

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais-  
PPGEMM

AVALIAÇÃO DE ALTERAÇÕES MICROESTRUTURAIS EM UM AÇO  
AISI 316 QUE OPEROU EM ELEVADA TEMPERATURA

CARLOS EDUARDO FORTIS KWIETNIEWSKI

Dissertação para obtenção do título de Mestre  
em Engenharia

Porto Alegre  
1996

ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais-  
PPGEMM

AVALIAÇÃO DE ALTERAÇÕES MICROESTRUTURAIS EM UM AÇO  
AISI 316 QUE OPEROU EM ELEVADA TEMPERATURA

CARLOS EDUARDO FORTIS KWIETNIEWSKI

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais-PPGEMM, como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.  
Área de concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre  
1996

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Telmo Roberto Strohaecker

Banca Examinadora:

Prof. Aleir Antônio Fontana de Paris, UFSM

Prof. Altair Soria Pereira, DEMAT/EE/UFRGS

Prof. Iduvirges Lourdes Müller, PPGEMM/UFRGS

Coordenador Dr Telmo Roberto Strohaecker

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker pela orientação, apoio e amizade.

Ao prof. Dr. Francisco Jose Kiss pelo apoio, dicas e sugestões.

Ao prof. Dr. Altair Soria Pereira pela orientação nas análises do padrões de difração de raios X.

A amiga Gelsa Edith Englert pela orientação nos ensaios potenciodinâmicos e extração eletrolítica de precipitados.

A amiga Liane Roldo pelo auxílio nas análises metalográficas.

Ao amigo Paulo E. Gobbi pelo auxílio nos ensaios de mecânica da fratura (CTOD).

Ao CNPq pela oportunidade de participar deste trabalho de pesquisa como bolsista.

Ao instituto de física pela possibilidade de realização dos testes de difração de raios X.

Ao LAPEC pela possibilidade de realização dos testes eletroquímicos.

A todos os colegas que tornaram este período tanto instrutivo quanto divertido.

## RESUMO

Este trabalho buscou caracterizar e avaliar o efeito fragilizante da fase- $\sigma$  e demais fases formadas, em tubulações de aço inoxidável austenítico AISI 316, que estiveram em operação durante 80.000 horas a 660°C. Estas tubulações faziam parte do sistema aquecimento / reação ( área quente ) de uma unidade de processamento petroquímico de hidrodealquilação de tolueno. Medidas de propriedades de tenacidade destes materiais revelaram uma significativa queda da energia absorvida pelo ensaio de impacto Charpy-V.

Os experimentos realizados incluem avaliação metalográfica, ensaios potenciodinâmicos, extração eletrolítica de precipitados, caracterização de fases por difração de raios X, bem como medidas de algumas propriedades mecânicas.

Os resultados indicaram a ocorrência do envelhecimento metalúrgico, com a formação de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ , fase- $\sigma$  e fase- $\eta$  que explicam a baixa tenacidade.

## ABSTRACT

This work aims to characterize and to evaluate the embrittlement effect of the  $\sigma$ -phase and other formed phases in AISI 316 austenitic stainless steel tubes which were exposed to temperature around 660°C during 80,000 hours. These tubes were used in a heating / reaction system ( hot area )of a petrochemical process unit. Measurements of toughness properties of this materials showed low values in the Charpy-V impact test.

The performed experiments included metallographic evaluation, potentiodynamic tests, eletrolytic extraction, phase characterization by X-ray diffraction and measurements of some mechanical properties.

The results indicated a aging process with the formation of  $M_{23}C_6$  type carbide,  $\sigma$ -phase and  $\eta$ -phase which justify the low toughness of these materials.

# 1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos contendo molibdênio, como o AISI 316, têm encontrado vasta aplicação em plantas geradoras de vapor e em indústrias petroquímicas. Devido as suas boas propriedades mecânicas à elevada temperatura, excelente resistência à corrosão e fabricabilidade, estes aços são também usados como materiais estruturais e como ligas de revestimento em reatores nucleares convencionais e avançados. Contudo, longos tempos de exposição destas ligas a elevadas temperaturas causam a decomposição da matriz austenítica, resultando na formação de carbonetos e fases intermetálicas.

Numerosas investigações sobre as mudanças nas propriedades destas ligas ocorridas durante o envelhecimento têm sido reportadas<sup>(12,15,16)</sup>. Infelizmente os dados da literatura sobre as mudanças microestruturais ocorridas durante longos tempos de serviço à elevada temperatura e a sua correlação com as mudanças nas propriedades mecânicas, físicas e químicas são escassas e, muitas vezes, contraditórias<sup>(3,15)</sup>.

Das diversas fases que se formam nestes aços, a fase- $\sigma$  talvez seja a de maior importância, visto que leva a uma grande fragilização destas ligas. A fragilização pela formação deste intermetálico ( fase- $\sigma$ , nominalmente 50%Fe e 50%Cr ) é evidenciada pela deterioração das propriedades de ductilidade e tenacidade destes materiais, principalmente neste último caso, na resistência ao impacto. O efeito deletério sobre estas propriedades é mais significativo à temperatura ambiente<sup>(3)</sup>. Por outro lado, não existe um

consenso entre os pesquisadores quanto à influência da fase- $\sigma$  nas propriedades de aços austeníticos a elevada temperatura. Entretanto, à temperatura ambiente, existe uma grande preocupação quanto à formação deste intermetálico, já que, por ser extremamente dura e frágil, a fase- $\sigma$  não consegue acompanhar as deformações e as acomodações de tensões a que a matriz austenítica ( de grande ductilidade ) está sujeita durante as paradas e partidas dos equipamentos, o que pode levar ao surgimento de defeitos nestas estruturas.

Não foram raras as vezes que tubulações inteiras destas ligas tiveram que ser substituídas por apresentarem as propriedades mecânicas bastante deterioradas, como consequência da formação desta fase<sup>(20)</sup>.

Assim, este trabalho teve como objetivo caracterizar e avaliar a influência da fase- $\sigma$  e demais fases formadas durante o envelhecimento na deterioração das propriedades mecânicas de tubulações de aço AISI 316, que estiveram em serviço durante 80.000 horas a 660°C.

Muitas vezes a caracterização destas fases não é trivial. Existem técnicas bastante sofisticadas de metalografia que por ataque químico simples ou eletrolítico seletivo podem, por diferenças de contraste e cor, caracterizar algumas das fases presentes no complexo aspecto microestrutural que estas ligas podem apresentar.

Entretanto estas técnicas não são sempre totalmente aplicáveis devido às pequenas dimensões dos precipitados. Daí surge a necessidade do desenvolvimento de outras técnicas de caracterização,



como a difração de raios X, que apresentem um maior grau de confiabilidade.

O emprego de análise por microsonda em dispersão em energia, por exemplo, não é totalmente confiável, uma vez que a fase- $\sigma$  apresenta-se normalmente na forma de finos precipitados dificultando sua determinação.

Portanto, com a intenção de melhor identificar estas fases, foram aplicadas técnicas convencionais de metalografia, ensaios de polarização potenciodinâmica, extração eletrolítica de precipitados e caracterização de fases por difração de raios X.

Já a alteração das propriedades mecânicas foi avaliada por medidas de dureza Brinell, ensaio de impacto Charpy, mecânica da fratura elasto-plástica e fractografia.

Adicionalmente, foi realizado um tratamento térmico de recozimento visando a solubilização das fases formadas durante o envelhecimento a fim de verificar a possibilidade de recuperar as propriedades mecânicas deterioradas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os aços inoxidáveis caracterizam-se por possuírem um conteúdo de cromo de, no mínimo, 12%, com ou sem outros elementos de liga. A característica de inoxidabilidade e resistência à corrosão destas ligas é atribuída à presença de um filme de óxido passivante, a base de cromo, na superfície destes materiais<sup>(1)</sup>.

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam um conteúdo combinado total de cromo, níquel e manganês de 24% ou mais, com o conteúdo de cromo acima de 16%. Este elemento garante a resistência à corrosão e à oxidação, enquanto que o níquel e o manganês estabilizam a austenita, quando o aço é resfriado rapidamente até a temperatura ambiente. A quantidade de austenita depende da composição do aço, assim como a microestrutura final, que pode ser totalmente austenítica ou conter uma certa quantidade de ferrita<sup>(1)</sup>.

### 2.1 A FASE- $\sigma$

A fase- $\sigma$  é um intermetálico duro e frágil que apresenta uma estrutura cristalina tetragonal complexa com 30 átomos por célula unitária. A dureza desta fase está em torno de 68 Rockwell C, e a fragilidade que este precipitado confere aos aços inoxidáveis austeníticos é avaliada, principalmente, pelo ensaio de impacto Charpy-V.

#### 2.1.1 A formação da fase- $\sigma$ em ligas comerciais

A formação da fase- $\sigma$  é de grande interesse em ligas comerciais, particularmente em aços inoxidáveis, devido ao seu efeito maléfico

sobre as propriedades destes aços. Um aço susceptível à formação desta fase, se aquecido por tempo suficiente na faixa de temperatura de 600 a 900°C, desenvolverá a fase- $\sigma$  causando a fragilidade do material, sendo esta mais intensa à temperatura ambiente.

Desde que muitos aços comerciais susceptíveis à formação da fase- $\sigma$  estão baseados no sistema ferro-cromo, parece bastante apropriado se discutir com mais detalhes este sistema.

### **2.1.2 O diagrama de fase ferro-cromo**

A fase- $\sigma$  existe como fase única para todo o intervalo de composição de 46-52% de cromo, decompondo-se em ferrita a partir de um limite superior de temperatura de aproximadamente 810°C, como mostra a figura 1.

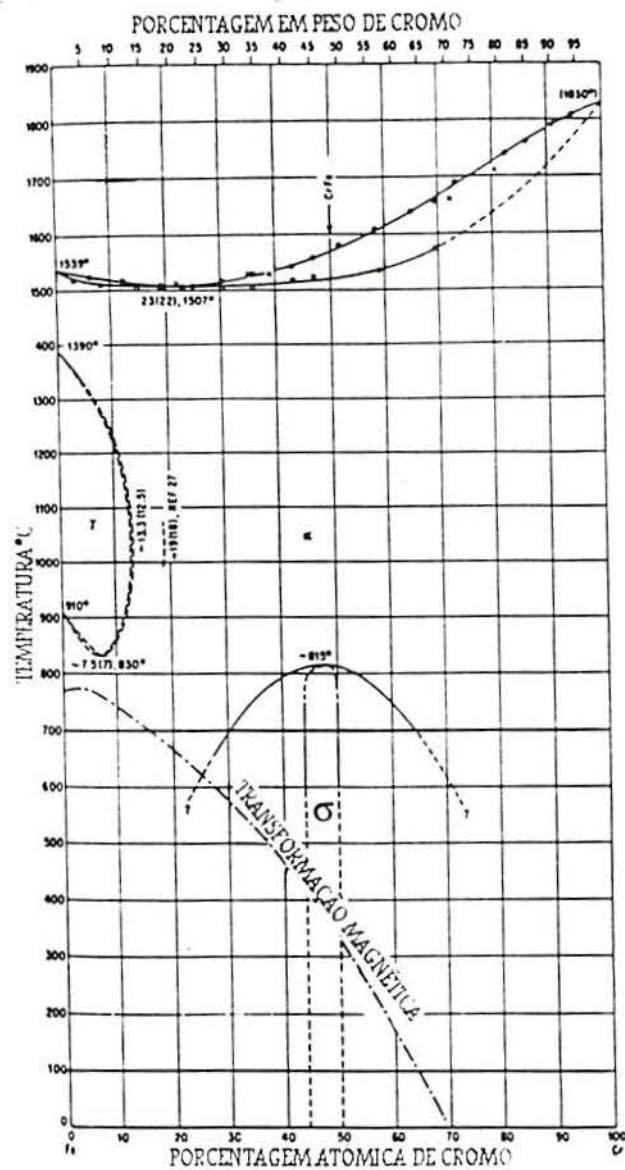


Figura 1 - Diagrama de fase ferro-cromo<sup>(3)</sup>.

