

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

Guaratinguetá

1991





EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO NAS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DE UM AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENÍTICO 15 Cr - 15 Ni

SÉRGIO RIBEIRO LIMA

1110000205

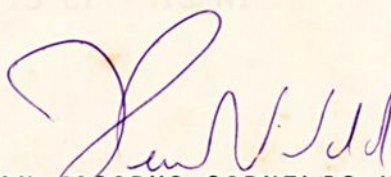


EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
DE UM AÇO INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO 15 Cr - 15 Ni

SÉRGIO RIBEIRO LIMA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE "MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA, ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM
PROJETOS E MATERIAIS E, APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

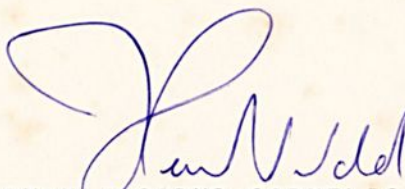


Prof. Dr. HERMAN JACOBUS CORNELIS VOORWALD
- Orientador -



Prof. Dr. TAMOTSU HIRATA
- Coordenador -

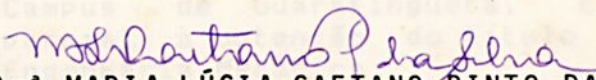
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. HERMAN JACOBUS CORNELIS VOORWALD



Dr^a LIGIA TERUKO MIYADA



Prof^a Dr^a MARIALÚCIA CAETANO PINTO DA SILVA

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ - FACULDADE DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE MATERIAIS E TECNOLOGIA

EFEITO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE UM AÇO INOXIDÁVEL
AUSTENÍTICO 15 Cr - 15 Ni

Autor : Sérgio Ribeiro Lima
Orientador: Herman Jacobus Cornelis Voorwald

CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO



205
60205

T 669.14-157.2(ch3)
L 732e

Dissertação apresentada ao Conselho de Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, área de concentração em Projetos e Materiais, Campus de Guaratinguetá, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

DEZEMBRO/91

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald pelo apoio, orientação e incentivo na elaboração desse trabalho.

Ao Eng.º Alexandre Sokolowski, do Centro de Pesquisas de Acos Villares, pelo auxílio na elaboração dos ensaios e discussões dos resultados.

Ao Dr. José Augusto de Almeida, da Casa de Villares, pelas facilidades e oportunidades oferecidas, os quais possibilitaram a realização desse trabalho e de todo o Mestrado.

A Srta. Andréia Cesar Lourenço, pela cooperação na preparação desse trabalho.

A todos, que, durante o transcorrer desse período, contribuíram para sua realização.

À minha esposa Maria Cecília
e filhas Carolina e Camila.



AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Herman Jacobus Cornelis Voorwald pelo apoio, orientação e incentivo na elaboração desse trabalho.

- Ao Eng^o Alexandre Sokolowski, do Centro de Pesquisa de Aços Villares, pelo auxílio na elaboração dos ensaios e discussão dos resultados.

- Ao Dr. José Augusto de Almeida, em nome da Villares Indústrias de Base S/A, pelo apoio e oportunidade oferecidos, os quais possibilitaram a realização desse trabalho e de todo o Mestrado.

- À Srta. Andréia Cesar Consoli, pela cooperação na preparação desse trabalho.

- A todos que, durante o transcorrer desse período, contribuíram para sua realização.

RESUMO

Nesse estudo é avaliado o efeito do tempo de envelhecimento nas propriedades mecânicas de uma aço inoxidável austenítico 15 Cr- 15 Ni, pelo exame de material envelhecido em serviço e material envelhecido em laboratório, correlacionando-se as mudanças microestruturais com as propriedades mecânicas.

O material, envelhecido a 600 °C por tempos de 1, 10, 100, 1000 e 1500 horas, foi ensaiado a tração uniaxial, impacto, fluência e impressão de dureza.

A micro-estrutura foi examinada por microscopia ótica e eletrônica de varredura (fraturas), realizando-se também a análise por difração de raios X dos precipitados extraídos da matriz por dissolução química.

SUMÁRIO

Página

Introdução

ABSTRACT

1

Resumo

11

Resumo

111

Abstract

14

In the present study the effect of thermal - aging time in the mechanical properties of an austenitic stainless steel 15 Cr - 15 Ni is evaluated, from an examination of service - exposed and laboratory-aged material, and is established a relationship between microstructural and mechanical property changes.

The thermal-aged material, aged at 600 °C by 1, 10, 100, 1000 and 1500 hours, was tensile, impact, creep and hardness tested.

The microstructure was optical and electronic - scanning examined, and it was performed the X - ray diffraction analysis of chemically bulk-extracted residue from matrix.

1.3.2. Desenvolvimento

1.3.3. Aços Inoxidáveis Ferríticos

1.3.4. Aços Inoxidáveis Martensíticos

1.3.5. Aços Inoxidáveis Austeníticos ao Manganês

1.3.6. Aços Inoxidáveis Duplex, Austeníticos -

Ferríticos

1.3.7. Aços Inoxidáveis Endurecíveis por Precipitação

1.3.8. Aços Inoxidáveis Austeníticos

a) Introdução

b) Diagrama de Equilíbrio

c) Elementos de Liga

d) Transformação

e) Precipitação de Carbonetos

f) Fases Intermetálicas

SUMÁRIO

	Página
Dedicatória	I
Agradecimentos	II
Resumo	III
Abstract	IV
Sumário	V
índice de Figuras	VII
índice de Tabelas	XII
Simbologia	XIV
 1. INTRODUÇÃO	
1.1. Considerações Gerais	1
1.2. Objetivos do Trabalho	3
1.3. Aços Inoxidáveis	4
1.3.1. Histórico	4
1.3.2. Desenvolvimento	6
1.3.3. Aços Inoxidáveis Ferríticos	7
1.3.4. Aços Inoxidáveis Martensíticos	12
1.3.5. Aços Inoxidáveis Austeníticos ao Manganês	18
1.3.6. Aços Inoxidáveis Duplex: Austeníticos - Ferríticos	19
1.3.7. Aços Inoxidáveis Endurecíveis por preci- pitação	21
1.3.8. Aços Inoxidáveis Austeníticos	22
a) Introdução	22
b) Diagrama de Equilíbrio	23
c) Elementos de Liga	27
d) Transformação	29
e) Precipitação de Carbonetos	31
f) Fases Intermetálicas	38

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Material	45
2.2. Corpos-de-prova	47
2.3. Equipamentos	48
2.4. Aplicação	50
2.5. Programa Experimental	51

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Ensaaios a Altas Temperaturas	53
3.2. Material como Recebido e Envelhecido em Labora- tório	55
3.2.1. Ensaaios de Tração	55
3.2.2. Ensaaios de Impacto	57
3.2.3. Ensaaios de Dureza	59
3.2.4. Fotomicrografias	61
3.3. Material solubilizado e Envelhecido em Laborató- rio	66
3.3.1. Ensaaios de Tração	66
3.3.2. Ensaaios de Impacto	68
3.3.3. Ensaaios de Dureza	69
3.3.4. Ensaaios de Fluência	71
3.3.5. Fotomicrografias	72
3.4. Identificação dos Carbonetos	77
3.5. Discussão dos Resultados	79

4. CONCLUSÕES

86..

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

88

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

89



ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Diagrama de fases da liga ferro - cromo	9
Figura 2 - Diagrama de equilíbrio de fases da liga ferro - cromo	12
Figura 3 - Extensão da região austenítica em função do teor de níquel	13
Figura 4 - Extensão da região austenítica em função do teor de carbono	13
Figura 5 - Efeito do teor de cromo nas limitações do campo austenítico a temperaturas elevadas	14
Figura 6 - Efeitos do níquel e cromo equivalentes nos constituintes do aço inoxidável	15
Figura 7 - Dados gerais de dureza, ductilidade e corrosão em função da temperatura de tratamento	18
Figura 8 - Secção do diagrama da liga Fe - Cr - Ni, para 70% Fe	20
Figura 9 - Diagrama TTT esquemático, mostrando a de- composição da ferrita em austenita	20
Figura 10 - Diagrama de equilíbrio da liga ferro-cromo	24
Figura 11 - Diagrama de equilíbrio da liga ferro-níquel	25
Figura 12 - Diagrama ternário da liga Fe - Cr - Ni a 1.100 °C	26
Figura 13 - Diagrama de Schaeffler	26
Figura 14 - Efeito do molibdênio no diagrama de equilí- brio de fases Fe - Ni - Cr	27
Figura 15 - Curva de solubilidade sólida do carbono nas ligas de ferro cromo-níquel	31

Figura 16 - Cinética de precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ de um aço inoxidável austenítico com 18 Cr - 9 Ni	33
Figura 17 - Morfologia dos carbonetos de contornos de grãos em função da temperatura de tratamento	34
Figura 18 - Efeito das condições de precipitação na composição do carboneto $M_{23}C_6$, para um aço inoxidável tipo AISI - 304	35
Figura 19 - Solubilidade do carboneto TiC no aço AISI - 321	37
Figura 20 - Efeito da formação da fase sigma na resistência ao impacto à temperatura ambiente	39
Figura 21 - Distribuição da fase sigma a 650 °C	40
Figura 22 - Distribuição da fase sigma a 800 °C	41
Figura 23 - Diagrama esquemático de reação das fases durante o envelhecimento do aço inoxidável AISI - 316	44
Figura 24 - Diagrama tempo - temperatura das precipitações do aço inoxidável AISI - 316	44
Figura 25 - Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de tração	47
Figura 26 - Retirada dos corpos-de-prova de impacto	47
Figura 27 - Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de impacto	48
Figura 28 - Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de fluência	48
Figura 29 - Resistência a fratura em fluência (100.000 horas), como função da temperatura, para alguns aços inoxidáveis	51

Figura 30 - Resultados dos ensaios de tração realizados a altas temperaturas, nos corpos-de-prova envelhecidos a 600 °C por longo período em operação	53
Figura 31 - Resultados dos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, com material como recebido e envelhecido em laboratório	56
Figura 32 - Energia absorvida em ensaios de impacto realizados com material como recebido e envelhecido a 600 °C, por tempos diversos	57
Figura 33 - Variação da dureza em função do tempo de envelhecimento a 600 °C, para material como recebido	59
Figura 34 - Fotomicrografia nº 1 -Material como recebido	61
Figura 35 - Fotomicrografia nº 2 -Material como recebido	61
Figura 36 - Fotomicrografia nº 3 -Material como recebido	62
Figura 37 - Fotomicrografia nº 4 -Material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1500 horas	62
Figura 38 - Fotomicrografia nº 5 -Material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1500 horas	63
Figura 39 - Fotomicrografia nº 6 -Material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1500 horas	63
Figura 40 - Fotomicrografia nº 7 - Superfície de fratura do material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1000 horas	64
Figura 41 - Fotomicrografia nº 8 - Superfície de fratura do material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1000 horas	64
Figura 42 - Fotomicrografia nº 9 - Superfície de fratura do material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1000 horas	65



Figura 43 - Fotomicrografia nº 10- Superfície de fratura do material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1000 horas	65
Figura 44 - Resultados dos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, com material solubilizado e envelhecido a 600 °C em laboratório	67
Figura 45 - Energia absorvida em ensaios de impacto realizados com material solubilizado e envelhecido a 600 °C, por tempos diversos	69
Figura 46 - Variação da dureza em função do tempo de envelhecimento a 600 °C, para material na condição solubilizado e envelhecido	70
Figura 47 - Fotomicrografia nº 11 -Material solubilizado	72
Figura 48 - Fotomicrografia nº 12 -Material solubilizado	72
Figura 49 - Fotomicrografia nº 13 -Material solubilizado	73
Figura 50 - Fotomicrografia nº 14 -Material solubilizado	73
Figura 51 - Fotomicrografia nº 15 -Material solubilizado	74
Figura 52 - Fotomicrografia nº 16 -Material solubilizado e envelhecido a 600 °C por 1500 horas	74
Figura 53 - Fotomicrografia nº 17 -Material solubilizado e envelhecido a 600 °C por 1500 horas	75
Figura 54 - Fotomicrografia nº 18 -Material solubilizado e envelhecido a 600 °C por 1500 horas	75
Figura 55 - Fotomicrografia nº 19 -Superfície de fratura do material solubilizado e ensaiado por impacto a -50 °C	76
Figura 56 - Fotomicrografia nº 20 -Superfície de fratura do material solubilizado e ensaiado por impacto a 500 °C	76

Figura 57 - Difratoograma obtido dos resíduos extraídos	77
Figura 58 - Resultados dos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, com material como recebido e envelhecido, e solubilizado e envelhecido	81
Figura 59 - Faixas de dureza obtidas nos materiais solu- bilizado e envelhecido, e como recebido e envelhecido	82
Figura 60 - Diagrama de Schaeffler, mostrando a locali- zação do material estudado	83

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela I - Composição química do aço DIN - 1.4970	45
Tabela II - Resultados dos ensaios de tração realizados a altas temperaturas, nos corpos-de-prova envelhecidos a 600 °C, por longo período, em operação	54
Tabela III - Resultados dos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, com material como recebido e envelhecido em laboratório	55
Tabela IV - Energia absorvida em ensaios de impacto realizados com material como recebido e envelhecido a 600 °C, por tempos diversos	58
Tabela V - Resultados dos ensaios de dureza realizados com material como recebido e envelhecido a 600 °C, por tempos diversos	60
Tabela VI - Resultados dos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, com material solubilizado e envelhecido em laboratório	66
Tabela VII - Energia absorvida em ensaios de impacto realizados com material solubilizado e envelhecido a 600 °C por tempos diversos	68

Tabela VIII - Resultados dos ensaios de dureza realizados com material na condição solubilizado e envelhecido a 600 °C, por tempos diversos	70
Tabela IX - Resultados de alongamento obtidos em ensaios de fluência	71
Tabela X - Resultados obtidos no difratômetro de raio X	77

SIMBOLOGIA

σ_R	Tensão limite de ruptura
$\sigma_{e,0.2}$	Tensão limite de escoamento 0,2%
$\sigma_{e,1.0}$	Tensão limite de escoamento 1,0%
ψ	Estricção
ϵ	Alongamento
Hv	Dureza Vickers
σ	Fase sigma
γ	Austenita
α	Ferrita alfa
L	Líquido
δ	Ferrita delta
α'	Martensita alfa (cúbica de corpo centrado)
χ	Fase chi
η	Fase de Laves
ϵ	Martensita hexagonal compacta

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais:

Aços inoxidáveis são ligas a base de ferro, contendo cromo numa quantidade suficiente, que permita a formação de uma película superficial de óxido, responsável pela sua superior resistência à oxidação e corrosão [1].

As mais importantes propriedades dos aços inoxidáveis são a resistência a corrosão e oxidação e a manutenção de suas propriedades mecânicas a altas temperaturas, sem as quais se tornariam materiais de pouco uso comercial, pois suas propriedades mecânicas podem ser alcançadas ou ultrapassadas por diversos outros tipos de aços, de menor custo [2].

Os aços inoxidáveis são portanto, utilizados em aplicações que exijam resistência à corrosão e resistência a altas temperaturas, sendo que a temperatura de aplicação aumenta, com o aumento da porcentagem de cromo do material [2].

As propriedades dos diferentes elementos de liga, relacionadas com a resistência à corrosão e à estrutura dos aços inoxidáveis, permitem a realização de um número infinito de composição, convenientes às diversas utilizações.

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis austeníticos resultou da observação de que aços contendo mais de 13% de cromo eram resistentes à corrosão e oxidação, e que a fase austenítica desses aços podia ser estabilizada à temperatura ambiente pela adição de níquel [4].

Portanto, os primeiros aços inoxidáveis austeníticos continham 18% Cr e 8% Ni, com pequenas porcentagens de carbono, manganês e silício [4].

Verificou-se, em seguida, que o aquecimento desses aços a temperaturas entre 550 °C e 700 °C, chamada de faixa de temperatura de sensitização, produzia uma extensiva precipitação de carbonetos de cromo na região intergranular. A redução do teor de cromo nas regiões adjacentes aos contornos de grãos, devido à

precipitação dos carbonetos, aumentava a oxidação e corrosão nessas áreas [4]. O carboneto de cromo pode precipitar-se também durante o resfriamento do material, e esse fenômeno, chamado de "deterioração de soldagem", torna-se particularmente sério nas propriedades e comportamento das zonas termicamente afetadas dos componentes soldados.

O aumento da corrosão intergranular tem sido evitado pela redução do teor de carbono dos materiais, restringindo assim a precipitação de carbonetos de cromo; ou pela adição de titânio ou nióbio ao aço, de maneira a permitir a formação de carbonetos desses elementos, preferencialmente, nas temperaturas de 700 °C a 900 °C, chamada de faixa de temperatura de estabilização e evitando a redução do teor de cromo nas regiões adjacentes aos contornos de grãos [4].

Os aços inoxidáveis austeníticos tem sido utilizados na indústria química há 50 anos, e suas aplicações tem sido extendidas nesse interim, incluindo serviços a altas-temperaturas em motores a jato, plantas de geração de vapor e reatores nucleares de potência [4].

As necessidades de aumento de resistência à corrosão e oxidação e aumento de resistência a altas temperaturas, tem resultado no desenvolvimento de novos aços, com aumento dos teores de cromo, molibdênio, silício, nióbio, titânio e alumínio.

Assim sendo, uma grande quantidade de aços inoxidáveis austeníticos comerciais, variando em composição do mais simples ao altamente ligado, são facilmente encontrados, possuindo combinação de resistência mecânica a alta-temperatura e resistência a oxidação e corrosão [4].

Como os aços inoxidáveis geralmente são utilizados no estado solubilizado e, conseqüentemente, numa condição termodinamicamente instável, sua microestrutura e resistência a deformação ou fratura pode alterar-se devido a exposição a altas temperaturas durante sua utilização.



Embora o desempenho dos aços inoxidáveis austeníticos em plantas de geração de vapor, tem resultado num número de falhas excepcionalmente baixo, tem sido observadas linhas de vapor com reduzidas resistências a impacto e trincas devidas a choques térmicos em distribuidores de vapor [5].

Exames feitos em tubos de superaquecedores de aço inoxidável austenítico que apresentaram falhas, também mostraram que a resistência e a ductilidade do material tinham sido reduzidos pela mudança da microestrutura, resultante do envelhecimento térmico do material [5].

Recentemente, o objetivo de se conseguir prever vida residual, tem concentrado a atenção na indústria de geração de energia [6,7]. O interesse na área de previsão de vida remanescente advém da necessidade de considerações de segurança e do desejo de se estender a vida em operação dos componentes além do previsto originalmente no projeto.

Nos sistemas de geração de energia, muitos componentes estruturais operam em condições de pressão interna e exposição a alta temperatura, levando conseqüentemente a danos de fluência [8].

Também tem sido estudado o crescimento de trincas de fadiga nas solicitações em altas temperaturas, indicando a necessidade de se conhecer o comportamento mecânico dos materiais nessas condições de operação, para o projeto e segurança dos componentes [9].

1.2 Objetivos do Trabalho:

O material utilizado nesse trabalho é um aço inoxidável austenítico cromo-níquel, com adições de molibdênio e titânio, caracterizado por possuir alta resistência à fluência, muito boa estabilidade estrutural, boa resistência à oxidação e boa soldabilidade.

O objetivo do trabalho é estudar o efeito do tempo de envelhecimento na temperatura de operação de 600 °C, nas

propriedades mecânicas estáticas e dinâmicas do aço inoxidável austenítico, usando para isso amostras envelhecidas em serviço e amostras envelhecidas em laboratório. Serão ainda analisadas no trabalho as mudanças micro-estruturais resultantes da relação de exposição tempo-temperatura, correlacionando-as com as propriedades mecânicas.

1.3 Aços Inoxidáveis:

1.3.1. Histórico

Embora o elemento químico cromo tenha sido isolado por redução de minérios pelo alemão M.H. Klaproth e pelo francês L.N. Vaquelin em 1797, as ligas de ferro-cromo, com características inoxidáveis, não foram descobertas até mais de cem anos depois [10].

Em 1821, o francês P. Berthier constatou que adicionando-se cromo (1 a 1,5%) ao ferro, este tornava-se mais resistente ao ataque de ácidos, e que esta resistência aumentava com o aumento do teor de cromo [11].

Em 1891, o alemão H. Goldschmidt patenteou o processo de produção, por aluminotermia, de ferrocromo e cromo com baixos teores de carbono [11].

Em 1892, R.A. Hadfield pesquisou aços contendo até 17% de cromo, concentrando seus esforços nas ligas contendo de 1,18 a 9,18% de cromo, isto é, exatamente na faixa não inoxidável, concluindo então que o cromo diminui a resistência a corrosão dos aços [11].

Em 1906, o francês L. Guillet publica um estudo na Revue de Metallurgie sobre a constituição e propriedades dos "aços ternários" ao cromo e níquel [11].

Em 1909, o francês A.M. Portevin publica na Inglaterra um estudo sobre aços martensíticos e ferríticos, sendo que um deles continha 17,4% de cromo e 0,12% de carbono, ou seja, o atual aço AISI-430. Ainda nesse ano, o alemão W. Giesen

publica também na Inglaterra, um longo e interessante trabalho sobre aços austeníticos ao cromo e níquel [11].

Em 1911, P. Monnartz publica seu trabalho clássico "Estudos das ligas ferro-cromo, com ênfase na sua resistência ao ataque por ácidos". Este trabalho mostrou com clareza que a partir de 12% de cromo, os aços se tornam resistentes à corrosão em meios corrosivos. Ele explicou seus resultados com base na teoria da passivação, reconheceu o papel deletério do carbono, estudou a estabilização pela adição de elementos formadores de carbonetos mais estáveis que o de cromo, e reconheceu o efeito positivo do molibdênio [11].

Pode-se dizer que Monnartz, Guillet, Portevin e Giesen estabeleceram o embasamento científico para o descobrimento e utilização dos aços inoxidáveis [11].

Apesar dos esforços dos metalurgistas, um problema permaneceu sem solução até o início do século 20: os objetos de aço não eram resistentes à corrosão. No início desse século, esse problema começava a ser solucionado em vários países simultaneamente [11]:

- Na Inglaterra, Harry Brearley, em trabalhos de 1912 descrevia suas experiências com ligas resistentes à corrosão, contendo 12,8% de cromo, e 0,24% de carbono;
- Nos EUA, Christian Dantsizen, em 1911 iniciava suas experiências com ligas contendo 14 a 16% de cromo e baixos teores de carbono;
- Na Alemanha, em 1912, a firma Krupp apresentou um pedido de patente para fabricação de objetos com alta resistência à corrosão, resultante dos trabalhos de Brenno Strauss e Eduard Maurer.

Com o descobrimento dos aços inoxidáveis a indústria química e as aplicações a altas temperaturas tinham então

à sua disposição uma nova classe de material, mais adequada para suas instalações em meios agressivos [11].

1.3.2. Desenvolvimento:

A produção comercial de aços inoxidáveis foi guiada pelas necessidades dos usuários do mercado e pelas limitações da tecnologia de fabricação. No início dos anos 70, a produção era dominada pelos aços austeníticos, principalmente pelo aço AISI-304 e similares. Esses tipos de aços contém um teor de carbono que é economicamente obtível, apresentando uma combinação particularmente útil de propriedades: resistência à corrosão, propriedades mecânicas e de deformação, usinagem e soldagem. Aços com alto grau de resistência à corrosão eram obtidos pela adição de molibdênio: AISI-316 (2 a 3% Mo) e AISI-317 (3 a 4% Mo). Entretanto, a dificuldade em controlar os elementos residuais tornaram esses aços, altamente ligados, suscetíveis a defeitos de laminação a quente e problemas de soldagem, de maneira que o aumento do custo de fabricação tornou-se desproporcionalmente muito maior que o custo de adição dos elementos de liga.

O desenvolvimento na tecnologia de fabricação de aços inoxidáveis apresentou um salto revolucionário nos primeiros anos da década de 70, com a rápida adoção das novas técnicas de refino.

- A mais importante técnica implantada foi o processo de descarburização por argônio - oxigênio (AOD - Argon Oxygen Descarburization).

O processo AOD, e outros semelhantes envolvendo injeção de diferentes gases, facilitou a remoção do carbono no aço líquido, sem remover o cromo. O primeiro incentivo à utilização desses processos foi a possibilidade de utilizar-se nas cargas dos fornos o ferro-cromo com alto

teor de carbono, que é uma matéria-prima muito mais barata [12].

De uma maneira quase que casual, o processo AOD abriu novas faixas de composição química para os aços inoxidáveis comerciais [12]:

- menores teores de carbono,
- maiores teores de elementos de liga,
- melhor controle dos teores dos elementos de liga;
- tornar o nitrogênio um elemento adicionado intencionalmente, sob controle;
- controle sobre os elementos residuais causadores de problemas sérios de laminação.

Nesse mesmo período, o uso de fusão e refino de aços inoxidáveis à vácuo, particularmente os aços ferríticos de alta liga, complementados por avanços na tecnologia de produção convencional, levaram a uma grande expansão nos tipos de aços comerciais disponíveis no mercado [12].

Embora os aços inoxidáveis apresentem uma grande variação de composição química e propriedades muito variadas, quaisquer que sejam as especificações e normas que atendam, eles podem ser convenientemente classificados em seis classes principais, que representam os três tipos básicos de estruturas encontradas: ferríticos, martensíticos, austeníticos, austenítico ao manganês, duplex, austenítico-ferrítico, e endurecíveis por precipitação [10].

