ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR Marcio Kitoni
E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM 2. 1. 02 1. 2008
Vanb 16 Li
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Efeitos dos tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN

Autor: Márcio Ritoni Orientador: Prof^o Dr. Paulo Roberto Mei Co-orientador: Dr. Marcelo Martins

33/2008

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Efeitos dos tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN

Autor: Márcio Ritoni Orientador: Prof^o Dr. Paulo Roberto Mei Co-orientador: Dr. Marcelo Martins

Curso: Engenharia Mecânica Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2007 S.P. – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

R512e	Ritoni, Márcio Efeitos dos tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço superaustenítico ASTM A744 Gr. CN3MN / Márcio RitoniCampinas, SP: [s.n.], 2007.
	Orientadores: Paulo Roberto Mei, Marcelo Martins Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
	 Aço inoxidável. 2. Aço inoxidável austenítico. 3. Aço – Tratamento térmico. 4. Microestrutura. 6. Materiais resistentes à corrosão. I. Mei, Paulo Roberto. II. Martins, Marcelo III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Heat treatment effect in the microstructure and propierts of superaustenitic stainless steel ASTM A 744 Gr. CN3MN Palavras-chave em Inglês: Stainless steel, Superaustenitic steel, Heat treatment, Micro-structure, Corrosion, Precipitates Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica Banca examinadora: Rubens Caram Junior, Luiz Carlos Casteletti Data da defesa: 21/02/2008 Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Efeitos dos tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN

Autor: Márcio Ritoni Orientador: Prof^o Dr. Paulo Roberto Mei Co-orientador: Dr. Marcelo Martins

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, Presidente Universidade Estadual de Campinas Prof. Dr. Rubens Caram Jr. Universidade Estadual de Campinas

Elecstelett.

Prof. Dr. Luiz Carlos Casteletti EESC – USP – São Carlos

Campinas, 21 de Fevereiro de 2008

Dedicatória:

Dedico este trabalho a minha família e em especial a meus pais e minha noiva, ao apoio em momentos importantes bem como pela compreensão da ausência causada pelo tempo destinado ao projeto de pesquisa.

Agradecimentos

Este trabalho não poderia ser terminado sem a ajuda de diversas pessoas às quais gostaria de agradecer:

Ao Prof. Dr. Paulo Roberto Mei, professor da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) por ter acreditado em meu potencial, me incentivado e orientado em todas as etapas dessa dissertação de mestrado.

Ao Prof. Dr. Marcelo Martins, Gerente Industrial da Sulzer Brasil por me incentivar, apoiar e orientar no desenvolvimento do projeto.

À Sulzer Brasil, agradeço o apoio financeiro e a disponibilização de tempo para a participação das aulas do curso de mestrado.

A todos os colegas que me ajudaram em alguma etapa do trabalho.

Dê cada um segundo as suas capacidades, a cada um segundo as suas necessidades. Karl Marx

Resumo

RITONI, Márcio, *Efeitos dos tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades mecânicas do aço superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 130 p. Dissertação (Mestrado)

O aço inoxidável superaustenítico ASTM A 744 Gr. CN3MN é aplicado na fabricação de equipamentos que trabalham em ambientes sob corrosão severa com solicitação mecânica. Neste trabalho investigou-se a influência dos tratamentos térmicos na microestrutura e propriedades desse tipo de material. Foram realizados tratamentos térmicos de solubilização na faixa de temperaturas entre 1100 e 1250 °C, alívio de tensões entre 500 e 800 °C e tratamentos de envelhecimento a 900 °C, variando-se o tempo em 1,5, 12, 24 e 48 horas. Realizaram-se também ensaios mecânicos (dureza e impacto). As análises microestruturais foram feitas por meio de microscopia ótica, eletrônica de varredura, eletrônica de transmissão e difração de raios-X. Concluiu-se que, para maximizar a resistência ao impacto, a solubilização deve ser feita a 1200 °C, que produz a menor fração volumétrica de precipitados. À medida que a temperatura de alívio de tensões aumenta de 500 para 800 °C, a energia absorvida no impacto reduz-se. Além do aumento na fração volumétrica de precipitados, nas temperaturas acima de 550 °C, observa-se precipitados nos contornos de grãos. Quanto maior a exposição do material à temperatura de 900 °C, menor é a energia absorvida no impacto. Com 1,5 horas a 900 °C o material apresentou redução na resistência ao impacto de 127,7 para 25,0 Joules. A dureza do material apresentou resultado inversamente proporcional à energia absorvida no impacto para todas as temperaturas de tratamento térmico. A amostra bruta de fundição apresentou fase sigma (σ) na matriz austenítica. As amostras solubilizadas a 1200 e 1240 °C apresentaram fase sigma (σ) e carboneto M₆C. O tratamento térmico a 900 °C por 48 horas causou a precipitação de algumas fases na matriz austenítica sendo as mais prováveis: sigma (σ), chi (χ) e carboneto M₂₃C₆.

Palavras Chave: Aço inoxidável, aço superaustenítico, tratamento térmico, microestrutura, corrosão, precipitados.

Abstract

RITONI, Márcio, Effects of heat treatments on the microstructure and mechanical properties of ASTM A 744 Gr. CN3MN super-austenitic stainless steel, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 130 p. Master's Dissertation.

ASTM A 744 Grade CN3MN super-austenitic stainless steel is employed in the manufacture of equipment working in severely corrosive environments under mechanical loads. In this work, an investigation was made of the influence of heat treatments on the microstructure and properties of this type of material. Solution heat treatments were carried out at temperatures ranging from 1100 to 1250 °C, stress relief between 500 and 800 °C and aging treatments at 900 °C, for periods of time varying from 1,5, 12, 24 and 48 hours. Mechanical tests (hardness and impact) were also conducted. The microstructural analyses were carried out by X-ray diffraction, optical microscopy, and by scanning and transmission electron microscopy. It was concluded that, to maximize the material's impact strength, the solution heat treatment should be done at 1200 °C, at which temperature the volumetric fraction of precipitates is lower than at other solution heat treatment temperatures. As the stress relief temperature rose from 500 to 800 °C, the energy absorbed during impact diminishes. In addition to the increase in the volumetric fraction of precipitates at temperatures above 550 °C, precipitates were visible at the grain boundaries. The longer the material was exposed to a temperature of 900 °C the lower the energy absorbed during impact. After 1,5 hours at 900 °C the material's impact strength dropped from 127,7 to 25,0 Joules. The steel's hardness was also inversely proportional to the energy absorbed during impact at all the heat treatment temperatures. The as-cast sample presented sigma (σ) phase in the austenitic matrix. The samples solution heat treated at 1200 and 1240 °C presented sigma (σ) and M_6C carbide phases. The heat treatment at 900 °C for 48 hours caused precipitation of some phases in the austenitic matrix, the most probable of which were sigma (σ), chi (χ) and $M_{23}C_6$ carbide.

Key Words: Stainless steel, super-austenitic stainless steel, heat treatment, micro-structure, corrosion, precipitates.

Índice

Capítulo 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações Iniciais	1
1.2. Objetivo	3
Capítulo 2	4
REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1. Classificação dos aços inoxidáveis austeníticos de alto desempenho	4
2.2. Aplicação dos aços inoxidáveis austeníticos de alto desempenho	5
2.3. Metalurgia física dos aços inoxidáveis superausteníticos	6
2.3.1. Diagrama de fases	6
2.3.2. Solidificação	10
2.3.2.1. Solução sólida	10
2.3.2.2. Segregação de soluto	11
2.3.2.3. Modos de solidificação das ligas austeníticas	14
2.3.3. Estrutura do aço inoxidável superaustenítico	16
2.3.4. Tratamentos Térmicos	17
2.3.4.1 Solubilização	17
2.3.4.2. Alívio de Tensões	
2.3.5. Fases e precipitados	19
2.3.5.1. Carbonetos (M ₂₃ C ₆)	20
2.3.5.2. Carbonetos do tipo M ₆ C	20
2.3.5.3. Carbonetos (M ₇ C ₃)	21

2.3.5.4. Nitreto de Cromo (Cr ₂ N)	
2.3.5.5. Fase chi (χ)	
2.3.5.6. Fases Laves	
2.3.5.7. Fase Sigma (σ)	
2.3.5.8. Curva TTT referente as fases σ , χ e Laves	
2.3.5.9. Fase R	
2.3.5.10. Fase Z	
2.3.5.11. Fase π	
2.4. Propriedades mecânicas do aço inoxidável superaustenítico	
Capítulo 3	
MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1. Material	
3.2. Análise química	
3.3. Tratamentos Térmicos	
3.4. Análise microestrutural	
3.4.1. Microscopia ótica e eletrônica (MEV)	
3.4.2. Difratometria (difração de raios-X)	
3.4.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	
3.5. Ensaio de dureza	
3.6. Ensaio de impacto (Charpy)	
Capítulo 4	
APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
4.1. Análise química	
4.2. Análise microestrutural (Ótica e Eletrônica de Varredura)	
4.2.1. Amostra Bruta de Fundição	
4.2.2. Amostras Solubilizadas	
4.2.3 Amostras com Alívio de Tensões	
4.2.4. Amostras com Envelhecimento a 900 °C	
4.3. Metalografia quantitativa	55

4.4. Dureza
4.5. Ensaio de Impacto Charpy60
4.6. Correlações entre tratamento térmico, dureza, impacto e fração volumétrica das fases
precipitadas na matriz62
4.7. Análise química dos precipitados64
4.7.1. Análise comparativa entre as amostras: bruta de fundição, solubilizada a 1240 °C,
solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 900 °C por 48 horas64
4.7.2. Análise da distribuição dos elementos químicos na estrutura bruta de fundição67
4.8. Difratometria (difração de raios-X)70
4.8.1. Amostra bruta de fundição70
4.8.2. Amostra solubilizada a 1200 °C70
4.8.3. Amostra solubilizada a 1240 °C72
4.8.4. Amostra envelhecida a 900 °C por 48 horas74
4.9. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)76
4.10. Resumos das fases encontradas nas amostras analisadas por difração de raios-X e MET.
Capítulo 5
CONCLUSÕES, SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS E PUBLICAÇÕES
5.1 Conclusões
5.2. Sugestões para trabalhos futuros80
5.3. Trabalhos publicados
Referências Bibliográficas
ANEXOS
Anexo I : Estatística referente a amostra bruta de fundição
Anexo II : Estatística referente a amostra submetida ao tratamento térmico de solubilização a
1240°C
Anexo III : Estatística referente a amostra submetida ao tratamento térmico de solubilização a
1200°C

Anexo IV : Estatística referente a amostra submetida a envelhecimento na temperatura de 900°C
por 48 horas
Anexo V : Detalhes da análise feita por MET-SAEDP101
Amostra solubilizada a 1200 °C101
Amostra solubilizada a 1240 °C107
Anexo VI : Exemplos de aplicação de materiais resistentes à corrosão120
Planta de lavagem de polpa120
Plantas farmacêuticas
Desulfurização de gás de combustão122
Planta de incineração de Composto Orgânicos122
Bombeamento de água do mar123
Plataformas de extração de petróleo125

Lista de Figuras

Figura 1.1: Cinética de precipitação isotérmica em aços inoxidáveis austeníticos do tipo 316 e
superausteníticos 254-SMO (Curtis, 2002)
Figura 2.1 : Seção isotérmica a 1300 °C do sistema Fe-Cr-Ni (Metals Handbook vol.3 p.140-144,
1994)7
Figura 2.2 : Seção isotérmica a 1000 °C, do sistema Fe-Cr-Ni (Metals Handbook vol.3 p.140-144,
1994Curtis, 2002)7
Figura 2.3 : Seção isotérmica a 900 °C, do sistema Fe-Cr-Ni (Metals Handbook vol.3 p.140-144,
1994)
Figura 2.4 : Seção isotérmica a 800 °C, do sistema Fe-Cr-Ni (Metals Handbook vol.3 p.140-144,
1994)
Figura 2.5 : Seção isotérmica a 650 °C, do sistema Fe-Cr-Ni (Metals Handbook vol.3 p.140-144,
1994)9
Figura 2.6 : Secção transversal do sistema ternário Fe-Cr-Ni com Ni fixado em 20% (Curtis,
2002)
Figura 2.7: Representação esquemática de uma microestrutura bruta de fundição (Garcia, 2001).
Figura 2.8: Perfil de acumulação de soluto à frente da interface sólido / líquido. C_o : composição
nominal e k : coeficiente de distribuição de soluto (k<1) (Garcia, 2001)12
Figura 2.9: Distribuição esquemática do soluto em uma liga de formação dendrítica (Garcia,
2001)13
Figura 2.10: Representação esquemática de um corte vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para
um teor de ferro constante de 70% (Padilha, 1998)

Figura 2.11: Metalografia típica de um aço superaustenítico 0,07C-25Ni-20Cr-3Mo-2Cu (CN7M)
com espessura de 75 mm, mostrando carbonetos $M_{23}C_6$: (a): bruta de fusão, (b): solubilizada a
1120 °C (Metals Handbook Vol. 9, p.298-299, 1985)17
Figura 2.12: Taxa de corrosão em função da temperatura de alívio de tensões para um aço
inoxidável austenítico Tipo 347 (Metals Handbook Vol. 9, p.1705, 1982)19
Figura 2.13 : Curva de precipitação do Cr ₂ N em um aço superaustenítico Fe-24Mn-18Cr-3Ni-
0,62N de alto teor de manganês substituindo o níquel (Yuan, 2006)
Figura 2.14 : Curva TTT para o aço inoxidável 654-SMO (Fe-24Cr-22Ni-7Mo-0,5N),
considerando o início para formação das fases σ , χ e Laves (Svobda, 2004)27
Figura 2.15: Efeito dos elementos em solução sólida no limite de escoamento do aço inoxidável
austenítico (Curtis, 2002)
Figura 2.16: Efeito do nitrogênio na resistência mecânica do aço inoxidável austenítico (Curtis,
2002)
Figura 2.17: Comparação da energia absorvida no impacto em temperaturas criogênicas para os
aços inoxidáveis: AL6-XN (superaustenítico) e 316 (austenítico) (Curtis, 2002)31
Figura 3.1: Fluxograma das principais etapas seguidas para o desenvolvimento deste trabalho33
Figura 4.1: Diagrama de Schaffler para estimativa do teor de ferrita (Metals Handbook Vol. 15,
1988)40
Figura 4.2: Diagrama das possíveis fases formadas na liga fundida conforme composição da
Tabela 4.1
Figura 4.3: Secções isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni. O ponto em vermelho representa a
composição da liga 53%Fe-25%Ni-22%Cr analisada neste trabalho
Figura 4.4: Amostra bruta de fundição – MEV – ataque com água régia
Figura 4.5: Amostra bruta de fundição – MEV – ataque com água régia
Figura 4.6: Amostra solubilizada a 1170 °C – microscopia ótica – ataque com água régia46
Figura 4.7: Amostra solubilizada a 1170 °C – microscopia ótica – ataque com água régia46
Figura 4.8: Amostra solubilizada a 1200 °C – microscopia ótica – ataque com Beraha47
Figura 4.9: Amostra solubilizada a 1200 °C – MEV – ataque com água régia47
Figura 4.10: Amostra solubilizada a 1240 °C – microscopia ótica - ataque com água régia48

Figura 4.11: Amostra solubilizada a 1240 °C – MEV – ataque com água régia48
Figura 4.12: Amostra tratada a 550 °C por 4h – microscopia ótica – ataque com água régia49
Figura 4.13: Amostra tratada a 680 °C por 4h – microscopia ótica – ataque com água régia50
Figura 4.14: Amostra tratada a 680 °C por 4h – MEV – ataque com água régia50
Figura 4.15: Amostra tratada a 800 °C por 4h – microscopia ótica - ataque com água régia51
Figura 4.16: Amostra tratada a 800 °C por 4h – MEV – ataque com água régia51
Figura 4.17: Amostra envelhecida a 900 °C por 1,5h – microscopia ótica – ataque com água régia
Figura 4.18: Amostra envelhecida a 900 °C por 1,5h – MEV – ataque com água régia53
Figura 4.19: Amostra envelhecida a 900 °C por 8h – microscopia ótica – ataque com água régia.
Figura 4.20: Amostra envelhecida a 900 °C por 8h – microscopia ótica – ataque com água régia.
Figura 4.21: Amostra envelhecida a 900 °C por 48h – microscopia ótica – ataque com água régia.
Figura 4.22: Amostra envelhecida a 900 °C por 48h – MEV – ataque com água régia55
Figura 4.23: Influência dos tratamentos térmicos na fração de precipitados. a) solubilização, b)
alívio de tensões, c) envelhecimento57
Figura 4.24: Influência dos tratamentos térmicos na dureza do material conforme dados da Tabela
4.3: a) solubilização, b) alívio de tensões, c) envelhecimento
Figura 4.25: Influência dos tratamento térmicos na energia absorvida pelo material no ensaio de
impacto conforme Tabela 4.4: a) solubilização, b) alívio de tensões, c) envelhecimento61
Figura 4.26: Comparação entre os valores de dureza, energia absorvida no impacto e fração
volumétrica de precipitados. a) solubilização, b) alívio de tensões, c) envelhecimento63
Figura 4.27: Composição química média nas diferentes regiões analisadas. Amostras: bruta de
fundição, solubilizada a 1240 °C, solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 900 °C por 48 horas66
Figura 4.28: Micro-região escolhida para a execução das análises químicas em linha. Ataque com
água régia

