

SANDRO FRANCISCO ALVES JUNIOR

Caracterização microestrutural de um tubo
de aço inoxidável austenítico AISI 316L
envelhecido por 100.000 horas a 640 °C

São Paulo
2019

SANDRO FRANCISCO ALVES JUNIOR

Caracterização microestrutural de um tubo de aço inoxidável austenítico AISI 316L envelhecido por 100.000 horas a 640 °C

Trabalho de Formatura apresentado
à Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo.

Área de concentração:
Engenharia Metalúrgica

Orientador: Prof. Dr. Angelo
Fernando Padilha

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catálogo-na-publicação

Alves Junior, Sandro Francisco

Caracterização microestrutural de um tubo de aço inoxidável austenítico AISI 316L envelhecido por 100.000 horas a 640 °C / S. F. Alves Junior -- São Paulo, 2019.

63 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aço inoxidável 2.316L 3.Envelhecimento 4.Caracterização microestrutural I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha pela orientação e ensinamentos.

À Dr. Marilene Morelli Serna pelo auxílio na técnica de extração de precipitados.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima pela colaboração na difração de raios X.

À técnica Alzira Vicente de Oliveira Corrêa pela ajuda na preparação das amostras para metalografia.

Ao Prof. Dr. Flávio Beneduce Netoe ao pesquisador Felipe Moreno Siqueira Borges de Carvalho pela colaboração com o software Thermo-Calc.

Ao engenheiro Flavio Pereira de Moraes por ter trazido as amostras.

Aos meus grandes amigos Caio Zuccolan Carvas e Luiza de Brito Fantin pela colaboração e apoio neste trabalho.

RESUMO

Durante tratamentos térmicos de envelhecimento ou uso, pode ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos a precipitação de várias fases, que geralmente são prejudiciais às propriedades do material. Uma tubulação de aço inoxidável austenítico AISI 316L proveniente de uma planta de craqueamento da indústria petroquímica operou a 640 °C por 100.000 horas. Para a avaliação das modificações microestruturais ocorridas foram utilizadas várias técnicas complementares de caracterização microestrutural: difração de raios X, microscopia óptica e eletrônica de varredura, espectroscopia de energia por dispersão de raios X e extração de precipitados. Sigma (Fe-Cr-Mo) foi a fase precipitada em maior quantidade, seguida de pequenas quantidades do carboneto $M_{23}C_6$ (M = Cr, Fe, Mo) e da fase de Laves do tipo Fe_2Mo . Os resultados experimentais foram comparados com os diagramas de fases e TTP (Temperatura-Tempo-Precipitação) correspondentes, assim como com resultados obtidos com auxílio do *software* Thermo-Calc.

ABSTRACT

During aging heat treatments or use, the precipitation of several phases may occur in austenitic stainless steels, which are generally detrimental to the material properties. An AISI 316L austenitic stainless steel tube from a petrochemical cracking plant operated at 640 °C for 100,000 hours. To evaluate the occurred microstructural modifications, several complementary microstructural characterization techniques were used: X-ray diffraction, optical and scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy and precipitate extraction. Sigma (Fe-Cr-Mo) was the most precipitated phase, followed by small amounts of $M_{23}C_6$ ($M = Cr, Fe, Mo$) and Fe_2Mo Laves phase. The experimental results were compared with the corresponding phase and temperature-time-precipitation (TTP) diagrams, as well as with results obtained with the aid of Thermo-Calc software.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama da evolução dos aços inoxidáveis austeníticos com base nos elementos de liga [4].	5
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Mo na isoterma 650°C [9]. (Fe,Cr) = solução sólida, (Cr,Mo) = solução sólida, Fe ₇ Mo ₆ = fase um (μ), σ = fase sigma, χ = fase chi	10
Figura 3 - Diagrama de fase Fe-Cr-Ni-Mo na isoterma 816 °C e com 70% em massa de ferro [6]. α = ferrita, γ = austenita, σ = fase sigma, χ = fase chi, η = fase Laves	10
Figura 4 – Em cima: Diagrama TTP do aço inoxidável da série 316L tratado termicamente para solubilização por 1,5 horas e temperado em água [4].	12
Figura 5 - Representação esquemática da precipitação da fase sigma no aço inoxidável austenítico com ferrita delta residual [12].	17
Figura 6 - Visão geral da aparelhagem para o método de extração dos precipitados via eletroquímica.	22
Figura 7 - Visão do béquer da aparelhagem para o método de extração dos precipitados via eletroquímica.	22
Figura 8 - Visão de cima do béquer da aparelhagem para o método de extração dos precipitados via eletroquímica.	23
Figura 9 – Visão geral da aparelhagem de filtragem.	25
Figura 10 – Visão de cima do copo com o filtro da aparelhagem de filtragem.	25

Figura 11 - Microscopia óptica com escala de 50 μm da amostra atacada com gliceréia. 28

Figura 12 - Microscopia óptica com escala de 10 μm da amostra atacada com gliceréia. 28

Figura 13 – Microscopia eletrônica de varredura feita com elétrons retroespalhados e com 1500 vezes de aumento na amostra não atacada. 29

Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura feita com elétrons retroespalhados e com 5000 vezes de aumento na amostra não atacada. 30

Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura feita com elétrons retroespalhados e com 2500 vezes de aumento na amostra atacada com Murakami..... 30

Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura realizada com elétrons retroespalhados e aumento 5000 vezes com pontos de EDS na amostra não atacada. 32

Figura 17 – Difratoograma da amostra do tubo com os picos identificados, sendo γ = austenita, C = carbeto M_{23}C_6 , σ = fase sigma, η = fase de Laves e cps = contagens por segundo..... 36

Figura 18 – Difratoograma dos precipitados extraídos via eletroquímica com os picos identificados. Sendo C = carbeto M_{23}C_6 , σ = fase sigma, η = fase de Laves e cps = contagens por segundo. 38

Figura 19 - Difratoograma dos precipitados extraídos via química com os picos identificados. Sendo C = carbeto M_{23}C_6 , σ = fase sigma, η = fase de Laves e cps = contagens por segundo. 38

Figura 20 – Microscopia eletrônica de varredura realizada com elétrons retroespalhados e 5000 vezes de aumento na amostra dos precipitados extraídos.

..... 42

Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura realizada com elétrons secundários e 20000 vezes de aumento na amostra dos precipitados extraídos.

..... 42

Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura realizada com elétrons retroespalhados e aumento 5000 vezes com áreas de EDS nos precipitados extraídos..... 43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições padronizadas dos aços inoxidáveis austeníticos [1].	4
Tabela 2 – Composição química em porcentagem em massa da liga 316L estudada na referência [10].	11
Tabela 3 - Tabela com as estruturas cristalinas e composições químicas das principais possíveis fases intermetálicas que podem aparecer nos aços inoxidáveis austeníticos [3].	15
Tabela 4 - Composição química em porcentagem em massa da liga 316L que compõe o tubo estudado no trabalho.	27
Tabela 5 – Resultados e erros de medição das microanálises químicas realizadas na Figura 15.	33
Tabela 6 – Comparação da composição química em porcentagem em massa da liga antes com depois do envelhecimento.	34
Tabela 7 - Comparação da composição química em porcentagem em massa dos EDS Spot realizados com a composição química da fase sigma da referência [17].	35
Tabela 8 – Tabela com os parâmetros de rede dos precipitados identificados nos difratogramas.	40
Tabela 9 - Resultados e erros de medição das microanálises químicas realizadas na Figura 22.	44

Tabela 10 – Tabela comparativa da composição química em porcentagem em massa da microanálise química da área 3 com a média do EDS Spot da Figura 16 e com a média da referência [10]. 44

Tabela 11 – Tabela comparativa com a média dos resultados obtidos pelas microanálises químicas das áreas 1, 2, 4 e 5..... 45

Tabela 12 – Tabela com a comparação entre a composição química em porcentagem massa da média das microanálises químicas das áreas 1, 2, 4 e 5 com as fases $M_{23}C_6$ e a de Laves. 46

Tabela 13 – Tabela com os resultados da simulação termodinâmica 46

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Aços inoxidáveis austeníticos	2
2.2	Elementos de ligas e seus efeitos	4
2.2.1	Cromo	5
2.2.2	Níquel	6
2.2.3	Molibdênio	7
2.2.4	Manganês	7
2.2.5	Silício	7
2.2.6	Nióbio e Titânio	8
2.2.7	Carbono	8
2.2.8	Nitrogênio	8
2.3	Diagramas de fase e TTP	9
2.3.1	Diagrama de fase	9
2.3.2	Diagrama TTP	11
2.4	Fases que precipitam ao longo do envelhecimento	13
2.4.1	Carbeto $M_{23}C_6$	13
2.4.2	Carbeto M_6C	14
2.4.3	Fases intermetálicas	15
3	Objetivos	19
4	Materiais e Métodos	19
4.1	Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de varredura	20
4.2	Difração de raios X	21
4.3	Extração dos precipitados	21
4.3.1	Extração via eletroquímica	21
4.3.2	Extração via química	24
4.3.3	Filtragem dos precipitados e análise	24
4.4	Simulação termodinâmica	26
5	Resultados e Análise	27
5.1	Análise prévia	27
5.2	Microscopia óptica e análise	28
5.3	Microscopia eletrônica de varredura e análise	29
5.4	Espectroscopia de energia por dispersão de raios X e análise	32
5.5	Difração de raios X e análise	36
5.6	Extração de precipitados e análise	37
5.6.1	Difração de raios X e análise	38
5.7	Microscopia eletrônica de varredura com microanálises químicas e análise	41
5.8	Simulação termodinâmica e análise	46
6	Conclusão	47
7	Referências	50

1 Introdução

Os aços inoxidáveis possuem uma combinação de características que os tornam bastante importantes, sendo elas: excelente resistência à corrosão, grande variedade de níveis de resistência mecânica, boa conformabilidade e uma boa estética visual [1]. Com isso esses materiais possuem uma grande variedade de aplicações, que vão desde cubas de pias de cozinha até tubulações de reatores nucleares.

Para uma liga à base de ferro possuir a classificação de aço inoxidável, ela deve possuir no mínimo 11% de cromo em massa na sua composição, já que esta quantidade garante a formação da camada passiva de óxido rica em cromo que impede a corrosão da liga. Outros elementos também podem ser adicionados de forma a melhorar diversas características, entre eles o níquel, molibdênio, titânio e nióbio [1]. Mais à frente haverá uma seção sobre a função e efeitos deles. Além disso os aços inoxidáveis são divididos em 5 categorias: ferrítico, martensítico, austenítico, duplex e endurecidos por precipitação, sendo as quatro primeiras divisões baseadas na estrutura cristalográfica do material e a última no tipo de tratamento térmico utilizado [1,2].

Das classes ditas anteriormente, a que possui maior produção industrial é a dos aços inoxidáveis austeníticos, sendo que 2/3 da produção mundial de aços inoxidáveis são dessa categoria [3]. Isso se deve à combinação favorável das seguintes propriedades: resistência à oxidação, resistência mecânica a quente, trabalhabilidade, soldabilidade e tenacidade mesmo em temperaturas criogênicas [1,4]. No tópico a seguir será abordado mais sobre as características e composição dessa categoria dos aços inoxidáveis.

Como dito anteriormente, os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma grande quantidade de elementos de ligas para satisfazer suas propriedades. Porém, essa característica também traz desvantagens, sendo a instabilidade da microestrutura a pior. Com isso, a liga tem grande tendência de formar outras fases em várias etapas de sua vida, ou seja, durante a sua fabricação, estoque e operação. A maioria das fases formadas são indesejadas e causam efeitos negativos para o material, como por exemplo: perda de tenacidade e diminuição da resistência à oxidação gerada pelo empobrecimento da matriz em elementos de liga. Por causa disso, o estudo sobre estas fases tem grande importância na avaliação da utilização, fabricação e desenvolvimento destas ligas.

O material estudado neste trabalho foi uma tubulação utilizada na empresa da indústria petroquímica Braskem, que possuía 8 polegadas de diâmetro nominal, era constituída de aço AISI 316L e que trabalhou por aproximadamente 11,5 anos a 640 °C. Para a caracterização da evolução de sua microestrutura, ou seja, das fases que se formaram e que foram consumidas, utilizaram-se as técnicas de difração de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia por dispersão de raios X e simulações no *software* Thermo-Calc.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Aços inoxidáveis austeníticos

Os aços inoxidáveis austeníticos são não magnéticos e possuem matriz austenítica, cuja estrutura cristalina é cúbica de face centrada (CFC). Essa estrutura garante com que eles sejam tenazes e dúcteis, mesmo em temperaturas

criogênicas. Além disso, eles não perdem a resistência mecânica a elevadas temperaturas de forma rápida como os aços ferríticos [1]. Para a estabilização da estrutura austenítica, é comumente utilizado níquel, acima de 8% em massa, além de outros elementos de ligas, tais como nitrogênio, manganês e carbono [5]. A resistência à corrosão desses aços é mais elevada quanto maior for a quantidade de cromo em sua composição, mas essa característica também pode ser melhorada ao se adicionar outros elementos de liga. Por exemplo, o molibdênio aumenta a resistência à corrosão localizada e o titânio prevê contra a corrosão intergranular [6]. Porém molibdênio, titânio e cromo são estabilizadores da ferrita, e com isso é necessário elevar a quantidade de elementos austenitizantes. Aços austeníticos também possuem boa soldabilidade e podem ser soldados por diversas técnicas, dado que não mudam de fase com o tratamento térmico da soldagem. Além disso, as juntas de solda são dúcteis e tenazes e não é necessário que sejam pré-aquecidas [2]. Porém, eles possuem os seguintes problemas: sensitização, trinca a quente e microsegregação de elementos formadores de eutéticos. O primeiro problema é solucionado ao se utilizar elementos estabilizadores de carbeto ou ao se reduzir o carbono para grau L, que significa possuir menos que 0,03% de C na composição. Já os dois últimos problemas são solucionados ao se adicionar metais de enchimento na soldagem, de forma a se obter um teor de 4 a 5% em volume de ferrita delta residual, a qual possui a capacidade de dissolver os elementos formadores de eutéticos e de acomodar as tensões térmicas que ocorrem no resfriamento [6]. Por fim, é possível notar que todas essas características são dependentes dos elementos de liga presentes nesses aços. Com isso, para se projetar as propriedades da liga e conseguir prever seu comportamento durante o serviço, é necessário conhecer

o efeito de cada um dos elementos adicionados e a influência na estabilidade termodinâmica da liga em diferentes condições, assuntos que serão discutidos nos próximos tópicos. A Tabela 1 abaixo apresenta as composições padronizadas dos aços inoxidáveis austeníticos:

Tabela 1 - Composições padronizadas dos aços inoxidáveis austeníticos [1].