### 2.1.3 O efeito da fase- $\sigma$

#### 2.1.3.1 Propriedades a temperatura ambiente:

À temperatura ambiente, o teste mais sensível para avaliar a influência da fase- $\sigma$  em uma liga é a determinação da resistência ao impacto<sup>(18)</sup>.

Já os efeitos negativos da fase- $\sigma$  nas outras propriedades mecânicas não são tão marcantes. Em alguns casos, certas

propriedades podem até mesmo ser incrementadas, tais como a resistência à tração e a dureza. Nestes casos, onde a resistência aumenta, pode-se mostrar que este incremento é devido a dispersão das partículas de fase- $\sigma$  dentro dos grãos austeníticos<sup>(3)</sup>.

### 2.1.3.2 Propriedades a alta temperatura:

A altas temperaturas, a fase- $\sigma$  pode ter um efeito benéfico em algumas propriedades, como mostra a figura 2. Lena, citado por Hall<sup>(3)</sup>, afirma que aços que contenham fase- $\sigma$  podem reter alguma ductilidade a elevadas temperaturas podendo, assim, ser usados em aplicações onde a resistência ao choque não é importante.

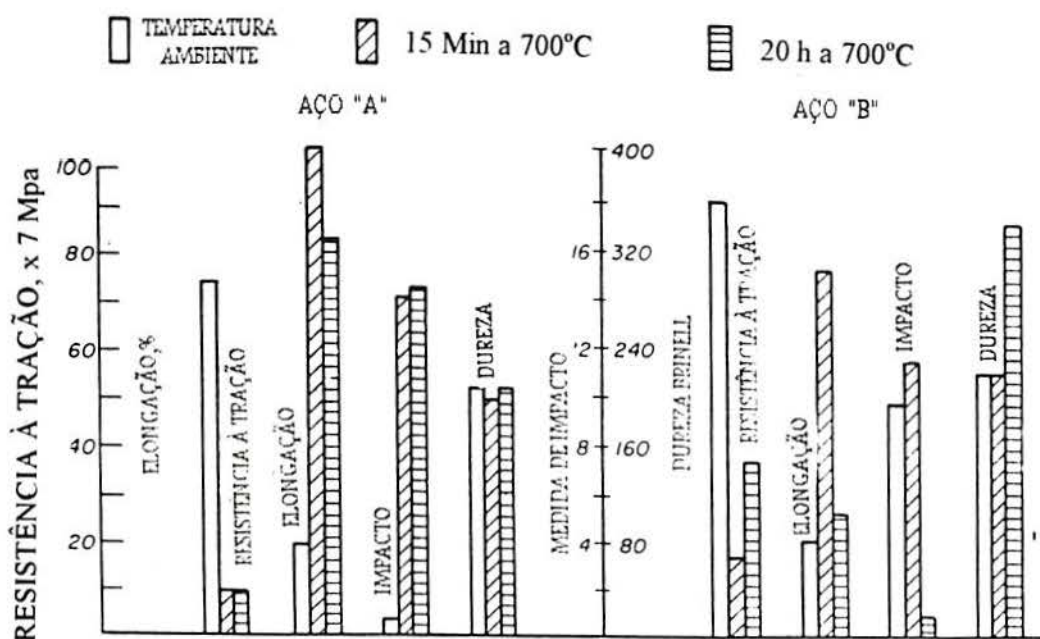


Figura 2 - Propriedades a alta temperatura de aços com fase- $\sigma$  (o aço A contém 0.21C, 0.68Mn, 0.92Si, 0.26 Ni e 23.8Cr e o aço B contém: 0.13C, 0.74Mn, 0.71Si, 4.1Ni, 25.2Cr e 1.47Mo)<sup>(3)</sup>.

### 2.1.3.3 Efeito da fase- $\sigma$ na corrosão:

Grandes partículas de fase- $\sigma$  não afetam a resistência à corrosão das ligas. Contudo, partículas finamente dispersas desta fase, particularmente em torno dos contornos de grão, reduzem marcadamente a resistência ao ataque pelos ácidos nítrico e sulfúrico em particular, embora os efeitos de outros ácidos não sejam grandes<sup>(3)</sup>.

## 2.2 A SUSCEPTIBILIDADE DE FORMAÇÃO DE FASE- $\sigma$ EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Em aços inoxidáveis o cromo é o elemento que confere resistência à corrosão. Contudo, a presença de grandes quantidades deste elemento pode incentivar a formação da fase- $\sigma$ .

Nicholson, citado por Sasmal<sup>(4)</sup>, afirma que em ligas de Fe-Cr-Ni, um terço mínimo de 18% de cromo é necessários para induzir a formação de fase- $\sigma$ . Já Hull, referido por Sasmal<sup>(4)</sup>, tem estudado o efeito de outros elementos de liga na tendência de um aço formar a fase- $\sigma$  em termos de um "cromo equivalente". Weingand e Doruk, citados por Sasmal<sup>(4)</sup>, sugeriram que a fase- $\sigma$  não pode acomodar carbono em seu reticulado e, baseados nisto, Weiss e Stickler<sup>(5)</sup> propuseram que o nível de carbono da matriz austenítica deveria ser reduzido até um certo valor crítico, antes que as fases intermetálicas pudessem se formar. Assim, de acordo com Grot e Spruiell, citados por Sasmal<sup>(4)</sup>, é o "cromo equivalente efetivo", avaliado após a precipitação dos carbonetos, que irá determinar a tendência de uma liga em formar a

fase- $\sigma$ , bem como outros intermetálicos, tais como a fase- $\chi$  (Chi) e fase- $\eta$  (Laves).

A tendência de uma determinada liga em formar a fase- $\sigma$  é, aparentemente, baixa quando o valor do "cromo equivalente" (cromo equivalente = Cr + 0.31Mn + 1.76Mo + 0.97W + 2.02V + 1.58Si + 2.44Ti + 1.7Nb + 1.22Ta - 0.226Ni - 0.177C) cair abaixo de 18%).

A tabela 1<sup>(5)</sup> apresenta algumas características, tais como simetria cristalina, parâmetros de rede e composição das diversas fases que podem se formar em aços inoxidáveis austeníticos AISI 316 e 316L.

Tabela 1 - Estrutura cristalina e composição das fases formadas no aço inoxidável austenítico AISI 316 e 316L, respectivamente<sup>(5)</sup>.

Fase	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede (Angstroms)		Composição (% peso)	
		Weiss e Stickler <sup>(5)</sup>	Literatura	Weiss e stickler <sup>(5)</sup>	Literatura
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	CFC	a <sub>0</sub> = 10,569 a <sub>0</sub> = 10,676	a <sub>0</sub> =10,680 <sup>(30)</sup> a <sub>0</sub> =10,638 <sup>(31)</sup>	14Mo-63Cr- 18Fe-5Ni (Cr <sub>16</sub> Fe <sub>5</sub> Mo <sub>2</sub> )C <sub>6</sub>	(Cr <sub>17</sub> Fe <sub>4.5</sub> Mo <sub>1.5</sub> )C <sub>6</sub> <sup>(30)</sup> (FeCr) <sub>23</sub> C <sub>6</sub> <sup>(31)</sup>
M <sub>6</sub> C	CFC	a <sub>0</sub> = 10,95	a <sub>0</sub> =10,85 <sup>(32)</sup> a <sub>0</sub> =11,11 <sup>(33)</sup>		(Cr, Co, Mo, Ni) <sub>6</sub> C <sup>(31)</sup> Fe <sub>3</sub> Mo <sub>3</sub> C <sup>(34)</sup>
Sigma	Tetragonal	a <sub>0</sub> = 8,828 c <sub>0</sub> = 4,597 a <sub>0</sub> = 8,832 c <sub>0</sub> = 4,599	a <sub>0</sub> =8,799 <sup>(3)</sup> c <sub>0</sub> =4,544 <sup>(3)</sup> a <sub>0</sub> =9,188 <sup>(3)</sup> c <sub>0</sub> =4,812 <sup>(3)</sup>	11Mo-29Cr- 55Fe-5Ni  (Fe, Ni) <sub>x</sub> (Cr, Mo) <sub>y</sub>	FeCr <sup>(37)</sup> , FeMo <sup>(3)</sup> , Fe (CrMo) <sup>(3)</sup>
Chi	CCC	a <sub>0</sub> = 8,878	a <sub>0</sub> =8,920 <sup>(35)</sup> a <sub>0</sub> =8,878 <sup>(36)</sup>	22Mo-21Cr- 52Fe-5Ni	Fe <sub>36</sub> C <sub>12</sub> Mo <sub>10</sub> <sup>(35)</sup>  (FeNi) <sub>36</sub> <sup>(3)</sup> Cr <sub>18</sub> Mo <sub>4</sub> <sup>(30)</sup>
Laves	Hexagonal	a <sub>0</sub> = 4,73 c <sub>0</sub> = 7,72	a <sub>0</sub> =4,744 <sup>(37)</sup> c <sub>0</sub> =7,725 <sup>(37)</sup>	45Mo-11Cr- 38Fe-6Ni	Fe <sub>2</sub> Mo <sup>(37)</sup>
Matriz ( $\gamma$ )	CFC	a <sub>0</sub> = 3.598	a <sub>0</sub> =3.595 <sup>(30)</sup>	2.66Mo- 17.3Cr- bal.Fe-13.1Ni	1.99Mo-16.3Cr- bal.Fe- 15.85Ni <sup>(30)</sup>

Em resumo, o que realmente interessa para a formação da fase- $\sigma$  é o "cromo equivalente efetivo" da matriz após a precipitação dos carbonetos. Se este se apresentar acima de um determinado valor mínimo, haverá condições para a formação desta fase.

## 2.3 A NUCLEAÇÃO DA FASE- $\sigma$ EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Os aços 18Cr-8Ni e 18Cr-12Ni com adições de elementos estabilizadores da ferrita, depois do tratamento de solubilização, podem apresentar uma certa quantidade de ferrita- $\delta$ . Esta possui uma concentração de cromo e elementos estabilizadores da ferrita superior a da austenita ( tabela 2 ). A ferrita- $\delta$  além de possuir um maior conteúdo de cromo, apresenta uma taxa de difusão dos elementos de liga aproximadamente 100 vezes maior do que a austenita. Assim, nos primeiros estágios do recozimento na faixa de temperatura de 600 a 900°C do aço solubilizado, a ferrita- $\delta$  dissocia-se e se transforma em carbonetos  $M_{23}C_6$  e austenita. Os  $M_{23}C_6$  nucleiam nas interfaces austenita/ferrita, as quais fornecem sítios convenientes, visto que estas são superfícies de contato entre a ferrita enriquecida em cromo e a austenita rica em carbono. Os carbonetos  $M_{23}C_6$  crescem como lamelas para dentro dos grãos de ferrita. A ferrita adjacente aos carbonetos torna-se empobrecida em cromo e transforma-se em austenita pela migração dos contornos de grão da austenita para a ferrita<sup>(6)</sup>.



