementos na interface deve levar a uma diminuição na energia de fratura do aço. Rellick e McMahon *apud* Olefjord⁽⁴⁾ estenderam a hipótese de Kula e Anctil. A figura 5a ilustra a idéia. Um gradiente de concentração de impurezas aparece devido à sua rejeição pela cementita. O aumento de concentração destes elementos enfraquece os contornos de grão, resultando em fratura intergranular. A recuperação da fragilização após aquecimento a 650°C deveria então dever-se à difusão das impurezas para uma região distante do contorno de grão, bem como à dissolução parcial dos carbonetos (figura 5b). Repetidos tratamentos

de fragilização podem levar a novas precipitações de carbonetos nas interfaces da ferrita, e assim um novo processo de fragilização terá início (figura 5c). Como estes carbonetos não segregam impurezas, a fratura segue os contornos da ferrita e não os da austenita pré-existente. A fragilização de contornos de grão da ferrita é favorecida predominantemente pela difusão em contorno de grão de carbono e impurezas em baixa temperatura

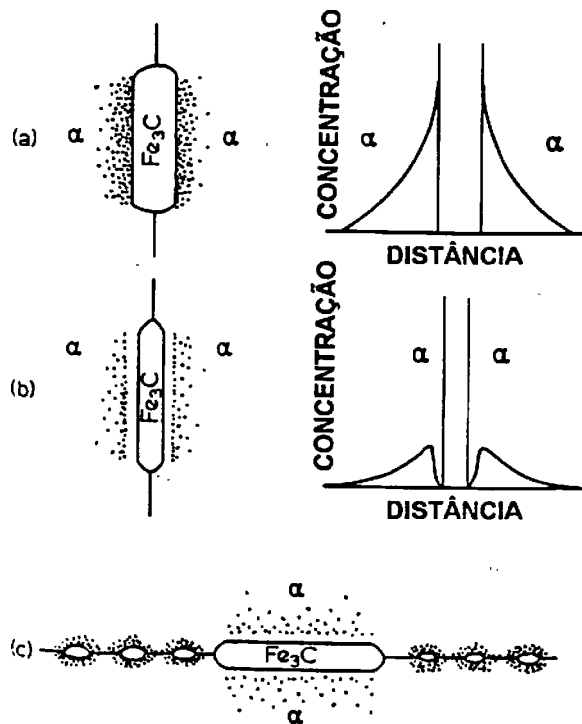


FIGURA 5 - Modelo de fragilização através da rejeição de elementos fragilizantes pelos carbonetos.⁽⁴⁾

MODELOS DE DISCORDÂNCIA

Poucas teorias sobre fragilização de revenido baseiam-se na teoria das discordâncias. Alguns autores propuseram um aumento na densidade de discordâncias devido a um mecanismo de ascensão provocado pela presença de impurezas. Ainslie *apud* Olefjord⁽⁴⁾ mostrou através de uma técnica radiográfica que ferro puro tratado numa atmosfera de H_2S , sofre um aumento de enxofre nos contornos de grande ângulo. O alto teor de enxofre encontrado no contorno do grão relaciona-se à densidade de discordâncias no mesmo local.

Exames através de microscopia eletrônica mostraram que materiais com elevados teores de enxofre no contorno do grão mostraram uma maior densidade de discordâncias do que em espécimes livres de enxofre. As discordâncias observadas formavam vastas e complexas redes ao longo do contorno.

Os autores propuseram que o enxofre difunde-se preferencial e primeiramente ao longo do contorno e só então é que passa para o interior do grão. Como a difusão do enxofre no Fe(α) é mais rápida do que a auto-difusão do Fe, gera-se um fluxo de lacunas na direção do contorno de grão. Assim o número de lacunas nas adjacências das discordâncias fica drasticamente reduzido, o que aumenta a ocorrência de climb de discordâncias. Aumenta-se assim a densidade de discordâncias no interior da matriz metálica, bem como a possibilidade de acomodação de átomos de enxofre.

Este modelo leva à fragilização por um mecanismo de endurecimento por solução sólida. Os autores deste modelo mostraram mediante testes de microdureza, que regiões próximas ao contorno do grão possuem dureza média superior ao interior do grão.

EFEITO DA COMPOSIÇÃO

Atualmente evidências mostram que a taxa e a quantidade de segregação de impurezas (resultando em fragilização intergranular) dependem da composição total do sistema. Por causa disso, os elementos de liga foram classificados em três categorias principais e são mostrados na tabela. A classificação foi baseada em como cada elemento afeta no processo de fragilização:⁽²⁾

- elementos que atuam através de co-segregação de impurezas;
- elementos que não sofrem segregação;
- elementos que "prendem" as impurezas na matriz, impedindo a segregação

TABELA 1 - Tabela periódica que mostra a função de cada elemento no processo de fragilização de revenido.⁽²⁾

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U														

elementos fragilizantes	ativador de segregação	parece aumentar a coesão em contorno de grão
co-segrega com elementos fragilizantes	inibidor de segregação	

Um exemplo de elemento que promove segregação através de co-segregação é o Ni.⁽²⁾ Uma série de estudos sobre aquecimento de aços Ni-Cr mostrou que a concentração de Ni nos contornos de grão é diretamente proporcional à concentração de impurezas nos contornos (figura 6). A remoção de Ni claramente reduz a segregação de impurezas. Porém, a *FATT* não está bem relacionada com a concentração de Ni nos contornos, o que ocorre claramente com a de impurezas⁽²⁾. Os resultados podem ser observados na figura 7.

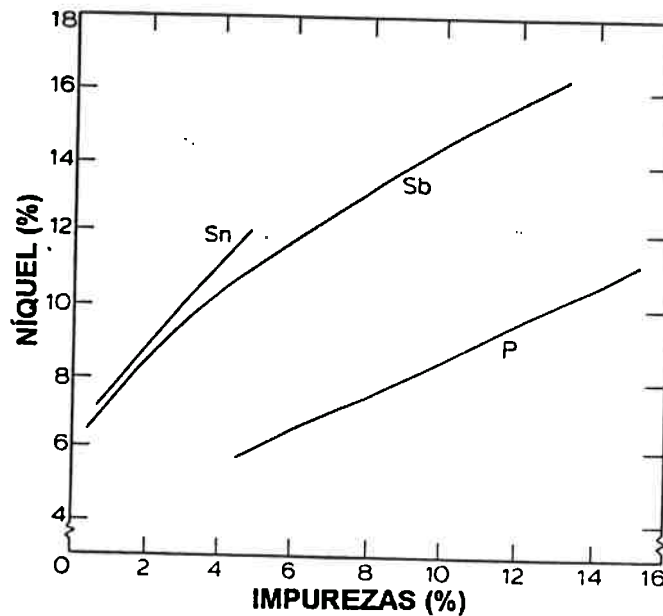


FIGURA 6 - Correlação entre a concentração de Ni em contornos de grão e a concentração de P, Sn e Sb.⁽²⁾

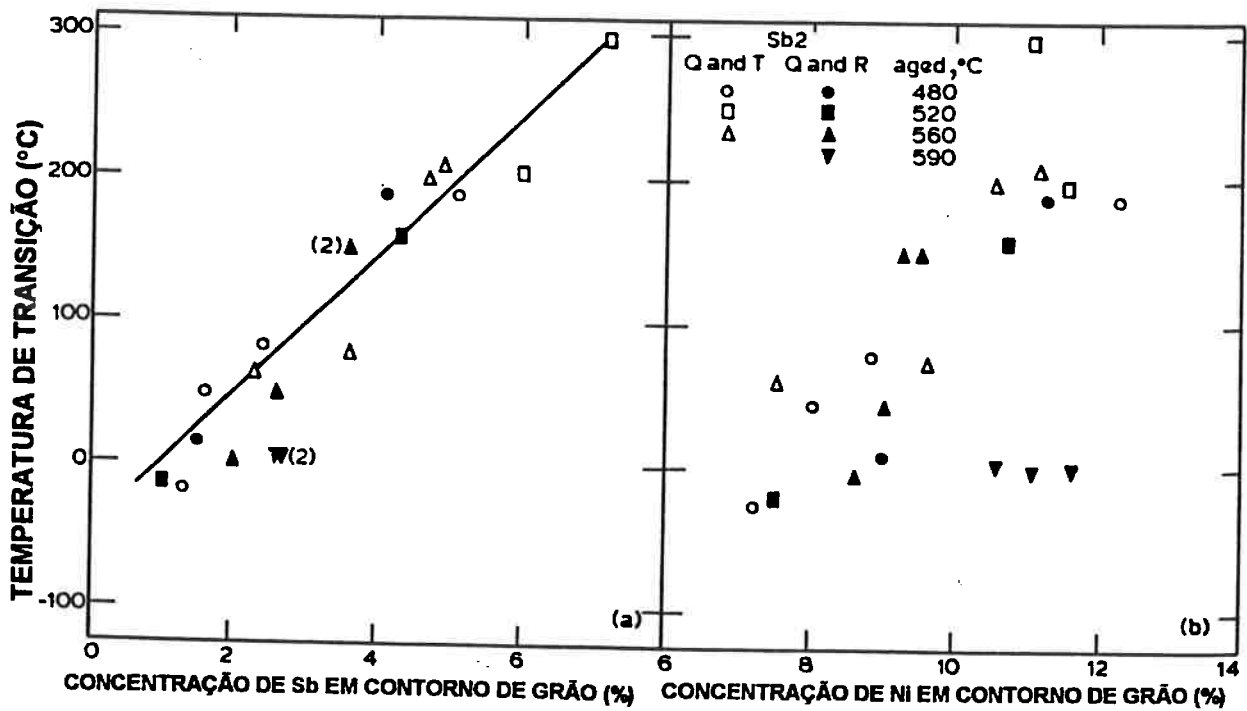


FIGURA 7 - Gráficos que revelam que a *FATT* está relacionada com a concentração de Sb nos contornos de grão, mas não com a concentração de Ni nos contornos.⁽²⁾

O cromo é um elemento que promove segregação, mas não a sofre. Quando está livre em solução, como em aços baixo carbono, ele aumenta a segregação do Sb em temperaturas intermediárias (da faixa crítica) quando comparada à segregação em aços de maiores teores de C, onde o Cr está presente na forma de carbonetos. Para temperaturas mais baixas, onde a formação de carbonetos é muito mais lenta, a maior parte do Cr está em sua forma elementar, mesmo em aços alto carbono. Neste caso a segregação de Sb é independente do teor de carbono.⁽²⁾

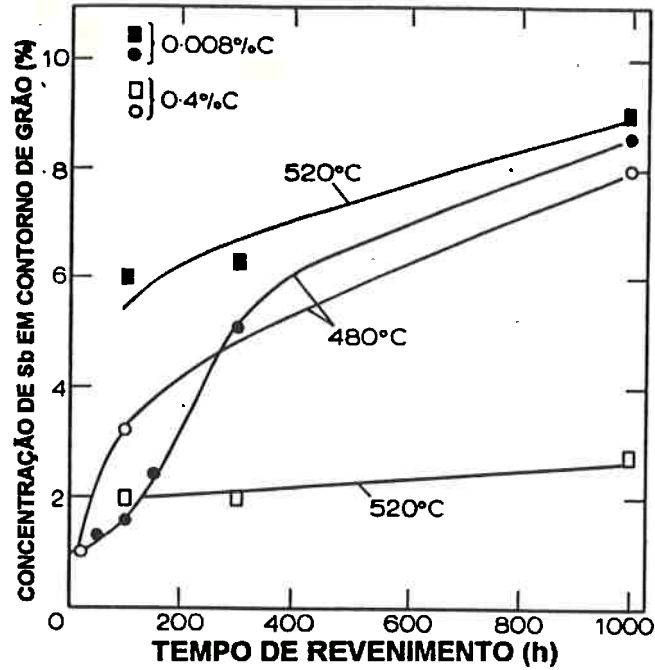


FIGURA 8 - Comparação da quantidade de Sb segregada para contornos de grão em aços baixo e alto carbono.⁽²⁾

McMahon *apud* Viswanathan⁽⁷⁾ mostrou, através de uma série de experiências, que elementos como Ni e Cr, quando combinados, aumentam significativamente a fragilização (demonstrando um efeito sinérgico). Por essa razão, aços Ni-Cr-Mo-V são muito mais susceptíveis que aços Cr-Mo-V (figura 9).

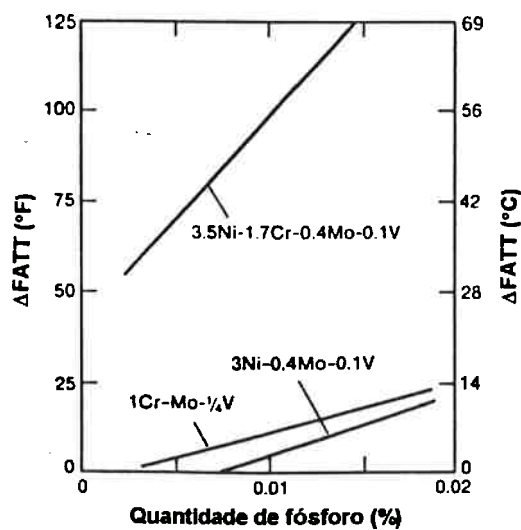


FIGURA 9 - Efeito do teor de fósforo em diferentes tipos de aço que sofreram *step cooling*.⁽⁷⁾

O molibdênio (Mo), quando adicionado em teores em torno de 0.5% diminui e até elimina a fragilização, ao passo que, quando adicionado em quantidades maiores, permite que o material sofra fragilização⁽²⁾. Segundo o Metals Handbook⁽⁵⁾, essas adições de Mo são eficientes apenas para períodos curtos de aquecimento na faixa de temperatura fragilizante, para períodos mais longos ele apenas retarda o processo.

