

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

FLAVIO PEREIRA DE MORAES

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE AÇO
AUSTENÍTICO ESPECIAL 32Ni-28Cr RESISTENTE AO
CALOR**

**São Paulo
2008**

FLAVIO PEREIRA DE MORAES

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE AÇO
AUSTENÍTICO ESPECIAL 32Ni-28Cr RESISTENTE AO
CALOR**

Trabalho de formatura apresentado ao
Departamento de Engenharia metalúrgica e de materiais
Da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Áreas de concentração:
Engenharia Metalúrgica e Materiais

Orientador: Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

**São Paulo
2008**

AGRADECIMENTOS

As pessoas diretamente responsáveis pela elaboração deste trabalho a quem eu agradeço são:

À minha família pelo suporte.

Ao meu pai por tudo.

Ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha pela orientação.

Ao engenheiro Benedito Santos Nishida pela presença na banca.

Ao colega Fernando Cerqueira e ao técnico Lívio pela valorosa ajuda no laboratório de metalografia.

Aos meus chefes engenheiros Fábio Hipólito e Daniel Kanashiro pela flexibilidade.

À Fabiana pela força e a pequena Clara pela inspiração.

*"À exceção de nossos
pensamentos, não há nada de
tão absoluto em nosso poder."*

René Descartes

RESUMO

Neste trabalho foi inicialmente realizada a caracterização microestrutural de um aço inoxidável austenítico resistente ao calor com seguinte composição base média, em porcentagem em massa: Fe = 38,5%; C = 0,05%; Si = 0,2%; Mn = 0,5%; Cr = 28%; Ni = 31,5%; Nb = 0,8%. O material foi recebido na forma de uma barra forjada, com 150 mm de diâmetro. Foi detectada uma matriz totalmente austenítica, contendo carbonetos do tipo NbC. Em seguida, o material foi solubilizado a 1050 °C por 30 minutos, laminado a frio e determinou-se a sua curva de endurecimento por deformação. Não foi detectada a presença de martensita induzida por deformação (α' , CCC, ferromagnética). Dois graus de deformação foram selecionados (71% e 88%) e amostras foram submetidas a recozimentos em várias temperaturas, determinando-se as curvas de amolecimento do material encruado e a temperatura de recristalização. Amostras com deformação de 60% foram expostas a tempos crescentes de exposição a 1000 °C e determinado o tempo de recristalização para esse grau de deformação.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis austeníticos. Microestrutura. Caracterização microestrutural. Encruamento.

ABSTRACT

In this study, microstructural characterization of a heat resistant austenitic stainless steel was made according to the following data, represented in mass percentage: Fe= 38,5%; C = 0,05%; Si = 0,2%; Mn = 0,5%; Cr = 28%; Ni = 31,5%; Nb = 0,8%. The material was received as a forged bar with an external diameter of 150 mm. A totally austenitic matrix was detected containing NbC carbide types, then the material was solubilized at 1050°C for 30 minutes, cold laminated and finally its work hardening curve was determined. No martensite was detected induced by deformation (α' , CCC, ferromagnetic). Two grades of deformation were then selected (71% and 88%) and its samples were submitted to different annealing temperatures which determined the softening point curves of the hard strained material and its recrystallization temperature. Samples with 60% deformation were exposed to crescent exposure times at 1000°C and its recrystallization time was determined for this deformation.

Keywords: Austenitic stainless steel, microstructure.
Microstructural characterization. Annealing

SUMÁRIO

1. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	11
1.1. AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	11
1.2. SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS Fe-Cr-Ni.....	15
1.3. CONSTITUIÇÃO	19
1.4. FATORES RELACIONADOS À SELEÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS	23
1.4.1. CORROSÃO INTERGRANULAR E ESTABILIZAÇÃO POR ELEMENTO DE LIGA	23
1.4.2. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO E RESISTENCIA EM ALTAS TEMPERATURAS	26
1.4.3. CORROSÃO POR PITE E CORROSÃO POR FRESTAS	27
1.4.4. CORROSÃO SOB TENSÃO	28
1.5. SOLUBILIZAÇÃO	28
1.6. RECOZIMENTO	29
2. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
3.1. MICROESTRUTURA	35
3.2. MACLAS DE RECOZIMENTO	39
3.3. ESTADO SOLUBILIZADO	40
3.4. DEFORMAÇÃO E RECOZIMENTO	42
3.4.1. EVOLUÇÃO DA DUREZA COM A INTENSIDADE DE DEFORMAÇÃO	42
3.4.2. EVOLUÇÃO DA DUREZA COM A TEMPERATURA DE RECOZIMENTO.....	44
3.4.3. EVOLUÇÃO DA DUREZA COM O TEMPO DE RECOZIMENTO ..	45
3.4.4. VERIFICAÇÃO DE MARTENSITA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO	46
4. CONCLUSÃO	46
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	48

LEGENDA DE FIGURAS

Figura 1: modificações de composição a partir do aço inoxidável austenítico AISI 304	12
Figura 2: P adrão de codificação ACI para Ligas resistentes ao calor	13
Figura 3: Diagrama Fe-Cr para diferentes concentrações de Carbono e Nitrogênio.....	11
Figura 4: Diagrama Fe-Ni.....	11
Figura 5: Corte vertical do diagrama Fe-Cr-Ni para um teor constante de Ferro	17
Figura 6: Diagrama do modo de solidificação	18
Figura 7: Diagrama binário Fe-Cr.....	16
Figura 8: Diagrama ternário Fe-Cr-Ni.....	16
Figura 9: Porção inferior do diagrama Fe-Cr	21
Figura 10: Principais fases formadas nos aços inoxidáveis austeníticos	22
Figura 11: Curvas de crescimento, temperatura-tempo, para $M_{23}C_6$ e Nb(Ti)C em aços austeníticos	24
Figura 12: Relação entre as proporções de Nióbio e Carbono dissolvidas	25
Figura 13: Efeito do teor de Níquel na oxidação atmosférica de algumas ligas submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento ao ar.	27
Figura 14: Arranjos de discordâncias em metal com (a) baixa energia de falha de empilhamento e (b) alta energia de falha de empilhamento	30
Figura 15: Fluxograma de obtenção de amostras	32
Figura 16: Diagrama de schaeffler	34
Figura 17: Aspecto dos grãos austeníticos, ataque 10ml de H_2O , 12ml de HCL e 8ml de HNO_3	35

Figura 18: Aspecto dos grãos austeníticos, ataque 10ml de H ₂ O, 12ml de HCL e 8ml de HNO ₃ . 200X	36
Figura 19: Aspecto da distribuição das partículas de segunda fase. 200x	36
Figura 20: Espectro de energia dispersiva (EDS) de uma das partículas dispersas na matriz.....	37
Figura 21: Espectro de energia dispersiva (EDS) da matriz austenítica.	37
Figura 22: Imagem de MEV com elétrons secundários mostrando partículas de NbC.	38
Figura 23: Imagem de MEV com elétrons retroespalhados mostrando partículas de NbC	39
Figura 24: Maclas atravessando grão austenítico.....	40
Figura 25: Maclas terminando no interior do grão.....	40
Figura 26: Aspecto dos grãos austeníticos após solubilização, ataque 10ml de H ₂ O, 12ml de HCL e 8ml de HNO ₃	41
Figura 27: inclusões na amostra solubilizada (1050°C), sem ataque. 200X.....	41
Figura 28: Evolução da dureza com o grau de intensidade de deformação na laminação.....	42
Figura 29: Aspecto das partículas de NbC no aço laminado com redução de 88%. 200X.....	43
Figura 30: Aspecto das partículas de NbC no aço laminado com redução de 88%. 500X.....	43
Figura 31: Aspecto das partículas de NbC no aço laminado com redução de 71%. 200X.....	43
Figura 32: Aspecto das partículas de NbC no aço laminado com redução de 71%. 500X.....	43
Figura 33: Evolução da dureza com a temperatura de recozimento.....	44

Figura 34: Microestrutura do material laminado e recozido a 1000oC mostrando os carbonetos alongados na microestrutura recristalizada. 200X.....45

Índice de tabelas

Tabela 1: Composição das ligas de aço inoxidável resistentes ao calor	13
Tabela 2: Composição das ligas de aço inoxidável resistentes a corrosão	14
Tabela 3: Composição química do aço pesquisado neste trabalho (% em massa)	33
Tabela 4: Resultado quantitativo da análise química dos carbonetos precipitados e da matriz	38
Tabela 5: Evolução da dureza com o tempo de recozimento para chapa laminada a frio com redução de 60%	45

1. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

1.1. AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Os aços inoxidáveis austeníticos são materiais cuja estrutura predominante é a austenita. Austenita é a denominação genérica dada à solução sólida terminal originada no alótropo γ do ferro [2]. Os aços austeníticos constituem um pequeno subgrupo dos materiais de engenharia e uma parte apreciável dos aços ditos inoxidáveis. É um grupo extremamente importante de aços de construção, particularmente adequados a ambientes agressivos em temperaturas elevadas [1].

São produzidos e comercializados sob a codificação estabelecida pela norma AISI em diferentes graus que correspondem a diferentes faixas de composição.

A ASTM (American Society for Testing and Materials), que rege a seleção de materiais nos projetos de engenharia, especifica os diferentes graus AISI de aços inoxidáveis austeníticos para a fabricação de tubos com e sem costura para serviço em atmosfera corrosiva em altas temperaturas [18].

Aplicações para aços inoxidáveis austeníticos são encontradas em praticamente todos os tipos de indústria.

Os aços AISI 304 e 316 são relativamente à quantidade de produção e diversidade de aplicações os representantes da classe dos aços inoxidáveis austeníticos. Fazem parte de um conhecido grupo de aços austeníticos baseados na composição 18% Cr e 8% Ni. Essa composição especial corresponde ao teor mínimo de Ni capaz de tornar a austenita estável a temperatura ambiente [1]. O desempenho das ligas do sistema Fe-Cr-Ni pode ser melhorado em aplicações específicas com a adição de elementos de liga e com o controle da composição química da matriz. Além de Cr e Ni, os principais elementos utilizados extensivamente como elementos de liga dos aços inoxidáveis são: C, N, Nb, Ti, V, Mn, Mo.

Os aços inoxidáveis austeníticos mais comumente aplicados são os aços da série AISI 300. A Figura 1 mostra de forma esquemática o efeito das adições de elementos de liga partindo-se da liga base 304.

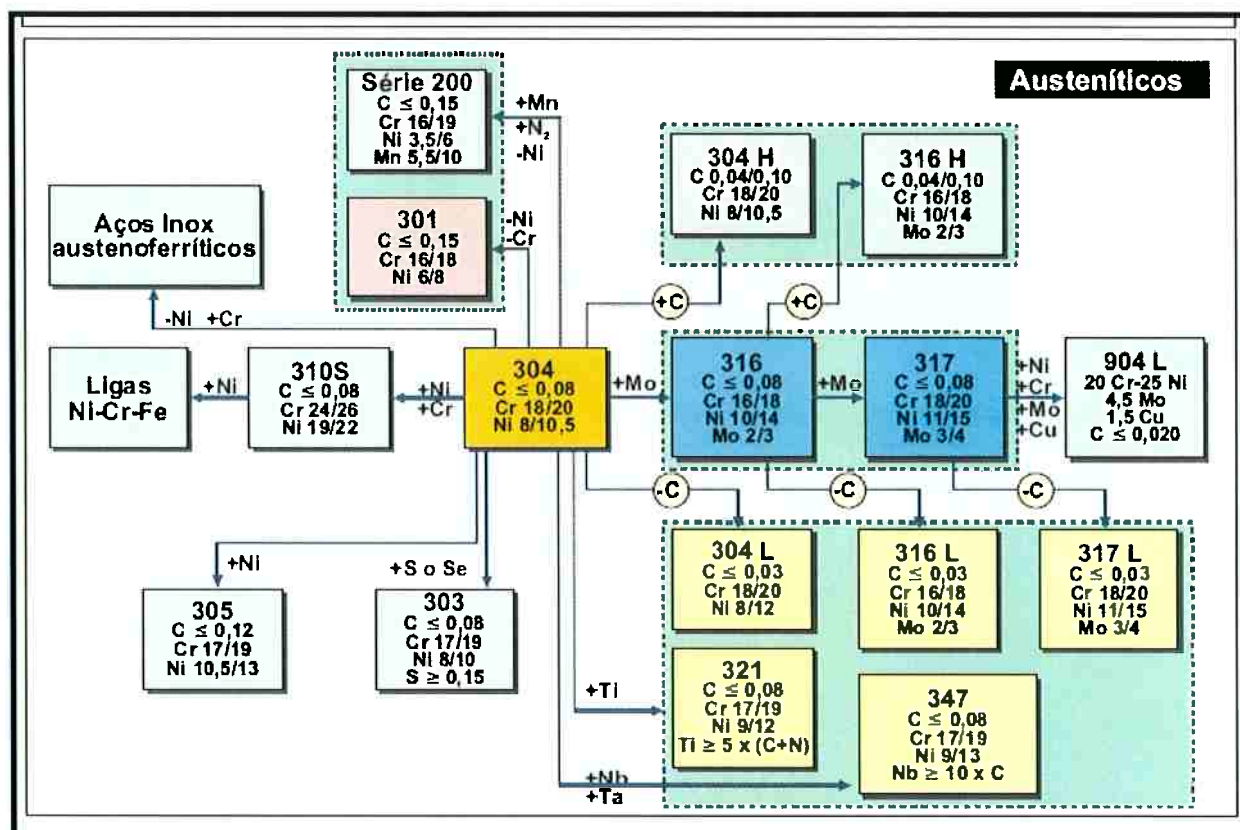


Figura 1: modificações de composição a partir do aço inoxidável austenítico AISI 304 [23].

Variando os mesmos elementos de liga para fora das faixas de composição dos aços inoxidáveis austeníticos e ainda com estrutura austenítica existe uma variedade de materiais especiais.

Dentro do grupo dos aços especiais e resistentes ao calor diversos tipos de materiais são ligas Fe-Ni-Cr com estrutura predominante ou totalmente austenítica como é o exemplo dos aços HT(35Ni-17Cr), HU (39Ni-18Cr), HW (60Ni-12Cr), HX (66Ni-17Cr), HP (35Ni-26Cr), HH (26Cr-12Ni) e HN (25Ni-20Cr) [2]. São materiais de alta liga e alto valor agregado com boas propriedades mecânicas em temperaturas elevadas boa resistência a fluência, a fadiga térmica e ao choque térmico.

As ligas fundidas de aço inoxidáveis são mais comumente especificadas baseadas na composição química usando a designação ACI (High Alloy Product Group of the Steel Founders' Society of America). O primeiro algarismo do padrão de codificação indica se a liga é indicada para ambientes corrosivos (C) ou para altas temperaturas (H). O segundo algarismo é uma letra que faz referencia a proporção entre Cr e Ni segundo o padrão da figura.