Tabela 2 - Conteúdo dos principais elementos na ferrita- $\delta$  e na austenita no aço AISI 316 solubilizado ( peso % )<sup>(6)</sup>.

Fase	Cr	Mo	Ni	Fe
Austenita	18	1.7	12	67
Ferrita- $\delta$	25	3.0	8.0	64

O recozimento do aço AISI 316 Ti ( estabilizado com titânio ) na faixa de temperatura de 600 a 900°C, o qual contém quantidades adicionais de elementos estabilizadores da ferrita como o molibdênio, leva à transformação gama-alfa ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ). A presença da ferrita foi observada depois do recozimento na faixa de temperatura de 873-1173K (600-900°C). Mudanças no conteúdo da fase- $\alpha$  (ferromagnética) coincidem com o processo de desintegração da ferrita- $\delta$ , seguida pela transição  $\gamma \rightarrow \alpha$ . No primeiro estágio de recozimento, a quantidade de fase- $\alpha$  é reduzida quase a zero pela desintegração da ferrita- $\delta$ . Contudo, o recozimento leva à transformação  $\gamma \rightarrow \alpha$ , causando um aumento no conteúdo da fase- $\alpha$  (figura 3). Esta transformação é acompanhada por uma distribuição não uniforme dos elementos de liga entre a fase- $\alpha$  e a austenita<sup>(6)</sup>. Esta desestabilização da austenita, durante o recozimento, é causada pela precipitação de fases intersticiais, principalmente carbonetos. A fase- $\alpha$  que se forma a partir desta desestabilização torna-se enriquecida em elementos estabilizadores da ferrita em comparação com a austenita e pobre em elementos estabilizadores da austenita. O maior cromo equivalente na fase- $\alpha$  confere a esta uma maior susceptibilidade à formação da fase- $\sigma$ . A velocidade de formação da

fase- $\sigma$ , neste caso, é muito maior se comparado com a formação desta fase diretamente a partir da austenita, ou seja, em um recozimento a 1073K (800°C), a fase- $\sigma$  aparece após 29h quando nucleada a partir da ferrita e, aproximadamente, 450h para nuclear a partir da austenita.

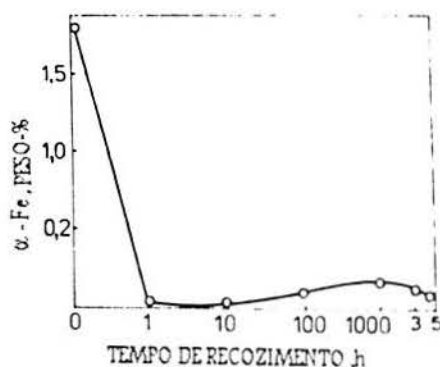


Figura 3 - Variações do conteúdo de fase- $\alpha$  no aço AISI 316Ti durante recozimento a 1023K (750°C) <sup>(6)</sup>.

## 2.4 A INFLUÊNCIA DE ALGUNS ELEMENTOS DE LIGA NA FORMAÇÃO DA FASE- $\sigma$

O que confere a propriedade de inoxidabilidade a um aço é o seu teor de cromo. Entretanto, muitas vezes, o teor de cromo efetivo é reduzido pela precipitação de carbonetos a base de cromo durante o envelhecimento do material. Esta precipitação, normalmente em contorno de grão, tem como resultado um fenômeno denominado sensitização, ou seja, queda na resistência à corrosão das regiões adjacentes aos carbonetos que ficam empobrecidos em cromo, o que pode propiciar a corrosão intergranular do aço. Assim, certos elementos, tais como o Ti, Nb, Ta e o Mo são adicionados aos aços a fim de evitar tal fenômeno. Por possuírem maior afinidade pelo

carbono do que o cromo, estes irão reagir com aquele preferencialmente. Contudo, a adição destes elementos pode acelerar a formação da fase- $\sigma$  nestes aços<sup>(14)</sup>. Um exemplo disso pode ser observado no recozimento do aço AISI 316 Ti. Como mencionado no item anterior, o recozimento deste aço leva à transformação ferro-gama→ferro-alfa, como resultado da desestabilização da austenita causada pela precipitação de carbonetos. Esta transformação é acompanhada por uma distribuição não uniforme dos elementos de liga entre a fase-alfa e a austenita<sup>(11)</sup>. A fase- $\alpha$ , enriquecida em cromo e outros elementos estabilizadores da ferrita, exibe uma maior tendência para a formação da fase- $\sigma$  do que a austenita, já que a ferrita apresenta composição química mais próxima a da fase- $\sigma$ .

Em ligas duplex (aços inoxidáveis austenítico-ferríticos), adições de nitrogênio( estabilizador da austenita ), que irão formar nitretos de ferro-cromo, podem reduzir a quantidade de ferrita formada, levando a um aumento da velocidade de formação da fase- $\sigma$  no envelhecimento destas ligas<sup>(7,8,16)</sup>. Pela análise da tabela 3 percebe-se que a quantidade de ferrita diminui simultaneamente com o aumento do conteúdo de nitrogênio, levando à redução da resistência dos aços inoxidáveis austeníticos-ferríticos<sup>(7)</sup>.

**Tabela 3 - Variação da quantidade de ferrita- $\delta$  em função dos elementos de liga no aço inoxidável austenítico-ferrítico<sup>(7)</sup>.**

Denominação do aço	Conteúdo dos elementos químicos (% peso)			Quantidade de ferrita (%)
	Mn	Mo	N	
1	4.8	0.6	0.01	65
2	2.8	2.2	0.19	50
3	0.9	2.1	2.1	35

O conteúdo atômico total dos elementos de liga na ferrita e o seu conteúdo médio nos aços estão apresentados na tabela 4.

Pode-se afirmar, com base na tabela 4, que a tendência dos aços sob investigação em formar fase- $\sigma$  está diretamente relacionada com a diferença que a solução sólida- $\alpha$  apresenta em relação aos elementos formadores de ferrita e austenita, elementos alfégenos e gamágenos respectivamente. Sendo um vigoroso elemento estabilizador da austenita, o nitrogênio diminui a quantidade da solução sólida- $\alpha$ , contudo aumenta a sua concentração pontual em elementos que contribuem para a formação da fase- $\sigma$ , principalmente o cromo e o molibdênio.

**Tabela 4 - Conteúdo atômico total dos elementos de liga na ferrita e o seu conteúdo médio nos aços inoxidáveis austeníticos-ferríticos (os conteúdos dos elementos formadores da ferrita e austenita estão apresentados no numerador e denominador respectivamente)<sup>(7)</sup>.**

Aço	Conteúdo atômico dos elementos (%)		
	Na ferrita	No aço	Diferença
1	33.33/13.54	31.45/15.17	+1.88/-1.63
2	38.29/10.99	34.26/13.39	+4.03/-2.40
3	44.84/5.99	37.06/9.23	+7.78/-3.24

Assim, no desenvolvimento de novas ligas, deve-se avaliar a tendência fragilizante de cada elemento, antes da adição destes, com o intuito de incrementar características físicas ou químicas. Por exemplo, mesmo que o Mo, W e V aumentem a resistência mecânica, sabe-se que adições substanciais destes elementos causam a fragilização. Assim, o nível de resistência desejado poderia ser alcançado por pequenas, mas efetivas adições de nitrogênio, boro e zircônio, os quais não afetariam substancialmente o comportamento ao impacto.

## 2.5 A CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA FASE- $\sigma$

Vários detalhes da formação da fase- $\sigma$  permanecem desconhecidos. Contudo, muitos são os fatores que, notoriamente, influenciam na formação desta, como por exemplo, o trabalho a frio antes do envelhecimento e a presença de outras fases, tais como a ferrita e carbonetos, principalmente os do tipo  $M_{23}C_6$ .

A cinética de formação da fase- $\sigma$  é dependente não só das condições de recozimento, mas também da composição química e da estrutura do aço austenítico.

Barcik<sup>(9)</sup> estudou a cinética de formação da fase- $\sigma$  em aços AISI 310, 314 e 316 Ti (variando os conteúdos de carbono e silício). O tratamento térmico de solubilização não levou a uma total dissolução dos carbonetos e outras fases (tabela 5). A presença de carbonetos não dissolvidos é devido ao alto teor de carbono, que supera o limite de solubilidade na austenita. Com o aumento da temperatura de solubilização, consegue-se diminuir a concentração destes carbonetos, causando, no entanto, também um aumento do grão austenítico.

**Tabela 5 - Condições de solubilização, conteúdo e tipo de carbonetos e outras fases não dissolvidas<sup>(9)</sup>.**

Aço AISI	Condições da solubilização			Conteúdo (%peso)	Fases não dissolvidas
	T (K)	t (h)	Resfriamento		
310S	1393	0.5	água	0	--
310	1393	0.5	água	1.2	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
314	1393	0.5	água	1.5	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
314	1493	0.25	água	1.2	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
316Ti	1523	0.5	água	0.6	TiC, TiN, Ti <sub>2</sub> S

Para o aço AISI 316 Ti, além das fases não dissolvidas, ocorre a formação de 1.8% em peso de ferrita- $\delta$ .

Após o tratamento de solubilização, os aços foram submetidos a um tratamento de recozimento isotérmico dentro do intervalo de 873-1173 K (600-900°C), para tempos acima de 10.000 horas.

A partir do conteúdo de fase- $\sigma$  formada em função do tempo de recozimento isotérmico, pode-se construir curvas TTTi (tempo-temperatura-transformação isotérmica) para a formação da fase- $\sigma$  nos

aços estudados (figura 4). As diferenças que devem ser observadas entre estas curvas indicam que a cinética de precipitação da fase- $\sigma$  depende da presença de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  não dissolvidos, durante o tratamento de solubilização. Nos aços com um conteúdo de carbono da ordem de 0.14% (AISI 310 e AISI 314), a fase- $\sigma$  se forma mais rapidamente à temperatura de 1073K (800°C). O mínimo tempo necessário para esta fase se formar, nesta temperatura, é de 3 horas para o AISI 310 e de 4 horas para o AISI 314. A menor taxa de formação da fase- $\sigma$  no AISI 314 foi atribuída ao maior tamanho do grão austenítico que este apresenta em relação ao AISI 310.