O silício parece aumentar a susceptibilidade à fragilização; aços produzidos com a utilização de desoxidação à vácuo mostram-se menos susceptíveis se comparados com aqueles produzidos com a utilização de desoxidação com silício.^(5,7)

Elementos como Mn, P e Sn apresentam um efeito sinérgico quando estão simultaneamente presentes em aços de uma maneira geral. A fragilização é ainda maximizada quando, junto com eles, está presente o Si.⁽⁷⁾ O comportamento desses elementos foi observado por McMahon e Viswanathan *apud* Viswanathan⁽⁷⁾ e pode ser visto na figura 10:

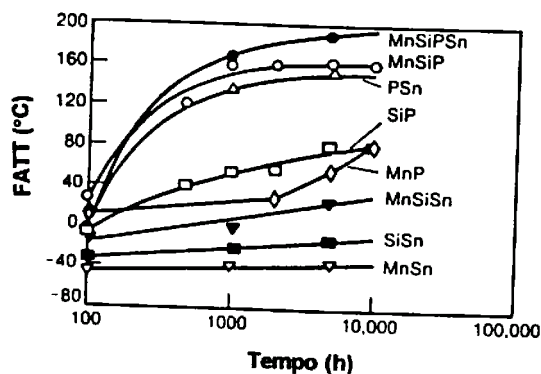


FIGURA 10 - Efeito do Mn, Si, P e Sn na cinética de fragilização de um aço 2 1/4Cr-1Mo.⁽⁷⁾

Através dos estudos citados anteriormente verifica-se que os efeitos das concentrações tanto de impurezas como de elementos de liga dependem da composição geral do aço. De qualquer forma, muitos estudos sobre o assunto têm sido realizados e as algumas conclusões gerais podem ser resumidas da seguinte maneira:⁽²⁾

- a temperatura de transição *FATT* depende diretamente da concentração de impurezas nos contornos de grão;
- ocorre co-segregação de elementos de liga nos contornos, juntamente com impurezas;
- a segregação de impurezas para os contornos parece ser um fenômeno que visa o equilíbrio;
- a concentração de equilíbrio de impurezas em contornos de grão aumenta com o abaixamento da temperatura.

EFEITO DO TEMPO E DA TEMPERATURA

Em altas temperaturas, a cinética de difusão de impurezas é rápida, mas a tendência de segregação é pequena, pois a solubilidade das mesmas na matriz aumenta com a temperatura. Por isso, a fragilização ocorre rapidamente, porém em pequenas proporções. Para temperaturas mais baixas, a tendência de segregação é maior, mas a cinética de difusão não é rápida o suficiente para que haja o máximo de fragilização.⁽⁷⁾

A combinação que maximiza tanto os fatores cinéticos, como os termodinâmicos surge em temperaturas intermediárias. Em um gráfico de temperatura x tempo de fragilização com curvas de iso *FATT* (figura 11), esta combinação ótima é representada pelo cotovelo da curva.⁽⁷⁾

Jovilet e Vidal *apud* Olefjord⁽⁴⁾ descobriram em 1944 que a temperatura de transição (*FATT*) varia dependendo do tratamento térmico. A *FATT* é a temperatura na qual ocorre 50% de fratura frágil e 50% de fratura dútil. Em geral ela corresponde à temperatura na qual o valor da energia é a metade da diferença entre os valores dos patamares de fratura dútil e frágil. A diferença de valores da temperatura de transição ($\Delta FATT$) tem sido usada como uma maneira de medir a susceptibilidade do aço à fragilização.

Para uma temperatura de fragilização constante, a *FATT* aumenta com o tempo. Este efeito^(2-4,7) pode ser observado a seguir.

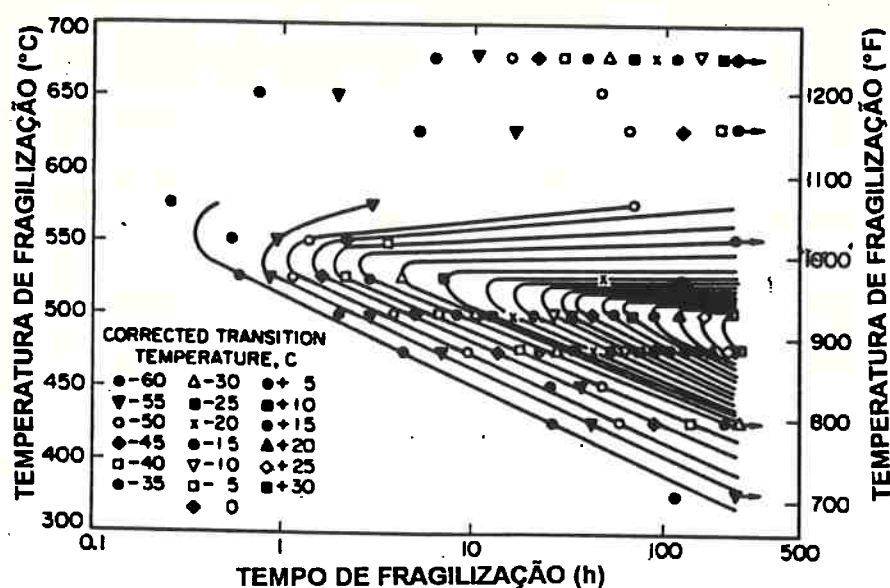


FIGURA 11 - Influência do tempo e da temperatura na fragilização de um aço 1.3Ni-0.6Cr.⁽³⁾

A figura apresenta curvas de iso-*FATT* para fragilização de um aço Ni-Cr.⁽²⁾ Ela mostra que a uma temperatura de aproximadamente 540°C, o aço é fragilizado mais rapidamente, já que apenas alguns minutos são suficientes para afetar a *FATT*. Se o revenimento for feito por tempos mais longos, o valor de $\Delta FATT$ pode chegar a 100°C.

A nível laboratorial, pode ser realizado um tratamento do tipo *step cooling* a fim de estimar os efeitos da fragilização em tempos prolongados^(5,7). O tratamento consiste em promover o resfriamento lento (em etapas) do material em temperaturas dentro da faixa crítica de temperatura; quanto maior o tempo de permanência, menor a temperatura. As combinações de tempo e temperatura são determinadas de modo a favorecer a cinética de fragilização a altas temperaturas e a termodinâmica de segregação em baixas temperaturas. Este ciclo de tratamento leva, em geral, uma semana e promove um grau de fragilização que pode corresponder a 1000 horas de fragilização em condições desfavoráveis⁽⁵⁾ ou até a 20000 horas, como no caso de aços para rotores.⁽⁷⁾

Outra variável de importância que afeta a fragilização é o tamanho de grão. Um trabalho de McMahon *apud* Viswanathan⁽⁷⁾ demonstrou que tamanhos de grão menores geram maior quantidade de contornos por volume de material, sobre os quais as segregações vão se distribuir. Assim sendo, para um aço com uma dada quantidade de impurezas, espera-se uma menor susceptibilidade à fragilização quanto menor for o tamanho de grão. Este efeito está ilustrado a seguir:

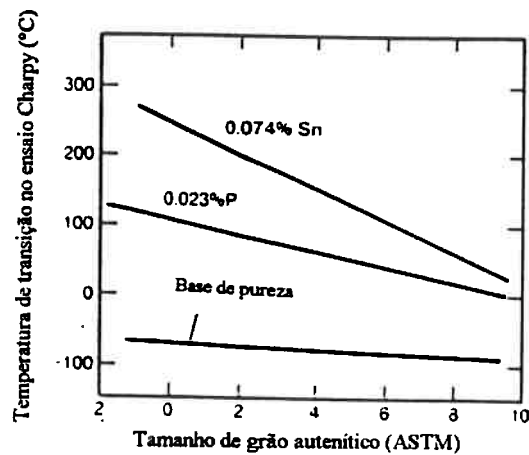


FIGURA 13 - Variação da *FATT* com o tamanho de grão austenítico e a quantidade de impurezas.⁽⁷⁾

CONTROLE E REVERSÃO DA FRAGILIZAÇÃO

Pode-se evitar a fragilização reduzindo-se a susceptibilidade do material à mesma. Isto significa que deve haver controle com relação ao tamanho de grão, temperatura de tratamentos térmicos e de trabalho e principalmente, a quantidade de elementos fragilizantes presentes.⁽⁷⁾

A quantidade de elementos fragilizantes pode ser controlada através dos processo de fabricação de aço, por meio de seleção da sucata utilizada, bem como a técnica de redução.^(5,7)

Na prática, isto se reduz a controlar os níveis de estanho e fósforo numa faixa compreendida entre 0,005% e 0,01%.^(5,7) Arsênio e antimônio não estão ordinariamente presentes em níveis que possam causar algum empecilho. Contaminação por antimônio, no entanto deve ser evitada a qualquer custo. Este sim, é de longe a mais severamente fragilizante entre todas as impurezas citadas.⁽⁵⁾

A fragilização é reversível e pode ser removida (revertida) através de aquecimento em temperaturas acima do "nariz" da curva-C (figura 11), seguido de têmpera. O tempo de reversão da fragilização vai depender dos elementos presentes e da temperatura de aquecimento.^(3,5,7)

Um estudo de Low apud McMahon⁽³⁾ mostra que um aço sem molibdênio pode ter quase toda sua fragilização revertida com um tratamento de 5 minutos a 593°C e que outros aços podem ser tratados a 677°C por um minutor para que se verifique a reversão da fragilização(figura 14).

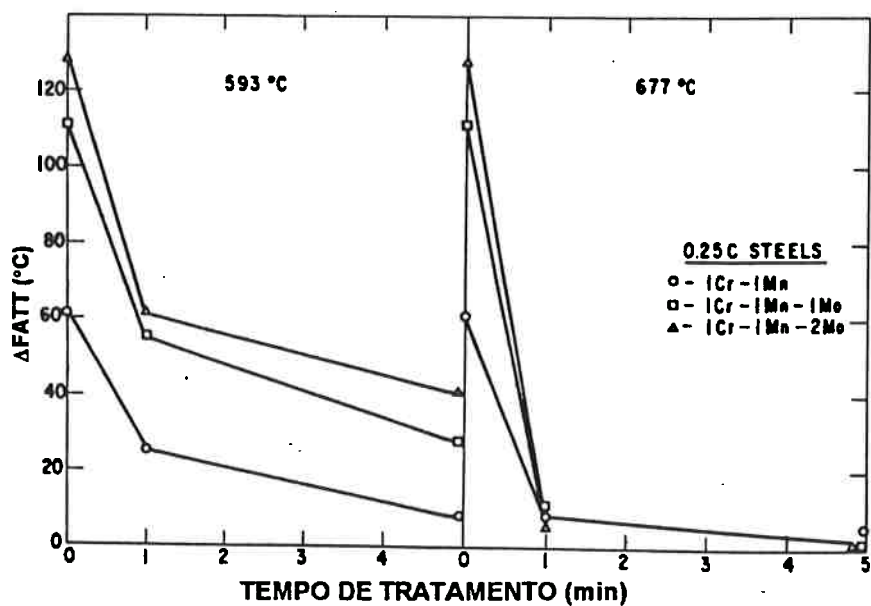


FIGURA 14 - Efeito de tratamento térmico na reversão da fragilização.⁽³⁾

VERIFICAÇÃO DA FRAGILIZAÇÃO

A identificação da fragilização de revenido como causa de falhas de componentes é relativamente simples. A presença de quantidades consideráveis de fósforo, estanho, manganês e silício é uma indicação de que a fragilização de revenido deve estar envolvida.

O primeiro passo a ser dado é o levantamento das curvas Charpy do material fragilizado e não fragilizado. Depois disso devem ser realizadas análises das fraturas dos corpos de prova (fractografia) com o objetivo de identificar o mecanismo de fratura, que, dependendo da temperatura e do material, pode ser:

- fratura por clivagem;
- fratura por dimples (alvéolos);
- fratura intergranular.