Figura 4.29: Distribuição dos elementos químicos: cromo, ferro, níquel e molibdênio com base
nas informações da Tabela 4.6
Figura 4.30: Difração de raios-X da amostra bruta de fundição – faixa do espectro compreendidos
entre os ângulos 30 a 120°
Figura 4.31: Difração de raios-X da amostra bruta de fundição - detalhe da faixa do espectro
compreendidos entre os ângulos 40 a 55°71
Figura 4.32: Difração de raios-X da amostra solubilizada a 1200 °C - faixa do espectro
compreendida entre os ângulos de difração 40 a 120°72
Figura 4.33: Difração de raios-X da amostra solubilizada a 1240 °C - faixa do espectro
compreendida entre os ângulos de difração 35 a 5573
Figura 4.34: Difração de raios-X da amostra solubilizada a 1240 °C - faixa do espectro
compreendida entre os ângulos de difração 65 a 9573
Figura 4.35: Difração de raio-X da amostra envelhecida 900 °C por 48 horas - faixa do espectro
compreendida entre os ângulos de difração 30 a 120°74
Figura 4.36: Difração de raio-X da amostra envelhecida 900 °C por 48 horas - faixa do espectro
compreendida entre os ângulos de difração 35 a 55°
Figura 4.37: Difração de raio-X da amostra envelhecida 900 °C por 48 horas - faixa do espectro
compreendida entre os ângulos de difração 65 a 95°
Figura A1: Percentual dos elementos químicos encontrado nos precipitados e os limites do
intervalo de confiança de 95% determinado pelo cálculo do erro padrão conforme Tabela A1.
Amostra bruta de fundição. 88
Figura A2: Comparação entre a composição química calculada e a medida no espectrômetro.
Amostra bruta de fusão
Figura A3: Comparação entre composição química média dos precipitados com a da matriz.
Amostra bruta de fundição90
Figura A4: Percentual dos elementos químicos encontrado nos precipitados e os limites do
intervalo de confiança de 95% determinado pelo cálculo do erro padrão conforme Tabela A3.
Amostra solubilizada a 1240 °C

Figura A5: Comparação entre a composição química calculada e a obtida no espectrômetro.
Amostra solubilizada a 1240°C
Figura A6: Comparação entre composição química dos precipitados e a da matriz. Amostra
solubilizada 1240°C94
Figura A7: Percentual dos elementos químicos encontrado nos precipitados e os limites do
intervalo de confiança de 95% determinado pelo cálculo do erro padrão conforme Tabela A5.
Amostra solubilizada a 1200 °C96
Figura A8: Comparação entre a composição química calculada e a obtida no espectrômetro.
Amostra solubilizada a 1200 °C97
Figura A9: Comparação entre composição química dos precipitados e composição química da
matriz. Amostra solubilizada a 1200°C97
Figura A10: Percentual dos elementos químicos encontrado nos precipitados e os limites do
intervalo de confiança de 95% determinado pelo cálculo do erro padrão conforme Tabela A7.
Amostra envelhecida 900 °C por 48 horas
Figura A11: Comparação entre a composição química calculada com a obtida no espectrômetro.
Amostra envelhecida 900 °C por 48 horas
Figura A12: Comparação entre composição química dos precipitados e composição química da
matriz. Amostra envelhecida 900 °C por 48 horas100
Figura A13: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) da matriz CFC correspondendo ao
eixo da zona [2,1,1]101
Figura A14: Imagem de um precipitado com formato acicular, na borda da amostra102
Figura A15: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) do precipitado em forma de
acicular referente a Figura A14102
Figura A16: Identificação das possíveis fases referente ao SAEDP da Figura A15
Figura A17: Imagem da região com precipitados poligonais103
Figura A18: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na
Figura A17104
Figura A19: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na
Figura A17104

Figura A20: Identificação das possíveis fases referente ao SAEDP da Figura A18105
Figura A21: Identificação das possíveis fases referente ao SAEDP da Figura A18105
Figura A22: Identificação das possíveis fase referente ao SAEDP da Figura A19105
Figura A23: Imagem da região matriz / fase precipitada
Figura A24: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) do precipitado mostrado na borda
da Figura A23106
Figura A25: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A24107
Figura A26: Imagem do precipitados tipo acicular e arredondados108
Figura A27: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) referente aos precipitados
mostrados na figura Figura A26108
Figura A28: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A27109
Figura A29: Imagem de precipitados formato quadrado e acicular110
Figura A30: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na
Figura A29110
Figura A31: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A30111
Figura A32: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na
Figura A29111
Figura A33: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A32112
Figura A34: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na
Figura A29112
Figura A35: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A34113
Figura A36: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na
Figura A29113
Figura A37: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A36114
Figura A38: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na
Figura A29114
Figura A39: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A38115
Figura A40: Imagem do precipitado eutético tipo arredondado115

Figura A41: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na
Figura A40116
Figura A42: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A41116
Figura A43: Imagem de precipitados tipo quadrado117
Figura A44: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) da matriz austenítica mostrada na
Figura A43117
Figura A45: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A44118
Figura A46: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na
Figura118
Figura A47: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A46119
Figura A48: Desenho em corte do conjunto principal de uma bomba de injeção de água no poço
de petróleo (Sulzer, 2008)

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Composições químicas dos aços austeníticos apresentados na Figura 1.13
Tabela 2.1: Composições químicas dos aços comparados por Olsson (1998)
Tabela 2.2: Características dos principais elementos químicos constituintes da liga ASTM A 744
Gr. CN3MN
Tabela 2.3: Principais normas e respectivas condições de tratamento térmico de solubilização18
Tabela 2.4 : Resumo das principais características do carboneto $M_{23}C_{6}$ 20
Tabela 2.5 : Resumo das principais características do M ₆ C21
Tabela 2.6 : Resumo das principais características do Cr2N
Tabela 2.7 : Resumo das principais características da fase chi (χ)24
Tabela 2.8 : Resumo das principais características da fase Laves
Tabela 2.9 : Resumo das principais características da fase sigma (σ)26
Tabela 2.10: Resumo das principais características da fase R. 28
Tabela 3.1: Tratamentos térmicos executados nas amostras
Tabela 4.1: Composição química do aço utilizado. 39
Tabela 4.2: Influência dos tratamentos térmicos na fração de precipitados
Tabela 4.3: Influência dos tratamentos térmicos na dureza do material. 58
Tabela 4.4: Influência dos tratamento térmicos na energia absorvida pelo material no ensaio de
impacto60
Tabela 4.5: Comparação dos resultados da micro-análise com valores da literatura65
Tabela 4.6: Concentração dos elementos químicos em cada ponto analisado de acordo com a
distância da linha mostrada na micro-estrutura da Figura 4.2868
Tabela 4.7: Possíveis fases e precipitados identificados segundo as análises feitas por microscopia
eletrônica de transmissão (MET)

Tabela 4.8: Fases encontradas por MET-SAEDP	em amostras solubilizadas a 1200 e 1240 °C76
Tabela 4.9: Resumo das fases encontradas nas	analises feitas por difração de raios-X e MET-
SAEDP	

Nomenclatura

Letras Latinas

R - fase R

G - fase G

 \mathbf{Z} - fase \mathbf{Z}

L - Fase líquida

•••••••••••••••••

Letras Gregas

- α fase ferrita
- $\pmb{\delta}$ fase ferrita delta
- **χ** fase chi
- γ fase austenita
- σ fase ferrita
- Å angstrom
- π fase pi

Abreviações

- $\mathbf{I}_{\mathbf{s}}$ índice de microsegregação
- Cmax concentração máxima de soluto
- C_{min} concentração mínima de soluto
- PRE número equivalente de resistência ao pite
- ppm parte por milhão
- Cr_{eq} cromo equivalente
- Ni_{eq}- níquel equivalente
- CCC cúbica de corpo centrado
- CFC cúbica de face centrada
- Hex estrutura hexagonal
- MEV microscopia eletrônica de varredura
- MET microscopia eletrônica de transmissão
- EDX energia dispersiva de raios-X
- EDS sistema de energia dispersiva
- DRX difração de raios X
- ΔG variação de enegia livre
- **ΔH** variação de entalpia
- ΔS variação de entropia
- TTT tempo temperatura transformação
- *e*⁻ elétron
- SAEDP difração de elétrons em área selecionada

Siglas

ASTM - American Society for Testing and Materials

- **DIN** Deutsche Industrie Normen
- VOD Vacuum Oxigen Descarburization

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Iniciais

O seu contínuo desenvolvimento dos aços inoxidáveis tem resultado em complexas composições com substanciais quantidades de elementos de liga. Esses elementos de liga são introduzidos no aço por várias razões, dentre elas as mais importantes são o melhoramento das propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Apesar dos benefícios decorrentes da adição dos elementos de liga, os mesmos promovem alterações na estrutura do material. Durante a solidificação ou, posteriormente, durante o processamento termomecânico, e mesmo em serviço a altas temperaturas, um número significativo de precipitados pode se formar. Em adição com o ferro, os principais componentes desses aços são o cromo para melhorar a resistência à corrosão e o níquel para estabilizar a austenita. O nitrogênio também é adicionado para estabilizar a austenita. O molibdênio é introduzido para aumentar a resistência à corrosão por pite, mas é também eficiente para melhorar a resistência mecânica por meio de solução sólida substitucional. Os aços inoxidáveis desenvolvidos mais recentemente podem conter acima de 6% em peso de molibdênio. O termo superaustenítico, relacionado aos aços inoxidáveis austeníticos, indica que possuem altas quantidades de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio, resultando em uma quantidade de ferro próxima ou inferior a 50% em peso (Padilha, 2002).

Um tipo de aço inoxidável superaustenítico bastante empregado para equipamentos que trabalham em ambiente sob corrosão severa é o ASTM A 744 Gr. CN3MN (22Cr-25Ni-7Mo-0,3N). Esses aços possuem uma resistência equivalente à corrosão por pites (PRE, pitting resistance equivalent) maior que 40. O PRE é definido como (ASTM A890, 1991):

PRE = Cr + 3,3 Mo + 16 N (porcentagens em peso) Equação 1.1

Durante o processo de fabricação, cuidados devem ser tomados para evitar a formação de alguns tipos de precipitados e fases de maneira que o material alcance as propriedades mecânicas e de resistência à corrosão desejadas. Embora a adição de nitrogênio ajude a retardar a formação de outras fases além da austenita, é inevitável a formação das mesmas, principalmente no processo de fundição de peças com grandes espessuras, onde o resfriamento é mais lento. Sabe-se que em temperaturas entre 650 e 980 °C vários precipitados surgem na estrutura austenítica (Grubb, 2002). Observa-se na Figura 1.1 que o tempo para início da formação de precipitados é maior para o aço austenítico comparado com o aço superaustenítico, que possui maiores teores de cromo e molibdênio. Para o aço 254-SMO, que é um aço superaustenítico, o tempo para início da precipitação a 800 °C é inferior a um minuto, enquanto que para o aço 316 é de, aproximadamente, 15 minutos (Curtis, 2002).

Os tratamentos térmicos feitos nesses materiais têm o objetivo de deixá-los na melhor condição para aplicação. Tanto no tratamento de solubilização como no de alívio de tensões é grande o cuidado que se deve ter para manter os elementos de liga em solução sólida na matriz austenítica. Várias normas como: ASTM A 744 Gr. CN3MN (1998), DIN EN 10283 Gr 1.4593 (1998), Norsok M-630 Rev. 4 MDS R16 (2004), bem como o Metals Handbook, vol. 4, p.1697-1705 (1982) especificam diferentes temperaturas para o tratamento térmico de solubilização do aço inoxidável superaustenítico fundido 22Cr-25Ni-7Mo-0,3N.



Figura 1.1: Cinética de precipitação isotérmica em aços inoxidáveis austeníticos do tipo 316 e superausteníticos 254-SMO (Curtis, 2002)

Tabela 1.1: Composições químicas dos aços austeníticos apresentados na Figura 1.1.

Тіро	Material	С	Ν	Cr	Ni	Мо	Cu
Austenítico	316	0,03	0,10	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0	
Superaustenítico	254-SMO	0,02	0,18-0,22	19,5-20.5	17,5-18,5	6,0-6,5	0,5-1,0

1.2. Objetivo

O objetivo deste trabalho consistiu na determinação dos efeitos de tratamentos térmicos nas microestruturas do aço ASTM A 744 Gr. CN3MN e suas conseqüentes influências nas propriedades mecânicas de dureza e de impacto do mesmo.

Capítulo 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Classificação dos aços inoxidáveis austeníticos de alto desempenho

Os "aços inoxidáveis de alto desempenho" são superiores no que se refere a resistência à corrosão em ambientes severos quando comparados com aços inoxidáveis do tipo 304L (18Cr-8Ni) ou 316L (18Cr-10Ni-2Mo). Esse alto desempenho é conseguido devido aos baixos teores de carbono associados a altos teores de cromo, níquel, molibdênio e nitrogênio. Isso é possível no processo de fabricação devido ao desenvolvimento de fornos de fusão com técnicas de refino, como, por exemplo, a desgaseificação a vácuo ou com argônio. Esse trabalho trata em específico do aço inoxidável austenítico de alto desempenho denominado de superaustenítico.

Curtis (2002) divide os aços inoxidáveis de alto desempenho em seis subgrupos baseados nas similaridades da resistência à corrosão localizada. Segue a descrição desses grupos:

1 : com alto teores de níquel ou manganês, que foram desenvolvidos para aplicações severas com ácido sulfúrico quente e corrosão sob tensão. Ex.: Aloy 20 (Cr_{20} Ni₃₅ Mo_{2,5} Cu_{3,5}).

2 : com adição de molibdênio e nitrogênio, tornou-se uma opção econômica e com resistência à corrosão localizada superior a dos 316L e 317L. Ex.: 317LMN (Cr_{18} Ni₁₅ Mo_{4,5} N_{0,15}).

4

3: com um aumento aproximado de 10% na quantidade de níquel, o aço melhorou a resistência a ácidos redutores e corrosão sob tensão em soluções contendo cloretos. Ex.: (Cr₂₁ Ni₂₅ Mo_{4,5} Cu_{1,5}).

4 : foram projetados para resistência à corrosão localizada em ambientes marítimos e em plantas de lavagem de polpas. As quantidades de molibdênio e nitrogênio conferem ao material um número de PRE entre 40 a 43. O níquel ajuda a estabilizar a austenita melhorando a resistência à corrosão por fresta em ácido clorídrico. O nitrogênio também tem forte influência no aumento da resistência mecânica do material. Ele tem sido utilizado largamente em tubulações, bombas, trocadores de calor com água do mar e em uma vasta variedade de plantas químicas. Ex.: $(Cr_{22} Ni_{25} Mo_7 N_{0,25})$ que corresponde a composição nominal do A 743 Gr. CN3MN.

5 : a maior atribuição desse grupo é a alta resistência mecânica que é obtida devido ao efeito do nitrogênio na estrutura do material. A resistência à corrosão compara-se a dos materiais do grupo 2. Ex.: $(Cr_{24} Ni_{17} Mo_{4.5} N_{0.5})$.

6: esse grau representa o maior nível de desempenho já atingido por toda classe de aços inoxidáveis austeníticos de alto desempenho. Eles combinam alta resistência mecânica e alta resistência à corrosão localizada. Eles se aproximam das ligas de níquel, porém com maior resistência mecânica. Ex.: (Cr₂₅ Ni₂₂ Mo_{7,5} N_{0,5}).

2.2. Aplicação dos aços inoxidáveis austeníticos de alto desempenho

Olsson (1998) apresentou alguns exemplos de aplicações para esses materiais, fazendo também uma comparação com outros tipos de aços resistentes à corrosão como o superduplex e austenítico do tipo 316. A Tabela 2.1 mostra as composições químicas dos principais aços comparados nas diversas aplicações.

Tipo	ASTM	Comercial	Composição Média (% peso)				PRE _N	LE(MPa)	LR(MPa)	A
			Cr	Ni	Мо	Ν				(%)
Austenítico	A 743 CF8M	316L	17	11	2,2	0,05	≥ 25	≥ 220	≥ 520	≥45
Superduplex	A 890 Gr 5A	SAF 2507	25	7	3,8	0,27	≥42	≥ 530	≥730	≥20
Superaustenítico	A 743 CK35MN	654-SM0	24	22	7,3	0,5	≥ 56	≥ 420	≥750	≥40

Tabela 2.1: Composições químicas dos aços comparados por Olsson (1998)

No Anexo VI são apresentados exemplos de materiais resistentes à corrosão, de acordo com alguns ambientes em que são mais comumente aplicados (Olsson, 1998).

2.3. Metalurgia física dos aços inoxidáveis superausteníticos

2.3.1. Diagrama de fases

Os aços inoxidáveis de alto desempenho, nos quais se inclui o superaustenítico, são melhores compreendidos por meio da análise do diagrama ternários ferro-cromo-níquel e considerando-se as modificações introduzidas por outros elementos de liga. Esse diagrama ternário é usualmente delineado por duas fases primárias, austenita e ferrita. Os primeiros elementos de liga adicionais são molibdênio, nitrogênio e carbono. O carbono combinado com o cromo produz carbonetos que, normalmente, são indesejáveis. Um bom entendimento das condições para ocorrência e os efeitos das fases é essencial para o sucesso na utilização dos aços inoxidáveis de alto desempenho. Secções isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni são mostrados na Figura 2.1, Figura 2.2, Figura 2.3, Figura 2.4 e Figura 2.5 e apresenta um razoável esquema das relações entre as fases para esse tipo de material. A Figura 2.6 apresenta uma secção transversal do sistema ternário Fe-Cr-Ni com níquel fixado em 20%.



Figura 2.1 : Seção isotérmica a 1300 °C do sistema Fe-Cr-Ni (Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

Figura 2.2 : Seção isotérmica a 1000 °C, do sistema Fe-Cr-Ni (Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994Curtis, 2002).