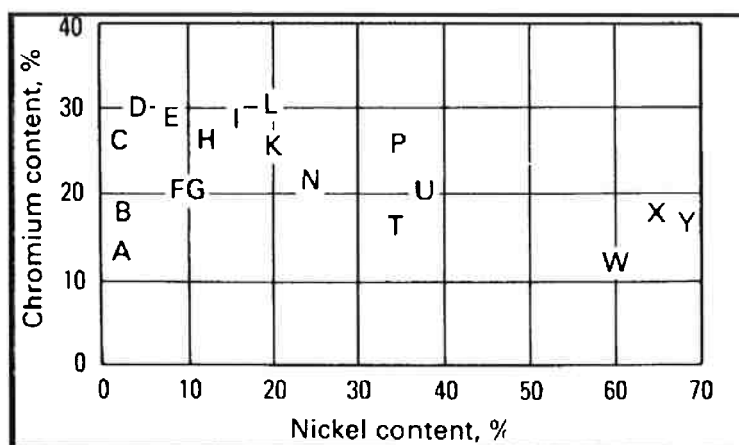


Figura 2: P adrão de codificação ACI para Ligas resistentes ao calor [2]

Tabela 1: Composição das ligas de aço inoxidável resistentes ao calor [2]

Designação ACI	numeração USN	Especificações ASTM	C	Cr	Ni	Si (max)
HC	J92605	A 297, A 608	0.50 max	26-30	4 max	2.00
HD	J93005	A 297, A 608	0.50 max	26-30	4.0-7.0	2.00
HE	J93403	A 297, A 608	0.20-0.50	26-30	8.0-11.0	2.00
HF	J92603	A 297, A 608	0.20-0.40	19-23	9.0-12.0	2.00
HH	J93503	A 297, A 608, A 447	0.20-0.50	24-28	11.0-14	2.00
HI	J94003	A 297, A 567, A 608	0.20-0.50	26-30	14-18	2.00
HK	J94224	A 297, A 351, A 567, A 608	0.20-0.60	24-28	18-22	2.00
HK30	...	A 351	0.25-0.35	23.0-27.0	19.0-22.0	1.75
HK40	...	A 351	0.35-0.45	23.0-27.0	19.0-22.0	1.75
HL	J94604	A 297, A 608	0.20-0.60	28-32	18-22	2.00
HN	J94213	A 297, A 608	0.20-0.50	19-23	23-27	2.00
HP	...	A 297	0.35-0.75	24-28	33-37	2.00
HP-50WZ	0.45-0.55	24-28	33-37	2.50
HT	J94605	A 297, A 351, A 567, A 608	0.35-0.75	13-17	33-37	2.50
HT30	...	A 351	0.25-0.35	13.0-17.0	33.0-37.0	2.50
HU	...	A 297, A 608	0.35-0.75	17-21	37-41	2.50
HW	...	A 297, A 608	0.35-0.75	10.0-14	58-62	2.50
HX	...	A 297, A 608	0.35-0.75	15-19	64-68	2.50

Tabela 2: Composição das ligas de aço inoxidável resistentes a corrosão [2]

Designação ACI	AISI	Estruturas mais comuna	C	Mn	Si	Cr	Ni	Outros
CF-3	304L	Ferrita em austenita	0.03	1.50	2.00	17.0-21.0	8.0-12.00	...
CF-3M	316L	Ferrita em austenita	0.03	1.50	2.00	17.0-21.0	8.0-12.0	2.0-3.0Mo
CF-3MN	...	Ferrita em austenita	0.03	1.50	1.50	17.0-21.0	9.0-13.0	2.0-3.0Mo; 0.10-0.20N
CF-8	304	Ferrita em austenita	0.08	1.50	2.00	18.0-21.0	8.0-11.0	...
CF-8C	347	Ferrita em austenita	0.08	1.50	2.00	18.0-21.0	9.0-12.0	Nb
CF-10	...	Ferrita em austenita	0.04-0.10	1.50	2.00	18.0-21.0	8.0-11.0	...
CF-10M	...	Ferrita em austenita	0.04-0.10	1.50	1.50	18.0-21.0	9.0-12.0	2.0-3.0Mo
CF-10MC	...	Ferrita em austenita	0.10	1.50	1.50	15.0-18.0	13.0-16.0	1.75-2.25Mo
CF- 10SMnN	...	Ferrita em austenita	0.10	7.00- 9.00	3.50-4.50	16.0-18.0	8.0-9.0	0.08-0.18N
CF-12M	316	Ferrita em austenita ou austenita	0.12	1.50	2.00	18.0-21.0	9.0-12.0	2.0-3.0Mo

Os mecanismos de ação dos diferentes elementos de liga estão baseados nos aspectos físico-químicos que comandam o equilíbrio e as fases presentes assim como a natureza das interações das partículas formadas com os defeitos cristalinos do reticulado.

A descrição pormenorizada das células unitárias dos cristais de ferro γ é particularmente relevante no que diz respeito, por exemplo, a solubilidade de elementos não metálicos e a difusividade de elementos de liga [1].

O reticulado da austenita, apesar de mais compacto, possui os maiores interstícios (interstícios octaédricos do reticulado CFC) e são portanto mais eficazes em formar solução sólida com solutos intersticiais como Carbono e Nitrogênio do que a ferrita. O Níquel, por apresentar raio atômico próximo ao do Ferro e do Cromo, forma com esses elementos solução sólida substitucional e fases coerentes. Seu efeito estabilizador da austenita deve-se a ele próprio, quando puro, apresentar estrutura CFC, efeito que pode ser previsto por termodinâmica computacional e verificação de martensita induzida por deformação [4].

Via de regra, sob o aspecto microestrutural, a fase matriz constitui-se de uma solução sólida CFC de Fe, Cr e Ni cuja estabilidade aumenta com o aumento da fração de Ni. A estabilidade da austenita é um parâmetro importante para se prever a ocorrência de fases induzidas por deformação ou resfriamento, assim como o desempenho em temperaturas elevadas.

Alem da estabilidade da matriz, a natureza das fases dispersas é mandatória para o desempenho nas diferentes combinações de solicitações mecânicas químicas.

O reticulado CFC representa ainda vantagens relativas ao comportamento mecânico. A elevada quantidade de possibilidades de escorregamento dos planos compactos aumenta a probabilidade de compatibilização das deformações locais do material, facilitando a deformação plástica e conseqüentemente o trabalho a frio. Não se observa nessa classe de materiais a temperatura de transição dúctil-frágil, que tantos problemas causam aos aços ferríticos [1].

1.2. SOLIDIFICAÇÃO DAS LIGAS Fe-Cr-Ni

As fases formadas e as segregações herdadas da etapa de solidificação são determinantes para o desempenho dos aços inoxidáveis.

Para a previsão das características microestruturais do fundido ou da liga tratada termicamente se faz necessário a leitura criteriosa dos diagramas de fases associada às curvas de natureza empírica como as curvas TTT e o diagrama de Schaeffler.

Atualmente existe na literatura uma diversidade de diagramas de fases que auxiliam o estudo da solidificação.

Uma importante informação que se pode extrair dos diagramas de fases é o caráter ferritizante ou austenitizante dos elementos de liga pela observação do efeito que causam no volume dos respectivos campos de estabilidade.

As figuras 3 e 4 mostram a expansão do campo de estabilidade austenítico causados pela ação dos intersticiais C e N e pelo Ni substitucional revelando o caráter γ -estabilizador desses elementos.

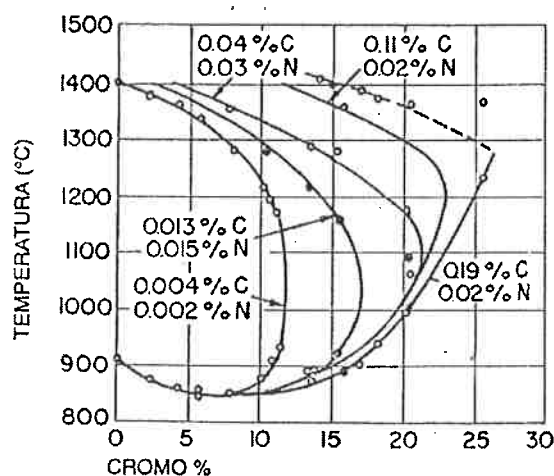


Figura 3: Diagrama Fe-Cr para diferentes concentrações de Carbono e Nitrogênio [5]

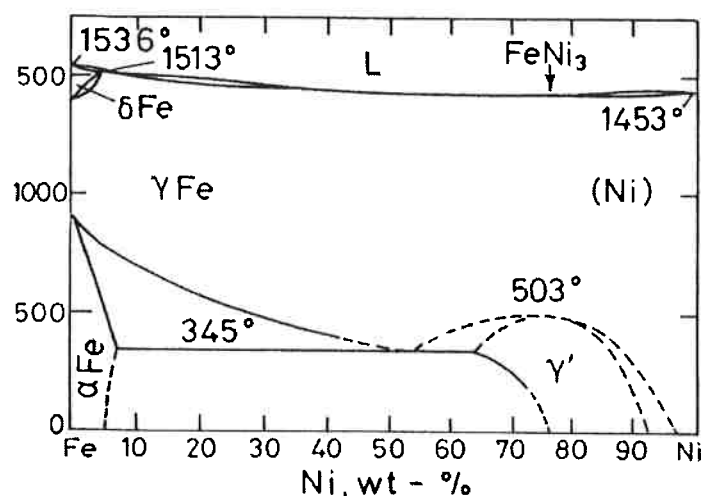


Figura 4: Diagrama Fe-Ni [16]

A retenção da fase austenítica a temperatura ambiente é atribuída à segregação de átomos de soluto intersticial em discordâncias e conseqüente “envenenamento” dos sítios preferenciais de nucleação da martensita causando a diminuição de M_s [3].

A microestrutura obtida após a solidificação depende da forma como o calor é extraído durante a solidificação e resfriamento e da composição química.

Esta bem consolidado na literatura sobre aços inoxidáveis o modelo onde os elementos de liga são agrupados em austenitizantes e ferritizantes. O potencial de estabilizar a austenita ou a ferrita de uma dada composição é quantificado em termos da soma das concentrações de todos os elementos que contribuem para esse fim, ponderada pelo valor do efeito do Ni (Ni_{eq}) no caso de austenita e Cr (Cr_{eq}) para a ferrita.

A dependência das características da solidificação com a composição química é expressa pela relação Cr_{eq}/Ni_{eq} .

É de especial interesse o conhecimento da evolução da partição de elementos de liga entre a primeira fase solidificada e o líquido, pois micro segregações provenientes da solubilização diferencial dos elementos de liga nessa fase durante a solidificação, pode resultar em um valor local capaz de estabilizar em algum momento do ciclo térmico da liga em serviço ou na solidificação, fases secundárias deletérias.

Os modos de nucleação propostos para a solidificação das ligas do sistema Fe-Cr-Ni baseiam-se na nucleação e crescimento de uma primeira fase dendrítica.

As dendritas constituem-se em formações monocristalinas que possuem direções de máximo crescimento bem definidas e se desdobram em ramificações primárias, secundárias e terciárias, com espaçamentos regulares. A força motriz para o crescimento dendrítico é o super-resfriamento constitucional entre duas ramificações primárias adjacentes [6]. A principal conseqüência da passagem da microestrutura pela morfologia dendrítica durante a solidificação é a possibilidade da formação de segunda fase em locais preferenciais como nos eixos das dendritas e nos espaços interdendríticos.

Quatro modos possíveis de solidificação foram identificados por diversos autores para ligas do sistema Fe-Cr-Ni. No modo austenítico, modo A, ou modo I, a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, completando-se com a formação apenas desta fase. Outro modo é o austenítico-ferrítico (II) ou modo B, onde a solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo formação de ferrita entre os braços das dendritas.

O terceiro (III) modo é o ferrítico-austenítico ou modo C. Nesse mecanismo, a ferrita é a primeira fase a nuclear na forma de dendritas. Posteriormente, a austenita se forma na interface líquido/ferrita. Após a

nucleação, a austenita cresce para o interior das dendritas e para o líquido provocando segregações que podem estabilizar a ferrita nos espaços interdendríticos [5].

O mecanismo dessa reação proposto por Sartell e Mark é que durante a solidificação, os núcleos de ferrita são envolvidos pela fase austenítica nucleada na interface sólida primário/líquido que cresce para dentro da fase primária.

O ultimo modo (IV) é o ferrítico ou D, onde apenas ferrita se forma durante a solidificação, sendo a austenita formada apenas no estado sólido.

Uma combinação de quatro possibilidades pode ocorrer com a ferrita remanescente da solidificação. No caso de resfriamento rápido, pode ficar retida de modo metaestável ou favorecida por concentrações elevadas de Ni e outros elementos austenitizantes sofrer transformação austenítica. As outras duas possibilidades são a transformação eutetóide em austenita e carbonetos ou austenita e fase σ .

Os campos de equilíbrio das fases durante a solidificação são visualizados através de cortes verticais do diagrama de fases ternário Fe-Cr-Ni.

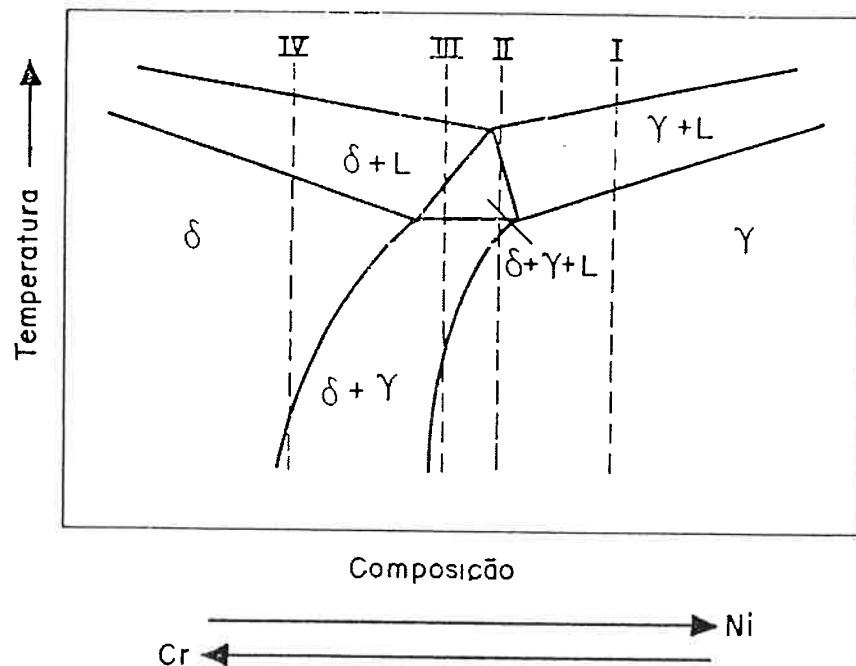


Figura 5: Corte vertical do diagrama Fe-Cr-Ni para um teor constante de Ferro [5]

- I. $\text{Liq} \rightarrow \text{Liq} + \gamma \rightarrow \gamma$
- II. $\text{Liq} \rightarrow \text{Liq} + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$
- III. $\text{Liq} \rightarrow \text{Liq} + \delta \rightarrow \text{Liq} + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$
- IV. $\text{Liq} \rightarrow \text{Liq} + \delta \rightarrow \delta$

A figura 6 mostra de forma simplificada a dependência do modo de solidificação com a proporção entre elementos formadores de ferrita e elementos formadores de austenita.

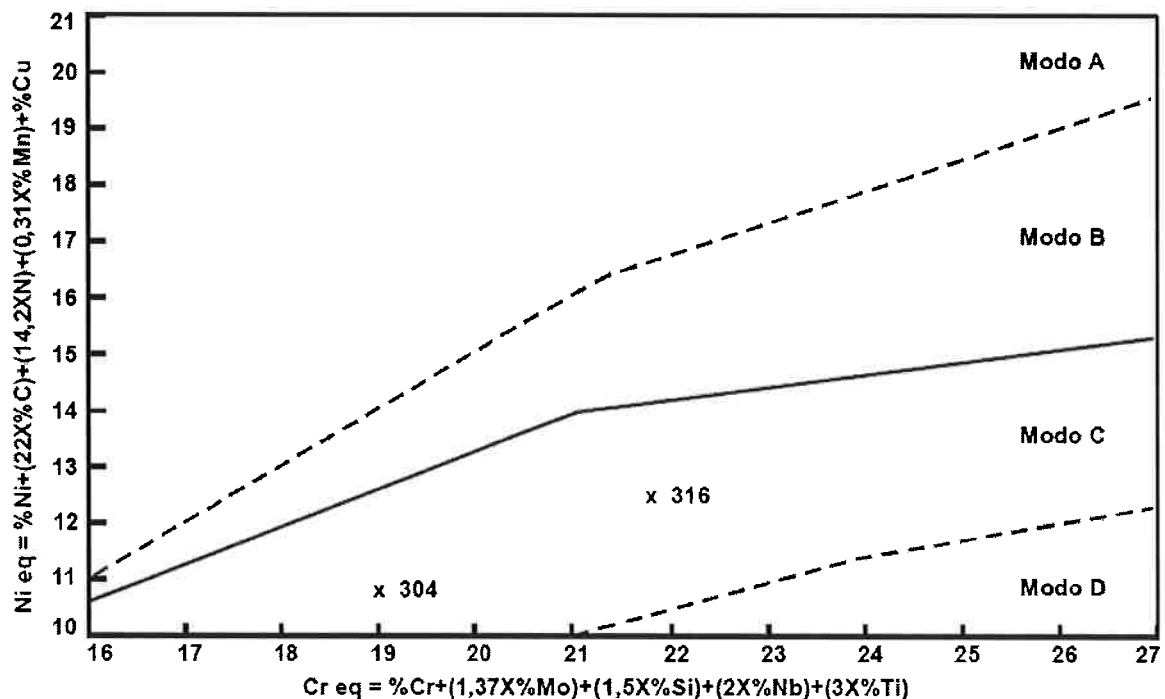


Figura 6: Diagrama do modo de solidificação [ALLAN, 1995]

Ao contrário dos aços inoxidáveis duplex, onde ferrita e austenita coexistem em uma combinação benéfica de propriedades, nos aços inoxidáveis austeníticos a presença de ferrita está associada a efeitos deletérios em algumas aplicações. Para aplicações que requeiram exposição em altas temperaturas, as mudanças metalúrgicas associadas à ferrita podem levar à falha.