1.3.3. Aços Inoxidáveis Ferríticos:

Os aços inoxidáveis ferríticos são ligas à base de ferro, contendo cromo numa porcentagem de 12 a 30%.

Tendo sido desenvolvidos há mais de 50 anos, tem um uso bem mais restrito que os aços austeníticos, por



apresentarem algumas inconveniências: baixa ductilidade, suscetibilidade ao endurecimento, sensibilidade a entalhes, e baixa soldabilidade. Contudo, o aumento do custo do níquel, sua alta resistência a trincas em corrosão sob tensão e sua excelente resistência à corrosão e oxidação, levaram os pesquisadores a desenvolver nas décadas de 60 e 70, aços inoxidáveis ferríticos com boa soldabilidade e boas características de fabricação [13].

Os aços ferríticos são estruturalmente simples: consistem, à temperatura ambiente, de uma solução sólida de ferro-cromo alfa, tendo uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC). A liga contém uma porcentagem muito pequena de carbono dissolvida na matriz, apresentando-se a maior parte do carbono na forma de finos precipitados de carbonetos de cromo. Esses aços permanecem predominantemente ferríticos até seu ponto de fusão [13].

A figura abaixo mostra o diagrama de fases da liga Ferro-Cromo, reproduzido da American Society for Metals [14].

Observa-se nessa figura que porcentagens de cromo inferiores a 13% permitem a formação de uma região de estrutura austenítica para temperaturas de 850 a 1400 °C, modificando totalmente as propriedades do material.

Em geral, porcentagens de cromo acima de 13%, tornam o material totalmente ferrítico, mesmo a altas temperaturas, não havendo portanto possibilidade de realizar-se tratamentos térmicos tais como refino de grão ou têmpera nesses materiais.

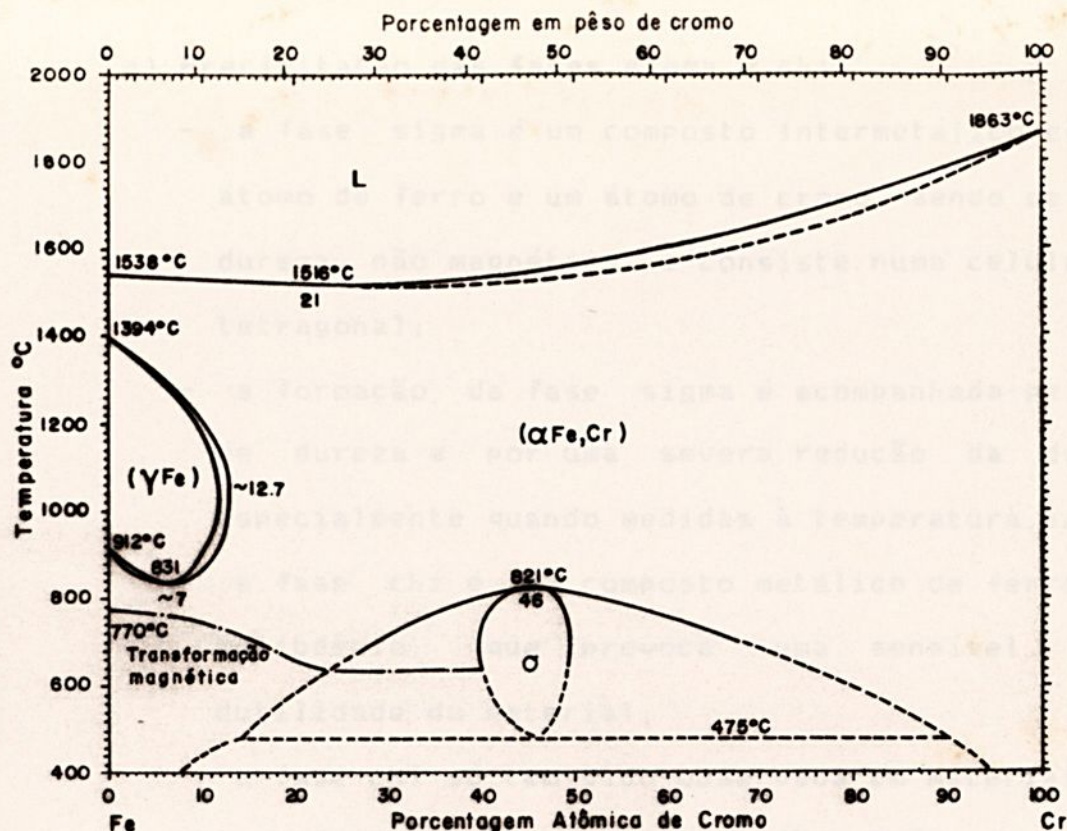


Figura 1 : Diagrama de Fases da Liga Ferro-Cromo [14].

Portanto, não é possível aumentar significativamente a resistência ou a dureza de um aço ferrítico, aquecendo-o a altas temperaturas e resfriando-o rapidamente. Nessas ligas, o pequeno aumento que se obtém na resistência ou dureza quando a liga é aquecida acima de 850 °C, se deve a um aumento do tamanho de grão, obtido através de crescimento a altas temperaturas, e à presença de pequenos volumes de austenita que se transformam em martensita durante o resfriamento [13].

Em geral, os mecanismos de endurecimento e aumento de resistência que ocorrem nos aços ferríticos a altas temperaturas são indesejáveis, porque as ligas perdem a ductilidade e a tenacidade, tornando-se frágeis à temperatura ambiente. Existem basicamente três mecanismos de fragilização dos aços ferríticos a altas temperaturas [13]:

a) Precipitação das fases sigma e chi:

- a fase sigma é um composto intermetálico contendo um átomo de ferro e um átomo de cromo, sendo de alta dureza, não magnética, e consiste numa célula unitária tetragonal;
- a formação da fase sigma é acompanhada pelo aumento de dureza e por uma severa redução da ductilidade, especialmente quando medidas à temperatura ambiente;
- a fase chi é um composto metálico de ferro, cromo e molibdênio, que provoca uma sensível queda na ductilidade do material;
- a fase chi só tem sido observada em materiais com teores de molibdênio acima de 4% e após exposições prolongadas do material a temperaturas entre 600 e 850°C

b) Fragilização a 450 °C:

- o aquecimento prolongado de ligas contendo de 15 a 70% de cromo a temperaturas entre 400 e 540° C, torna-as duras, drasticamente frágeis e com baixa resistência à corrosão;
- essa fragilização é causada pela formação de um precipitado coerente rico em cromo na matriz de ferro, como resultado de um intervalo de miscibilidade no diagrama de fases da liga Cr-Fe, a temperaturas abaixo de 550° C, para porcentagens de cromo de 15 a 70%;
- o fenômeno de fragilização a 450° C não apresenta relação metalúrgica com a fragilização da fase sigma;

c) Fragilização a altas temperaturas e perda de resistência à corrosão:

- a fragilização se manifesta sempre que ligas ferríticas contendo níveis altos de átomos intersticiais (nitrogênio ou carbono) são aquecidas acima de 950° C;

- a fragilização é causada pela precipitação de carbeto ou nitreto ricos em cromo nos contornos de grãos ou em linhas de discordâncias;
- a perda de resistência à corrosão observada quando aços ferríticos com altos níveis de intersticiais são aquecidos acima de 950 °C, pode ser explicada pela teoria da redução de cromo nos contornos de grãos pela formação de carbonetos (sensitização);
- existem ainda teorias não totalmente aceitas que também explicam essa perda de resistência à corrosão, baseadas nos seguintes fenômenos:
 - . dissolução preferencial dos carbonetos de ferro;
 - . corrosão acelerada devida a tensão nas vizinhanças dos precipitados ricos em cromo;
 - . presença de austenita, ou dos produtos de sua decomposição, nos contornos de grãos;
 - . ação galvânica entre os precipitados e a matriz metálica.

Dentro da classe dos aços inoxidáveis, os ferríticos tem assumido uma importância crescente, devido principalmente à sua maior resistência à corrosão sob tensão e ao seu menor custo em relação aos aços austeníticos convencionais. As maiores limitações dos aços inoxidáveis ferríticos tem sido sua sensibilidade à fissuração a quente, a perda de tenacidade, de ductilidade e resistência à corrosão, quando expostos a temperaturas elevadas, como ocorre durante a soldagem [15].

As principais maneiras de se minimizar esses problemas têm envolvido, quase sempre, pequenas modificações na composição química, através da adição de elementos estabilizantes e à diminuição dos teores de intersticiais e impurezas.

Contudo, vários problemas associados com a soldagem permanecem em aberto, em especial, a perda de tenacidade e a sensibilidade à fissuração a quente [15].

1.3.4. Aços Inoxidáveis Martensíticos:

A necessidade básica para o aço inoxidável martensítico é a existência de uma região austenítica no diagrama de equilíbrio de fases dessa liga de ferro. A outra necessidade fundamental é que o teor de cromo esteja acima de 10,5%, de maneira que a liga possa desenvolver um filme de passivação e disponha de boa resistência à corrosão, esperada num aço inoxidável [16]:

O tamanho da região gama do sistema binário ferro-cromo é apresentado na figura 2: essa figura mostra que alguns elementos, ou combinação deles, devem ser adicionados à liga, para expandir a região austenítica para valores usuais de cromo dos aços inoxidáveis [16].

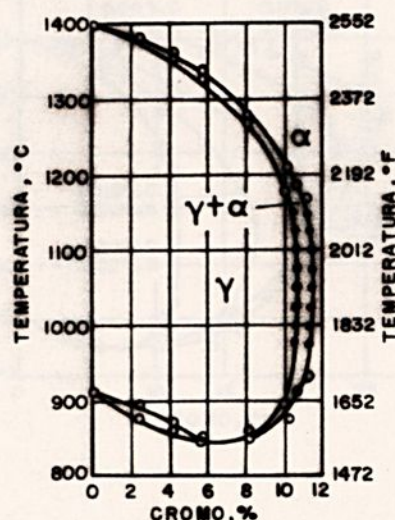


Figura 2 - Diagrama de Equilíbrio de Fases da liga ferro-cromo [16].

A região austenítica pode ser expandida pelo carbono e por outros elementos formadores de austenita, como o níquel, alcançando-se até 18% de cromo com 0,6% de carbono numa estrutura austenítica [17].

As figuras 3 e 4 abaixo mostram a expansão possível da região austenítica, em função da adição de elementos fortemente formadores da austenita [16].

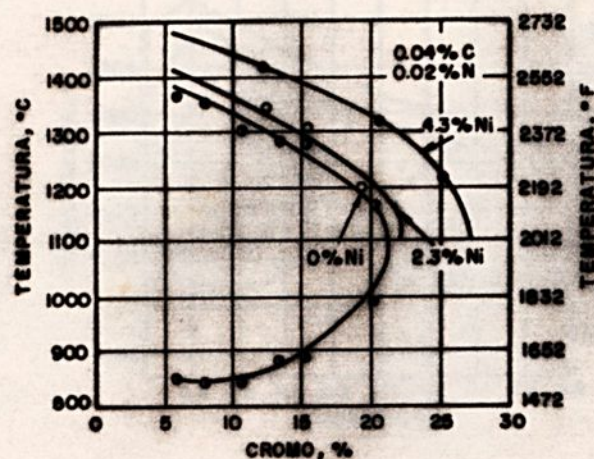


Figura 3 - Extensão da região austenítica em função do teor de níquel [16]

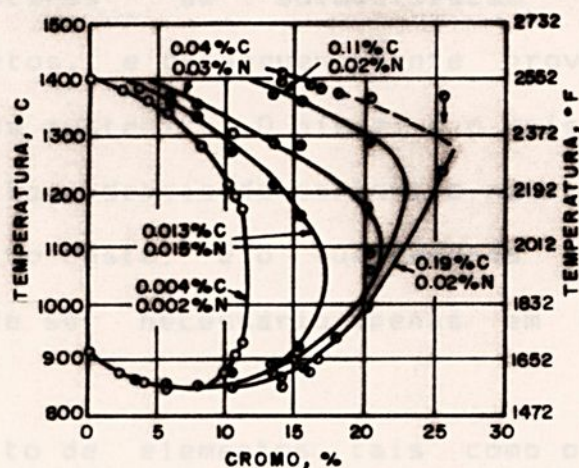


Figura 4 - Extensão da região austenítica em função do teor de carbono [16]

Embora os diagramas de fases não tenham sido levantados, vários autores têm mostrado que o campo austenítico pode ser expandido para ligas contendo até 20% de cromo, se existir nitrogênio em quantidade suficiente em solução na matriz [16].

O aumento do teor de cromo provoca uma redução na região austenítica, em função do teor de carbono, como mostra a seção do diagrama ferro-carbono abaixo [16]:

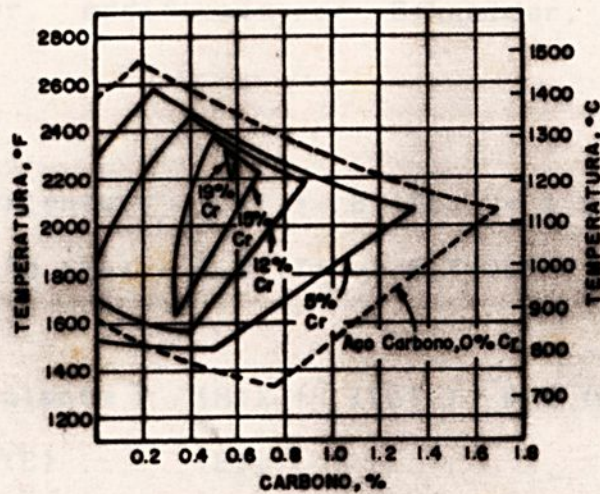


Figura 5: Efeito do teor de cromo nas limitações do campo austenítico a temperaturas elevadas [16].

O carbono é o mais barato dos elementos formadores da fase austenítica, mas não pode ser usado em altas porcentagens, pois reduz a ductilidade e a soldabilidade do material, prejudica a resistência a corrosão e requer altas temperaturas de solubilização para dissolver os carbonetos, e conseqüentemente provocando um aumento de grão da austenita. O níquel é o mais eficiente formador de austenita, depois do carbono e nitrogênio, e a despeito de seu alto custo, é o que menores desvantagens apresenta, além de ser necessário apenas em pequenas porcentagens [17].

O efeito de elementos, tais como o titânio e o nióbio, é difícil de se avaliar, porque eles são não só formadores de ferrita, como também combinam e removem da solução elementos formadores de austenita, como o carbono e o nitrogênio [17].

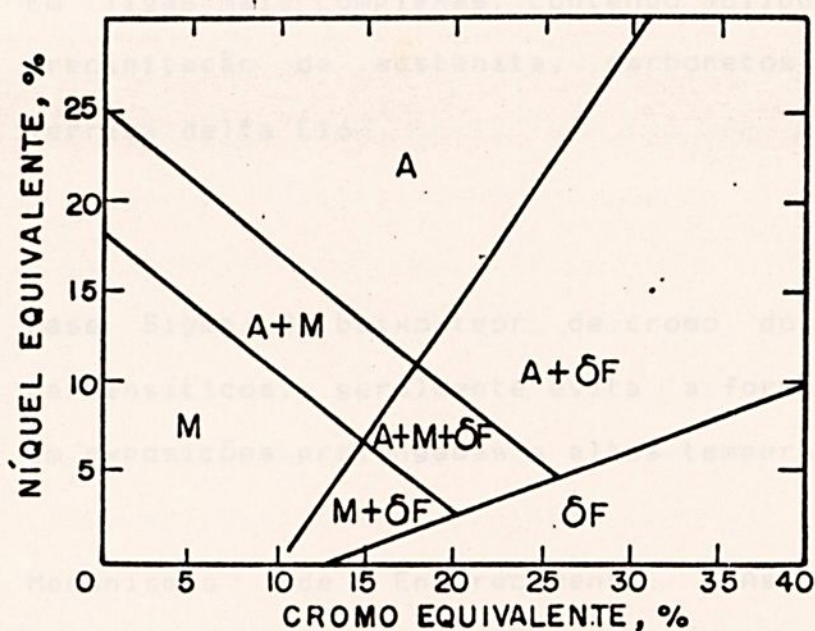
Considerando-se que as ligas normalmente utilizadas apresentam mais componentes do que os representados nos diagramas, desenvolveu-se alguns sistemas de equivalências

numéricas para a avaliação de estruturas em ligas complexas.

Um desses sistemas de equivalências é o Diagrama de Schaeffler, modificado por Schneider, apresentado abaixo [17]:

$$\text{Cr equivalente} = (\text{Cr}) + 2 (\text{Si}) + 1,5(\text{Mo}) + 5 (\text{V}) + 5,5 (\text{Al}) + 1,75 (\text{Nb}) + 1,5 (\text{Ti}) + 0,75(\text{W}) \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Ni equivalente} = (\text{Ni}) + (\text{Co}) + 0,5 (\text{Mn}) + 0,3 (\text{Cu}) + 25 (\text{N}) + 30 (\text{C}) \dots\dots\dots (2)$$



A = austenita, M = martensita, δ F = ferrita-delta

Figura 6 - Efeitos do níquel e cromo equivalentes nos constituintes do aço inoxidável [17].

Ferrita Delta: A forma cúbica de corpo centrada (CCC) do ferro, formada a alta temperatura, chamada ferrita delta, pode ocorrer em alguns tipos de aços inoxidáveis martensíticos, sendo em geral, indesejada.

A ferrita delta pode ser formada em função da composição química e por tratamento térmico.

Nas ligas contendo apenas ferro e cromo, a ferrita delta dissolve-se pelos processos normais de difusão, penetrando na área austenítica. Entretanto, se ela ficar retida em baixas temperaturas, pode ocorrer a precipitação de outras fases [16].

Em ligas mais complexas, contendo molibdênio, observa-se a precipitação de austenita, carbonetos e fase chi, na ferrita delta [16].

Fase Sigma: O baixo teor de cromo dos aços inoxidáveis martensíticos, geralmente evita a formação de fase sigma em exposições prolongadas a altas temperaturas.

Mecanismos de Endurecimento: As propriedades de resistência dos aços inoxidáveis martensíticos podem ser conseguidas pela composição química e por tratamentos térmicos.

- composição química: o mecanismo mais evidente de endurecimento dos aços inoxidáveis martensíticos é a reação martensítica, que é afetada por dois fatores principais: a estabilidade da ferrita delta na temperatura de tratamento e o teor de carbono da liga.

O aumento do teor de carbono produz um aumento na dureza da liga, até alcançar-se uma saturação, de aproximadamente 0,6% de carbono.

Nessa porcentagem, a austenita fica saturada de carbono e qualquer acréscimo de carbono é precipitado em forma de carbonetos. Esses carbonetos não alteram a dureza do material, mas melhoram a resistência à abrasão. Outros elementos que são adicionados aos aços martensíticos não afetam diretamente a resistência e a dureza, tanto quanto o carbono; sua influência é normalmente indireta, através do controle da estabilidade de fases: estabilidade austenita-ferrita a altas temperaturas e estabilidade da austenita durante o resfriamento [16].

Esses aços são utilizados nas aplicações em que se necessita grande dureza em detrimento da ductilidade e da resistência à corrosão: como se necessita de um teor elevado de cromo para garantir a inoxidabilidade, tendo-se em conta que uma parte deste elemento se combina com o carbono, todo o aumento de dureza se obtém às custas da resistência à corrosão [19].

As propriedades de resistência, dureza, ductilidade e resistência à corrosão dos aços inoxidáveis martensíticos variam largamente com a temperatura de revenimento, como mostrado na figura 7 abaixo:

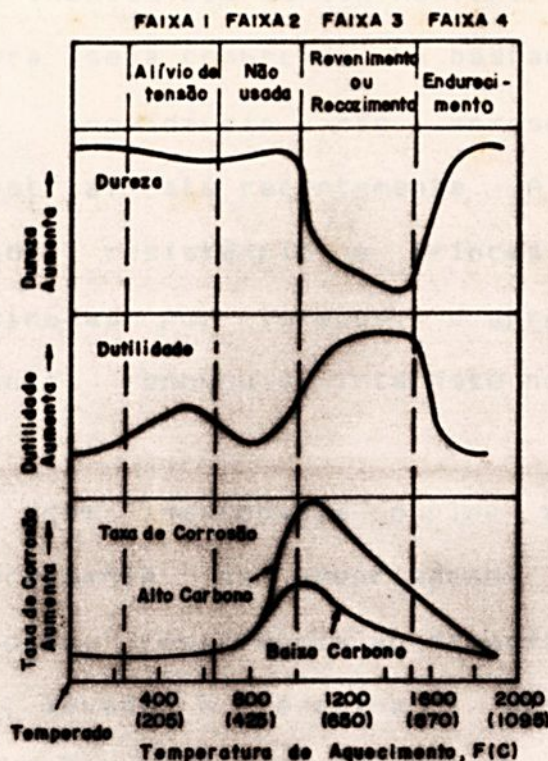


Figura 7: Dados gerais de dureza, dutilidade e corrosão em função da temperatura de tratamento [18].

1.3.5. Aços Inoxidáveis Austeníticos ao Manganês:

Os aços inoxidáveis austeníticos ao manganês foram desenvolvidos no início dos anos 30, e passaram a ser usados comercialmente durante a Guerra da Coréia (1950), para preservar o níquel: cerca de 4% de níquel pode ser substituído por 7% de manganês e 0,25% (máximo) de nitrogênio [18].

As propriedades mecânicas desses aços são equivalentes às dos aços austeníticos, sendo que em alguns casos apresentam maior resistência mecânica e menor resistência à corrosão.

Têm sido desenvolvidos também aços inoxidáveis martensíticos com adição de manganês e alumínio, sendo que o interesse por estas ligas e suas propriedades promissoras parece irreversível, já que patentes de produção industrial já foram anunciadas desde a década de 60 [20].

1.3.6. Aços Inoxidáveis Duplex Austenítico - Ferríticos:

Embora seja conhecida há bastante tempo, essa classe de aços inoxidáveis não apresentava grande aplicação industrial até recentemente. A necessidade de aços com melhor resistência a trincas de corrosão sob-tensão, originadas por cloretos, e apresentando alta resistência mecânica renovou o interesse nos aços inoxidáveis duplex [21].

Os aços inoxidáveis duplex apresentam uma combinação interessante de propriedades mecânicas, resistência à corrosão, resistência ao desgaste e soldabilidade, a qual tem levado à escolha desses aços para numerosas aplicações [22].

Esses aços apresentam propriedades das duas classes de aços inoxidáveis (austeníticos e ferríticos): são resistentes à corrosão sob tensão, embora não tanto quanto os ferríticos, e sua ductilidade é superior à dos austeníticos.

Os aços inoxidáveis duplex combinam algumas qualidades e defeitos dos aços austeníticos e ferríticos, mas para certas aplicações podem ser uma ótima solução [21].

As fases predominantes nos aços duplex são α e γ , sendo que as propriedades da liga são definidas pela relação dessas fases.

A microestrutura duplex forma-se da seguinte maneira [22]:

- os aços duplex de baixo teor de carbono se solidificam com estrutura ferrítica, e a austenita forma-se no estado sólido, conforme mostra o diagrama de fases da figura 8, e o diagrama TTT esquemático da figura 9.
- os aços duplex de alto teor de carbono se solidificam com estrutura ferrítica, e como o líquido restante é rico em carbono, solidifica-se formando austenita e carbonetos ricos em cromo, do tipo $M_{23}C_6$.

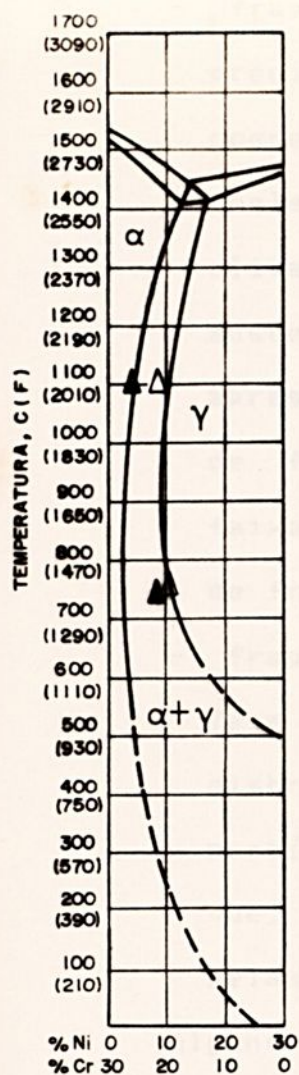


Figura 8: Seção do Diagrama da liga Fe-Cr-Ni, para 70% Fe [21].

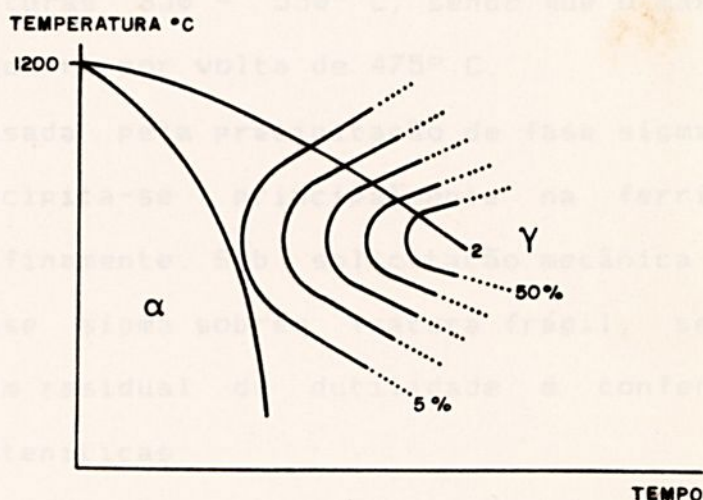


Figura 9: Diagrama TTT esquemático, mostrando a decomposição da ferrita em austenita [22].