Figura 2.3 : Seção isotérmica a 900 °C, do sistema Fe-Cr-Ni (Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

Figura 2.4 : Seção isotérmica a 800 °C, do sistema Fe-Cr-Ni (Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

Figura 2.5 : Seção isotérmica a 650 °C, do sistema Fe-Cr-Ni (Metals Handbook vol.3 p.140-144, 1994).

Figura 2.6 : Secção transversal do sistema ternário Fe-Cr-Ni com Ni fixado em 20% (Curtis, 2002).

2.3.2. Solidificação

2.3.2.1. Solução sólida

As ligas metálicas são constituídas por vários átomos diferentes. Tais átomos são adicionados com o propósito de se conferir características específicas ao material. O elemento ou composto que está presente em maior quantidade é comumente chamado de *solvente*, enquanto que os átomos em menores concentrações são chamados de *soluto* (Callister, 2002).

Tomando como exemplo a composição química nominal do aço inoxidável superaustenítico ASTM A 744 Gr.CN3MN, a Tabela 2.2 apresenta um resumo das características dos principais elementos químicos presentes nesse aço.

Tabela 2.2: Características dos principais elementos químicos constituintes da liga ASTM A 744 Gr. CN3MN.

Elem. Químico	Raio Atômico (nm)	Estrutura	Eletroneg.	Valência	Peso Atom.(g/mol)	%(peso) do elem. na liga	% atom. do elem. na liga
Fe	0,124	CCC	1,8	2+	55,85	46,58	47,28
Ni	0,125	CFC	1,8	2+	58,69	24,84	23,99
Cr	0,125	CCC	1,6	3+	52,00	21,98	23,96
Мо	0,136	CCC	1,8	4+	95,94	6,35	3,75
N	0,092		3,0	5+	14,00	0,23	0,93
С	0,071	Hex	2,5	4+	12,01	0,02	0,09

No aço ASTM A 744 Gr.CN3MN estudado nesse trabalho, os raios atômicos dos elementos níquel, cromo e molibdênio são semelhantes aos do ferro, que constitui a matriz. Também as eletronegatividades são próximas e a valência do ferro (solvente) é igual ou menor que as dos solutos. Essas condições favorecem a formação de solução sólida substitucional (Callister, 2002). O nitrogênio e o carbono possuem raios atômicos menores que os demais elementos citados e, portanto, favorecem a formação de solução sólida intersticial.
2.3.2.2. Segregação de soluto

Dependendo da capacidade do molde em extrair calor, o processo desenvolver-se-á com maior ou menor rapidez, com influência direta na taxa de resfriamento da peça, que por sua vez irá impor condições que determinarão a morfologia de crescimento e, conseqüentemente, o arranjo microestrutural. A microestrutura resultante associada à distribuição de defeitos e heterogeneidades químicas é que definirá o perfil de características mecânicas e químicas do produto solidificado (Garcia, 2001). A Figura 2.7 ilustra, esquematicamente, uma estrutura com formação dendrítica contendo braços primários, secundários e terciários, bem como as fases intergranulares e interdendríticas.



Figura 2.7: Representação esquemática de uma microestrutura bruta de fundição (Garcia, 2001).

Conforme descrito por Garcia (2001), durante o processo de solidificação, a composição do sólido que se forma pode ser diferente da composição original do líquido quando a quantidade de soluto no líquido é maior que a quantidade de soluto no sólido (k<1). O soluto em excesso é

rejeitado na interface sólido/líquido. Não havendo tempo suficiente para que ocorra a difusão do soluto para o líquido, esse se acumulará junto a essa interface formando um perfil de soluto que tem seu ponto máximo localizado exatamente na interface e que diminui progressivamente até a concentração uniforme do líquido, conforme esquematizado na Figura 2.8.

A frente de solidificação pode ser plana, celular ou dendrítica e está correlacionada com o grau de super-resfriamento, gradiente térmico à frente da interface, velocidade da interface e concentração de soluto (Garcia, 2002).



Figura 2.8: Perfil de acumulação de soluto à frente da interface sólido / líquido. C_o : composição nominal e k : coeficiente de distribuição de soluto (k<1) (Garcia, 2001).

A análise da microsegregação interdendrítica é complexa, já que o soluto se distribui por todo o emaranhado da rede dendrítica. Entretanto, costuma-se avaliar os perfis de soluto que decorrem da microsegregação, a partir de simplificações na geometria da ramificação dendrítica primária. Os valores de concentração de soluto partem de um mínimo no centro da ramificação primária atingindo seu ponto máximo no centro da região interdendríticas. Na prática a microsegregação é avaliada pelo índice de microsegregação (I_s), que é definido pela relação entre a concentração máxima de soluto (C_{max}) e a correspondente concentração mínima de soluto (C_{min}) após a solidificação.

$$I_s = \frac{C_{\text{max}}}{C_{\text{min}}}$$
 Equação 2.1

Quando $I_s = 1$, o material é homogêneo e não apresenta indício de microsegregação e quando difere consideravelmente da unidade significa que a microsegregação ocorreu de forma significativa sobre o sólido formado e vai influenciar as propriedades do material. Para se avaliar o perfil de concentração de soluto após a solidificação e, conseqüentemente, permitir a determinação do índice de microsegregação, faz-se uma varredura com microssonda eletrônica entre dois braços dendríticos primários adjacentes passando por toda região interdendríticas, ou através de um braço secundário para uma avaliação mais localizada, conforme ilustrado na Figura 2.9.



Figura 2.9: Distribuição esquemática do soluto em uma liga de formação dendrítica (Garcia, 2001).

2.3.2.3. Modos de solidificação das ligas austeníticas

A estrutura final após solidificação depende de diversos fatores, e dentre eles, os mais importantes são a composição química e a velocidade de resfriamento. Informações obtidas na literatura, de maneira geral, estão direcionadas para os aços austeníticos da classe 316 (18Cr-8Ni-2Mo-0,08C) por serem materiais mais antigos dentro da classe inoxidável austenítica. Os aços superausteníticos possuem baixos teores de carbono (máximo 0,03% em peso), altos teores de molibdênio (aproximadamente 7% em peso) e de nitrogênio (de 0,3 a 0,55% em peso). Apesar da diferença na composição química, os estudos apresentados sobre o modo de solidificação dos aços austeníticos apresentados por Padilha (1998) e os diversos autores citados por ele, fornecem valiosas informações para a compreensão da metalurgia física dos aços superausteníticos.

Baseados em experiências científicas, tem sido estudados os modos de solidificação de vários materiais metálicos e, com maior relevância, os aços inoxidáveis. Quatro mecanismos ou modos de solidificação são propostos, considerando-se a influência da composição química na solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos do sistema Fe-Cr-Ni (Padilha, 1998). As seqüências estão numeradas e representadas no esquema do corte vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para um teor de ferro constante 70% conforme ilustra a Figura 2.10:

I : O processo de solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, completandose com a formação apenas desta fase.

II : A solidificação inicia-se com a formação de dendritas de austenita, ocorrendo, posteriormente, a formação de ferrita delta entre os braços das dendritas por efeito de segregação de elementos.

III : A ferrita delta é a primeira fase a se solidificar, na forma dendrítica. A austenita forma-se posteriormente na interface ferrita/líquido, por intermédio de uma transformação peritética ou, dependendo das condições de solidificação, de uma transformação eutética envolvendo 3 fases (L + $\delta + \gamma$).

IV : A ferrita é a única fase formada na solidificação, tendo-se formação posterior de austenita por reação no estado sólido.



Figura 2.10: Representação esquemática de um corte vertical do diagrama ternário Fe-Cr-Ni para um teor de ferro constante de 70% (Padilha, 1998).

Os modos de solidificação podem ser resumidos da seguinte maneira:

• Modo Austenítico (Modo A - I)

Líquido \rightarrow Líquido + γ \rightarrow γ

• Modo Austenítico-Ferrítico (Modo AF - II)

 $L(quido \rightarrow L(quido + \gamma \rightarrow L(quido + \gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta))$

• Modo Ferrítico-Austenítico (Modo FA - III)

 $L{\rm íquido} {\rightarrow} L{\rm íquido} + ~\delta ~{\rightarrow} ~L{\rm íquido} + ~\delta + \gamma ~{\rightarrow} ~\delta + \gamma$

• Modo Ferrítico (Modo F – IV)

 $\label{eq:liquido} \begin{array}{cc} \text{Liquido} + \ \delta \ \rightarrow \ \delta \end{array}$

A partir da necessidade de prever o comportamento do material durante o processo de solidificação e o tipo de estrutura que o material deverá apresentar após o resfriamento completo, foram desenvolvidas algumas equações que agrupam os efeitos ferritizantes e austenitizantes denominados, respectivamente, por cromo equivalente e níquel equivalente (ASTM A 800/A 800M, 1991). As equações são:

$$Ni_{eq} = \% Ni + 30(\% C) + 0.5(\% Mn) + 26(\% N - 0.02) + 2.77$$
 Equação 2.2

$$Cr_{eq} = \% Cr + 1.5(\% Si) + 1.4(\% Mo) + \% Nb - 4.99$$
 Equação 2.3

Utilizando as composições equivalentes, torna-se possível aplicar o diagrama de fases Fe-Cr-Ni para prever a seqüência de solidificação. O valor de $Cr_{eq}/Ni_{eq} = 1,5$, pode ser utilizado como linha de divisão entre a formação de ferrita primária e austeníta primária. Valores >1,5 iniciam-se com formação de ferrita e valores <1,5 iniciam-se formação de austenita (Schino, 2000).

2.3.3. Estrutura do aço inoxidável superaustenítico

Os aços inoxidáveis superausteníticos apresentam matriz austenítica com precipitados que podem ser carbonetos, nitretos ou fases intermetálicas. Esses materiais não apresentam grande volume de ferrita em sua estrutura final de solidificação como acontece com aços inoxidáveis austeníticos da classe 300. A Figura 2.11 mostra duas metalografias típicas de um aço da classe superaustenítica.



Figura 2.11: Metalografia típica de um aço superaustenítico 0,07C-25Ni-20Cr-3Mo-2Cu (CN7M) com espessura de 75 mm, mostrando carbonetos $M_{23}C_6$: (a): bruta de fusão, (b): solubilizada a 1120 °C (Metals Handbook Vol. 9, p.298-299, 1985).

Conforme o Metals Handbook Vol. 4, p.1697-1705, (1982), uma peça fundida no material Fe-0,07C-25Ni-20Cr-3Mo-2Cu (CN7M) com espessura de parede de 75 mm, tanto na condição bruta de fundição quanto tratado termicamente por solubilização a 1120 °C por 1 hora apresenta finos precipitados de $M_{23}C_6$ nos contornos de grãos.

2.3.4. Tratamentos Térmicos

2.3.4.1 Solubilização

O tratamento térmico de solubilização consiste em submeter o aço à temperatura até o ponto onde elementos químicos classificados como soluto, entrem em solução sólida na matriz de forma a manter uma estrutura homogênea livre de precipitados. Assim que essa temperatura é atingida, mantém-se um patamar que deve estar de acordo com a espessura de parede da peça, e então se faz um resfriamento rápido (geralmente água) o que evita a formação de precipitados indesejáveis, pois não há tempo dos elementos se redistribuírem. A precisão no tempo de solubilização é muito importante, pois se este não for suficiente, não ocorrerá uma solubilização

de todos os elementos. Se o tempo for excessivo, os efeitos da oxidação devido a exposição a alta temperatura, serão maiores, ocorrendo crescimento de grãos, além de um gasto desnecessário de energia.

Aços inoxidáveis austeníticos com altos teores de nitrogênio e molibdênio devem ser submetidos ao tratamento térmico de solubilização com o objetivo de se dissolver os precipitados e garantir a máxima resistência à corrosão e ductilidade. Referente à temperatura de patamar para o tratamento térmico de solubilização, existem algumas diferenças nas especificações de acordo com algumas referências encontradas na literatura (Tabela 2.3).

Referência	Temperatura de patamar (°C)	Tempo de patamar (minuto/cm)	Meio de resfriamento
Metals Handbook vol. 4 (1982), p.1697	1150 a 1205	2,0	Água
ASTM A 744 Gr. CN3MN (1998)	1150 mínimo		Água
DIN EN 10283 Gr. 1.4593 (1998)	1170 mínimo	2,4	Água
Norsok Standard M-630 MDS R16 Rev.3 (2004)	1225 mínimo		

Tabela 2.3: Principais normas e respectivas condições de tratamento térmico de solubilização

2.3.4.2. Alívio de Tensões

O alívio de tensões nos aços austeníticos é necessário somente quando o material estiver sujeito à corrosão sob tensão ou em ambientes com condições severas de corrosão intergranular. Existem casos de falha em peças que haviam sido submetidas a alívio de tensões. O ideal, após o tratamento térmico de alívio de tensões, é o resfriamento em ar calmo, mas nem sempre isso é possível. O tratamento de alívio de tensões entre 540 e 650 °C após soldagem do aço austenítico reduz, aproximadamente, de 30 a 40% as tensões residuais (Metals Handbook, vol. 9, p.1703, 1982,). A escolha do tratamento térmico de alívio de tensões deve levar em consideração o material específico usado, procedimentos de fabricação e condições de projeto durante a operação do equipamento. Antes de se definir a execução de alívio de tensões nos materiais austenítcos, deve-se analisar a real necessidade de acordo com o ambiente e condições que o material será submetido. A Figura 2.12 mostra a taxa de corrosão em função da temperatura de alívio de tensões para um aço inoxidável austenítico Tipo 347.



Figura 2.12: Taxa de corrosão em função da temperatura de alívio de tensões para um aço inoxidável austenítico Tipo 347 (Metals Handbook Vol. 9, p.1705, 1982).

2.3.5. Fases e precipitados

Embora os diagramas de fases auxiliem na compreensão da complexa metalurgia desses aços, é também importante conhecer sob quais circunstâncias os precipitados podem formar-se na matriz austenítica.

2.3.5.1. Carbonetos (M₂₃C₆)

A precipitação de carbonetos nos contornos de grãos dos aços inoxidáveis austeníticos provoca um empobrecimento no teor de cromo da matriz austenítica adjacente. Tal efeito reduz a resistência à corrosão localizada na estrutura do material. Os carbonetos $M_{23}C_{6}$, possuem estrutura cristalina CFC e sua precipitação se dão nos contornos de grão, contornos de maclas e nas discordâncias presentes nos interiores dos grãos (Sourmail, 2004). A Tabela 2.4, indica as principais características do carboneto $M_{23}C_6$ nos aços inoxidáveis austeníticos.

	Condições par	ra precipitação	Danâmatra		Composição		
Referência	Temperatura (°C)	emperatura (°C) Tempo (h) de rede (Å) Liga		Liga	precipitado (% em peso)	Estequiometria	
(Curtis, 2002)	550-950	Não relatado	10.57-10.68	Superaustenítico		(Cr,Fe,Mo) ₂₃ C ₆	
(Padilha, 2002)	550-900	Não relatado		316L (17Cr- 12Ni-2,5Mo)	63Cr-18Fe- 14Mo-5Ni	(Cr, Fe, Mo, Ni) ₂₃ C ₆	
(Lee, 2000)	900	> 168	10,50-10,65	Ee 22Cr 21Ni			
(Lee, 1998)	900	3 a 168	10.64	6Mo-0,3N			
	1170	Não relatado	10,04				

Tabela 2.4 : Resumo das principais características do carboneto M₂₃C₆.

2.3.5.2. Carbonetos do tipo M₆C

São carbonetos com estrutura cristalina CFC. A similaridade entre os carbonetos M_6C e $M_{23}C_6$ dificulta a identificação por difração de elétrons em microscopia eletrônica de transmissão (Lee, 1998). Para os aços Cr-Ni-Mo contendo alto teor de nitrogênio, a presença do M_6C é favorecida em relação ao $M_{23}C_6$, pois o primeiro tem maior capacidade de dissolver nitrogênio (Padilha, 1994). A Tabela 2.5, mostra as principais características do carboneto M_6C bem como os aços inoxidáveis austeníticos nos quais já foram encontrados.

Defendencia	Condições par	a precipitação	Parâmetro de	T.	Composição do	E.A.
Kelerencia	Temperatura (°C)	Tempo (h)	rede (Å)	em peso)		Estequiometria
(Curtis, 2002)	700-950	Não relatado	10,93-11,28	Superaustenítico		
(Padilha, 2002)	Não relatado	Não relatado	10,85-11,28	AISI 316		(Fe, Mo, Cr) ₆ C
(Lee, 2000)	900	> 168	11,06	Fe-22Cr-21Ni-		
(Lee, 1998)	900	3 a 168	10,64	6Mo-0,3N		
		0,08	10.05	Fe-24Cr-22Ni-	51,2Mo-	
(Heino, 2000)	900	14	10,95	/Mo-3,5Mn- 0,5N	18,8Cr-14Fe- 12,7Ni	

Tabela 2.5 : Resumo das principais características do M₆C

2.3.5.3. Carbonetos (M₇C₃)

Carbonetos do tipo M_7C_3 não foram encontrados em aços inoxidáveis superausteníticos segundo as literaturas consultadas. É encontrado facilmente em aços inoxidáveis resistentes ao calor.

2.3.5.4. Nitreto de Cromo (Cr₂N)

Os nitretos formados nos aços inoxidáveis austeníticos podem ser agrupados em duas classes: nitretos primários, do tipo MN, formados em aços inoxidáveis estabilizados (com Zr, Ti, Nb e V) para uma taxa de nitrogênio menor que 0,1%; e nitretos secundários, do tipo M₂N (M=Cr, Fe), que precipitam em aços inoxidáveis contendo de 0,1 a 0,9% de N em peso. O máximo de solubilidade do nitrogênio nos aços austeníticos (Fe, Cr, Ni) é de 0,4%, podendo chegar a 1% utilizando-se o sistema de vazamento do metal por pressurização (Simmons, 1996).