CURVAS CHARPY

O "rastreamento" da fragilização não pode ser realizado com ensaios apenas na temperatura ambiente, como era feito há alguns anos, pois a interpretação dos resultados pode levar a procedimentos preventivos e corretivos errôneos.⁽²⁾

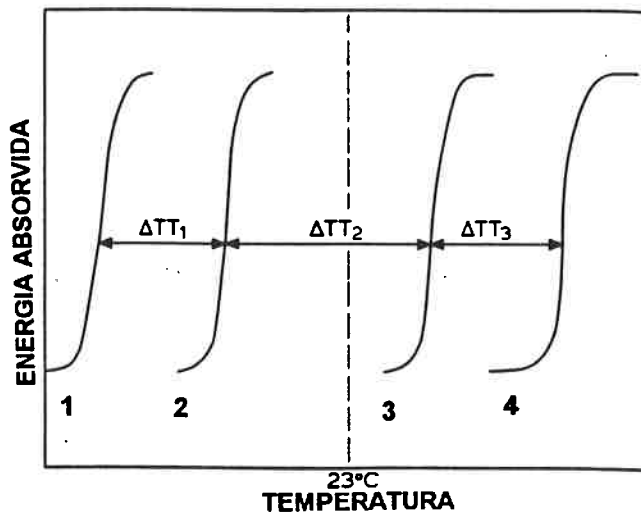


FIGURA 15 - Curvas esquemáticas de ensaio de impacto Charpy mostrando a necessidade do levantamento da curva inteira.⁽²⁾

Através da figura 15, observa-se que se os testes fossem realizados apenas a 23°C as amostras 1 e 2 apresentariam fratura dútil e as amostras 3 e 4, fratura frágil. Esse resultado mostraria apenas ΔTT_2 , omitindo o fato de a amostra 1 possuir a menor temperatura de transição e a amostra 4 a maior.⁽²⁾

CLIVAGEM⁽⁶⁾

A clivagem é um tipo de propagação com muito pouca deformação plástica, ocorrendo em planos cristalográficos com alta densidade atômica.

Como exemplo o zinco sofre clivagem ao longo do seu plano basal, enquanto o ferro (CCC) cliva nos planos {100} (figura 16), assim como todos os metais CCC.

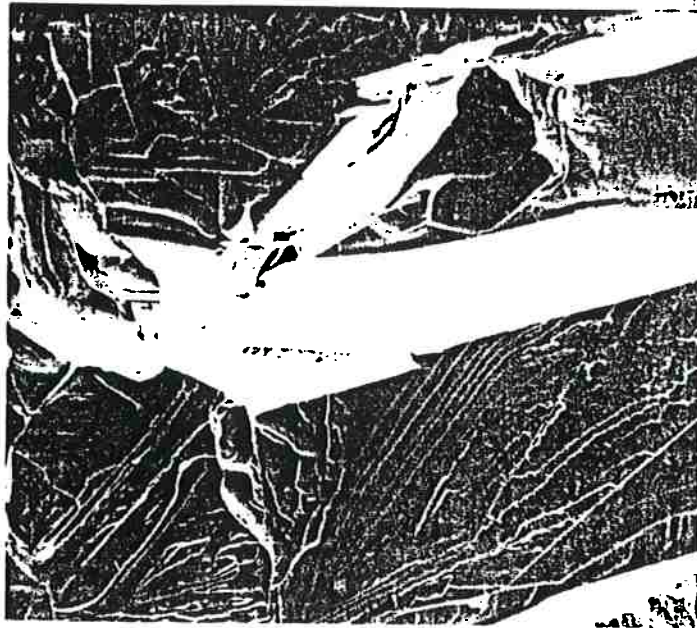


FIGURA 16 - Fratura do tipo clivagem em ferro com 0.04P a -55°C.⁽⁶⁾

A propagação em aços de uma fratura do tipo clivagem requer muito menos energia do que a associada a uma fratura dútil. Isto pode ser observado com a análise dos resultados de testes de impacto com pêndulo (Charpy, por exemplo) em diversas temperaturas.

DIMPLES (ALVÉOLOS)⁽⁶⁾

Numa curva de ensaio de impacto, a região de temperaturas mais elevadas está associada a um tipo de fratura mais dútil, que absorve bastante energia no ensaio de impacto.

Se o modo de falha refere-se a uma fratura dútil, a fratura pode ser descrita como uma ruptura, um processo de separação que, apesar de transgranular, não tem natureza cristalográfica.

Uma superfície de fratura dútil observada através de um microscópio eletrônico de varredura revela uma superfície de dimples, onde cada depressão muitas vezes está associada a uma partícula, que pode ser um carboneto, um sulfeto ou uma inclusão não metálica. (figura 17)

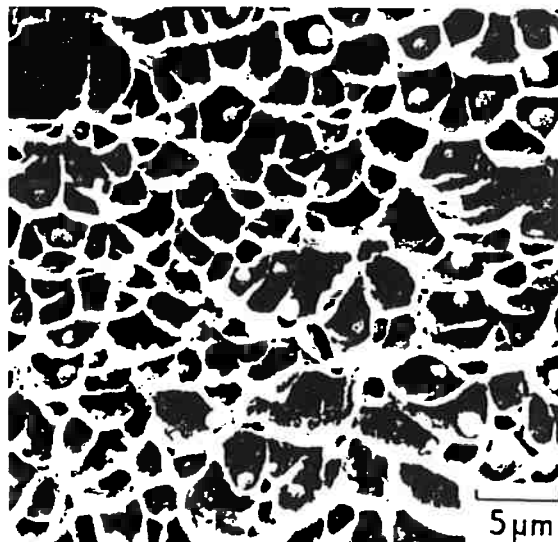


FIGURA 17 - Fratura dútil (dimples) de um aço baixo carbono.⁽⁶⁾

É sabido que fraturas dúteis são iniciadas através da nucleação de microcavidades nas partículas de segunda fase. Desta forma é evidente que a fração volumétrica, distribuição e morfologia das partículas são importantes para determinar o comportamento do material, não apenas em um simples ensaio de tração, mas também em operações de trabalho complexas.

Muitas variáveis importantes para a análise da ductilidade dos aços podem ser encontradas no processo de fabricação dos aços, onde a natureza e distribuição das partículas é parcialmente definida, assim como nos processos de solidificação e

processos de conformação. A distribuição dos carbonetos também depende da composição do aço e, principalmente, do tratamento térmico final envolvendo transformação a partir da austenita, que determina, em grande parte, o tamanho, forma e distribuição dos carbonetos.

FRATURA INTERGRANULAR⁽⁶⁾

Apesar da clivagem ser uma forma comum de um aço mostrar-se frágil, em muitos casos a fragilização é intergranular, isto é, a fratura ocorre ao longo dos contornos de grão (geralmente austeníticos) (figura18) Este comportamento pode ser observado em aços temperados, em revenimento (fragilização de revenido), após aquecimento em temperaturas de austenitização muito altas (liquação) e em fraturas *rock-cand* de aços fundidos. Todas essas formas de fragilização podem ser observadas na temperatura ambiente.

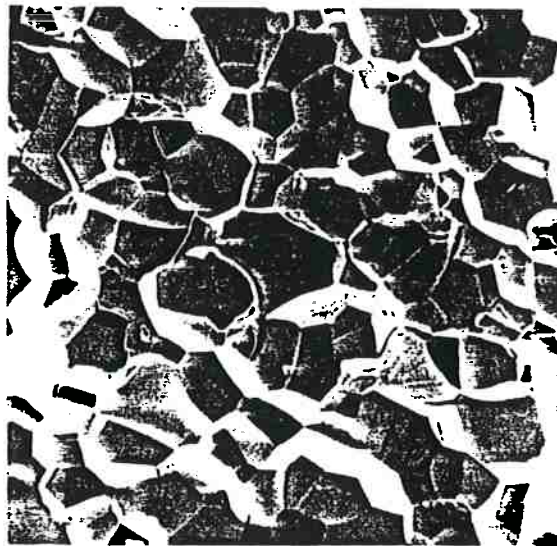


FIGURA 18 - Fratura intergranular de Fe-0.26P depois de permanecer a 500°C.⁽⁶⁾

ESPECTROSCOPIA AUGER^(4,11)

É um meio de análise de superfície de fratura que identifica as segregações de elementos para os contornos de grão (no caso de fratura intergranular).^(4,11)

Neste método, a amostra é irradiada por elétrons (de 1000 a 3000eV). Cria-se um vazio⁽⁴⁾ numa das camadas eletrônicas internas do elétron a ser irradiado, de modo que este vazio seja preenchido por elétrons de uma camada mais externa. Apenas como exemplo, imagine-se que este vazio tenha sido criado na camada eletrônica K e tenha sido preenchido por um elétron da camada L. Para manter o balanço energético, a diferença de energia entre os níveis K e L é consumida ou pela radiação de raios-X ou pela emissão de um "elétron Auger" de uma camada exterior, M, por exemplo.

Assim, a energia cinética associada a um elétron Auger (E_{KLM}), pode, em princípio ser calculada por:

$$E_{KLM} = E_K - E_L - E_M$$

onde E_K , E_L e E_M são as energias de ligação dos níveis K, L e M, respectivamente.

O esquema do aparato do espectroscópio Auger (figura 19) e o aspecto típico de um espectro (figura 20) podem ser vistos a seguir:⁽⁴⁾

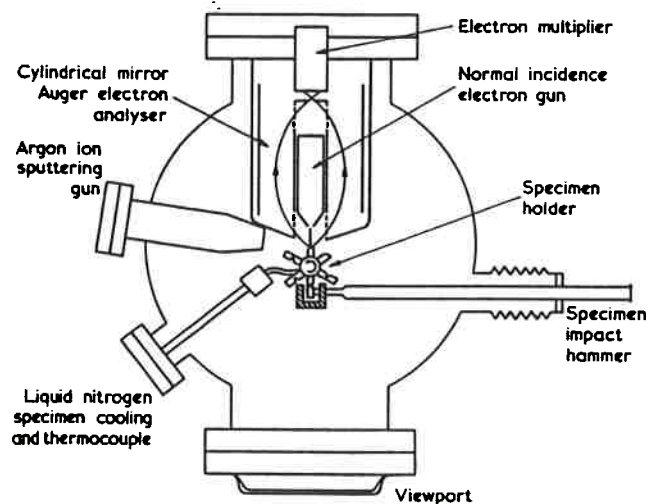


FIGURA 19 - Aparato do espectroscópio Auger.⁽¹¹⁾

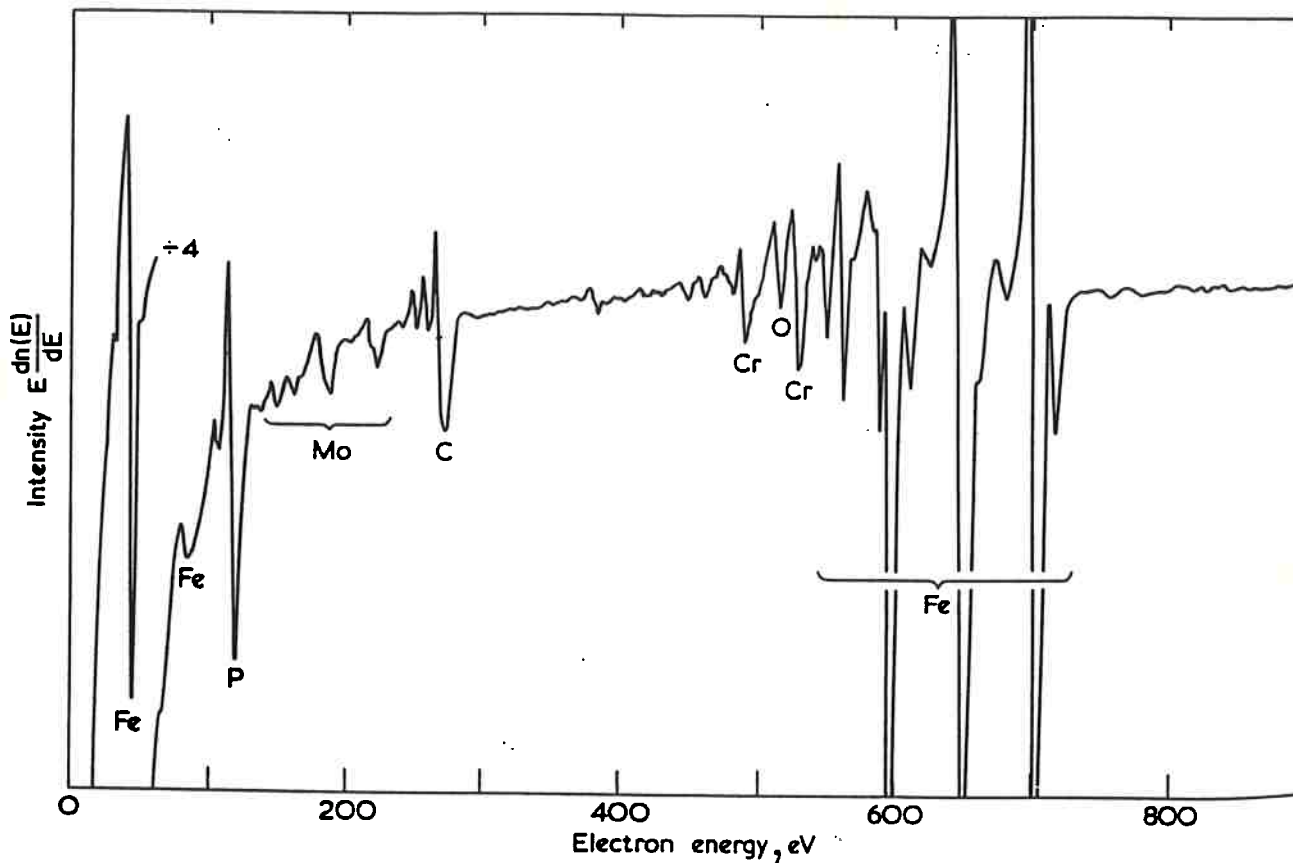


FIGURA 20 - Aspecto típico de um espectro Auger.⁽⁴⁾

A resolução de um espectroscópio Auger é da ordem de décimos de elétron-volts. Numa amostra sólida (que é o caso deste estudo) o livre percurso médio das partículas é da ordem de poucos ângstrons, de modo que os elétrons constituintes de um dado espectro devem ser provenientes de uma região com aquela espessura. Hoje em dia o analisador mais utilizado é o de cilindro eletrostático desenvolvido por Palmberg *et al* *apud* Olefjord.⁽⁴⁾

Inúmeras análises de espectroscopia Auger foram realizadas, inclusive *in situ*. Palmberg *et al*, por exemplo investigaram ligas Ni-Cr contaminadas com fósforo e antimônio e conseguiram, através deste método, detectar a presença destas impurezas e de níquel em superfícies de fraturas intergranulares.