Type	UNS No.	Composition, % ^(a)							
		C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Other
201	S20100	0.15	5.5-7.5	1.00	16.0-18.0	3.5-5.5	0.06	0.03	0.25 N
202	S20200	0.15	7.5-10.0	1.00	17.0-19.0	4.0-6.0	0.06	0.03	0.25 N
205	S20500	0.12-0.25	14.0-15.5	1.00	16.5-18.0	1.0-1.75	0.06	0.03	0.32-0.40 N
301	S30100	0.15	2.0	1.00	16.0-18.0	6.0-8.0	0.045	0.03	...
302	S30200	0.15	2.0	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03	...
302B	S30215	0.15	2.0	2.0-3.0	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03	...
303	S30300	0.15	2.0	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.20	0.15 min	0.6 Mo ^(b)
303Se	S30323	0.15	2.0	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.20	0.06	0.15 min Se
304	S30400	0.08	2.0	1.00	18.0-10.0	8.0-10.5	0.045	0.03	...
304H	S30409	0.04-0.10	2.0	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03	...
304L	S30403	0.03	2.0	1.00	18.0-20.0	8.0-12.0	0.045	0.03	...
304LN	S30453	0.03	2.0	1.00	18.0-20.0	8.0-12.0	0.045	0.03	0.10-0.16 N
302Cu	S30430	0.08	2.0	1.00	17.0-19.0	8.0-10.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Cu
304N	S30451	0.08	2.0	1.00	18.0-20.0	8.0-10.5	0.045	0.03	0.10-0.16 N
305	S30500	0.12	2.0	1.00	17.0-19.0	10.5-13.0	0.045	0.03	...
308	S30800	0.08	2.0	1.00	19.0-21.0	10.0-12.0	0.045	0.03	...
309	S30900	0.20	2.0	1.00	22.0-24.0	12.0-15.0	0.045	0.03	...
309S	S30908	0.08	2.0	1.00	22.0-24.0	12.0-15.0	0.045	0.03	...
310	S31000	0.25	2.0	1.50	24.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
310S	S31008	0.08	2.0	1.50	24.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
314	S31400	0.25	2.0	1.5-3.0	23.0-26.0	19.0-22.0	0.045	0.03	...
316	S31600	0.08	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo
316F	S31620	0.08	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.20	0.10 min	1.75-2.5 Mo
316H	S31609	0.04-0.10	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo
316L	S31603	0.03	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo
316LN	S31653	0.03	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo; 0.10-0.16 N
316N	S31651	0.08	2.0	1.00	16.0-18.0	10.0-14.0	0.045	0.03	2.0-3.0 Mo; 0.10-0.16 N
317	S31700	0.08	2.0	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Mo
317L	S31703	0.03	2.0	1.00	18.0-20.0	11.0-15.0	0.045	0.03	3.0-4.0 Mo
321	S32100	0.08	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-12.0	0.045	0.03	5 × %C min Ti
321H	S32109	0.04-0.10	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-12.0	0.045	0.03	5 × %C min Ti
330	N08330	0.08	2.0	0.75-1.5	17.0-20.0	34.0-37.0	0.04	0.03	...
347	S34700	0.08	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	10 × %C min Nb
347H	S34709	0.04-0.10	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	8 × %C min – 1.0 max Nb
348	S34800	0.08	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	0.2 Co; 10 × %C min Nb; 0.10 Ta
348H	S34809	0.04-0.10	2.0	1.00	17.0-19.0	9.0-13.0	0.045	0.03	0.2 Co; 10 × %C min – 1.0 max Nb; 0.10 Ta
384	S38400	0.08	2.0	1.00	15.0-17.0	17.0-19.0	0.045	0.03	...

(a) Single values are maximum values unless otherwise indicated. (b) Optional

2.2 Elementos de ligas e seus efeitos

Como apresentado anteriormente, os aços inoxidáveis austeníticos possuem uma grande quantidade de elementos de ligas para comporem suas propriedades. O diagrama ilustrado na Figura 1 abaixo utiliza como ponto de

partida a liga 304 e mostra a evolução para as outras ligas ao se adicionar elementos de ligas com base em suas funções:

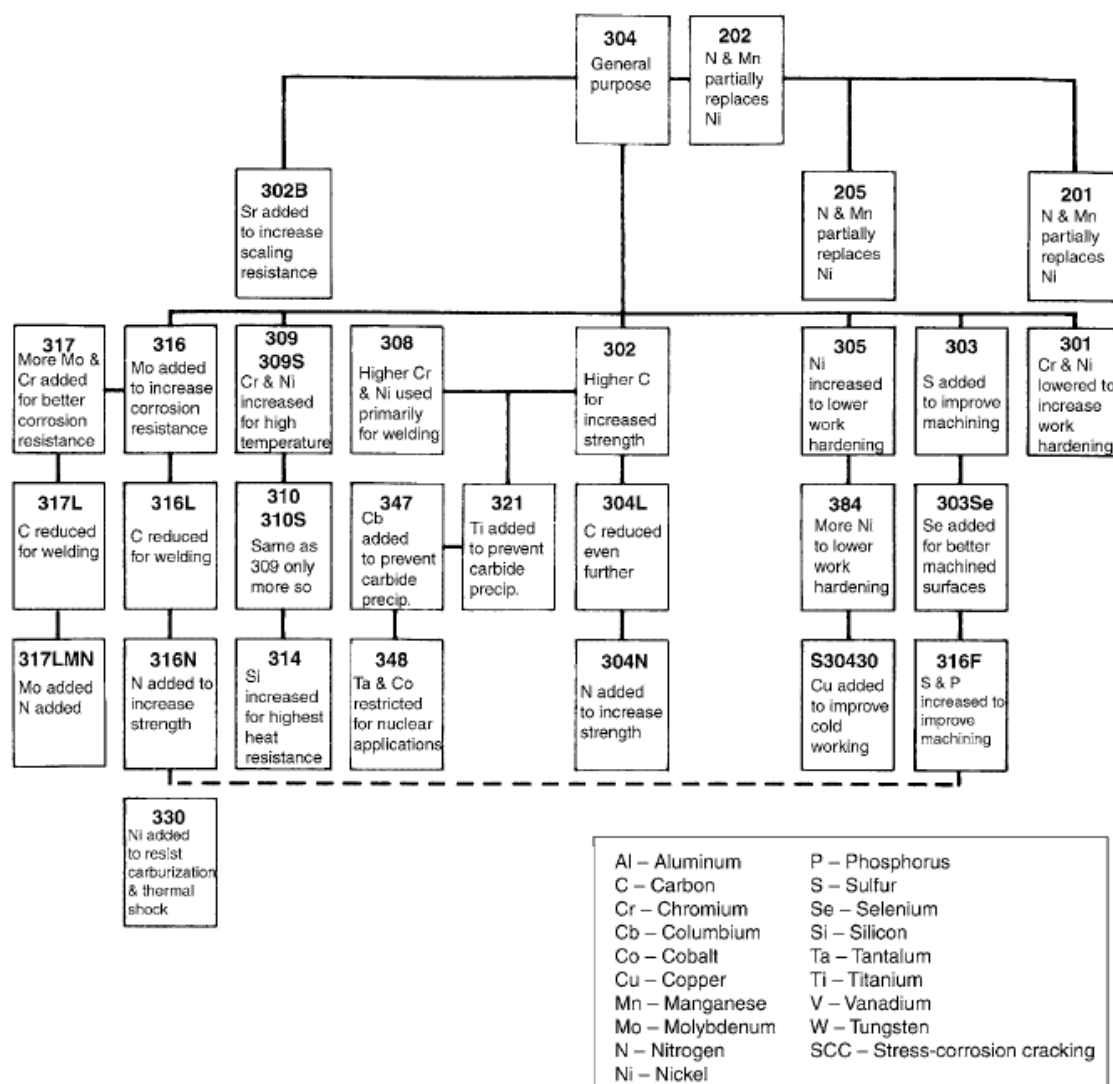


Figura 1 - Diagrama da evolução dos aços inoxidáveis austeníticos com base nos elementos de liga [4].

Nos tópicos a seguir, serão apresentados os efeitos e funções dos principais elementos de ligas presentes nesses aços.

2.2.1 Cromo

O cromo é o elemento de liga mais importante quando se trata da resistência a corrosão dos aços inoxidáveis, pois ele é o responsável por passivar a liga. O valor mínimo necessário para que ocorra esse efeito é de 11 % em

massa, sendo que quanto maior esse valor, maior a resistência a corrosão [5,7]. Porém o cromo é um elemento que estabiliza a ferrita, e com isso um teor excessivo causa o aumento de ferrita delta residual nos aços inoxidáveis austeníticos. Outra característica desse elemento é o fato de ele ser um forte formador de carbeto, sendo o mais comum o $M_{23}C_6$. O “M” da fórmula é predominantemente Cr, porém pode conter Fe e Mo [5]. O cromo também é um dos principais elementos formadores das fases intermetálicas: ele está presente nas fases sigma (σ), chi (χ) e de Laves (η), possuindo a primeira uma maior concentração de cromo [5,8].

2.2.2 Níquel

O níquel tem como função estabilizar a austenita, que é a fase matriz dos aços inoxidáveis austeníticos. Para que este elemento de liga cumpra esta função, é normalmente adicionado um valor mínimo de 8% em massa na liga, de forma que a austenita seja estabilizada a temperatura ambiente [2]. Existem aços inoxidáveis que possuem um teor menor, que são a série 200, sendo adicionados nitrogênio e manganês para balancear a falta do níquel [3]. Com a estabilização dessa fase, todas as características mecânicas mencionadas no tópico aços inoxidáveis austeníticos são garantidas. Porém, esse elemento de liga reduz a resistência contra a fragilização por corrosão sob tensão quando o seu teor está entre 8 a 12% na composição da liga [2]. Além disso, ele reduz a solubilidade do carbono na matriz favorecendo a formação do carbeto $M_{23}C_6$. Por fim, ele reduz a cinética de precipitação das fases intermetálicas [5,8].

2.2.3 Molibdênio

O molibdênio está presente em alguns aços inoxidáveis austeníticos, e ele tem como função elevar fortemente a resistência à corrosão localizada. Ele também traz o benefício de melhorar a resistência à fluência [8]. Além desses efeitos, o molibdênio também eleva a resistência mecânica a alta temperatura. Entretanto, essa consequência pode ser considerada uma desvantagem, pois isso dificultará a conformação a quente [5]. Outro efeito desse elemento de liga é ser estabilizador da ferrita, e como explicado no tópico do cromo isso é um problema para os aços inoxidáveis austeníticos. Por fim, ele também é formador de carbeto e fases intermetálicas, sendo a principal a fase de Laves [4,5].

2.2.4 Manganês

O manganês está presente em todos os aços. No caso dos aços inoxidáveis austeníticos, sua porcentagem em massa varia de 1 a 2%. Esse elemento de liga é estabilizante da austenita, e como dito anteriormente na descrição do níquel, ele pode ser utilizado como complementar nos aços inoxidáveis de série 200. Além disso, o manganês aumenta a solubilidade do nitrogênio na liga [3,5].

2.2.5 Silício

O silício, como o manganês, está presente em todos os aços. Sua porcentagem em massa nos aços inoxidáveis austeníticos costuma ser menor que 1%, pois ele estabiliza a ferrita, forma fases intermetálicas fragilizantes com o Fe e o Cr e segrega durante a solidificação resultando na formação de eutéticos com baixo ponto de fusão. Porém, o Si aumenta a fluidez da liga, fator que colabora para a soldagem [5,6].

2.2.6 Nióbio e Titânio

Os elementos de liga nióbio e titânio são formadores de carbeto do tipo MC, que são resistentes a solubilização durante tratamentos térmicos e soldagem. Por causa desse efeito eles diminuem a concentração de carbono na matriz de modo a prevenir a formação de $M_{23}C_6$, que é rico em cromo e causa sensitização [5,6]. No entanto, o Nb e o Ti são estabilizadores da ferrita e neutralizam o poder do carbono de estabilizar a austenita.

2.2.7 Carbono

O carbono é um elemento de liga bem comum nos aços, sendo conhecido o fato de que ele aumenta a resistência mecânica da liga por efeito de soluto intersticial e de que estabiliza fortemente a austenita [6]. Além disso, ele também reduz a quantidade de ferrita delta residual nos aços inoxidáveis austeníticos e minimiza a precipitação da fase sigma, em consequência dessa fase intermetálica possuir baixa solubilidade em carbono e ter cromo em sua composição, que é o mesmo elemento componente da fase $M_{23}C_6$ [6,7]. Como discutido anteriormente nas seções do cromo, molibdênio, nióbio e titânio, a formação de carbeto causa a corrosão intergranular, com isso sua porcentagem em massa nos aços inoxidáveis austeníticos é inferior a 0,25%. Para ligas de grau L (*low-carbon*) essa concentração é inferior a 0,04%, pois isso evita a sensitização do aço [5].

2.2.8 Nitrogênio

O nitrogênio, de forma semelhante ao carbono, endurece significativamente a liga por efeito de solução sólida e é um grande estabilizador da austenita. Além disso, ele não tem sua solubilidade reduzida no sistema Fe-

Cr-Ni, e com isso não é suscetível à formação de precipitados indesejados [5]. Outra característica é o fato da sua adição elevar a resistência à corrosão localizada. Por fim, ele dificulta a precipitação das fases intermetálicas e do carbeto $M_{23}C_6$, devido à sua baixa solubilidade nesses precipitados [5,6].

2.3 Diagramas de fase e TTP

Os diagramas de fases são uma importante ferramenta para se prever as fases presentes no material, a cada temperatura, em equilíbrio termodinâmico. Porém a quantidade de elementos de liga presente nesses aços faz com que o estudo e a montagem destes diagramas sejam dificultados, pois, os cálculos termodinâmicos se tornam complexos e a cinética das transformações para se atingir o equilíbrio são relativamente lentas, devido à baixa difusividade dos elementos na austenita. Por exemplo, a formação da fase sigma no aço 316 pode levar centenas de horas. Outro fator que faz o estudo ser limitado é a baixa disponibilidade de diagramas quaternários para a consulta e estudo [3].

Os diagramas TTP (Temperatura-Tempo-Precipitação) também sofrem desta baixa disponibilidade e dificuldade de montagem, devido às mesmas justificativas citadas acima. Seria necessário um grande número de amostras e tempo para se construir um diagrama completo e abrangente. Mais informações a respeito dos dois tipos de diagrama serão apresentadas a seguir.

2.3.1 Diagrama de fase

Com base nos elementos de liga presentes no aço inoxidável avaliado neste trabalho, 316 L, os diagramas de fase ternário Fe-Cr-Mo e o quaternário Fe-Cr-Ni-Mo são mostrados, respectivamente, nas Figuras 2 e 3.