Fragilização dos inoxidáveis duplex [22]:

- fragilidade causada por rede de carbonetos: característica das ligas contendo alto teor de carbono. O carbono combinado forma uma rede de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ na austenita, a qual confere excelente resistência ao desgaste, mas se a quantidade de austenita for pequena, formam uma rede quase que contínua. Sob solicitação mecânica, esses carbonetos sofrem fratura e as trincas propagam-se ao longo da rede de carbonetos.

- fragilidade causada pela precipitação de α' : esses precipitados são ricos em cromo, tem estrutura CCC, são coerentes com a ferrita e tem enorme resistência ao coalescimento. Esse precipitado leva à fratura do tipo clivagem das regiões ferríticas, sendo que as regiões austeníticas conferem ductilidade ao material, apresentando fratura do tipo alveolar (dimples). O grau de fragilização aumenta com o tempo de exposição na faixa de temperaturas 350 - 550° C, sendo que o máximo de fragilização ocorre por volta de 475° C.

- fragilização causada pela precipitação de fase sigma: a fase sigma precipita-se principalmente na ferrita, distribuindo-se finamente. Sob solicitação mecânica as partículas de fase sigma sobrem fratura frágil, sendo que, novamente, um residual de ductilidade é conferido pelas regiões austeníticas.

Alguns aços inoxidáveis austenítico-ferrítico podem desenvolver e estabilizar uma estrutura de granulação fina, em função da presença de uma segunda fase, que lhes confere características de superplasticidade [23].

A estrutura de duas fases com granulação fina desses aços é chamada de micro-duplex, e os processos que produzem essa estrutura, resultam numa grande melhora nas propriedades mecânicas [23].

1.3.7. Aços Inoxidáveis endurecíveis por precipitação:

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação oferecem um meio alternativo para obter-se alta resistência em um material inoxidável, por meio de tratamentos a baixa temperatura, que podem ser aplicados após a fabricação dos componentes [21].

O mecanismo de endurecimento por precipitação envolve a formação de partículas de segunda fase a partir de uma

solução sólida supersaturada, que provoca deformação e, consequentemente, aumento de resistência na rede cristalina metálica. A máxima resistência ocorre antes que partículas visíveis sejam formadas, que é o estágio conhecido por "estágio de pré-precipitação". Nesse estágio, os átomos da fase precipitada tendem a se acumular nos "clusters", que são contínuos ou coerentes com a matriz metálica, ocorrendo então a máxima deformação e também o máximo aumento de resistência. À medida que os "clusters" precipitados crescem, alcançando um "tamanho crítico" forma-se uma superfície ou contorno de grão entre as duas fases. Essa perda de coerência reduz a resistência, produzindo o fenômeno do super-envelhecimento [24].

A reação de endurecimento por precipitação tem sido obtida nos aços inoxidáveis por meio de elementos como alumínio, cobre, titânio e molibdênio [24].

Os aços inoxidáveis endurecíveis por precipitação oferecem uma combinação única de facilidade de fabricação, resistência, facilidade de tratamento térmico e resistência a corrosão, não encontrada em nenhuma outra classe de material [24].

1.3.8. Aços inoxidáveis austeníticos:

a) Introdução:

O desenvolvimento dos aços inoxidáveis austeníticos resultou das primeiras observações de que aços contendo mais do que cerca de 13% de cromo eram resistentes à corrosão e oxidação, e que a fase austenítica em aços de alto cromo podia ser estabilizada à temperatura ambiente pela adição de níquel. Por isso, os primeiros aços inoxidáveis austeníticos continham cerca de 18% de

cromo e 8% de níquel, com pequenas adições de carbono, manganês e silício [25].

Os aços inoxidáveis austeníticos representam o maior grupo de aços inoxidáveis em uso, representando de 65 a 70% do total produzido nos últimos anos.

Essa posição dominante se deve à sua facilidade de fabricação e resistência a corrosão, e também à variada combinação de propriedades que podem ser obtidas pelas diferentes composições dentro do grupo, proporcionando escolhas apropriadas de material para um vasto número de aplicações [26].

Assim como no caso dos aços inoxidáveis ferríticos, os inoxidáveis austeníticos não apresentam um ponto de transformação: apresentam uma fase única, que pode dissolver em temperaturas elevadas grande quantidade de carbono, e conservá-lo a frio em uma solução supersaturada, após um resfriamento rápido [27].

A ausência de um ponto de transformação faz com que esses aços sejam sensíveis ao crescimento de grão a temperaturas elevadas, o qual não pode regenerar-se por tratamentos térmicos.

b) Diagramas de Equilíbrio:

O diagrama de equilíbrio da liga ferro-cromo, figura 10, mostra que a adição de cromo até cerca de 7% reduz o ponto de transformação ferrita-austenita da liga; acima de 7% o intervalo de temperatura na qual a austenita existe diminui gradualmente; e acima de 13% de cromo não ocorre mais a transformação, existindo somente a ferrita.

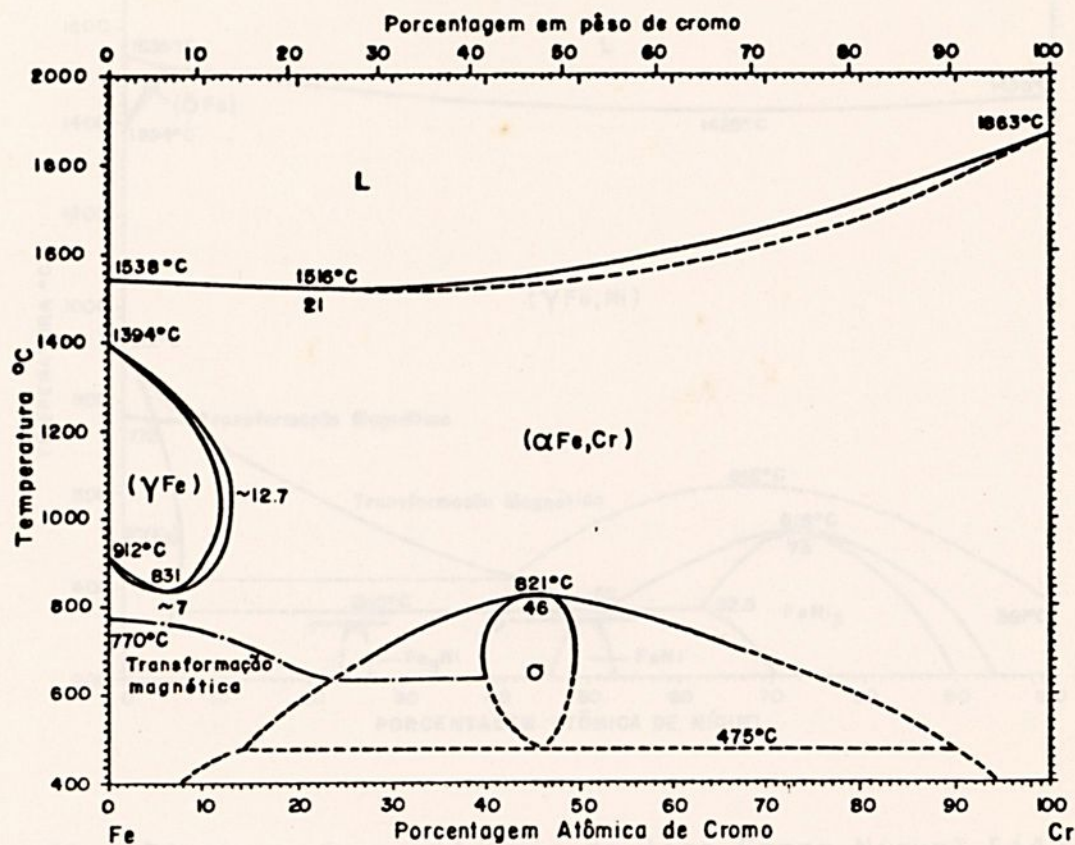


Figura 10 - Diagrama de equilíbrio da liga Ferro-Cromo [14]

A expansão do campo de existência da austenita é conseguida pela adição de elementos gama-formadores, como o níquel.

O diagrama de equilíbrio da liga ferro níquel, figura 11, mostra que o campo austenítico expande-se com o aumento do teor de níquel na liga.

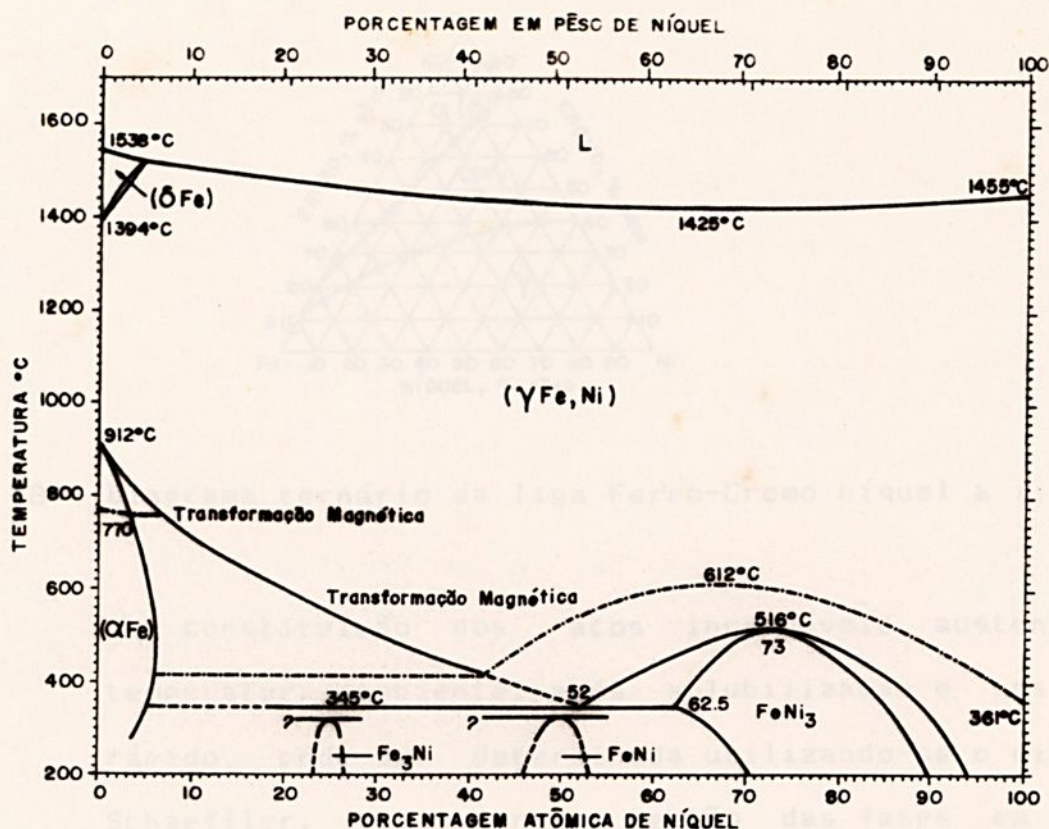


Figura 11 - Diagrama de equilíbrio da liga Ferro-Níquel [14].

A obtenção de um aço inoxidável totalmente austenítico, depende, portanto, de um balanceamento adequado do teor de elementos gama-formadores e alfa-formadores.

O diagrama ternário da liga ferro-cromo-níquel, Figura 12, apresenta-nos informações úteis na descrição de como o sistema de ligas se comporta, permitindo prever os efeitos de mudanças de composição química na estrutura resultante. Deve ser observado, contudo, que este diagrama é apenas uma aproximação das fases existentes na liga, pois os aços produzidos comercialmente contém, além desses três elementos, outros mais, adicionados intencionalmente ou existentes na matéria-prima utilizada.

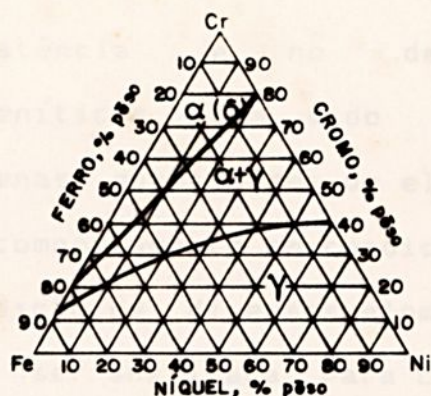


Figura 12 - Diagrama ternário da liga Ferro-Cromo níquel a 1.110 °C

A constituição dos aços inoxidáveis austeníticos à temperatura ambiente, após solubilização e resfriamento rápido, pode ser determinada utilizando-se o diagrama de Schaeffler, que mostra a região das fases em função do níquel e cromo equivalente [25].

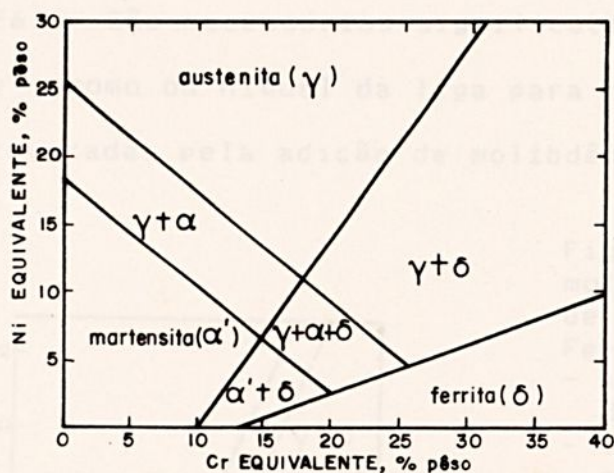


Figura 13 - Diagrama de Schaeffler, onde

$$\text{Cr equiv.} = (\text{Cr}) + 2(\text{Si}) + 1,5 (\text{Mo}) + 5(\text{V}) + 5,5 (\text{Al}) + 1,75 (\text{Nb}) + 1,5 (\text{Ti}) + 0,75 (\text{W})$$

$$\text{Ni equiv.} = (\text{Ni}) + (\text{Co}) + 0,5 (\text{Mn}) + 30 (\text{C}) + 0,3 (\text{Cu}) + 2,5 (\text{N})$$

c) Elementos de Liga:

Uma considerável melhoria nas propriedades de resistência e no desempenho dos inoxidáveis austeníticos tem sido conseguida pela adição de pequenas quantidades de elementos de liga, beneficiando seu comportamento em condições operacionais adversas.

A adição de diversos elementos de liga simultaneamente deve ser analisada para cada caso específico, pois a interação entre eles pode alterar os efeitos benéficos de cada elemento individualmente.

De uma forma geral, os elementos de liga normalmente adicionados aos aços inoxidáveis austeníticos apresentam as seguintes características:

- molibdênio: o molibdênio nos aços inoxidáveis austeníticos aumenta grandemente a resistência à corrosão e aumenta a resistência mecânica a temperaturas elevadas; é um elemento formador de ferrita, como mostra o diagrama de equilíbrio de fases da liga Fe-Ni-Cr, figura 12 [26]. São necessários significativos ajustes nos teores de cromo ou níquel da liga para compensar as alterações provocadas pela adição de molibdênio.

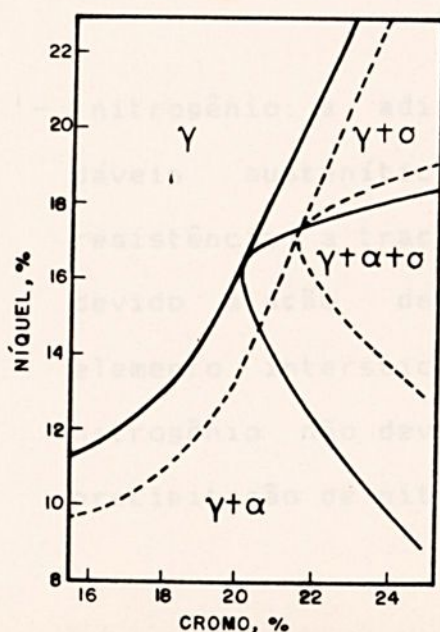


Figura 14 - Efeito do molibdênio no diagrama de equilíbrio de fases Fe-Ni-Cr [26].

- linha cheia: aços com 3% Mo
- linha tracejada: aços com 2% Mo

- manganês: embora tenha sido considerado, por muito tempo, um elemento formador da austenita, trabalhos recentes têm mostrado que o manganês não favorece a formação da austenita, mas sim, aumenta sua estabilidade depois do resfriamento [27].

Quanto maior o teor de manganês no aço, mais níquel deve ser adicionado para preservar a estrutura austenítica, pois o manganês se comporta como formador de ferrita a altas temperaturas [26].

- boro: o principal efeito do boro é prevenir a propagação da fratura intergranular em aços expostos a tensão a altas temperaturas. O boro apresenta a mesma capacidade de difusão do carbono e tende, da mesma maneira a precipitar-se na forma de boretos e carboboretos, durante resfriamento lento, após solubilização. Durante a permanência do material a altas temperaturas, o boro facilita a segregação muito fina do carbono em carbetos bem distribuídos. A eficiência do boro consiste, portanto, na ação de promover uma segregação fina e uniforme de precipitados, adequadamente distribuída dentro da matriz austenítica [28].

- nitrogênio: a adição de nitrogênio aos aços inoxidáveis austeníticos produz sobretudo, aumento na resistência a tração e resistência à fluência, efeito devido à ação de endurecimento do nitrogênio como elemento intersticial. Entretanto, a porcentagem de nitrogênio não deve exceder 0,15%, para evitar a precipitação de nitretos, que é prejudicial [28].



- efeito combinado: o efeito benéfico produzido pela adição separada de boro e nitrogênio pode ser melhorado pela presença simultânea dos dois elementos: endurecimento da matriz pela presença de átomos intersticiais e presença de precipitados finamente dispersos nos grãos e contornos de grãos [28].

d) Transformação:

Certos aços inoxidáveis austeníticos, com menores teor de elementos de liga, podem ter sua austenita transformada em martensita. Essa transformação pode ocorrer durante o resfriamento rápido da liga, quando a temperatura de transformação da martensita (M_s) está acima da temperatura ambiente, ou pode ocorrer durante o resfriamento a baixas temperaturas. Além dessa maneira, a martensita pode se formar por deformação mecânica da liga, quando esta ocorrer abaixo da temperatura de transformação por deformação da martensita (M_d) [29].

Todos os elementos de liga em solução nos aços inoxidáveis, com uma possível exceção do cobalto, reduzem as temperaturas de transformação M_s e M_d , e diversas equações empíricas têm sido descritas para correlacioná-las com as composições químicas das ligas [24, 25]. Citamos como exemplo [25]:

$$M_s (\text{°C}) = 1305 - 61,1 (\text{Ni}) - 41,7 (\text{Cr}) - 33,3 (\text{Mn}) - 27,8 (\text{Si}) - 1.667 (\text{C+N}) \dots \dots \dots (3)$$

$$M_d (\text{°C}) = 413 - 9,5 (\text{Ni}) - 13,7 (\text{Cr}) - 8,1 (\text{Mn}) - 9,2 (\text{Si}) - 18,5 (\text{Mo}) - 462 (\text{C+N}) \dots \dots \dots (4)$$

onde:

- M_E e M_d estão em graus Celsius
- $M_d (\alpha')$ (30/50) é a temperatura na qual 50% de α' é formada, com uma deformação por tração de 30%

A martensita obtida por essa transformação é uma estrutura cúbica de corpo centrado, ferro-magnética (α'), apresentando contudo uma fase hexagonal compacta (ϵ), não magnética [25, 27, 29].

A formação da martensita não está ainda perfeitamente esclarecida, existindo a teoria de que se trata de uma fase intermediária de formação da martensita α' , e também a teoria de que seja um constituinte separado, obtido como resultado da deformação gerada pela transformação $\delta' \rightarrow \alpha'$ [24].

Os parâmetros de rede da austenita e das fases martensíticas, determinados pela análise de difração de raio X, são [25]:

$$a_\gamma = 0,3588 \pm 0,0002 \text{ nm}$$

$$a_{\alpha'} = 0,2872 \pm 0,0002 \text{ nm}$$

$$a_\epsilon = 0,2532 \text{ nm}$$

$$c_\epsilon = 0,4114 \text{ nm}$$

As fases martensíticas α' e ϵ são meta-estáveis e podem reverter para a austenita a altas temperaturas: a reversão da martensita α' ocorre na faixa de temperatura de 150 °C a 400 °C, e a reversão da martensita ϵ ocorre na faixa de temperatura de 400 a 800 °C, para um tempo de tratamento de 20 horas. A reversão ocorre principalmente por um mecanismo de cisalhamento sem difusão, obtendo-se uma austenita com orientação quase idêntica à original, contendo apenas uma maior densidade de discordâncias, maclas finas e falhas de empilhamento [25].

e) Precipitação de Carbonetos:

Numerosos constituintes, além dos já discutidos, podem ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos, sendo que muitos deles podem influenciar significativamente seu comportamento.

Os aços inoxidáveis austeníticos podem conter até 0,15% de carbono, como mostra a curva de solubilidade sólida do carbono, para ligas ferro-cromo níquel austeníticas, figura 15.

Usualmente, os aços inoxidáveis austeníticos são solubilizados a uma temperatura adequada e então resfriados suficientemente rápido, para que a liga se mantenha à temperatura ambiente numa condição supersaturada, evitando-se assim os efeitos indesejáveis da precipitação de carbonetos.

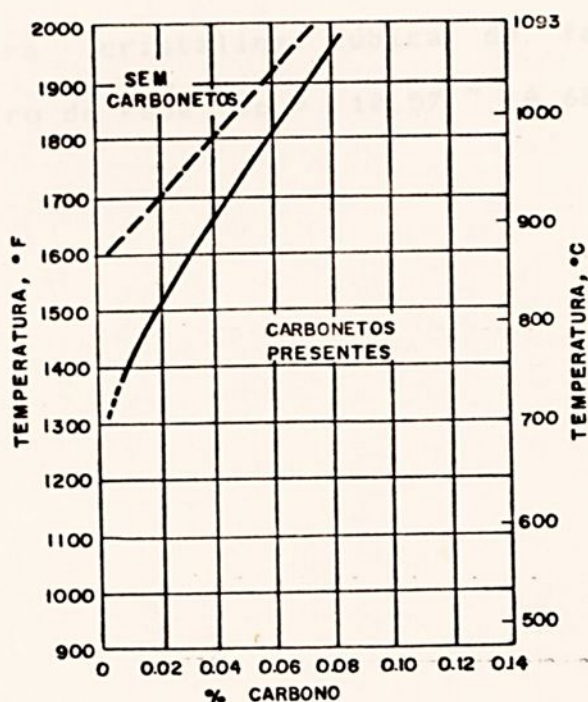


Figura 15 - Curva de solubilidade sólida do carbono nas ligas de ferro-cromo-níquel [26]

Essa precipitação implica em modificações importantes nas propriedades do metal, sendo a principal o aparecimento da suscetibilidade à corrosão intercrystalina, além da alteração nas propriedades mecânicas.

Entretanto, como durante o processo de soldagem, a região termicamente afetada é reaquecida na faixa de temperatura em que ocorre a precipitação de carbonetos, e também como esses aços são comumente utilizados em altas temperaturas, o fenômeno da precipitação de carbonetos assume grande importância.

O carboneto sempre presente nos inoxidáveis austeníticos é o $M_{23}C_4$, sendo que na presença de fortes formadores de carbonetos é encontrado também em combinação com outros carbonetos.

O constituinte fundamental desse carboneto é o cromo, sendo comumente designado como $Cr_{23}C_4$, apresentando uma estrutura cristalina cúbica de face centrada, com parâmetro de rede $a_0 = 10,57 \sim 10,68 \text{ \AA}$ [30, 31].



Figura 16: Cinética de precipitação de carbonetos $M_{23}C_4$ de um aço inoxidável austenítico com 18 Cr - 7 Ni (24).

Nas temperaturas mais baixas de precipitação, o carboneto $M_{23}C_4$, precipitado no contorno de grão, assume a forma de uma folha fina contínua ao longo de todo o contorno. À medida que a temperatura sobe, as partículas tomam a forma de placas de depósito, que se formam inicialmente nas interseções dos contornos de grão.

A precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ nos inoxidáveis austeníticos ocorre na faixa de temperatura de 500 a 950 °C, sendo que a cinética de precipitação depende da composição química específica, das condições preliminares da liga e das regiões de precipitação [26].

O carboneto $M_{23}C_6$ precipita-se rapidamente nas interfaces ferrita-austenita, seguindo-se uma precipitação também rápida em outros contornos não coerentes, como contornos de grão e maclas. Consideravelmente depois ocorre a precipitação nos contornos de maclas coerentes, e finalmente ocorre a precipitação intragranular. A precipitação ocorre também à volta das inclusões não metálicas ao mesmo tempo em que ocorre nas maclas não coerentes [26,31,32]. A figura 16 mostra a cinética de precipitação de um aço inoxidável austenítico [26].