PARTE EXPERIMENTAL

MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado foi removido do flange do trocador de calor que sofreu trincamento emparada para manutenção.

A composição química do flange é típica de um aço 1¼Cr-½Mo.

- Carbono (C) % _____ 0,20
- Silício (Si) % _____ 0,62
- Manganês (Mn) % _____ 0,63
- Fósforo (P) % _____ 0,02
- Enxôfre (S) % _____ 0,01
- Cromo (Cr) % _____ 1,57
- Molibdênio (Mo) % _____ 0,54

As propriedades de tração medidas no material do flange são as seguintes:

- Limite de escoamento (MPa) _____ 359
- Limite de resistência (MPa) _____ 378
- Alongamento (%) _____ 20
- Redução de área (%) _____ 60

Todos os corpos de prova que foram tratados termicamente possuíam sobremetal para que fosse retirada a camada superficial do metal, uma vez que esta poderia ter sofrido decarbonetação (o forno não possuía atmosfera controlada).

Os ensaios de impacto do tipo Charpy foram realizados segundo a norma ASTM E-23.

Para facilitar a descrição dos corpos de prova no decorrer do trabalho as amostras serão denominadas da seguinte forma:

- Amostra do lado quente: **Q**
- Amostra do lado quente com alívio de tensões: **QA**
- Amostra do lado quente com recozimento: **QR**
- Amostra do lado frio: **F**
- Amostra do lado frio com alívio de tensões: **FA**
- Amostra do lado frio com recozimento: **FR**
- Amostra do lado frio com *step cooling*: **S**

Cada letra será seguida de um número que refere-se ao número sequencial do corpo de prova.

VERIFICAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE FRAGILIZAÇÃO DE REVENIDO

A primeira etapa da parte experimental teve como objetivo verificar a ocorrência de fragilização na área quente do trocador de calor. Esta verificação foi feita através da realização de ensaios de impacto Charpy com corpos de prova de ambas as partes da peça sem que fossem realizados tratamentos térmicos.

TABELA 2 - Corpos de prova da área fria.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	ENERGIA (J)
F1	-10	11.8
F2	-10	15.7
F3	0	21.6
F4	0	27.5
F5	20	34.3
F6	20	31.4
F7	90	68.6
F8	90	76.5
F9	125	88.3
F10	125	83.4
F11	160	78.5
F12	160	79.4

TABELA 3 - Corpos de prova da área quente.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	ENERGIA (J)
Q1	-10	2.0
Q2	-10	2.0
Q3	0	2.9
Q4	0	2.9
Q5	20	4.9
Q6	20	13.7
Q7	90	13.7
Q8	90	13.7
Q9	125	52.0
Q10	125	47.1
Q11	160	102.0
Q12	160	91.2

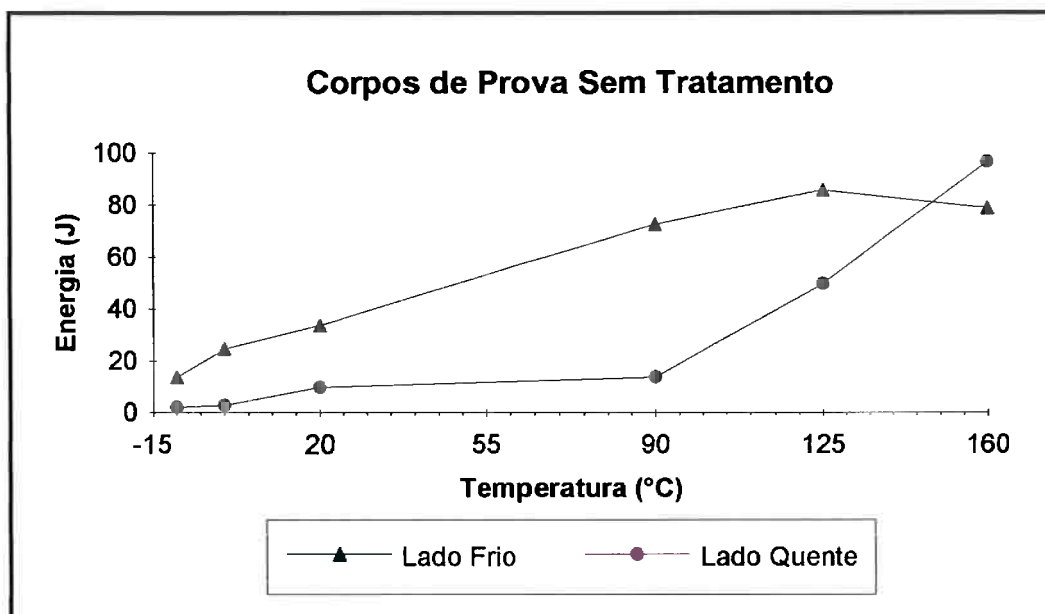


FIGURA 21 - Curvas Charpy das amostras sem tratamento.

VERIFICAÇÃO DA REVERSIBILIDADE DA FRAGILIZAÇÃO ATRAVÉS DA REALIZAÇÃO DE TRATAMENTO TÉRMICO

O primeiro tratamento térmico realizado com o objetivo de reverter a fragilização provocada pelo trabalho a 450°C foi um tratamento de recozimento.

Ele foi feito a 850°C e foi seguido de resfriamento controlado com velocidade de 50°C/h até a temperatura de 700°C. Este tratamento foi aplicado em amostras da ambas as regiões do trocador com o objetivo de restabelecer a tenacidade do material fragilizado.

TABELA 4 - Corpos de prova da área fria com tratamento de recozimento.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	ENERGIA (J)
FR1	-10	10.8
FR2	-10	9.8
FR3	0	16.7
FR4	0	11.8
FR5	20	25.5
FR6	20	25.5
FR7	50	40.2
FR8	50	45.1
FR9	90	61.8
FR10	90	64.7

TABELA 5 - Corpos de prova da área quente com tratamento de recozimento.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	ENERGIA (J)
QR1	-10	9.8
QR2	-10	9.8
QR3	0	23.5
QR4	0	17.7
QR5	20	29.4
QR6	20	24.5
QR7	50	41.2
QR8	50	37.3
QR9	90	86.3
QR10	90	74.5

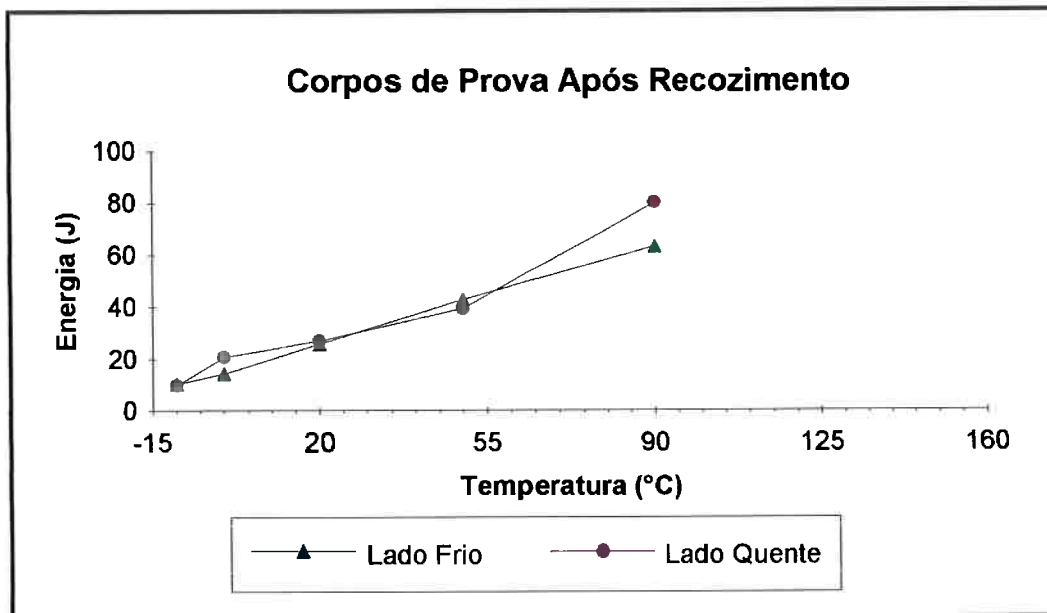


FIGURA 22 - Curvas Charpy das amostras recozidas.

Além do recozimento, foi realizado um alívio de tensões a fim de reverter a fragilização. O tratamento foi realizado da seguinte maneira: velocidade média de aquecimento de 120°C entre 350 e 600°C e 35°C/h entre 600 e 690°C, manutenção por 12 horas a 690°C e resfriamento com velocidade média de 40°C/h até 400°C e, finalmente, resfriamento ao ar.

TABELA 6 - Corpos de prova da área fria com tratamento de alívio de tensões.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	ENERGIA (J)
FA1	-10	13.7
FA2	-10	13.7
FA3	0	17.7
FA4	0	16.7
FA5	20	20.6
FA6	20	21.6
FA7	50	33.3
FA8	50	39.2
FA9	90	88.3
FA10	90	86.3

TABELA 7 - Corpos de prova da área quente com tratamento de alívio de tensões.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	ENERGIA (J)
QA1	-10	9.8
QA2	-10	9.8
QA3	0	17.7
QA4	0	21.6
QA5	20	38.2
QA6	20	22.6
QA7	50	37.3
QA8	50	39.2
QA9	90	78.5
QA10	90	88.3

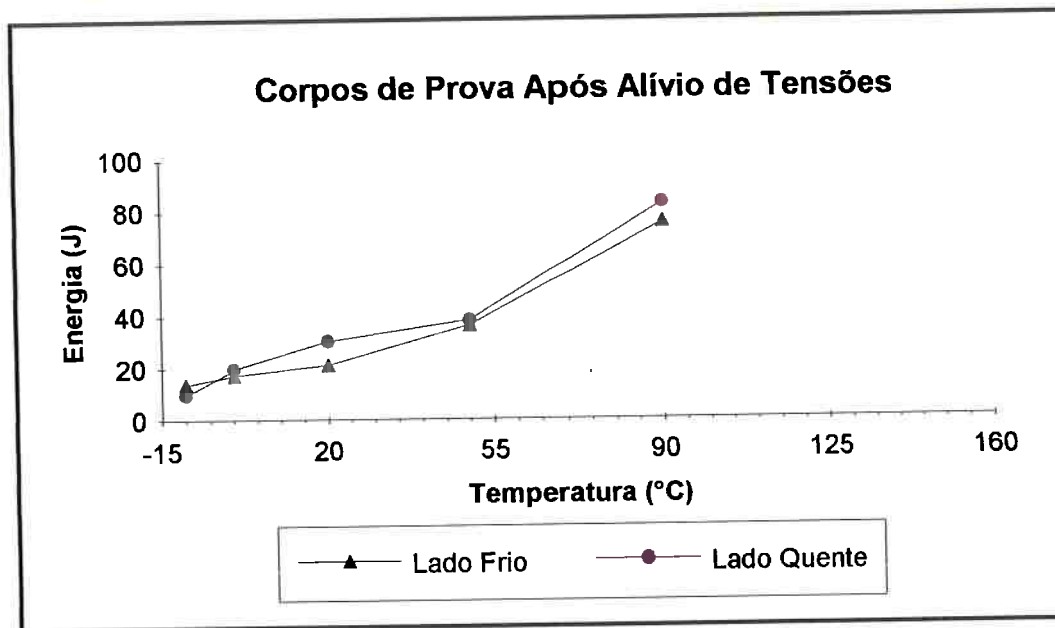


FIGURA 23 - Curvas Charpy das amostras com alívio de tensões.