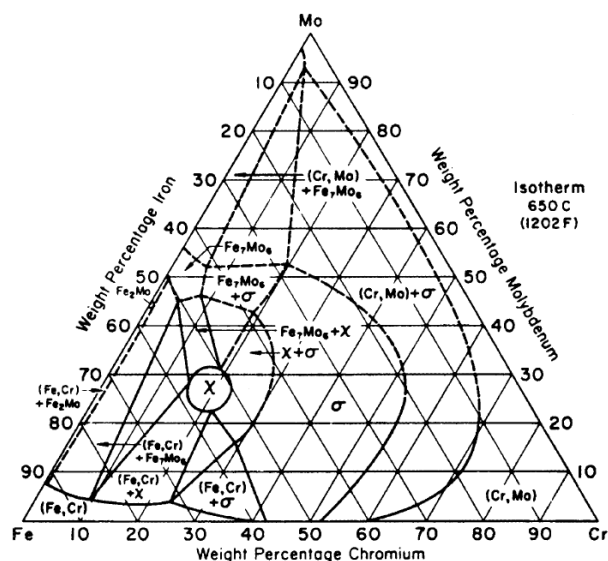


Figura 2 - Diagrama de equilíbrio Fe-Cr-Mo na isoterma 650 °C [9]. (Fe,Cr) = solução sólida, (Cr,Mo) = solução sólida, Fe_7Mo_6 = fase um (μ), σ = fase sigma, χ = fase chi

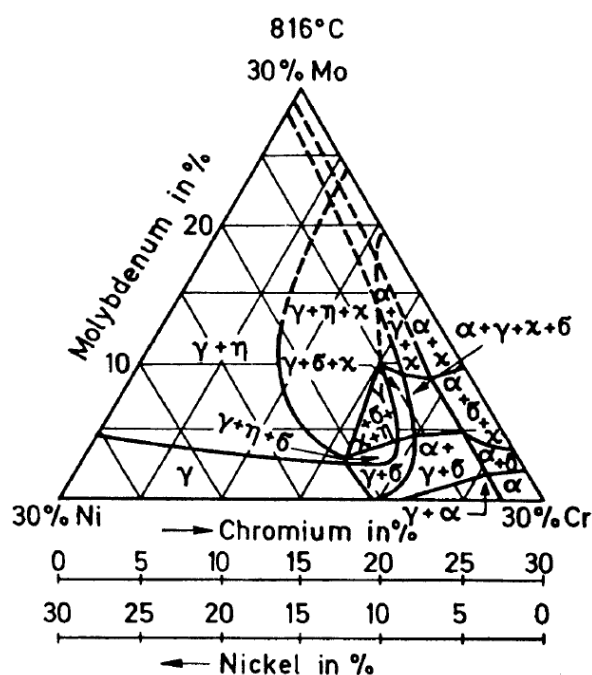


Figura 3 - Diagrama de fase Fe-Cr-Ni-Mo na isoterma 816 °C e com 70% em massa de ferro [6]. α = ferrita, γ = austenita, σ = fase sigma, χ = fase chi, η = fase Laves

O ternário Fe-Cr-Mo com isoterma a 650 °C revela a presença das seguintes fases: ferrita, sigma, chi e a de Laves. Porém, não há a austenita devido ao efeito ferritizante do molibdênio e do cromo. Outro problema semelhante a esse é a falta do carbono, que como discutido na seção sobre elementos de ligas, gera a possível formação de carbeto.

O quaternário Fe-Cr-Ni-Mo com 70% em massa de ferro na isoterma 816 °C mostra a existência das mesmas fases do ternário, com a adição da austenita. Isso se deve à presença do níquel, que é austenitizante. Porém, nele também há falta de outros

elementos de liga, e com isso existe a possibilidade de haver outras fases presentes na isoterma, ou até mesmo o desaparecimento das existentes.

Por fim, diagramas de fases não levam em conta os fatores cinéticos. Com isso é necessária a consulta em outros tipos de diagramas, como os diagramas TTP.

2.3.2 Diagrama TTP

B. Weiss e R. Stickler pesquisaram sobre a instabilidade das fases do aço inoxidável austenítico da série 316 durante a exposição a alta temperatura [10]. Durante este trabalho, eles construíram diagramas TTP e estudaram as fases formadas. Dentre os diagramas montados, há o do aço inoxidável 316L. Para a construção desse diagrama, eles preparam dois conjuntos de amostras, “alloy 1” e “alloy 2”. O primeiro conjunto foi tratado termicamente a 1090 °C durante uma hora para a solubilização dos precipitados e posteriormente temperado em água. Já o segundo conjunto também recebeu o mesmo tratamento que anterior, em uma diferente temperatura de solubilização, 1260 °C, e por uma hora e meia. Após o tratamento térmico de solubilização, os dois conjuntos foram expostos ao tratamento de envelhecimento por diversas temperaturas e tempo de exposição, com o intuito de se abranger um intervalo de temperatura de 400 °C a 900 °C e de tempo e exposição de 1 minuto até 3000 horas. A Tabela 2 de composição química da liga 316 L comercial estudada no artigo da referência [10] é apresentada a seguir. Já o diagrama TTP é mostrado na Figura 4.

Tabela 2 – Composição química em porcentagem em massa da liga 316L estudada na referência [10].

Elemento químico	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
Massa (%)	0,023	17,3	13,1	2,66	1,74	0,73	Balanço

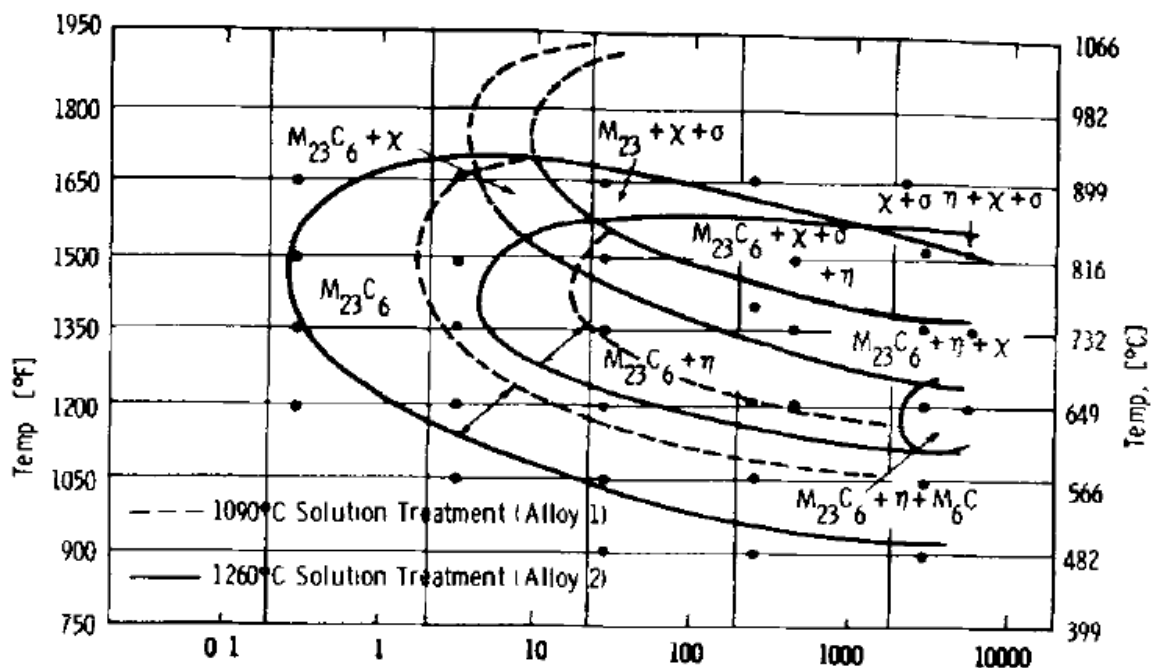


Figura 4 – Em cima: Diagrama TTP do aço inoxidável da série 316L tratado termicamente para solubilização por 1,5 horas e temperado em água [4].

Este diagrama apresenta a formação das fases: carbeto $M_{23}C_6$ e M_6C , sigma, chi, Laves. No intervalo de temperatura de aproximadamente 900 °C a 500 °C a primeira fase a se formar é o carbeto $M_{23}C_6$, devido ao fato da matriz estar supersaturada em carbono [10]. Além disso, essa fase tem sua cinética de precipitação atrasada quando o tratamento térmico de solubilização é realizado a uma temperatura mais elevada. Isso ocorre devido ao fato dos grãos serem maiores a uma temperatura maior de tratamento, e com isso a área superficial de contornos de grãos é reduzida [3, 10]. Como esses precipitados têm preferência de formação nessa região, ocorre o efeito mencionado anteriormente. As fases intermetálicas são formadas após tempos maiores de envelhecimento, devido à baixa difusividade de seus elementos formadores e pequena solubilidade de carbono. Outra característica notável é que uma maior temperatura de solubilização não afetou a cinética de precipitação delas, uma vez que essa variável não é tão expressiva quanto as duas descritas anteriormente [10]. Por

fim, o carbeto M_6C precipita somente após aproximadamente 1000 horas de envelhecimento e no intervalo de temperatura de 600 a 700°C. O motivo disso é o fato de ele ser composto majoritariamente por molibdênio, que possui baixa difusividade na austenita. Na próxima seção haverá uma descrição mais detalhadas dessas fases apresentadas nos diagramas de fases e TTP.

2.4 Fases que precipitam ao longo do envelhecimento

2.4.1 Carbeto $M_{23}C_6$

A solubilidade do carbono na austenita diminui rapidamente com a redução da temperatura e também com a presença de elementos de liga, tais como Cr, Mo e Ni. Portanto, a presença desta fase nos aços inoxidáveis austeníticos é relativamente comum. A estrutura cristalina deste carbeto é CFC com 116 átomos por célula unitária, sendo 92 átomos metálicos e 24 átomos carbono [3,7,10]. A letra M pode ser referente aos seguintes elementos: Cr, Mo, Ni e Fe. Por causa disso, a presença desta fase reduz a resistência à oxidação da liga, principalmente pela formação do $Cr_{23}C_6$, deixando-a susceptível à corrosão intergranular. O parâmetro de rede mais comum para o $Cr_{23}C_6$ puro é 10,638 Å. Este valor pode aumentar quando o molibdênio está presente e pode diminuir com a introdução de ferro, com isso o intervalo presente na literatura para o parâmetro de rede desta fase é de 10,57 Å a 10,68 Å [7,10].

O $M_{23}C_6$ possui precipitação favorável nestes locais na seguinte ordem decrescente: contornos de grão, contornos incoerentes de macla, contornos coerentes de macla e no interior de grãos em discordâncias. Os precipitados formados no interior dos grãos possuem a seguinte relação de orientação com a

matriz austenítica: $\{001\}_{\gamma} // \{001\}_{M_{23}C_6}$, $\langle 100 \rangle_{\gamma} // \langle 100 \rangle_{M_{23}C_6}$. Já os que cresceram em contorno de grão possuem uma boa relação de coerência com um dos grãos, e tem um crescimento preferencial na direção do grão em que eles são incoerentes [3,7,10]. Esse carbeto pode apresentar várias morfologias, como a forma de bastonete. Os fenômenos de precipitação e dissolução do carboneto também estão relacionados às fases intermetálicas presentes na estrutura. Para temperaturas abaixo de 900 °C o carbeto $M_{23}C_6$ precipita em primeiro lugar por razões cinéticas descritas anteriormente com o diagrama TTP. Teoricamente as fases chi e de Laves poderiam precipitar junto com o carboneto, porém isto não ocorre devido à difusão mais lenta de seus formadores, fazendo com que isso ocorra depois. Quando a matriz fica praticamente isenta de carbono a fase sigma começa a precipitar. Com precipitação das fases intermetálicas a matriz começa empobrecer em Cr e Mo, e com isso a solubilidade do carbono aumenta, causando a dissolução do $M_{23}C_6$ [3,7,10].

2.4.2 Carbeto M_6C

O carbeto M_6C possui estrutura cristalina CFC com 112 átomos por célula unitária, onde 96 são metálicos e 16 de carbono. O seu parâmetro de rede pode variar de 10,85 Å a 11,28 Å [3]. A similaridade desse carbeto com o $M_{23}C_6$ torna sua identificação através de difração de elétrons e microscopia eletrônica de transmissão dificultada [3,10]. Essa fase é frequentemente encontrada em aços que contêm molibdênio, tungstênio e nióbio, sendo o primeiro elemento de liga mais relevante. No entanto, esse carbeto não costuma aparecer em aços inoxidáveis austeníticos da série 316 [10]. A estequiometria dessa fase costuma ser Fe_3M_3C , onde M pode ser molibdênio, tungstênio ou nióbio. Outra

característica dessa fase é que ela pode dissolver nitrogênio, e com isso aços que possuem esse elemento de liga são capazes de precipitar esse carbeto de forma preferencial em relação ao $M_{23}C_6$. [3,7]. Por fim, Goldshmidt sugeriu que esse carbeto pode se originar através da dissolução de molibdênio no $M_{23}C_6$ durante o envelhecimento [11].

2.4.3 Fases intermetálicas

Como visto nos diagramas de fase e TTP, as fases intermetálicas que se formam são sigma, chi e Laves. As fases sigma e chi normalmente são indesejáveis, pois elas causam perda de ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão devido ao empobrecimento da matriz nos elementos de liga Cr, Mo, Ti, Nb e V durante a sua formação. A fase de Laves também traz estes problemas devido ao consumo dos elementos de liga Mo, Ti e Nb durante o seu crescimento, porém ela tem um forte efeito de endurecimento por precipitação [7]. A Tabela 3 abaixo apresenta os dados cristalográficos e composição destas fases:

Phase	Unit cell	Atoms per cell	Space group	Lattice parameters (nm)	Composition	Occurrence
Sigma (σ)	bct	30	$P4_2/mnm$	$a = 0.87-0.92$ $c = 0.4554-0.48$	$(Fe,Ni)_x(Cr,Mo)_y$	AISI 304; AISI 304L; AISI 316; AISI 316L; AISI 321; AISI 347
Chi (χ)	bcc	58	$I43m$	$a = 0.881-0.895$	$(Fe,Ni)_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	AISI 316; AISI 316L; AISI 321
Laves (η)	hex.	12	$P6_3/mmc$	$a = 0.473-0.483$ $c = 0.772-0.786$	Fe_2Mo ; Fe_2Nb ; Fe_2Ta ; Fe_2Ti ; Fe_2W	AISI 316; AISI 316L; AISI 321; AISI 347

Tabela 3 - Tabela com as estruturas cristalinas e composições químicas das principais possíveis fases intermetálicas que podem aparecer nos aços inoxidáveis austeníticos [3].