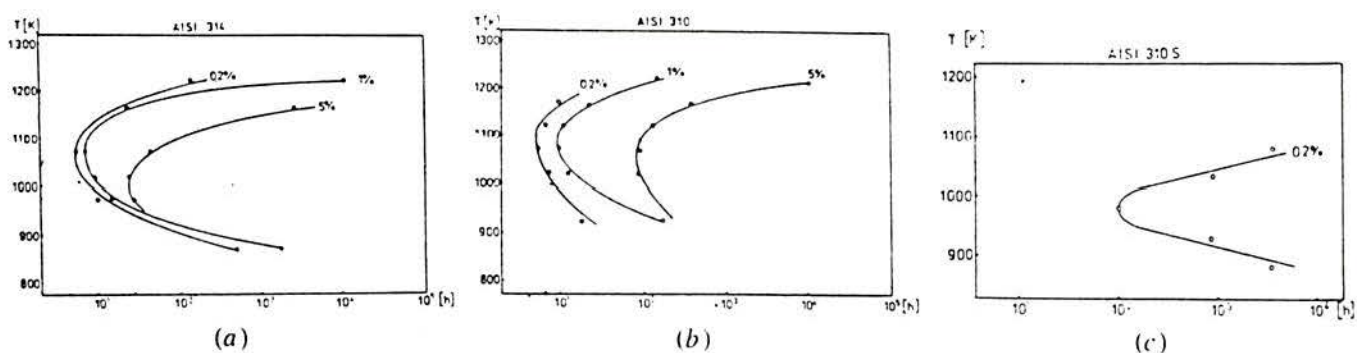


Figura 4 - Curvas TTTi (tempo-temperatura-transformação isotérmica) para a formação da fase- $\sigma$  nos aços: (a) AISI 314, (b) AISI 310, (c) AISI 310S<sup>(9)</sup>.

No primeiro estágio do processo de precipitação, a fase- $\sigma$  nucleou no contorno de interface entre os carbonetos  $M_{23}C_6$  não dissolvidos e a austenita. No aço AISI 310 S, a fase- $\sigma$  se formou muito lentamente e em pequenas quantidades. O tempo necessário para o aparecimento da fase- $\sigma$ , no AISI 310 S, durante recozimento a 800°C foi de, aproximadamente, 100 horas<sup>(9)</sup>.

A figura 5 apresenta a curva TTTi para o aço AISI 316 estabilizado com titânio (ver pg.11). A temperatura a qual a fase- $\sigma$

se forma mais rapidamente é de 1073K e o mínimo tempo necessário para se observar a presença desta fase é de 20 horas. Este tempo é quase 75 vezes menor do que o necessário para a fase- $\sigma$  aparecer no aço AISI 316 não estabilizado. Esta diferença na velocidade de precipitação pode ser atribuída ao diferente modo de formação. No aço estabilizado, a fase- $\sigma$  se forma via ferrita como resultado da desestabilização da austenita durante a precipitação dos carbonetos TiC, ao passo que no AISI 316 não estabilizado, a fase- $\sigma$  nucleia diretamente a partir da austenita e dos carbonetos  $M_{23}C_6$ .

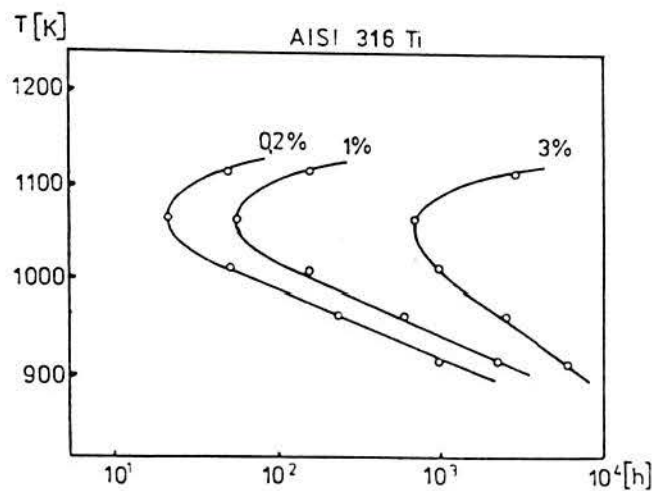


Figura 5 - Curva TTTi (tempo-temperatura-transformação isotérmica) para a formação da fase- $\sigma$  no aço AISI 316 estabilizado com titânio<sup>(9)</sup>.

Da mesma forma que Barcik<sup>(9)</sup>, Vitek e David<sup>(10,19)</sup>, estudando aços do tipo AISI 308 e 308 CRE (elementos residuais controlados), propuseram que é a nucleação, e não o crescimento, o passo controlador do processo de formação da fase- $\sigma$ .

No aço homogeneizado AISI 308, Vitek e David<sup>(10,19)</sup> descobriram que a estrutura ficou totalmente austenítica, sem carbonetos ou ferrita presentes. Contudo, o aço homogeneizado AISI 308 CRE apresentou uma



estrutura duplex com, aproximadamente, 5-10% de ferrita na matriz austenítica.

Após o envelhecimento destas ligas, quatro fases foram observadas: austenita, ferrita, fase- $\sigma$  e carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ . Considerando somente os três elementos majoritários, as fases apresentaram a seguinte composição química (% peso):

Austenita  $\rightarrow$  69% Fe, 23% Cr e 8% Ni

Ferrita  $\rightarrow$  68% Fe, 28% Cr e 4% Ni

Fase- $\sigma$   $\rightarrow$  59% Fe, 38% Cr e 3% Ni

Carboneto  $M_{23}C_6$   $\rightarrow$  17% Fe, 79% Cr e 4% Ni

Durante o envelhecimento do aço AISI 308, a primeira reação observada foi a formação dos carbonetos  $M_{23}C_6$ . Para as ligas com uma estrutura duplex (AISI 308 CRE), estes carbonetos se formaram nas interfaces ferrita/austenita. Com o decorrer do envelhecimento, ocorre a formação de fase- $\sigma$ . Pela análise dos vários corpos de prova envelhecidos, os autores observaram uma tendência a respeito da transformação da ferrita para fase- $\sigma$ . Tornou-se bastante raro encontrar um grão ferrítico parcialmente transformado. Ao invés disso, nos primeiros estágios do envelhecimento, as áreas iniciais de ferrita permaneciam intactas (exceto por alguma dissolução de carboneto) ou eram completamente transformadas em fase- $\sigma$ . O fato de que áreas de ferrita parcialmente transformadas eram raramente observadas, indica que uma vez iniciada a nucleação da fase- $\sigma$ , o subsequente crescimento era relativamente rápido.

A formação da fase- $\sigma$  é bastante lenta no aço homogeneizado totalmente austenítico ( AISI 308 ). Os primeiros sinais de formação desta fase só foram detectadas depois de 5000h de envelhecimento a 750°C. É também bastante conhecido que o trabalho a frio antes do envelhecimento acelera significativamente a transformação da fase- $\sigma$ . Esta fase foi encontrada no aço AISI 308 deformado a frio depois de somente 100h a 750°C<sup>(9)</sup>. Contudo, uma investigação mais detalhada da microestrutura deformada e envelhecida mostrou que somente uma recristalização parcial ocorreu. Além disso, a fase- $\sigma$  apresentou-se somente nas áreas recristalizadas dos corpos de prova, ao passo que nenhuma fase- $\sigma$  foi encontrada nas áreas deformadas. Esta evidência sugere que não é o trabalho a frio per si que acelera a formação da fase- $\sigma$ , mas propriamente a recristalização que subsequentemente ocorre durante o envelhecimento e que age como um catalisador na transformação desta fase. A influência da recristalização na transformação da fase- $\sigma$  foi atribuída ao fato de que aquela (recristalização) age no sentido de fornecer sítios preferenciais para a formação desta fase, além do fato de que, nesta frente de transformação, deve existir um grande movimento atômico.

A sugestão de que um considerável rearranjo atômico, ou seja, intercâmbio atômico, mas não necessariamente grande difusão, seja necessário na promoção da formação da fase- $\sigma$  é suportada pela microestrutura encontrada no aço do tipo AISI 308 homogeneizado e ensaiado em fluência a 650°C por 8500h até falhar. A microestrutura na seção não tensionada é comparável àquela encontrada nos corpos de prova homogeneizados e envelhecidos, isto é, extensiva formação de

carbonetos ( $M_{23}C_6$ ) na matriz austenítica com pouca ou nenhuma fase- $\sigma$  presente. Contudo, a microestrutura na seção tensionada ficou consideravelmente diferente, ou seja, uma extensiva formação deste intermetálico foi detectada. Assim, na seção deformada onde ocorreu intercâmbio atômico devido a deformação durante o teste, a formação da fase- $\sigma$  foi acelerada. A conclusão é a mesma, isto é, um significativo intercâmbio atômico, mas não necessariamente grandes difusões, é o passo crítico na promoção e aceleração da formação da fase- $\sigma$ .

Qualitativamente, vários aspectos da estrutura da fase- $\sigma$  suportam, indiretamente, as conclusões sugeridas. Primeiro, a estrutura desta fase envolve uma grande célula unitária tetragonal de 30 átomos, assim pode ser facilmente entendido porque a formação desta complicada estrutura seja muito lenta. Em segundo lugar, a dificuldade na formação da estrutura da fase- $\sigma$  é evidenciada pela simples observação de que os grãos da fase sigma contém numerosas falhas de empilhamento. Isto indica que a formação de cristais perfeitos de sigma pode ser muito difícil e, então, este fato pode ser responsável pela baixa velocidade de transformação.

Os argumentos acima apresentados indicam que a formação do núcleo de sigma é o passo controlador da formação desta fase. Os resultados sugerem que os rearranjos cristalográficos necessários para formar um núcleo de sigma são críticos. Além disso, os resultados indicam que a difusão necessária para formar este intermetálico enriquecido em cromo não é o passo controlador do processo de nucleação.

Outro aspecto importante quanto à cinética de formação da fase- $\sigma$  é a relação entre a taxa de formação desta fase e o tamanho dos grãos austeníticos. Pryce et al, citados por Barcik<sup>(9)</sup>, estudaram a influência da temperatura de solubilização no processo de formação da fase- $\sigma$  no aço AISI 314. O aço foi solubilizado em duas diferentes condições. Solubilizando a 1493K (1220°C), ocorre o crescimento dos grãos austeníticos, bem como uma pequena redução no conteúdo de carbonetos  $M_{23}C_6$  não dissolvidos, em comparação com a solubilização a 1393K (1120°C). O recozimento a 1073K (800°C) mostrou que a formação da fase- $\sigma$  é mais rápida em aços de grãos finos do que em aços de grãos mais grosseiros. Este menor progresso no processo de formação de intermetálicos, no aço de grãos mais grosseiros, está presumidamente associado com um menor número de vantajosos sítios de nucleação de fase- $\sigma$ , devido à redução na superfície total de contorno de grão.

## 2.6 A INFLUÊNCIA DA FASE- $\sigma$ NA RESISTÊNCIA À FLUÊNCIA

A fim de examinar a influência da fase- $\sigma$  na vida em fluência de um aço austenítico, tomar-se-á como base um caso prático de um tubo secundário superaquecedor de aço austenítico do tipo AISI 316 que falhou em operação<sup>(12)</sup>. O tubo foi projetado para ter uma vida em fluência de 100.000h, falhando, porém, prematuramente depois de aproximadamente 55.000h de serviço. Os resultados serão discutidos em termos da formação de uma significativa fração volumétrica de fase- $\sigma$  no contorno de grão austenítico e a contribuição que esta

pode ter tido no acúmulo de vazios de fluência, levando à redução da vida em serviço<sup>(12)</sup>.