Em aplicações em temperaturas na faixa de 425 a 650 °C, a precipitação de carbonetos ocorre nas interfaces da ferrita em preferência aos contornos de grão da austenita. Quando o aço é reaquecido acima de 540 °C, a ferrita se transforma em fase χ e fase σ . Se a fase ferrítica está distribuída de tal modo que uma rede contínua é formada, fragilização ou corrosão com morfologia reticular poderá ocorrer [2].

Para garantir a ausência de ferrita, a composição química deverá ser suficientemente concentrada em elementos austenitizantes para que em toda amplitude da segregação dendrítica oriunda de solidificação em condições de não equilíbrio, não se forme soluções com potencial termodinâmico para a nucleação e que a composição seja tal que a liga não inicie a solidificação com a formação de ferrita.

Outra consequência da segregação que ocorre em alguns aços herdada do crescimento dendrítico é a possibilidade formação de ferrita nos espaços interdendríticos ou no eixo das dendritas de ferrita primária quando expostos por tempo prolongados a temperaturas elevadas [5].

Nos aços resistentes ao calor da classe HH, alguns graus apresentam matriz parcialmente ferrítica porém para se atingir a resistência máxima em temperaturas elevadas, a liga HH deve ser totalmente austenítica. Para essa classe de materiais, a estrutura austenítica estável é obtida equacionando a composição química de modo que $\%Cr-16\%C/\%Ni < 1.7$ [2].

1.3. CONSTITUIÇÃO

As fases do sistema Fe-Cr-Ni que podem se formar nos aços inoxidáveis austeníticos são [15]:

1. Fase γ CFC baseada em Fe- γ e Ni
2. Fase α CCC baseada em Fe- α
3. Fase α' CCC baseada em Cr
4. Fase σ TCC, baseada em Fe-Cr

A fase σ , pela intensa fragilização mecânica que causa, é um conhecido microconstituente a ser evitado.

Os diagramas binários Cr-Fe e o ternário Fe-Cr-Ni mostram os domínios do campo de existência da fase σ verificando-se que a adição de Ni leva ao afastamento dos campos de estabilidade de fase σ ocasionando a inibição da nucleação dessa fase. Entretanto para concentrações baixas, como é o caso dos aços inoxidáveis duplex, a transformação de ferrita em fase σ é favorecida pelo aumento do Ni. Essa inversão ocorre devido ao fato de que a diminuição da quantidade de ferrita aumentaria a concentração em Cr e Mo nessas partículas aumentando a cinética de precipitação [16].

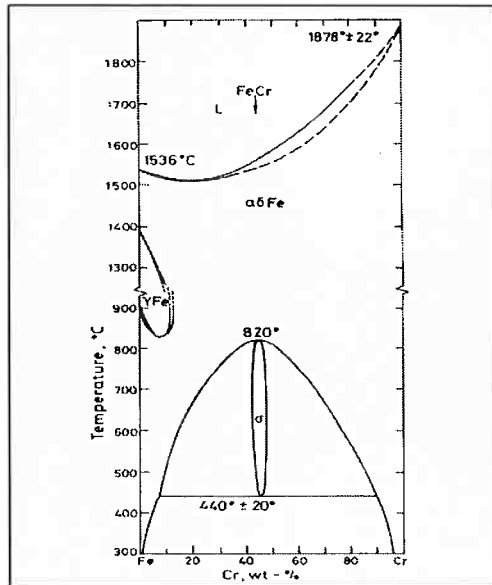


Figura 7: Diagrama binário Fe-Cr

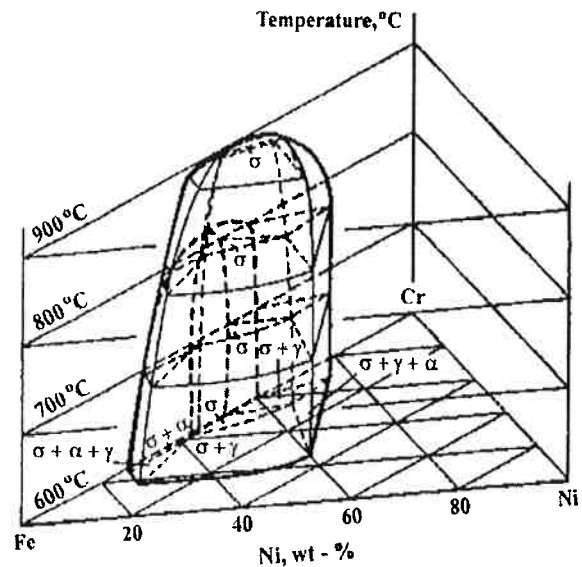


Figura 8: Diagrama ternário Fe-Cr-Ni [2]

No sistema Fe-Cr a fase σ forma-se lentamente no intervalo entre aproximadamente 600 e 820 °C. Possui uma estrutura tetragonal com 30 átomos por célula unitária e coexiste com a austenita em um intervalo de composição de aproximadamente 46 a 53% em átomos.

Abaixo de 520 °C a fase σ sofreria decomposição eutetóide em α e α' [16]. Apesar de termodinamicamente favorável essa reação depende de difusão em estado sólido de átomos substitucionais. Esse fato cria uma barreira cinética que faz com que uma vez formada a fase σ , esta não se decomponha a temperaturas baixas.

A existência da fase α' está portanto condicionada a velocidades de resfriamento suficientemente altas para que a fase σ não se forme.

A formação da fase α' é atribuído um importante fenômeno conhecido como “fragilização a 475 °C”. A fase α' é um intermetálico de composição aproximadamente 80Cr-20Fe e a fragilização é mais severa e rápida quando a formação acontece a aproximadamente a 475 °C.

A parte inferior ampliada do diagrama Fe-Cr mostra os campos de equilíbrio termodinâmico das fases α , σ e α' .

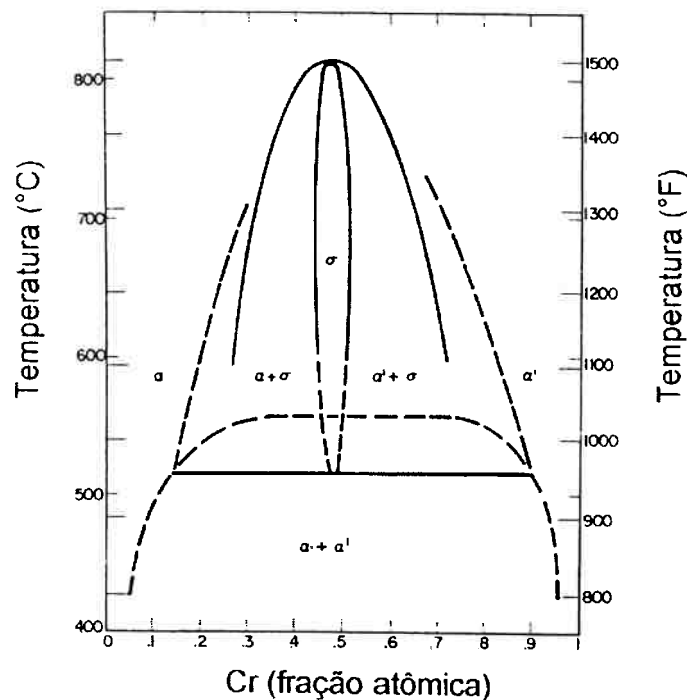


Figura 9: Porção inferior do diagrama Fe-Cr[16]

Adicionalmente as fases intermetálicas do sistema Fe-Cr-Ni, na presença dos demais elementos de liga, outras fases intermetálicas e uma diversidade de ocorrências podem modificar as características do material. As mais frequentes estão divididas em carbonetos, intermetálicos, nitretos, boretos e sulfetos.

A relação entre a estabilidade desses compostos a composição química e as variáveis de processamento tem sido motivação de estudos nos últimos anos pela importância tecnológica do efeito individual ou combinado de cada fase.

O Carbono, devido à reação com os elementos metálicos precipita em forma de carbonetos. A nucleação dessas fases é dividida relativamente à estequiometria aproximada que apresentam, dentre as mais importantes, $M_{23}C_6$, MC e M_6C .

O carboneto da forma $M_{23}C_6$ é o mais nocivo e é o carboneto predominante na ausência de outros formadores de carboneto. Para essa fase, M é essencialmente Cr porém outros elementos, como o Fe e o Mo, podem eventualmente substituir o Cr [15]. Algumas relações estequiométricas para a fase $M_{23}C_6$ encontradas na literatura são $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C$ e $(FeCr)_{23}C$. Estudos [14] demonstram que a hidrogenação em aços inoxidáveis induz um coalescimento de carbonetos de cromo, sendo mais pronunciado em alta pressão de hidrogênio. Isto ocorre devido à indução da migração do hidrogênio na rede, gerando um estado superabundante de lacunas.

Quanto aos carbonetos do tipo MC ($M = Zr, Ti, Nb, V$ e Ta), podem ser primários ou secundários. Apesar de serem considerados fases bem

estáveis, possuem estabilidade baixa o suficiente para que os carbonetos primários possam ser dissolvidos pela ação da temperatura e novamente precipitados em discordâncias e defeitos de empilhamento com tamanhos menores, trazendo melhoras nas propriedades mecânicas. Embora haja diferença significativa de parâmetros de rede entre os carbonetos e a austenita, observa-se frequentemente relações de orientação entre os dois [5].

Como consequência da adição dos elementos de liga no sistema Fe-Cr-Ni, além dos carbonetos, fases intermetálicas também são encontradas. Além da já discutida fase σ , a fase χ (qui) e a fase de Laves estão bem consolidadas na literatura.

A fase χ tem estrutura CCC com 58 átomos por célula. A composição típica é $\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$. Os sítios de nucleação são contornos de grão e contornos de macla incoerentes. Assim como a fase σ , está associada efeitos negativos nas propriedades mecânicas do aço [5].

A fase de Laves é mais frequentemente encontradas sob a forma Fe_2Mo , Fe_2Ti e Fe_2Nb . São favorecidas por uma relação de raios atômicos 1,225, para relações elétron átomo entre 6,33 e 8 [5], por tratamento térmico de envelhecimento e por deformação plástica. Nucleia preferencialmente intergranularmente porém também são encontradas em contornos de grão [15] e causam endurecimento por precipitação. A figura 10 mostra as principais fases passíveis de ocorrerem nos aços inoxidáveis austeníticos.

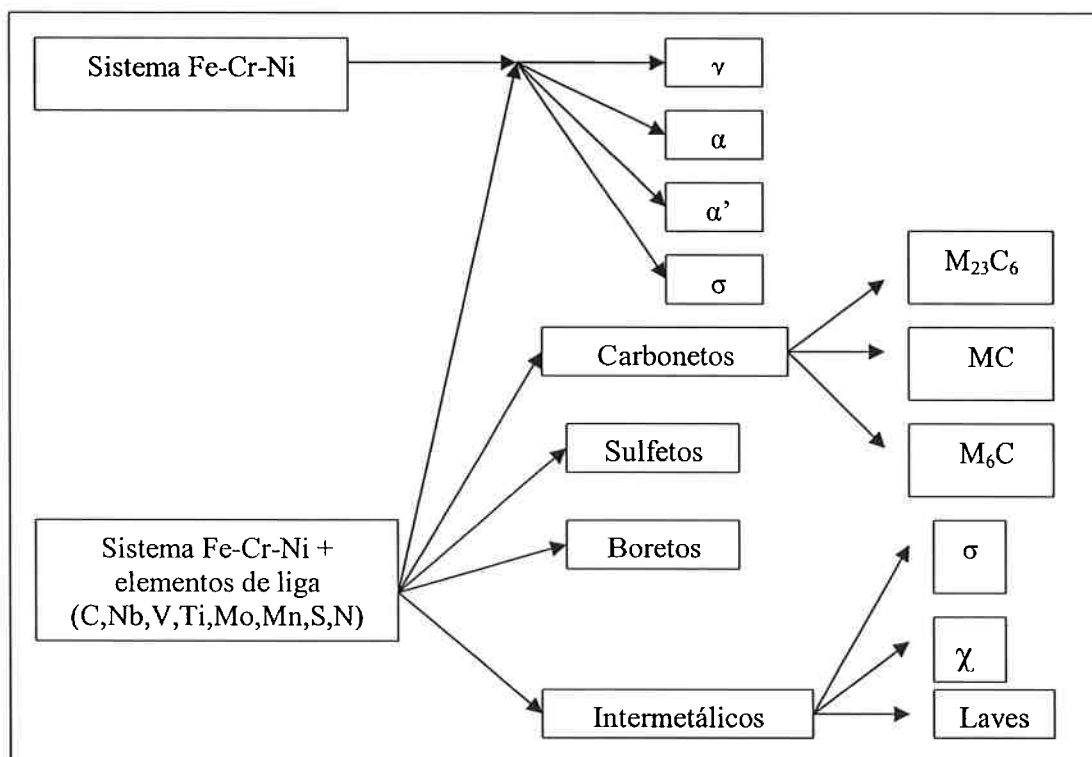


Figura 10: Principais fases formadas nos aços inoxidáveis austeníticos

1.4. FATORES RELACIONADOS À SELEÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

1.4.1. CORROSÃO INTERGRANULAR E ESTABILIZAÇÃO POR ELEMENTO DE LIGA

O efeito do intenso consumo de Cr da matriz pelo C na formação do carboneto $M_{23}C_6$ é o responsável pelo fenômeno de corrosão intergranular. Nesse tipo de corrosão, a formação de carbonetos nos contornos de grão e em contornos de macla incoerentes empobrece a vizinhança em Cr e a torna susceptível ao ataque. Nessas regiões a baixa difusão do cromo, não é capaz de homogeneizar a composição das regiões empobrecidas a tempo de conter a corrosão acelerada pela temperatura.

A precipitação de $M_{23}C_6$ é acelerada pelo aumento da temperatura dentro da faixa de sensitização. Essa faixa varia com o tempo e a composição sendo aproximadamente 650 a 870 °C.

Em juntas soldadas o aparecimento de $M_{23}C_6$ é prejudicial tanto para a resistência a corrosão quanto para a resistência a corrosão sob tensão. Para se evitar a corrosão intergranular a atividade de Carbono na solução sólida deve ser diminuída ou pela redução de Carbono na composição química, ou pela adição de elementos formadores de carbonetos estáveis. Os elementos de liga Nb e Ti são largamente empregados como formadores de carboneto e por esse motivo são conhecidos como elementos estabilizadores e as ligas que os contêm são consideradas ligas estabilizadas. Os aços estabilizado, em comparação com os aços de Carbono extra-baixo possuem maior resistência mecânica em altas temperaturas sendo requeridos em aplicações em ambientes corrosivos em temperaturas dentro da faixa de sensitização [2].

Na pratica corrente adiciona-se Nb e Ti em quantidade suficiente para combinar-se com todo o Carbono do aço. A velocidade de difusão do Nb, Ti, e Cr são parâmetros importantes do mecanismo de estabilização. Apesar dos carbonetos dos elementos estabilizadores serem mais estáveis termodinamicamente, os carbonetos de cromo são favorecidos pela maior velocidade de difusão na austenita e precipitam primeiro [2].