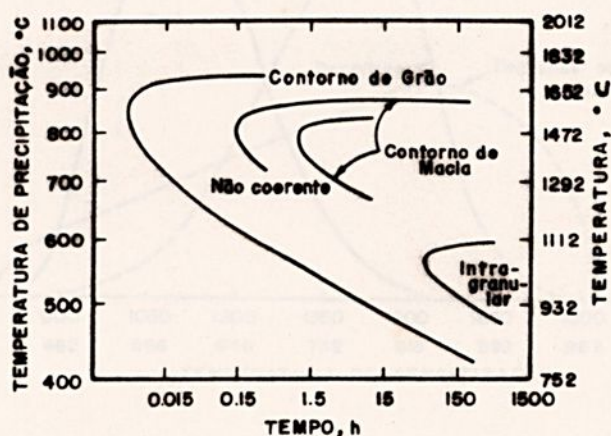


Figura 16: Cinética de precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ de um aço inoxidável austenítico com 18 Cr - 9 Ni [26].

Nas temperaturas mais baixas de precipitação, o carboneto $M_{23}C_6$, precipitado no contorno de grão, assume a forma de uma folha fina contínua ao longo de todo o contorno; à medida que a temperatura sobe, as partículas tomam a forma de penas de dendritas, que se formam inicialmente nas intersecções dos contornos de grão.

Essa morfologia apresenta grande sensibilidade à corrosão intergranular. Com o aumento do tempo de tratamento, as penas das dendritas vão se espessando e tornando-se grosseiras [26].

A altas temperaturas, os carbonetos dos contornos de grãos tornam-se partículas discretas de forma geométrica. A forma geométrica depende da orientação do contorno de grão, do grau de desalinhamento e da temperatura [26].

A figura 17 mostra esquematicamente a morfologia dos carbonetos, em função da temperatura de tratamento [26].

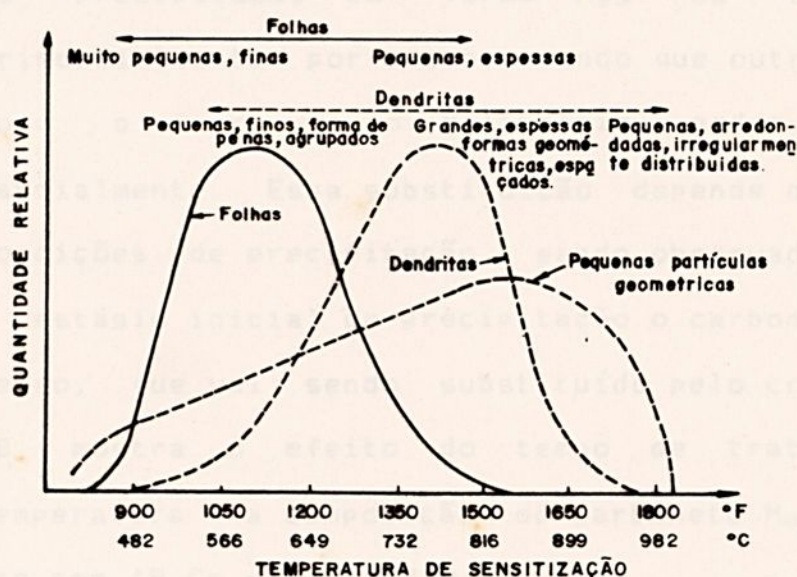


Figura 17 - Morfologia dos carbonetos de contornos de grãos em função da temperatura de tratamento [26].

O carboneto $M_{23}C_6$ é estruturalmente semelhante à matriz austenítica, que influencia na sua forma. No caso dos carbonetos precipitados nos contornos de grão, a rede cúbica, do carboneto e da matriz, fica paralela a um dos lados do contorno de grão, com o consequente crescimento do carboneto paralelamente ao grão, numa orientação energeticamente favorável [26].

Os carbonetos precipitados nos contornos de macla apresentam-se como lamelas ou bastonetes. Sua formação não é ainda perfeitamente explicada, mas acredita-se que são originadas de um carboneto de transição, do tipo Cr_7C_6 [26].

Os carbonetos precipitados nas maclas coerentes têm a forma de placas, também com orientação paralela à austenita. As placas têm forma triangular, refletindo uma simetria tríplice aos planos (111) da austenita [26].

Os carbonetos precipitados na região intra-granular, junto às discordâncias, também mantém uma relação de paralelismo com a matriz [26].

Os precipitados da forma M_{23}C_6 são formados primordialmente por cromo, sendo que outros elementos, como o ferro e o molibdênio, podem substituí-lo parcialmente. Essa substituição depende da liga e das condições de precipitação, sendo observado que durante o estágio inicial da precipitação o carboneto é rico em ferro, que vai sendo substituído pelo cromo. A figura 18 mostra o efeito do tempo de tratamento e da temperatura na composição do carboneto M_{23}C_6 , para um aço com 18 Cr - 9 Ni [26].

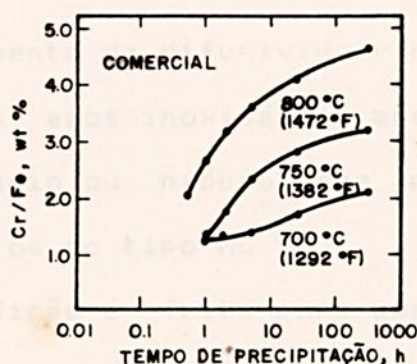


Figura 18 - Efeito das condições de precipitação na composição do carboneto M_{23}C_6 , para um aço inoxidável tipo AISI-304 [26].

Aços inoxidáveis austeníticos contendo molibdênio, apresentam carbonetos com as seguintes composições, após longos períodos de precipitação, $(Cr_{17} Fe_{4.5} Mo_{1.5}) C_6$ ou $(Cr_{16} Fe_5 Mo_2) C_6$ [26,31], sendo que esse carboneto apresenta aumento no parâmetro de rede com o aumento do tempo de envelhecimento, devido à substituição do cromo pelo molibdênio [31].

O aumento da temperatura de solubilização e o aumento do tamanho de grão, aceleram a precipitação dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, devido à alta concentração de vazios e à segregação do soluto, associados à redução da área de contornos de grão [26,31].

A presença de boro, mesmo em quantidades muito pequenas, elimina parcialmente, os precipitados de carbonetos $M_{23}C_6$ nos contornos de grão, acreditando-se que o boro atue das seguintes maneiras [26]:

- alteração da concentração de vazios;
- reduzindo a difusividade e a solubilidade do carbono;
- participando diretamente no carboneto

O trabalho a frio acelera a precipitação do carboneto $M_{23}C_6$, aumentando a nucleação das partículas e acelerando o crescimento dos precipitados. Esse fato pode ser explicado pelo aumento dos sítios de nucleação: discordâncias e falhas de empilhamento, e pelo aumento da difusividade da matriz deformada [31].

Diversos aços inoxidáveis austeníticos recebem a adição de titânio ou nióbio, que provocam a precipitação de carbonetos do tipo MC.

Essa adição é feita para uma das seguintes finalidades [26]:

- provocar a precipitação de carbonetos TiC ou NbC numa forma inócua, para reduzir o teor de carbono da matriz, e evitar a precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$,

que é prejudicial (esse processo visa prevenir a corrosão intergranular),

- provocar a precipitação de carbonetos TiC ou NbC na região intra-granular, junto a discordâncias e falhas de empilhamento, finamente dispersos, para aumentar a resistência do material.

A figura 19 apresenta a solubilidade do carboneto de titânio num aço inoxidável do tipo AISI-321: observa-se que a solubilidade do carbono é consideravelmente reduzida na presença do titânio [26].

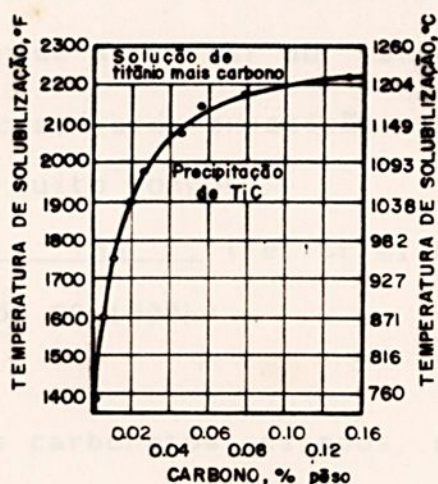


Figura 19 - Solubilidade do carboneto TiC no aço AISI-321 [26]

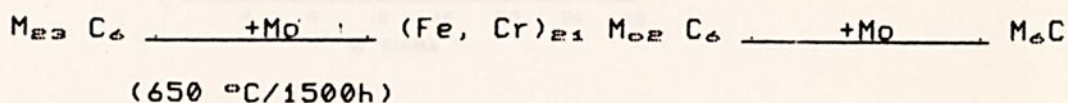
Considerando-se a relação entre os pesos atômicos do titânio e do carbono, a quantidade de titânio normalmente utilizada para uma estabilização efetiva da liga, é quatro vezes a concentração de carbono. Entretanto, como o carboneto de titânio e o nitreto de titânio são estruturalmente idênticos (ambos são cúbicos de face centrada, com o carbono ou o nitrogênio ocupando a posição octaédrica na célula), o nitrogênio pode ocupar o lugar do carbono, obtendo-se um constituinte chamado carbonitreto, do tipo $Ti(CN)$ [26].

Aços inoxidáveis austeníticos contendo molibdênio ou nióbio podem apresentar a precipitação de um carboneto do tipo M_6C , juntamente com outros carbonetos que se apresentam sempre em quantidade muito maior [26].

Esses carbonetos apresentam estrutura cúbica de face centrada, com parâmetro de rede $a_0=11,11 \text{ \AA}$ e composição $Fe_3 Mo_3 C$ [31].

A precipitação do carboneto M_6C pode ocorrer de duas maneiras [26, 31]:

- precipitar-se rapidamente em altas temperaturas juntamente com outros precipitados intermetálicos, em ligas contendo alto teor de molibdênio ou nióbio;
- formar-se a partir do carboneto $M_{23}C_6$, na seguinte sequência, após exposição a baixas temperaturas, por tempos muito longos:



Além dos carbonetos citados, registra-se a presença de outros mais, em aços inoxidáveis austeníticos, para composições químicas e condições de tratamento muito especiais. Dentre eles cita-se [26, 33]:

- carbonetos do tipo M_7C_3
- carbosulfetos do tipo $Ti_4 C_2 S_2$

f) Fases Intermetálicas:

Ligas metálicas baseadas em elementos de transição, tais como manganês, ferro, cobalto e níquel, que também contenham elementos como titânio, vanádio e cromo, podem formar um certo número de fases intermetálicas [26].

Dessas fases possíveis, as termodinamicamente mais estáveis nas ligas Fe-Ni-Cr-Mo são as fases sigma, chi e laves [31].

A fase sigma é uma fase dura, quebradiça e não magnética, que tem como principal efeito a redução de ductilidade do material.

A figura 20 mostra o efeito da fase sigma na resistência ao impacto em ligas Fe-Cr-Ni [26].

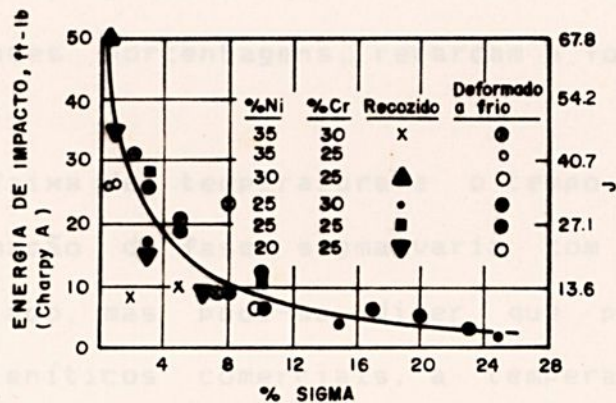


Figura 20 - Efeito da formação da fase sigma na resistência ao impacto à temperatura ambiente [26].

Essa fase apresenta uma estrutura cristalina tetragonal, com parâmetros de rede $a_0 = 8,828 \text{ \AA}$ e $c_0 = 4,597 \text{ \AA}$, com a seguinte composição química $(\text{Cr}, \text{Mo})_x \cdot (\text{Ni}, \text{Fe})_y$. [31].

Diferentes hipóteses têm sido formuladas para explicar a formação da fase sigma, tais como [31, 26]:

- decarburação do carboneto M_{23}C_6
- nucleação direta sobre a ferrita delta
- nucleação direta na austenita.

A fase sigma forma-se inicialmente nos pontos triplos dos contornos de grãos; em seguida nos contornos de maclas incoerentes, e finalmente na região intra-granular, junto a inclusões de óxidos [31].

Frequentemente uma partícula de óxidos pode ser encontrada no centro de uma grande partícula de fase sigma [31].

O trabalho a frio, antes do aquecimento, acelera a formação da fase sigma [26, 31].

Alguns elementos promovem a formação da fase sigma, enquanto outros tendem a retardar sua formação. Os elementos que promovem a formação da fase sigma são: molibdênio, silício, vanádio, tungstênio, titânio e nióbio, enquanto que carbono, nitrogênio e níquel, em grandes porcentagens, retardam a formação da fase sigma (34).

A faixa de temperatura e o tempo necessário para a formação da fase sigma varia com a composição química do aço, mas pode-se dizer que para os inoxidáveis austeníticos comerciais, a temperatura de formação se situa na faixa de 590 a 870 °C [34].

Os diagramas de distribuição das fases, figuras 21 e 22, mostram os limites de aparecimento da fase sigma, que por depender muito da pureza dos materiais, apresenta certas discrepâncias nos diferentes estudos efetuados.

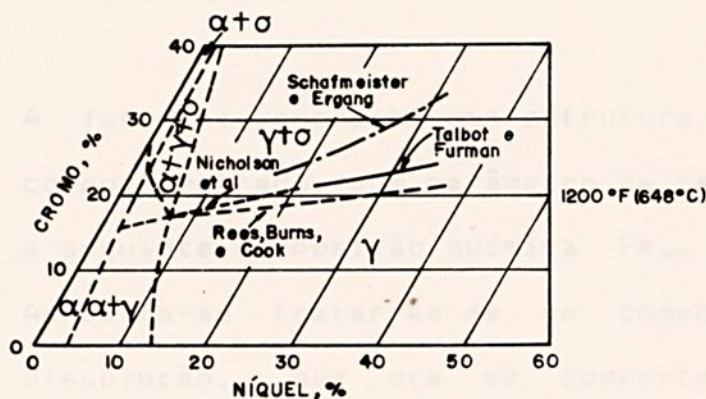


Figura 21 Distribuição da fase sigma a 650 °C [26].

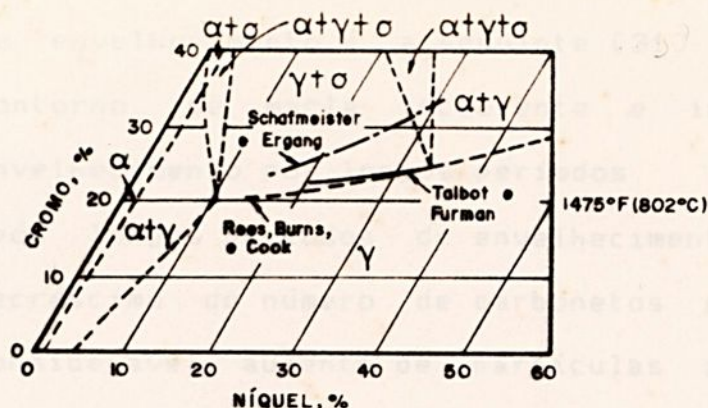


Figura 22 - Distribuição da fase sigma a 800 °C [26].

A tendência para formar fases intermetálicas do tipo sigma durante envelhecimento, pode ser predita pelo índice N_v (electron vacancy number). Os dados disponíveis são em princípio aplicáveis às superligas, no entanto, estes podem ser aplicados aos aços inoxidáveis pela relação [35]:

$$N_v = 10,66 (Nb) + 6,66 (Si + Zr) + 5,66 (V) + 4,66 (Cr + Mo + W) + 3,66 (Mn) + 2,66 (Fe) + 1,71 (Co) + 0,61 (Ni) \quad (6)$$

onde () = porcentagem atômica dos elementos em solução na matriz.

Normalmente prediz-se que as fases do tipo sigma aparecem quando $N_v > 2,5$ [35,26].

A fase chi apresenta uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, com parâmetro de rede $a_0 = 8,920 \text{ \AA}$, com a seguinte composição química $Fe_{34}Cr_{12}Mo_{10}$ [31].

Acredita-se tratar-se de um composto de carbono em dissolução, que ora se comporta como um composto intermetálico, ora como um carboneto do tipo $M_{10}C$, ocorrendo normalmente associado à fase sigma [31].

A sequência de nucleação da fase chi em função do tempo de envelhecimento é a seguinte [31]: contorno de grão, contorno de macla incoerente e intragranular após envelhecimento por longos períodos.

Após longos períodos de envelhecimento, observa-se um decréscimo do número de carbonetos precipitados e um considerável aumento de partículas das fases chi e sigma [31].

A morfologia das partículas da fase chi variam da forma de bastonetes à forma globular massiva, similar à fase sigma [31].

A deformação a frio acelera a nucleação da fase chi [31].

A fase chi é muito semelhante à fase sigma: torna o material duro e quebradiço, sendo não magnética e formando-se em materiais com grande porcentagem de molibdênio [34].

A fase de Laves (eta), é uma fase com estrutura hexagonal, que tem sido identificada como um constituinte dos aços inoxidáveis contendo molibdênio. A composição da fase de Laves é Fe_{23}Mo , com parâmetros de rede $a_0 = 4,744 \text{ \AA}$ e $c_0 = 7,725 \text{ \AA}$ [31].

A fase de Laves forma-se a temperaturas abaixo de 815°C , precipitando-se inter-granularmente, como partículas equiaxiais ou, como feixes de partículas, e somente ocasionalmente é encontrada nos contornos de grãos [31].

A formação da fase de Laves é aumentada com a presença de silício na liga, embora a porcentagem de silício na fase de Laves não se modifique, sugerindo que o silício tenha apenas um efeito catalizador. O nióbio tem um

efeito similar na formação da fase de Laves, enquanto que o carbono e o boro retardam essa formação [36].

A sequência de formação e resolução das várias fases intermetálicas, presentes nos aços inoxidáveis austeníticos contendo molibdênio, pode ser explicada da seguinte forma [31]:

- inicialmente o carboneto $M_{23}C_6$ se precipita abaixo da temperatura de 900 °C, como resultado da supersaturação da matriz austenítica pelo carbono; a formação é rápida devido à segregação de elementos formadores de carbonetos nos locais de nucleação de carbonetos (contornos de grão), e devido à rápida difusão de átomos de carbono intersticiais;
- em função da redução do teor de carbono na matriz, formam-se as fases intermetálicas sigma, chi e Laves, que por sua vez, provocam a redução do teor de cromo e molibdênio da matriz;
- a formação das fases intermetálicas é mais lenta do que a formação dos carbonetos, devido à difusão mais lenta dos elementos substitucionais requeridos para a nucleação e crescimento dessas fases;
- após a formação de certa quantidade das fases sigma, chi e Laves, a solubilidade do carbono aumenta, em função da redução do teor de molibdênio e cromo da matriz, permitindo a dissolução de carbonetos $M_{23}C_6$;
- devido à demora na difusão dos componentes metálicos do carboneto, as áreas adjacentes permanecem ricas em cromo e molibdênio, servindo então como pontos de nucleação de novas partículas das fases sigma e chi.

A figura 23 apresenta esquematicamente o diagrama de reação das fases durante o envelhecimento de um aço inoxidável do tipo AISI-316 [31].

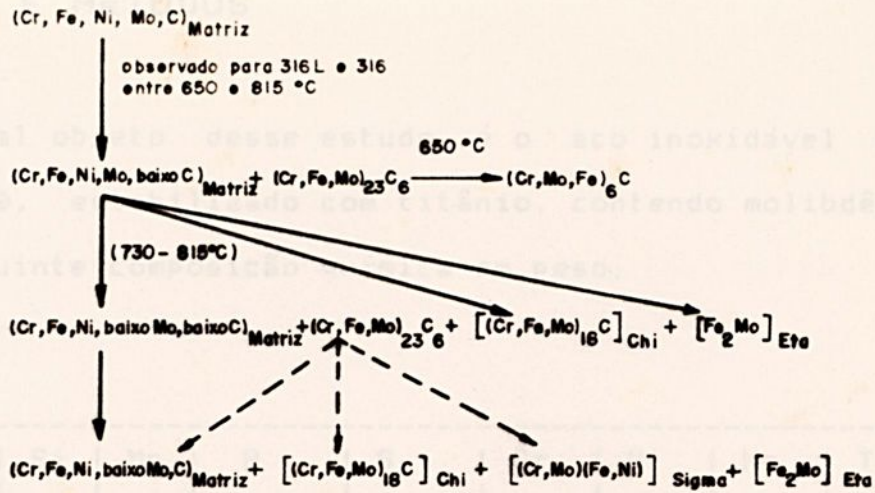


Figura 23 - Diagrama esquemático de reação das fases durante o envelhecimento do aço inoxidável AISI-316 [31].

A região de estabilidade das várias fases precipitadas, representada pelas curvas C características dessas reações, é apresentada na figura 22, para um aço inoxidável austenítico do tipo AISI-316 [31].

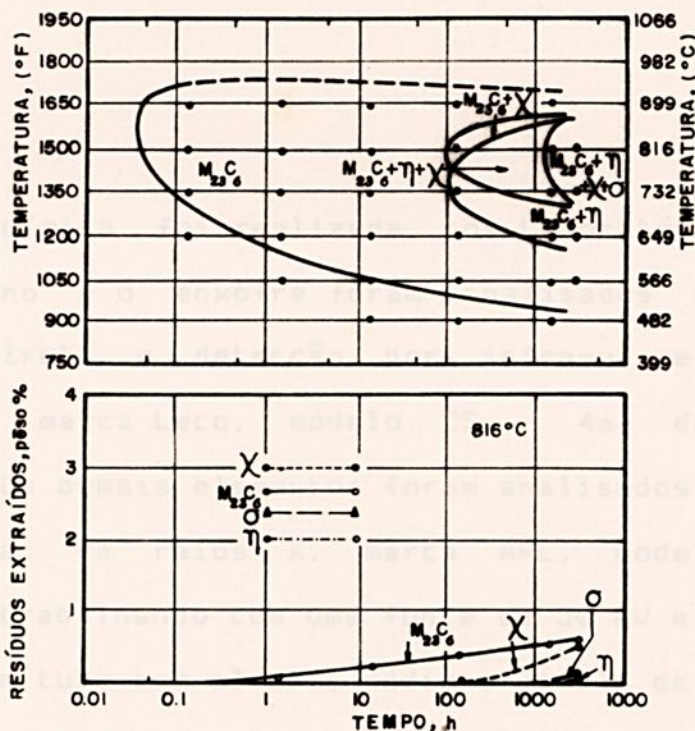


Figura 24 - Diagrama tempo-temperatura das precipitações do aço inoxidável AISI-316 [31].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Material:

O material objeto desse estudo é o aço inoxidável austenítico DIN-1.4970, estabilizado com titânio, contendo molibdênio e boro, com a seguinte composição química em peso:

ELEMENTO DE LIGA	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	B
Especif. DIN 1.4970	0,08 0,12	0,30 0,55	 2,0	 0,0015	 0,015	14,5 15,5	14,5 15,5	1,0 1,4	0,3 0,55	0,003 0,008
Encontrado no Material	0,10	0,34	1,74	0,008	0,007	14,41	14,97	1,21	0,335	0,004

Tabela I - Composição química do aço DIN-1.4970

A análise química foi realizada nos Laboratórios da Villares, sendo que o carbono e o enxôfre foram analisados pelo procedimento de combustão direta e detecção por infra-vermelho, em um aparelho determinador marca Leco, modelo CS - 46, de procedência norte-americana. Os demais elementos foram analisados pelo espectrômetro de fluorescência de raios X, marca ARL, modelo 72.000 S, norte-americano, trabalhando com uma fonte de 50 kV e 40 mili-ampère, sendo o detector um tubo com alvo de ródio e janela de berílio.

Esse material pertence ao grupo dos aços inoxidáveis austeníticos que apresentam, em relação aos austeníticos convencionais do tipo 18-8, um teor de cromo um pouco mais baixo (15%) e um teor de níquel bem mais alto (15%).

Devido ao baixo valor na relação cromo/níquel, eles apresentam uma estrutura austenítica mais estável termodinamicamente, o que os torna menos suscetíveis à formação de ferrita delta a altas temperaturas e martensita a baixas temperaturas.

As amostras ensaiadas foram obtidas de um tubo extrudado a quente, com paredes de 11,0 mm de espessura, retirado de um sistema de transporte de vapor super-aquecido, operando a 600 °C.



2.2 Corpos-de-Prova:

As amostras para ensaio de tração foram retiradas no sentido longitudinal do tubo, e confeccionados corpos-de-prova segundo a norma DIN-50125 - Corpos de Prova para Ensaio de Tração, conforme figura 25.