Uma curva de precipitação tempo-temperatura para formação do nitreto de cromo (Cr_2N) em um aço é apresentada na Figura 2.13. Alguns elementos como zircônio, titânio e nióbio são fortes formadores de nitretos, e quando estes estão ausentes, pode ocorrer a precipitação do nitreto de cromo (Cr_2N) com estrutura cristalina hexagonal contendo parâmetros de rede a = 4,78 Å e c = 4,44 Å. A Tabela 26, mostra as principais características do nitreto de cromo (Cr_2N) e em quais aços inoxidáveis austeníticos já foi encontrado.



Figura 2.13 : Curva de precipitação do Cr_2N em um aço superaustenítico Fe-24Mn-18Cr-3Ni-0,62N de alto teor de manganês substituindo o níquel (Yuan, 2006).

2.3.5.5. Fase chi (χ)

Seu efeito no aço é considerado negativo. Possui estrutura cúbica e embora sua composição esteja próxima a da fase σ , a fase χ pode dissolver carbono devido a grandes espaçamentos na estrutura cristalina. Nucleia nos contornos de grãos, centro dos grãos e contornos de maclas incoerentes (Sourmail, 2004). A Tabela 2.7 apresenta as principais características da fase chi (χ) em aços inoxidáveis austeníticos nos quais já foram encontradas.

Defendente	Condições par	ra precipitação	Parâmetro	T.	Composição do	E.t.
Keterencia	Temperatura (°C)	Tempo (h)	de rede (Å)	Liga	em peso)	Estequiometria
(Curtis, 2002)	650-950	Não relatado	a=2,77, c=4,46	7, Austenítico		
(Padilha, 2002)	< 1000	Não relatado	a=4,78- 4,8, c=4,44- 4,47	AISI 304+N AISI 316+N		(Cr, Fe) ₂ N
(Lee.	900	24	a=2.77.	Fe-22Cr-21Ni-		
2000)		168	c=4,46	6Mo-0,3N		
(Heino,	900	0,08	a=2.77.	Fe-24Cr-22Ni-	87,6Cr-5,3Mo-	
2000)		14	c=4,46	6Mo-2W-3,5Mn- 0,5N	2,6Fe-2,4Mn- 1,0W-0,7Ni	
(Simmons, 1996)	750-900	Não relatado		Fe-24Mn-18Cr- 3Ni-0,62N	79Cr-5Mn- 4,5Fe- Balanceado	
				254SMO (20Cr-	88,5Cr-5,9Fe- 3 4Mo-1 5Ni-	
(Svoboda,	700	6170		18Ni-6Mo-0,2N)	balanceado	
2004)	/00	6170		654SMO (25Cr-	92,7Cr-4,6Mo-	
				22Ni-7Mo-0,5N)	1,9Fe-0,6Ni- balanceado	

Tabela 2.6 : Resumo das principais características do Cr_2N

2.3.5.6. Fases Laves

As fases Laves que ocorrem mais freqüentemente nos aços inoxidáveis austeníticos possuem estrutura hexagonal. A Tabela 2.8, mostra as principais características das fases Laves em aços inoxidáveis austeníticos nos quais foi encontrada.

	Condições para precipitação		Parâmetro		Composição do		
Keferencia	Temperatu ra (°C)	Tempo (h)	de rede (Å)	Liga	em peso)	Estequiometria	
(Curtis, 2002)	600-900	Não relatado	8,86 - 8,92	Austenítico		$\begin{array}{c} Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}\\ (FeNi)_{36}Cr_{18}(TiMo)_{4} \end{array}$	
(Padilha, 2002)	550-900	Não relatado	8,81-8,95	AISI 316, 316L, 321		(Fe, Ni) ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	
(Lee, 2000)		8		Ea 22Cr			
	900	24	8,89	21Ni-6Mo-			
		168		0,3N			
(Heino,	900	0,08		Fe-24Cr-	35,3Fe-27Cr-		
2000)		14		3,5Mn-0,5N	25,3Mo-9,3Ni		
(Heino,	1200	0,08		Fe-24Cr-	36Fe-27,5Cr-		
1999a)	1050	0,08		3,5Mn-0,5N	21,8M0- 10,8Ni		
		8		Fe 22Cr			
(Lee, 1998)	900	24		21Ni-6Mo-	44,5Fe-4,4Cr- 9,7Mo-11,4Ni		
1998)		168		0,3N	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		

Tabela 2.7 : Resumo das pr	rincipais características	da fase	chi (χ)
----------------------------	---------------------------	---------	---------

2.3.5.7. Fase Sigma (σ)

A fase sigma (σ) é a fase intermetálica mais investigada nos aços inoxidáveis porque compromete a resistência a corrosão devido a retirada de cromo e molibdênio da matriz metálica e também por ser uma fase muito dura e frágil que prejudica a tenacidade ao impacto. Possui estrutura cristalina tetragonal e os átomos da fase sigma apresentam-se comprimidos, ou seja, as distâncias entre os centros de dois átomos pode ser menor que o raio atômico. Ela precipita principalmente nos contornos de grão, em junções triplas, contornos de maclas incoerentes ou inclusões intra-granulares. Como ela não dissolve elementos intersticiais, há necessidade do empobrecimento prévio destes elementos na matriz para ocorrer a precipitação. A identificação

desta fase nos aços inoxidáveis austeníticos é difícil, já que sua morfologia e composição são bem variáveis (Padilha,1998). Encontrar fase sigma em aços austeníticos solubilizados não é incomum em produtos laminados devido a segregação inicial causada pela rápida cinética de precipitação da fase sigma na temperatura Solvus (Curtis, 2002). Segundo Lee (2000), que identificou fase sigma nas amostras solubilizadas a 1170 °C no aço superaustenítico Fe-22Cr-21Ni-6Mo-0,3N, a mesma permaneceu durante o tratamento térmico de envelhecimento. Esse aparecimento não é muito comum, porém a precipitação dessa fase pode ser devida a alta taxa de molibdênio nesse aço, bem como ao residual de ferrita delta proveniente da solidificação que, durante o resfriamento em água transforma-se parte em fase sigma e parte em austenita pelo "empobrecimento" de cromo e "enriquecimento" de níquel. A Tabela 29 mostra as principais características da fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos nos quais já foram encontradas.

Doforôncio	Condições para	n precipitação	Parâmetro de	Ligo	Composição do	Estaquiamatria	
Kelefencia	Temperatura (°C)	Tempo (h)	rede (Å)	Liga	em peso)	Estequiometria	
(Curtis, 2002)	550-900	Não relatado	a = 4,73-4,82, c = 7,26-7,85	= 4,73-4,82, = 7,26-7,85 Austenítico		(FeCr) ₂ (Mo,Nb, Ti,Si)	
(Padilha, 2002)	<815	Não relatado	a = 4,73-4,83, c = 7,72-7,86	AISI 316, 316L, 321, 347		Fe ₂ Mo, Fe ₂ Nb, Fe ₂ Ta, Fe ₂ Ti, Fe ₂ W	
(Heino,	900	0,08		Fe-24Cr- 22Ni-6Mo-	23,8Fe-16,9Cr- 38,9Mo-5,5Ni- 9,6W		
2000)	900	14		2W-3,5Mn- 0,5N	27,2Fe-14,8Cr- 34,8Mo-6,9Ni- 10,3W		
(Heino,	1200	0,08		Fe-24Cr-	24,6Fe-16,7Cr-		
1999a)	1050	0,08		3,5Mn-0,5N	48,3Mo-6,7Ni		
(Svoboda,				20Cr-18Ni- 6Mo-0,2N	32,2Fe-13,3Cr- 45,7Mo-4,9Ni		
2004)	700	0170		25Cr-22Ni- 7Mo-0,5N	29,2Fe-13,6Cr- 48,9Mo-5,9Ni		

Tabela 2.8 : Resumo das principais características da fase Laves

	Condições par	a precipitação	Parâmetro		Composição do	Esterni esteri	
Keferencia	Temperatura (°C)	Tempo (h)	de rede (Å)	Līga	em peso)	Estequiometria	
(Curtis, 2002)	550-1050	Não relatado	a = 8,79 c = 4,54	Austenítico		(Fe,Cr,Mo,Ni)	
(Padilha, 2002)	550-900	Não relatado	a=8,7-9,2 c=4,5-4,8	AISI 304, 316, 321, 347	29Cr-11Mo- 5Ni	(Cr,Mo)x(Ni,Fe)y	
	1170	1					
(Lee, 2000)	900	3 8 24 168	a=9,17 c=4,74	Fe-22Cr-21Ni- 6Mo-0,3N			
(Heino,	900	0,08	a=8,8	Fe-24Cr-22Ni-	29,87Cr- 28,4Mo-9,0Ni	- Fe-Cr	
2000)		14	c=4,5	0,5N	29,7Cr- 22,5Mo- 11,3Ni		
(Heino.	1200	0,08		Fe-24Cr-22ni-	Cr29,8-		
1999a)	1050	0,08		7Mo-3,5Mn- 0,5N	Mo21,8- Ni11,0		
	1200	Não relatado					
(Heino, 1999b)	800	0,01*		Fe-25 Cr -22 Ni -7 Mo -0,5N	29Cr-27Mo- 8,3Ni		
(Svoboda,			_	254SMO (20Cr- 18Ni-6Mo- 0,2N)	33,4Cr- 14,8Mo-6,6Ni		
(Svoboda, 2004)	700	0170		654SMO (25Cr- 22Ni-7Mo- 0,5N)	33,7Cr- 17,8Mo-8,2Ni		

Tabela 2.9 : Resumo das	principais	características	da	fase sigma	(σ))
-------------------------	------------	-----------------	----	------------	------------	---

* Tempo medido na região termicamente afetada em processo de soldagem.

2.3.5.8. Curva TTT referente as fases σ , χ e Laves

Svoboda (2004) apresenta uma curva tempo-temperatura-transformação (TTT) que indica o início para formação das fases σ , χ e Laves (Figura 2.14). A curva auxilia na compreensão da cinética de transformação do aço inoxidável superaustenítico quando submetido a diferentes temperaturas e tempo. A curva foi obtida com a ajuda do programa Thermo-calc através de parâmetros refinados.



Figura 2.14 : Curva TTT para o aço inoxidável 654-SMO (Fe-24Cr-22Ni-7Mo-0,5N), considerando o início para formação das fases σ , χ e Laves (Svobda, 2004)

2.3.5.9. Fase R

A fase R possui estrutura cristalina hexagonal complexa com teores de molibdênio, ferro e silício comparáveis com os da fase Laves, porém com maior taxa de cromo (Padilha, 2002). A

Tabela 2.10 mostra as principais características da fase R em aços inoxidáveis austeníticos onde já foi detectada.

	Condições para	a precipitação	Parâmetro		Composição do		
Referência	Temperatura (°C)Tempo (h)		de rede (Å)	Liga	precipitado (% em peso)	Estequiometria	
(Curtis, 2002)	550-650	Não relatado	a = 10,9 c = 19,3	Austenítico		(Fe,Mo,Cr,Ni)	
(Padilha, 2002)	500-600	Não relatado	a = 10,90 c = 19,34	Duplex, Superaustení tico e Maraging		$Fe_{22}Mo_{18}Cr_{13};$ (Fe,Ni) ₁₀ Cr ₅ Mo ₃ Si ₂	
(Heino.	1200	0,08		Fe-24Cr-	41.5Mo-27Fe-		
(11emo, 1999a)	1050	0,08		22ni-6Mo- 3,5Mn-0,5N	20,2Cr-7,4Ni		
(Heino, 1999b)	800	0,01*		Fe-25 Cr -22 Ni -7 Mo - 0,5N	44,5Mo-25,1Fe- 19,8Cr-6,4Nib		

Tabela 2.10: Resumo das principais características da fase R.

* Tempo medido na região termicamente afetada em processo de soldagem.

2.3.5.10. Fase Z

Örnhagen (1996) identificou a fase Z em aço inoxidável austenítico com composição Fe-20,73Cr -9,24Ni-3,79Mn-2,47Mo-0,42N (% em peso) tratado previamente a 1150 °C durante 20 minutos, resfriado em água e finalmente envelhecido entre as temperaturas de 700 a 1100 °C. Após a caracterizarão através de várias técnicas definiu a fase Z como estrutura cristalina tetragonal com parâmetro de rede a = b \cong 3,03 Å e c = \cong 7,38 Å e composição química (% em peso) típica 61Nb-25Cr-7Fe-7Mo.

2.3.5.11. Fase π

A fase "Pi" (π) tem sido pouco investigada nos aços inoxidáveis austeníticos, talvez devido a menor probabilidade dela ser encontrada. A fase π é rica em cromo e se forma geralmente próxima aos precipitados ricos em molibdênio devido a um crescimento cooperativo. Ela consegue absorver grandes quantidades de nitrogênio. Nos aços superausteníticos é menor a probabilidade de formação dessa fase devido aos elementos de liga cromo e molibdênio aumentarem a solubilidade do nitrogênio. Possui estrutura cúbica com parâmetro de rede a = 6,36 (Å) e já foi encontrada em um aço inoxidável superaustenítico de composição Fe-24Cr-22Ni-7Mo-3,5Mn-0,5N % em peso estudado por Heino (2000). A fase π foi identificada com composição 44,8Cr-18,6Mo-18,5Fe-15,5Ni-1,5Mn e o nitrogênio e o carbono não foram descritos porque a técnica utilizada para a quantificação não foi apropriada para detectar esses elementos.

2.4. Propriedades mecânicas do aço inoxidável superaustenítico

Os aços inoxidáveis superausteníticos, devido a presença do nitrogênio em solução sólida, possuem superior resistência à tração comparados aos inoxidáveis austeníticos sem nitrogênio. Isso se torna muito importante na redução de espessuras de parede de componentes mecânicos, reduzindo o peso e, conseqüentemente, o custo. A maioria dos elementos químicos adicionados nos aços austeníticos austeníticos influencia nas propriedades mecânicas do material como mostrado nos gráficos das Figura 2.15 e Figura 2.16.



Figura 2.15: Efeito dos elementos em solução sólida no limite de escoamento do aço inoxidável austenítico (Curtis, 2002).



Figura 2.16: Efeito do nitrogênio na resistência mecânica do aço inoxidável austenítico (Curtis, 2002)

O aço inoxidável austenítico possui boa resistência ao impacto em temperatura ambiente e também em temperaturas criogênicas conforme mostra a Figura 2.17.



Figura 2.17: Comparação da energia absorvida no impacto em temperaturas criogênicas para os aços inoxidáveis: AL6-XN (superaustenítico) e 316 (austenítico) (Curtis, 2002).

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma da Figura 3.1 ilustra as principais etapas seguidas para o desenvolvimento do trabalho proposto. As amostras foram fundidas na unidade de fundição da Sulzer Brasil localizada na cidade de Jundiaí, SP. A análise química (macro análise), ensaio de impacto e metalografia ótica foram também realizados nas dependências da Sulzer. Os demais ensaios e testes foram feitos na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) e na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.1. Material

Com base no projeto de fundição foram feitas simulações de solidificação, foram construídos os modelos em madeira e os moldes em areia de sílica aglomerados com resina orgânica do tipo fenólica-uretânica. O metal foi fundido em forno de indução a vácuo com freqüência de rede (60 Hz) e potência máxima de 400 kW em cadinho revestido com material refratário a base de óxido de magnésio. Os corpos de prova, com diâmetro de 50 mm e comprimento de 260 mm foram vazados a uma temperatura de 1600 °C na panela. O resfriamento dos corpos de prova foi no molde até a temperatura ambiente.

3.2. Análise química

As análises químicas foram realizadas com amostras sólidas em espectrômetro de emissão ótica, marca ARL 3460 Metals Analyzer, localizado no Laboratório Metalúrgico da Sulzer Brasil. Conforme a metodologia para ensaio de análise química desse laboratório, foram feitas três análises e definida a média, que foi considerada como composição final da liga.



Figura 3.1: Fluxograma das principais etapas seguidas para o desenvolvimento deste trabalho.

3.3. Tratamentos Térmicos

Os corpos de prova foram usinados com 38 mm de diâmetro e submetidos a diferentes tratamentos térmicos conforme indicado na Tabela 3.1. Todos os resfriamentos foram em água cuja temperatura foi mantida entre 25 e 50 °C durante o processo conforme requisito da norma Norsok M-630 MDS R16 Rev.3 (2004). Os tratamentos térmicos dividiram-se basicamente em três tipos : solubilização, alívio de tensões e envelhecimento (tratamento isotérmico a 900 °C). Todas as amostras foram solubilizadas na temperatura de 1170 °C antes de serem submetidas aos tratamentos de alívio de tensões e envelhecimento. A temperatura de 1170 °C foi escolhida com base na Tabela 2.3 conforme a norma DIN EM 10283 Gr. 1.4593 (1998), por indicar uma temperatura intermediária entre a norma ASTM A 744 (1998) que solicita 1150 °C e a norma Norsok M-630 (2004) que solicita temperatura de 1225 °C. As temperaturas de alívio de tensões foram escolhidas com base na Figura 2.12 que mostra uma curva correlacionando a temperatura de alívio de tensões com a taxa de corrosão para um aço inoxidável austenítico AISI 347. O tratamento isotérmico de envelhecimento a 900 °C tem o propósito de ocasionar a precipitação de fases na matriz austenítica para melhor compreensão da velocidade de precipitação e da influência na microestrutura, pois essa temperatura é a mais crítica para precipitação de fases em um aço superaustenítico (Lee, 1998).