2.4.3.1 Fase sigma (σ)

A fase sigma está presente em uma série de binários, ternários e quaternários, tais como: Fe - Cr, Fe - Mo, Fe - Cr - Ni, Fe - Cr - Mo e Fe - Cr - Ni

– Mo. A sua formação nos aços inoxidáveis costuma ocorrer entre 550 °C a 900 °C, e ela apresenta uma morfologia diversificada, porém a mais comum é a equiaxial [3]. Sua composição química varia bastante, contudo nas ligas AISI 316 e AISI 316L essa grandeza já foi encontrada com a seguinte composição em massa: Fe = 55%, Cr = 29%, Mo = 11% e Ni = 5% [3,7]. Essa fase possui uma cinética de precipitação muito baixa, podendo levar centenas e as vezes milhares de horas [3,7]. Há três razões para esse fato: o carbono é insolúvel na fase sigma, e com isso a sua formação só ocorre quando todo o carbono presente na matriz for consumido por outra fase; o segundo motivo é o fato de sua célula unitária ser tetragonal e a matriz ser cúbica, e com isso a sua nucleação se torna difícil e sempre incoerente; o último motivo é seus elementos constituintes serem substitucionais, e portanto a difusividade deles na matriz é lenta. Devido à sua alta energia de interface, a fase sigma nucleia em junções triplas de grãos, contornos de grãos e contornos de macla [3,7,10]. Weiss e Stickler observaram que o aumento de molibdênio nessa fase faz com que seu parâmetro de rede a_0 aumente, porém o parâmetro c_0 não sofre alteração [10]. Os aços do tipo 304, 316, 321 e 347, devido aos seus valores de cromo e níquel equivalentes, possuem ferrita delta residual em sua microestrutura. Essa característica é indesejável, pois a austenita e a ferrita possuem características mecânicas e eletroquímicas diferentes, além da fase ferrita favorecer a formação da fase sigma através da reação de descomposição eutetóide $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$. A taxa de formação da sigma por essa reação pode ser 100 vezes maior [3,7]. Segue abaixo o modelo da evolução da microestrutura:

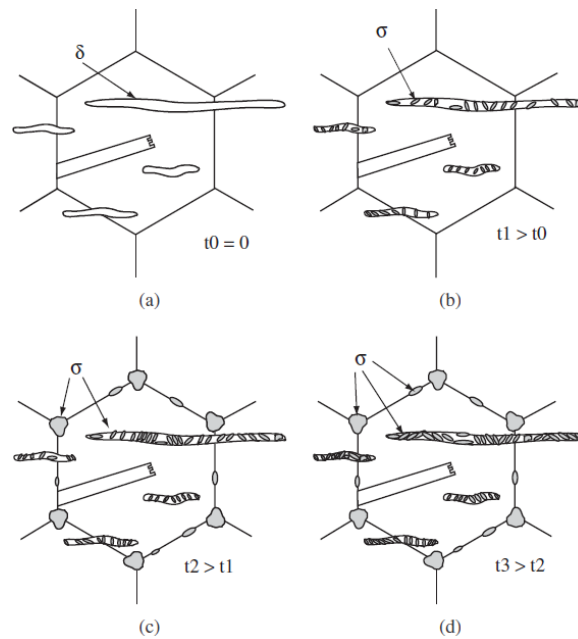


Figura 5 - Representação esquemática da precipitação da fase sigma no aço inoxidável austenítico com ferrita delta residual [12].

2.4.3.2 Fase chi (χ)

A fase chi é encontrada em sistemas Fe-Cr-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti, e as composições encontradas respectivamente a estes sistemas foram Fe₃₆Cr₁₂Mo₁₀ e Fe₃₅Cr₁₃Ni₃Ti₇ [7]. A sua precipitação ocorre para envelhecimento ou serviço a temperaturas entre 550 a 900 °C, sendo necessária a presença do Mo ou Ti na liga. A sua nucleação ocorre principalmente em contornos de grão, contornos incoerentes de maclas, contornos coerentes de maclas e em discordâncias presentes no interior dos grãos [3,7,10]. A composição da fase chi é próxima à de sigma, porém a chi pode dissolver o carbono presente na matriz. Outra característica semelhante entre essas fases é o fato de apresentarem uma morfologia variada [3,7,10]. Diferentemente da sigma a chi pode ser coerente com a matriz da seguinte maneira: $(111)_\gamma // (110)_\chi$, $[01\bar{1}]_\gamma // [\bar{1}10]_\chi$ e $[\bar{2}11]_\gamma // [001]_\chi$. Além dessas características, o fato dela poder dissolver o carbono e possuir uma fácil nucleação faz com que ela preceda a formação da fase sigma [3,7].

2.4.3.3 Fase de Laves (η)

As fases de Laves mais comuns nos aços inoxidáveis austeníticos são Fe_2Mo , Fe_2Nb e Fe_2Ti , sendo que no aço 316 com molibdênio maior que 2% em peso e longo tempo de envelhecimento foi encontrada com composição Fe_2Mo [3,7]. Para ligas contendo Mo e/ou Ti a sua precipitação ocorre para temperaturas abaixo de 850 °C, porém a presença do Nb na composição eleva esta temperatura para 950 °C [3]. Essa fase nucleia predominantemente em discordâncias e possui morfologia variada [3,10]. Quando a fase de Laves possui composição Fe_2Nb , causa um considerável endurecimento por precipitação e pode ser coerente com a matriz com as seguintes relações: $\{111\}_\gamma // \{0001\}_{\text{Fe}_2\text{Nb}}$ e $[\bar{1}10]_\gamma // [10\bar{1}0]_{\text{Fe}_2\text{Nb}}$ [3].

2.4.3.4 Competição entre as fases intermetálicas

Hull, em um de seus trabalhos, desenvolveu uma fórmula empírica de cromo equivalente, a partir da análise de 450 corridas [13]. Segue abaixo a equação, em porcentagem em massa:

$$\begin{aligned} \text{Cr equiv.} = & (\% \text{Cr}) + 0,31(\% \text{Mn}) + 1,76(\% \text{Mo}) + 0,97(\% \text{W}) + 2,02(\% \text{V}) + 1,58(\% \text{Si}) + \\ & 2,44(\% \text{Ti}) + 1,70(\% \text{Nb}) + 1,22(\% \text{Ta}) - 0,226(\% \text{Ni}) - 0,177(\% \text{Co}) \end{aligned}$$

Com essa fórmula, Leitnaker e Bentley [14] sugeriram que para valores de cromo equivalente acima de 17,8 a liga teria susceptibilidade a formação de fase sigma, e se contivesse molibdênio em sua composição, também de fase chi. Como dito anteriormente a fase chi pode dissolver carbono, com isso ela será favorecida em relação a sigma durante o envelhecimento se o aço possuir teores C e Mo altos.

A fase sigma e a de Laves possuem uma competição mais crítica, pois a uma série de binários a base de Fe em que as duas podem ser formadas. Por exemplo nos sistemas Fe – Mo, Fe – Nb e Fe – W, os estabilizadores da fase sigma são na seguinte ordem crescente: $Ti > V > Nb > Cr$. Já os da Laves são: $Zr > Nb > Ti > V$. Portanto o fator determinante nessa competição é o balanço de estabilizadores na matriz [7].

3 Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste em caracterizar a microestrutura do tubo de aço inoxidável AISI 316L utilizado na empresa da indústria petroquímica Braskem, com auxílio de técnicas complementares e comparar os resultados com os diagramas de fases e de tempo-temperatura-precipitação (TTP) disponíveis, como também, com resultados obtidos pelo software Thermo-Calc.

4 Materiais e Métodos

Para de cumprir o objetivo de se caracterizar a microestrutura do tubo, foram feitas microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia por dispersão de raios X (EDS), difração de raios X (DRX) e extração de precipitados. Além disso, foram feitas simulações termodinâmicas no *software* Thermo-Calc a fim de se obter as fases e suas frações em massa e em volume dada uma temperatura e a composição química da liga. Nas seções abaixo estão a descrição dos procedimentos experimentais citados anteriormente.

4.1 Microscopia óptica e Microscopia eletrônica de varredura

Para se realizar a microscopia óptica e eletrônica de varredura, foram preparadas duas amostras com visão da secção transversal do tubo. As duas foram embutidas em baquelite, lixadas, polidas com pasta diamante de 2 microns e somente uma foi escolhida para ataques. Para se revelar a microestrutura foram escolhidos dois ataques a partir da consulta na referência [14], glicerégia e Murakami. A solução de glicerégia foi preparada a partir da mistura de três partes de glicerina, cinco de ácido clorídrico e uma de ácido nítrico e tinha como objetivo revelar de forma geral a microestrutura. Já a solução de Murakami foi preparada a partir de 4 g de ferrocianeto de potássio, 10 g de hidróxido de sódio e 100 ml de água destilada e tinha como objetivo de marcar os carbonetos. O planejamento da observação da microestrutura foi feito da seguinte maneira: primeiramente, uma das amostras foi escolhida para ser atacada com gliceregia por um minuto e observada no microscópio óptico modelo AX10 da marca Zeiss. Após isso, a amostra analisada no microscópio óptico foi repolida com pasta diamante e atacada com Murakami a 70 °C por 10 minutos. Em seguida, tanto a amostra atacada e a não atacada foram levadas para serem observadas no MEV da marca FEI e modelo Inspect F50. Durante a observação da amostra não atacada, foram feitas microanálises químicas semiquantitativas por meio da espectroscopia de energia por dispersão de raios X (EDS) através do acessório da marca EDAX acoplado ao MEV. Por fim, com uso do *software* ImageJ foram calculadas as frações volumétricas dos precipitados a partir das imagens obtidas no MEV e com diferenciação das cores na faixa de tons cinzas no software.

4.2 Difração de raios X

Para a difração de raios X foi extraída do tubo uma amostra no formato de uma chapa quadrada de um centímetro de lado e três milímetros de espessura, que foi posteriormente lixada e polida com pasta diamante. O equipamento de análise era da marca Philips e do modelo X'Pert PRO PW 3040/00, sendo o anodo de cobre e a tensão de 45-40 kV/mA. A programação planejada foi de varrer de 20° até 120° com um passo de 0,02° e um tempo por passo de 200 segundos. O difratograma obtido foi interpretado com auxílio do *software* X'Pert HighScore Plus, sendo que os valores de 2θ dos picos foram marcados através do método do ponto mais alto do pico e indexação dos mesmos foi feita com base no banco de dados do programa. A seleção das fichas para identificação das fases foi feita com base na semelhança entre a referência e o dado experimental.

4.3 Extração dos precipitados

Com o objetivo de se caracterizar os precipitados, foram extraídas do tubo duas amostras com um formato de um cubo de um centímetro de lado. Para se realizar a extração foram utilizados dois métodos apresentados na referência [15], extração via eletroquímica e extração via química.

4.3.1 Extração via eletroquímica

Para a extração via eletroquímica, foi montada uma aparelhagem mostrada nas Figuras 6, 7 e 8, que é constituída pelos seguintes itens: um béquer de 250 ml, 250 ml de uma solução de 10% em volume de ácido clorídrico, uma fonte de alimentação da marca Instrutherm e do modelo FA-3003, um cabo vermelho, azul e preto, um anel e uma haste de cobre, um suporte e uma borracha.

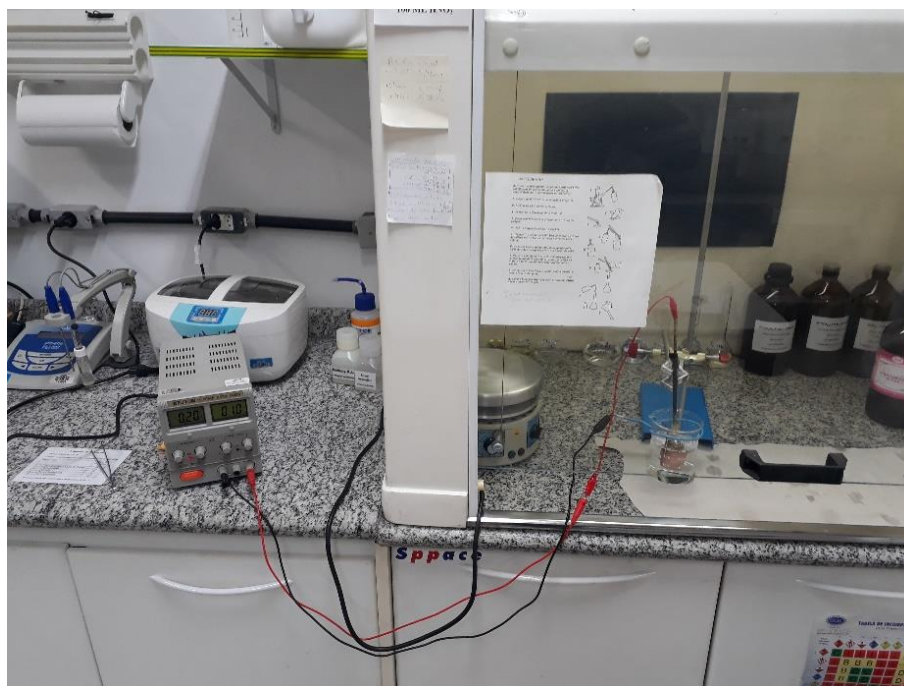


Figura 6 - Visão geral da aparelhagem para o método de extração dos precipitados via eletroquímica.



Figura 7 - Visão do béquer da aparelhagem para o método de extração dos precipitados via eletroquímica.



Figura 8 - Visão de cima do béquer da aparelhagem para o método de extração dos precipitados via eletroquímica.

Para se realizar a extração nesta aparelhagem, a amostra do tubo foi posicionada metade dentro de uma borracha em contato com a haste de cobre e metade em contato com a solução e localizada no centro do anel de cobre. A haste de cobre foi conectada ao polo positivo da fonte, e o anel ao polo negativo. A fonte foi configurada de forma uma corrente de 0,2 A constante. Depois, a extração foi planejada da seguinte maneira: primeiro foi feita uma pré-extração de sete minutos com o objetivo de se limpar a superfície da amostra. Depois a amostra foi lavada com água destilada, secada e pesada. Em seguida, foi feito um volume de 250 ml da solução de 10% em volume de ácido clorídrico e foi feita a extração por 7,5 horas. Por fim, a parte da amostra não dissolvida foi lavada, secada e pesada.

4.3.2 Extração via química

Para a extração via química foi utilizada uma solução de Berzelius de 200 ml, que foi montada a partir da mistura de 32 g de cloreto de cobre II di-hidratado, 28 g de cloreto de potássio, 2 g de ácido tartárico, 15 ml de ácido clorídrico e 185 ml de água destilada. O planejamento da extração foi feito da seguinte maneira: primeiramente foi separado 50 ml da solução Berzelius para se fazer um pré-extração de 30 minutos para se limpar a superfície da amostra. Depois, a amostra foi lavada com água destilada secada e pesada. Em seguida, o volume restante da solução de Berzelius foi utilizada para se fazer a extração por 20 horas. Por fim, a parte da amostra não dissolvida foi lavada, secada e pesada.