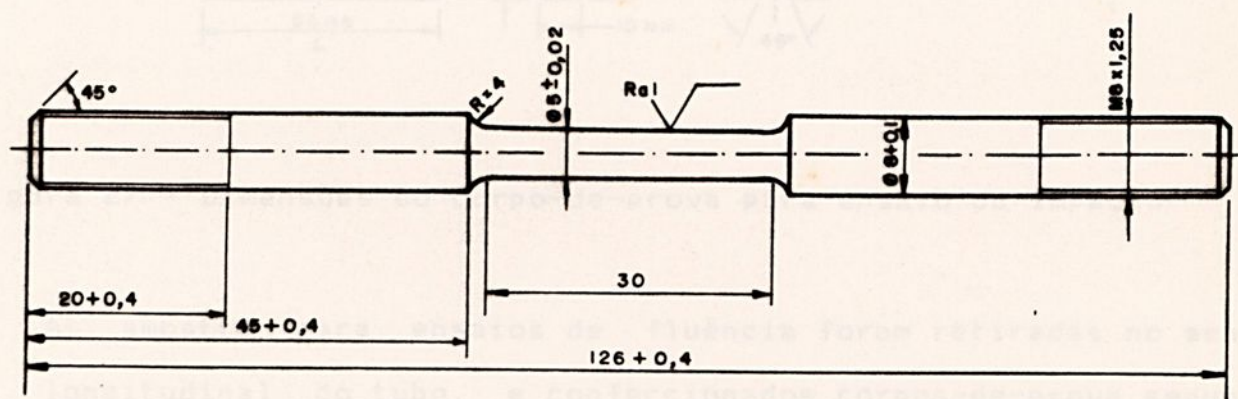
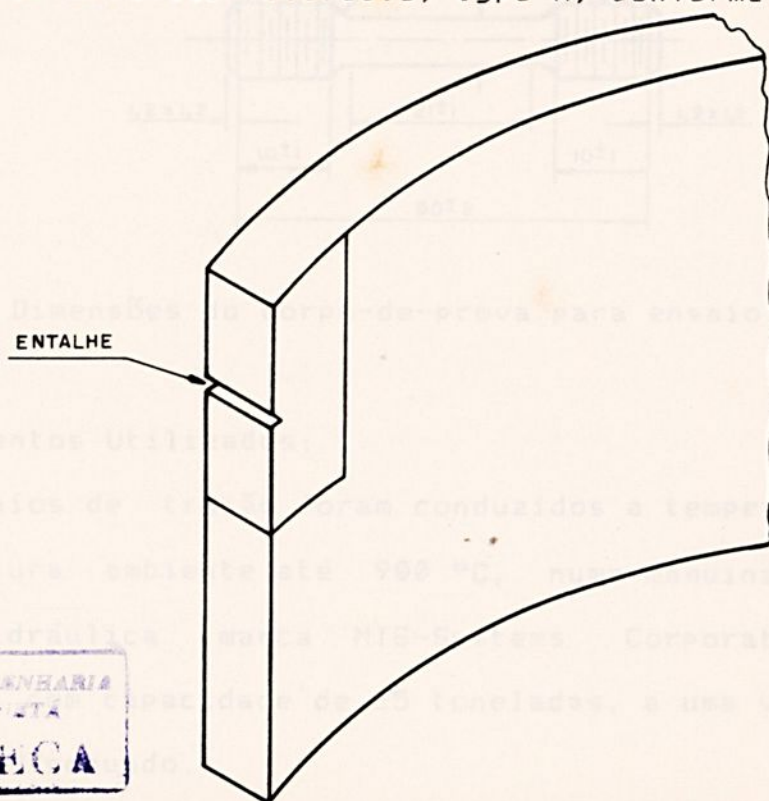


Figura 25 - Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de tração

As amostras para ensaio de impacto foram retiradas no sentido longitudinal do tubo, conforme figura 26, e confeccionados corpos-de-prova segundo a norma ASTM-E23 - Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials, type A, conforme figura 27.



00205

Figura 26 - Retirada dos corpos-de-prova de impacto

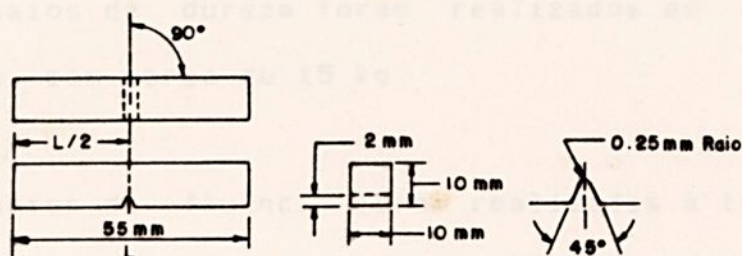


Figura 27 - Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de impacto

As amostras para ensaios de fluência foram retiradas no sentido longitudinal do tubo, e confeccionados corpos-de-prova segundo a norma ASTM-E8M Tension Testing of Metallic Materials, conforme a figura 28, e ensaiados conforme a norma ASTM-E139 - Conducting Creep, Creep rupture, and stress - rupture tests of metallic materials.

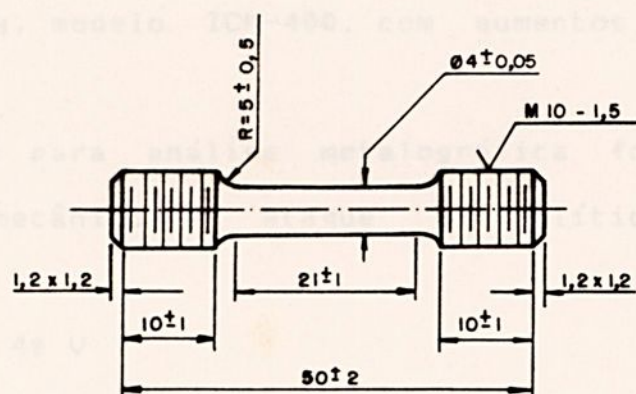


Figura 28 - Dimensões do corpo-de-prova para ensaio de fluência

2.3 Equipamentos Utilizados:

Os ensaios de tração foram conduzidos a temperaturas variando da temperatura ambiente até 900 °C, numa máquina de ensaio eletro-servo-hidráulica marca MTS-Systems Corporation (USA) modelo 810.13, com capacidade de 25 toneladas, a uma velocidade de carga de 0,39 N/segundo.

Os ensaios de impacto foram realizados às temperaturas de -50°C , ambiente e $+80^{\circ}\text{C}$, numa máquina de ensaio marca VEB-Werkstoffprüfmaschinen - Leipzig, modelo PS-30.

Os ensaios de dureza foram realizados em uma máquina de dureza Vickers, com carga de 15 kg.

Os ensaios de fluência foram realizados à temperatura de 600°C , numa máquina de ensaio marca ATS-Applied Test Systems - USA, modelo 2140, acoplada a um registrador gráfico marca Chessel - USA modelo 4001, de 30 canais.

Os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento foram realizados em um forno elétrico tipo mufla, sem atmosfera controlada.

A identificação dos constituintes presentes no material foi feita por microscopia ótica e difração de raios X.

A microscopia ótica foi realizada em um microscópio marca Zeiss - West Germany, modelo ICM-400, com aumentos de 200, 500 e 1.000 vezes.

As amostras para análise metalográfica foram preparadas por polimento mecânico e ataque eletrolítico, nas seguintes condições:

- tensão : 40 V
- corrente : 3,5 A
- tempo : 2 segundos
- reagente : solução de Kalling

A solução de Kalling foi utilizada à temperatura ambiente, sendo um bom reagente para aços inoxidáveis austeníticos, atacando contornos de grãos, carbonetos e a fase sigma. Apresenta a seguinte composição química [37]:

- 5g de CuCl_2
- 40 ml de HCl
- 30 ml de H_2O

Os precipitados utilizados na difração de raios X foram extraídos quimicamente do material, por meio da dissolução da matriz numa solução de Berzelius [38]:

- 51,9g de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 45,4 de KCl
- 3,2g de Ácido Tartárico
- 300 ml de H_2O

O material submetido à extração de resíduos, com massa de 4g, foi dissolvido na solução de Berzelius durante 20 horas sob agitação, e a solução obtida foi filtrada em filtros de membrana celulósica (Cellulose Membrane - Toyo - TM-4), com porosidade de 0,2 μm .

Os resíduos extraídos foram analisados em um difratômetro Philips, operando com radiação de cobre.

Foram realizadas análises de fratura dos corpos-de-prova ensaiados por impacto, por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da microsonda JEOL, modelo Super-Probe-733.

2.4 Aplicação:

O aço inoxidável austenítico DIN-1.4970 apresenta algumas vantagens sobre os aços inoxidáveis do tipo 18-8, sendo a principal delas a sua elevada resistência à fluência combinada com uma grande ductilidade.

A figura 29 abaixo apresenta a resistência à ruptura por fluência em função da temperatura, para diversos aços inoxidáveis [39].



00205



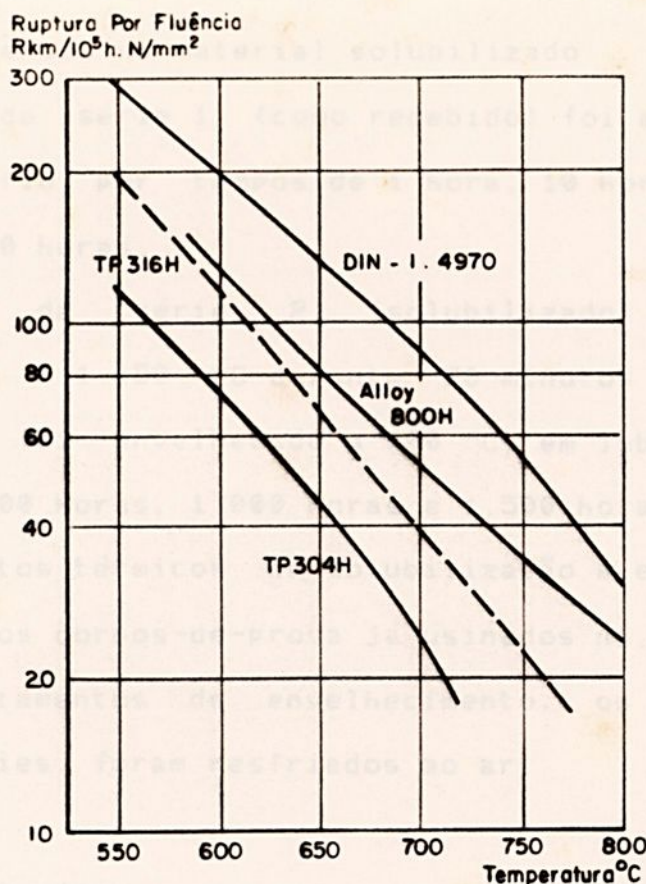


Figura 29 - Resistência a fratura em fluência (100.000 horas), como função da temperatura, para alguns aços inoxidáveis [39].

Como pode ser observado na figura 29, a resistência à fratura por fluência do aço inoxidável DIN-1.4970 é 1,5 a 3 vezes a resistência dos aços inoxidáveis 304 e 316.

A principal área de aplicação do aço inoxidável DIN-1.4970 é a de aquecedores de vapor nas indústrias de processos petroquímicos e de energia, na faixa de temperatura de 600 a 800 °C.

2.5 Programas Experimentais:

Objetivando utilizar o material retirado de uma instalação de vapor, que operou a 600 °C, e compará-lo com um material solubilizado, o programa experimental foi dividido em duas séries de experimentos:

- série 1: realizar tratamentos de envelhecimento a 600 °C por tempos diversos no material já envelhecido em uso;

- série 2: realizar tratamentos de envelhecimento a 600 °C por tempos diversos no material solubilizado.

O material da série 1 (como recebido) foi envelhecido a 600 °C, em laboratório, por tempos de 1 hora, 10 horas, 100 horas, 1.000 horas e 1.500 horas.

O material da série 2 (solubilizado) foi inicialmente solubilizado a 1.150 °C durante 20 minutos e resfriado em água; em seguida, foi envelhecido a 600 °C, em laboratório, por tempos de 1 hora, 100 horas, 1.000 horas e 1.500 horas.

Os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, foram realizados nos corpos-de-prova já usinados na sua dimensão final.

Após os tratamentos de envelhecimento, os corpos-de-prova de ambas as séries, foram resfriados ao ar.

Ensaio realizados:

a) tração:

- material da série 1 (como recebido) ensaiado a temperatura ambiente, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C e 900 °C, com material sem envelhecimento em laboratório, e ensaios realizados à temperatura ambiente com materiais envelhecidos em laboratório.
- material da série 2 (solubilizado) ensaiado à temperatura ambiente.

b) impacto: os materiais das duas séries foram ensaiados às temperaturas: ambiente, -50 °C e 80 °C.

c) fluência: ensaios realizados a 600 °C para o material das duas séries.

d) dureza: medidas realizadas nos corpos-de-prova de impacto das duas séries, em todas as condições.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Ensaaios a altas temperaturas

A figura 30 e a Tabela II abaixo, resumem os resultados obtidos nos ensaios de tração realizados a altas temperaturas nos corpos-de-prova envelhecidos a 600 °C, por longo período em operação.

Foram ensaiados dois corpos-de-prova em cada temperatura, e apresentado o valor médio dos resultados obtidos.

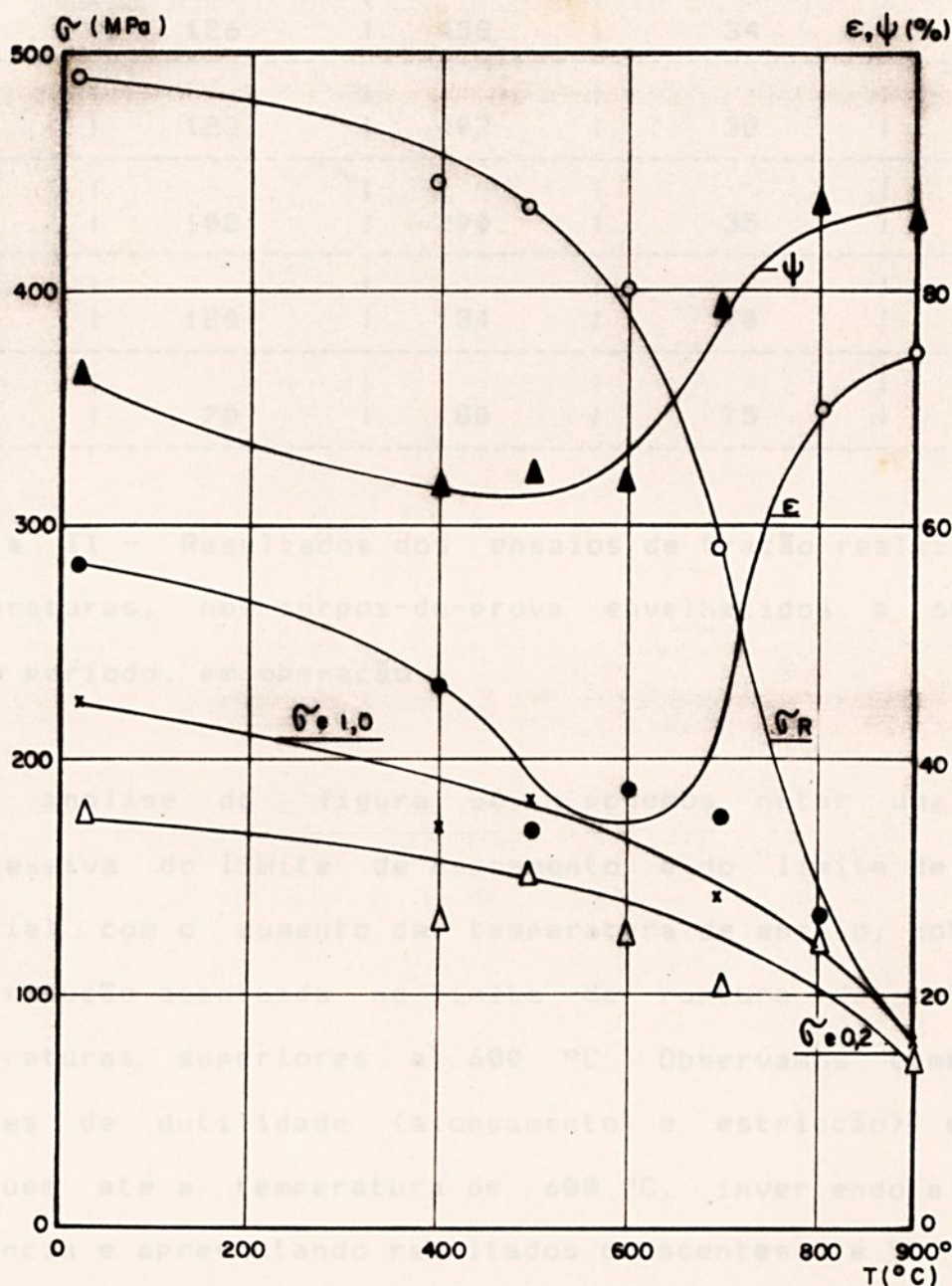


Figura 30 - Resultados dos ensaios de tração realizados a altas temperaturas, nos corpos-de-prova envelhecidos a 600 °C por longo período, em operação.

Temperatura de Ensaio (°C)	Limite de Escoamento 0,2 (MP _a)	Limite de Ruptura (MP _a)	Alongamento (%)	Estricção (%)
Ambiente	173	490	56	72
400	130	446	47	64
500	126	438	34	65
600	123	402	38	64
700	102	290	35	78
800	120	134	70	87
900	70	80	75	86

Tabela II - Resultados dos ensaios de tração realizados a altas temperaturas, nos corpos-de-prova envelhecidos a 600 °C, por longo período, em operação.

Pela análise da figura 30, podemos notar uma diminuição progressiva do limite de escoamento e do limite de ruptura do material com o aumento da temperatura de ensaio; notamos também uma redução acentuada no limite de ruptura do material para temperaturas superiores a 600 °C. Observamos também que os valores de ductilidade (alongamento e estricção) do material diminuem até a temperatura de 600 °C, invertendo a seguir essa tendência e apresentando resultados crescentes até 900 °C.

3.2 Material como Recebido e Envelhecido em Laboratório

3.2.1. Ensaaios de Tração:

A Tabela III abaixo apresenta os resultados obtidos nos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, para o material na condição como recebido, e envelhecido à temperatura de 600 °C por diversos períodos de tempo.

Foram ensaiados dois corpos-de-prova de cada condição, sendo apresentado o valor médio dos resultados obtidos.

Condição do Material	Limite de Escoamento 0,2 [MPa]	Limite de Escoamento 1,0 [MPa]	Limite de Ruptura	Alongamento (4D) [%]	Estricção [%]
Como Recebido	223,6	262,9	489,7	59,6	80,9
Como Recebido e envelhecido a 600 °C - 1h	217,9	254,2	490,5	60,8	83,5
Como Recebido e envelhecido a 600 °C - 10h	225,9	261,5	496,7	58,7	82,0
Como Recebido e envelhecido a 600 °C 100 h	210,8	244,0	496,78	57,5	77,3
Como Recebido e envelhecido a 600 °C 1000h	200,1	262,5	476,3	50,0	67,4
Como Recebido e envelhecido a 600 °C 1500 h	215,4	254,5	484,7	47,8	74,6

Tabela III - Resultados dos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, com material como recebido e envelhecido em laboratório.

Os dados da tabela III são apresentados graficamente na figura 31 abaixo.

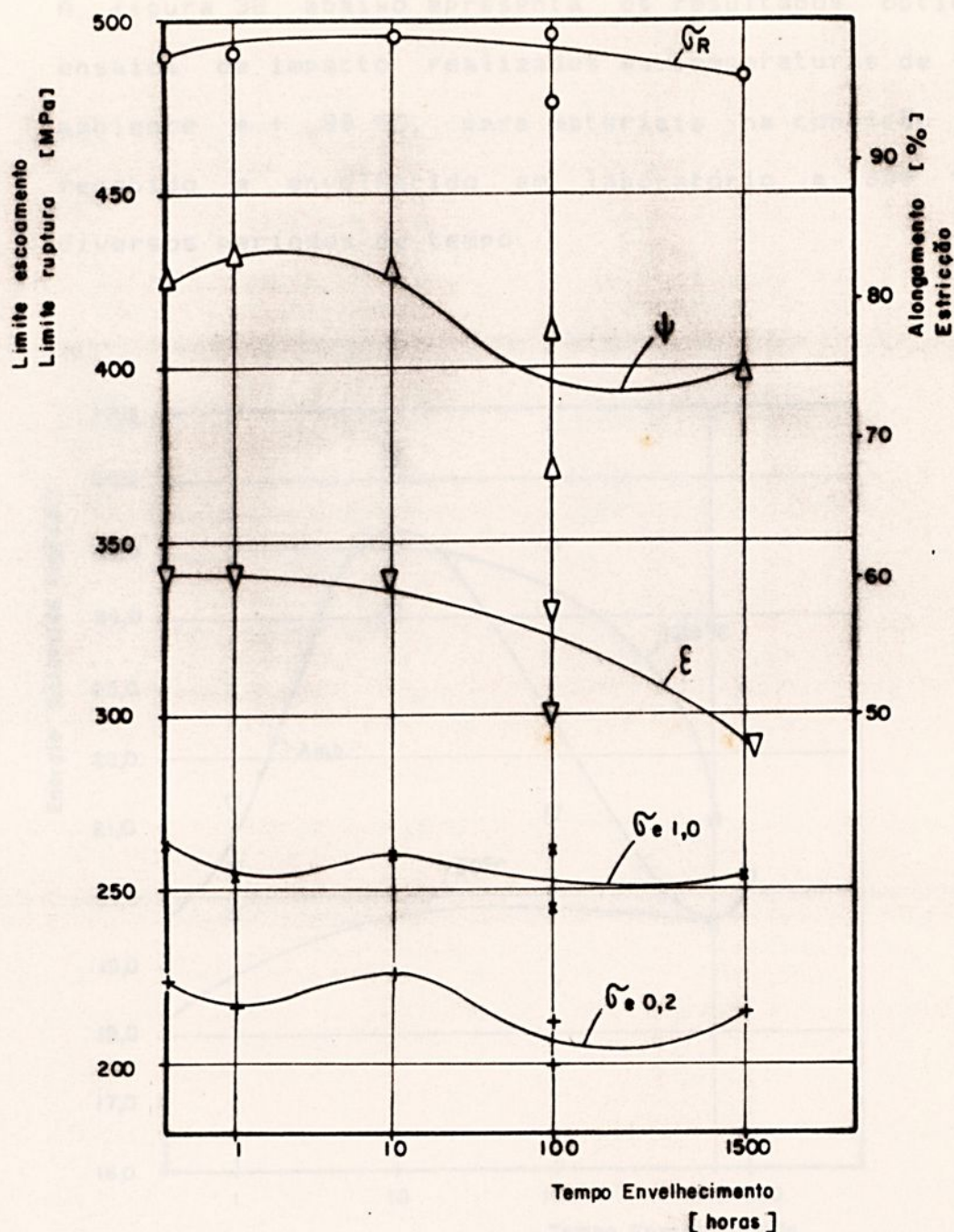


Figura 31 - Resultados dos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, com material como recebido e envelhecido em laboratório.

Pode-se observar que a variação tanto da tensão limite de escoamento como da tensão limite de resistência parece aleatória com o aumento do tempo de envelhecimento, enquanto que a ductilidade (alongamento e estrição) decresce sensivelmente com o aumento do tempo de envelhecimento.

3.2.2. Ensaios de Impacto:

A figura 32 abaixo apresenta os resultados obtidos nos ensaios de impacto realizados às temperaturas de -50°C , ambiente e $+80^{\circ}\text{C}$, para materiais na condição de como recebido e envelhecido em laboratório a 600°C , por diversos períodos de tempo.

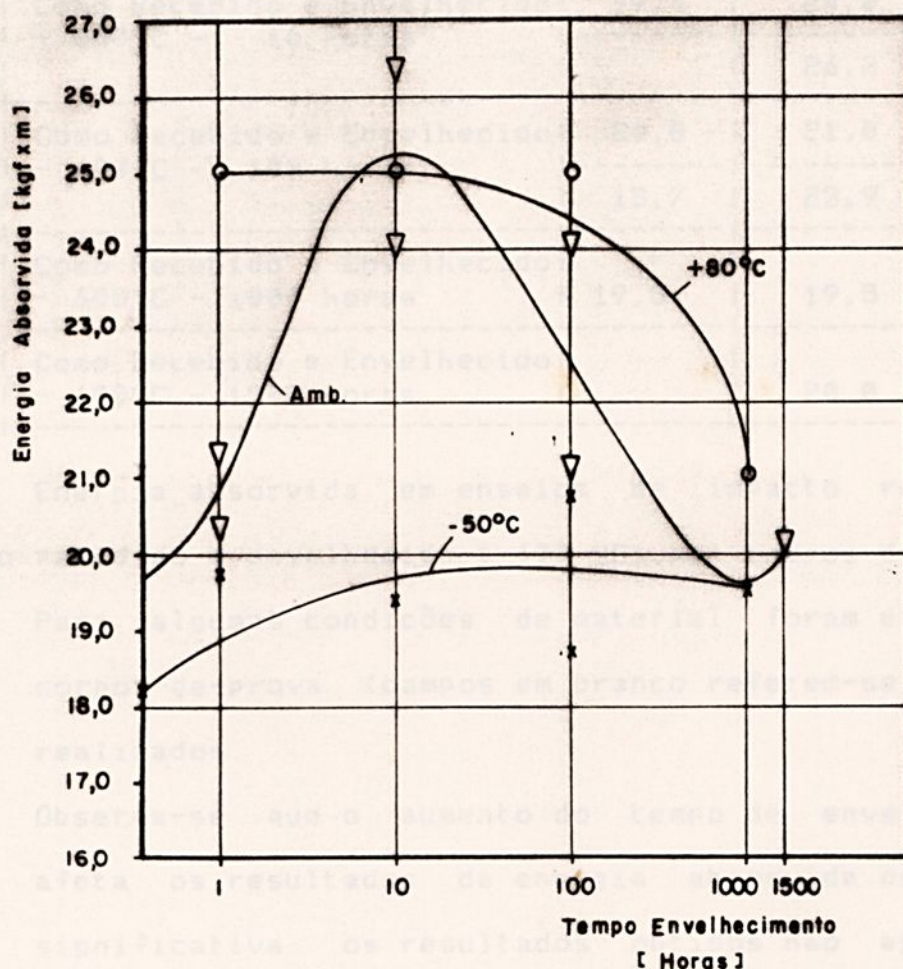


Figura 32 - Energia absorvida em ensaios de impacto realizados com material como recebido e envelhecido a 600°C , por tempos diversos.