3.4. Análise microestrutural

3.4.1. Microscopia ótica e eletrônica (MEV)

Foram cortadas amostras de 20 mm de diâmetro por 20 mm de espessura, que foram lixadas e polidas com pasta de diamante de granulometria 1 μ m. A seguir as amostras foram atacadas com água régia modificada com as seguintes composições : 60 ml de ácido clorídrico (HCl), 20 ml de ácido nítrico (HNO₃) e 20 ml ácido acético (HC₂H₃O₂) por, aproximadamente, 3 minutos.

Algumas amostras foram atacadas com o reagente de Beraha: 50 ml de água, 50 ml ácido clorídrico e 1g de metabisulfeto de potássio ($K_2S_2O_5$).

	Solubil	ização	Tratamento isotérmico			
Tratamento Térmico	Temperatura (ºC)	Tempo de patamar (horas)	Temperatura (ºC)	Tempo de patamar (horas)		
	1250	1,5				
Solubilização	1240	1,5				
	1225	1,5				
	1215	1,5				
	1200	1,5				
	1170	1,5				
	1150	1,5				
	1100	1,5				
	1170	1,5	800	4,0		
	1170	1,5	740	4,0		
Alívio de	1170	1,5	680	4,0		
Tensões	1170	1,5	620	4,0		
	1170	1,5	550	4,0		
	1170	1,5	500	4,0		
	1170	1,5	900	1,5		
	1170	1,5	900	12		
Sensitização	1170	1,5	900	24		
	1170	1,5	900	36,0		
	1170	1,5	900	48,0		

Tabela 3.1: Tratamentos térmicos executados nas amostras.

Microscopia ótica: Os ensaios por meio de microscopia ótica foram realizados num microscópio modelo Union Met 800X. As imagens foram captadas utilizando-se uma máquina fotográfica acoplada, com lente de 35 mm. A seguir, as imagens foram digitalizadas para arquivo em mídia eletrônica. A partir das imagens das microestruturas, foram obtidas informações sobre a morfologia e a fração volumétrica de precipitados. A fração volumétrica de precipitados foi determinada com uma rede de pontos sobre uma determinada área da microestrutura. O número de pontos que estão sobre as áreas de interesse (precipitados) dividido pelo número de pontos

totais, fornece o valor Pp (contagem por pontos em %). Com base na norma ASTM E 562, foram aplicadas as técnicas estatísticas necessárias e concluiu-se que a quantidade amostral ideal para contagem de precipitados era de 20 contagens em diferentes regiões escolhidas aleatoriamente por amostra.

Microscopia eletrônica (MEV): Os ensaios por meio de microscopia eletrônica de varredura (imagem) foram realizados na Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR) no Centro de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais (CCDM) através de um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO Stereoscan 440, com resolução de 4,5 nm a 30 kV. As micro-análises foram feitas também na UFSCAR, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do DEMA-UFSCar com um Microscópio Eletrônico de Varredura, Philips XL30FEG, com resolução de 2 nm a 30 kV, acoplado a um equipamento de microanálise por raios-X Oxford, Link ISIS 300, com janela fina de diamante com capacidade de detecção até o elemento boro. Também foram executadas micro-análises dos precipitados e de algumas regiões da matriz, com o objetivo de se identificar os componentes químicos presentes. Uma varredura em linha foi realizada, iniciando-se no centro de uma dendrita até o centro de outra dendrita vizinha, passando-se pela região interdendrítica com o objetivo de se obter a distribuição dos elementos químico que ocorreu durante o processo de solidificação do material.

3.4.2. Difratometria (difração de raios-X)

Foram cortadas amostras de 20 mm de diâmetro por 20 mm de espessura, lixadas e polidas com pasta de diamante de granulometria 1µm. Os ensaios foram realizados no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP), utilizando-se o equipamento Rigaku Rotaflex, modelo RU200B e câmara multipurposer, utilizando a radiação do cobre $K\alpha_1$ com comprimento de onda 1,54056 Å. Os resultados foram comparados com as fichas padrão de cada estrutura com base no banco de dados internacional JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.4.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Como técnica complementar foram realizadas análises por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em amostras solubilizadas a 1200 e a 1240 °C, para identificar a estrutura cristalina dos precipitados através de difração de elétrons em área selecionada (SAEDP). A preparação das amostras foi feita da seguinte maneira : corte, lixamento e polimento eletrolítico ou polimento por feixe de íons. As análises foram realizadas na UFSCAR, no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) no microscópio de transmissão Philips CM120. As observações foram efetuadas principalmente em campo claro (BF) tentando identificar as fases precipitadas com tamanho que permitisse obter um padrão de difração por área selecionada (SAEDP) representativo. Para as indexações, foi utilizado uma lista dos possíveis precipitados com base na pesquisa bibliográfica como primeira orientação.

3.5. Ensaio de dureza

A dureza foi obtida conforme a norma ASTM A 370 (1997), empregando-se uma esfera de 1/16 polegadas e carga de 100 kgf (resultado em Rockwell B). Para conversão da dureza Rockwell B para Brinell utilizou-se a norma ASTM E140 (2002). As medições de durezas foram feitas nos corpos de prova utilizados para os ensaios de impacto. Executou-se quatro medidas para cada temperatura de tratamento térmico.

3.6. Ensaio de impacto (Charpy)

Para a realização do ensaio de impacto (Charpy) foi utilizado equipamento OTTO WOLPERT e a metodologia descrita na norma ASTM A 370 (1997). Os corpos de prova foram usinados na geometria exigida, com entalhe em V, conforme ASTM A 370 – item 19, fig. 11. Foram realizados quatro ensaios na temperatura ambiente e quatro ensaios na temperatura de -46°C para cada amostra. A temperatura de -46°C foi definida com base na norma Norsok – Material Data Sheet MDS-D56 Rev.3 (2004). Essa norma fornece diretrizes para a qualificação de material a ser utilizado em equipamentos que trabalham com água do mar em temperaturas criogênicas.

Capítulo 4

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Análise química

A composição química do aço utilizado está descrita na Tabela 4.1. A composição química foi balanceada de maneira a atender a especificação da norma ASTM A 744 Gr.CN3MN e ao valor mínimo do PRE, conforme especificado na própria tabela.

Tabela 4.1: Composição química do aço utilizado.

	С	Mn	Si	Р	S	Cr	Ni	Мо	Cu	Ν	PREN*
CN3MN (norma)	0,03 max	2,00 max	1,00 max	0,04 max	0,01 max	20,0- 22,0	23,5- 25,5	6,0- 7,0	0,75 max	0,18- 0,26	≥40
Amostra	0,019	0,88	0,69	0,02	0,006	21,98	24,84	6,35	0,010	0,23	46,6

*PRE=Cr%+3,3Mo%+16N% (ASTM A890/A890M, 1991)

Com base nas equações 2.2, 2.3 e a composição química da liga "Amostra" da Tabela 4.1, tem-se o cálculo do Cr/Ni equivalente:

$$Ni_{eq} = 34,08$$

 $Cr_{eq} = 26,91$

Dividindo-se Cr_{eq} pelo Ni_{eq} e consultando o digrama de Schaffler (Figura 4.1), tem-se a fração volumétrica de ferrita estimada.

$$\frac{Cr_{eq}}{Ni_{eq}} = 0,79$$

Com o resultado do rateio de cromo / níquel equivalente igual a 0,79 não ocorre, segundo o diagrama de Schaffler, ferrita na matriz austenítica.



Figura 4.1: Diagrama de Schaffler para estimativa do teor de ferrita (Metals Handbook Vol. 15, 1988)

A partir da Tabela 4.1 e das secções isotérmicas mostradas na Figura 4.3, pode-se prever de maneira aproximada, a seqüência de solidificação da liga 53%Fe, 25%Ni, 22%Cr, que seria próxima do aço utilizado.

Com a ajuda do programa Thermocalc, a figura abaixo mostra as possíveis fases formadas com base na análise química das amostras do material A 744 Gr. CN3MN.



Figura 4.2: Diagrama das possíveis fases formadas na liga fundida conforme composição da Tabela 4.1.



Figura 4.3: Secções isotérmicas do sistema Fe-Cr-Ni. O ponto em vermelho representa a composição da liga 53%Fe-25%Ni-22%Cr analisada neste trabalho.

De acordo com as secções isotérmicas representadas na Figura 4.3 e considerando apenas os elementos Fe, Ni e Cr, as fases formadas para a liga 53%Fe-25%Ni-22%Cr são:

1300 °C $\rightarrow \gamma$ 1000 °C $\rightarrow \gamma$ 900 °C $\rightarrow \gamma$ 800 °C $\rightarrow \gamma + \sigma$ 650 °C $\rightarrow \sigma + \gamma$

4.2. Análise microestrutural (Ótica e Eletrônica de Varredura)

A análise microestrutural do aço inoxidável superaustenítico mostra uma matriz austenítica com precipitados em diversos formatos e quantidades. Para maior clareza na visualização dos precipitados, foram feitas micrografias com imagens obtidas em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.

4.2.1. Amostra Bruta de Fundição

A amostra bruta de fundição apresenta precipitados nos interiores e nos contornos de grãos da matriz conforme pode ser visualizado na Figura 4.4. A Figura 4.5 mostra precipitados eutéticos com morfologias arredondadas e aciculares.



Figura 4.4: Amostra bruta de fundição - MEV - ataque com água régia



Figura 4.5: Amostra bruta de fundição – MEV – ataque com água régia

4.2.2. Amostras Solubilizadas

Na condição solubilizada e resfriada bruscamente em água, nota-se que os precipitados ainda aparecem na matriz, porém, não estão precipitados nos contornos de grão. Alguns precipitados que aparecem nas amostras solubilizadas, são provavelmente, de origem eutética, pois aparecem na amostra bruta de fundição Figura 4.5 e não se modificam mesmo em altas temperaturas de tratamento térmico de solubilização. As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam a microestrutura da amostra solubilizada a 1170 °C que foi a temperatura utilizada previamente aos tratamentos de alívio de tensões e envelhecimento a 900 °C.

De todas as temperaturas de tratamento térmico, a solubilização a 1200 °C foi a que proporcionou a menor quantidade de precipitados comparando-se visualmente com as demais amostras solubilizadas (Figura 4.8). Nota-se menor quantidade de precipitados aciculares próximos aos precipitados arredondados (Figura 4.9).

Na temperatura de 1240 °C (Figura 4.10) uma grande quantidade de precipitados aciculares e finos em torno do precipitado do tipo arredondado comparando-se visualmente com a amostra tratada a 1200 °C (Figura 4.8). A Figura 4.11, mostra detalhes.



Figura 4.6: Amostra solubilizada a 1170 °C – microscopia ótica – ataque com água régia.



Figura 4.7: Amostra solubilizada a 1170 °C – microscopia ótica – ataque com água régia.


Figura 4.8: Amostra solubilizada a 1200 °C – microscopia ótica – ataque com Beraha.



Figura 4.9: Amostra solubilizada a 1200 °C – MEV – ataque com água régia.



Figura 4.10: Amostra solubilizada a 1240 °C – microscopia ótica - ataque com água régia.



Figura 4.11: Amostra solubilizada a 1240 °C – MEV – ataque com água régia.

4.2.3 Amostras com Alívio de Tensões

O alívio de tensões a 550 °C por 4 horas (Figura 4.12) não foi suficiente para a formação de precipitados nos contornos de grãos. Os mesmos continuam espalhados pela matriz austenítica da mesma maneira que estavam quando a amostra foi tratada a 1170 °C, que foi a condição de solubilização escolhida para anteceder os tratamentos térmicos de alívio de tensões (Figura 4.6).



Figura 4.12: Amostra tratada a 550 °C por 4h – microscopia ótica – ataque com água régia.

Nos tratamentos térmicos a 680 °C, a microestrutura do material apresenta precipitados nos interiores e nos contornos de grãos da matriz conforme pode ser visualizado na Figura 4.13. A Figura 4.14 mostra em detalhe o precipitado arredondado, contorno de grão e finos. À temperatura de 800 °C, a microestrutura do material também apresenta precipitados nos interiores e nos contornos de grãos da matriz conforme pode ser visualizado na Figura 4.15. A Figura 4.16 mostra em detalhe os precipitados arredondados, aciculares e finos.



Figura 4.13: Amostra tratada a 680 °C por 4h – microscopia ótica – ataque com água régia.



Figura 4.14: Amostra tratada a 680 °C por 4h – MEV – ataque com água régia.



Figura 4.15: Amostra tratada a 800 °C por 4h – microscopia ótica - ataque com água régia.



Figura 4.16: Amostra tratada a 800 °C por 4h – MEV – ataque com água régia.

4.2.4. Amostras com Envelhecimento a 900 °C

As amostras submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento a 900 °C apresentaram precipitados de contornos de grãos, arredondados, finos e aciculares. Quanto mais tempo o material ficou submetido a 900 °C de 1,5 horas até 48 horas, maiores foram as quantidades de precipitados observados visualmente nas micrografias: Figura 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22. Nota-se que o precipitado arredondado provavelmente de origem eutética, o mesmo que aparece na amostra bruta de fundição, ainda permanece nas amostras após tratamento térmico de envelhecimento a 900 °C.



Figura 4.17: Amostra envelhecida a 900 °C por 1,5h – microscopia ótica – ataque com água régia



Figura 4.18: Amostra envelhecida a 900 °C por 1,5h – MEV – ataque com água régia.



Figura 4.19: Amostra envelhecida a 900 °C por 8h – microscopia ótica – ataque com água régia.



Figura 4.20: Amostra envelhecida a 900 °C por 8h – microscopia ótica – ataque com água régia.



Figura 4.21: Amostra envelhecida a 900 °C por 48h – microscopia ótica – ataque com água régia.



Figura 4.22: Amostra envelhecida a 900 °C por 48h – MEV – ataque com água régia.

4.3. Metalografia quantitativa

O tratamento estatístico para os valores encontrados na contagem dos precipitados foi realizado para verificar a precisão da média encontrada para a amostragem de tamanho n = 20. A técnica consiste no cálculo chamado erro-padrão (EP) da média e o nível de confiança da média. O desvio-padrão da média, ou erro-padrão é dado por:

$$EP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2}{n(n-1)}}$$
Equação 4.1

Siglas:

- EP = erro padrão
- LI = Limite inferior dos valores prováveis
- LS = Limite superior dos valores prováveis

A Tabela 4.2 apresenta os valores estatísticos referente a fração de precipitados encontrados nas amostras submetidas aos tratamentos térmicos de solubilização, alívio de tensões e envelhecimento. A Figura 4.23 ilustra os resultados da Tabela 4.2.

Tratamento Térmico		Média (%)	EP	LI e LS - 95% (2xEP)	LI - 95% de confiança	LS - 95% de confiança
	1100 °C	4,8	0,56	1,11	3,67	5,90
	1150 °C	4,7	0,40	0,81	3,89	5,51
	1170 °C	5,2	0,60	1,21	3,96	6,38
	1200 °C	2,1	0,24	0,49	1,57	2,54
Solubilização	1215 °C	4,1	0,48	0,95	3,18	5,09
	1225 °C	7,4	0,65	1,30	6,13	8,74
	1240 °C	7,2	0,71	1,42	5,82	8,65
	1250 °C	7,4	0,48	0,95	6,48	8,39
	500 °C	3,0	0,40	0,80	2,20	3,80
	550 °C	3,0	0,40	0,80	2,20	3,80
Alívio de	620 °C	3,3	0,26	0,52	2,80	3,90
Tensões	680 °C	4,0	0,27	0,54	3,40	4,50
	740 °C	4,8	0,56	1,11	3,70	5,90
	800 °C	5,1	0,31	0,62	4,50	5,70
	1,5 h	7,1	1,80	3,59	3,5	10,7
	12,0 h	12,3	2,03	4,06	8,3	16,4
Envelhecimento	24,0 h	15,2	2,06	4,12	11,1	19,3
a 900 °C	36,0 h	21,0	2,08	4,16	16,8	25,2
	48,0 h	23,4	1,24	2,48	20,9	25,8

Tabela 4.2: Influência dos tratamentos térmicos na fração de precipitados.

Nota-se, que, com o tratamento térmico de solubilização, a fração volumétrica de precipitados diminui nas temperaturas acima de 1170 °C, apresenta valor mínimo a 1200 °C e volta a aumentar nas temperaturas acima de 1200 °C. Acima de 550 °C, a fração volumétrica de precipitados sobe à medida que a temperatura de alívio de tensões aumenta. Nas amostras com tratamento de envelhecimento a 900 °C, a fração volumétrica aumenta à medida que o tempo de envelhecimento aumenta.



a) Amostras submetidas à solubilização.



b) Amostras submetidas a alívio de tensões.



c) Amostras submetidas a envelhecimento a 900 °C.



4.4. Dureza

A Tabela 4.3 apresenta os resultados, média e desvio padrão, das medições de dureza feitas nas amostras submetidas aos tratamentos térmicos: solubilização, alívio de tensões e envelhecimento. A Figura 4.24 ilustra os resultados da Tabela 4.3.