4.3.3 Filtragem dos precipitados e análise

Para a realização das filtrações das soluções resultantes dos dois métodos foi utilizada a aparelhagem apresentada nas Figuras 9 e 10. Ela é constituída pelos seguintes itens: um copo e funil de politetrafluoretileno (PTFE), um frasco kitassato, uma presilha, uma rolha furada no meio, um tubo de polietileno, um anel de borracha de vedação, uma bomba vácuo da marca Fanem do modelo 089/CA e um filtro de PTFE com tamanho de poro de 0,2 μm da marca Millipore.

O processo de filtração foi realizado da seguinte maneira: primeiro o filtro foi embebido em etanol, de modo que sua hidrofobia fosse amenizada. Depois, o aspirador de ar foi ligado e configurado para aspirar o ar do interior do kitassato a uma pressão de 40 kPa. Em seguida, a mistura de solução e precipitados proveniente da extração via eletroquímica foi filtrada. Por fim, o filtro que possuía os precipitados foi colocado em uma estufa para a secagem e depois foi pesado.



Figura 9 – Visão geral da aparelhagem de filtração.

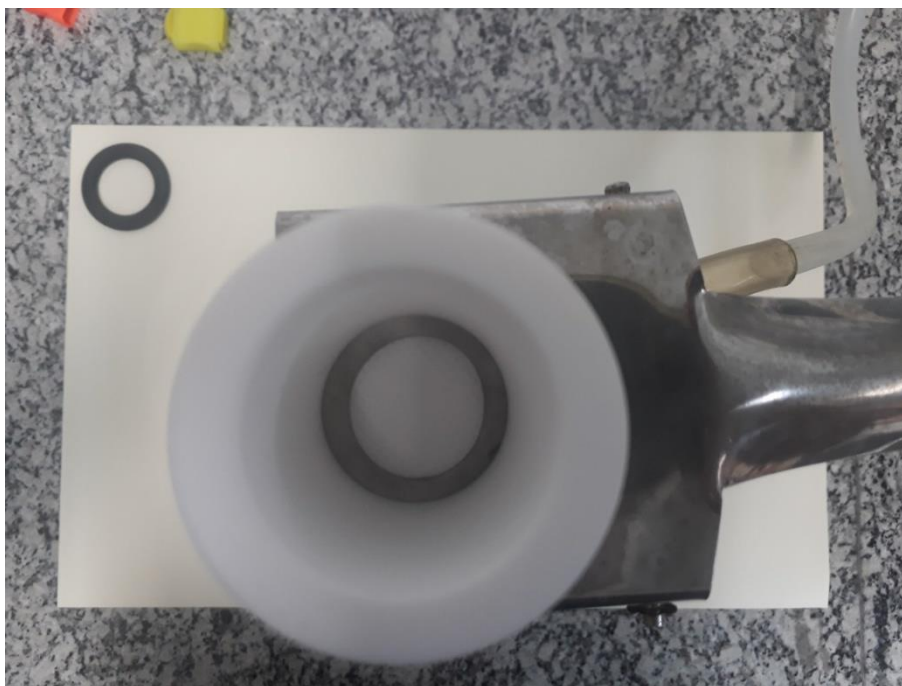


Figura 10 – Visão de cima do copo com o filtro da aparelhagem de filtração.

Após a lavagem da aparelhagem e renovação do filtro, foi repetido o mesmo processo de filtragem para a mistura de solução e precipitados proveniente da extração via química.

A análise dos precipitados extraídos pelos dois métodos foi organizada da seguinte maneira: primeiro eles foram retirados do filtro, em seguida, tanto a amostra do método eletroquímico quanto a amostra do método químico foram separadas em duas partes, sendo uma destinada para a difração de raios X e a outra para visualização no MEV com microanálise química por EDS. A análise de difração foi realizada no mesmo equipamento da seção 4.2, porém a configuração utilizada foi de varrer de 10° até 90° com um passo de $0,06^\circ$ e um tempo por passo de 1 segundos. Já visualização no MEV e a microanálise química foram feitas com os mesmos equipamentos apresentados na seção 4.1.

4.4 Simulação termodinâmica

Para a realização da simulação foram utilizados o *software* Thermo-Calc e o banco de dados TCFE9. Os dados de entrada foram a composição química da liga estudada no trabalho, que está apresentada na Tabela 4, e a temperatura de trabalho, que foi de 640°C . Os dados de saída foram as fases e suas porcentagens em massa e frações volumétricas.

Tabela 4 - Composição química em porcentagem em massa da liga 316L que compõe o tubo estudado no trabalho.

Elemento químico	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
Massa (%)	0,018	17,03	12,58	2,32	1,69	0,28	Balanço

5 Resultados e Análise

5.1 Análise prévia

A partir da composição química da liga do tubo apresentada na Tabela 4, foram realizadas análises prévias da evolução da microestrutura do tubo. Com base no diagrama TTP apresentado na revisão bibliográfica, que possui a limitação de conter informações de até 3000 horas, foi possível notar que a exposição a 640 °C por aproximadamente 11,5 anos deixou a liga suscetível a apresentar em sua microestrutura as seguintes fases: carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C e Laves (η). Porém se as curvas em C forem extrapoladas, é possível dizer que as fases chi e sigma podem estar presentes. Outra análise realizada foi a aplicar a composição química da liga na equação de cromo equivalente apresentada por Leitnaker e Bentley na referência [14]. O resultado obtido foi de 19,2 de cromo equivalente, e como apresentado na revisão bibliográfica, para valores acima de 17,8 e para ligas que contêm molibdênio, a chance de haver a formação de chi e sigma são altas. Por fim, é esperado que a liga fique empobrecida em cromo e molibdênio, uma vez que essas fases são ricas neles, e que enriqueça em níquel, pois esse elemento não tem grande participação nas fases formadas. Nas seções

abaixo, haverá os resultados experimentais e discussões de forma a avaliar a existências dessas fases e se possível a quantidade delas.

5.2 Microscopia óptica e análise

As Figuras 11 e 12 se foram retiradas da amostra que foi atacada com glicerégia:

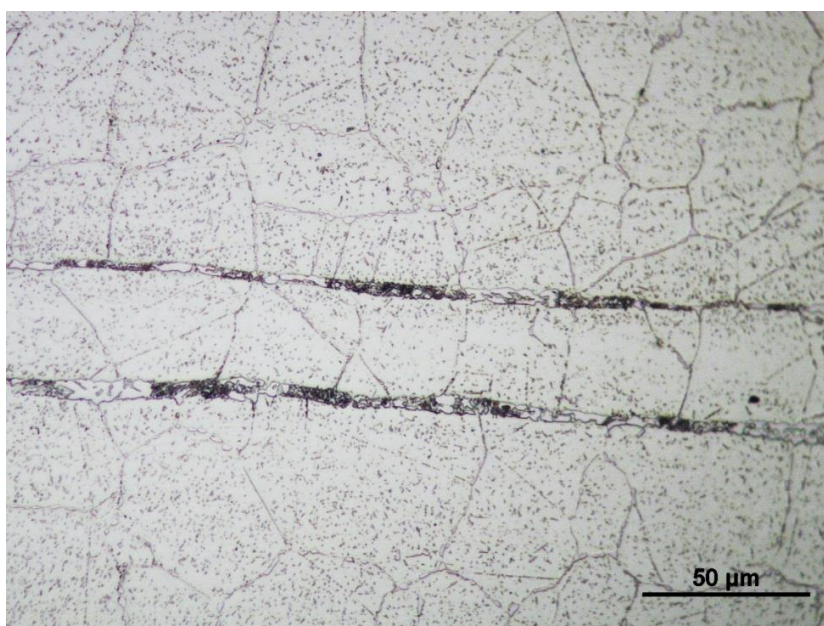


Figura 11 - Microscopia óptica com escala de 50 μm da amostra atacada com glicerégia.

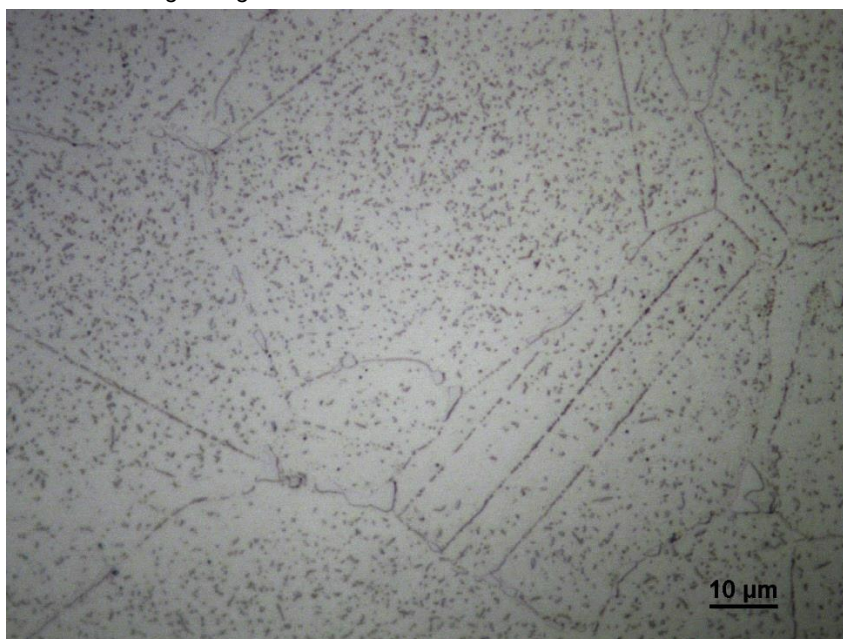


Figura 12 - Microscopia óptica com escala de 10 μm da amostra atacada com glicerégia.

Com as imagens da microscopia óptica foi possível notar que houve uma rica precipitação. Os contornos de grãos, contornos de maclas e o interior dos grãos apresentam uma grande quantidade deles. As linhas horizontais presentes na figura 11 correspondem a antigas ferritas delta que foram deformadas na direção da laminação da chapa do tubo. A aparência delas está semelhante ao modelo de precipitação da fase sigma mostrada na Figura 5 presente na referência [12]. Isso sugere que ocorreu a reação de decomposição eutetóide da antiga ferrita delta, tendo como resultado a fase austenita e sigma. Para a identificação dos precipitados formados e a confirmação da fase sigma serão necessários outros métodos que estão apresentados nas seções a seguir.

5.3 Microscopia eletrônica de varredura e análise

Seguem abaixo as Figuras 13 a 15, da amostra não atacada e da amostra atacada com Murakami:

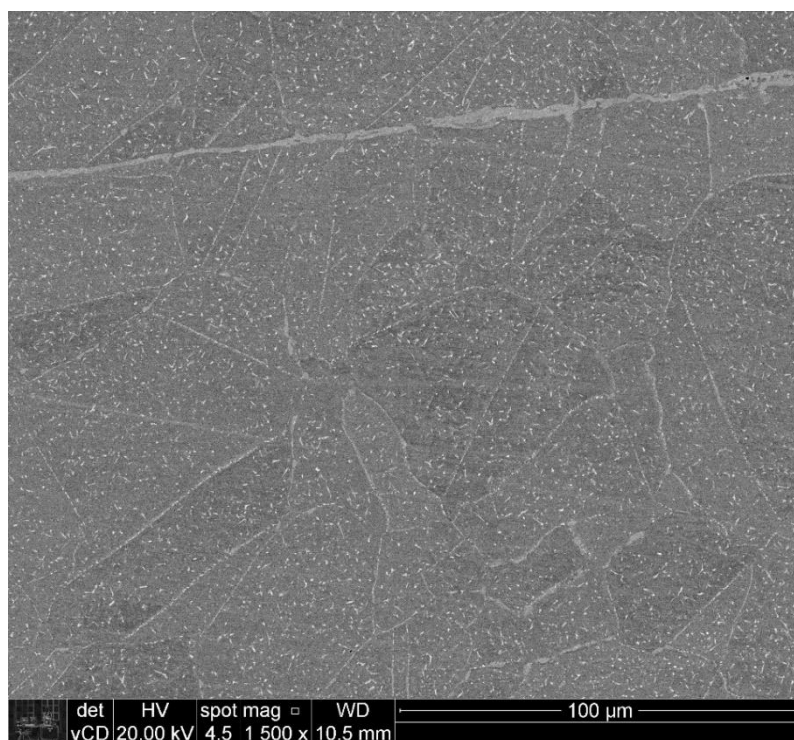


Figura 13– Microscopia eletrônica de varredura feita com elétrons retroespalhados e com 1500 vezes de aumento na amostra não atacada.

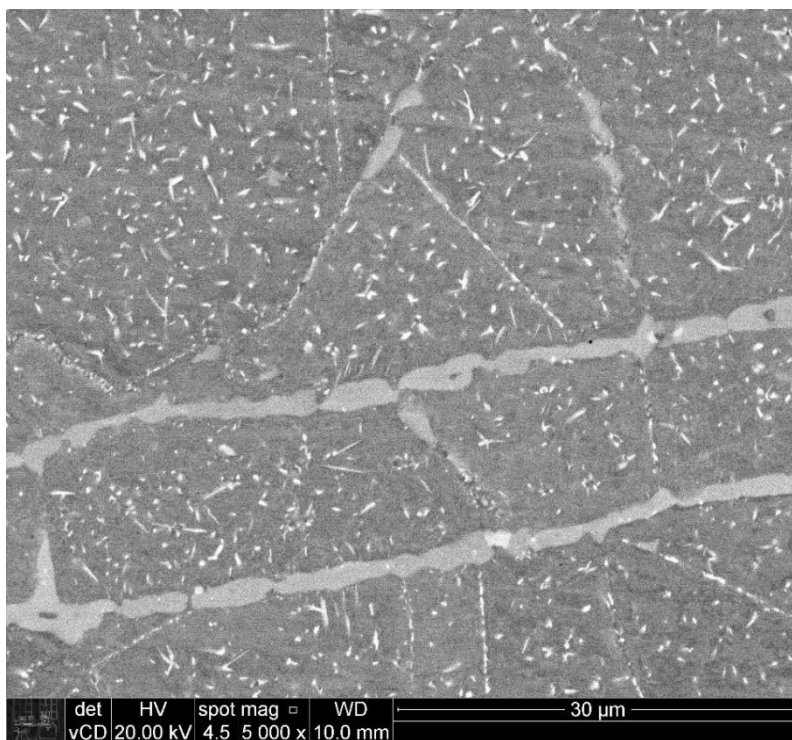


Figura 14 – Microscopia eletrônica de varredura feita com elétrons retroespalhados e com 5000 vezes de aumento na amostra não atacada.