A temperatura de trabalho do tubo superaquecedor de vapor era de 568°C, contudo de acordo com Lai<sup>(13)</sup>, quando um tubo deste tipo falha por ruptura em fluência, a primeira causa provável da falha é, frequentemente, a possibilidade de prolongado superaquecimento. Usualmente o tempo total de operação é registrado, mas a temperatura do metal não é avaliada. Se a tensão de falha é pequena, uma análise do tipo e quantidade de precipitados revelaria informações da temperatura média durante a sua vida. Se a tensão de falha não é pequena, então, é esperada uma aceleração do processo de precipitação na região de falha. Contudo, o diagrama TTP da figura 6 pode ainda ser utilizado para estabelecer um limite superior na temperatura média do metal. Por exemplo, se o tempo de falha é 100.000h e somente carbonetos  $M_{23}C_6$  foram identificados no tubo falhado, então a figura 6 mostraria que o limite superior da temperatura média do metal é 575°C. Contudo, se além dos carbonetos  $M_{23}C_6$  outros intermetálicos aparecessem, como a fase- $\sigma$  ( como foi ), o limite superior de temperatura poderia estar, para o tempo de falha, em torno de 675°C<sup>(13)</sup>

A falha do tubo secundário do superaquecedor de aço austenítico 316 ocorreu devido a uma ruptura longitudinal na parede externa do tubo. Uma micrografia da região transversal à região de falha contendo a fratura principal, revelou a existência de trincas intergranulares secundárias nas regiões adjacentes. A ruptura foi claramente evidenciada como resultado do crescimento e interligação de vazios de fluência induzidos, os quais nuclearam nos pontos

triplos de contorno de grão. Geralmente existe uma forte tendência dos vazios de fluência estarem associados a fases grosseiras precipitadas nos contornos de grão. A formação destes vazios resulta em uma quase completa decoesão de muitas das faces de contorno de grão austenítico.

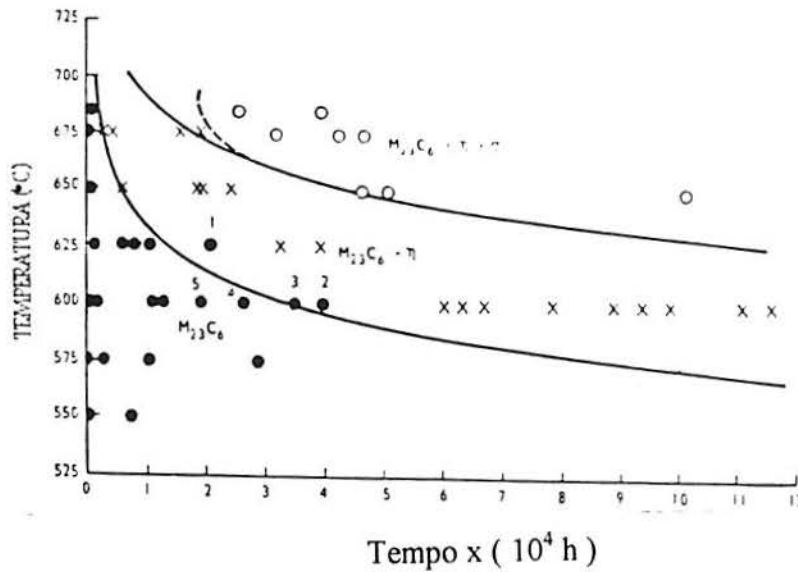


Figura 6 - Diagrama TTP (tempo-temperatura-precipitação) para um aço AISI 316 fundido<sup>(13)</sup>.

Micrografias do tubo que falhou revelaram a precipitação de partículas grosseiras nos contornos de grão, identificadas como fase- $\sigma$ . Associados a estas, também nos contornos de grão, houve a formação de finos precipitados de  $M_{23}C_6$  e regiões livres de precipitação, que possuíam um tamanho de aproximadamente  $0.5\mu\text{m}$  de diâmetro.

A precipitação dos carbonetos  $M_{23}C_6$  precede a formação da fase- $\sigma$ <sup>(12)</sup>. Os átomos de carbono móveis, inicialmente, se combinam com o cromo e molibdênio, para formar os carbonetos. Contudo, quando o carbono livre se esgota, a difusão do cromo dentro do grão austenítico causa a formação da fase- $\sigma$ <sup>(12)</sup>. A formação desta fase, que é rica em cromo e dissolve pouco carbono em seu reticulado, causa a

dissolução de parte dos carbonetos adjacentes a esta. Além de extrair cromo dos carbonetos para a sua formação, durante o seu crescimento, a fase- $\sigma$  também retira cromo da matriz austenítica, o que causa um aumento de solubilidade para o carbono. Este aumento de solubilidade da austenita para o carbono leva a completa dissolução dos carbonetos adjacentes, o que causa a formação de zonas de contorno de grão livres de precipitação. Nestas regiões esgotadas em cromo e livres de carbonetos precipitados ocorreria a redução de resistência à fluência<sup>(12)</sup>. Estas zonas, quando menores do que  $1\mu\text{m}$  de diâmetro, são geralmente muito pequenas para prevenir a decoesão de fases secundárias precipitadas, o que leva à formação de vazios, ao passo que zonas maiores permitem prontamente maior acomodação de tensões, reduzindo a incidência de vazios. No caso em questão, as zonas são tipicamente em torno de  $0.5\mu\text{m}$  e, assim, a concentração de tensões será relativamente grande, levando a alta incidência de vazios, ou seja, estes irão se formar as custas da decoesão de fases secundárias nos contornos de grão<sup>(12)</sup>.

## **2.7 A SEQUÊNCIA DE PRECIPITAÇÃO DAS VÁRIAS FASES PRESENTES EM AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS AISI 316 E 316L**

Weiss e Stickler<sup>(5)</sup> estudaram a complexa seqüência de precipitação das várias fases presentes que surgem quando aços do tipo AISI 316 e 316L são submetidos a prolongados tempos de exposição (acima de 3000h) na faixa de temperatura de  $400-900^{\circ}\text{C}$ .

As composições das ligas estudadas e as condições de pré-tratamentos estão apresentadas nas tabelas 6 e 7, respectivamente.

**Tabela 6 - Composição química dos aços estudados<sup>(5)</sup>.**

Aço	Composição (% peso)						
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
316L	0.023	17.3	13.1	2.66	1.74	0.73	balanço
316	0.066	17.4	12.3	2.05	1.57	0.21	balanço

**Tabela 7 - Pré-tratamentos realizados antes do envelhecimento<sup>(5)</sup>.**

Aço	Liga	Pré-tratamentos
316L	1	trat.solub.1090°C-1h-resfr.água
316L	2	trat.solub.1260°C-1.5h-resfr.água
316L	3	trat.solub.1090°C-1h-resfr.água+20%trab.frio
316L	4	trat.solub.1260°C-1.5h-resfr.água+20%trab.frio
316	5	trat.solub.1260°C-1.5h-resfr.água
316	6	trat.solub.1260°C-1.5h-resfr.água+20%trab.frio+480°C(24h) +730°C(216h)

Os resultados das análises com microscópio ótico e eletrônico dos vários corpos de prova estão sumarizados nos diagramas tempo-temperatura-precipitação das figuras 7 a 9. As várias fases identificadas incluem carbonetos  $M_{23}C_6$  e  $M_6C$  e fases intermetálicas, tais como,  $\chi$  (Chi),  $\sigma$  (sigma) e  $\eta$  (Laves). Informações sobre a composição e estrutura destas fases podem ser vistas na tabela 1.



A temperaturas mais altas de tratamento de solubilização, a precipitação de carbonetos ocorre a tempos menores e a temperaturas ligeiramente menores de recozimento. Não percebeu-se nenhum efeito da temperatura do tratamento de solubilização na cinética de precipitação das fases intermetálicas (liga 2), figura 7. O trabalho a frio antes do envelhecimento (ligas 3 e 4), figura 8, acelera a precipitação dos carbonetos e fases intermetálicas. O maior conteúdo de carbono (liga 5), figura 9, afeta sensivelmente as faixas de estabilidade de várias fases. Os carbonetos  $M_{23}C_6$  aparecem depois de tempos muito curtos de envelhecimento, enquanto que a formação de fases intermetálicas foi consideravelmente retardada. As fases Laves e Chi só foram detectadas após 100h de envelhecimento e a fase- $\sigma$  somente para tempos maiores do que 1000h.

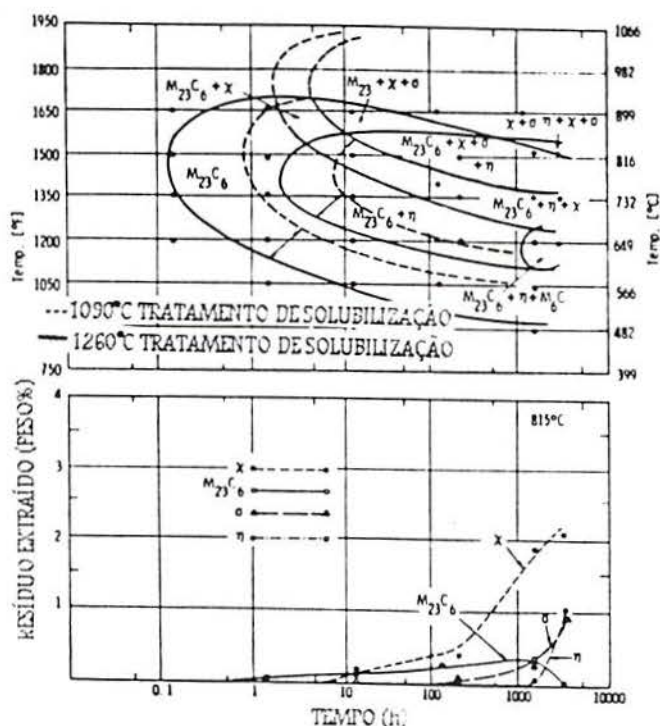


Figura 7 - Diagrama tempo-temperatura-precipitação para o aço AISI 316L, o qual sofreu o tratamento de solubilização por 1.5h e resfriamento em água<sup>(5)</sup>.

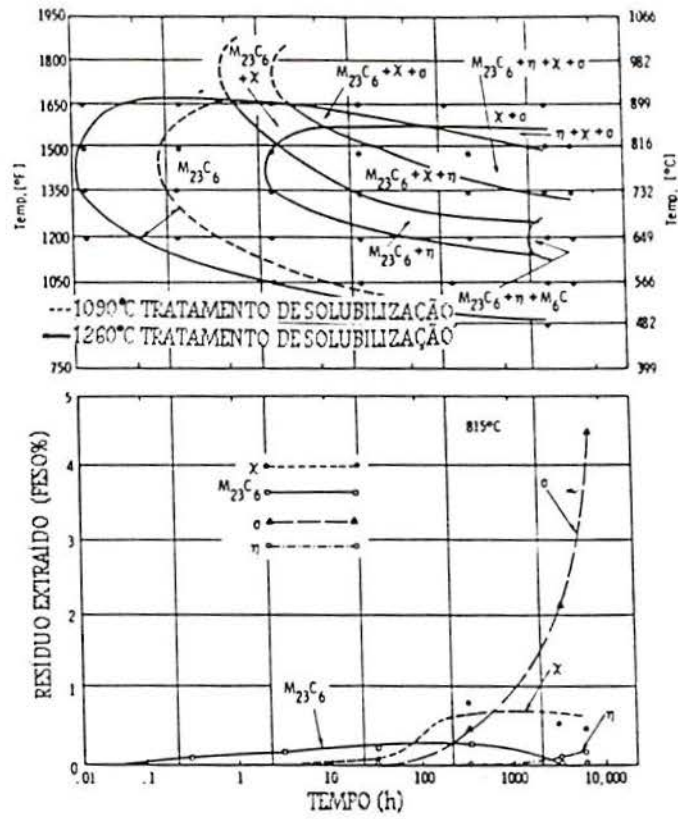


Figura 8 - Diagrama tempo-temperatura-precipitação do aço AISI 316L, o qual sofreu um tratamento de solubilização por 1.5h, resfriamento em água e 20% de trabalho a frio antes do envelhecimento<sup>(5)</sup>.