Tratamento Térmico		Dureza (HB) Média de 4 medições	Desvio Padrão
	1100 °C	171,3	2,3
	1150 °C	171,7	5,7
	1170 °C	163,3	3,5
0.1.1.11	1200 °C	171,0	4,5
Solubilização	1215 °C	184,7	1,5
	1225 °C	187,3	4,5
	1240 °C	176,7	2,3
	1250 °C	189,0	0,0
	500 °C	174,0	0,0
	550 °C	174,0	0,0
	620 °C	189,0	5,2
Alivio de Tensões	680 °C	186,0	5,2
	740 °C	192,7	8,5
	800 °C	185,7	3,6
	1,5 h	171,7	5,7
Envelhagimente e	12 h	190,0	2,9
Envemechnemo a	24 h	193,7	2,9
900 °C	36 h	200,0	5,8
	48 h	243,0	8,7

Tabela 4.3: Influência dos tratamentos térmicos na dureza do material.

Nota-se, que, com o tratamento térmico de solubilização, a dureza diminui nas temperaturas acima de 1150 °C e volta a aumentar nas temperaturas acima de 1200 °C. Acima de 550 °C, a dureza sobe à medida que a temperatura de alívio de tensões aumenta. Nas amostras com tratamento de envelhecimento a 900 °C, a dureza aumenta à medida que o tempo de envelhecimento aumenta.



a) Amostras submetidas à solubilização



b) Amostras submetidas a alívio de tensões



c) Amostras submetidas a envelhecimento a 900 °C



4.5. Ensaio de Impacto Charpy

A Tabela 4.4 apresenta os resultados, média e desvio padrão, dos ensaios de impacto feitos nas amostras submetidas aos tratamentos térmicos: solubilização, alívio de tensões e envelhecimento. A Figura 4.24 ilustra os resultados da Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Influência dos tratamento térmicos na energia absorvida pelo material no ensaio de impacto.

Tratamento Térmico		Energia absorvida (J) (temperatura ambiente) Média de 4 medições	Desvio Padrão (temperatura ambiente)	Energia absorvida (J) (temperatura -46°C) Média de 4 medições	Desvio Padrão (temperatura -46°C)
	1100 °C	39,8	5,0	50,5	8,1
	1150 °C	106,2	9,1	69,1	10,3
	1170 °C	127,7	6,7	84,0	9,6
~	1200 °C	196,3	12,7	151,1	15,7
Solubilização	1215 °C	43,7	2,8	34,3	9,1
	1225 °C	52,0	7,1	42,4	4,9
	1240 °C	41,2	5,6	36,1	4,5
	1250 °C	59,6	9,0	38,8	2,6
	500 °C	14,8	14,8	97,1	11,1
	550 °C	11,1	11,1	95,6	7,1
	620 °C	13,5	13,5	104,4	11,4
Alívio de Tensões	680 °C	8,8	8,8	95,4	13,5
	740 °C	5,7	13,7	66,6	13,5
	800 °C	4,2	18,6	21,7	6,3
	1,5 h	5,4	5,4	20,0	3,7
Envelhecimento a	12 h	3,8	3,8	17,0	5,3
Envenicemento a	24 h	3,2	3,2	8,4	1,2
900 °C	36 h	0,8	0,0	6,8	1,0
	48 h	3,3	3,3	5,9	0,8

Nota-se, que, com o tratamento térmico de solubilização, a energia absorvida no impacto aumenta nas temperaturas acima de 1150 °C e volta a diminuir nas temperaturas acima de 1200 °C. Acima de 550 °C, a energia absorvida no impacto diminui à medida que a temperatura de alívio de tensões aumenta. Nas amostras com tratamento de envelhecimento a 900 °C, a energia absorvida no impacto diminui à medida que o tempo de envelhecimento aumenta.



a) Amostras submetidas à solubilização.



b) Amostras submetidas a alívio de tensões.



c) Amostras submetidas a envelhecimento a 900 °C.

Figura 4.25: Influência dos tratamento térmicos na energia absorvida pelo material no ensaio de impacto conforme Tabela 4.4: a) solubilização, b) alívio de tensões, c) envelhecimento.

4.6. Correlações entre tratamento térmico, dureza, impacto e fração volumétrica das fases precipitadas na matriz.

Observa-se na Figura 4.26a que para maximizar a resistência ao impacto, a solubilização deve ser feita na temperatura de 1200 °C onde a dureza é mínima, como também a fração volumétrica de precipitados (2,1% contra 7,2% na temperatura de 1240 °C e 4,7% na temperatura de 1150 °C).

Nos tratamentos térmicos de alívio de tensões (Figura 4.26b) a energia absorvida no impacto reduz-se lentamente entre 500 e 680 °C (119,7 para 103,2 J). Aumentando-se a temperatura até 800 °C há uma queda brusca, na energia absorvida no impacto (103,2 para 23,3 J, para temperaturas de 680 e 800 °C, respectivamente). A dureza também aumenta de 174 para 192,7 HB quando a temperatura de alívio de tensões aumenta de 550 para 740 °C. A elevação da temperatura de alívio de tensões provoca um na fração volumétrica de precipitados na liga na ordem de 3,0 para 5,1% nas temperaturas de 500 e 800 °C, respectivamente.

A Figura 4.26c mostra que quanto mais tempo o material ficou exposto a temperatura de 900 °C, menor foi a energia absorvida no impacto na temperatura ambiente, que passou de 25 para 7 J, quando o tempo foi aumentado de 1 ½ para 48 horas. O aquecimento a 900 °C provoca um aumento apreciável na fração volumétrica de precipitados, passando de, aproximadamente 3 % na liga antes do aquecimento para 23 % após 48 horas de aquecimento a 900 °C. Observa-se a correlação existente entre o tratamento térmico realizado, à fração volumétrica de precipitados, a dureza e a energia absorvida no impacto. Quando a fração de volumétrica de precipitados aumenta, ocorre um endurecimento do material com redução energia absorvida no impacto.



a) Amostras submetidas à solubilização.



b) Amostras submetidas a alívio de tensões.



c) Amostras submetidas a envelhecimento a 900 °C.

Figura 4.26: Comparação entre os valores de dureza, energia absorvida no impacto e fração volumétrica de precipitados. a) solubilização, b) alívio de tensões, c) envelhecimento.

4.7. Análise química dos precipitados

O microscópio eletrônico de varredura equipado com sistema EDS permite analisar a composição química das fases e precipitados maiores que 1 µm de diâmetro. Elementos como carbono e nitrogênio não são identificados por essa técnica. Foram analisados os precipitados existentes nas amostras, e alguns pontos da matriz austenítica, a fim de se obter uma comparação da composição química entre essas regiões. As amostras estudadas foram identificadas como: bruta de fundição, solubilizada a 1240 °C, solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 900 °C por 48 horas. As temperaturas escolhidas são importantes porque entre 1200 e 1240 °C as propriedades de impacto e número de precipitados sofreram significativas mudanças. As amostras envelhecidas e bruta de fundição, são referências para a compreensão da formação dos precipitados. As medições feitas nos diferentes tipos de precipitados mostram que existem poucas diferenças entre as composições químicas dos mesmos.

4.7.1. Análise comparativa entre as amostras: bruta de fundição, solubilizada a 1240 °C, solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 900 °C por 48 horas.

Os gráficos da Figura 4.27, mostram uma comparação das composições químicas nas diferentes regiões analisadas nas amostras bruta de fundição, solubilizada a 1240 °C, solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 900 °C por 48 horas. O Anexos I, II, III e IV mostram detalhes das análises estatísticas feita com os dados das microanálises. Nota-se que os precipitados são mais ricos em cromo e molibdênio quando comparados com a matriz. Comparando-se as composições químicas entre os precipitados, nota-se uma taxa maior de molibdênio (25% em peso) nos precipitados do tipo arredondado, quando comparados com os do tipo acicular e de contornos de grãos. A amostra solubilizada a 1240 °C, ao contrário da amostra bruta de fundição, apresentou uma taxa maior de molibdênio (25% em peso) nos precipitados do tipo acicular e arredondados. A amostra solubilizada a 1200 °C apresenta

uma taxa maior de molibdênio (22% em peso) nos precipitados arredondados. Com o tratamento térmico de envelhecimento ou sensitização por 48 horas a 900 °C nota-se uma concentração maior de molibdênio (25% em peso) e menor de ferro nos precipitados de contornos de grãos, em comparação os dos tipos arredondados e aciculares. A Tabela 4.5, mostra uma comparação dos valores encontrados nas micro-análises com os valores descritos na literatura. As fases que mais se aproximam são sigma e chi.

Elemento químico	Ferro	Cromo	Molibdênio	Níquel
Composição química das fases encontradas neste trabalho (mín. e máx. % em peso), liga 22Cr-25Ni-7Mo-0,3N.	27 a 36	23 a 31	18 a 25	12 a 19
Composição química da fase sigma (σ) encontrada por Heino (1999b), (% em peso), liga 20Cr-18Ni-6Mo-0,2N.	33,7	29,0	27,0	8,3
Composição química da fase chi (χ) encontrada por Heino (1999a), (% em peso), liga 24Cr-22Ni-7Mo-0,5N.	36,0	27,5	21,8	10,8

Tabela 4.5: Comparação dos resultados da micro-análise com valores da literatura.



Figura 4.27: Composição química média nas diferentes regiões analisadas. Amostras: bruta de fundição, solubilizada a 1240 °C, solubilizada a 1200 °C e envelhecida a 900 °C por 48 horas.

4.7.2. Análise da distribuição dos elementos químicos na estrutura bruta de fundição

Para melhor compreender a distribuição dos elementos de liga no aço, durante a solidificação, selecionou-se uma região da amostra aleatoriamente para a execução da varredura em linha. Realizou-se 19 medições em linha conforme ilustrado na Figura 4.28. Cada medição forneceu dados quantitativos (% em peso) dos elementos : ferro, níquel, cromo, e molibdênio. As medições iniciaram-se no ponto $0 \ \mu m$ (centro de uma dendrita vizinha) e finalizaram-se no ponto $107 \ \mu m$ (centro de outra dendrita). A linha de medição cruzou todo o espaçamento interdendrítico passando por um precipitado. É importante destacar que a amostra escolhida encontrava-se no estado bruto de fundição, resfriada no molde feito de sílica, até a temperatura ambiente.



Figura 4.28: Micro-região escolhida para a execução das análises químicas em linha. Ataque com água régia.

Na Tabela 4.6 são apresentados os percentuais, em peso, de cada elemento químico nos diversos pontos analisados. A seguir, cada elemento é explicado, separadamente, com a ajuda de um gráfico de distribuição ao longo da linha de medição. Os pontos 0,0 e 107,0 do gráfico, correspondem, exatamente, aos mesmos pontos ilustrados na Figura 4.28. A Figura 4.29 apresenta os perfis de distribuição listados na Tabela 4.6.

Distância (µm)	Cr	Fe	Ni	Мо
0,0	22,85	47,98	25,71	2,96
3,4	23,07	47,64	25,90	2,72
10,5	23,83	46,23	25,37	3,84
13,5	23,83	46,23	25,37	3,84
17,2	24,12	44,66	25,62	4,84
23,6	27,79	32,67	14,94	23,20
29,2	28,43	37,76	21,48	11,30
34,1	25,28	40,43	24,72	8,47
37,1	24,37	42,40	24,97	7,36
40,8	23,40	44,32	25,68	5,69
44,2	23,69	44,41	26,07	5,07
52,0	23,32	45,26	26,17	4,48
59,2	23,59	45,52	25,87	4,21
67,0	23,43	44,96	26,19	4,64
73,8	24,35	43,64	25,24	5,77
82,0	24,04	44,04	24,91	6,15
90,2	24,05	42,93	26,31	5,84
98,5	22,50	45,75	26,03	4,93
107,0	22,50	45,75	26,03	4,93

Tabela 4.6: Concentração dos elementos químicos em cada ponto analisado de acordo com adistância da linha mostrada na micro-estrutura da Figura 4.28

De maneira geral, com as análises químicas quantitativas feitas em linha, partindo do centro de uma dendrita e cruzando o espaço interdendrítico até o centro de outra dendrita, torna-se claro que durante o processo de solidificação, os elementos de liga cromo e molibdênio foram segregados para a região líquida e formaram precipitados ricos nestes elementos. Já o níquel e o ferro (formadores da estrutura austenítica), concentraram-se em maiores quantidades nas regiões centrais das dendritas.



Figura 4.29: Distribuição dos elementos químicos: cromo, ferro, níquel e molibdênio com base nas informações da Tabela 4.6.

4.8. Difratometria (difração de raios-X)

4.8.1. Amostra bruta de fundição

A Figura 4.30 e a Figura 4.31 apresentam os ângulos de difração de raios.-X da amostra bruta de fundição nas faixas do espectro compreendida entre os ângulos que possuem maior intensidade de difração. Nota-se na Figura 4.30 a identificação de todos os picos da austenita com exceção dos picos referentes aos ângulos 95,94 e 117,71 planos (2 2 2) e (4 0 0) respectivamente que não ficaram evidentes no ensaio. Além da austenita, surgiram outros planos difratados que pertencem a fase sigma, porém não foram encontrados todos os planos pertencentes a esta fase na faixa do espectro difratado.

4.8.2. Amostra solubilizada a 1200 °C

A Figura 4.32 apresenta os ângulos de difração de raios-X da amostra solubilizada a 1200 °C nas faixas do espectro compreendida entre os ângulos que possuem maior intensidade de difração. Nota-se que os cinco picos identificados coincidem exatamente com os planos de difração da austenita. Os picos referentes aos ângulos 95,94 e 117,71 planos (2 2 2) e (4 0 0) respectivamente não ficaram evidentes no ensaio.

Apesar de existirem precipitados na amostra solubilizada a 1200 °C, conforme mostrado nos exames micrográficos, o percentual é de 2,1% o que dificulta a identificação pela técnica de raios-X.



Figura 4.30: Difração de raios-X da amostra bruta de fundição – faixa do espectro compreendidos entre os ângulos 30 a 120°.



Figura 4.31: Difração de raios-X da amostra bruta de fundição – detalhe da faixa do espectro compreendidos entre os ângulos 40 a 55°.



Figura 4.32: Difração de raios-X da amostra solubilizada a 1200 °C – faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 40 a 120° .

4.8.3. Amostra solubilizada a 1240 °C

As Figuras 4.33 e 4.34 apresentam os ângulos de difração de raios-X da amostra solubilizada a 1240 °C nas faixas do espectro compreendida entre os ângulos que possuem maior intensidade de difração. Os planos da austenita foram identificados dentro do espectro difratado, porém os ângulos 50,67 e 90,67 referente aos planos 220 e 311 respectivamente não ficaram evidentes no ensaio. Além da austenita, surgiram outros planos difratados que pertencem a fase sigma, porém não foram encontrados todos os planos pertencentes a esta fase na faixa do espectro difratado.



Figura 4.33: Difração de raios-X da amostra solubilizada a 1240 °C – faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 35 a 55.



Figura 4.34: Difração de raios-X da amostra solubilizada a 1240 °C – faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 65 a 95.

4.8.4. Amostra envelhecida a 900 °C por 48 horas

As Figuras 4.35, 4,36 e 4.37 apresentam os ângulos de difração de raio-X da amostra envelhecida a 900 °C por 48 horas nas faixas do espectro compreendida entre os ângulos que possuem maior intensidade de difração. Os planos da austenita foram identificados porém os picos referentes aos ângulos 95,94 e 117,71 planos (2 2 2) e (4 0 0) respectivamente não ficaram evidentes no ensaio. Além da austenita, surgiram outros planos difratados que pertencem a fase sigma, chi e $M_{23}C_6$, porém não foram encontrados todos os planos pertencentes a estas fases na faixa do espectro difratado.



Figura 4.35: Difração de raio-X da amostra envelhecida 900 °C por 48 horas – faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 30 a 120°.



Figura 4.36: Difração de raio-X da amostra envelhecida 900 °C por 48 horas – faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 35 a 55°.



Figura 4.37: Difração de raio-X da amostra envelhecida 900 °C por 48 horas – faixa do espectro compreendida entre os ângulos de difração 65 a 95°.

4.9. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As observações por MET foram efetuadas principalmente em campo claro (BF) tentando identificar as fases precipitadas, com tamanhos que permitissem obter um SAEDP (difração de elétrons em área selecionada) representativo. Os resultados a seguir são referentes às amostras solubilizadas a 1200 °C e 1240 °C com o objetivo de se identificar os precipitados. Os diagramas de difração foram indexados avaliando-se principalmente a existência das possíveis fases mostradas na Tabela 4.7, de acordo com a termodinâmica prevista para esse tipo de material, encontrado nas literaturas existentes e já mencionadas ao longo deste trabalho. A Tabela 4.8 sumariza os resultados encontrados e no Anexo V, estão os detalhes desta análise.

Tabela 4.7: Possíveis fases e precipitados identificados segundo as análises feitas por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

AlN	estrutura hcp	grupo espacial P63mc
Cr ₂ N	estrutura hcp	grupo espacial P31m
M ₆ C	estrutura fcc	grupo espacial Fd3m

M ₂₃ C ₆	estrutura fcc	grupo espacial Fm3m
σ	estrutura bct	grupo espacial P42mnm
χ	estrutura bcc	grupo espacial I43m SA

Tabela 4.8: Fases encontradas por MET-SAEDP em amostras solubilizadas a 1200 e 1240 °	Tabela 4.8: Fases encontradas	por MET-SAEDP em an	nostras solubilizadas a	1200 e 1240 °	C.
---------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------	---------------------	-------------------------	---------------	----

Amostra	Morfologia da fase	σ	χ	M ₂₃ C6	M ₆ C	Cr ₂ N	AIN
Solubilizada 1200 °C	Acicular	Х	Х				
	Poligonais	Х	Х	Х	Х		
	Matriz / Fase	Х					
Solubilizada 1240 °C	Acicular	Х					
	Acicular / Quadrada	Х			Х		X
	Arredondado	Х					
	Quadrado	Х		Х	Х		

4.10. Resumos das fases encontradas nas amostras analisadas por difração de raios-X e MET.

A Tabela 4.9 apresenta um resumo geral das fases encontradas por meio das técnicas de caracterização de difração por raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Embora as amostras bruta de fundição e envelhecida 900 °C por 48 horas estejam na mesma tabela, não foram realizados nas mesmas, ensaios de MET e somente difração de raios-X.