Condição do Material	Energia Absorvida [kgf. m]		
	Temperatura Ensaio		
	-50 °C	Ambiente	+ 80 °C
Como Recebido	18,2	21,1	
		18,2	
Como Recebido e Envelhecido	19,7	21,3	25,0
- 600°C - 1 hora		20,3	
Como Recebido e Envelhecido	19,4	24,0	24,9
- 600°C - 10 horas		26,3	
Como Recebido e Envelhecido	20,8	21,0	24,5
- 600°C - 100 horas	18,7	23,9	24,9
Como Recebido e Envelhecido			
- 600°C - 1000 horas	19,5	19,5	21,0
Como Recebido e Envelhecido			
- 600°C - 1500 horas		20,0	

Tabela IV - Energia absorvida em ensaios de impacto realizados com material como recebido e envelhecido a 600 °C, por tempos diversos.

Para algumas condições de material foram ensaiados dois corpos-de-prova (campos em branco referem-se a ensaios não realizados).

Observa-se que o aumento do tempo de envelhecimento não afeta os resultados da energia absorvida de uma maneira significativa: os resultados obtidos não apresentam uma tendência bem definida de aumento ou redução, mas sim, um comportamento aleatório. (Observamos nesse ensaio que os resultados obtidos apresentam uma dispersão muito grande, tendo sido utilizados valores médios de vários testes).

Os resultados obtidos mostram que o material apresenta altos valores de energia absorvida, ou seja, alta ductilidade, mesmo nos ensaios a baixas temperaturas e mostram ainda que uma grande variação de temperatura não provoca uma grande variação na energia absorvida.

3.2.3. Ensaios de Dureza

A figura 33 abaixo apresenta os resultados dos ensaios de dureza realizados com material como recebido e envelhecido em laboratório por tempos diversos.

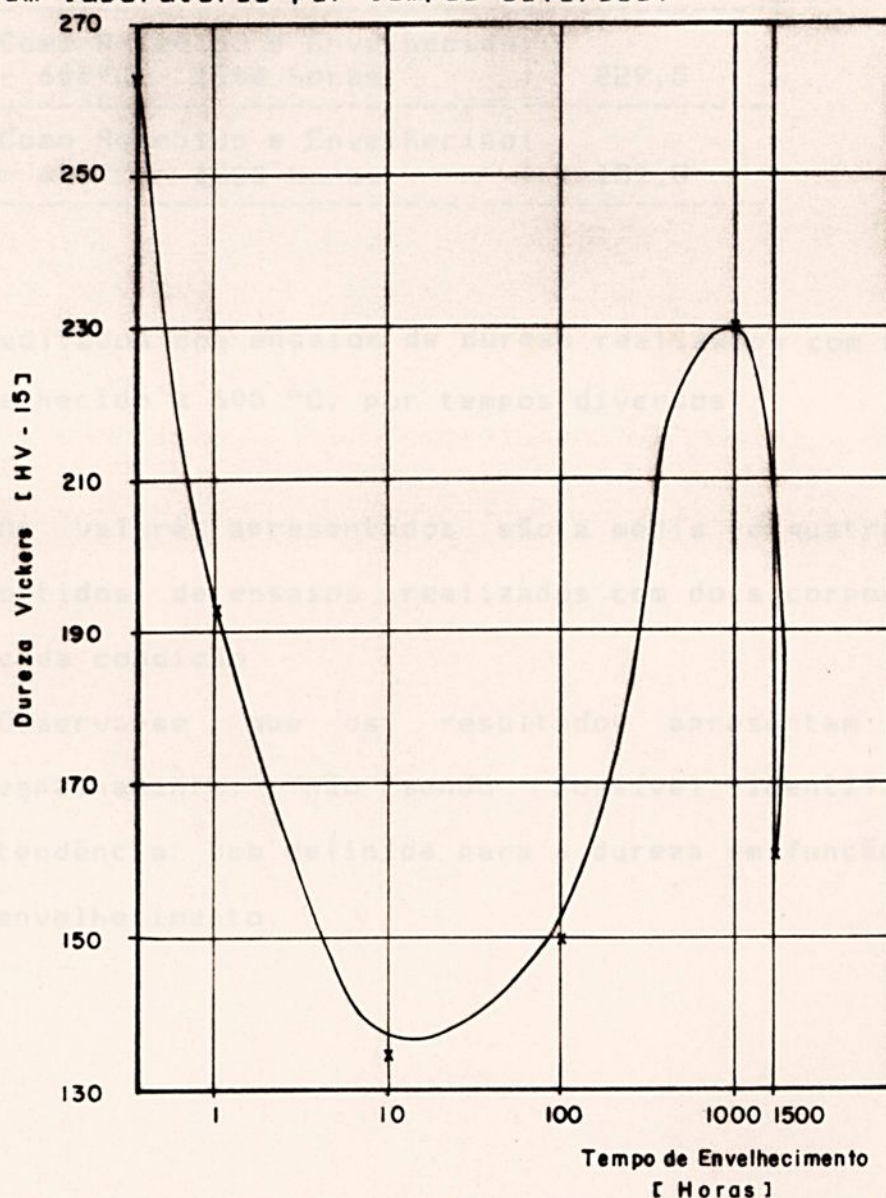


Figura 33 - Variação da dureza em função do tempo de envelhecimento a 600 °C para material como recebido.

Condição do Material	Dureza Vickers (HV-15)
Como Recebido	263,5
Como Recebido e Envelhecido - 600°C - 1 hora	194,4
Como Recebido e Envelhecido - 600°C - 10 horas	135,9
Como Recebido e Envelhecido - 600°C - 100 horas	149,0
Como Recebido e Envelhecido - 600°C - 1000 horas	229,5
Como Recebido e Envelhecido - 600°C - 1500 horas	159,8

Tabela V - Resultados dos ensaios de dureza realizados com material como recebido e envelhecido a 600 °C, por tempos diversos:

Os valores apresentados são a média de quatro resultados, obtidos de ensaios realizados com dois corpos-de-prova de cada condição.

Observa-se que os resultados apresentam um grande espalhamento, não sendo possível identificar-se uma tendência bem definida para a dureza em função do tempo de envelhecimento.

Figura 33 - Fotomicrografia nº 2 - Material como recebido.

Aumento: 500 X Ataque: Kallings

3.2.4. Fotomicrografias

Para os diversos tratamentos de envelhecimento a que foram submetidos os corpos-de-prova, foram analisadas as microestruturas resultantes dos tratamentos, identificando-se as fases presentes, bem como sua distribuição. A análise microestrutural foi realizada por microscopia ótica, e os resultados apresentados na sequência de fotomicrografias a seguir:

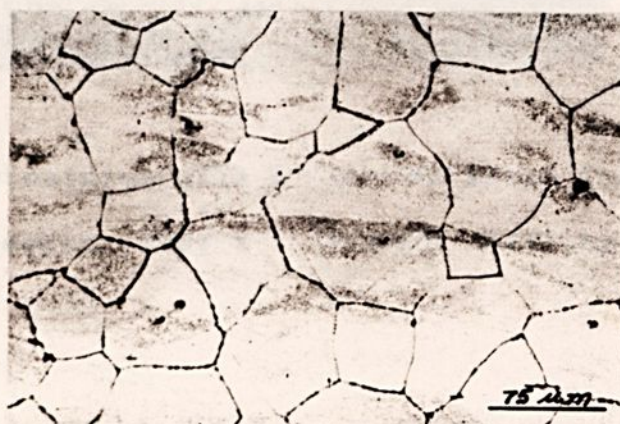


Figura 34 - Fotomicrografia n° 1 - Material como recebido
Aumento: 200 X . Ataque: Kalling

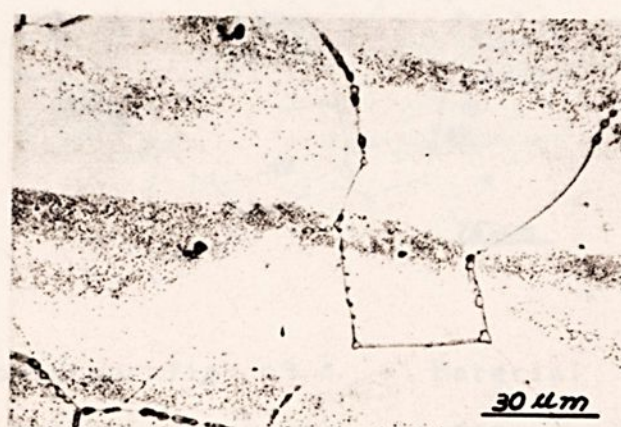


Figura 35 - Fotomicrografia n° 2 - Material como recebido
Aumento: 500 X . Ataque: Kalling

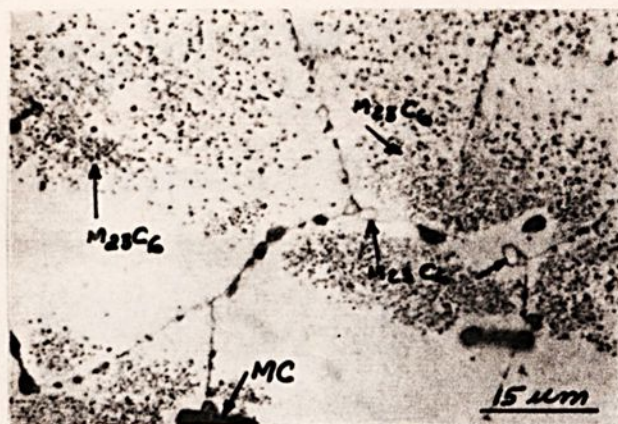


Figura 36 - Fotomicrografia nº 3 - Material como recebido

Aumento: 1000 X . Ataque: Kalling.

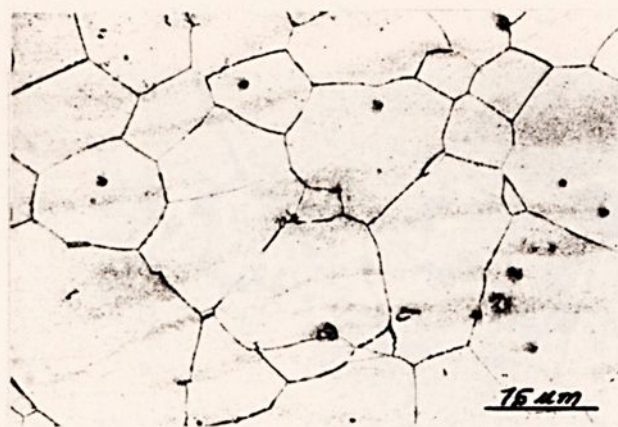


Figura 37 - Fotomicrografia nº 4 - Material como recebido e

envelhecido a 600 °C por 1.500 horas. Aumento: 200 X .

Ataque : Kalling.

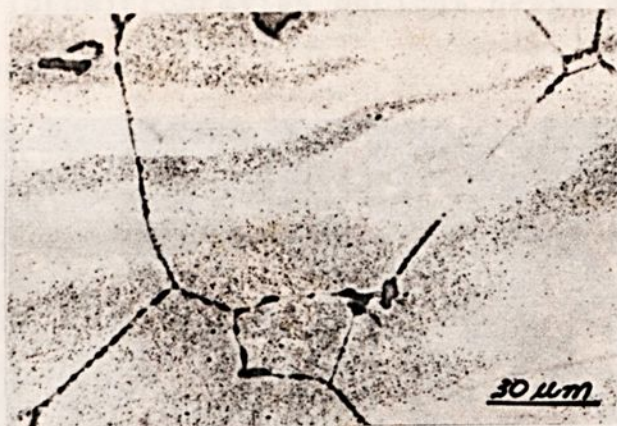


Figura 38 - Fotomicrografia nº 5 - Material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1.500 horas. Aumento: 500 X .
Ataque : Kalling.

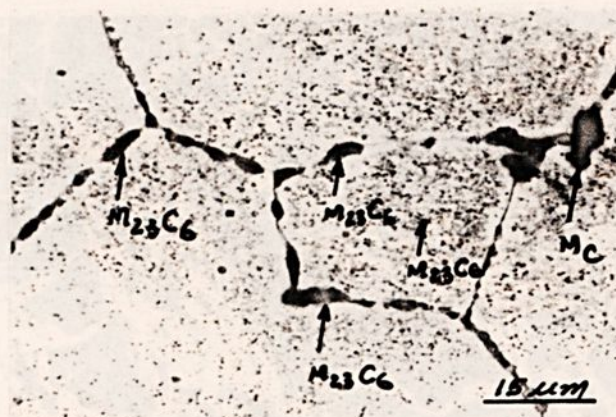


Figura 39 - Fotomicrografia nº 6 - Material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1.500 horas. Aumento 1000 X .
Ataque : Kalling.

A análise das superfícies de fratura, realizada por microscopia eletrônica de varredura, mostrou a presença constante de "dimples", que caracterizam uma fratura dútil.

As fotomicrografias obtidas nessa análise são apresentadas a seguir:

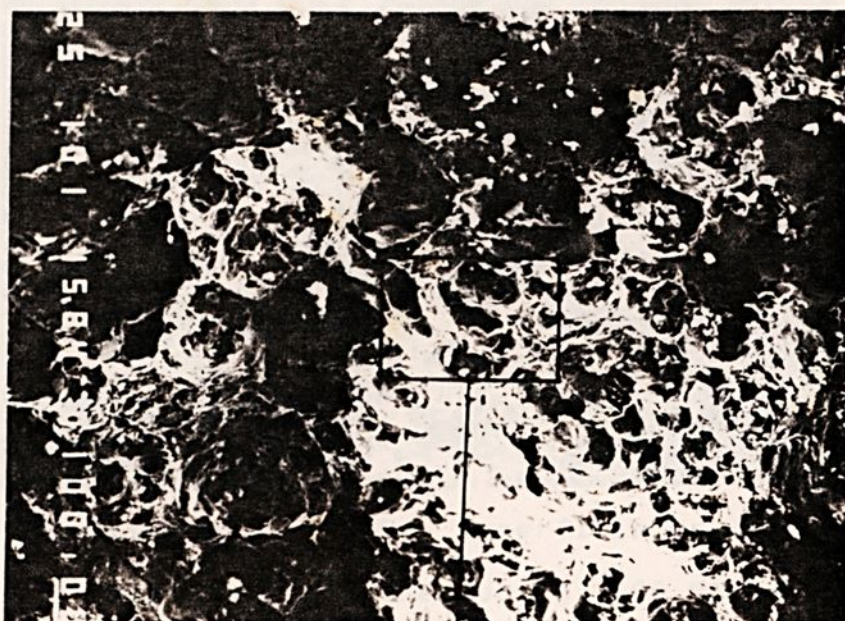


Figura 40 - Fotomicrografia nº 7 - Superfície de fratura do material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1.000 horas; ensaiados por impacto a -50 °C. Aumento 100 X

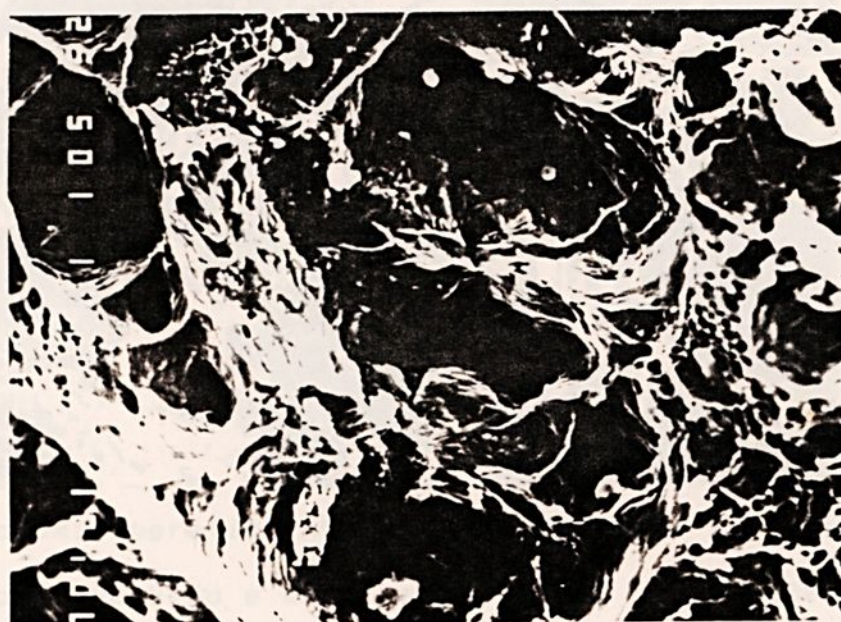


Figura 41 - Fotomicrografia nº 8 - Superfície de fratura do material como recebido e envelhecido por 1000h a 600 °C e ensaiado por impacto a - 50 °C. Aumento: 500 X

A imagem eletrônica de varredura da superfície de fratura evidencia a presença de "dimples", formados pelo coalescimento de microvazios iniciados na interface entre a matriz e partículas de segunda fase.

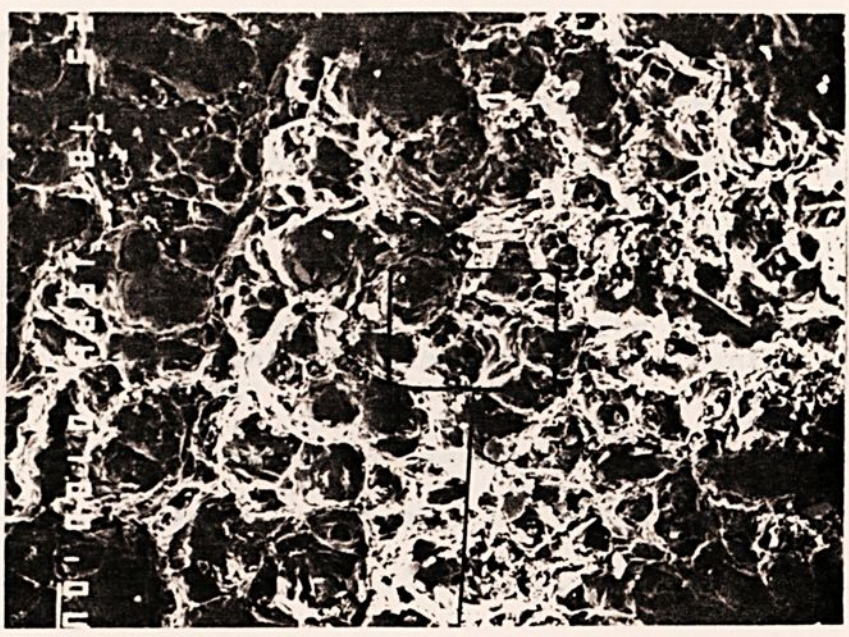


Figura 42 - Fotomicrografia nº 9 - Superfície de fratura do material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1.000 horas; ensaiados por impacto a + 80 °C. Aumento 100 X

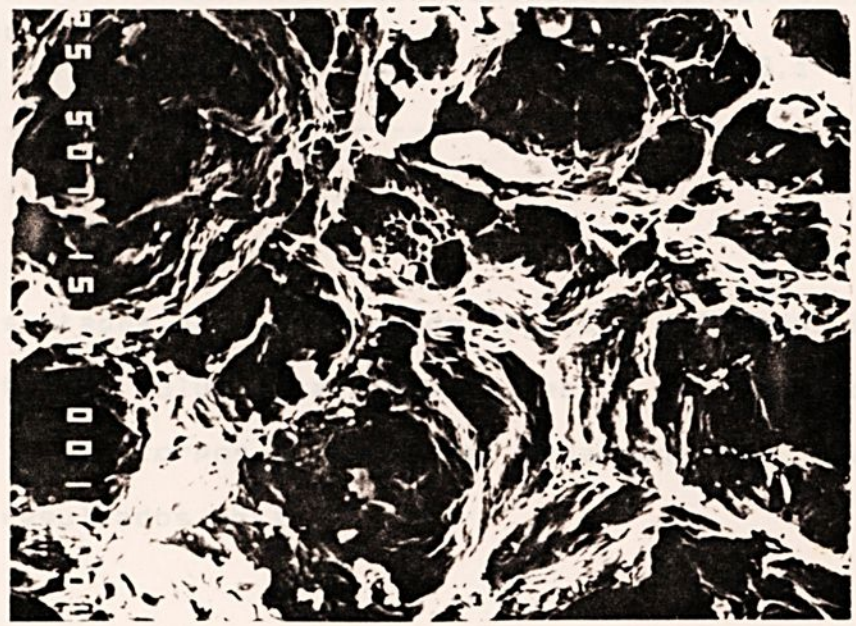


Figura 43 - Fotomicrografia nº 10- Superfície de fratura do material como recebido e envelhecido a 600 °C por 1000 horas, ensaiados por impacto a + 80 °C. Aumento: 500 X

3.3 Material Solubilizado e envelhecido em laboratório:

3.3.1. Ensaio de Tração

A tabela VI abaixo apresenta os resultados obtidos nos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, para o material na condição de solubilizado e envelhecido à temperatura de 600 °C por diversos períodos de tempo.

Condição do Material	Limite de Escoamento (0,2%) (MP _a)	Limite de Escoamento (1,0%) (MP _a)	Limite Ruptural (MP _a)	Alongamento (4D) (%)	Estricção (%)
Solubilizado	147,8	210,2	409,0	67,3	76,2
Solubilizado e Envelhecido a 600°C - 10 hs.	150,0	217,7	418,5	54,6	69,8
Solubilizado e Envelhecido a 600°C - 100 hs.	168,0	235,2	421,3	56,2	72,7
Solubilizado e Envelhecido a 600°C - 1500 hs.	189,2	262,9	435,2	53,1	75,1

Tabela VI - Resultados dos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, com material solubilizado e envelhecido em laboratório.

Foram ensaiados dois corpos-de-prova em cada condição, e apresentado o valor médio dos resultados obtidos.

Os dados da Tabela VI são apresentados graficamente na figura 44 abaixo:

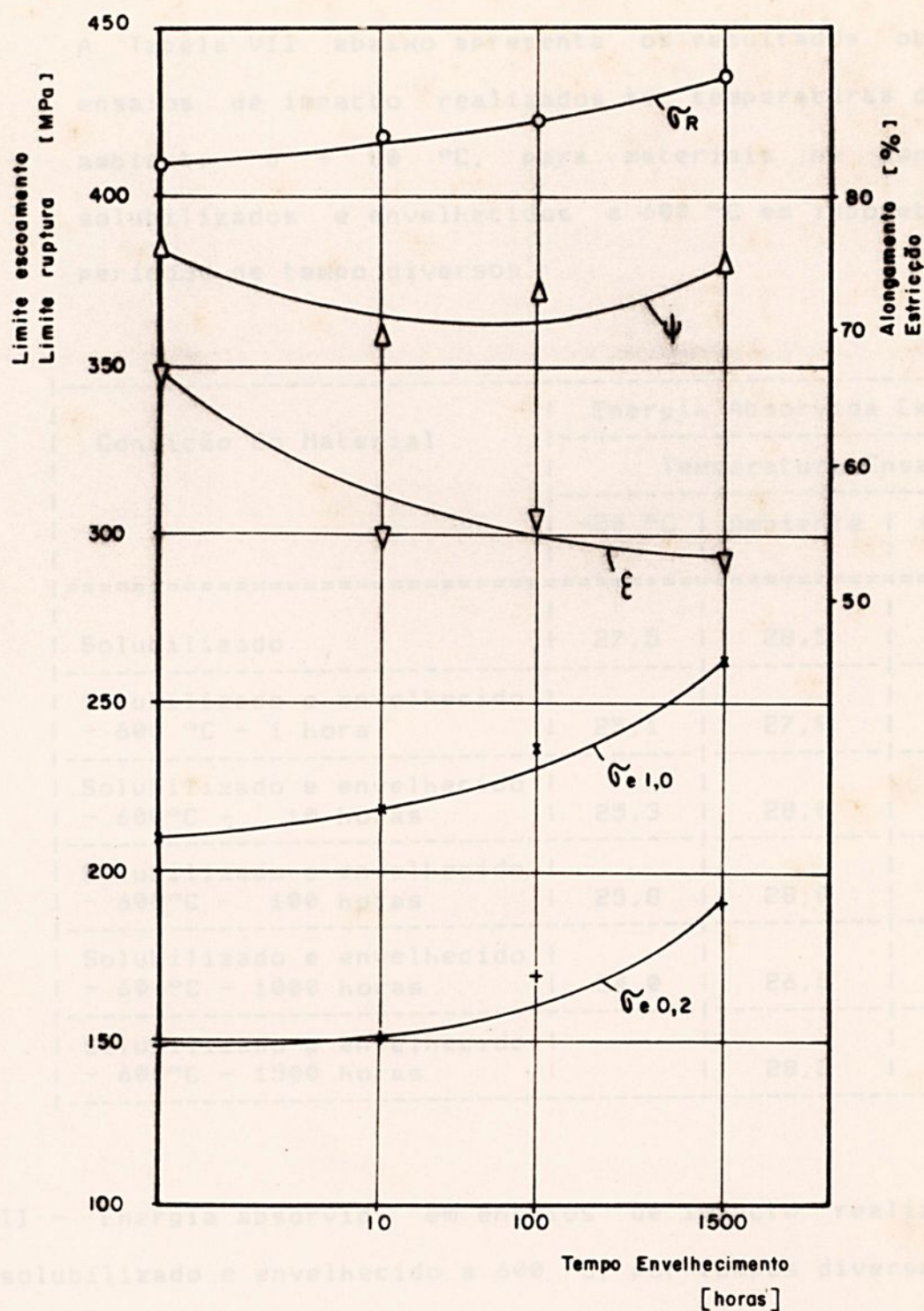


Figura 44 - Resultados dos ensaios de tração realizados à temperatura ambiente, com material solubilizado e envelhecido a 600 °C em laboratório.