As curvas TTT para o Ti e Nb mostram que para tempos curtos, se formam primeiro os carbonetos de cromo que podem ser dissolvidos e substituídos por $MC(M=Nb, Ti)$ para tempos maiores de exposição [1]. Nos processos de soldagem os carbonetos $MC(M=Nb, Ti)$ podem se dissolver e permitir que o Carbono fique retido em solução sólida devido ao resfriamento rápido. O aquecimento subsequente na faixa de 650 °C resulta em precipitação preferencial do carboneto de cromo e perda das propriedades de resistência a corrosão.

Entre Nb e Ti o elemento mais veloz na austenita é o Nb que tem a vantagem cinética em relação ao Ti e como consequência precipita-se mais prontamente exercendo uma proteção mais eficaz, principalmente em regiões de resfriamento rápido. Por outro lado, a maior velocidade de difusão na austenita favorece o coalescimento dos precipitados resultando na tendência a formação de partículas grosseiras [5].

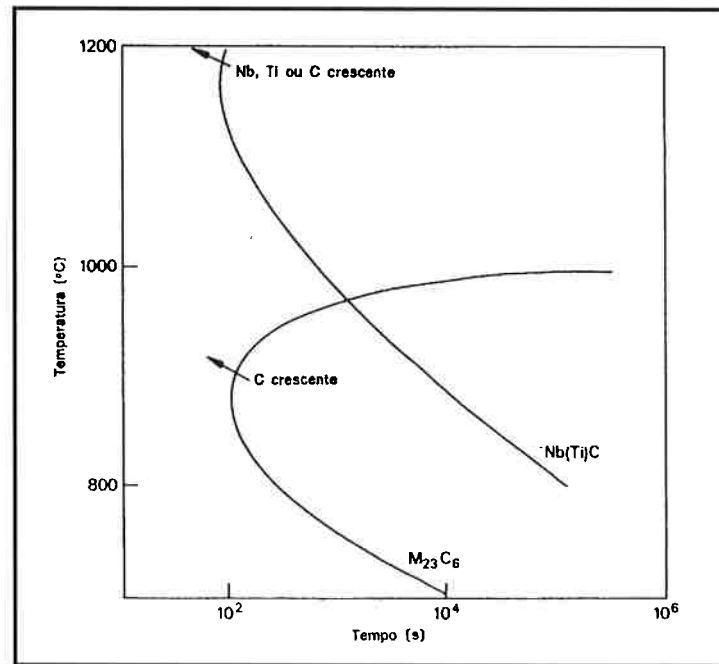


Figura 11: Curvas de crescimento, temperatura-tempo, para $M_{23}C_6$ e Nb(Ti)C em aços austeníticos [1]

Fazendo-se as hipóteses necessárias é possível através de bancos dados termodinâmicos empíricos realizar cálculos quantitativos de equilíbrio para uma composição particular. Diversos modelos têm sido formulados para descrever a solubilidade de fases empregadas como precipitados em aços sendo que o enfoque clássico consiste em verificar sua estabilidade [22]. O equilíbrio entre os compostos e a austenita é usualmente descrito em termos da energia livre associada. No caso do Nb na austenita, aplicando o formalismo de Wagner e adotando-se a hipótese da validade da lei de Henry:

- $Nb(em \gamma) + C(em \gamma) = NbC$
- $\Delta G_{NbC} = \Delta G^0_{NbC} - \Delta G_m$

Onde ΔG_m é a variação de energia livre na formação da solução C-Fe-Nb dada por.

- $\Delta G_m = X_{Fe} \cdot \Delta G_{Fe}^* + X_C \cdot \Delta G_C^* + X_{Nb} \Delta G_{Nb}^*$
- $\Delta G_i^* = RT \cdot \ln a_i$

O equilíbrio entre os elementos em solução no ferro γ é descrito em termos de produto de solubilidade por:

- $\ln |\%C| \cdot \ln |\%Nb| = A/T + B$

Da referencia [22] tem-se que $A=7020$ e $B=2.81$ a 1050°C valendo portanto a igualdade:

- $\ln |\%C| \cdot \ln |\%Nb| = 8.11$

Plotando-se o valor de $|\%C| \times |\%Nb|$, verifica-se que na solubilização a 1050°C a presença dos valores elevados de Nb em solução sólida tenderão a diminuir assintoticamente os valores de $|\%C|$.

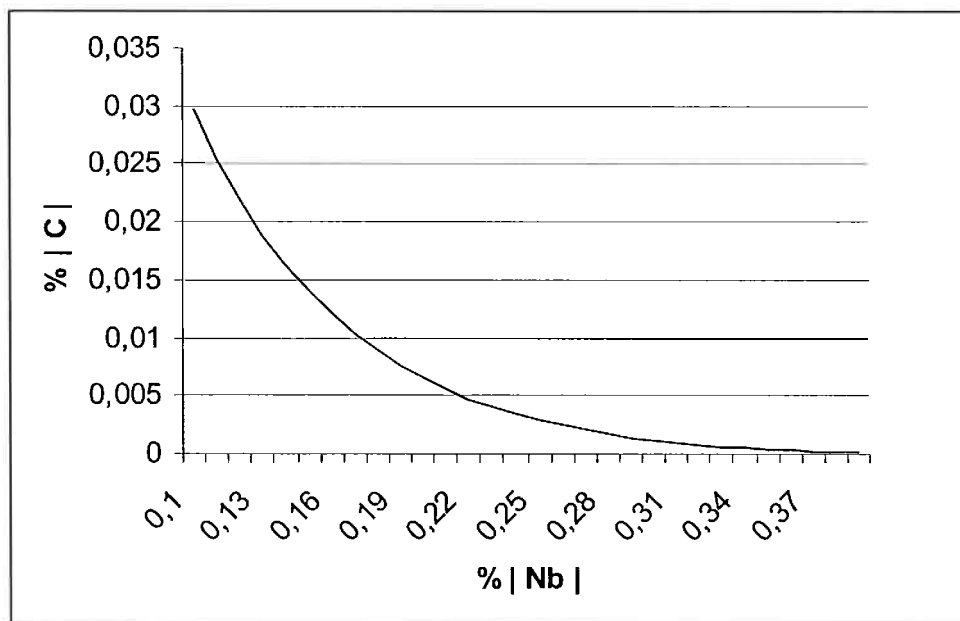


Figura 12: Relação entre as proporções de Nióbio e Carbono dissolvidas

1.4.2. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO E RESISTENCIA EM ALTAS TEMPERATURAS

Os aços inoxidáveis são largamente aplicados em temperaturas elevadas onde Carbono e aços de baixa liga não apresentam resistência à corrosão e/ou resistência mecânica [7].

A.G.GUY [9] divide em três os efeitos da temperatura: (a) Perda da resistência mecânica (b) mudanças microestruturais e (c) deterioração do material.

O projeto de uma liga para resistir a altas temperaturas deve então considerar não só essa redução na resistência mecânica intrínseca do material e o incremento da velocidade da reação de oxidação do ferro pelo oxigênio. Deve ser considerada também a possibilidade de ocorrência de novas fases durante o serviço, o efeito das tensões geradas pela expansão e contração térmicas no material e na camada passiva durante os ciclos térmicos (fadiga térmica) e também a possibilidade de ocorrência de fluência. A fluência pode ser definida como a deformação permanente e dependente do tempo quando um material é submetido a uma carga ou tensão constante [10]. A partir de um valor de aproximadamente 40% da temperatura de fusão o fenômeno de fluência se torna crítico. A não observância de correlação entre a resistência mecânica a frio e resistência a fluência, sugere que no segundo caso novos mecanismos de deformação como escorregamento entre contornos de grão passam a operar no material. Nesse caso os contornos de grão requerem menor tensão que os planos de escorregamento para escorregar entre si. Esse fato é comprovado pela verificação que em altas temperaturas a fratura acontece intergranularmente e pela correlação positiva observada entre resistência a fluência e tamanho de grão [15].

A fluência pode ser minimizada através de processos de fabricação que modifiquem os grãos dos materiais. A fundição por centrifugação, por exemplo, gera grãos colunares que favorecem a resistência a fluência. A formação de carbonetos de Nióbio em forma de reticular é capaz de inibir o escorregamento de contornos de grãos, levando também a uma melhora nas propriedades relativas a fluência em ligas 20Cr/32Ni/Nb [11].

A exposição em temperaturas elevadas, quando cíclicas, pode ainda ser danosa a integridade da camada passiva de óxido do material devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre a camada de óxido e a matriz que promovem a quebra da camada passiva e a perda de cromo para a reação com o oxigênio do ambiente. Nos aços resistentes ao calor, esse fato pode justificar a adição de Ni muito além do suficiente para a estabilização da austenita em qualquer temperatura. O Ni possui um coeficiente de expansão térmica intermediário entre o Fe e o óxido de cromo. A Figura 13 mostra o aumento da resistência à oxidação

atmosférica com o aumento do teor de Ni em solicitações cíclicas de temperatura, resultado da inibição do fenômeno de quebra da camada passiva pela diferença de contração térmica com a matriz.

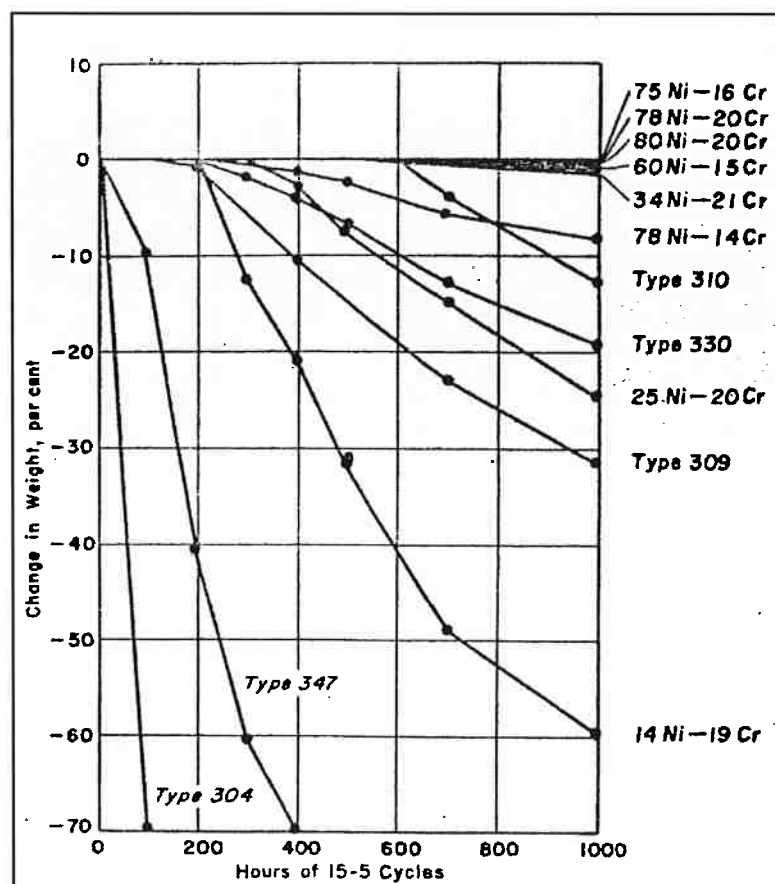


Figura 13: Efeito do teor de Níquel na oxidação atmosférica de algumas ligas submetidas a ciclos de aquecimento e resfriamento ao ar [12].

Outro tipo de fenômeno de altas temperaturas que influencia o desempenho das ligas resistentes ao calor é a carburização. O Carbono da atmosfera é absorvido pela superfície. Se a temperatura for alta o suficiente, ele pode difundir-se para o interior do material e ocasionar a formação de carbonetos estáveis de Cr e em menor proporção de Fe [12].

1.4.3. COROSÃO POR PITE E CORROSÃO POR FRESTAS

A corrosão por pite é bastante nociva devido a sua forma extremamente localizada de ataque, podendo ocasionar falhas de equipamentos devido a perfuração com perda de material pouco significativa em relação à massa total da estrutura [16]. É um processo auto-catalítico devido ao fato de uma vez iniciado, formar-se no interior do pite uma solução de PH menor que impede a repassivação.

O íon Cl^- associado à estagnação de fluido de serviço é conhecido como o principal agente inicializador do ataque. A iniciação do ataque pode ser influenciada também pelas condições da superfície, incluindo a presença de depósitos e pela temperatura [7]. Adicionalmente, estudo feito em aços inoxidáveis duplex, mostra ser a fase σ extremamente prejudicial a resistência a corrosão por pite [16]. O mecanismo associado é o da perturbação da composição química da película protetora e deverá ser observado para as outras fases intermetálicas.

Os elementos de liga primordiais para conferir resistência a corrosão por pite nos aços inoxidáveis são Cr e Mo. Outros elementos têm influência positiva ou negativa na resistência a corrosão por pite, porém apenas o Cr, Mo e N são extensivamente utilizados para esse fim [8]. Vem se tornando comum descrever analiticamente a resistência a corrosão por pite em termos desses elementos:

$$\text{IRP} = \% \text{Cr} + 3.3\% \text{Mo} + 16\text{N} \quad [8]$$

A corrosão por fresta é considerada uma forma mais severa de pite. Nesse tipo de corrosão, uma fresta possivelmente originada nas junções metal-metal tende a restringir o acesso do oxigênio resultando no ataque.

A especificação das ligas em relação à corrosão por pite e por fresta é auxiliada pela definição para certos ambientes particulares e da geometria da fresta, de uma temperatura crítica de pite abaixo da qual o ataque não ocorre.

1.4.4. CORROSÃO SOB TENSÃO

A corrosão sob tensão é um mecanismo de corrosão, que pode ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos, onde uma combinação de tensão de tração e ambientes particularmente corrosivos leva a falha do material. O ataque é atribuído ao rompimento da camada passiva e não repassivação pela ação do fluido de serviço [8].

Aços inoxidáveis são particularmente susceptíveis a esse tipo de ataque. Estudos recentes apontam para uma menor resistência das ligas austeníticas com tamanhos de grão maiores [19].

1.5. SOLUBILIZAÇÃO

A solubilização, ou têmpera sem transformação polimórfica, é um tratamento térmico de fixação em temperatura mais baixa, do estado adquirido pela liga em temperaturas mais altas [17]. Nos aços inoxidáveis a finalidade específica é dissolver as partículas de Cr_{23}C_6 precipitadas.

É utilizada nos aços inoxidáveis austeníticos, com o intuito de dissolver os carbonetos na austenita e manter o Carbono em solução sólida supersaturada. A dissolução dos carbonetos Cr_{23}C_6 deverá originar uma estrutura imune à corrosão intergranular. Para se atingir esse fim, a temperatura deve ser da ordem de 1050°C que é suficiente para dissolver o Cr_{23}C_6 e no caso de ligas estabilizadas favorece o Nióbio em relação ao Cromo na competição pelo Carbono dissolvido na austenita. O resfriamento em água é indicado.

Dependendo da aplicação da liga, a solubilização já é suficiente para estabilizar o material contra a corrosão intergranular. Aplicações em temperaturas, ambiente e estados de tensão mais severos podem requerer tratamento subsequente de envelhecimento para o controle da morfologia dos precipitados [2].

1.6. RECOZIMENTO

Recozimento é o tratamento térmico a que se submetem ligas encruadas com o objetivo de recuperar a ductilidade e a tenacidade perdida na deformação.

O estado encruado, que é o estado inicial do recozimento, consiste de um reticulado distorcido correspondente a uma alta densidade de discordâncias. O arranjo das discordâncias no interior dos grãos e a taxa de encruamento que um material apresenta é dependente da distância entre as discordâncias parciais no interior dos grãos e é medida através da energia de defeito de empilhamento (EDE) que é uma quantidade dependente da composição química da liga. A EDE é o fator que controla os processos termicamente ativados de escorregamento cruzado, e dessa forma a resistência a deformação [20].