SIMULAÇÃO DE FRAGILIZAÇÃO DE REVENIDO ATRAVÉS DE REALIZAÇÃO DE STEP COOLING

O tratamento de *step cooling* realizado na região fria do material a fim de simular os resultados de uma fragilização de revenido foi o seguinte: 15 horas a 540°C; 24 horas a 525°C; 48 horas a 495°C; 72 horas a 470°C; resfriamento no forno até 315°C e resfriamento ao ar até a temperatura ambiente.

Os resultados obtidos foram:

TABELA 8 - Corpos de prova da área quente com tratamento de recozimento.

AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)	ENERGIA (J)
S1	-10	16.7
S2	-10	8.8
S3	-10	7.8
S4	24	27.4
S5	24	22.5
S6	24	23.5
S7	55	42.1
S8	55	54.8
S9	55	46.1
S10	80	63.7
S11	80	52.9
S12	80	54.9
S13	100	72.5
S14	100	83.3
S15	100	89.1

ANÁLISE DE RESULTADOS

A análise dos resultados obtidos no presente trabalho tem como base de procedimentos:

- comparação das curvas Charpy de cada grupo de corp[os de prova;
- análise microestrutural das amostras;
- estimativa da temperatura de transição (*FATT*);
- exame visual das fraturas;
- comparação das superfícies de fraturas.

VERIFICAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE FRAGILIZAÇÃO DE REVENIDO

As curvas de ensaio de impacto Charpy (figura 21) mostram que realmente existe uma grande diferença entre os resultados das amostras **Q** e **F** (lado quente e lado frio do flange). As amostras **Q** apresentaram, para mesmos valores de temperaturas, valores de energia absorvida bem menores que os das amostras **F**. Como consequência, as amostras **Q** possuem uma maior temperatura de transição, isto é, são mais frágeis.

AMOSTRA	<i>FATT</i> (°C)
Lado quente (Q)	110
Lado frio (F)	40

A análise das microestruturas das amostras (figuras 24 e 25) indica que ambas são idênticas, não apresentando qualquer tipo de precipitado nos contornos de grão. Ambas apresentam ferrita e perlita esferoidizada. Isto significa que a diferença nas curvas Charpy não foi provocada por nenhuma mudança microestrutural.



FIGURA 24 - Aspecto microestrutural das amostras do lado frio. (500x)
Ataque: Nital.

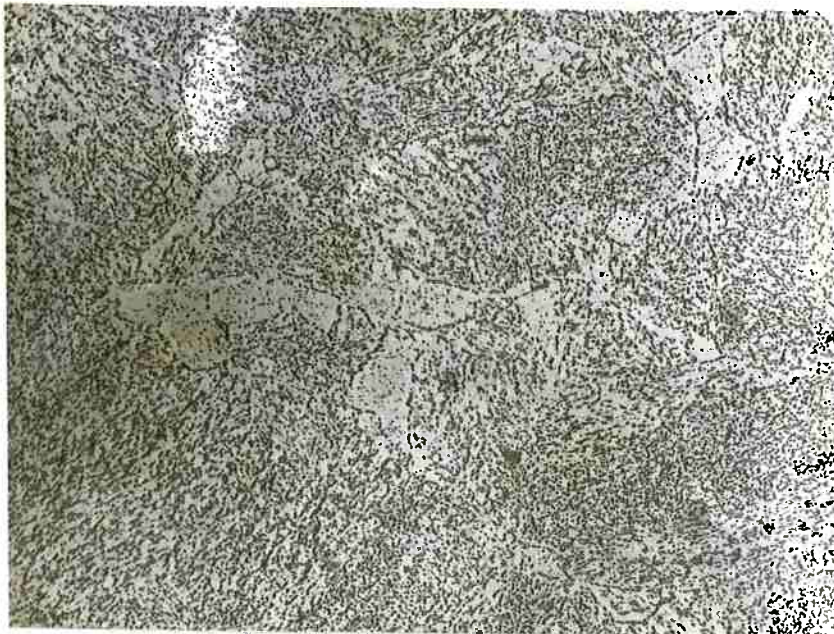


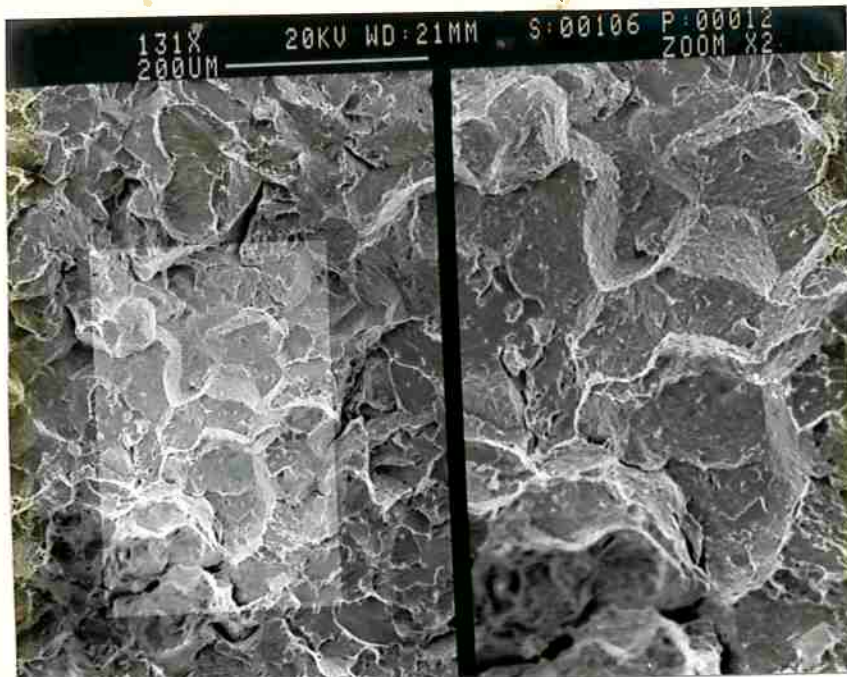
FIGURA 25 - Aspecto microestrutural das amostras do lado quente. (500x)
Ataque: Nital.

Através do exame visual , pode-se notar que as amostras ensaiadas a -10 e 160°C possuem aspecto semelhante no que diz respeito à expansão lateral dos corpos de prova. Isto ocorre pois estas temperaturas referem-se, respectivamente, aos patamares inferior e superior (fratura frágil e fratura dútil).

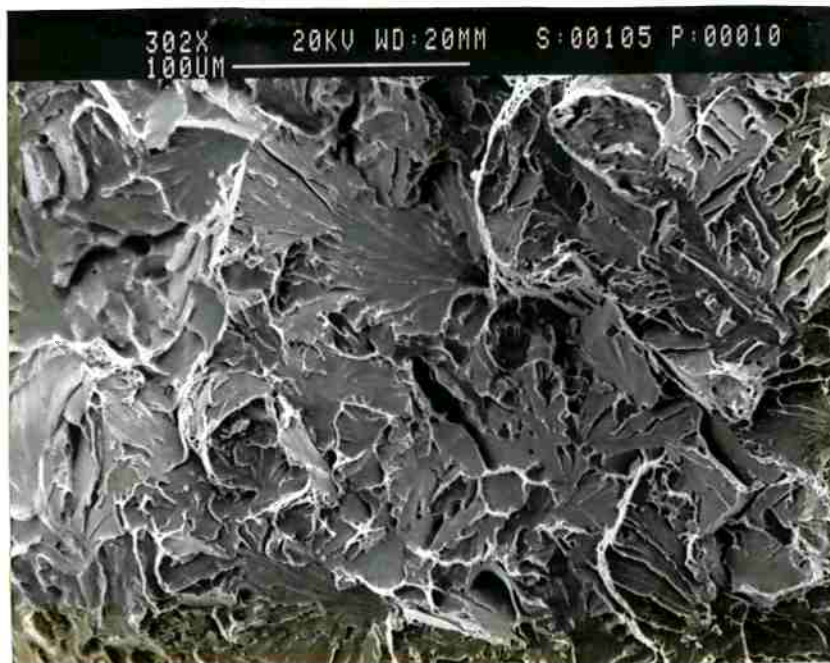


FIGURA 26 - Exame visual das superfícies de fratura.
(amostras F em cima, amostras Q em baixo)

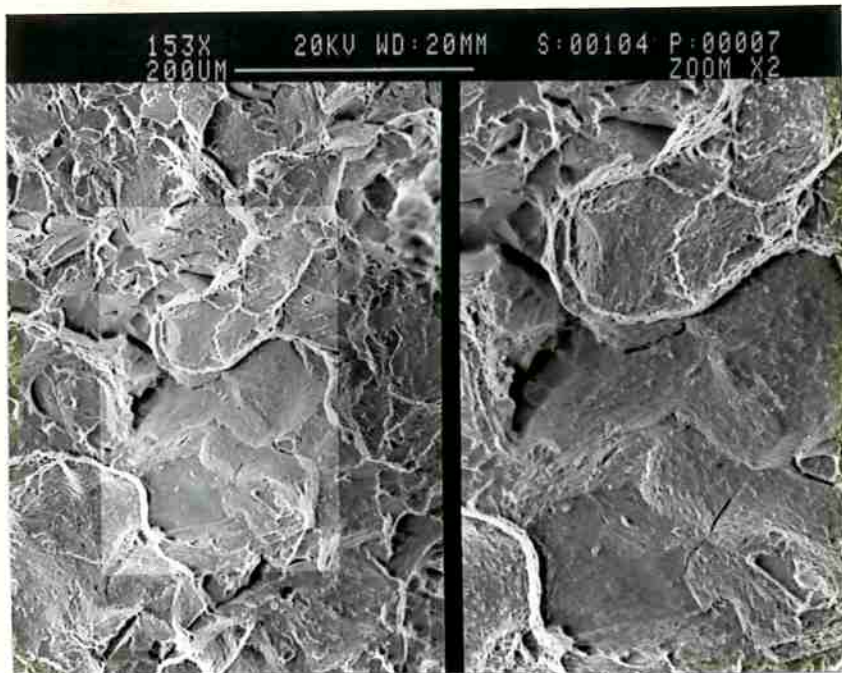
Quando as fraturas são observadas através do microscópio eletrônico de varredura, verifica-se que os modos de fratura são idênticos apenas para as amostras ensaiadas a 160°C (as fraturas são dúteis e apresentam dimples). Para temperaturas mais baixas, pode-se observar que as amostras do lado quente apresentam fratura frágil do tipo mista, isto é, clivagem e intergranular. Por outro lado, as amostras do lado frio apresentam apenas clivagem. Nota-se também que, para 20 e 90°C as amostras F têm uma quantidade considerável de dimples, enquanto que nas amostras Q eles praticamente não aparecem.



**FIGURA 27 - amostra Q1 - Fratura intergranular (-10°C).
(300x)**



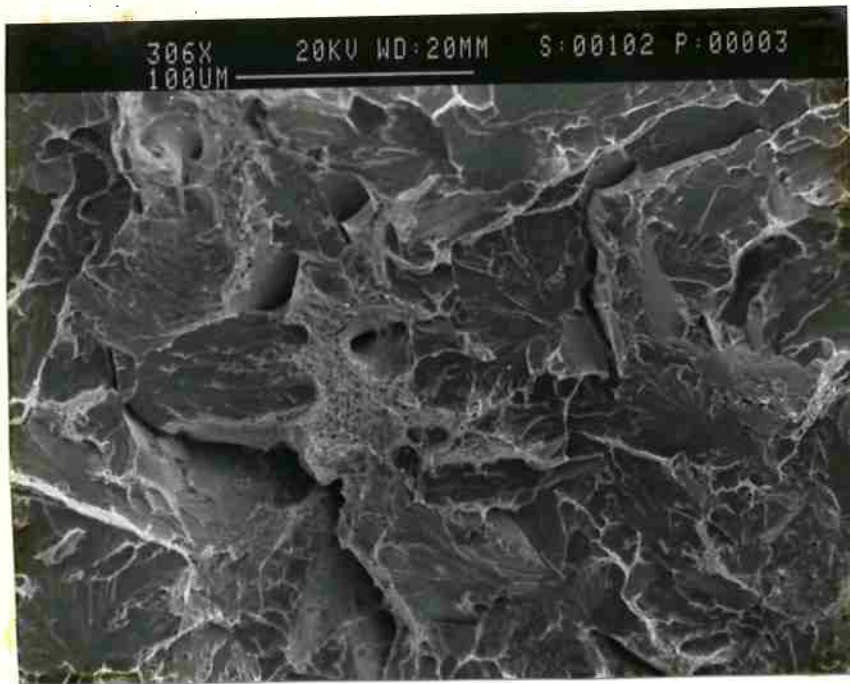
**FIGURA 28 - amostra F1 - Fratura por clivagem (-10°C). (300x)
(300x)**