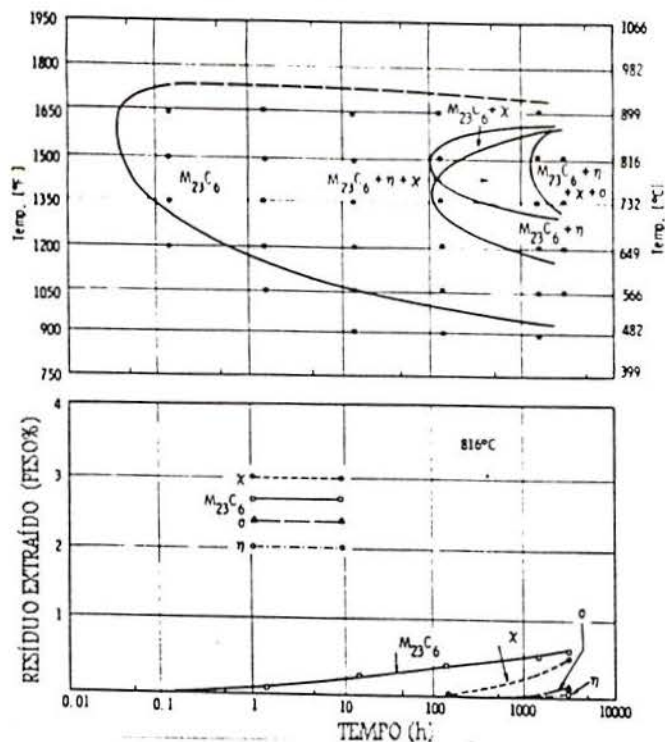


Figura 9 - Diagrama tempo-temperatura-precipitação do aço AISI 316, o qual sofreu um tratamento de solubilização a 1260°C por 1.5h e resfriamento em água<sup>(5)</sup>.

### 2.7.1 Os carbonetos $M_{23}C_6$ :

Estes carbonetos são comumente observados em aços inoxidáveis tratados termicamente. A sua estrutura cristalina é cúbica de face centrada, com o parâmetro de rede definido como  $a_0 = 10.638$  angstroms. Nos corpos de prova com baixo carbono ( ver tabela 7 ), ligas de 1 a 4, os parâmetros de rede aumentaram com a temperatura de envelhecimento, enquanto que nos corpos de prova com alto carbono, estes parâmetros aumentaram com o tempo de envelhecimento. O aumento nos parâmetros de rede parece estar relacionado com o aumento do conteúdo de molibdênio no carboneto. A composição do  $M_{23}C_6$ , na liga 5, depois de 1500h de envelhecimento a 900°C, foi computada por dados de microanálise como sendo  $(Cr_{1.6}Fe_4Mo_2)C_6$ .

A morfologia e a sequência de precipitação do  $M_{23}C_6$  é similar para outros aços inoxidáveis. Para os corpos de prova apenas solubilizados e envelhecidos (ligas 1, 2 e 5), o  $M_{23}C_6$  precipitou sucessivamente nos contornos de grão, interfaces incoerentes, interfaces coerentes e, finalmente, intra-granularmente. Inclusões não metálicas agiram também como sítios de nucleação, com a precipitação ocorrendo nestas quase que simultaneamente com a precipitação nas interfaces incoerentes.

O efeito da temperatura do tratamento de solubilização na reação de precipitação do  $M_{23}C_6$  está apresentado nas figuras 7 e 8. Este efeito, explicado por Chaturverdi, citado por Weiss e Stickler<sup>(5)</sup>, pode ser entendido como segue. Um maior tamanho de grão depois da aplicação de uma temperatura de solubilização mais elevada, o que leva a uma menor superfície (área) total de contorno de grão, conjuntamente com uma maior concentração de vacâncias de têmpera, resulta em uma maior segregação de soluto ao longo destes contornos de grão. Assim, um menor tempo de envelhecimento é necessário para a nucleação de precipitados nestes sítios.

Como mostra a figura 8, o trabalho a frio acelera a precipitação dos  $M_{23}C_6$ , comparado com os corpos de prova somente solubilizados. As partículas de carbonetos estão presentes, nos corpos de prova trabalhados a frio e envelhecidos, na forma de partículas muito menores em tamanho. Os resultados desta pesquisa<sup>(5)</sup> mostraram que o trabalho a frio resulta em um aumento da taxa de nucleação das partículas e um acelerado crescimento destas (ligas 3 e 4). Isto pode ser explicado pelo aumento dos sítios de nucleação, isto é, discordâncias e falhas na rede cristalina.

O aumento do conteúdo de carbono acarreta um aumento da estabilidade dos carbonetos para maiores temperaturas, como mostra a figura 9. O tamanho das partículas deste carboneto aumentou, nos corpos de prova com alto carbono. Além disso, a morfologia destes mudou e ocorreu um aumento considerável na quantidade dos  $M_{23}C_6$ , figura 9. A seqüência de nucleação parece não ser afetada pela variação no conteúdo de carbono.

### 2.7.2 O carboneto $M_6C$ :

O carboneto  $M_6C$  foi primeiramente reportado por estar presente em aços rápidos<sup>(5)</sup>. Este carboneto também foi encontrado em aços inoxidáveis estabilizados com nióbio e no aço inoxidável do tipo AISI 317. A composição deste carboneto obtida a partir de um aço com alto molibdênio foi reportada por ser  $(Fe_3Mo_3)C$ , com um parâmetro de rede de  $a_0 = 11.110$  angstroms. O trabalho de Weiss e Stickler<sup>(5)</sup> identificou este carboneto nas ligas de 1 a 4, depois de envelhecimento por mais de 1500h a  $650^\circ C$ . O parâmetro de rede deste precipitado foi determinado como  $a_0 = 10.950 \pm 0.01$ .

### 2.7.3 A fase- $\sigma$ :

Os parâmetros de rede da fase- $\sigma$  extraídas das ligas de 1 a 4, depois do envelhecimento, foram determinados como sendo  $a_0 = 8.828 \pm 0.002$  angstroms e  $c_0 = 4.597 \pm 0.002$  angstroms, para 3000h a  $815^\circ C$ . Os valores para "a<sub>0</sub>" aumentaram ligeiramente com a temperatura de envelhecimento, enquanto que "c<sub>0</sub>" parece ser independente do tratamento de envelhecimento. A composição da fase- $\sigma$ , nesta investigação, foi  $(Cr,Mo)_x (Ni,Fe)_y$ , tabela 1.

As regiões de estabilidade da fase- $\sigma$ , nas ligas desta investigação, estão apresentados nas figuras de 7 a 9. A fase- $\sigma$  aparece sequencialmente, em pontos triplos de contorno de grão, então nos contornos de grão, depois de longos tempos a maiores temperaturas também aparece nas interfaces incoerentes e finalmente nucleia intragranularmente nas inclusões de óxidos.

Os resultados indicaram que uma menor quantidade de fase- $\sigma$  é formada durante o envelhecimento de corpos de prova solubilizados a maiores temperaturas (liga 2) do que os solubilizados a menor temperatura (liga 1). Observações microscópicas indicaram que o tamanho das partículas de fase- $\sigma$  diminui para o corpos de prova envelhecidos a maiores temperaturas e que a precipitação acontece de uma forma mais pronunciada em regiões adjacentes aos contornos de grão. Wiegand e Doruk, citados por Weiss e Stickler<sup>(5)</sup>, investigando o efeito de uma temperatura extremamente alta de solubilização no processo de precipitação de um aço inoxidável do tipo AISI 316, descobriram que tratamentos de solubilização a 1400°C resultam na formação de ferrita- $\delta$ , acelerando, assim, a formação da fase- $\sigma$ . O trabalho destes autores indica que o trabalho a frio antes do envelhecimento acelera a formação da fase- $\sigma$ .

#### **2.7.4 A fase-Chi:**

Acredita-se que a fase- $\chi$  seja um composto que dissolva carbono, portanto pode ser tanto caracterizada como um composto intermetálico ou um carboneto do tipo  $M_{18}C$ .

A composição e os parâmetros de rede da fase- $\chi$  dos corpos de prova da investigação de Weiss e Stickler<sup>(5)</sup> estão apresentados na tabela 1.

As regiões de estabilidade da fase- $\chi$ , estão apresentados nas figuras de 7 a 9. Nos corpos de prova com baixo carbono (ligas de 1 a 4), a formação da fase- $\chi$  precedeu a fase- $\sigma$ . No corpo de prova com alto carbono (liga 5), as fases chi e sigma se formaram na mesma faixa de temperatura.

A seqüência de nucleação como função do tempo de envelhecimento foi constatada como sendo: contorno de grão, interfaces incoerentes e depois de longos tempos de envelhecimento (mais do que 100h), de forma intragranular. Ocasionalmente, as partículas de fase- $\chi$  também foram observadas nos contornos de grão de uma forma independente da precipitação das partículas de carbonetos. Depois de longos tempos de envelhecimento, o número de partículas de carbonetos diminuiu, coincidindo com um considerável aumento no número de partículas das fases chi e sigma. Frequentemente, foi observado que as partículas de fase- $\chi$  ficavam em contato com partículas remanescentes de carbonetos. Associada com o aumento da formação da fase- $\chi$ , ao longo do contorno de grão, houve uma significativa queda no nível de cromo e molibdênio em regiões da matriz, vizinhas a estes contornos. Depois de mais do que 1500h a 815°C de envelhecimento, foram observadas numerosas partículas finas de fase- $\chi$ , na forma de varetas, precipitadas intragranularmente, identificadas por microscopia eletrônica de varredura. A temperaturas acima de 900°C, além da faixa de estabilidade dos carbonetos  $M_{23}C_6$ , partículas de chi e sigma nuclearam imediatamente nos contornos de grão. A morfologia das

partículas de fase- $\chi$  variou desde "rod-shaped" (vareta) até massivas partículas globulares, bastante parecidas com fase- $\sigma$ .

O aumento da temperatura de solubilização parece não afetar a nucleação da fase- $\chi$ . O trabalho a frio influenciou no processo de formação. De acordo com Duhav e Ivan, citados por Weiss e Stickler<sup>(5)</sup>, a fase- $\chi$  se forma no aço inoxidável do tipo AISI 316, trabalhado a frio, de uma forma intragranular. Inicialmente se formam partículas na forma de "varetas", coerentes com a matriz. Os resultados desta investigação<sup>(5)</sup> confirmaram que a nucleação da fase- $\chi$  é acelerada pelo trabalho a frio.

### 2.7.5 A fase-Laves:

O intermetálico hexagonal  $AB_2$ , fase- $\eta$ , tem sido identificado como o menor constituinte em vários aços inoxidáveis contendo molibdênio. A composição da fase- $\eta$ , em ligas que contêm molibdênio, foi reportada como sendo  $Fe_2Mo$ <sup>(5)</sup>, com os parâmetros de rede,  $a_0 = 4.744$  e  $c_0 = 7.725$  angstroms. Timer et al, citados por Weiss e Stickler<sup>(5)</sup>, acreditam que a fase- $\eta$ , assim como a fase- $\sigma$ , não consegue dissolver carbono, conseqüentemente, grandes concentrações de carbono poderiam reduzir a formação da fase- $\eta$ .