Valores elevados de EDE estão relacionados com um arranjo heterogêneo de discordâncias em formato celular e baixas taxas de encruamento.

Nos aços inoxidáveis austeníticos, os valores invariavelmente altos de Ni resultam no abaixamento da EDE e conseqüentemente, a taxa de encruamento é elevada. O efeito é explicado microestruturalmente pela maior distância entre duas discordâncias parciais. Nessas condições a largura associada às discordâncias será maior, impedindo de forma mais eficaz o deslocamento cruzado e a ascensão de discordâncias. Dessa forma a tensão necessária aumenta [20].

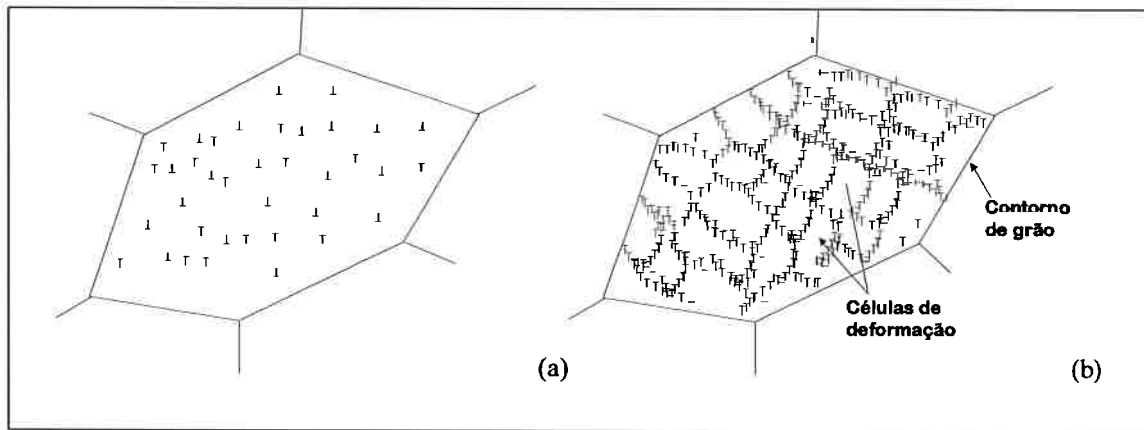


Figura 14: Arranjos de discordâncias em metal com (a) baixa energia de falha de empilhamento e (b) alta energia de falha de empilhamento [24]

A energia armazenada nas discordâncias do reticulado é a força motriz para o recozimento. Os fenômenos relacionados ao recozimento são recuperação e recristalização.

A recuperação é o primeiro dos fenômenos que pode ocorrer. Durante a recuperação, o abaixamento da energia livre do sistema é obtido com a evolução do estado encruado pela aniquilação das discordâncias ao acaso e do rearranjo das geometricamente necessárias em uma morfologia poligonal. Assim como a estrutura celular formada pelo encruamento, a poligonalização é dependente da EDE sendo mais provável para ligas com maior EDE. A poligonalização durante a recuperação pode ainda resultar a formação de sub-contornos de grão.

Já a recristalização, é o processo pelo qual a estrutura de grãos original é totalmente substituída. A eliminação das discordâncias acontece pela varredura da estrutura encruada por contornos de grão de grande ângulo. A movimentação dos contornos de grande ângulo corresponde a movimentação dos átomos da região não recristalizada para a região recristalizada. O aço austenítico encruado pode ser recristalizado na faixa de 1000 à 1100° C [20].

De modo geral, os mecanismos propostos para a recristalização procuram explicar a correlação positiva com a temperatura, tempo de exposição, grau de encruamento, pureza e tamanho inicial do grão observada na prática. Após o término da recristalização, a liga em alta temperatura continua decrescendo o valor de energia livre associada pelo consumo dos contornos de grão e conseqüente aumento do tamanho médio desses grãos. A força motriz para o crescimento de grão é o excesso de energia associada a superfícies dos contornos. Partículas de fases dispersas exercem influencia sobre o crescimento de grão. Nesse caso, a superfície extra exigida para a transposição da partícula pelos contornos é a responsável pela inibição do crescimento

Sob certas condições, alguns dos grãos de um metal com grãos recristalizados finos irão começar a crescer rapidamente à custa de outros grãos, quando aquecidos a alta temperatura. Esse fenômeno é conhecido como crescimento de grão anormal ou exagerado. Devido ao fato deste fenômeno apresentar uma cinética similar a da recristalização, é normalmente denominada recristalização secundária [21].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O material analisado é um aço inoxidável austenítico com a seguinte composição química, em porcentagem em massa: Fe = 38,5%; C = 0,05%; Si = 0,2%; Mn = 0,5%; Cr = 28%; Ni = 31,5%; Nb = 0,8% (os resultados de análise química serão apresentados no próximo capítulo). O material estava na forma de uma barra forjada com 150 mm de diâmetro. Da secção transversal da barra foram cortados discos.

A análise da microestrutura do material foi feita com auxílio de microscopia óptica (MO) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). O MEV utilizado possibilitava imagens com elétrons secundários e com elétrons retroespalhados. Acoplado ao MEV, estava um espectrômetro por dispersão de energia (EDS), que possibilita a análise química de micro-regiões.

Amostras foram cortadas e embutidas então lixadas e polidas em pasta de diamante e em alguns casos, de alumina. O ataque metalográfico utilizado tinha a seguinte composição: 10 ml de H₂O, 12 ml de HCL e 8 ml de HNO₃.

Foram realizadas medidas de dureza em todas as amostras. Para isto utilizou-se um durômetro da com carga de 0,5 kg. Para a obtenção da dureza foram tomadas as médias de 10 medidas por amostra. Para o levantamento da curva de recristalização a carga utilizada foi de 1 kg. As medidas de dureza das amostras laminadas foram feitas na espessura da amostra.

O tratamento térmico de solubilização foi realizado a 1050 °C durante 30 min, em forno do tipo mufla.

A laminação a frio foi realizada na temperatura ambiente, com uma amostra de formato prismático, de base retangular. A espessura inicial era de 3,55 mm foi reduzida até 1,42 mm. Retirou-se uma amostra e prosseguiu-se com a laminação até que se atingisse 1 mm. Outra amostra foi retirada levando-se posteriormente a uma espessura de 0,4 mm. As reduções foram portanto de 59,43%, 71,4% e 88,57% respectivamente. A amostra de deformação 71,4% e 88,57% foram as escolhidas para o levantamento da curva de recristalização (Dureza x Temperatura) e a amostra de 60% de redução foi utilizada para o levantamento da curva isotérmica de recristalização a 1000 °C (Dureza x Tempo de exposição).

Na temperatura de 700 °C, o tratamento foi feito em banho de sal. Nas demais temperaturas, os tratamentos foram realizados no mesmo forno que o tratamento de solubilização. O resfriamento de todos os tratamentos térmicos foi feito em água.

O fluxograma a seguir mostra de forma resumida o esquema de obtenção de amostras.

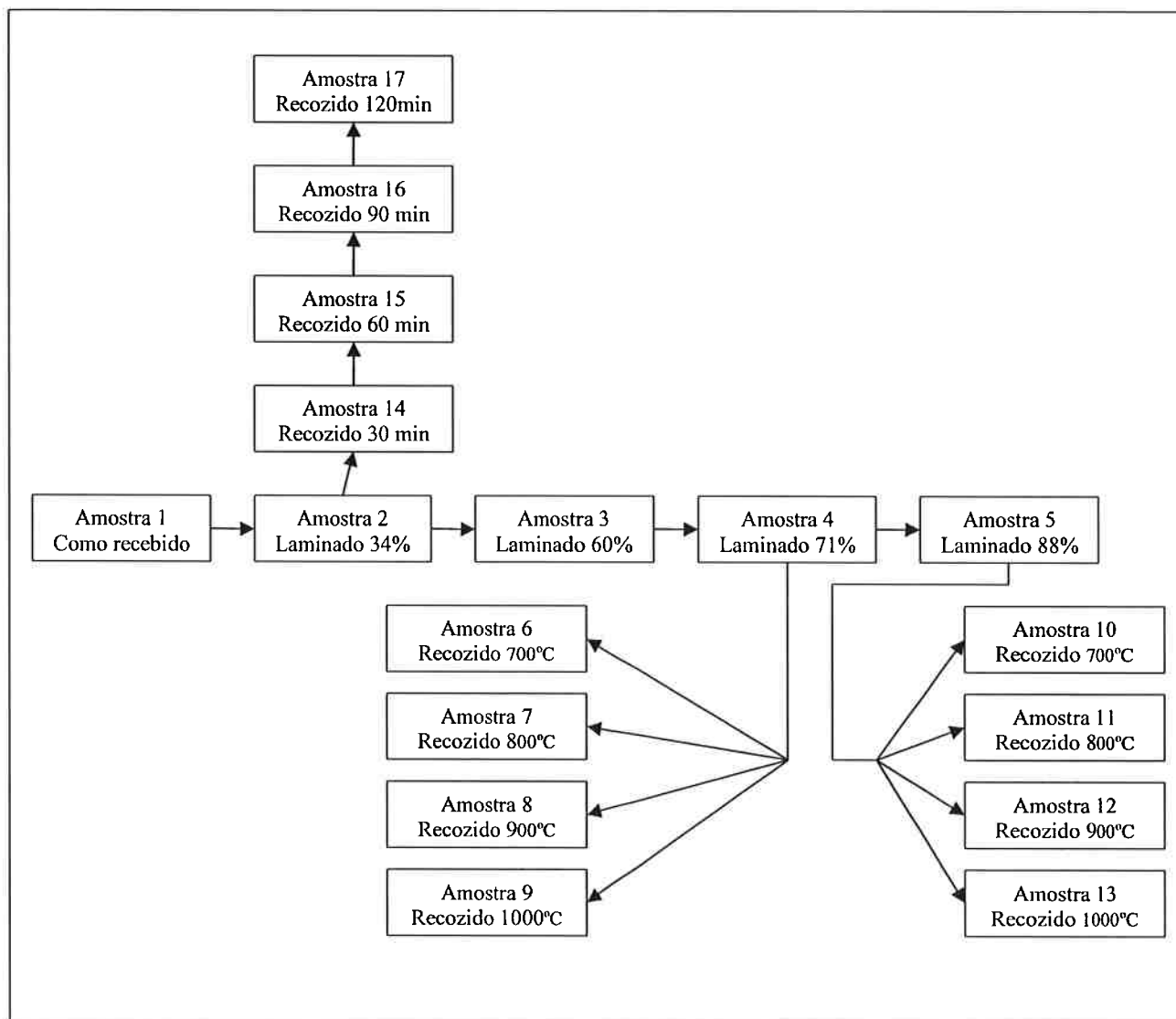


Figura 15: Fluxograma de obtenção de amostras

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 2, apresentada em seguida, apresenta a análise química completa do aço em estudo. Da análise da composição química, verifica-se tratar de um material projetado para resistir aos mecanismos de degradação característicos do serviço em temperaturas elevadas. A grande proporção de Ni deve proporcionar compatibilidade entre as deformações da austenita

e da camada passiva além de prevenir a precipitação de fase σ . A baixa proporção de Carbono combinada com a presença de Nb deve conferir grande estabilização da liga contra a corrosão intergranular. Assim como o Ni, a proporção de Cr também é elevada de modo a melhorar o desempenho em corrosão. Entre as ligas comerciais, são comparáveis aos aços superausteníticos e alguns aços da série H como o HP no que se refere as proporções entre Fe, Cr e Ni.

Tabela 3: Composição química do aço pesquisado neste trabalho (% em massa)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Co
BW1	0,0495	0,204	0,522	0,0160	<0,0002	28,21	31,49	0,0671	0,0144	0,0379
BW2	0,0484	0,204	0,515	0,0149	<0,0002	28,02	31,58	0,0659	0,0143	0,0376
BW3	0,0480	0,204	0,514	0,0150	<0,0002	27,91	31,60	0,0679	0,0150	0,0388
AT										
MÉDIA	0,0486	0,204	0,517	0,0153	<0,0002	28,05	31,56	0,0670	0,0146	0,0381

	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb	Sn	B	Fe	O	N
BW1	0,0216	0,782	0,0103	0,0541	0,0390	<0,0003	0,0046	0,0012	38,48		
BW2	0,0212	0,772	0,0104	0,0541	0,0363	<0,0003	0,0046	0,0012	38,60		
BW3	0,0216	0,755	0,0104	0,0539	0,0364	<0,0003	0,0046	0,0012	38,74		
AT										0,00424	0,03019
MÉDIA	0,0215	0,770	0,0104	0,0540	0,0372	<0,0003	0,0046	0,0012	38,61		

A predominância da fase austenítica pode ser confirmada através do cálculo de níquel e cromo equivalentes e entrada no diagrama de schaeffler. Os cálculos de Níquel e Cromo equivalente são feitos através das equações genéricas:

$$Ni_{eq} = \%Ni + A (\%Mn) + B (\%C) + C (\%N) + D (\%Cu) + E (\%Co)$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + F (\%Si) + G (\%Mo) + H (\%Al) + I (\%Nb) + J (\%Ti) + K (\%W) + L (\%Va)$$

Os coeficientes variam com o tipo de processamento a que o material foi submetido e a composição da liga utilizada na sua determinação experimental. Os valores (Ni_{eq} ; Cr_{eq}) calculados são (34,15 ; 28,58) , (34,1 ; 30,5) , (32,7 ; 30,7) utilizando respectivamente os coeficientes de schaeffler e Delong, Shneider e Avery , sendo que os coeficientes obtidos por Avery se referem a aços resistentes a temperatura .

O diagrama de schaeffler é mostrado na Figura 16 em seguida:

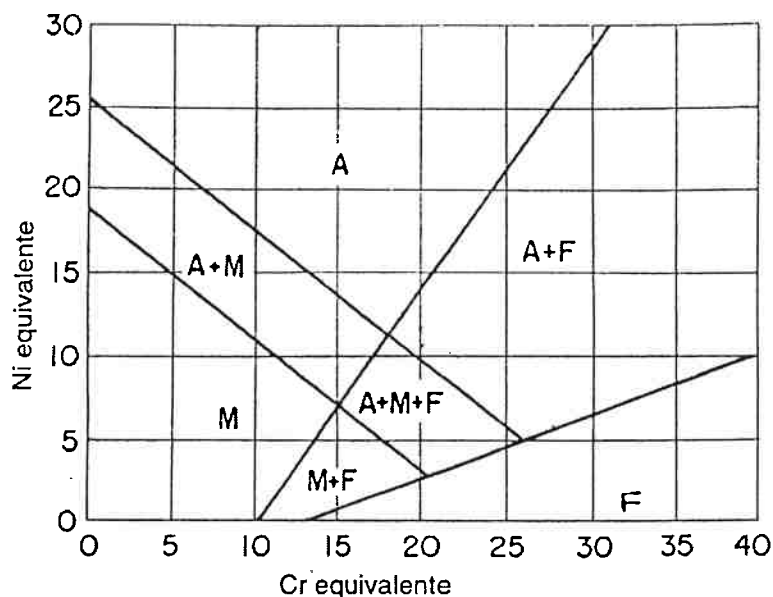


Figura 16: Diagrama de schaeffler [16]

No diagrama de schaeffler clássico, encontrado na literatura, não é possível plotar os pontos devido ao domínio limitado a 30 no valor de níquel equivalente porém basta observar que o teor de níquel excede a quantidade necessária para entrada do ponto no campo de domínio austenítico.

Utilizando os coeficientes de Avery, para estabilizar a fase austenítica com o valor de cromo equivalente calculado de 30,7%, bastaria que o valor de níquel equivalente fosse de aproximadamente 30%, verificando-se um excesso de 2,7% que no caso da adoção dos coeficientes de schaeffler e Delong passa a 6,3%, ambos os valores aproximados.

Vale lembrar que o diagrama de schaeffler não representa a composição de equilíbrio termodinâmico e sim a microestrutura do aço como soldado, assim, na realidade espera-se para resfriamentos não tão rápidos como o resfriamento de porções soldadas uma tendência ainda maior de formação de austenita.