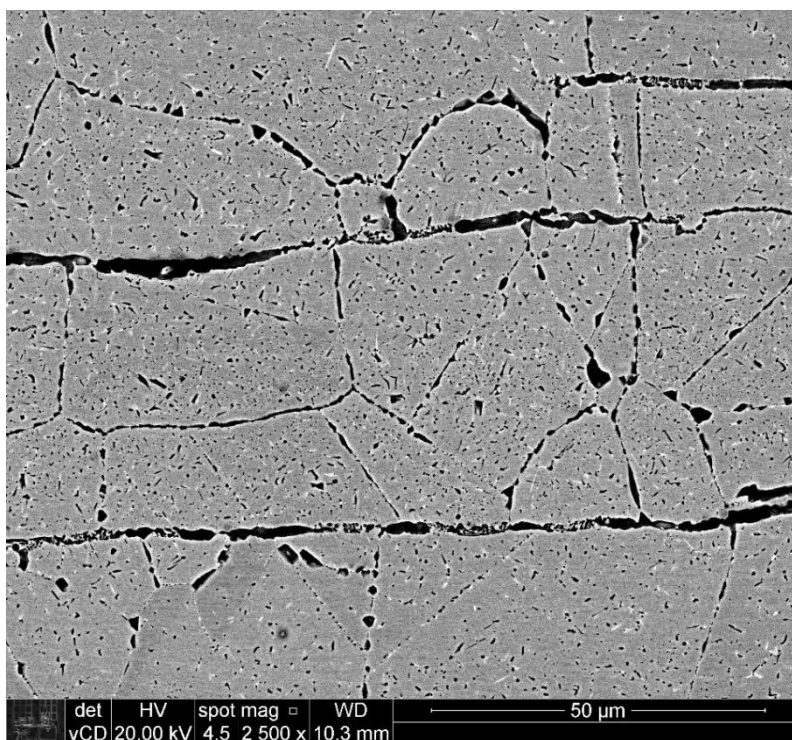


Figura 15 – Microscopia eletrônica de varredura feita com elétrons retroespalhados e com 2500 vezes de aumento na amostra atacada com Murakami.

Assim como nas imagens da microscopia óptica, foi possível ver que houve uma rica precipitação e que as antigas ferritas delta sofreram possivelmente

decomposição eutetóide gerando a fase sigma e austenita conforme o mecanismo mostrado na Figura 5. Porém, as imagens realizadas no MEV tiveram aumento maior e foram realizadas com elétrons retroespalhados. Com isso os precipitados foram vistos com maior nitidez, e nas imagens da amostra não atacada, a diferença de composição química foi vista também.

Nas Figuras 13 e 14, existem três cores na escala preto e branco: cinza escuro, cinza claro e branco. A primeira corresponde a matriz, a segunda a possível fase sigma e a última aos precipitados que estão presentes tanto no interior dos grãos como em seus contornos. Com base nessas cores, é possível afirmar que quanto mais clara a fase maior a quantidade de elementos pesados presentes em seu interior. Portanto, é perceptível que os precipitados formados são ricos nos elementos mais pesados na liga, e há grande chance de que os de cor branca são ricos em molibdênio. Na Figura 15 não possível fazer essa análise, pois o ataque químico interfere nas cores das fases.

Além dessas características visualizadas, há também a morfologia dos precipitados. Os de coloração cinza claro possuem três morfologias. Os que foram formados pela possível decomposição eutetóide possuem a forma da antiga ferrita delta. Já os que foram formados nos contornos de grão são equiaxiais ou bastonetes. Os precipitados de coloração branca apresentam duas morfologias. Os do interior dos grãos são finas agulhas. Já os que estão presentes nos contornos de grão são equiaxiais.

A porcentagem volumétrica dos precipitados totais medida na Figura 15 foi de 10,21%. Já a porcentagem volumétrica dos precipitados brancos na Figura 13 foi de 3,19%. Esses resultados, estão de acordo com o fato de essas fases

possuírem uma difícil nucleação e conterem em suas composições químicas elementos com baixa difusividade, como visto na revisão bibliográfica.

Portanto, essa análise revelou que a fase sigma tem grande chance de estar presente na microestrutura, que os precipitados possuem baixa fração volumétrica e que há diferença de composição química e morfológica entre as fases formadas no envelhecimento. No entanto os formatos dos precipitados não colaboram com a identificação das possíveis fases a serem formadas, pois como visto nas referências 3, 7 e 10, tanto os carbeto como as fases intermetálicas apresentam variadas morfologias. Por isso são necessárias outras técnicas para caracterização, como as apresentadas nas próximas seções.

5.4 Espectroscopia de energia por dispersão de raios X e análise

São apresentadas na sequência a Figura 16 contendo a imagem em que foram feitas as microanálises químicas semiquantitativas e a Tabela 5 com os resultados:

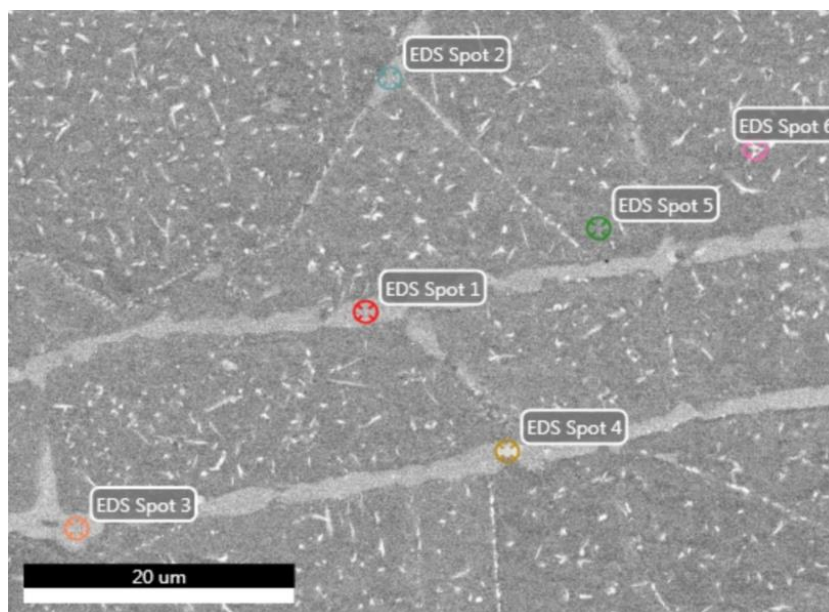


Figura 16 - Microscopia eletrônica de varredura realizada com elétrons retroespalhados e aumento 5000 vezes com pontos de EDS na amostra não atacada.

Tabela 5 – Resultados e erros de medição das microanálises químicas realizadas na Figura 15.

Posição	Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
EDS Spot 1	Massa (%)	34,67	3,44	6,47	0,81	0,49	54,11
	Erro (%)	2,61	16,48	7,77	31,88	24,03	2,97
EDS Spot 2	Massa (%)	31,61	6,24	6,84	1,11	0,46	53,73
	Erro (%)	2,70	8,78	7,15	26,16	24,24	2,93
EDS Spot 3	Massa (%)	34,35	4,45	6,76	1,17	0,34	52,93
	Erro (%)	2,64	12,35	7,25	25,52	35,26	2,96
EDS Spot 4	Massa (%)	23,76	5,38	12,25	1,37	0,37	56,88
	Erro (%)	3,02	9,47	5,20	21,35	26,14	2,81
EDS Spot 5	Massa (%)	16,01	13,57	0,68	1,60	0,14	67,28
	Erro (%)	3,14	6,03	38,06	18,30	67,71	2,48
EDS Spot 6	Massa (%)	26,90	8,29	11,46	1,17	0,81	51,37
	Erro (%)	2,95	7,49	5,87	25,31	17,88	2,92

A partir da comparação do resultado da microanálise química da matriz, apresentado pelo ponto EDS Spot 5 na Tabela 5, com a composição química da liga antes do envelhecimento, foi possível perceber que a liga empobreceu em cromo e molibdênio, principalmente no segundo elemento, e que enriqueceu em níquel. Essa mudança está de acordo com o que discutido na análise prévia. Segue abaixo a Tabela 6 com a comparação mencionada anteriormente:

Tabela 6 – Comparação da composição química em porcentagem em massa da liga antes com depois do envelhecimento.

Elemento	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Mn (%)	Si (%)
Antes	17,03	12,58	2,32	1,69	0,28
Depois	16,01	13,54	0,68	1,60	0,14

Os resultados dos pontos EDS Spot 1, 2 e 3 presentes na Figura 16, apresentaram semelhança com os resultados que Weiss, Hughes e Stickler obtiveram para fase sigma na referência [17]. Com base nisso e nas observações realizadas nos microscópicos óptico e eletrônico de varredura, é possível afirmar que a fase cinza claro presente na imagem é a sigma. Na Tabela 7 está presente a comparação dos resultados deste trabalho com os da literatura mencionada

A diferença entre a quantidade de molibdênio da fase sigma da referência [17] com a analisada nesse trabalho, pode ser explicada pelo fato de que a liga da referência possui mais molibdênio que a do tubo analisado (referência – Mo = 2,66%; tubo – Mo = 2,32%). Já a diferença de cromo pode ser explicada pelo tempo de envelhecimento da liga. Na referência, o maior tempo de envelhecimento foi de 3000 horas, enquanto que o tubo, estudado foi por aproximadamente 11,5 anos. Com isso houve tempo para que mais cromo difundisse para a fase sigma.

Tabela 7 - Comparação da composição química em porcentagem em massa dos EDS Spot realizados com a composição química da fase sigma da referência [17].

Elemento	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Fe (%)
EDS Spot 1	34,67	3,44	6,47	54,11
EDS Spot 2	31,61	6,24	6,84	53,73
EDS Spot 3	34,35	4,45	6,76	52,93
Referência [17] - 1	29,40	6,03	12,70	55,10
Referência [17] - 2	27,00	5,93	11,80	50,70
Referência [17] - 4	27,80	5,80	11,50	53,70
Referência [17] - 5	28,80	5,9	12,00	54,00
Média – EDS Spot	33,54	4,71	6,69	53,59
Média – Referência	28,32	5,81	11,92	52,84

Os resultados dos EDS Spot 4 e 6 apresentaram maior porcentagem em massa de molibdênio, o que confirma a coloração mais clara desses precipitados nas imagens obtidas pelo MEV. Porém a composição química obtida é semelhante com a da fase sigma presente na Tabela 7. Esse problema ocorre devido ao pequeno tamanho desses precipitados brancos, com isso a análise por EDS fica com interferência da matriz. Para caracterizá-los foram realizadas as técnicas de extração de precipitados e difração de raios X.

5.5 Difração de raios X e análise

A Figura 17 abaixo apresenta um difratograma com picos indexados, obtido da amostra que tinha o formato de uma chapa quadrada:

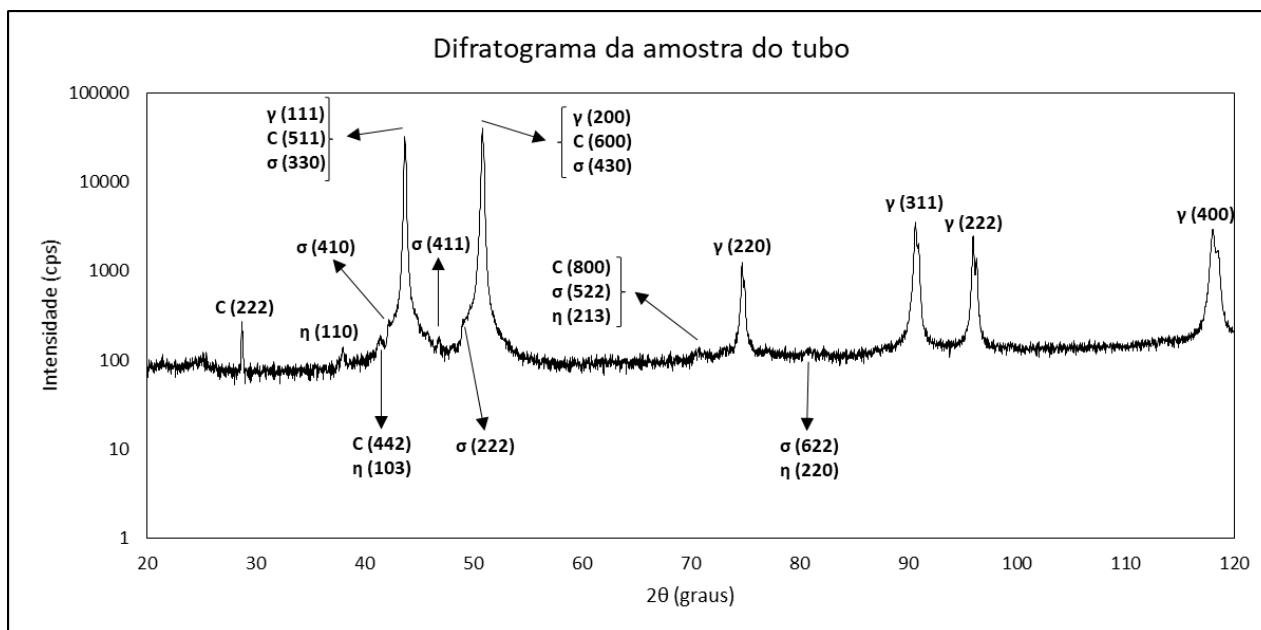


Figura 17 – Difratograma da amostra do tubo com os picos identificados, sendo γ = austenita, C = carbeto $M_{23}C_6$, σ = fase sigma, η = fase de Laves e cps = contagens por segundo.

Os picos do difratograma foram endereçados com as seguintes fichas: 00-033-0397 para a austenita, 00-035-0783 para o carbeto $M_{23}C_6$, 00-005-0708 para a fase sigma e 00-006-0622 para a fase de Laves.

A partir do difratograma obtido, foi possível notar que os picos da austenita são intensos, tornando a visualização dos picos das fases precipitadas dificultada. Esse efeito se deve a baixa fração volumétrica dessas fases formadas durante envelhecimento, conforme visto na seção de microscopia eletrônica e varredura. Além disso, outro aspecto perceptível é que há muita sobreposição entre os picos das diferentes fases presentes. Esse fator também dificulta a análise e pode levar à impossibilidade de identificar inequivocamente uma ou mais fases.

Apesar das dificuldades apresentadas no parágrafo anterior, foi possível confirmar, como na seção da EDS, a presença da fase sigma. Além disso, os precipitados brancos presentes nas fotografias retiradas pelo MEV têm a chance de serem as fases $M_{23}C_6$ e a de Laves, sendo que há maior probabilidade de ser a segunda devido à elevada quantidade de molibdênio em sua composição, como visto na revisão bibliográfica.

O parâmetro de rede da matriz austenítica obtido a partir do difratograma foi de 3,594 Å. Na referência [10], Weiss e Stickler obtiveram o valor de 3,598 Å. Essa distinção é proveniente da diferença entre a composição química da liga do tubo com a da liga estudada por eles.

Desse modo, esse teste experimental permitiu medir o parâmetro de rede da matriz, identificar uma fase e verificar a possibilidade de outras duas. A realização da técnica de extração de precipitados, permitiu uma análise mais detalhada e também retirou a interferência da matriz austenítica.