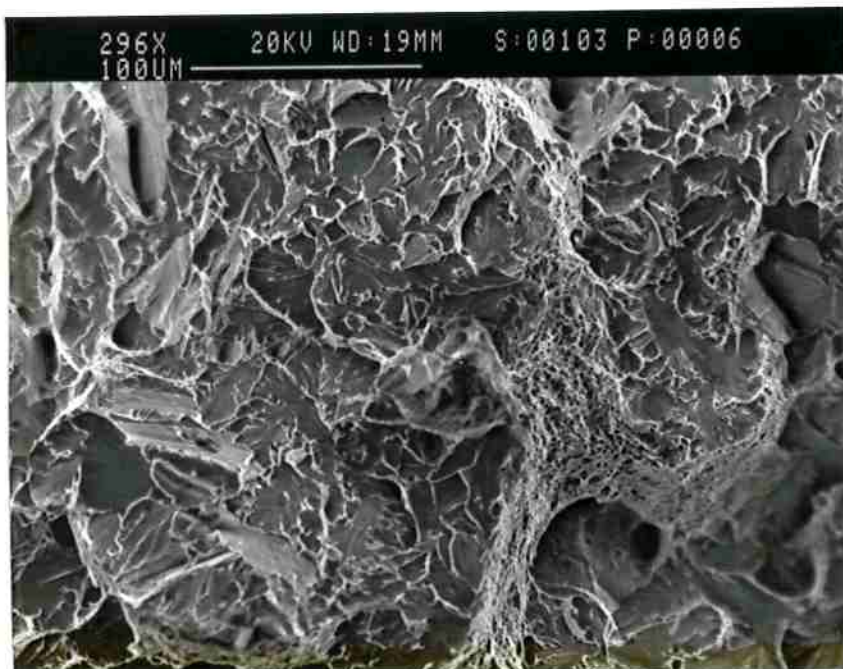
**FIGURA 29 - amostra Q5 Fratura intergranular (20°C).
(300x)**



**FIGURA 30 - amostra - F5 Fratura mista com clivagem e dimples.(20°C).
(300x)**



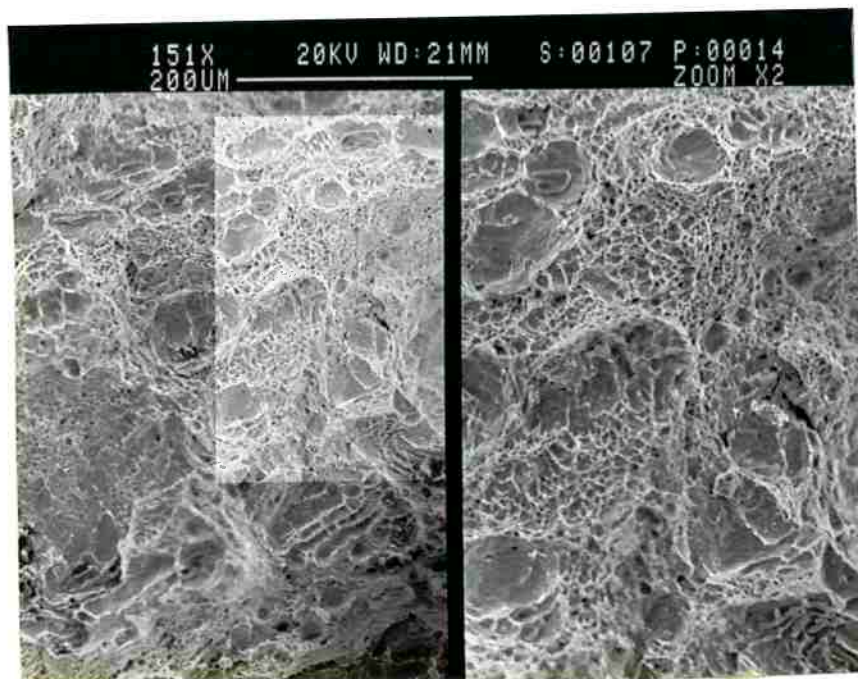
**FIGURA 31 - amostra Q7 - Fratura mista com clivagem e trincas secundárias (90°C).
(300x)**



**FIGURA 32 - amostra - F7 Fratura mista com clivagem e dimples.(90°C)
(300x)**



**FIGURA 33 - amostra Q11 - Fratura por dimples.(160°C).
(300x)**



**FIGURA 34 - amostra F11 - Fratura por dimples.(160°C).
(300x)**

VERIFICAÇÃO DA REVERSIBILIDADE DA FRAGILIZAÇÃO ATRAVÉS DA REALIZAÇÃO DE TRATAMENTO TÉRMICO

Para verificar a eficiência dos tratamentos térmicos realizados a fim de restaurar a tenacidade do material foram levantadas as curvas Charpy apenas das amostras do lado quente do flange, já que só ele apresentava-se fragilizado.

TRATAMENTO DE ALÍVIO DE TENSÕES

Através do gráfico que mostra as curvas das amostras **Q** e **QA** (figura) verifica-se que o tratamento térmico aplicado foi bastante eficiente, pois restaurou significativamente a tenacidade do material (para uma mesma temperatura, as amostras **QA** absorveram muito mais energia) e, conseqüentemente, abaixou a temperatura de transição do mesmo.

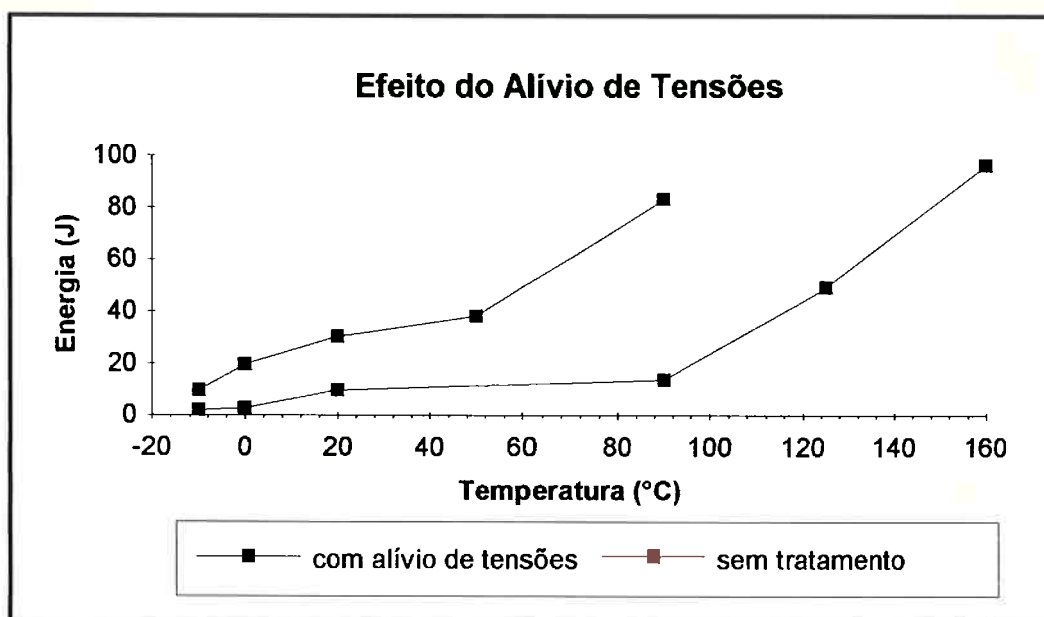


FIGURA 35 - Curvas Charpy das amostras sem tratamento e com alívio de tensões.

AMOSTRA	<i>FATT</i> (°C)
Sem tratamento (Q)	110
Com alívio de tensões (QA)	45

A análise microestrutural das amostras revela que o alívio de tensões não causou mudanças significativas, apresentando, desta forma, ferrita e perlita esferoidizada.

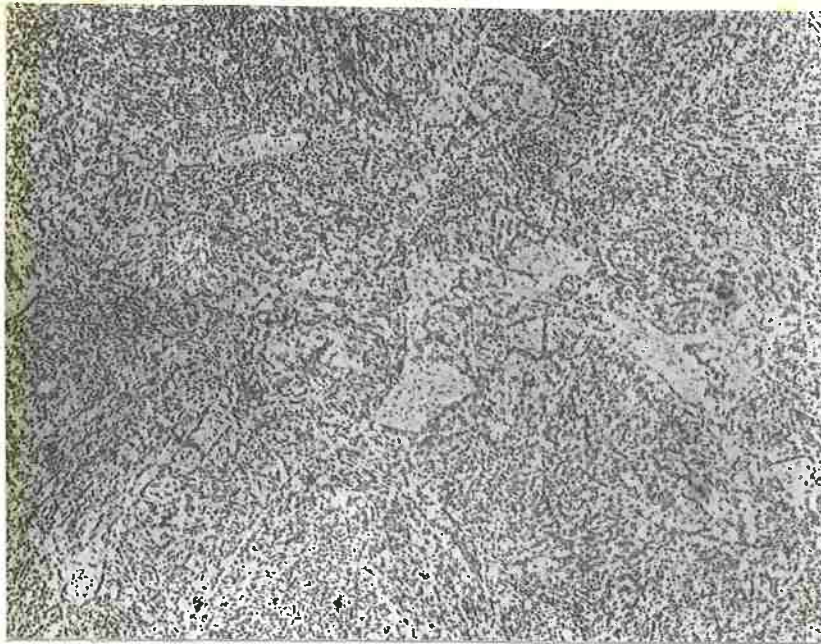


FIGURA 36 - Aspecto microestrutural das amostras com alívio de tensões. (500x)

Ataque: Nital.

O exame visual das amostras (figura) permite visualizar a diferença dos aspectos das fraturas (a nível macroscópico) das amostras tratadas e não tratadas.

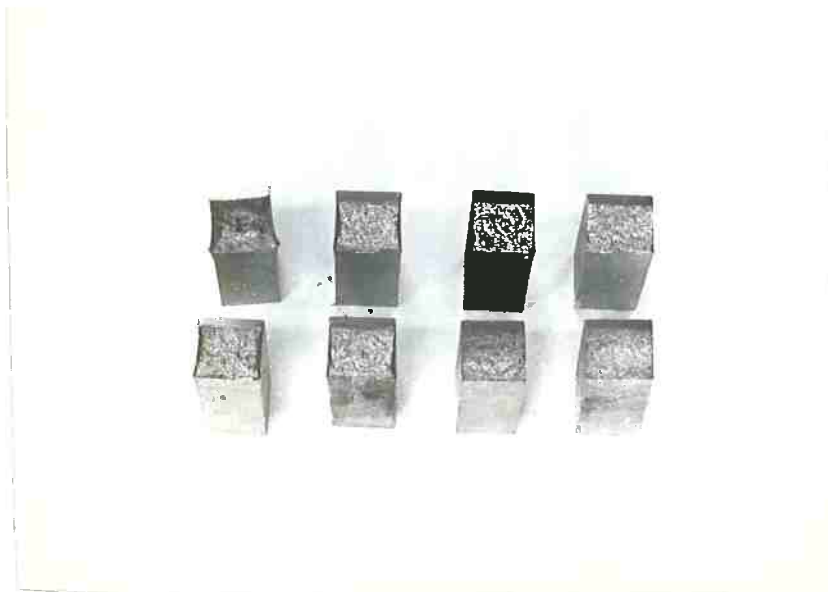
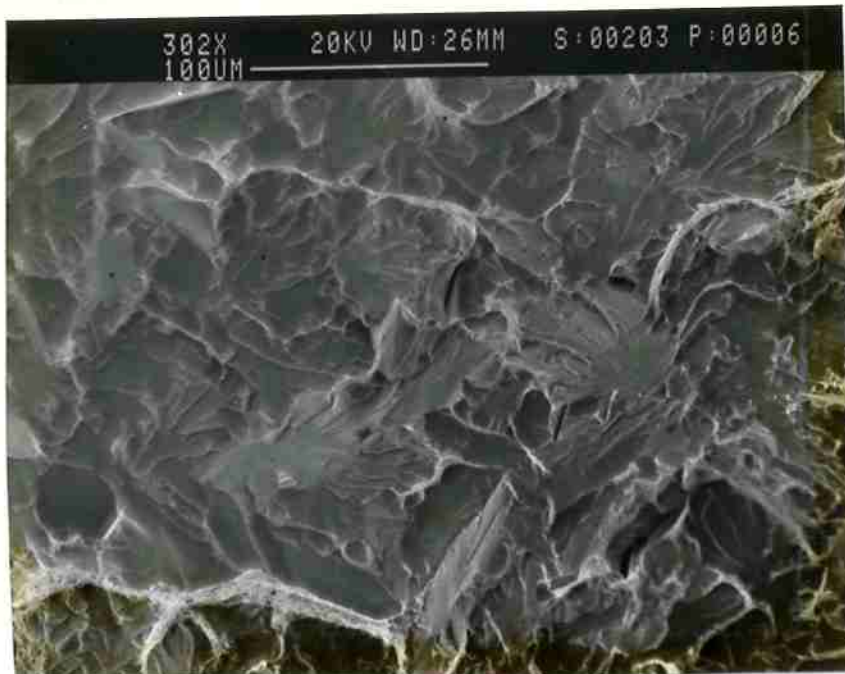


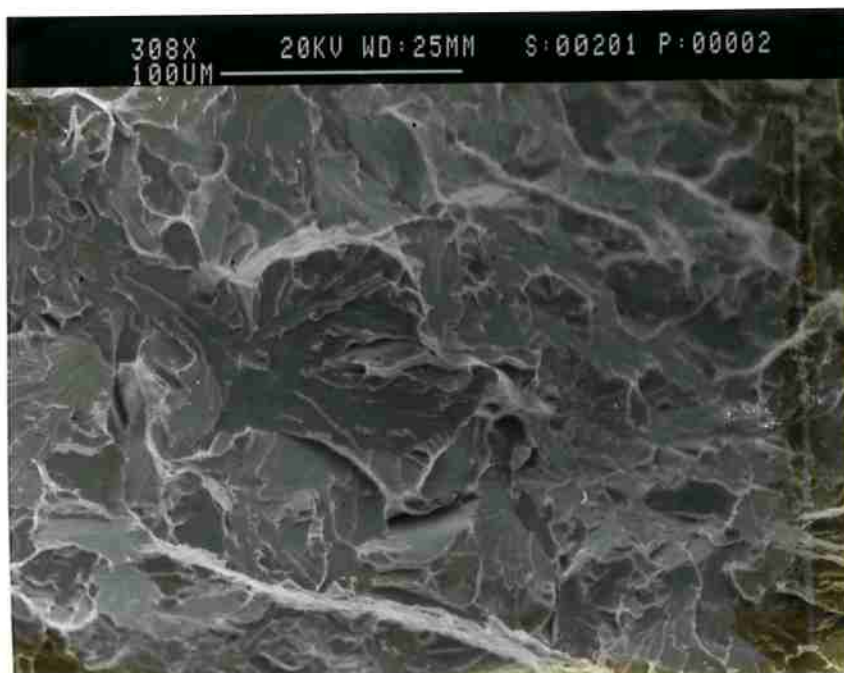
FIGURA 37 - Exame visual das superfícies de fratura.