Weiss e Stickler<sup>(5)</sup> detectaram a fase- $\eta$  em todas as ligas examinadas (ligas de 1 a 5) com o intervalo de estabilidade abaixo de  $815^\circ C$ . A fase- $\eta$  se formou intragranularmente como partículas equiaxiais, ou como grupo de partículas, e somente ocasionalmente constatou-se a presença de partículas de fase- $\eta$ , nos contornos de grão. A composição da fase- $\eta$  está apresentada na tabela 1. Devido ao



pequeno tamanho destas partículas, a composição está dada de uma forma aproximada. Contudo, as partículas individualmente poderiam ser identificadas pela sua alta concentração de molibdênio. Maiores temperaturas do tratamento de solubilização resultaram em uma maior quantidade de fase- $\eta$ , depois de longos tempos de envelhecimento a 815°C. Wiegand e Doruk, citados por Weiss e Stickler<sup>(5)</sup>, reportaram que o tratamento de solubilização, acima de 1400°C, retardou a formação da fase- $\eta$ , o qual foi explicado pela formação de ferrita- $\delta$ , o que favorece a formação das fases chi e sigma. O trabalho a frio parece acelerar ligeiramente a formação da fase- $\eta$ , provavelmente devido a um aumento da difusão dos elementos formadores de fase- $\eta$ . Um alto conteúdo de carbono retarda o aparecimento da fase- $\eta$ .

Resumindo, pode-se explicar, baseado no trabalho de Weiss e Stickler<sup>(5)</sup>, a seqüência de formação das várias fases, como segue. Inicialmente,  $M_{23}C_6$  precipita abaixo de 900°C como resultado da supersaturação da matriz austenítica em carbono. A formação de carbonetos é rápida devido à segregação de elementos formadores de carbonetos, ao longo dos sítios de nucleação, isto é, contornos de grão, e também pela rápida difusão intersticial dos átomos de carbono. Concorrente com a queda do conteúdo de carbono, as fases intermetálicas chi e laves se formam, resultando no esgotamento da matriz em cromo e molibdênio. É conhecido que a solubilidade do carbono na matriz austenítica aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, e aumenta significativamente com a diminuição dos conteúdos de molibdênio e cromo da matriz<sup>(5)</sup>. A dificuldade de formação retardada das fases intermetálicas comparada com a rápida precipitação dos carbonetos pode ser atribuída a menor difusão dos

elementos substitucionais requeridos para a nucleação e crescimento das fases intermetálicas, enquanto que a precipitação dos  $M_{23}C_6$  somente tem que contar com a difusão do carbono intersticial, para os sítios já enriquecidos em átomos metálicos formadores de carbonetos.

Depois da precipitação de uma certa quantidade das fases chi, sigma e Laves, a solubilidade do carbono, na matriz esgotada em cromo e molibdênio, aumenta, resultando na dissolução dos carbonetos  $M_{23}C_6$ . Devido a menor difusão dos componentes metálicos dos carbonetos, áreas localmente enriquecidas em cromo e molibdênio permanecem, as quais agem como sítios de nucleação de partículas de chi e sigma.

Nos corpos de prova com baixo carbono (ligas de 1 a 4), as fases intermetálicas chi e eta se formam diretamente a partir da matriz, nas interfaces de alta energia, a temperaturas maiores do que  $900^{\circ}\text{C}$ , nas quais o conteúdo de carbono é menor do que o limite de solubilidade. No corpo de prova com alto carbono (liga 5), o limite de solubilidade é trocado para maiores temperaturas, resultando em uma extensa faixa de estabilidade dos carbonetos. A formação de fases intermetálicas, a temperaturas de envelhecimento de  $816^{\circ}\text{C}$  é consideravelmente retardada, talvez porque o tempo requerido para reduzir o conteúdo de carbono da matriz suficientemente seja grande. O envelhecimento a temperaturas acima da faixa de estabilidade dos carbonetos não resulta na formação de fases intermetálicas, durante os tempos de envelhecimento estudados. O alto conteúdo de carbono em solução sólida parece prevenir ou no mínimo retardar apreciavelmente a nucleação das fases intermetálicas.

## 2.8 ALTERAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS PELA FORMAÇÃO DA FASE- $\sigma$

É bastante conhecida a influência da fase- $\sigma$  nas propriedades dos aços austeníticos. A fase- $\sigma$  fragiliza estes materiais, reduzindo principalmente as suas propriedades a temperatura ambiente. A principal propriedade deteriorada pela fase- $\sigma$  é a resistência ao impacto, ainda que as propriedades de ductilidade e de resistência também sofram alterações<sup>(15)</sup>.

Contudo não existem muitos dados a respeito da influência da fase- $\sigma$  nas propriedades a altas temperaturas dos aços austeníticos. As opiniões, muitas vezes, divergem e é de interesse que mais estudos sejam realizados no sentido de esclarecer estas dúvidas. O seção 2.6 apresenta alguns dados sobre a influência da fase- $\sigma$  na resistência à fluência de aços austeníticos e o item 2.1.3.2 apresenta dados sobre as propriedades de resistência e ductilidade a alta temperatura.

## 2.9 O MECANISMO DE DISSOLUÇÃO DA FASE- $\sigma$

Já ficou estabelecido que a dissolução de fase- $\sigma$  em aços austeníticos do tipo 18%Cr-8Ni ocorre via ferrita metaestável e começa a temperaturas entre 1173 e 1223K (900 e 950°C), de acordo com Smith et al, citados por Barcik<sup>(17)</sup>. Não existiam dados, contudo, quanto ao processo de dissolução da fase- $\sigma$  em aços do tipo 25%Cr-20%Ni, apesar de estes aços exibirem a maior susceptibilidade à formação desta fase de todos os aços austeníticos. Assim, Barcik<sup>(17)</sup>

A procurou elucidar este mecanismo de dissolução, ou seja, determinar o intervalo de temperatura, a cinética e o mecanismo do processo de solubilização da fase- $\sigma$ .

Os testes foram conduzidos nos aços do tipo AISI 310 e AISI 314. Após o tratamento de solubilização, o aço AISI 314 apresentou uma quantidade de 1,5% de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  não dissolvidos. A fim de se obter a máxima quantidade de fase- $\sigma$ , este aço foi submetido a um recozimento isotérmico a 1023K (750°C) por 5000 horas. Assim o aço envelhecido apresentou uma quantidade de 20,5% de fase- $\sigma$  e 2,5% de carbonetos  $M_{23}C_6$ . O recozimento de dissolução foi realizado no intervalo de temperatura de 1273 (1000°C) a 1573K (1300°C) por tempos de 5 minutos a 500 horas.

Já no caso do aço AISI 310, a fase- $\sigma$  havia se formado em segmentos de tubos catalíticos depois de 2 anos de operação. Certos segmentos tomados de partes superiores do tubo apresentaram fase- $\sigma$  na forma de lamelas em todo o volume dos grãos austeníticos e na quantidade de 12,3%. Nos corpos de prova tomados das partes inferiores dos tubos, a fase- $\sigma$  ocorreu na quantidade de 21,3% e se apresentou coalescida nos contornos de grão austeníticos. O recozimento do aço para a dissolução da fase- $\sigma$  foi realizado no intervalo de temperatura de 1273 a 1573K (1000 a 1300°C) para tempos de 0,25 a 500 horas.

### **2.9.1 O intervalo de temperatura de dissolução da fase- $\sigma$**

O limite superior para a faixa de temperatura de formação da fase- $\sigma$ , nestes aços, foi de 1253K (980°C). Resultados experimentais

confirmaram este limite, visto que um prolongado recozimento, destes aços, nesta temperatura não causou a formação da fase- $\sigma$ , enquanto que o recozimento a 1223K (950°C) formou prontamente esta fase, na quantidade de 1%. Assim, teoricamente, o limite superior para a formação da fase- $\sigma$  representa o limite inferior do intervalo de dissolução deste intermetálico.

O recozimento isotérmico destes aços a temperaturas maiores do que 1253K (980°C) causa total dissolução da fase- $\sigma$  em um tempo específico (figura 10). O tempo necessário para total dissolução diminui com o aumento da temperatura do recozimento isotérmico. A taxa de dissolução a temperaturas maiores do que 1473K (1200°C) é tão alta que depois de 5 minutos de recozimento, a fase- $\sigma$  desaparece completamente. O tempo necessário para a dissolução da fase- $\sigma$  no aço AISI 314 é consideravelmente maior do que no aço AISI 310, embora as partículas desta fase sejam maiores no último aço. Esta discrepância no tempo para a completa dissolução (aproximadamente 4 vezes mais) é provavelmente devido ao maior conteúdo de silício no aço AISI 314. O aumento do conteúdo de silício nos aços austeníticos torna o aço mais susceptível à formação da fase- $\sigma$  e acentua a nucleação desta fase, inibindo, portanto, a sua dissolução. Esta tendência que o Si apresenta se justifica pelo que este elemento age no sentido de aumentar o cromo equivalente efetivo, o que favorece a formação da fase- $\sigma$ .

### **2.9.2 A cinética de dissolução da fase- $\sigma$**

A partir das curvas de dissolução da fase- $\sigma$ , os diagramas TTDi (tempo - temperatura - dissolução isotérmica) foram

preparados, ilustrando o tempo necessário para total dissolução, como função da temperatura de recozimento (figura 11). Ficou também comprovado, por Barcik<sup>(17)</sup>, que a taxa de dissolução da fase- $\sigma$  depende da sua morfologia (figura 12).

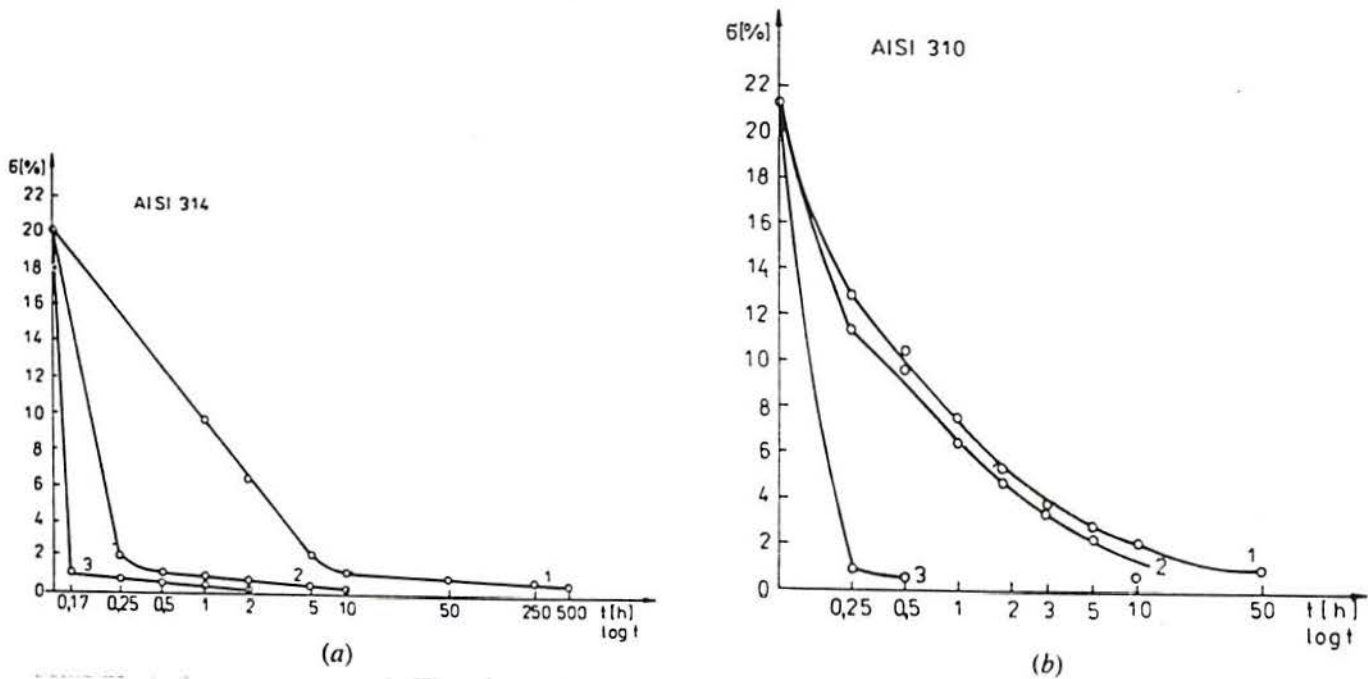


Figura 10 - Curvas da cinética de dissolução da fase- $\sigma$  durante recozimento isotérmico dos aços AISI 314 e AISI 310 a temperaturas: 1-1273K (1000°C) , 2-1323K (1050°C) , 3-1373K (1100°C)<sup>(17)</sup>.