Tabela 4.9: Resu	imo das	fases	encontradas	nas	analises	feitas	por	difração	de raios-2	X e	MET-
SAEDP.											

Amostra	FV de precipitados %	V de ipitados Sigma Chi M ₂₃ C ₆		M ₂₃ C ₆	M ₆ C	AIN
Bruta de fundição	2,7	RXc				
Solubilizada 1200 °C	2,1	METc	МЕТр	МЕТр	METc	
Solubilizada 1240 °C	7,2	RXc METc		МЕТр	METc	METc
Envelhecida 900 °C por 48 h	23,4	RXp	RXp	RXp		
Temperatura j	prevista no	700 a	600 a	600 a	600 a	Não
diagrama (thermocalc)		1000 °C	800 °C	750 °C	1100 °C	previsto
Literatura		700 a 1200 °C	900 a 1200 °C	550 a 1170 °C	700 a 900 °C	Não previsto

RX: Difração de raios-X; MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão; -- Não encontrado fase;

p: Provável; c : Confirmado;

Com base nas técnicas de caracterização por raios-X e difração de elétrons por área selecionada (SAEDP) e comparando com o previsto no thermocalc e na literatura, analisou-se os dados e o resumo está demonstrado na Tabela 4.9. Algumas fases identificadas recebem a letra **"c"** (certeza) e outras a letra **"p"** (provável), **"c"** significa que a técnica utilizada não deixa dúvidas de que seja a fase identificada e **"p"** para quando a técnica utilizada apresenta mais de um resultado deixando dúvidas na interpretação.

Capítulo 5

CONCLUSÕES, SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS E PUBLICAÇÕES.

5.1 Conclusões

Para o aço inoxidável superaustenítico 22Cr-25Ni-7Mo-0,3N (NORMA ASTM A 744 Gr CN3MN) submetido a diferentes tratamentos térmicos de solubilização, alívio de tensões e envelhecimento conclui-se que:

- A melhor temperatura para o tratamento térmico de solubilização para o resultado de impacto é 1200 °C, onde a resistência ao impacto é maior (196 J) e a fração volumétrica de precipitados é a menor (2,1% contra 7,2% na temperatura de 1240 °C e 4,7% na temperatura de 1150 °C). Em temperaturas acima de 1200 °C, ocorre reprecipitação de fases previamente dissolvidas a 1200 °C.
- A medida que a temperatura de alívio de tensões aumenta de 500 para 800 °C, a energia absorvida no impacto reduz-se de 120 para 23 J e a fração volumétrica de precipitados aumenta de 3,0% para 5,1% sendo que nas temperaturas acima de 550 °C, observa-se precipitados nos contornos de grãos.
- Quanto mais tempo o material ficou exposto na temperatura de 900 °C, menor foi a energia absorvida no impacto. Na temperatura ambiente, o material solubilizado apresentou 127,7 J, passou para 25 J em 1,5 hora a 900 °C e para 7 J depois de 48 horas a 900 °C. O volume de precipitados aumentou de 5,2% na condição solubilizada para 23,4% na condição envelhecida 48 horas a 900 °C. Com 1,5 horas a 900 °C o material já apresentava 7,1% de fração volumétrica de precipitados.

- Na amostra bruta de fundição com resfriamento feito no molde de sílica até a temperatura ambiente, ocorreu precipitação de fase sigma (σ) na matriz austenítica conforme identificado pela técnica de difração de raois-X.
- As amostras solubilizadas a 1200 e 1240 °C apresentaram fase sigma (σ) e carboneto M₆C na matriz austenítica conforme identificado pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão e raios-X no caso da amostra solubilizada a 1240 °C.
- O tratamento térmico a 900 °C por 48 horas provocou a precipitação de várias fases onde as mais prováveis são: sigma (σ), chi (χ) e carboneto M₂₃C₆ na matriz austenítica conforme identificado pela técnica de difração de raios-X.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros.

- Caracterizar as fases existentes no material solubilizado a 1200 e 1240 °C através da técnica de extração de precipitados.
- Verificar os efeitos da desmoldagem à quente na estrutura e propriedades das peças fundidas em aço inoxidável superaustenítico fundidas em moldes de areia.
- Estudar a resistência à corrosão dos aços superausteníticos submetidos a diferentes tratamentos térmicos de solubilização e alívio de tensões.

5.3. Trabalhos publicados.

Ritoni, M., Martins, M., Mei, P. R. Efeito do tratamento térmico na estrutura e nas propriedades mecânicas de um aço inoxidável superaustenítico. *REM (Revista Escola de Minas)*, Ouro Preto, MG, Brasil, p.125-131, 2006.

Referências Bibliográficas

- American Society for Testing and Materials ASTM E-562-90. Practice for determining volume fraction by systematic manual point count. U.S.A., 1990, 15p.
- American Society for Testing and Materials ASTM A370. Standard test methods and definition for mechanical testing of steel products. U.S.A, 1997, p.7-10.
- American Society for Testing and Materials ASTM A743 / A743M. Standard specification for casting, iron-chromium, iron-chromium-nickel, corrosion resistant, for general application. U.S.A, 1998, 6p.
- American Society for Testing and Materials ASTM A744h / A744M. Standard specification for casting, iron-chromium-nickel, corrosion resistant, for severe service. American Society for Testing and Materials, U.S.A, 1998, p.1-5.
- American Society for Testing and Materials ASTM A890/A890M. Standard practice for castings, iron-chromium-nickel-molybdenum corrosion-resistant, duplex (austenitic/ferritic) for general application. U.S.A., 1991, 4p.
- American Society for Testing and Materials ASTM A800/A800M. Standard practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content. U.S.A., 1991, 4p.
- American Society for Testing and Materials ASTM E 140. Standard hardness conversion tables for metals. U.S.A, 2002, p.893.
- Callister, D. William Jr., Ciência e Engenharia dos Materiais : Uma Introdução. *LTC*, 5^a Edição,
 Rio de Janeiro, RJ, 589p., 2002.
- Curtis, J. F., Kovach, W., High Performance Stainless Steels. *Nickel Development Institute*, USA, p. 17, 2002.
- Eriksen, T., Weight Optimization in Offshore Construction. Avesta Corrosion Management, Norway, p.1-5, 1985.
- European Standard EN 10283. Corrosion-resistant steel casting. Deutsche Institute fur Nourmung (DIN), Germany, Berlin, 1998, 8p.
- Garcia, Amauri. Solidificação Conceitos e Aplicações. *Editora da Unicamp*, 1ª Edição, Campinas, SP, 399p., 2001.
- Grubb, J. F., Deemer, D. E., AL-6XN Alloy. Allegheny Ludlum, USA, p. 2-7, 2002.
- Heino, S., Knutson, M., Karlsson, B., Precipitation in a high nitrogen superaustenitic stainless steel. *Materials Science Forum*, Chalmers University of Technology, Sweden, p. 143-148, 1999a.
- Heino, S., Knutson, M., Karlsson, B., Precipitation behavior in heat affected zone of welded superaustenitic stainless steel. *Materials Science and Technology*, Chalmers University of Technology, Sweden, 101 p., 1999b.

- Heino, S., Role of Mo and W during sensitization of superaustenitic stainless steelcrystallography and composition of precipitates. *Metallurgical and Material Transactions*, Academic Research Library, Sweden, 1983p., 2000.
- Khalid, S.E., Al-Malahy, Hodgkiess T., Comparative studies of the seawater corrosion behavior of a range of materials. *Elsevier Science B.V.*, Department of Mechanical Engineering, University of Glasgow, Scotland, UK, p. 35 - 42, Feb. 2003.
- Lee, T. H., Kim, S. J., Phase Identification in an isothermally aged austenitic 22Cr-21Ni-6Mo-N stainless steel. *Scripta Materialia*, Korea Institute of Machinery and Materials, Korea, p. 951-956, 1998.
- Lee, T. H., Kim, S. J., Jung, Y. C., Crystallographic details of precipitates in Fe-22Cr-21Ni-6Mo (N) superaustenitic stainless steels aged at 900°C. *Metallurgical and material transactions*, Academic Research Library, p.1713, Jul. 2000.
- Metals Handbook vol. 3. Alloy Phase Diagrams. American Society for Metals, Metals Park Ohio U.S.A. 1994, p.140-144.
- Metals Handbook vol. 4. Heat Treating. American Society for Metals, Metals Park Ohio U.S.A. 1982, p.1697-1705.
- Metals Handbook vol. 9. Metallography and Microstructures. American Society for Metals, Metals Park - Ohio – U.S.A. 1985, p.298-299; 303-304.
- Metals Handbook vol. 15. Casting. American Society for Metals, Metals Park Ohio U.S.A. 1988, p.121-123.

- Norsok Standard M-630 MDS R16 Rev.3. Material Data Sheets for Piping. Standards Norway, Norway, 2004, 85p.
- Olsson, J., Wasieleewska, W., Application and experience with a superaustenitic 7Mo stainless steel in hostile environments. Avesta Sheffield AB, Research & Development, Sweden, p. 2-7, Fev. 1998.
- Örnhagen, C., Nilsson, J. O., Vannevik H., Characterization of a nitrogen-rich austenitic stainless steel used for osteosynthesis devices. *Journal os Biomedical Materials Research*, Department os Physical Metallurgy, Sweden, p. 97-103, 1996.
- Padilha, A. F., Rios, P. R., Decomposition of austenite in austenitic stainless steel. USP-Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, p. 325-337, 2002.
- Padilha, A. F, Filho, F.A., *Técnicas de Análise Micro-estrutural*.. São Paulo: Hemus, 2004, 190p.
- Padilha, A. F., Guedes, L.C. Aços Inoxidáveis Austeníticos. São Paulo: Hemus, 1994, 170p.
- Simmons, J. W., Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels. *Materials Science and Engineering A207*, Albany Research Center, US Bureau of Mines 1450 Queen Ave, S.W. Albany, USA, p. 159-169, 1996.
- Schino di A., Mecozzi M. G., Kenny J. M., Solidification mode and residual ferrite in low-Ni austenitic stainless steel. *Journal of Materials Science 35*, Materials Engineering Centre, University of Perugia, Terni, Italy, p. 375-380, 2000.

- Sourmail, T., Precipitates in creep resistant austenitic stainless steels. *Review Precipitation in Austenitic Stainless Steel*, Department os Materials Science and Metallurgy Pembroke Street, CB2 3QZ, Cambridge, UK, 34 p., 2004.
- Sulzer Pumps, Catálogo de Produtos. Disponível em: <u>http://www.sulzerpumps.com</u>. Acesso em: 15 janeiro 2008.
- Svoboda, M., Kroupa, A., Sopoušek, J., Vřešťál, J., Miodownik, P., Phase changes in superaustenitic steel after long-term annealing. Z. Metallkd. 95, Institute of Physics of Materials, Czech Republic, p. 1025-1030, 2004.
- Yuan, Z.Z., Daí, Q.X., Cheng, X.N, Chen, K.M., Micro structural thermostability of high nitrogen austenitic stainless steel. *Materials Characterization*, School of Materials Science and Engineering, China, 5 p., 2006.

ANEXOS

Anexo I : Estatística referente a amostra bruta de fundição

A Tabela A1 apresenta o resultado estatístico das dez medições realizadas na amostra bruta de fundição com base na para o cálculo do erro padrão (EP). Considerando duas vezes o erro padrão (EP), obtemos o intervalo de confiança de 95% para o posicionamento da média.

Tabela A1: Percentual médio e erro padrão (EP) dos elementos químicos nos precipitados. Amostra bruta de fundição.

Amostra	Média (% em peso)	EP	LI e LS - 95% (2xEP)	LI - 95% de confiança	LS - 95% de confiança	% em torno da média
Fe	32,5	0,67	1,33	31,17	33,83	4,1
Ni	14,7	0,50	0,99	13,74	15,73	6,73
Cr	27,1	0,51	1,03	26,10	28,15	3,78
Мо	22,3	0,80	2,37	19,94	24,68	10,64

A Figura A1 ilustra os resultados estatísticos relacionados na Tabela A1 onde se pode observar o resultados das dez medições feitas para cada elemento químico e os limites do intervalo de confiança de 95% determinado pelo cálculo do erro padrão.



Figura A1: Percentual dos elementos químicos encontrado nos precipitados e os limites do intervalo de confiança de 95% determinado pelo cálculo do erro padrão conforme Tabela A1. Amostra bruta de fundição.

A Tabela A2 mostra uma comparação entre a composição química da amostra calculada a partir dos dados do MEV e a composição química média obtida espectrômetro. O cálculo da composição química feita a partir dos dados do MEV usa a equação:

$$CT = \frac{\left[\left[(\% Austenita)(\% EQmatriz)\right] + \left[(\% \operatorname{Pr}ecipitado)(\% EQprecipitado)\right]\right]}{100}$$
Equação A1

EQ: é a quantidade de elemento químico obtido na análise por EDS.

Elemento	Comp. média dos precipitados	Comp. média da Matriz	% de Precipitado	% de Austenita	Comp. média calculada	Comp. média espectr.	Diferença
Fe	32,64	43,67	3,30	97,30	43,37	45,16	-3,96%
Ni	14,83	24,60	3,30	97,30	24,34	24,84	-2,03%
Cr	27,08	23,27	3,30	97,30	23,37	21,98	6,31%
Мо	22,05	6,15	3,30	97,30	6,57	6,35	3,53%

Tabela A2:Comparação entre a composição química calculada e a medida no espectrômetro.Amostra bruta de fusão.



Figura A2: Comparação entre a composição química calculada e a medida no espectrômetro. Amostra bruta de fusão.



Figura A3: Comparação entre composição química média dos precipitados com a da matriz. Amostra bruta de fundição

A composição química calculada mostrou-se bem próxima da obtida através do espectrômetro conforme mostrado na Figura A2. Nota-se através do gráfico Figura A3, que a quantidade de cromo e molibdênio nos precipitados é maior que na matriz, e a quantidade de ferro e níquel é menor que na matriz.

Anexo II : Estatística referente a amostra submetida ao tratamento térmico de solubilização a 1240°C.

A Tabela A3 apresenta o resultado estatístico das quatorze medições realizadas na amostra solubilizada a 1240 °C com base na para o cálculo do erro padrão (EP). Considerando duas vezes o erro padrão (EP), obtemos o intervalo de confiança de 95% para o posicionamento da média.

Tabela A3: Percentual médio e erro padrão (EP) dos elementos químicos nos precipitados. Amostra solubilizada a 1240 °C.

Amostra	Média (% em peso)	EP	LI e LS - 95% (2xEP)	LI - 95% de confiança	LS - 95% de confiança	% em torno da média
Fe	32,1	1,29	3,31	28,81	35,43	10,29
Ni	15,3	1,05	2,70	12,56	17,97	17,69
Cr	27,5	1,00	2,56	24,98	30,11	9,30
Мо	22,9	0,96	2,46	20,49	25,41	10,72

A Figura A4 ilustra os resultados estatísticos relacionados na Tabela A3 onde se pode observar o resultados das quatorze medições feitas para cada elemento químico e os limites do intervalo de confiança de 95% determinado pelo cálculo do erro padrão.



Figura A4: Percentual dos elementos químicos encontrado nos precipitados e os limites do intervalo de confiança de 95% determinado pelo cálculo do erro padrão conforme Tabela A3. Amostra solubilizada a 1240 °C.

A Tabela A4 mostra uma comparação da composição química (regra das misturas) dos precipitados com a matriz e comparação da composição química média calculada com a análise feita nos espectrômetro. Os gráficos Figuras A5 e A6 ajudam a interpretar a informação. O cálculo da foi feito utilizando a Equação A1.

A comparação da composição química calculada com a medição feita através do espectrômetro indica resultado bastante próximos (Figura A5).

Elemento	Comp. média dos precipitados	Comp. média da Matriz	% de Precipitado	% de Austenita	Comp. média calculada	Comp. média espectr.	Diferença
Fe	32,69	45,34	7,20	92,80	44,43	45,16	-1,62%
Ni	14,85	25,17	7,20	92,80	24,43	24,84	-1,66%
Cr	28,05	21,93	7,20	92,80	22,37	21,98	1,76%
Мо	22,48	6,24	7,20	92,80	7,41	6,35	16,63%

Tabela A4: Comparação entre a composição química calculada e a obtida no espectrômetro. Amostra solubilizada a 1240°C.

Da mesma maneira que a amostra bruta de fundição, nota-se através do gráfico Figura A6, que a quantidade de cromo e molibdênio nos precipitados é maior que na matriz, e a quantidade de ferro e níquel é menor que na matriz.



Figura A5: Comparação entre a composição química calculada e a obtida no espectrômetro. Amostra solubilizada a 1240°C.



Figura A6: Comparação entre composição química dos precipitados e a da matriz. Amostra solubilizada 1240°C.

Anexo III : Estatística referente a amostra submetida ao tratamento térmico de solubilização a 1200°C.

A Tabela A5 apresenta o resultado estatístico das onze medições realizadas na amostra solubilizada a 1200 °C com base na para o cálculo do erro padrão (EP). Considerando duas vezes o erro padrão (EP), obtemos o intervalo de confiança de 95% para o posicionamento da média.

Tabela A5: Percentual médio e erro padrão (EP) dos elementos químicos nos precipitados. Amostra solubilizada a 1200 °C.