(amostras QA em cima, amostras Q em baixo)

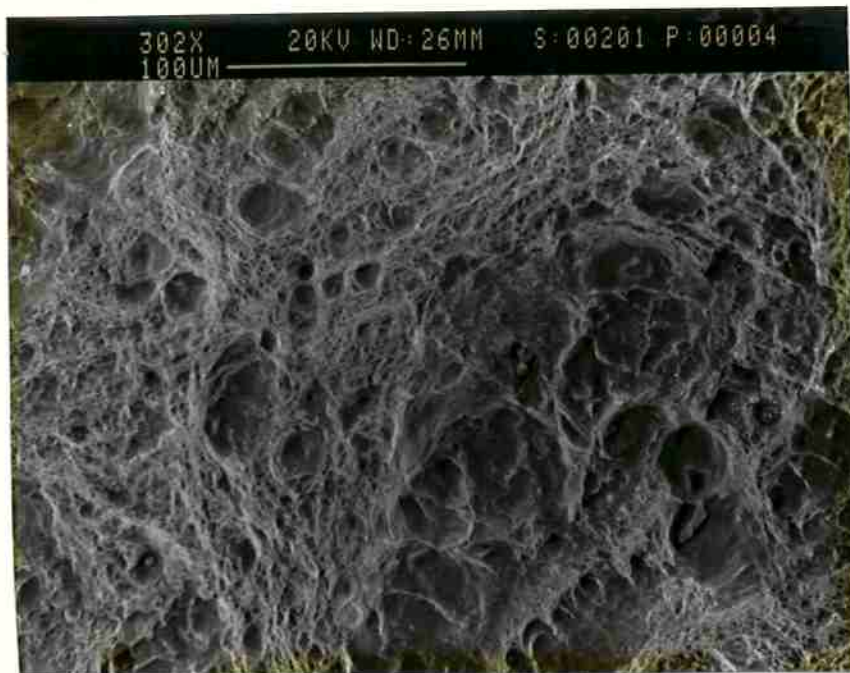
As fotos das superfícies de fratura feitas com o MEV também permitem visualizar a mudança do modo de fratura se comparadas com as figuras 27 e 29 das amostras não tratadas.



**FIGURA 38 - amostra QA1 - Fratura por clivagem (-10°C)
(300x)**



**FIGURA 39 - amostra QA5 - Fratura por clivagem (20°C)
(300x)**



**FIGURA 40 - amostra QA9 - Fratura por dimples.(90°C).
(300x)**

O alívio de tensões eliminou a fratura frágil do tipo intergranular, apresentando, para as mesmas temperaturas, fratura do tipo clivagem; e no caso das amostras ensaiadas a 90°C, apresentou dimples, enquanto a amostra Q7 (figura 31) ainda apresenta fratura intergranular.

TRATAMENTO DE RECOZIMENTO

Com relação às curvas Charpy, o recozimento apresentou resultado idêntico ao do alívio de tensões:

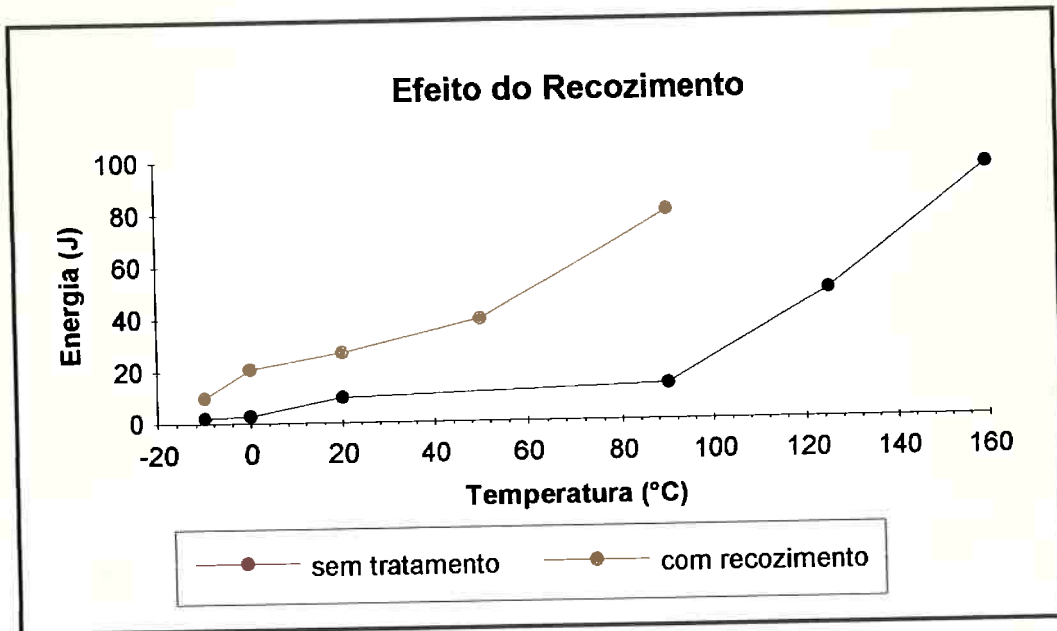


FIGURA 41 - Curvas Charpy das amostras sem tratamento e com recozimento.

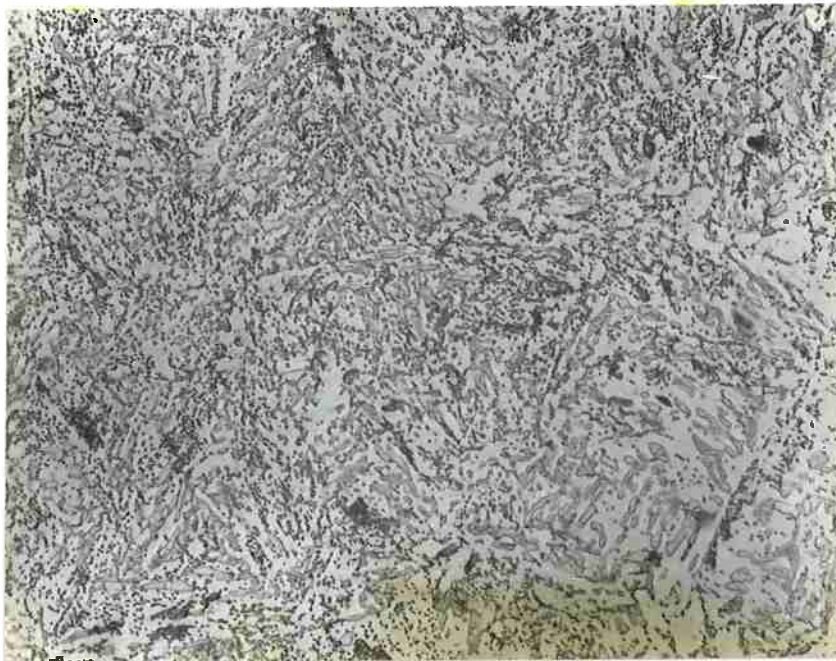
AMOSTRA	FATT (°C)
Sem tratamento (Q)	110
Com recozimento (QR)	60

O exame visual das fraturas (figura 42) mostra que o recozimento aumenta a tenacidade do material (fato que também pode ser constatado através das curvas)

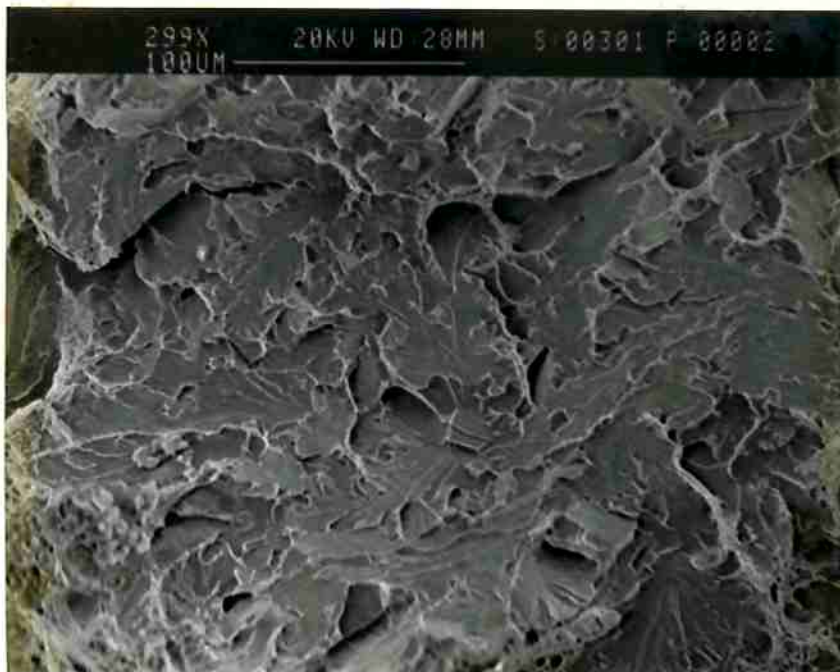


**FIGURA 42 - Exame visual das superfícies de fratura.
(amostras QR em cima, amostras Q em baixo)**

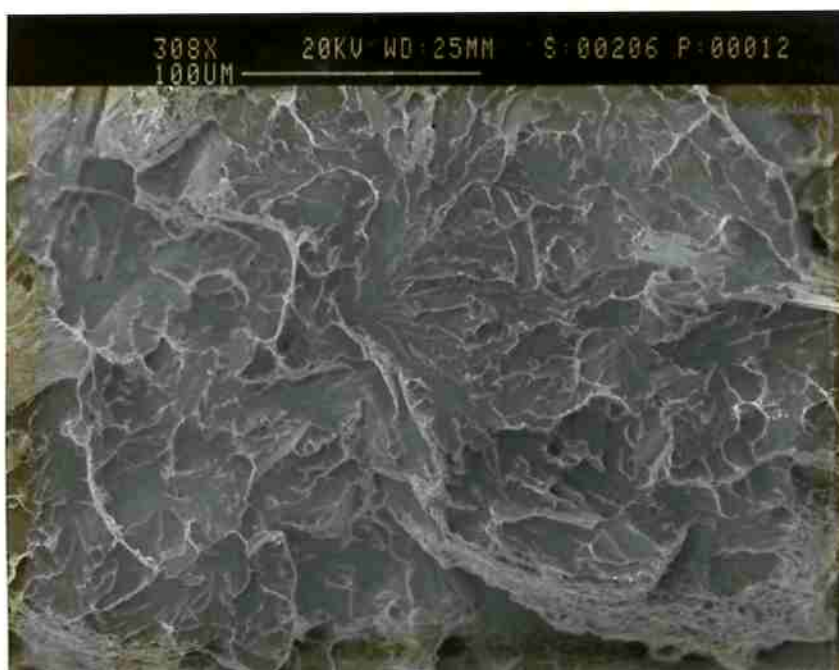
A maior mudança causada por esse tratamento foi a nível microestrutural. O recozimento causou uma modificação na distribuição e na morfologia dos microconstituintes, tornando a granulação mais fina e a perlita com nível de esferoidização inferior ao das amostras não tratadas.