Quanto ao Nb, a quantidade é maior do que a necessária para consumir todo o Carbono do material que seria de 0,377%. Assumindo-se que todo o Carbono está na forma de carboneto de nióbio e que a relação estequiométrica é estritamente NbC, um valor excedente de 0,393% do nióbio está em solução no aço.

Para exposições prolongadas em altas temperaturas esse Nb em solução deve gerar potencial para a formação da fase de laves.

Com relação às impurezas fósforo e enxofre, pode-se verificar ser o material em questão bastante puro comparado com os aços inoxidáveis austeníticos comuns como o 316L (low carbon) e o 304L cujo teor máximo de fósforo é 0,045% e de enxofre é 0,030%.

3.1. MICROESTRUTURA

A microestrutura obtida por microscopia óptica da amostra como recebida está mostrada na Figura 17.

As micrografias revelam uma microestrutura composta de grãos austeníticos com intensa ocorrência das maclas de recozimento e partículas dispersas. O tamanho médio dos grãos é de 60 μm porém observa-se grande dispersão do tamanho de grão ao redor da média

O aspecto da dispersão de partículas é visível sem ataque ao microscópio óptico e está mostrada na figura

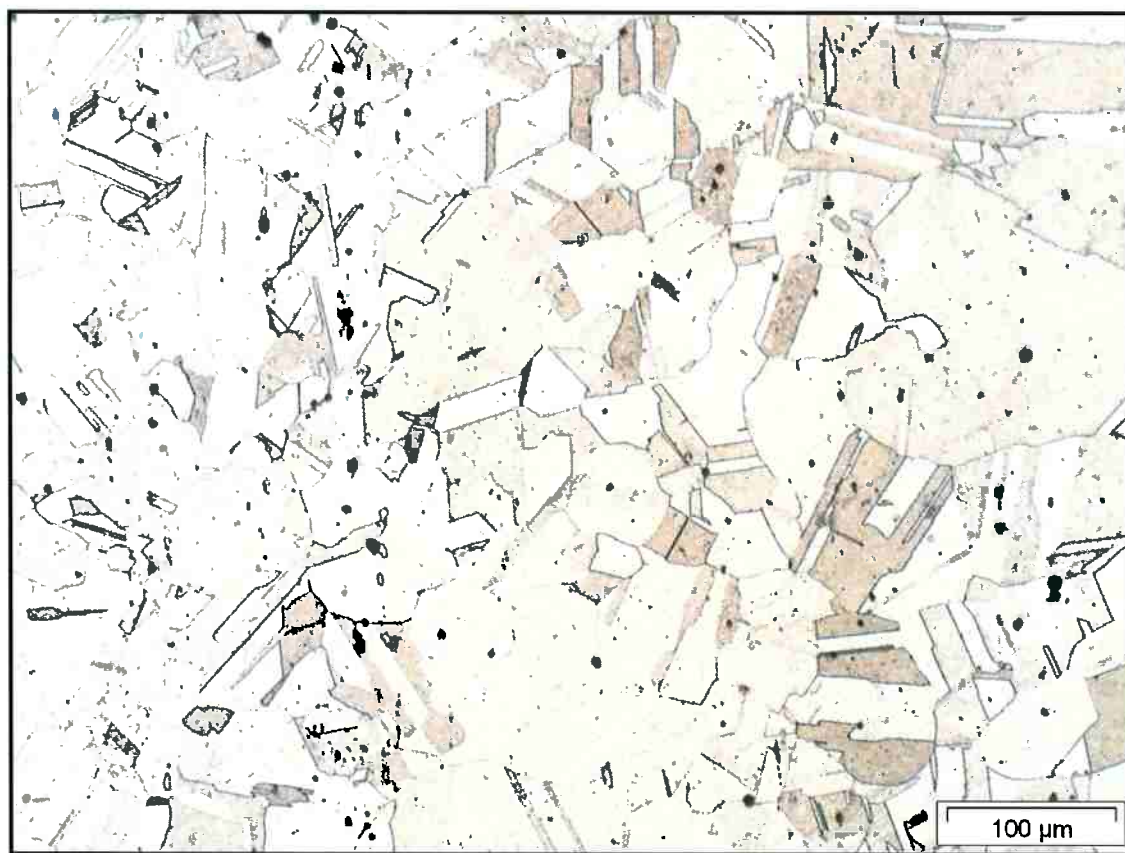


Figura 17: Aspecto dos grãos austeníticos, ataque 10ml de H_2O , 12ml de HCL e 8ml de HNO_3



Figura 18: Aspecto dos grãos austeníticos, ataque 10ml de H₂O, 12ml de HCL e 8ml de HNO₃. 200X

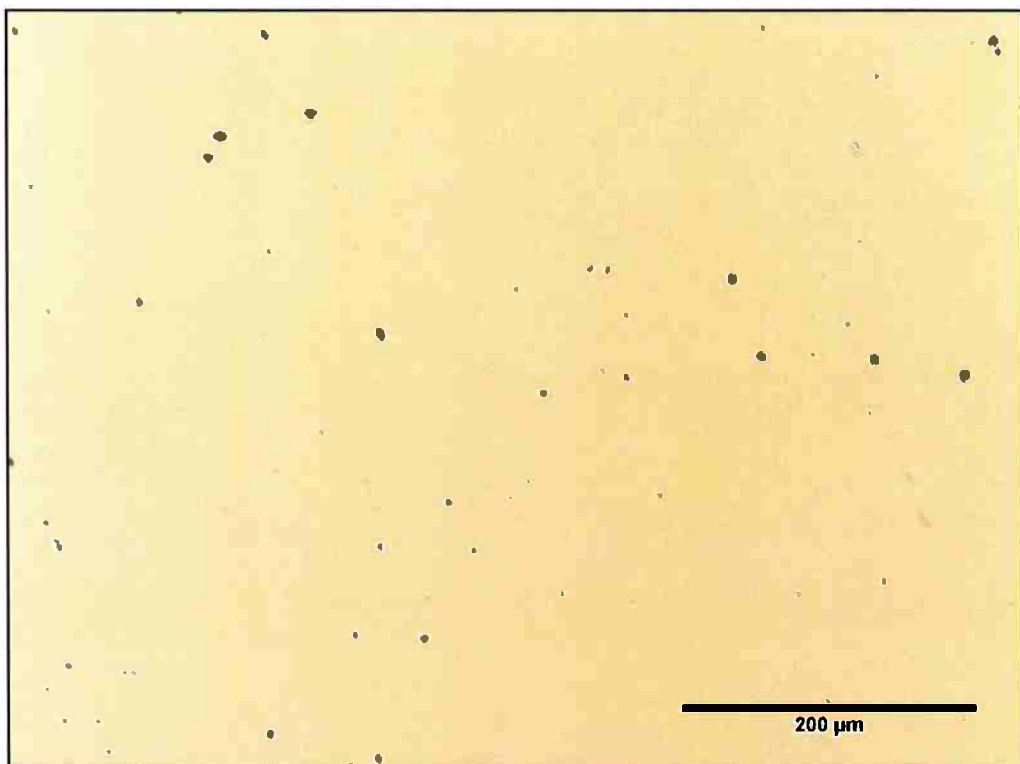


Figura 19: Aspecto da distribuição das partículas de segunda fase. 200x

Para se determinar a natureza das partículas observadas, foi feita análise química por EDS da matriz e das partículas. Pôde-se constatar que parte das partículas observadas, na realidade eram poros cavidades causadas pela preparação metalográfica.

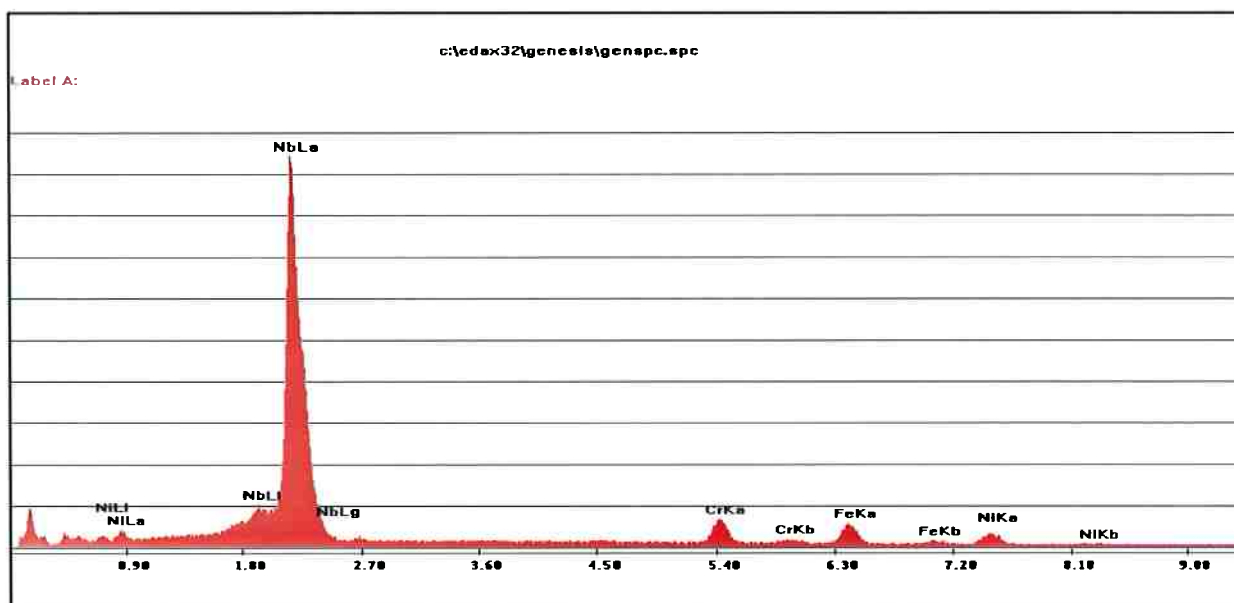


Figura 20: Espectro de energia dispersiva (EDS) de uma das partículas dispersas na matriz

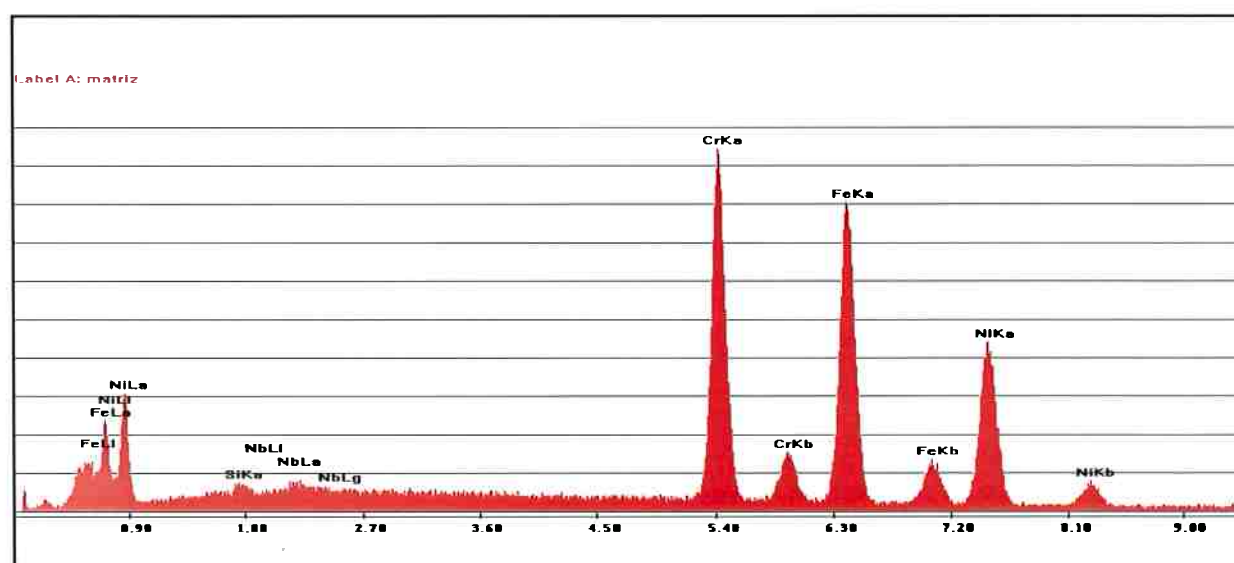


Figura 21: Espectro de energia dispersiva (EDS) da matriz austenítica.

Verificou-se através da análise química, que 70.23% dos átomos constituintes das partículas dispersas na austenita são de Nb. A conclusão que se pode tirar da análise é que se trata de precipitados de NbC onde átomos de Cr, Fe e Ni encontram-se dissolvidos. A análise da matriz concorda com a análise fornecida em todos os elementos analisados.

Tabela 4: Resultado quantitativo da análise química dos carbonetos precipitados e da matriz

% peso	Matriz	Precipitados
Nb	0.77	79.86
Cr	27.94	6.72
Fe	38.24	7.43
Ni	32.49	5.99

Não foi verificada a presença de fases intermetálicas ou de carbonetos que não o de Nióbio nem com microscopia eletrônica de varredura.

A morfologia de alguns carbonetos foi então revelada através de microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados e elétrons secundários. As imagens de microscopia de varredura foram úteis para diferenciar os poros dos carbonetos. No caso de microscopia de varredura com elétrons retroespalhados (Figura 22) pode-se visualizar a intensa ocorrência de precipitados finos dispersos na matriz assim como alguns maiores. É possível observar que alguns poros contêm em seu interior pequenas partículas de carboneto que foram arrastadas durante a preparação metalográfica.

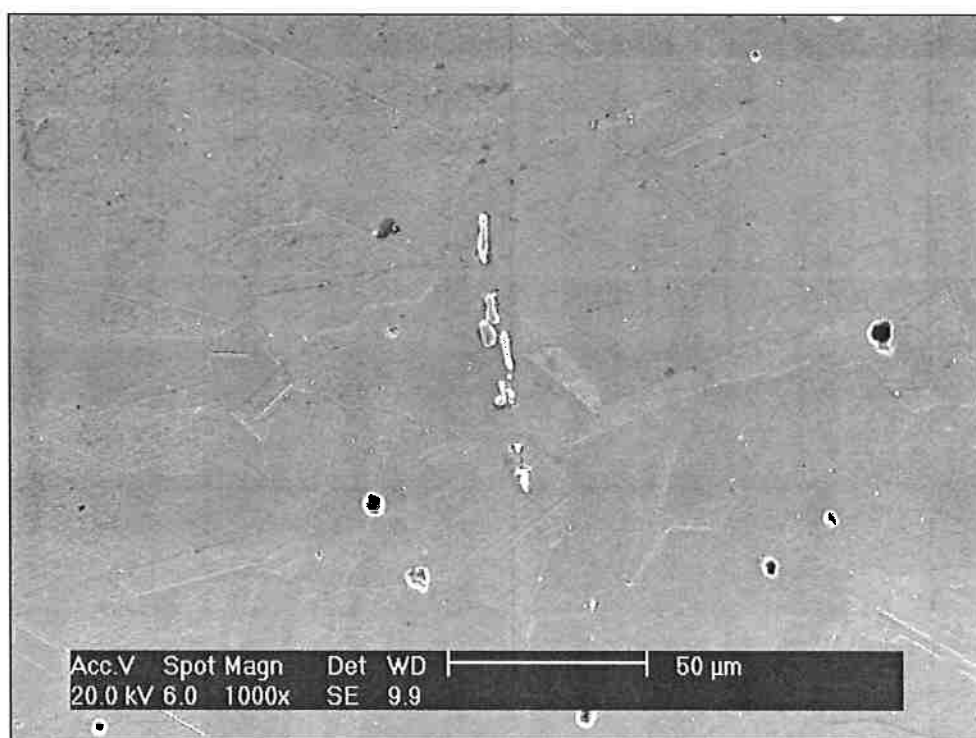


Figura 22: Imagem de MEV com elétrons secundários mostrando partículas de NbC.