Pode-se observar que tanto a tensão limite de escoamento como a tensão limite de resistência crescem continuamente com o aumento do tempo de envelhecimento do material, enquanto que a ductilidade (alongamento e estricção) decresce com o aumento do tempo de envelhecimento.

3.3.2. Ensaio de Impacto

A Tabela VII abaixo apresenta os resultados obtidos nos ensaios de impacto realizados às temperaturas de -50°C , ambiente e $+80^{\circ}\text{C}$, para materiais na condição de solubilizados e envelhecidos a 600°C em laboratório, por períodos de tempo diversos.

Condição do Material	Energia Absorvida [kgf. m]		
	Temperatura Ensaio		
	-50°C	Ambiente	$+80^{\circ}\text{C}$
Solubilizado	27,5	28,5	28,0
Solubilizado e envelhecido - 600°C - 1 hora	25,1	27,9	28,0
Solubilizado e envelhecido - 600°C - 10 horas	25,3	28,0	27,9
Solubilizado e envelhecido - 600°C - 100 horas	25,8	28,0	28,1
Solubilizado e envelhecido - 600°C - 1000 horas	24,0	26,5	28,0
Solubilizado e envelhecido - 600°C - 1500 horas		28,3	

Observa-se também que os valores de energia absorvida são

Tabela VII - Energia absorvida em ensaios de impacto realizados com material solubilizado e envelhecido a 600°C , por tempos diversos.

3.3.3. Ensaio de Dureza

Foram ensaiados dois corpos-de-prova para cada condição do material, sendo apresentada a média desses resultados (os campos em branco na tabela referem-se a ensaios não realizados).

Os valores apresentados são a média de quatro resultados obtidos de ensaios realizados com dois corpos-de-prova de cada condição.

Os dados da tabela VII são apresentados graficamente na figura 43 abaixo:

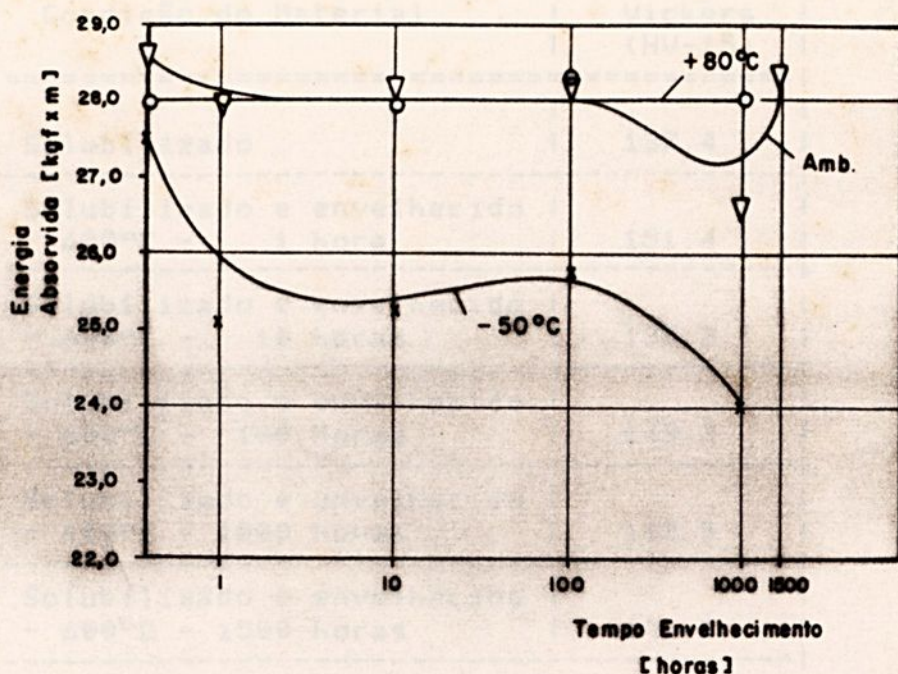


Figura 45 - Energia absorvida em ensaios de impacto realizados com material solubilizado e envelhecido a 600 °C, por tempos diversos.

Observa-se que o tempo de envelhecimento não afeta os resultados da energia absorvida para ensaios a temperatura ambiente e alta temperatura, enquanto que para ensaios a baixa temperatura ocorre um decréscimo da energia absorvida com o aumento do tempo de envelhecimento.

Observa-se também que os valores de energia absorvida são altos para todos os ensaios, mostrando que o material apresenta sempre um comportamento dútil.

3.3.3. Ensaios de Dureza:

A tabela VIII abaixo apresenta os resultados dos ensaios de dureza realizados com o material solubilizado e envelhecido em laboratório a 600 °C, por tempos diversos.

Os valores apresentados são a média de quatro resultados, obtidos de ensaios realizados com dois corpos-de-prova de cada condição.

Condição do Material	Dureza Vickers (HV-15)
Solubilizado	137,4
Solubilizado e envelhecido - 600°C - 1 hora	151,4
Solubilizado e envelhecido - 600°C - 10 horas	135,3
Solubilizado e envelhecido - 600°C - 100 horas	143,3
Solubilizado e envelhecido - 600°C - 1000 horas	163,5
Solubilizado e envelhecido - 600°C - 1500 horas	141,1

Tabela VIII - Resultados dos ensaios de dureza realizados com material na condição solubilizada e envelhecido a 600 °C, por tempo diversos.

Os dados da Tabela VIII são apresentados graficamente na figura 46 abaixo:

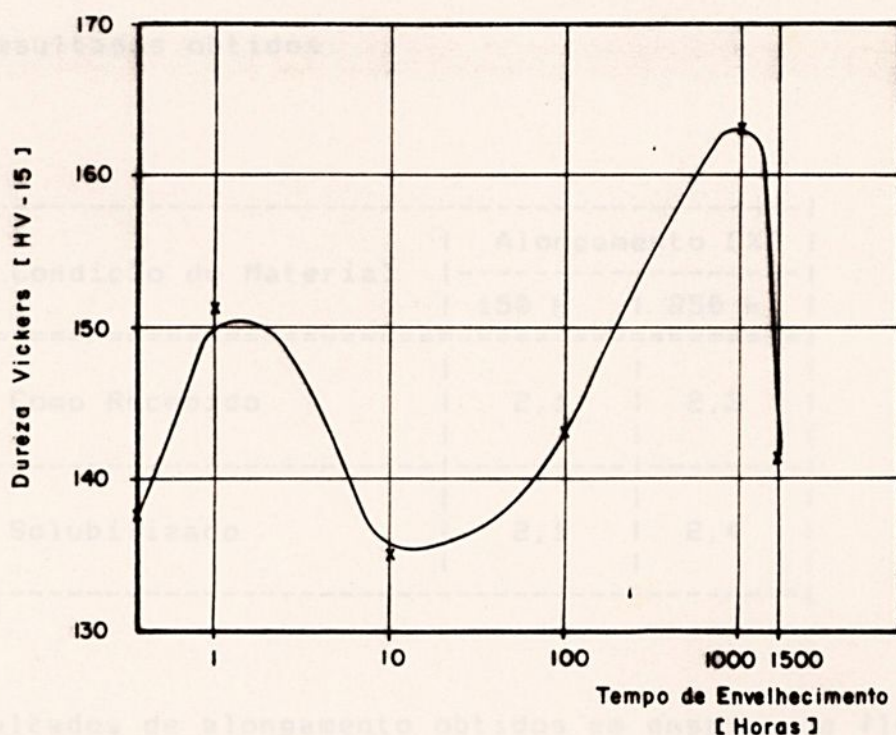


Figura 46 - Variação da dureza em função do tempo de envelhecimento a 600 °C, para material na condição solubilizado e envelhecido.

Observa-se que, embora os resultados não apresentem um grande espalhamento, também nesse caso não se consegue identificar uma tendência bem definida da dureza em função do tempo de envelhecimento.

3.3.4. Ensaio de Fluência:

Os ensaios de fluência foram realizados para as seguintes condições de material:

- solubilizado
- como recebido

Condições dos ensaios:

- temperatura: 600 °C
- carga : 98 MPa
- tempo : 150 horas e 250 horas

Resultados obtidos:

Condição do Material	Alongamento [%]	
	150 h	250 h
Como Recebido	2,1	2,3
Solubilizado	2,1	2,4

Tabela IX - Resultados de alongamento obtidos em ensaios de fluência.

O pequeno alongamento obtido nos ensaios não nos permite caracterizar uma tendência de comportamento para os materiais ensaiados.

3.3.5. Fotomicrografias:

A análise microestrutural, realizada por microscopia ótica, dos materiais submetidos a diversos tratamentos de envelhecimento é apresentada a seguir, na forma de fotomicrografias, mostrando as fases presentes, bem como sua distribuição.



Figura 47 - Fotomicrografia n° 11 - Material solubilizado
Aumento: 200 X. Sem Ataque.

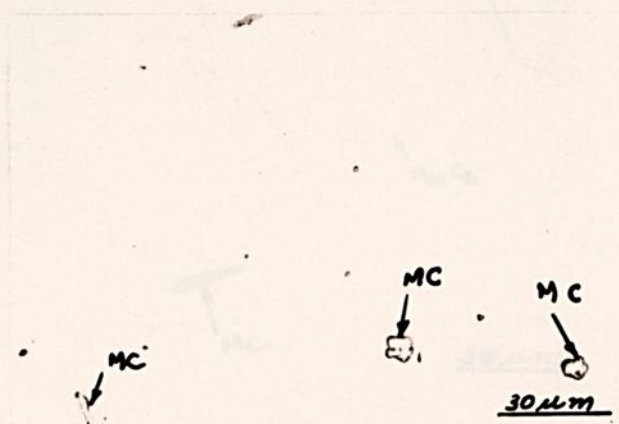


Figura 48 - Fotomicrografia n° 12 - Material solubilizado
Aumento : 500 X. Sem Ataque.



Figura 49 - Fotomicrografia 13 - Material solubilizado.

Aumento : 200 X. Ataque: Kalling

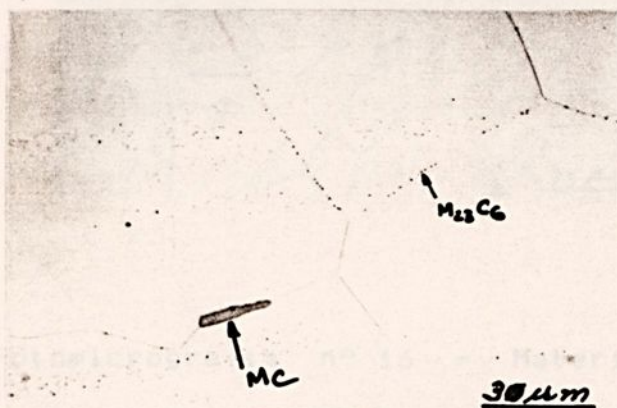


Figura 50 - Fotografia nº 14 - Material solubilizado.

Aumento : 500 X. Ataque : Kalling

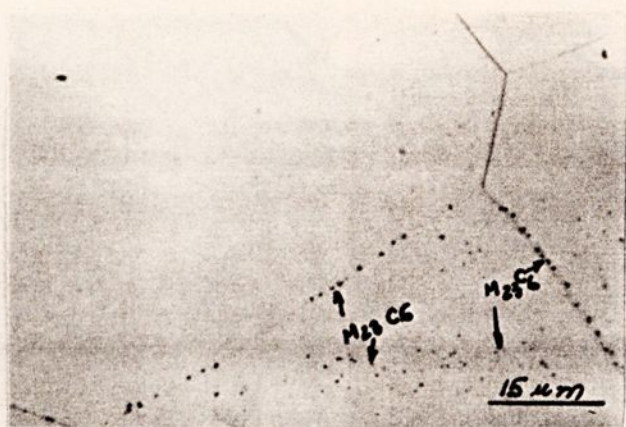


Figura 51 - Fotomicrografia nº 15 - Material solubilizado.

Aumento: 1000 X. Ataque Kalling



Figura 52 - Fotomicrografia nº 16 - Material solubilizado e envelhecido a 600 °C por 1500 horas. Aumento: 200 X. Ataque Kalling

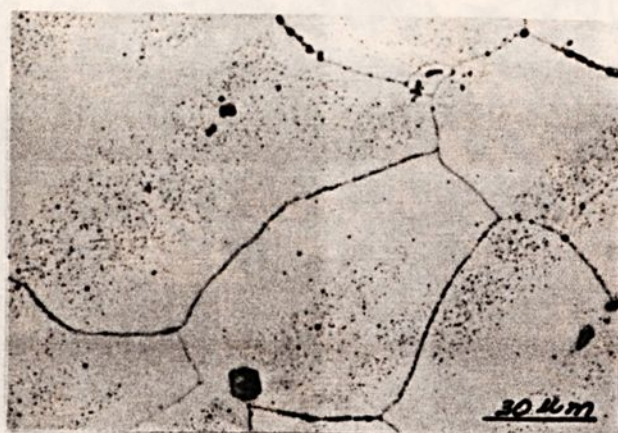


Figura 53 - Fotomicrografia nº 17 - Material solubilizado e envelhecido a 600 °C por 1.500 horas.

Aumento: 500 X. Ataque: Kalling.

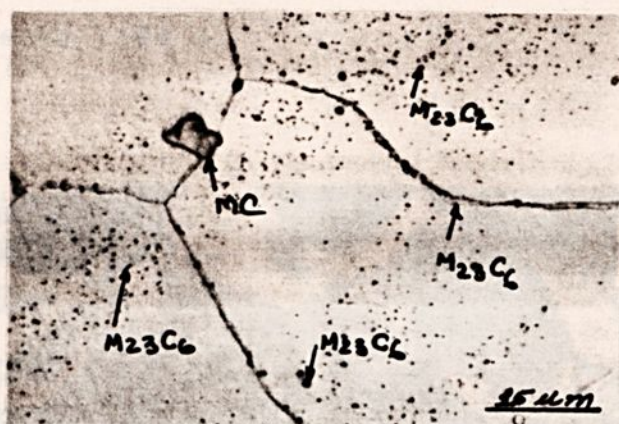


Figura 54 - Fotomicrografia nº 18 - Material solubilizado e envelhecido a 600 °C por 1500 horas. Aumento: 1000 X. Ataque Kalling.

A fotomicrografia da superfície de fratura, obtida por microscopia eletrônica de varredura, é apresentada a seguir.

A imagem eletrônica de varredura da superfície de fratura evidencia a presença de "dimples" formados pelo coalescimento de microvazios iniciados na interface entre a matriz e partículas de segunda fase.

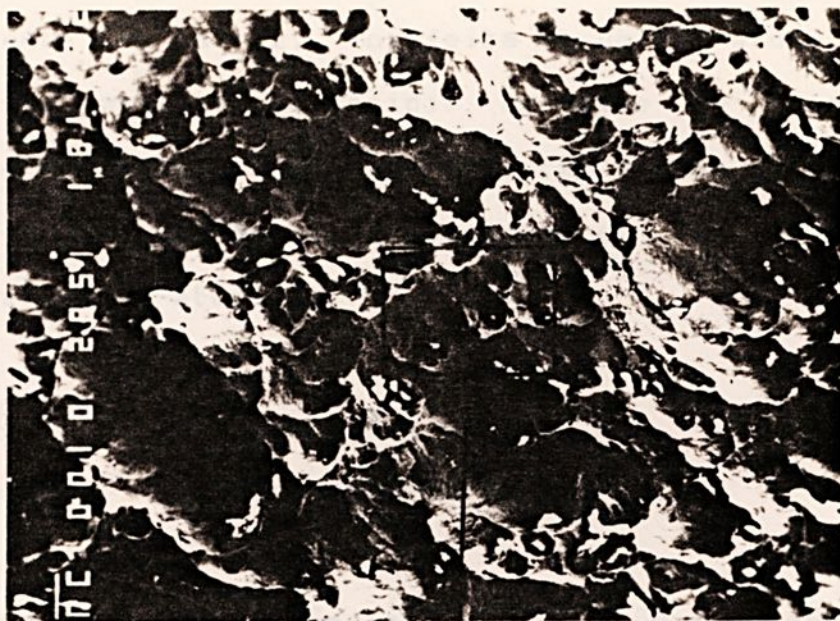


Figura 55 - Fotomicrografia nº 19 - Superfície de fratura do material solubilizado e ensaiado por impacto a -50°C .

Aumento: 100 X

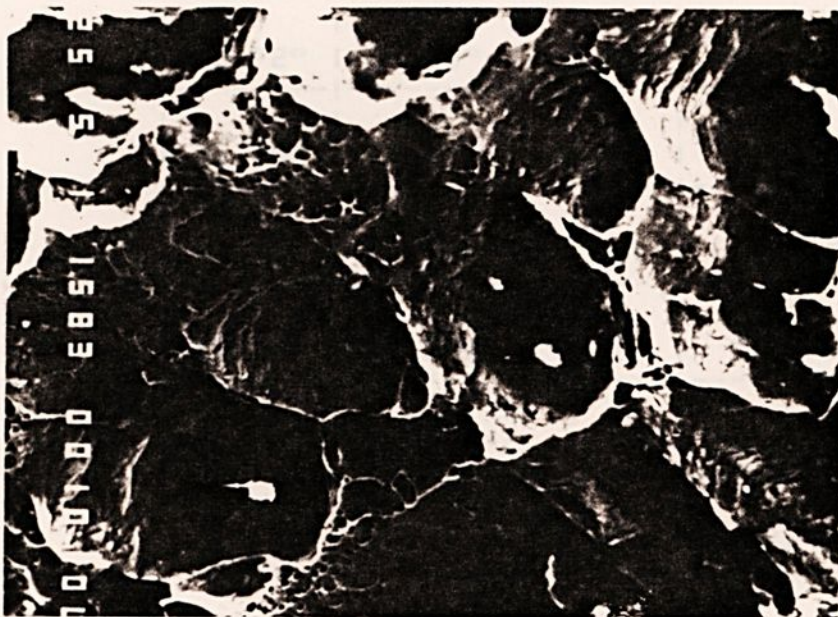


Figura 56 - Fotomicrografia nº 20 - Superfície de fratura do material solubilizado e ensaiado por impacto a -50°C .

Aumento: 500 X.

3.4 Identificação do Carbonetos

A identificação dos carbonetos presentes no resíduo extraído quimicamente da matriz, foi feita em um difratômetro de raios X. O processo consiste em incidir um feixe de raios X sobre a amostra e medir-se o ângulo de difração desses raios.

Através da lei de Bragg, relacionamos o ângulo obtido com as distâncias inter-atômicas:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \text{ sendo } \lambda = 1,5405 \text{ \AA}$$

para irradiação $\text{CuK}\alpha$

Comparando-se as distâncias inter-atômicas encontradas, com cartas obtidas experimentalmente por diversos pesquisadores, podemos identificar os constituintes presentes na amostra.

Altura dos picos no difratograma	2θ	θ	d	Constituinte
1ª	43,72º	21,86º	2,07	Cr_{23}C_6
2ª	36,05º	18,025º	2,49	Ti C e Ti N
3ª	41,90º	20,95º	2,15	Cr_{23}C_6 e Ti C
4ª	42,63º	21,315º	2,12	Ti N e Cr_7C_3
5ª	51,19º	25,595º	1,78	Cr_{23}C_6
6ª	61,82º	30,91º	1,50	Ti C e Ti N

Tabela X - Resultados obtidos no difratômetro de raios X.

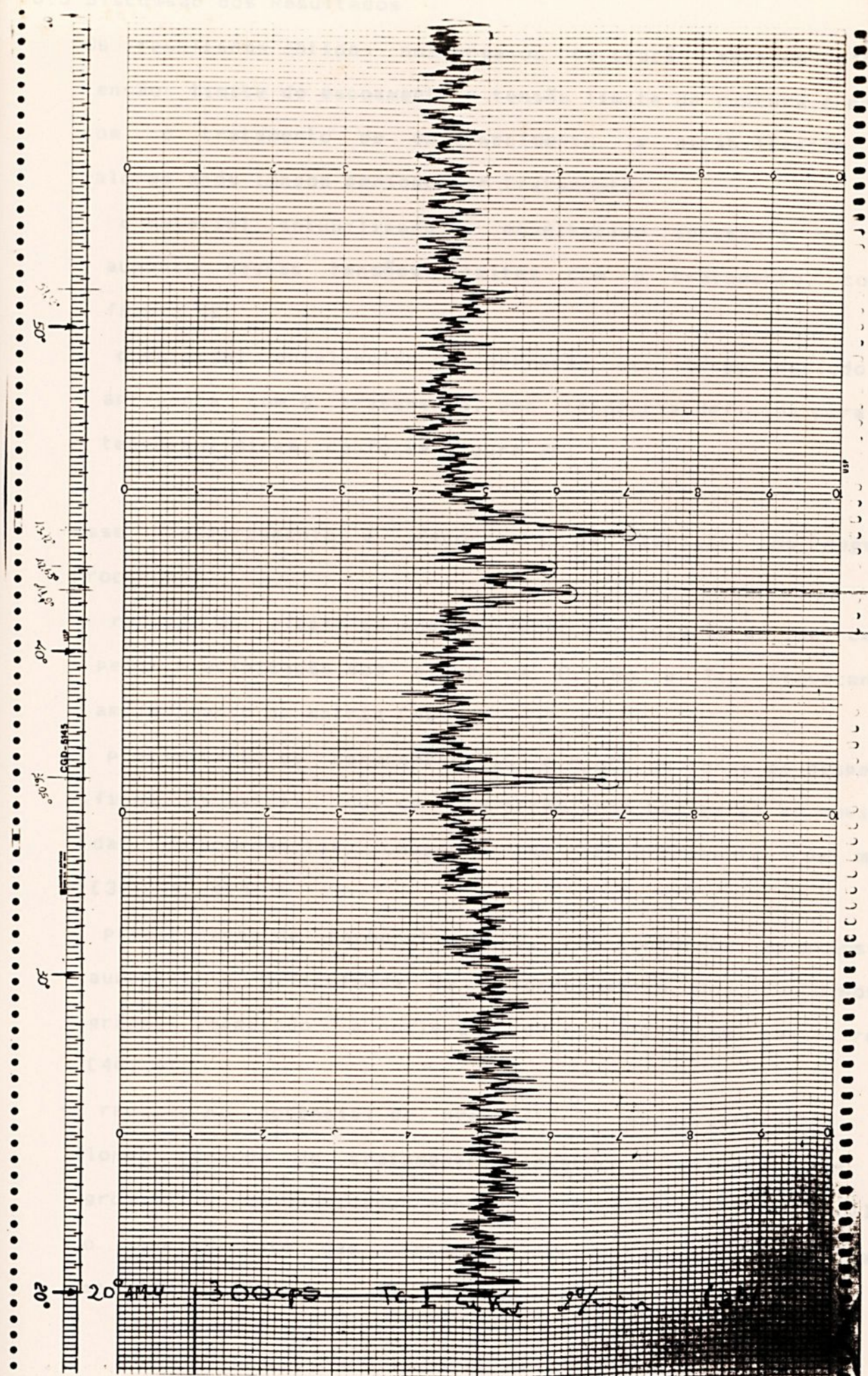


Figura 57 - Difratograma obtido dos resíduos extraídos.

3.5 Discussão dos Resultados

Os resultados obtidos nos ensaios de tração mostram valores de tensão limite de escoamento e tensão limite de ruptura crescentes com o tratamento de envelhecimento, e estabilização desses valores após longos períodos de tratamento:

- o material solubilizado e envelhecido apresenta um nítido aumento dessas tensões limites com o tratamento, conforme figura 42.
- o material envelhecido em operação por longo período, não apresenta com o tratamento, uma tendência definida para essas tensões limites, conforme figura 31.