**FIGURA 43 - Aspecto microestrutural das amostras com recozimento. (500x)
Ataque: Nital.**



**FIGURA 44 - amostra QR1 - Fratura por clivagem (-10°C)
(300x)**



**FIGURA 45 - amostra QR5 - Fratura por clivagem (20°C)
(300x)**



**FIGURA 46 - amostra QR9 - Fratura por dimples.(90°C)
(300x)**

As amostras tratadas com o *step cooling*, juntamente com as amostras da área fria que não sofreu fragilização tiveram como resultados as seguintes curvas Charpy:

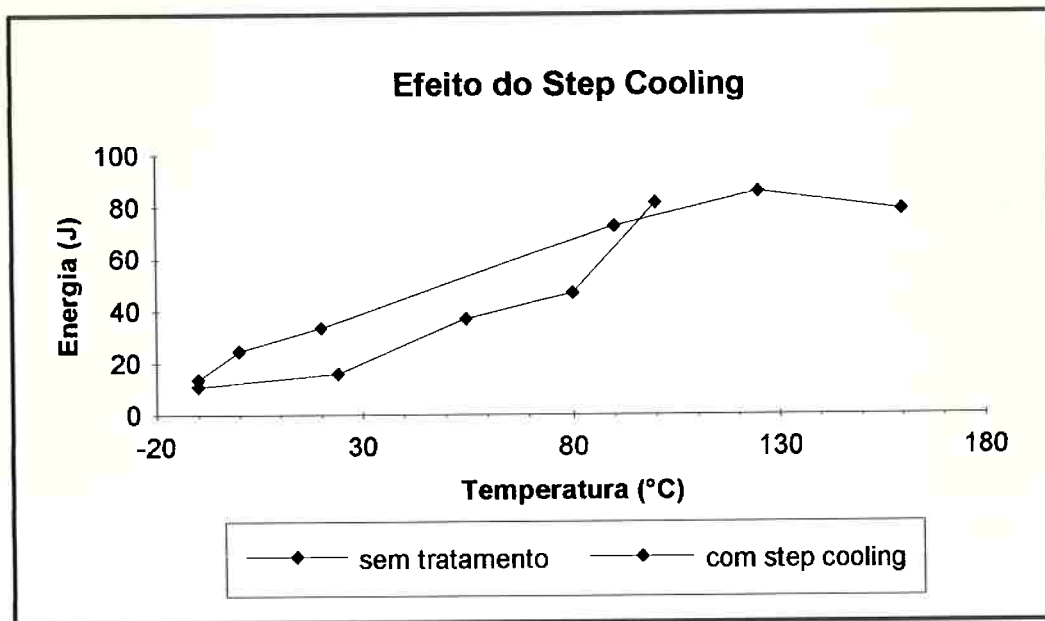


FIGURA 47 - Curvas Charpy das amostras sem tratamento e com *step cooling*.

Através do gráfico e das superfícies de fratura pode-se avaliar a temperatura de transição:

AMOSTRA	<i>FATT</i> (°C)
Sem tratamento (F)	40
Com <i>step cooling</i> (S)	70

Apesar da temperatura de transição não ter chegado ao valor da *FATT* das amostras fragilizadas durante o trabalho, se ela for comparada à *FATT* das amostras sem tratamento, verifica-se que houve uma pequena fragilização.

A análise da micrografia das amostras S mostra que houve uma pequena modificação com relação ao tamanho de grão. Esse efeito pode ser observado na figura 48:.

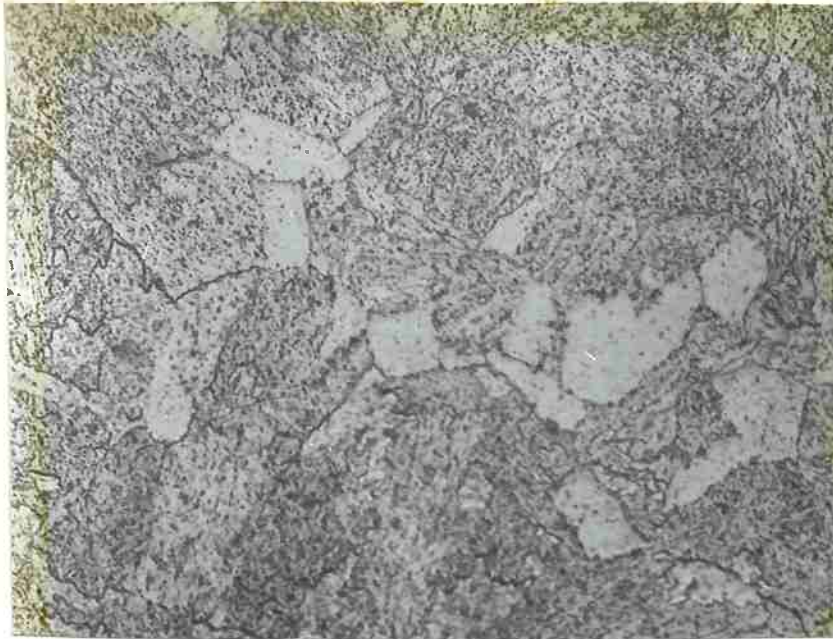


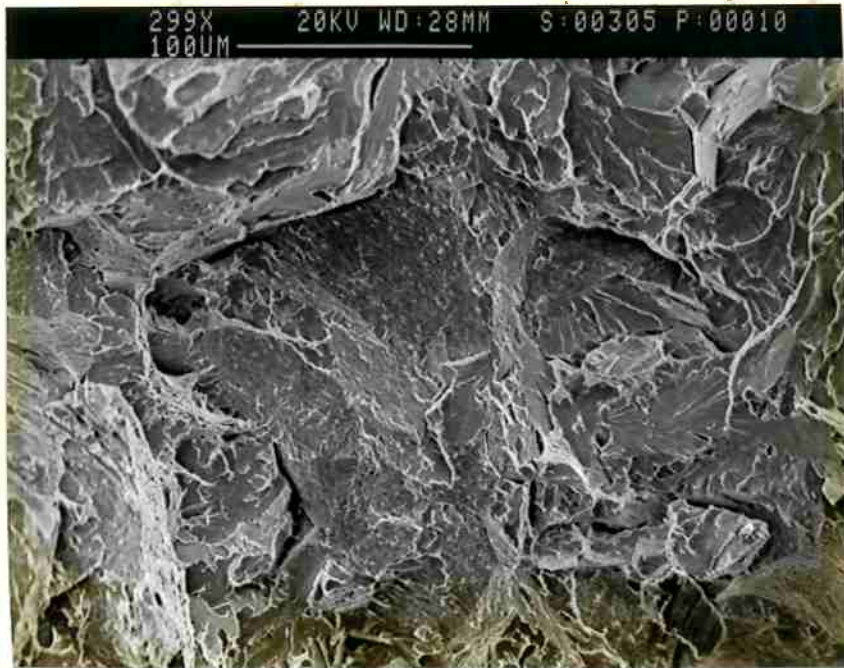
FIGURA 48 - Aspecto microestrutural das amostras com com *step cooling*. (500x)

Ataque: Nital.



FIGURA 49 - Exame visual das superfícies de fratura.

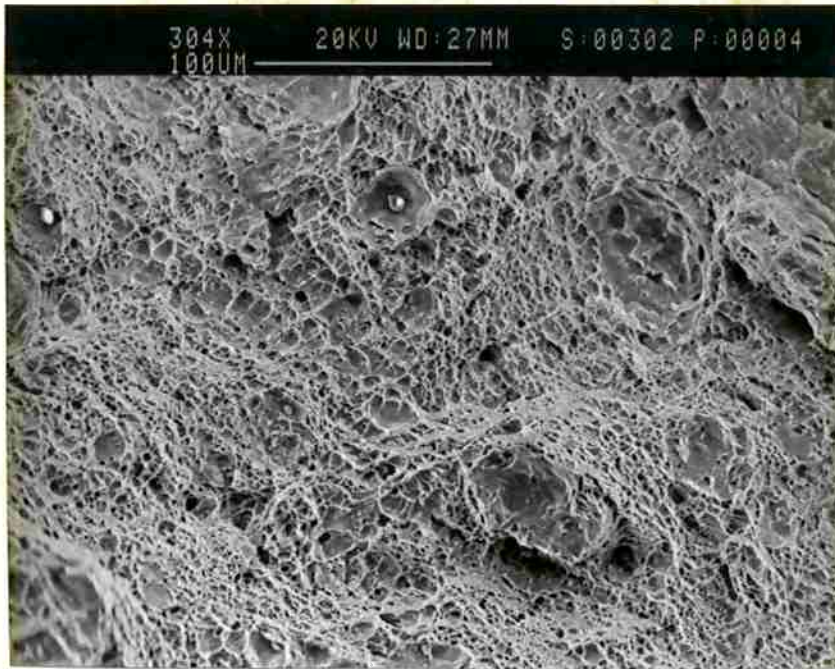
(amostras S em cima, amostras F em baixo)



**FIGURA 50 - amostra S1 - Fratura intergranular (20°C).
(300x)**



**FIGURA 51 - amostra S5 - Fratura mista com clivagem e trincas secundárias (20°C).
(300x)**



**FIGURA 52 - amostra S11 - Fratura por dimples.(90°C)
(300x)**

CONCLUSÕES

Através da análise dos dados experimentais, pode-se comprovar que o material realmente sofreu fragilização de revenido. Assim como foi descrito na parte teórica do trabalho, houve um aumento bastante relevante da temperatura de transição *FATT* (90°C), diminuição de energia absorvida para temperaturas de ensaio iguais e não ocorreu modificação na microestrutura da área fragilizada.

A característica marcante dos corpos de prova da área fragilizada é a presença de fratura frágil do tipo intergranular. Nas amostras analisadas, o modo de fratura foi misto com clivagem e fratura intergranular pois as temperaturas de ensaio não foram baixas o suficiente para que houvesse 100% de fratura intergranular.

A presença de um teor de 0,5% de Mo no aço estudado não foi suficiente para evitar a fragilização, comprovando o comportamento deste elemento conforme descrito pelo Metals Handbook.⁽⁵⁾

A eficiência da utilização do recozimento e do alívio de tensões para restaurar a tenacidade do material foi comprovada. As amostras tratadas apresentaram tanto as curvas Charpy, como microestruturas e tipos de fratura (clivagem e dimples) bastante semelhantes às mesmas características da área não fragilizada.

O fato desses tratamentos térmicos terem sido eficientes na reversão da fragilização de revenido não significa que ela não mais ocorrerá. Neste caso, a nova fragilização poderá ser evitada com a seleção de um novo material para a peça em questão ou com a mudança da temperatura de trabalho ou do ciclo de aquecimento ou resfriamento, conforme o caso.

Com relação ao tratamento de *step cooling*, ele foi eficiente para causar uma fragilização de pequeno porte, se comparada à ocorrida durante o trabalho do flange. Um novo tratamento de *step cooling* poderia ser realizado, mas com algumas modificações nas temperaturas e tempos aplicados. Isto pode ser feito pois o tratamento aplicado talvez não tenha simulado satisfatoriamente as condições de trabalho ou o tempo de permanência do material na faixa crítica de temperaturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ITO, H.L.; PINTO, L.D.; AKIAU, D.C. *Fragilização de revenido em trocador de calor*. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 50., São Pedro, 1995. (trabalho a ser publicado).
2. BRIANT, C.L.; BANERJI, S.K. Intergranular failure in steel: the role of grain boundary composition. *International Metals Reviews*, London, v.23, p.164-96, 1977.
3. MCMAHON JR., C.J. *Temper brittleness: an interpretative review*. Philadelphia : ASTM, 1967. p.127-67. (ASTM Special Technical Publication 409)
4. OLEFJORD, I. Temper embrittlement. *International Metals Reviews*, London, v.23, p.149-63, 1978.
5. METALS handbook. 9.ed. Metals Park : ASM, 1978. v.1: Properties and selection; irons and steels. p.684-5.
6. HONEYCOMBE, R.W.K. *Steels: microstructure and properties*. Colchester : Edward Arnold, 1980. p.186-210. (Metallurgy and Materials Science Series)
7. VISWANATHAN, R. *Damage mechanisms and life assessment of high-temperature components*. Metals Park : ASM, 1989. p.43-57.
8. BREARLEY, H. *The case-hardening of steels*. 2ed. London : Logmans, 1921. p.186-7.
9. VISWANATHAN, R.; JOSHI, A. Effect of microstructure on the temper embrittlement of Cr-Mo-V steels. *Metallurgical Transactions*, Metals Park, v.6A, n.12, p.2289-97, Dec. 1975.
10. VISWANATHAN, R.; SHERLOCK, T.P. Long time isothermal temper embrittlement in Ni-Cr-Mo-V steels. *Metallurgical Transactions*, Metals Park, v.3, n.2, p.459-68, Feb. 1972.

11. HONDROS, E.D.; SEAH, M.P. Segregation to interfaces. *International Metals Reviews*, London, v.22, p.262-301, Dec.1977.
12. VISWANATHAN, R. Temper embrittlement in a Ni-Cr steel containing phosphorous as impurity. *Mettalurgical Transactions*, Metals Park, v.2, n.3, p.809-15, Mar. 1971.
13. WADA, T.; DOANE, D.V. The effect of an intercritical heat treatment on temper embrittlement of a Ni-Cr-Mo-V rotor steel. *Mettalurgical Transactions*, Metals Park, v.5, n.1, p.231-9, Jan. 1974.