Amostra	Média (% em peso)	EP	LI e LS - 95% (2xEP)	LI - 95% de confiança	LS - 95% de confiança	% em torno da média
Fe	34,6	0,34	0,87	33,76	35,51	2,52
Ni	14,8	0,50	1,29	13,54	16,13	8,73
Cr	27,3	0,32	0,83	26,46	28,12	3,04
Мо	20,8	0,65	1,67	19,09	22,43	8,05

A Figura A7 ilustra os resultados estatísticos relacionados na Tabela A5, onde se pode observar o resultados das onze medições feitas para cada elemento químico e os limites do intervalo de confiança de 95% determinado pelo cálculo do erro padrão.

A Tabela A6 mostra uma comparação da composição calculada com a obtida no espectrômetro. Os gráficos Figuras A8 e A9, ajudam a interpretar a informação. O cálculo da composição teórica do elemento na amostra (CT) foi feita conforme a Equação A1.

Assim como na amostra solubilizada a 1240 °C, a composição química calculada da amostra é bem próxima da obtida por espectrometria.



Figura A7: Percentual dos elementos químicos encontrado nos precipitados e os limites do intervalo de confiança de 95% determinado pelo cálculo do erro padrão conforme Tabela A5. Amostra solubilizada a 1200 °C.

Tabela A6:	Comparação	entre a	composição	química	calculada	e a	obtida	no	espectrômetro.
Amostra solu	ubilizada a 120)0 °C.							

Elemento	Comp. média dos precipitados (EDS)	Comp. da Matriz	% de Precipitado	% de Austenita	Comp. média calculada	Comp. média espectr.	Diferença
Fe	34,64	44,02	2,10	97,90	43,82	45,16	-2,97%
Ni	14,83	25,56	2,10	97,90	25,33	24,84	1,99%
Cr	27,29	22,59	2,10	97,90	22,69	21,98	3,24%
Мо	20,76	7,10	2,10	97,90	7,39	6,35	16,36%



Figura A8: Comparação entre a composição química calculada e a obtida no espectrômetro. Amostra solubilizada a 1200 °C.



Figura A9: Comparação entre composição química dos precipitados e composição química da matriz. Amostra solubilizada a 1200°C.

Anexo IV : Estatística referente a amostra submetida a envelhecimento na temperatura de 900°C por 48 horas.

A Tabela A7 apresenta o resultado estatístico das onze medições realizadas na amostra envelhecida 900 °C por 48 horas com base na para o cálculo do erro padrão (EP). Considerando duas vezes o erro padrão (EP), obtemos o intervalo de confiança de 95% para o posicionamento da média. A Figura 10 ilustra estes dados.

Tabela A7: Percentual médio e erro padrão (EP) dos elementos químicos nos precipitados. Amostra envelhecida 900 °C por 48 horas.

Amostra	Média (% em peso)	EP	LI e LS - 95% (2xEP)	LI - 95% de confiança	LS - 95% de confiança	% em torno da média
Fe	32,5	1,58	4,07	28,4	36,53	12,53
Ni	15,6	1,63	4,18	11,39	19,74	26,83
Cr	27,2	1,62	4,17	23,02	31,27	15,35
Мо	22,1	1,31	3,38	18,75	25,51	15,27

A Tabela A8 mostra uma comparação da composição química calculada com a obtida no espectrômetro. Os gráficos Figuras A11 e A12, ajudam a interpretar a informação. O cálculo da composição teórica do elemento na amostra (CT) foi feita conforme a Equação 01.

Assim como nas demais amostras, a composição química calculada é bem próxima da obtida por espectrometria.



Figura A10: Percentual dos elementos químicos encontrado nos precipitados e os limites do intervalo de confiança de 95% determinado pelo cálculo do erro padrão conforme Tabela A7. Amostra envelhecida 900 °C por 48 horas.

Tabela A8:	Comparação	entre a	composição	química	calculada	com	a obtida	no	espectrômet	ro.
Amostra env	elhecida 900	°C por	48 horas.							

Elemento	Comp. média dos precipitados (EDS)	Comp. da Matriz	% de Precipitado	% de Austenita	Comp. média calculada	Comp. média espectr.	Diferença
Fe	32,46	47,51	23,40	76,60	43,99	45,16	-2,60%
Ni	15,57	25,09	23,40	76,60	22,86	24,84	-7,98%
Cr	27,19	21,94	23,40	76,60	23,17	21,98	5,41%
Мо	22,13	4,57	23,40	76,60	8,68	6,35	36,64%



Figura A11: Comparação entre a composição química calculada com a obtida no espectrômetro. Amostra envelhecida 900 °C por 48 horas.



Figura A12: Comparação entre composição química dos precipitados e composição química da matriz. Amostra envelhecida 900 °C por 48 horas

Anexo V : Detalhes da análise feita por MET-SAEDP.

Amostra solubilizada a 1200 °C

A Figura A13 mostra uma imagem SAEDP que representa a estrutura CFC da matriz austenítica da amostra solubilizada a 1200 °C. A Figura A14 mostra um precipitado em forma acicular na borda da amostra e a Figura A15 apresenta o SAEDP do mesmo. Na Figura A16 estão as possíveis fases identificadas para o precipitado em forma acicular mostrado na Figura A14.



Figura A13: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) da matriz CFC correspondendo ao eixo da zona [2,1,1].



Figura A14: Imagem de um precipitado com formato acicular, na borda da amostra.



Figura A15: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) do precipitado em forma de acicular referente a Figura A14.



r1=9,3 r2=18,6 θ=8739° Possíveis fases: χ eixo de zona [1,2,1] erro 2,4% σ eixo de zona [2,0,1] erro 1,7% σ eixo de zona [1,0,1] erro 1,9%

Figura A16: Identificação das possíveis fases referente ao SAEDP da Figura A15.

A Figura A17 mostra outra região com precipitados de formatos poligonais encontrados de forma agrupada na amostra solubilizada a 1200 °C. As Figuras A18 e A19 mostram a SAEDP dos precipitados poligonais. Na Figuras A20, A21 e A22, estão as possíveis fases identificadas para os precipitados poligonais mostrados na Figura A17.



Figura A17: Imagem da região com precipitados poligonais.



Figura A18: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na Figura A17.



Figura A19: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na Figura A17.



r1=1,24 r2=1,48 θ =95,6° Possíveis fases: χ eixo de zona [1,2,-1] erro 0,9% M23C6 eixo de zona [1,3,1] erro 0.3% σ eixo de zona [1,2,3] erro 1,8% ou σ eixo de zona [0,0,1] erro 2.2%

Figura A20: Identificação das possíveis fases referente ao SAEDP da Figura A18.





Figura A21: Identificação das possíveis fases referente ao SAEDP da Figura A18.



r1=0,955 r2=1,1 θ=90° Fase provável: **M6C** eixo de zona [-5,5,6] erro 1%

Figura A22: Identificação das possíveis fase referente ao SAEDP da Figura A19.

A Figura A23 mostra uma imagem da matriz com fase precipitada na amostra solubilizada a 1200 °C. Uma imagem de SAEDP da amostra é apresentada nas Figura A24 e, a possível fase.



Figura A23: Imagem da região matriz / fase precipitada.



Figura A24: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) do precipitado mostrado na borda da Figura A23.



Figura A25: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A24.

Amostra solubilizada a 1240 °C

A Figura A26 mostra uma região com precipitados aciculares e arredondados encontrados na amostra solubilizada a 1240 °C. Na Figura A27 observa-se a SAEDP dos precipitados aciculares mostrados nas Figuras A26 e na Figura A28 sua possível identificação.



Figura A26: Imagem do precipitados tipo acicular e arredondados.



Figura A27: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) referente aos precipitados mostrados na figura Figura A26.



Figura A28: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A27.

A Figura 29 mostra uma região com precipitados de formatos poligonais encontrados de forma agrupada na amostra solubilizada a 1240 °C. As Figuras A30, A32, A34, A36 e A38 apresentam o SAEDP dos precipitados poligonais e nas Figuras A31, A33, A35, A37, A39 e A41 as possíveis identificações.



Figura A29: Imagem de precipitados formato quadrado e acicular



Figura A30: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na Figura A29.



Figura A31: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A30.



Figura A32: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na Figura A29.



Figura A33: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A32.



Figura A34: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na Figura A29.



Figura A35: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A34.



Figura A36: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na Figura A29.



Figura A37: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A36.



Figura A38: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na Figura A29.



Figura A39: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A38.

A Figura A40 mostra uma região com precipitados eutéticos do tipo arredondado encontrados na amostra solubilizada a 1240 °C. A Figura A41 mostra a SAEDP dos precipitados e na Figura A40 a possível identificação.



Figura A40: Imagem do precipitado eutético tipo arredondado



Figura A41: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na Figura A40.



Figura A42: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A41.

A Figura A43 mostra uma região com precipitados de formato poligonais encontrados na amostra solubilizada a 1240 °C. As Figuras A44 e A46 mostram a SAEDP dos precipitados poligonais mostrados nas Figuras A43, A45 e A47 as possíveis fases encontradas.



Figura A43: Imagem de precipitados tipo quadrado



Figura A44: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) da matriz austenítica mostrada na Figura A43.



r1= 3,36 r2= 2,195 θ=89,3° Corresponde a matriz cfc, eixo de zona [1,2,1]

Figura A45: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A44.



Figura A46: Padrão de difração por área selecionada (SAEDP) dos precipitados mostrados na Figura.


Figura A47: Identificação da possível fase referente ao SAEDP da Figura A46.

Anexo VI : Exemplos de aplicação de materiais resistentes à corrosão

Planta de lavagem de polpa

A lavagem de polpa implica na exposição dos materiais de construção a fortes agentes oxidantes contendo cloreto, às vezes com pH negativo. Ligas de titânio e ligas de níquel podem sofrer corrosão uniforme nesse tipo de ambiente. Sendo uma liga a base de ferro, o 654 SMO é resistente à corrosão uniforme em peróxidos, corrosão transpassiva em dióxido de cloro e também muito resistente à corrosão por pites e fresta. A Tabela A9 apresenta resultados de ensaios de corrosão por fresta indicando a temperatura crítica de corrosão para cada material avaliado. A Tabela A10, apresenta valores comparativos de corrosão uniforme nos materiais superduplex (A 890 Gr.5A) e superaustenítico (A 743 Gr.CK35MN) que foram submetidos a 70°C por 365 dias, pH 5-6, simulando a condição real de utilização.

Tabela A9: Temperatura crítica de corrosão por fresta de materiais imersos em solução de água com 3,5% de NaCl (Olsson, 1998).

Ν	Temperatura		
ASTM	DIN	Comercial	corrosão por fresta (°C)
A 743 Gr. CF8M	1.4408	4408 (316L)	5
A 890 Gr 3A	1.4462	SAF 2507	55
A 743 CK35MN	1.4652	654 SM0	100

Tabela A10: Taxa de corrosão uniforme em aços inoxidáveis soldados, submetidos à situação real de utilização por 365 dias, a 70°C e pH 5-6 em uma torre de lavador de polpas (Olsson, 1998).

Material			Taxa de Corrosão
ASTM	ASTM DIN Comercial		mm/ano
A 890 Gr 5A	1.4410	SAF 2507	0,001
A 743 CK35MN	1.4652	654 SM0	0,001

Nota: Nem pite, nem corrosão por fresta apareceram nas ligas.

Plantas farmacêuticas

O sistema de descarga de gases em indústrias farmacêuticas expõe o material a gases agressivos como o cloreto de hidrogênio e solventes na forma de hidrocarbonetos clorados, que podem causar corrosão uniforme. Sais depositados podem produzir condições para corrosão por fresta (Tabela A11).

Tabela A11: Resultado da exposição dos materiais em uma planta de ácido ascórbico, pelo período de um mês. Concentração de 10% de NaCl e 1% de hipocloreto de sódio a 50°C (Olsson, 1998).

Material		Perda de peso	Dita (mm)	Corrosão por	
ASTM	DIN	Comercial	g/m ² h	Pite (mm)	fresta (mm)
A 743 Gr. CF8M	1.4408	4408 (316L)	0,84	0,90	1,40
A 890 Gr 3A	1.4462	SAF 2505	0,04	0,25	0,40
A 743 CK35MN	1.4652	654 SM0	0,01	0,00	0,00

Desulfurização de gás de combustão

Os gases resultantes da queima de combustíveis fósseis contêm enxofre, apesar da quantidade irá depender do tipo de combustível usado. As condições nas plantas de desulfurização de gases também podem ser agressivas devido a presença de cloretos, fluoretos e brometos. A Tabela A12 apresenta alguns resultados de materiais utilizados em lavador de gás de planta de desulfurização.

Tabela A12: Resistência à corrosão em materiais testados em um lavador de gás com 70.000 ppm de íons de cloreto, pH 5 a 5,5 e temperatura de 55°C (Olsson 1998).

Material		Perda de peso	Dite (mm)	Corrosão por	
ASTM	DIN	Comercial	g/m ² h		fresta (mm)
A 743 Gr. CF8M	1.4408	4408 (316L)	3,87	0,20	>1,00
A 890 Gr 5A	1.4410	SAF 2507	0,016	0,00	0,10
A 743 CK35MN	1.4652	654 SM0	0,004	0,00	0,00

Planta de incineração de Composto Orgânicos

Os gases oriundos da incineração de compostos orgânicos podem conter cloreto de hidrogênio e fluoreto de hidrogênio devido da presença de diferentes tipos de polímeros encontrados nesses materiais. Isso produz condições muito agressivas para o equipamento de limpeza de gás. Um estudo foi feito expondo quatro tipos de aços inoxidáveis às condições reais de utilização. A Tabela A13 mostra o comportamento dos aços superduplex e o superaustenítico para essa aplicação.

Material		Perda de peso		Corrosão por	
ASTM	DIN	Comercial	(g/m^2h)	Pite (mm)	fresta (mm)
A 890 Gr 5A	1.4410	SAF 2507	0,052	1,40	0,50
A 743 CK35MN	1.4652	654 SM0	0,005	0,00	0,17

Tabela A13: Dados de corrosão de uma planta de incineração de resíduos orgânicos (Olsson, 1998)

Bombeamento de água do mar

As bombas centrífugas são utilizadas nos mais variados processos hidráulicos como: transferência de água numa estação de bombeamento, plantas de tratamento de esgoto, trocadores de calor, alimentação de caldeiras, extração de petróleo em plataformas marítimas, este último processo talvez seja o que mais exige em termos de resistência à corrosão dos materiais. A Figura A48 mostra, em corte, um dos equipamentos mais modernos utilizado para injeção de água do mar no poço de petróleo. Todos os materiais utilizados nesse equipamento que entram em contato com o líquido bombeado são de aço inoxidável resistente à corrosão severa.



Figura A48: Desenho em corte do conjunto principal de uma bomba de injeção de água no poço de petróleo (Sulzer, 2008).

A exposição à água do mar faz com que o material sofra principalmente, corrosão por pite e por frestas. A água do mar, em virtude da presença acentuada de sais (Tabela A14), é um

eletrólito por excelência. Outros constituintes, como gases dissolvidos, podem acelerar os processos corrosivos (Abraco, 2007).

Componente	Quantidade (g / litro)
Cloreto (Cl ⁻)	18,9799
Sulfato (SO ⁻)	2,6486
Bicarbonato (HCO)	0,1397
Brometo (Br)	0,0646
Fluoreto (F ⁻)	0,0013
Ácido Bórico (H ₃ BO ₃)	0,0260
Sódio (Na ⁺)	10,5561
Magnésio (Mg ²⁺)	1,2720
Cálcio (Ca ²⁺)	0,4001
Potássio (K ⁺)	0,3800
Estrôncio (Sr ²⁺)	0,0133

Tabela A14: Composição média da água do mar (Abraco, 2007)

A condição crítica para a corrosão é uma combinação entre temperatura, tensão, erosão, cavitação, fretas, ou seja o conjunto de fatores a que um material de uma bomba é submetido. Um teste de campo feito em uma planta de dessalinização é mostrado na Tabela A15.

Tabela A15: Resistência à corrosão em água do mar saturada, 20.000 ppm de cloretos, 100°C de temperatura por 28 meses. Testes feitos em planta de dessalinização (Olsson, 1998).

Material		Quantidade de Profe	Profundidade	Tipo de	
ASTM	DIN	Comercial	Ataque	máxima (mm)	corrosão
A 743 Gr. CF8M	1.4408	4408 (316L)	99	0,14	pite + fresta
A 890 Gr 3A	1.4462	SAF 2505	25	0,14	pite + fresta
A 743 CK35MN	1.4652	654 SM0	0	0	-

Plataformas de extração de petróleo

As plataformas de extração de petróleo são ambientes onde o material é submetido à corrosão generalizada, corrosão sob tensão, por fresta, pite e com isso existe uma grande preocupação entre especificar o material adequado e dimensionar os equipamentos com base nisso. Os altos custos de manutenção dos equipamentos, das tubulações e das estruturas para as várias instalações promovem dúvidas sobre a qualidade dos materiais desenvolvidos previamente e, ao mesmo tempo, desenvolvem pesquisas para seleção de materiais mais adequados. Uma grande preocupação, por exemplo, é com a redução de peso dos sistemas mecânicos de uma plataforma. Materiais poliméricos estão sendo utilizados em larga escala em determinados tipos de equipamentos, porém para algumas condições de tensão e temperatura. Os aços inoxidáveis, ligas de níquel e titânio são aplicados em uma gama maior de temperatura e condições hidrodinâmicas (Khalid, 2003). Os aços inoxidáveis superausteníticos apresentam boa resistência à corrosão e resistência mecânica adequada para esse tipo de aplicação (Eriksen, 1985).