5.6 Extração de precipitados e análise

A partir da técnica de extração de precipitados a porcentagem em massa adquirida pela via eletroquímica foi de 3,27%, já a adquirida pela via química foi de 3,70%. Porém durante a filtração do resíduo adquirido pelos dois métodos ocorrem dois problemas: a borracha de vedação não funcionou corretamente e parte dos precipitados ficaram aderidos no copo do filtro. Portanto esses valores não podem ser utilizados para quantificação da massa extraída, uma vez que houve perdas durante o processo. Contudo, ainda foi possível realizar as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microanálises químicas. Seguem nas próximas seções os resultados e análises.

5.6.1 Difração de raios X e análise

Seguem nas Figuras 18 e 19 abaixo os difratogramas com os picos identificados dos precipitados extraídos pela via química e pela via eletroquímica:

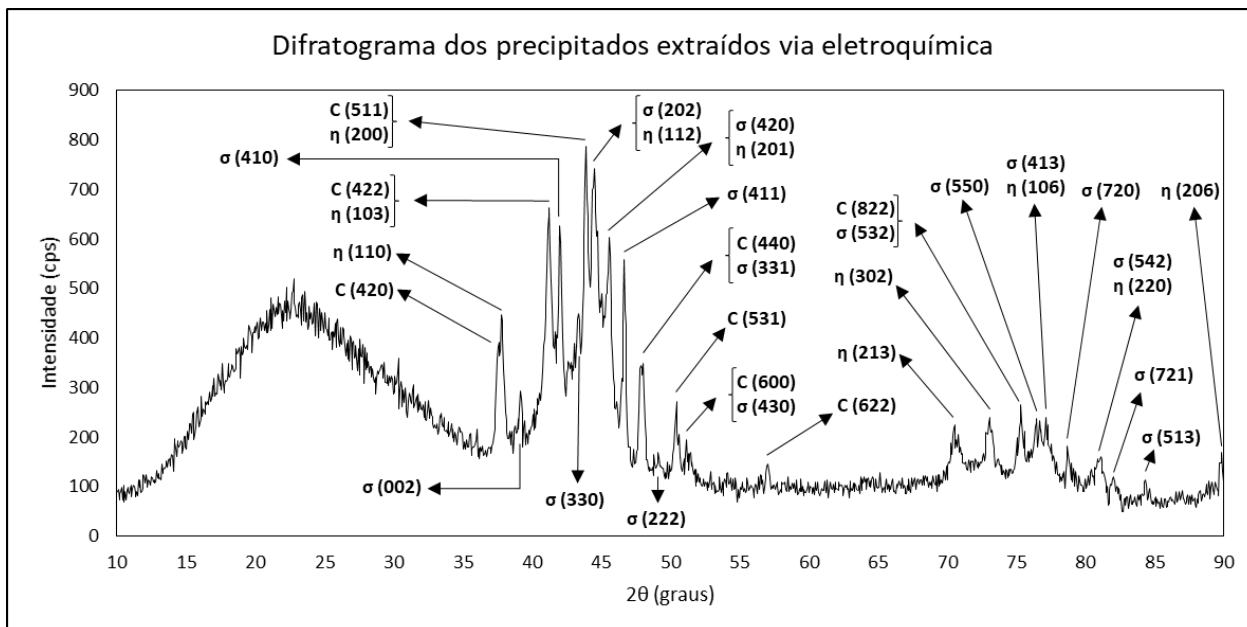


Figura 18 – Difratograma dos precipitados extraídos via eletroquímica com os picos identificados. Sendo C = carbeto $M_{23}C_6$, σ = fase sigma, η = fase de Laves e cps = contagens por segundo.

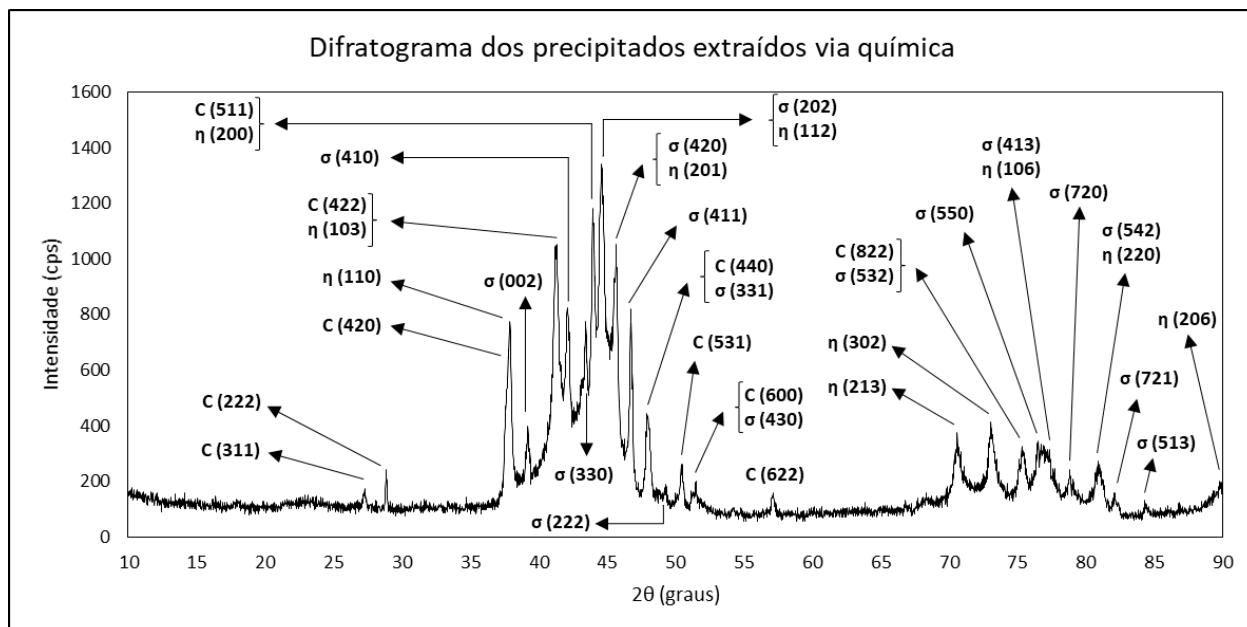


Figura 19 - Difratograma dos precipitados extraídos via química com os picos identificados. Sendo C = carbeto $M_{23}C_6$, σ = fase sigma, η = fase de Laves e cps = contagens por segundo.

Os difratogramas apresentados pelas Figuras 18 e 19 tiveram os seus picos endereçados a partir das fichas 00-035-783 do carbeto $M_{23}C_6$, 00-005-0708 da fase sigma e 00-006-0622 da fase de Laves.

A partir desses resultados, é notável que a extração funcionou corretamente tanto pela via eletroquímica quanto pela via química, pois os picos da fase austenita não estão mais presentes como na Figura 17. Além disso, é perceptível que os dois métodos de extração forneceram o mesmo resultado, pois em ambos foram identificadas as fases $M_{23}C_6$, sigma e a de Laves. As diferenças entre esses difratogramas são a maior intensidade dos picos na Figura 19 e a presença do sinal de fase amorfa na Figura 18. Isso ocorreu devido ao menor volume de amostra proveniente da extração via eletroquímica, fazendo com que raios X do equipamento capturassem o sinal do porta amostra de vidro.

Como mencionado no parágrafo anterior, o carbeto $M_{23}C_6$, a fase sigma e a de Laves foram encontradas. Na difração realizada antes da extração elas também haviam sido avistadas, porém após a remoção da austenita a identificação do carbeto e da Laves se tornou mais segura, uma vez que seus picos estão com menor sobreposição e mais nítidos. No entanto nenhuma fase nova foi encontrada, o que gera uma discussão com a análise prévia, visto que foi dito que havia a possibilidade de ocorrer a formação da fase chi e do carbeto M_6C também. Essa diferença com o esperado pode ser explicada da seguinte maneira: ao se avaliar o envelhecimento da liga do tubo a 640 °C pelo diagrama TTP da Figura 4, a primeira fase a se formar é o carbeto $M_{23}C_6$ e a segunda é a de Laves. As duas fases precipitadas possuem molibdênio em suas composições, sendo que a segunda formada é mais rica nele. Como a liga do tubo possui menos Mo

que a estudada por Weiss e Stickler na referência [10], pode não haver restado reagente suficiente para a formação das fases seguintes, M_6C e χ .

A Tabela 8 mostra os parâmetros de rede dos precipitados identificados pelos difratogramas das Figuras 18 e 19:

Tabela 8 – Tabela com os parâmetros de rede dos precipitados identificados nos difratogramas.

Método	Fase	Estrutura	a_o (Å)	b_o (Å)	c_o (Å)
Via eletroquímica	$M_{23}C_6$	CFC	10,679	10,679	10,679
Via química	$M_{23}C_6$	CFC	10,668	10,668	10,668
Média	$M_{23}C_6$	CFC	10,674	10,674	10,674
Via eletroquímica	sigma	TCC	8,841	8,841	4,575
Via química	sigma	TCC	8,832	8,832	4,603
Média	sigma	TCC	8,837	8,837	4,589
Via eletroquímica	Laves	Hexagonal	4,743	4,743	7,772
Via química	Laves	Hexagonal	4,750	4,750	7,768
Média	Laves	Hexagonal	4,747	4,747	7,770

O valor encontrado para o parâmetro de rede do carbeto $M_{23}C_6$ ficou dentro do intervalo sugerido pelas [3,7]. Weiss e Stickler obtiveram um valor de 10,569 Å para a liga envelhecida por 1500 horas a 650 °C na referência [10]. O motivo de o resultado encontrado nesse trabalho ter sido maior que o deles pode ser explicado pela possibilidade de o carbeto presente no tubo possuir mais molibdênio em sua composição, e como visto na revisão bibliográfica, esse elemento faz aumentar o

parâmetro de rede. Além disso, essa explicação pode ser apoiada no o fato de não ter se formado as fases chi e M_6C , que, como sugerido anteriormente, pode ocorrer pela indisponibilidade de molibdênio.

Os valores dos parâmetros de rede encontrados para as fases intermetálicas ficaram dentro dos intervalos sugeridos pela Tabela 3. Weiss e Stickler [10] obtiveram para a fase sigma os parâmetros de rede $a_0 = 8,828 \text{ \AA}$ e $c_0 = 4,597 \text{ \AA}$, já para a fase de Laves $a_0 = 4,730 \text{ \AA}$ e $c_0 = 7,720 \text{ \AA}$. A diferença entre os valores encontrados nesse trabalho com o dos autores se deve à composição química das fases. Esse efeito está atrelado a composição inicial da liga como também com o tempo e temperatura do envelhecimento.

Assim, a difração de raios X dos precipitados extraídos revelou as fases presentes como também seus parâmetros de rede.

5.7 Microscopia eletrônica de varredura com microanálises químicas e análise

Na Figura 20 são encontrados precipitados com diversas morfologias, e essa característica está de acordo com o que foi visto na seção 5.2 como também com a literatura. Além dessa característica, é possível notar a variedade de composição química deles, uma vez que a imagem foi realizada com elétrons retroespalhados. Essa diversidade química também foi notada na seção 5.2 e discutida.

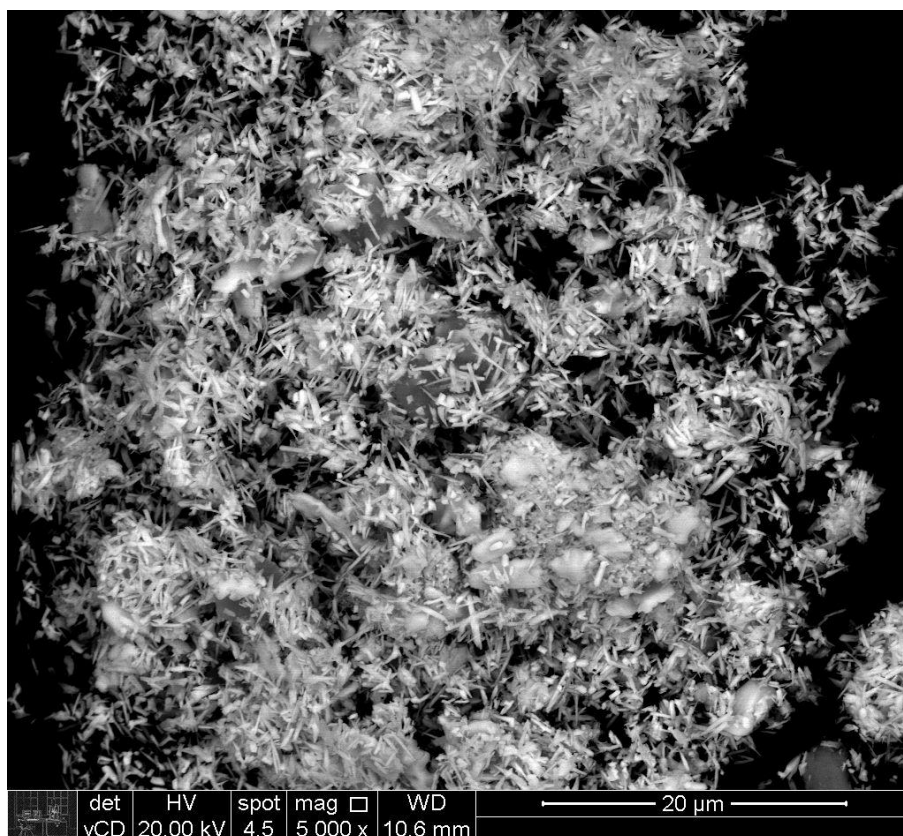


Figura 20 – Microscopia eletrônica de varredura realizada com elétrons retroespalhados e 5000 vezes de aumento na amostra dos precipitados extraídos.