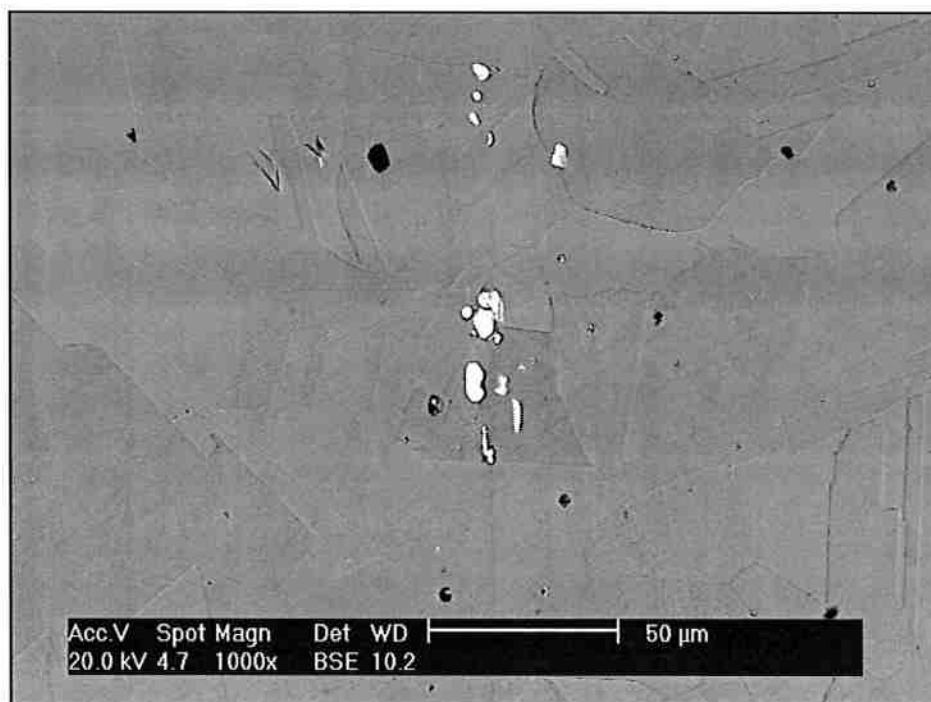


Figura 23: Imagem de MEV com elétrons retroespalhados mostrando partículas de NbC

O grande contraste nas imagens de elétrons retroespalhados é resultado da grande diferença de peso atômico entre Nióbio e Ferro.

A morfologia observada das partículas de carboneto de Nióbio na Figura 22 e na Figura 23, sugerem que grandes partículas duras de carboneto que não têm a capacidade de acompanhar toda a deformação da matriz, durante o trabalho mecânico de forjamento se quebraram em várias partículas menores formando aglomerados de partículas. Foram observadas partículas aproximadamente esféricas e partículas alongadas de formato irregular, as ultimas, formando os tais aglomerados. Ainda em relação às Figura 22 e Figura 23, verifica-se que alguma deformação precedeu a quebra.

3.2. MACLAS DE RECOZIMENTO

As micrografias do material como recebido, mostram uma intensa ocorrência de maclas de recozimento resultado da baixa energia de defeito de empilhamento (EDE) da austenita. A energia dos contornos coerentes de macla é aproximadamente a metade da EDE. Portanto, materiais com baixa EDE também apresentam baixa energia de macla e alta incidência deste tipo de defeito cristalino. A intensa maclação é característica dos aços inoxidáveis austeníticos. As maclas de recozimento constituem acidentes de empilhamento de planos atômicos no curso do crescimento de grãos. Outros fatores como velocidade dos contornos de grão na recristalização, tamanho de grão e textura cristalográfica que não são conhecidos para esse material, influem na ocorrência de maclas de recozimento. Na Figura 25

observa-se um grão austenítico atravessado com quatro maclas. Os contornos de macla são locais de nucleação de algumas das fases encontradas nos aços inoxidáveis austeníticos e portanto essas fases devem encontrar facilidade adicional de nucleação nesse material devido à abundância desses contornos.

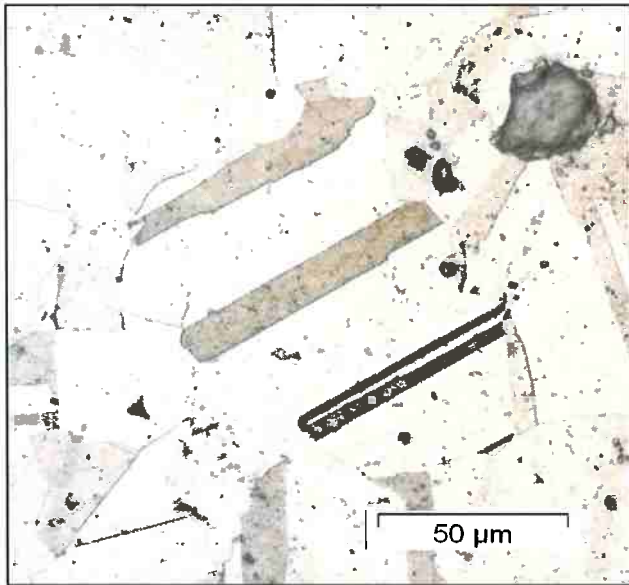


Figura 25: Maclas atravessando grão austenítico

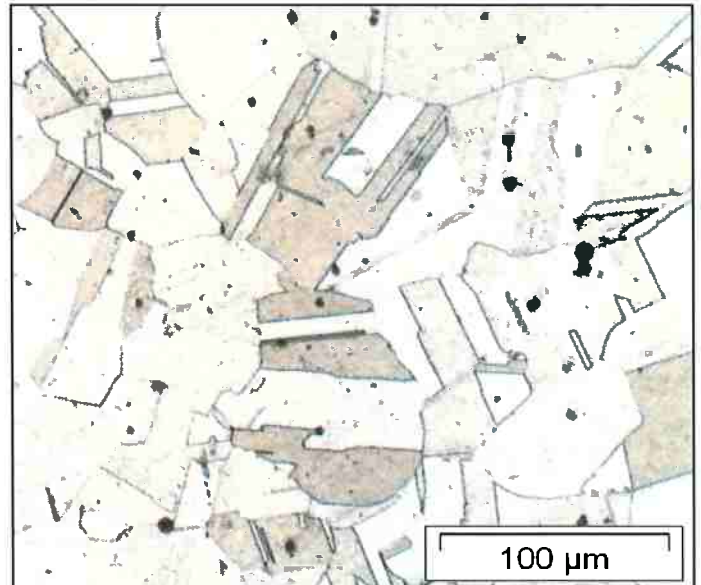


Figura 24: Maclas terminando no interior do grão

3.3. ESTADO SOLUBILIZADO

O objetivo industrial do tratamento térmico de solubilização é fornecer condições cinéticas para que o Cr_{23}C_6 retido no material se dissolva e promover a diminuição da atividade de C na solução, estabilizando o aço contra corrosão intergranular. No caso em análise a composição química já é fortemente estabilizada e partículas de Cr_{23}C_6 têm conseqüentemente baixa probabilidade de precipitação em quantidades mensuráveis.

Os fenômenos metalúrgicos mais expressivos observáveis no tratamento de solubilização de um aço estabilizado são estabilidade dos carbonetos NbC em altas temperaturas, evolução do tamanho de grão e da dureza.

O material como recebido foi submetido a forjamento e nominalmente recozido não sendo esperada a ocorrência de recristalização durante o tratamento térmico de solubilização, pois a energia armazenada na deformação, que é o potencial termodinâmico para a recristalização, não estava disponível. A dureza do material que caiu de 202 para 177 HV1 evidencia que apesar de recozido, havia alguma deformação retida que foi recuperada.

O crescimento do grão austenítico poderia ter ocorrido porem não foi verificado.



Figura 26: Aspecto dos grãos austeníticos após solubilização, ataque 10ml de H_2O , 12ml de HCL e 8ml de HNO_3

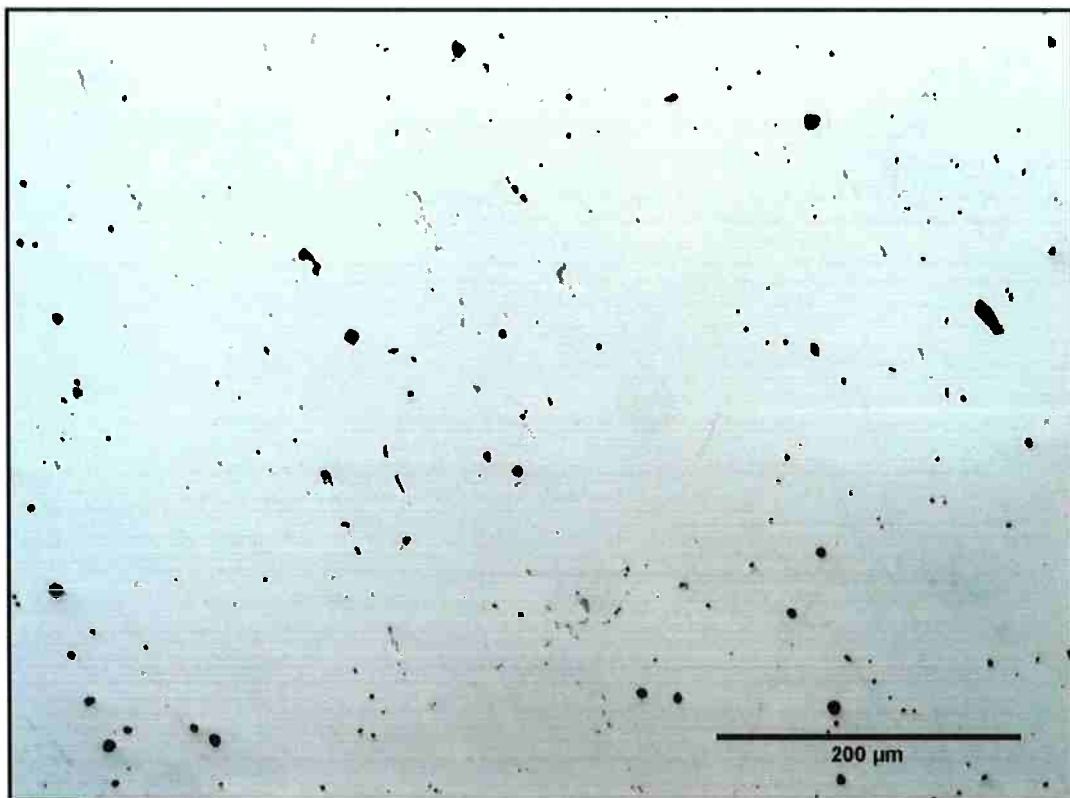


Figura 27: inclusões na amostra solubilizada ($1050^{\circ}C$), sem ataque. 200X

Das imagens de microscopia óptica do material sem ataque, verificou-se que as partículas de carboneto não sofreram dissolução expressiva, confirmando que eram de fato de NbC.

3.4. DEFORMAÇÃO E RECOZIMENTO

3.4.1. EVOLUÇÃO DA DUREZA COM A INTENSIDADE DE DEFORMAÇÃO

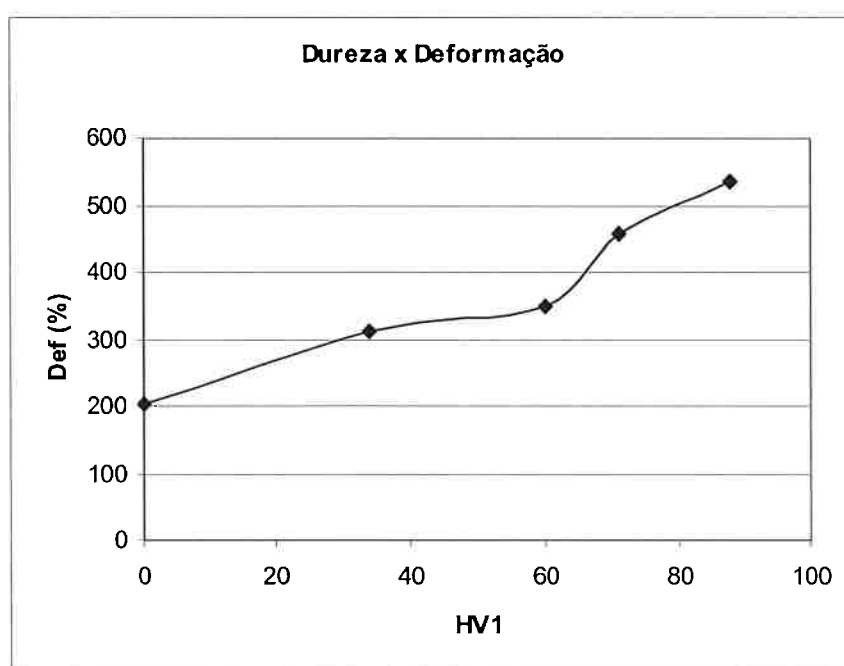


Figura 28: Evolução da dureza com o grau de intensidade de deformação na laminação.

Para a obtenção de dados quantitativos sobre a resposta do material em termos de dureza, foi realizada laminação a frio e medidas de dureza em três intensidades diferentes de reduções.

A evolução da dureza com o grau de deformação pode ser observada no gráfico da Figura 28 apresentada em seguida.

Outra variação notável foi o alongamento observado nos carbonetos NbC na direção de laminação. As figuras 29 a 32 mostram o aspecto dos carbonetos na matriz recozida.

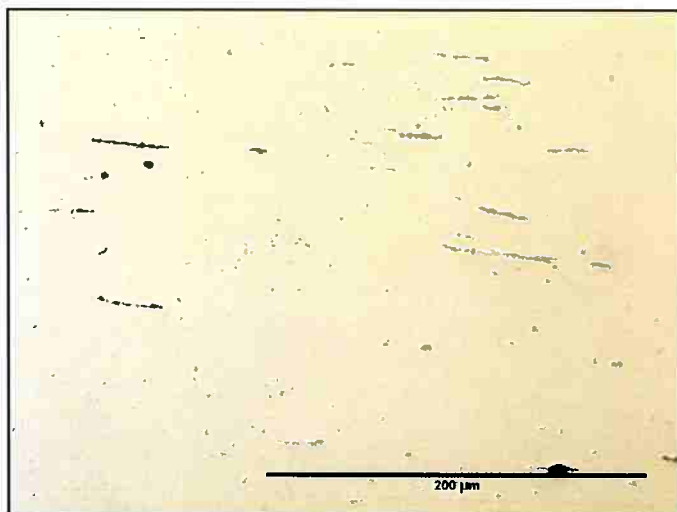


Figura 29: Aspecto das partículas de NbC no aço laminado com redução de 88%. 200X

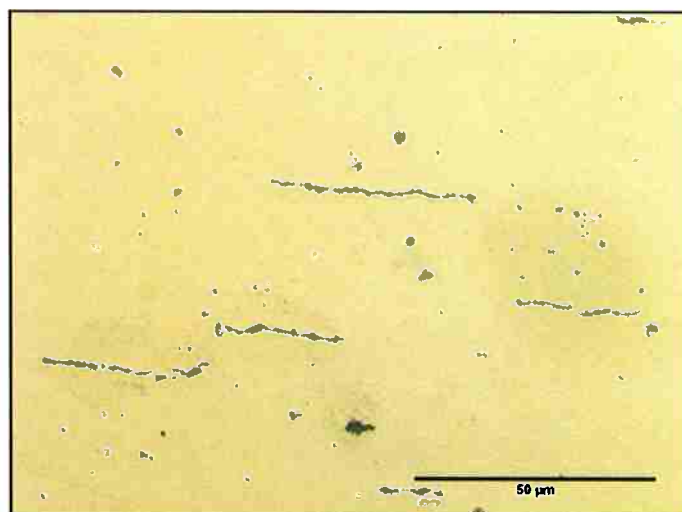


Figura 30: Aspecto das partículas de NbC no aço laminado com redução de 88%. 500X