Esse comportamento é decorrente da interação dos seguintes processos:

- redução do efeito de endurecimento por solução sólida, causada pela precipitação dos elementos C, Mo e Ti, provocando o amolecimento da matriz [40].
- precipitação de carbonetos TiC e $M_{23}C_6$ na forma de dispersões finas na matriz, que se comportam como barreiras ao movimento das discordâncias, causando um endurecimento da matriz [39, 40, 41].
- precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ nos contornos de grãos, que aumentam a dificuldade de escorregamento dos contornos de grãos, impedindo a nucleação de micro-trincas nessa região [40, 41].
- redução no potencial de precipitação (super-saturação), após longo período de tratamento, levando a distribuições mais grosseiras e quantidades menores de precipitados, que facilitam o caminhamento das trincas, diminuindo a resistência do material [40].

Observa-se que no primeiro estágio de envelhecimento os processos dominantes são:

- endurecimento da matriz pela precipitação de carbonetos TiC e $M_{23}C_6$ na forma de dispersões finas.
- aumento da resistência pela precipitação de carbonetos $M_{23}C_6$ nos contornos de grãos.

Após longo período de envelhecimento, o processo dominante passa a ser a super-saturação, com distribuição mais grosseira e quantidades menores de precipitados, com uma consequente diminuição da resistência do material.

Os resultados obtidos nos ensaios de trações são apresentados na figura 57 abaixo, onde pode-se observar um aumento na resistência do material nas primeiras horas de envelhecimento e uma estabilização após longo período.

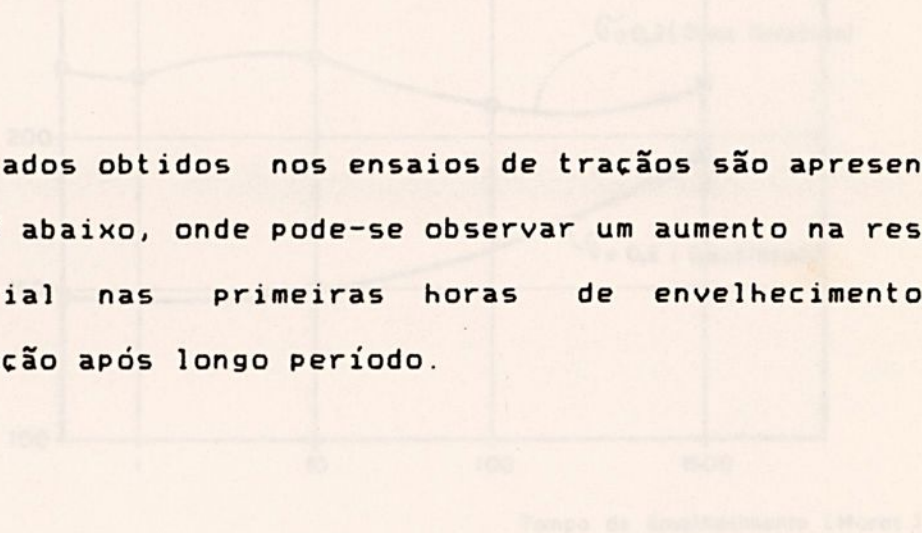


Figura 57 - Resultados dos ensaios de tração realizados a temperatura ambiente, com material como recebido e envelhecido, e solubilizado e envelhecido.

Os resultados dos ensaios de tração mostram que o material tem pouca sensibilidade ao tratamento de envelhecimento, a menos que seja submetido a um tratamento de solubilização e envelhecimento. A resistência do material aumenta com o tempo de envelhecimento, apresentando uma tendência de estabilização após longo período de tratamento.

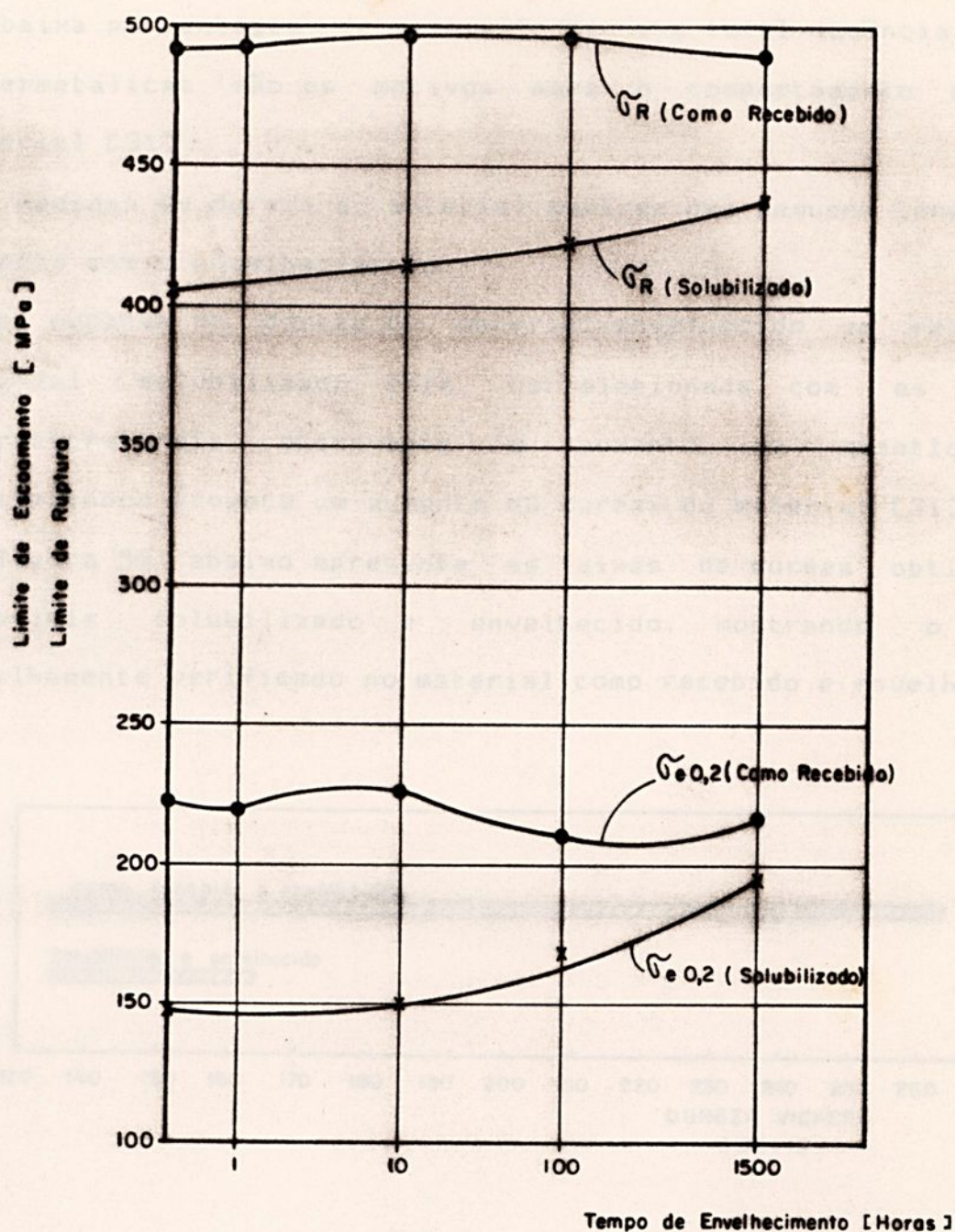


Figura 58 - Resultados dos ensaios de tração realizados a temperatura ambiente, com material como recebido e envelhecido, e solubilizado e envelhecido.

Os resultados dos ensaios de impacto mostram que o material tem pouca sensibilidade ao tratamento de envelhecimento, quanto à energia absorvida, apresentando pequena tendência decrescente após longo período de tratamento.

Observa-se também que uma grande variação na temperatura de ensaio provoca uma pequena variação na energia absorvida.

A baixa porcentagem de precipitados e a total ausência de fases intermetálicas são os motivos para o comportamento dútil do material [31].

As medidas de dureza do material mostram uma pequena tendência de aumento com o envelhecimento.

Essa mudança na dureza do material envelhecido em relação ao material solubilizado está correlacionada com as mudanças microestruturais observadas: o aumento da quantidade de precipitados provoca um aumento na dureza do material [31].

A figura 58 abaixo apresenta as faixas de dureza obtidas nos materiais solubilizado e envelhecido, mostrando o grande espalhamento verificado no material como recebido e envelhecido.

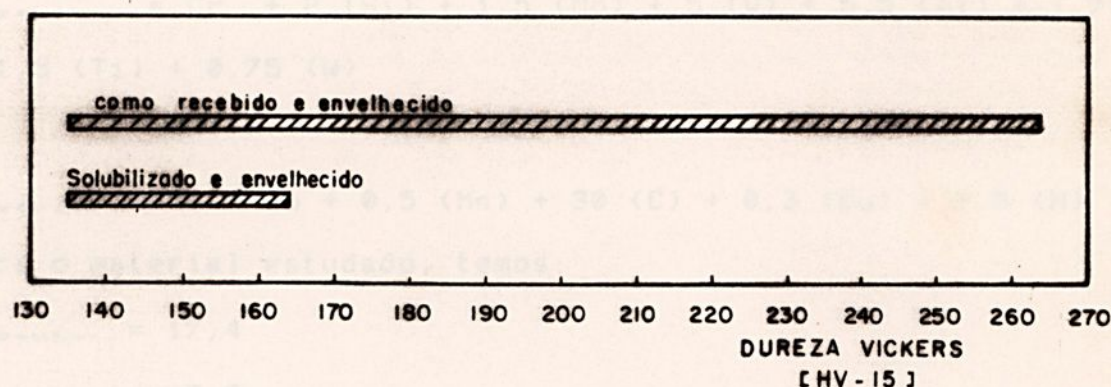


Figura 59 - Faixas de dureza obtidas nos materiais solubilizado e envelhecido, e como recebido e envelhecido.

As fotomicrografias apresentadas (figuras 34 a 41 e 45 a 53) mostram a microestrutura do material nas diversas condições de ensaio, onde podem ser observados os precipitados (Ti, Mo) C e $M_{23}C_6$.

A identificação desses precipitados, feita por raios X a partir dos resíduos dos carbonetos extraídos do material, mostrou que no carboneto $M_{23}C_6$, o elemento M é cromo e ferro, com predominância

do cromo; resultado esse que coincide com os dados da literatura [30, 40, 41].

Observa-se nessas fotomicrografias a formação de precipitados finamente dispersos no interior dos grãos, que seriam os carbonetos do tipo $(Ti, Mo)C$, e $M_{23}C_6$ e a formação de precipitados nos contornos de grãos, que seriam os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, segundo a literatura consultada [30, 39, 40, 41, 42], pois a identificação dos precipitados na matriz não foi realizada nesse trabalho.

Observa-se também que mesmo para tratamentos prolongados, não foi detectada a presença de fases intermetálicas.

Esse fato está de acordo com os dados obtidos empiricamente através do Diagrama de Schaeffler, que mostra a região de existência das fases em função do teor de níquel e cromo equivalentes [25]:

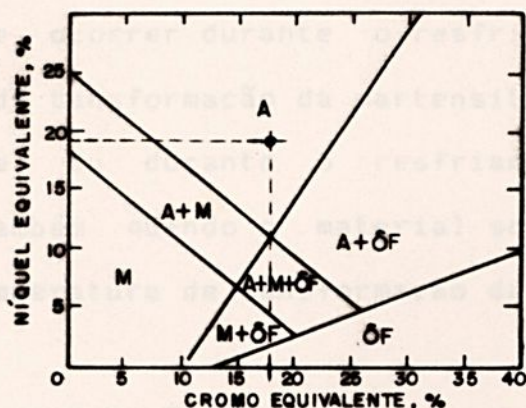
$$Cr_{equiv.} = Cr + 2 (Si) + 1,5 (Mo) + 5 (V) + 5,5 (Al) + 1,75 (Nb) + 1,5 (Ti) + 0,75 (W)$$

$$Ni_{equiv.} = Ni + Co + 0,5 (Mn) + 30 (C) + 0,3 (Cu) + 2,5 (N)$$

Para o material estudado, temos:

$$Cr_{equiv.} = 17,4$$

$$Ni_{equiv.} = 18,8$$



A = austenita, M = martensita, δF = ferrita-delta

Figura 60 - Diagrama de Schaeffler mostrando a localização do material estudado.

A localização do material estudado no diagrama mostra a inexistência de ferrita delta, onde poderia ser nucleada a fase sigma [26, 31].

A presença de fase sigma pode também ser avaliada pelo "Eleto Vacancy Number" NV, que mostra a tendência à formação dessa fase [35].

O NV para aços inoxidáveis pode ser obtido pela seguinte relação [35]:

$$NV = 10,66 (Nb) + 6,66 (Si + Zr) + 5,66 (V) + 4,66 (Cr + Mo + W) + 3,66 (Mn) + 2,66 (Fe) + 1,71 (Co) + 0,61 (Ni).$$

Para o material estudado, temos $NV = 2,68$.

Embora a tendência a formar a fase sigma exista para valores de NV acima de 2,5, [35] essa fase não foi observada no material analisado.

As fases chi e fase Laves ocorrem normalmente associadas à fase sigma [31], não tendo sido observadas nas análises efetuadas.

A transformação da austenita em martensita, que ocorre em alguns aços inoxidáveis austeníticos devido a um resfriamento rápido ou a uma deformação mecânica, não foi observada no material estudado, fato esse que está de acordo com as fórmulas empíricas existentes.

Essa transformação pode ocorrer durante o resfriamento da liga, quando a temperatura de transformação da martensita M_s está acima da temperatura ambiente, ou durante o resfriamento a baixas temperaturas; ocorre também quando o material sofre deformação mecânica abaixo da temperatura de transformação da martensita por deformação M_d .

As temperaturas de transformação da martensita M_s e M_d podem ser obtidas empiricamente pelas relações [25]:

$$M_s = 1305 - 61,1 (Ni) - 41,7 (Cr) - 33,3 (Mn) - 27,8 (Si) - 1667 (C + N)$$

$$Md = 413 - 9,5 (Ni) - 13,7 (Cr) - 8,1 (Mn) - 9,2 (Si) - 18,5 (Mo) - 462 (C + N)$$

onde Md é a temperatura na qual 50% de martensita é formada, com uma deformação de 30% do material.

Os valores obtidos para o material estudado são:

$$Ms = - 444,6 ^\circ C$$

$$Md = - 12,4 ^\circ C$$

o que demonstra a impossibilidade de formação de martensita nesse material, nas condições estudadas.



4. CONCLUSÕES

Os resultados da investigação efetuada nos permitem chegar às seguintes conclusões:

1. O aço austenítico estudado apresenta uma redução progressiva da tensão limite de escoamento e da tensão limite de ruptura com o aumento da temperatura de ensaio, observando-se uma redução acentuada da tensão limite de ruptura a partir da temperatura de 600 °C.
2. Os valores de ductilidade diminuem até a temperatura de 600 °C, invertendo, a seguir, esse comportamento, apresentando resultados crescentes até 900 °C.
3. O material apresenta alteração significativa na resistência mecânica com os tratamentos térmicos a 600 °C:
 - após solubilização, a resistência mecânica cresce rapidamente com o aumento do tempo de envelhecimento.
 - após longo período em operação a 600 °C, a resistência mecânica se estabiliza, mantendo valores bem superiores aos do material solubilizado.
4. Para as diversas condições de tratamento térmico, pode ser constatada uma expressiva ductilidade, com o alongamento acima de 47% para todos os casos analisados.
5. Os resultados de energia absorvida no ensaio de impacto indicam um valor decrescente da mesma, com o aumento do tempo de tratamento, apresentando, no entanto, altos valores em todas as condições estudadas: as amostras solubilizadas apresentam maiores valores de energia absorvida do que as amostras mantidas por longo período em operação a 600 °C.

6. O aumento de temperatura no ensaio de impacto mostrou um valor crescente na energia absorvida, sendo mais sensível esse comportamento no material mantido em operação a 600 °C por longo período, do que no material solubilizado, apresentando, sempre, altos valores em todas as condições estudadas.
7. O material apresenta grande estabilidade microestrutural, não ocorrendo precipitações de fases intermetálicas mesmo em tempos prolongados de tratamento.
8. Os resultados obtidos mostraram, por um lado, uma limitação na faixa de temperatura de utilização do material, e por outro, uma excelente estabilidade microestrutural, que permite sua utilização por períodos bastante longos, sem perda de propriedades mecânicas.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São apresentados a seguir alguns itens para pesquisa, que podem completar o estudo iniciado nesse trabalho:

1. Efetuar o tratamento de envelhecimento a 600 °C por períodos de tempo mais longos, para determinação da estabilidade dos precipitados, pois trabalhos publicados [33, 41] mostram uma total ausência do carboneto $M_{23}C_6$ em materiais similares, envelhecidos em serviço a 600 °C, por longos períodos, sugerindo sua dissolução e formação do carboneto TiC.
2. Verificar a influência da deformação mecânica na cinética dos precipitados, devido ao efeito de recuperação e recristalização do material.
3. Variar a temperatura de tratamento, mantendo o tempo de envelhecimento constante, para correlacionar a cinética dos precipitados com a temperatura.



6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DAVISON, R.M., et alii - A review of worldwide developments in stainless steels. In: International conference on Recent Developments in Specialty Steels and Hard materials: Proceedings. Pretoria (Africa do Sul), nov 1982. p 67 - 85.
- [2] PICKERING, F.B - Physical Metallurgy and the Design of Steels. London, Applied Science Publishers, 1978. p. 227.
- [3] COLOMBIER, R. and HOCHMANN, J. - Aceros Inoxidables, Aceros Refratários. Tradução de José Maria Demestre Guasch. Bilbao (Espanha), URMO, 1971. 625 p.
- [4] HARRIES, D.R. - Physical Metallurgy of Fe - Cr - Ni - Austenitic Steels. In: Mechanical Behaviour and Nuclear Applications of Stainless Steel at Elevated Temperatures: Conference. Varese (Itália), may, 1981. p.1-14.
- [5] HORTON, C.A.P.; MARSHALL, P. ; THOMAS, R.G. - Time - Dependent changes in Microstructures and mechanical Properties ... In: Mechanical Behaviour and Nuclear Applications of Stainless Steel at Elevated Temperatures: Conference. Varese (Itália), may, 1981. p. 66 - 72.
- [6] LIAW, P.K.; SAXENA, A.; SCHAEFER, J. - Estimating remaining life of elevated temperature steam pipes - part I - materials Properties. In: Engineering Fracture Mechanics. Grã-Bretanha, v. 32, n. 5, 1989. p. 675 - 708.
- [7] ----- Part II - op. cit. p. 709/22.

- [8] JASKE, C.E. and LEIS, B.N. - Important considerations in thermal mechanical Fatigue Evaluation of metallic materials. In: The International Corrosion forum devoted exclusively to the protection and performance of materials. s.l.p., march, 1989. p. 131/2 - 131/18.
- [9] KOIZUMI, T. and OKAZAKI, M. Crack Growth and prediction of endurance in thermal mechanical fatigue of 12 Cr - Mo - V - W steel. In: Fatigue of Engineering materials and Structures. V.1, 1979. p. 509/20.
- [10] LULA, R.A. - Stainless Steel. Ohio (EUA), American Society for Metals, 1986. p. 13
- [11] PADILHA, A.F. - Algumas observações sobre o descobrimento e o desenvolvimento dos aços inoxidáveis.
In: Seminário Brasileiro sobre Aços Inoxidáveis. 1, São Paulo, ABM, out 1989. p. 3-11.
- [12] DAVISON, R.M., et alii - op cit. p. 68/9.
- [13] DEMO, J. J. - Structure and constitution of wrought ferritic stainless steels - In: PECKNER, D. and BERNSTEIN, I.M. - Handbook of Stainless Steels. New York (EUA), Mc Graw-Hill, 1977. cap. 5, p. 1-40.
- [14] BINARY Alloy phase diagrams. 2. ed. USA, American Society for Metals, 1987. p. 822 e p. 1086.
- [15] BRANDÃO, W.S. et alii - novas técnicas para soldagem do aço inoxidável ferrítico - ABNT 430. In: Seminário Brasileiro sobre Aços Inoxidáveis, 1. São Paulo, ABM, out 1989. p. 183-199.

- [16] LOVEJOY, P.T. - Structure and constitution of wrought martensitic stainless Steels. In: PECKNER, D. and BERNSTEIN, I.M. - Handbook of Stainless Steels. New York (EUA), Mc Graw-Hill, 1977 cap.6, p. 1-23.
- [17] PICKERING, F.B. - op cit. p. 167.
- [18] LULA, R.A. - op. cit. p. 38.
- [19] COLOMBIER, R. and HOCHMANN, J. - op. cit. p. 61
- [20] BRANDÃO, J.S.A.; MARQUES, P.V.; BUONO, U.T.L. - Ligas inoxidáveis austeníticas ao manganês e alumínio: características estruturais e soldabilidade. In: Seminário Brasileiro sobre Aços Inoxidáveis, 1. São Paulo, ABM, out. 1989. p. 37-58.
- [21] LULA, R.A - op. cit. p. 71
- [22] REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A.F. - Os três tipos de fragilidade dos aços inoxidáveis ferríticos - austeníticos com microestrutura duplex. In: Seminário Brasileiro sobre aços inoxidáveis, 1. São Paulo, ABM, out. 1989 p. 123-140.
- [23] GIBSON, R. - Structure and constitution of wrought microduplex Stainless Steel. In: PECKNER, D. and BERNSTEIN, I.M. - Handbook of Stainless Steels. New York (EUA), Mc Graw-Hill, 1977. cap. 8, p. 1-22.
- [24] PERRY, D.C. and JASPER, J.C. - Structure and constitution of wrought precipitation - hardenable stainless Steels. In: PECKNER, D. and BERNSTEIN, I.M. - Handbook of stainless steels. New York (EUA), Mc Grow-Hill, 1977, cap. 7, p. 1-18.

[25] HARRIES, D.R. - op. cit. p. 1.

[26] NOVAK, C.J. - Structure and constitution of wrought austenitic stainless steels. In: PECKNER, D. and BERNSTEIN, I.M. - Handbook on Stainless Steels. New York (EUA), Mc Grow-Hill, 1977. cap. 4, p. 1-78.

[27] COLOMBIER, R. and HOCHMANN, J. op. cit. p. 110/2.

[28] CECCARELLI, M. ; SANTUCCI, R. ; BENNANI, A. - Hot mechanical properties of 316L stainless steel with Boron and Nitrogen additions. In: Mechanical Behaviour and Nuclear Applications of Stainless Steel at Elevated Temperatures: Conference. Varese (Itália), may, 1981 p. 39-46.

[29] PICKERING, F.B. - op. cit., p. 228.

[30] HORTON, C.A.P. ; MARSCHALL, P. ; THOMAS, R.G. op. cit., p. 66-72.

[31] WEISS, B. and STICKLER, R. - Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic Stainless Steel. In: Metallurgical Transactions. V.B., april, 1972. p. 851/65.

[32] DEAN, M.S. and PLUMBRIDGE, W.J. - Aging of type 316 Stainless Steel and its effect on creep and fatigue behaviour. In: Mechanical Behaviour and Nuclear Application of Stainless Steel at Elevated Temperatures: Conference. Varese (Itália), may, 1981. p. 79.

[33] LEITNAKER, J.M. and BENTLEY, J. - Precipitate phase in type 321 Stainless Steel after aging 17 years at 600 °C. In: Metallurgical Transactions A, v. 8A, oct. 1977, p. 1605/13.



[34] LULA, R.A. - op. cit., p. 63.

[35] BOTT, A.H., PICKERING, F.B., BUTTERWORTH, G.J. - Desenvolvimento de aços inoxidáveis austeníticos de baixa ativação com alto manganês e alto nitrogênio. In: Anais do II Encontro de Tecnologia e Utilização dos Aços Nacionais. Rio de Janeiro, ABM/COPPE/UFRJ, maio, 1987. p. 854.

[36] MAZIASZ, P.J. - Developing on austenitic Stainless Steel for improved performace in advanced fossil power facilities. In: Journal of metals, july, 1989. p. 14.

[37] VOORTEG. F.V. - The Metallography of Stainless Steel - Journal of Metals, march, 1989, p. 6-11.

[38] BURKE, K.E. - Chemical extraction of refractory inclusions from iron and nickel-base alloys. Metallography, 8, 1975, p. 473-88.

[39] PERSSON, N.G. and LAURI, P. - SANDVIK 12 R 72 - a strong and ductile austenitic steel for high-temperature service. In: Lecture n^a 56-9E. Sweden, Sandvik - Steel Research Centre, sept. 1978.

[40] PADILHA, A.F. - Efeito de alguns tratamentos térmicos e mecanotérmicos sobre o comportamento em tração e em fluência a 600 °C de um aço inoxidável austenítico estabilizado com Titânio. In: Anais do 37^a Congresso Anual da ABM. Rio de Janeiro, ABM, 1982. p. 91-109.

[41] KESTERNICH, W. and MEERTENS, D. - Microstructural evolution of a Titanium - stabilized 15 Cr - 15 Ni Steel. In: Acta Metallurgica, v. 34, n.6, 1986. p. 1071 - 1082.



[42] LAI, J.k. and WICKENS, A. - Microstructural changes and variations in creep ductility of 3 casts of type 316 Stainless Steels. In: Acta Metallurgica, v. 27, 1979. p. 217-230.