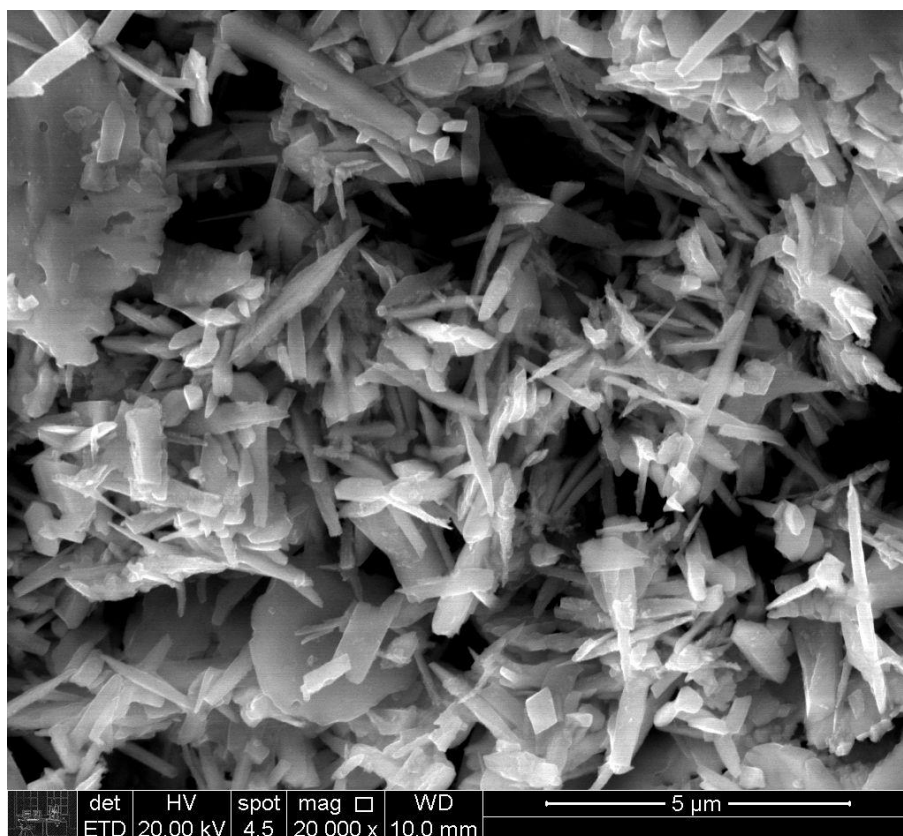


Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura realizada com elétrons secundários e 20000 vezes de aumento na amostra dos precipitados extraídos.

Na Figura 21, o maior aumento permitiu ver com maior nitidez os precipitados de formato de finas agulhas e facetados. O tamanho deles é bem pequeno e essa característica justifica a dificuldade enfrentada na filtragem e na identificação das fases por difração de raios X.

São apresentadas na sequência a Figura 22 contendo a imagem em que foram feitas as microanálises químicas semiquantitativas e a Tabela 9 com os resultados:

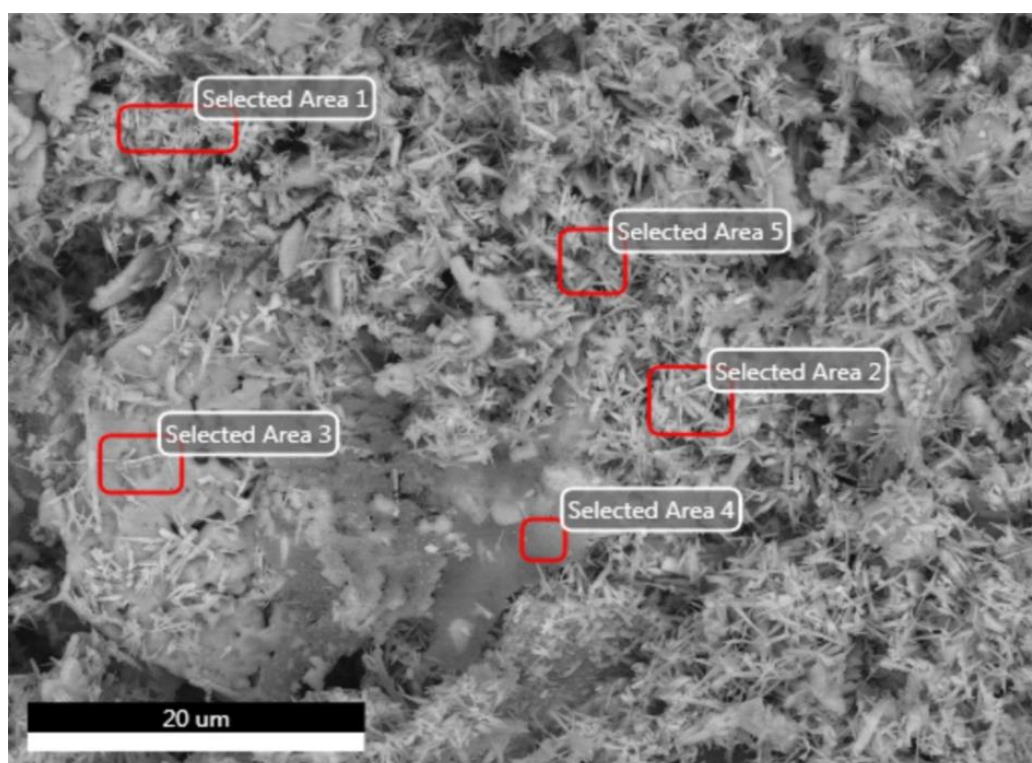


Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura realizada com elétrons retroespalhados e aumento 5000 vezes com áreas de EDS nos precipitados extraídos

Tabela 9 - Resultados e erros de medição das microanálises químicas realizadas na Figura 22.

Posição	Elemento	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
Área 1	Massa (%)	28,39	3,13	31,41	1,02	1,94	34,12
	Erro (%)	3,47	19,57	3,17	35,62	13,06	3,85
Área 2	Massa (%)	24,77	2,76	32,31	1,26	2,10	36,80
	Erro (%)	3,60	21,94	3,25	28,66	13,14	3,65
Área 3	Massa (%)	34,45	3,15	10,44	1,42	0,73	49,81
	Erro (%)	2,84	17,02	6,32	24,58	19,87	3,11
Área 4	Massa (%)	31,79	2,88	27,99	1,36	1,26	34,73
	Erro (%)	3,36	23,24	3,85	28,77	12,85	3,91
Área 5	Massa (%)	29,36	2,69	30,31	0,81	1,54	35,29
	Erro (%)	3,51	22,69	3,49	47,33	13,41	3,85

A partir da microanálise química da área 3, foi possível notar que o precipitado de maior tamanho na Figura 22 possui uma composição química mais próxima à da fase sigma. Segue abaixo a Tabela 10 comparativa:

Tabela 10 – Tabela comparativa da composição química em porcentagem em massa da microanálise química da área 3 com a média do EDS Spot da Figura 16 e com a média da referência [10].

Elemento	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Fe (%)
Área 3	34,45	3,15	10,44	49,81
Média – EDS Spot	33.54	4.71	6.69	53.59
Média – Ref. [17]	28,32	5,81	11,92	52.84

A diferença entre a composição química da fase sigma medida na Figura 16 com a da Figura 22 provavelmente se deve a interferência das fases ao redor. Com isso na primeira situação, a interferência seria da matriz austenítica e na segunda seria dos outros precipitados presentes na imagem.

Os resultados das microanálises químicas das áreas 1, 2, 4 e 5 foram semelhantes. Segue abaixo a Tabela 11 comparativa com a média dos valores obtidos:

Tabela 11 – Tabela comparativa com a média dos resultados obtidos pelas microanálises químicas das áreas 1, 2, 4 e 5.

Elemento	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Mn (%)	Si (%)	Fe (%)
Área 1	28,39	3,13	31,41	1,02	1,94	34,12
Área 2	24,77	2,76	32,31	1,26	2,10	36,80
Área 4	31,79	2,88	27,99	1,36	1,26	34,73
Área 5	29,36	2,69	30,31	0,81	1,54	35,29
Média	28,58	2,87	30,51	1,11	1,71	35,24

O valor médio da composição química obtido na Tabela 11 não se aproxima com nenhuma das fases identificadas até o momento e nem com a literatura. Com a Tabela 12, é possível concluir que há a possibilidade de que o resultado médio obtido pode ser o valor da mistura das fases $M_{23}C_6$ e a de Laves. Uma vez que as áreas analisadas correspondem aos precipitados de coloração mais branca, que sugere a maior quantidade de molibdênio na composição química dessas fases. Porém não é possível realizar uma EDS localizada nesses precipitados, pois como visto na Figura 21 a espessura deles é menor que 1 μm e com isso o resultado

ficará com interferência das fases ao redor. Portanto, é necessária a utilização de uma técnica com resolução maior, como por exemplo a microscopia eletrônica de transmissão atrelada com uma microanálise química.

Tabela 12 – Tabela com a comparação entre a composição química em porcentagem massa da média das microanálises químicas das áreas 1, 2, 4 e 5 com as fases $M_{23}C_6$ e a de Laves.

Elemento	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Fe (%)
Média obtida	28,58	2,87	30,51	35,24
$M_{23}C_6$ - Ref. [17]	54,80	3,65	13,4	16,5
Laves – Ref. [17]	9,5	5,75	42,00	33,50

5.8 Simulação termodinâmica e análise

Segue abaixo a Tabela 13 com os resultados da simulação termodinâmica para composição química da liga estuda a temperatura de 640 °C:

Tabela 13 – Tabela com os resultados da simulação termodinâmica

Fase	Austenita	Sigma	Laves	$M_{23}C_6$	Precipitados
Massa (%)	89,15	7,03	3,48	0,34	10,85
Volume (%)	89,29	7,14	3,21	0,36	10,71

O resultado da simulação para as fases formadas coincide com as encontradas nos testes experimentais. A porcentagem volumétrica dos precipitados calculada pelo software termodinâmico não é tão distante do valor de 10,21% obtido pela observação da Figura 15. Considerando a análise realizada só para os precipitados brancos na Figura 13, o valor encontrado foi de 3,19%,

que também não está longe do resultado de 3,57% encontrado pelo *software* para a soma da porcentagem volumétrica da fase de Laves com a do carbeto $M_{23}C_6$. Com isso, é possível afirmar que os resultados simulados estão próximos dos experimentais, sendo possível o uso deles para se estimar a quantidade das fases formadas. Porém, é preciso levar em conta que o método utilizado para se calcular a porcentagem volumétrica dos precipitados nas imagens do MEV possui o erro do olho humano e o *software* termodinâmico não considera os fatores cinéticos.

6 Conclusão

Com o uso das técnicas complementares utilizadas nesse trabalho, foi possível verificar que o envelhecimento por 11,5 anos a 640 °C do tubo feito de 316L causou uma copiosa precipitação em diversas morfologias e nucleação em contornos de grãos, contornos de maclas e no interior dos grãos. As fases formadas foram o carbeto $M_{23}C_6$, sigma e Laves. A porcentagem volumétrica encontrada para elas foi em torno de 10%, e essa característica está vinculada ao fato delas possuírem difícil nucleação e elementos com baixa difusividade em suas composições. Além disso, há fortes indícios de que a antiga ferrita delta presente colaborou na com a formação da fase sigma através da reação de decomposição eutetóide apresentada pela referência [12].

Os resultados das microanálises químicas revelaram que a matriz foi empobrecida em cromo e molibdênio, o que está de acordo com o fato dos precipitados formados serem ricos nesses elementos. A composição química encontrada para o conjunto de fases menores com coloração branca a partir da EDS realizada nos precipitados extraídos apresentava maior concentração de

molibdênio. Além do mais, a composição química deles sugeriu a possibilidade de serem uma mistura das fases $M_{23}C_6$ e Laves.

A difração de raios X teve uma grande contribuição para identificação das fases e também mostrou que uso da técnica de extração de precipitados é de grande importância para se ter uma análise mais confiável. Os parâmetros de rede encontrados para a matriz e os precipitados ficaram dentro do intervalo apresentado pela referência [3], sendo que pequenas alterações se devem às variações de composição química.

O resultado obtido no *software* Thermo-Calc para fases em equilíbrio na condição que a liga foi submetida foi o mesmo que o experimental. O valor encontrado pelo simulador termodinâmico para as porcentagens volumétricas das fases em equilíbrio foi próximo ao encontrado pela técnica de contraste de tonalidades utilizada pelo *software* ImageJ nas imagens do MEV. Com isso, é possível utilizar o simulador termodinâmico para se fazer previsões e estimativas sobre as fases e suas quantidades.

O uso de diagramas de fase para a previsão e comparação das fases em equilíbrio é complicado devido à baixa disponibilidade deles e a complexidade da composição da liga. Porém o uso de diagramas de TTP é mais viável, além do fato de que esses levam em conta os fatores cinéticos de formação das fases.

A comparação do resultado encontrado nesse trabalho com o diagrama TTP apresentado por Weiss e Stickler [10] apresentou a divergência de que a liga presente no tubo não precipitou as fases chi e M_6C . Essa diferença é explicada pela menor quantidade de molibdênio presente na composição química, com isso as fases favorecidas cineticamente, $M_{23}C_6$ e Laves, não deixaram uma quantidade

suficiente desse elemento de liga para a formação dos precipitados faltantes. Portanto, o uso desse diagrama para predição das fases deve ser feito tendo em mente a composição química da liga.

7 Referências

- [1] Davis, J.R. **ASM Specialty Handbook: Stainless Steels**. ASM International, 1994. ISBN: 978-0-87170-503-7.
- [2] Peckner, D. **Handbook Of Stainless Steels**. 1th ed. McGraw-Hill, 1977. ISBN-10: 007049147X.
- [3] Padilha A. F.; Rios P. R. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. **ISIJ International**, v. 42, n. 4, p. 325–337, 2002.
- [4] Mcguire, M. F. **Stainless Steels for Design Engineers**. ASM International, 2008. ISBN-13: 978-0-87170-717-8.
- [5] Lippold J. C.; Kotecki D. J. **Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels**. Wiley-Interscience, 2005. ISBN: 0-471-47379-0.
- [6] Folkhard E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. Springer-Verlag Wien, 1988. ISBN-13: 978-3-7091.8967-2.
- [7] Padilha A. F.; Guedes L. C. **Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades**. Hemus, 1994. ISBN: 85-289-0324-9.
- [8] Lula R. A. **Stainless Steel**. 3th ed. American Society for Metals, 1989. ISBN: 0-87170-208-8.
- [9] ASM. **Metals Handbook, Vol. 8: Metallography, Structures and Phase Diagrams**, 8th ed. ASM International, p. 421, 1973.
- [10] Weiss B.; Stickler R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. **Metallurgical Transactions**, v. 3, n. 4, p. 851-866, 1972.

- [11] Goldschmidt H. **Interstitial Alloys**. Plenum Press, 1967. ISBN: 97-814-8322-5739.
- [12] Padilha A. F. et al. A short review on wrought austenitic stainless steels at high temperatures: processing, microstructure, properties and performance. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 453-460, 2007.
- [13] Hull F. C. Effects of composition on embrittlement of austenitic stainless steels. **Welding Journal**, v. 52, n.3, p. S104-S113, 1973.
- [14] Leitnaker J. M.; Bentley J. Precipitate phases in type-321 stainless-steel after aging 17 years at equivalent 600°C, **Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science**, v. 8, n. 10, p. 1605-1613, 1977.
- [15] ASM. **Metals HandBook, Vol. 9: Metallography and Microstruct**, 9th ed. ASM International, p. 568-588, 1992.
- [16] Padilha AF. Utilização da extração de precipitados na identificação de constituintes microestruturais. **XXXVIII Congresso anual da ABM**, São Paulo, pp. 300-319, 1983.
- [17] Weiss B.; Hughes C. W.; Stickler R. SEM-Techniques for the microcharacterization of metals and alloys II, **Praktische Metallographie**, v. 8, n. 8, p. 528-542, 1971.