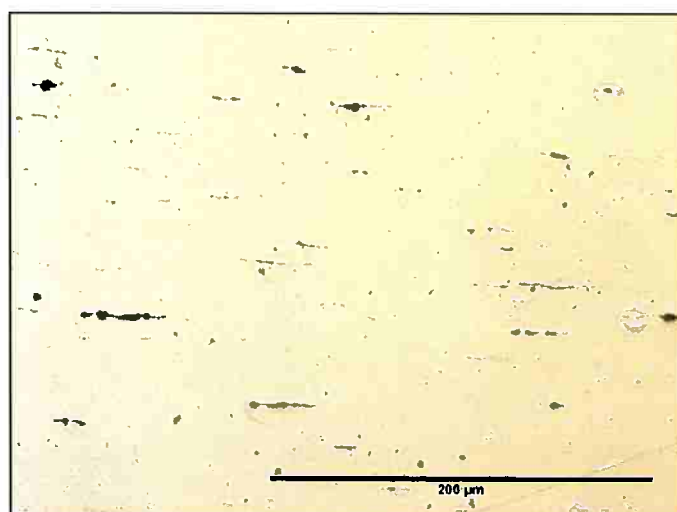


Figura 31: Aspecto das partículas de NbC no aço laminado com redução de 71%. 200X

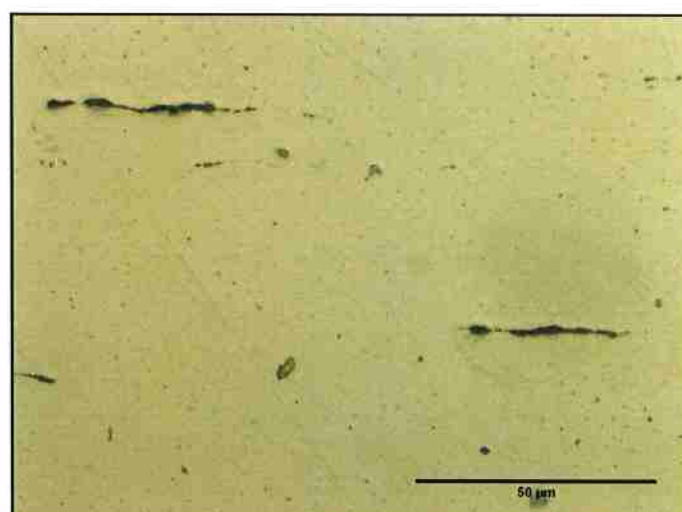


Figura 32: Aspecto das partículas de NbC no aço laminado com redução de 71%. 500X

3.4.2. EVOLUÇÃO DA DUREZA COM A TEMPERATURA DE RECOZIMENTO

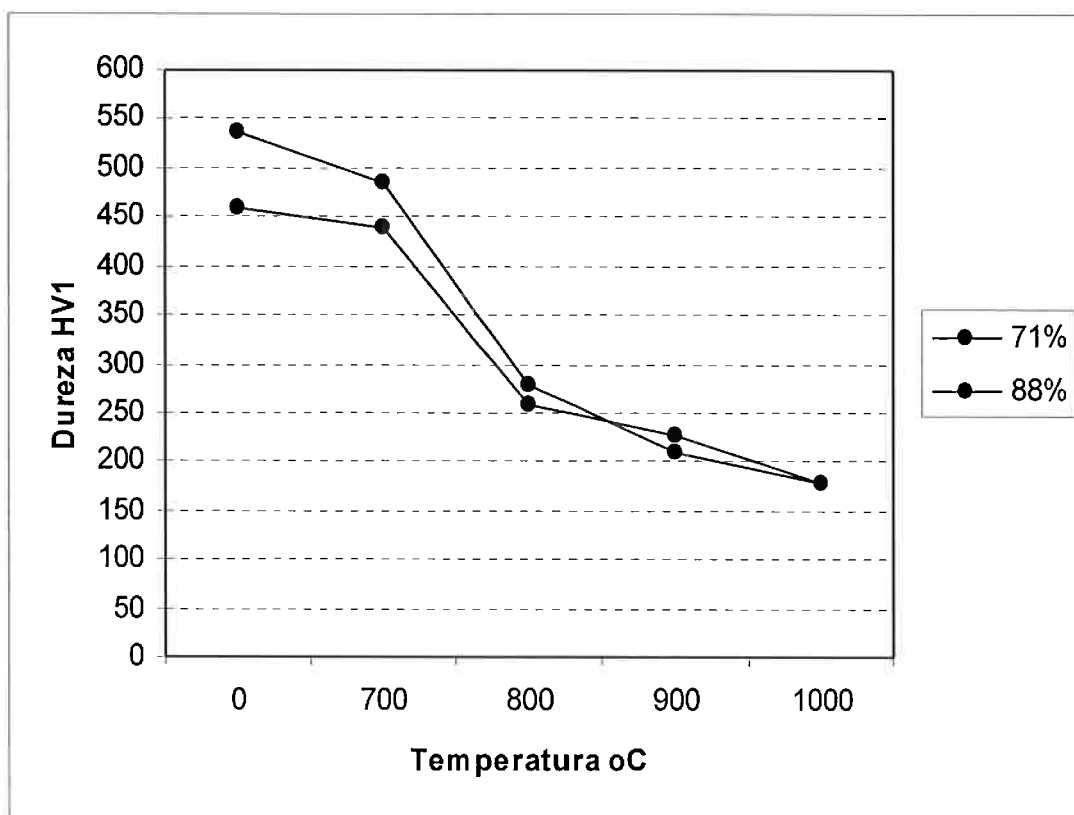


Figura 33: Evolução da dureza com a temperatura de recozimento

Verifica-se que a maior variação de dureza ocorre entre 700 e 800 °C sendo evidenciada a recristalização neste intervalo. Verificou-se também queda na diferença entre os valores de dureza medidos para as duas intensidades de deformação sendo a dureza das amostras recozidas a 1000 °C praticamente iguais entre si e muito próximas da temperatura da amostra solubilizada a 1050 °C por 2 horas sem deformação a frio prévia, mostrando que o tratamento térmico de recozimento nessa temperatura faz com que o material atinja valores próximos ao valor mínimo de dureza que se pode atingir através da ação da temperatura.

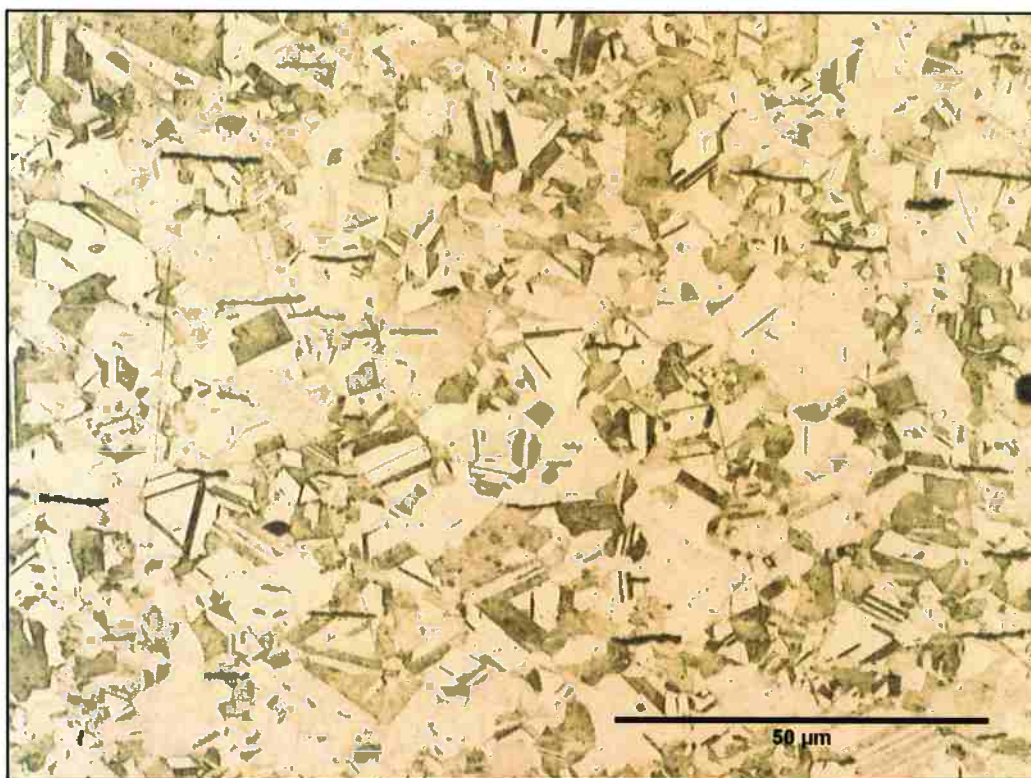


Figura 34: Microestrutura do material laminado e recozido a 1000°C mostrando os carbonetos alongados na microestrutura recristalizada. 200X

3.4.3. EVOLUÇÃO DA DUREZA COM O TEMPO DE RECOZIMENTO

O tempo de exposição em temperaturas na faixa de recristalização do aço é um importante parâmetro do processo de recozimento a que se submete chapas laminadas.

Para a obtenção de dados sobre a resposta do material em dureza amostras laminadas foram submetidas a tempos crescentes de exposição tendo sido observada queda na dureza do material a medida em que o tempo de exposição foi aumentado.

Tabela 5: Evolução da dureza com o tempo de recozimento para chapa laminada a frio com redução de 60%

Tempo (min)	0	30	60	90	120
Dureza (HV1)	348	221,5	213,5	215,75	209

Verifica-se que durante os primeiros 30 minutos de tratamento o material exibe amolecimento expressivo enquanto para exposições maiores o efeito da temperatura passa a não ser tão intenso.

Para 120 minutos de exposição os valores das medidas de dureza se aproximam das medidas para o material como recebido (202 HV1) evidenciando que a quase totalidade do encruamento gerado na laminação foi recuperado.

3.4.4. VERIFICAÇÃO DE MARTENSITA INDUZIDA POR DEFORMAÇÃO

A medida do magnetismo de uma amostra deformada é um modo fácil e seguro para verificação da ocorrência de martensita induzida por deformação pois a principal martensita formada (α' , CCC) é ferromagnética. A possibilidade de se induzir martensita foi levantada devido ao fato de ser uma fase encontrada em aços inoxidáveis austeníticos comuns. Uma amostra laminada com uma redução de 71,4% foi submetida a análise e não foi verificada indução de martensita.

De fato o cálculo de $M_s(\mu)$ e $M_d(\mu)(30/50)$ que correspondem a uma estimativa da temperatura de início de formação de martensita e de formação de 50% de martensita após 30% de deformação forneceram valores extremamente baixos.

As equações utilizadas foram:

Equação de Angel:

$$M_d(\mu)(30/50) = 413 - 9,5Ni - 13,7Cr - 8,1Mn - 9,2Si - 18,5Mo - 1462(C+N) \quad [5]$$

Equação de Holmes, Gladman e Pickering :

$$M_s(\mu) = 502 - 30Ni - 12Cr - 13Mn - 810C - 1230N - 54Cu - 46Mo \quad [5]$$

E os valores obtidos são: $M_d(\mu)(30/50) = -391,7$ e $M_s(\mu) = -868,7$

A formação de martensita depende ainda de fatores como velocidade e modo de deformação que não são considerados nas fórmulas.

4. CONCLUSÃO

As análises realizadas no aço do presente trabalho permitem as seguintes conclusões:

- 1) trata-se de um aço inoxidável austenítico resistente ao calor com seguinte composição base média, em porcentagem em massa: Fe = 38,5%; C = 0,05%; Si = 0,2%; Mn = 0,5%; Cr = 28%; Ni = 31,5%; Nb = 0,8%.
- 2) No estado como recebido (forjado a quente e recozido) o material apresentou uma microestrutura completamente austenítica (isenta de ferrita delta), contendo grãos totalmente recristalizados e com diâmetro médio de cerca de 60 μm .
- 3) Foi detectada uma alta incidência de maclas de recozimento, típica dos aços austeníticos.

- 4) Na matriz austenítica encontrou-se uma dispersão de carbonetos NbC, que não se alterou significativamente durante o tratamento térmico de solubilização realizado a 1050 °C por 30 minutos.
- 5) O material apresentou apreciável endurecimento por deformação, mas não apresentou martensita induzida por deformação (α' , CCC, ferromagnética).
- 6) A temperatura de recristalização está na faixa de 700 a 800 °C para reduções de 71% a 88%.
- 7) A exposição à 1050 °C durante 120 minutos ocasiona redução de 348 para 208 HV1 sendo 91% do amolecimento alcançado nos primeiros 30 minutos.

5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- [1] HONEYCOMBE, R. W. **Aços: microestrutura e propriedades**. Honeycombe, 1981. 348 p.
- [2] ASM Handbook. – **Irons, steels, and Hight-Performance alloys**. Vol 1. 1993.
- [3] PORTER, D.A.; EASTERLING. **Phase transformations in metals and alloys**. Ed 2. CRC Press, 1992. p 110-182
- [4] Bubani, F. C. et al. Estudo dos efeitos da adição de Níquel em ligas Fe-Cr através de termodinâmica computacional e análise microestrutural. In: CONGRESSO IBERO AMERICANO DE ENGENHARIA MECÂNICA, 8.,2007, Cusco: Federacion iberoamericana de ingenieria mecânica, 2007. 9 p.
- [5] PADILHA, A, F; GUEDES, L, C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 1994. 170 p.
- [6] PENHALBER, C. **Influência dos parâmetros térmicos durante a solidificação na formação da microestrutura do aço inoxidável austenítico AISI 304**. Dissertação (Mestrado) – Universidade São Francisco, São Paulo, 2006.
- [7] PADILHA, A. F. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ international**, v.42, p 325-337, nov 2002. No 4.
- [8] SHREIR, L.L.; JARMAN, R. A. **Corrosion: Metal enviroment reaction** vol 1, Oxford: Planta tree, 2000. 1432 p.
- [9] GUY, A.G. **Ciências dos materiais**. São Paulo, EDUSP, 1980. p 292-321.
- [10] CALLISTER JUNIOR. W. D. **Ciência e engenharia dos materiais: Uma introdução**. Ed 5. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p 45-170.
- [11] LOIDS, tecnia data, catálogo de fabricante
- [12] Skinner E.N.;Mason, J. F.; Moran, J.J. High Temperature Corrosion in Refinery and Petrochemical Service, 1960.
- [14] Gonzáles CS. Efeitos do hidrogênio nas propriedades de fluência em aços centrifugados resistentes ao calor, Rio de Janeiro: In: Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás, 16. 6 p.
- [15] MARSHAL, P. **Austenitic stainless steels: Microestructure and mechanical proprieties**. New York: Elsevier, 1984. 431 p.
- [16] KOBASHI, Y. D. **Efeito da fase sigma na resistência a corrosão por pite de aços inoxidáveis duplex**. 1995. 189 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- [17] NOVIKOV, Ilia, **Teoria dos tratamentos térmicos dos metais**. Rio de Janeiro: Editora da UFRJ, 1994. p 241-248.

- [18] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A 409. Standard Specification for Welded Large Diameter Austenitic Steel Pipe for Corrosive or High-Temperature Service, 1995.
- [19] CARVALHO, F. et al. **Influência do tamanho de grão austenítico na resistência a corrosão sob tensão de aços para aplicações “sour service”**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61., 2006. Rio de Janeiro: Associação brasileira de metalurgia e materiais, 2006. p 1499-1507
- [20] GORNI, A. et al. **Influência dos elementos de liga sobre o efeito da temperatura na resistência a deformação de aços**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61., 2006. Rio de Janeiro: Associação brasileira de metalurgia e materiais, 2006. p 1499-1507
- [21] BARBOSA, R., CAMPOS, S. e FONSECA, M. *Recristalização de um Aço Inoxidável Austenítico/ Uma Abordagem Estatística*. Minas gerais: UNILESTE. 12 p.
- [22] SILVA, A., AVILEZ, R. e CORDEIRO, N. **Modelos para a solubilidade de precipitados relevantes para a laminação a quente dos aços**. In: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 54., 1999. São Paulo: Associação brasileira de metalurgia e materiais, 1999. p 1499-1507
- [23] CARBÓ, H. **Aço inoxidável: Aplicações e especificações**: Acesita – Núcleo Inox. 2001. 49 p.
- [24] Notas de aula da disciplina PMT-2404, Professor Ronald Lesley Plaut, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2005.