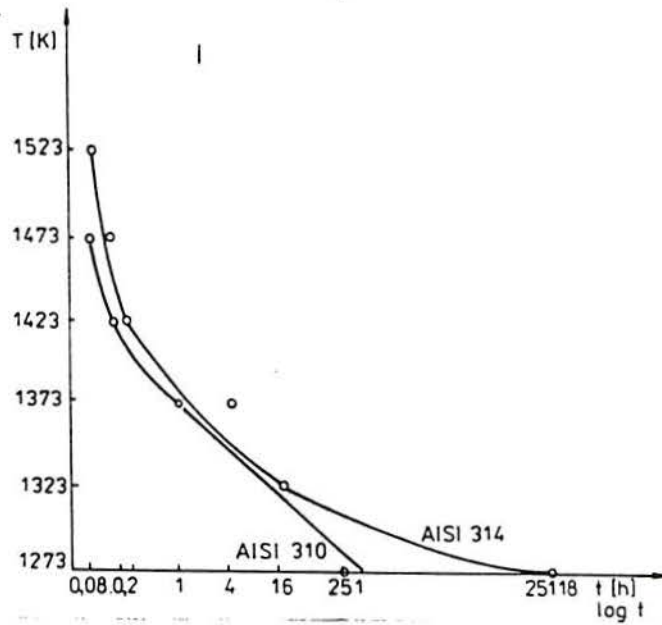


Figura 11 - Curvas TTDi (tempo-temperatura-dissolução isotérmica) para a fase- $\sigma$  dos aços estudados<sup>(17)</sup>.

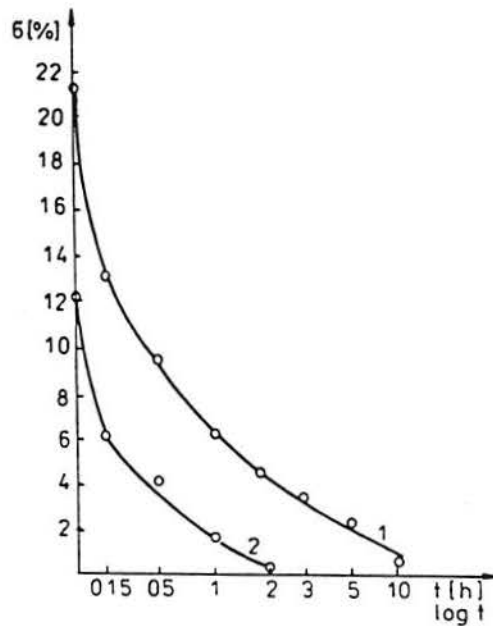


Figura 12 - Curvas de dissolução da fase- $\sigma$  no aço AISI 310 a temperatura de 1323K (1050°C). 1. Fase- $\sigma$  coalescida no contorno de grão austenítico. 2. Fase- $\sigma$  tipo placa, distribuída em todo o volume do grão austenítico<sup>(17)</sup>.

O processo de dissolução da fase- $\sigma$  coalescida é consideravelmente mais lento do que para o tipo placa.

A taxa de dissolução da fase- $\sigma$  durante o recozimento isotérmico obedece à equação de Johnson-Mehl, isto é:

$$(1 / (1 - y))^n = \exp(kt) \quad [1]$$

Onde  $k$  e  $n$  são constantes e  $y$  é a quantidade de fase- $\sigma$  dissolvida durante recozimento por um tempo  $t$ . Na forma logarítmica, a equação [1] é uma simples relação:

$$\log(\ln(1 / (1 - y))) = n \log t + n \log k \quad [2]$$

Um caso prático do emprego de um tratamento de dissolução da fase- $\sigma$  foi estudado por Sawatani et al<sup>(18)</sup>, os quais desenvolveram um estudo sobre o aço YUS 731, que representa um concorrente direto do SUS 310S, um aço austenítico resistente ao calor. O aço inoxidável austenítico YUS 731 que apresenta alto conteúdo de silício é mais barato, visto que este contém menos cromo e níquel do que o SUS 310S. Contudo, o YUS 731 é bastante susceptível à formação da fase- $\sigma$  à temperatura de 800°C. A figura 13 apresenta os resultados dos testes de impacto Charpy para o aço YUS 731 em função do conteúdo de silício. O silício é um elemento que acelera a fragilização por fase- $\sigma$ <sup>(18)</sup>.

Assim, os aços YUS 731 e SUS 310S, que haviam sido submetidos ao tratamento de envelhecimento a 800°C por 300 horas, foram aquecidos a 900, 1000 ou 1100°C por 10 minutos. Então seus valores de energia de impacto Charpy foram medidas. Os resultados estão apresentados na figura 14. Ambos os aços recuperaram os valores de impacto que tinham antes do tratamento de envelhecimento. É notório



o fato que esta recuperação é causada pelo decréscimo na quantidade de fase- $\sigma$ .

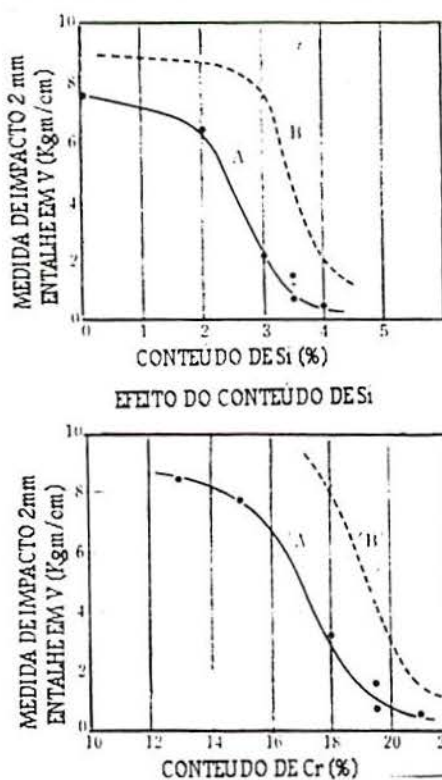


Figura 13 - Influência dos conteúdos de cromo e silício na fragilização por fase- $\sigma$  do aço YUS 731. (A) —●—800°C x 300h (B) ----○----900°C x 300h<sup>(18)</sup>.

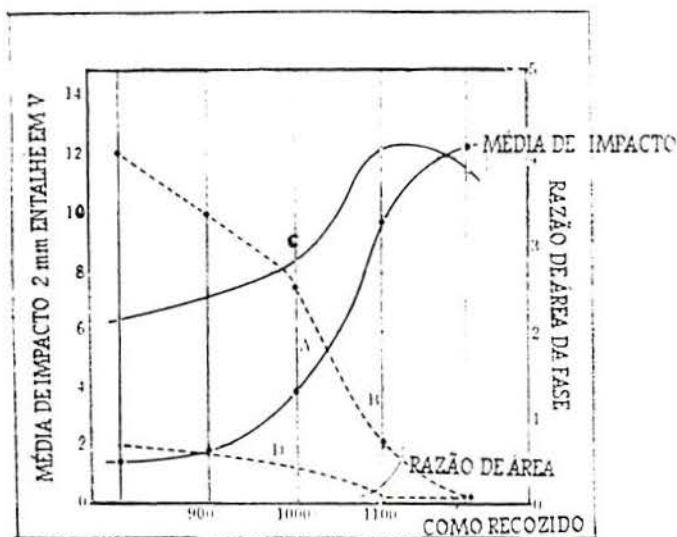


Figura 14 - Tratamento de recuperação depois da fragilização por fase- $\sigma$ . (A) e (B) : YUS 731, ( C ) e ( D ) : SUS 310S. Fragilização por fase- $\sigma$ : 800°C x 300h. Tratamento de recuperação: Resfriamento ao ar depois de permanecer a cada temperatura por 10 minutos<sup>(18)</sup>.

### 3. MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS

Os corpos de prova para os ensaios realizadas neste trabalho foram obtidos a partir de:

- Trechos de tubulações de aço AISI 316 que estiveram em operação na temperatura de 600°C durante 80.000 horas ( envelhecidos ).
- Trechos de tubulações deste aço AISI 316 envelhecidos, submetidos a um tratamento térmico de solubilização ( solubilizados ).
- Trechos de tubulações de aço AISI 316 novos ( originais ).
- Trechos de tubulações de aço AISI 316 novos que foram submetidos a um envelhecimento na temperatura de 660°C durante 100 horas ( envelhecidos artificialmente ).
- Trechos de tubulações de aço AISI 316L novos ( originais ).

A tabela 8 apresenta a composição química do aço AISI 316. A análise química foi realizada por um espectrômetro de emissão ótica.

Tabela 8 - Composição química do aço estudado ( % peso ).

C	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	S	P	Nb
0,06	16,07	12,84	0,48	1,54	1,91	0,01	0,04	0,04

A composição química do aço AISI 316L, nominalmente, é idêntica a do aço AISI 316, apresentando apenas menos carbono, isto é, 0,03.

A tabela 9 apresenta os dados operacionais e de projeto destas tubulações de aço AISI 316 que estiveram em serviço nas condições já descritas.

**Tabela 9 - Dados operacionais e de projeto das tubulações de aço AISI 316.**

	Temperatura (°C)	Pressão MPa (Kgf/cm <sup>2</sup> )	Diâmetro mm (pol.)	Espessura (mm)	Produto
Operação	606	4 a 4,2 (40 a 42)	101,6 (4)	13,5	H <sub>2</sub> +Benzeno
Projeto	677	5,27 (52,7)	101,6 (4)	13,5	H <sub>2</sub> +Benzeno

As tabelas de 10 a 12 apresentam os resultados de testes previamente realizados<sup>(20)</sup> em corpos de prova extraídos de trechos de tubulações de AISI 316 que estiveram em operação. Pelo resultados dos testes Charpy, pode-se evidenciar uma nítida deterioração da resistência ao impacto destes materiais.

**Tabela 10 - Ensaio de tração à temperatura ambiente<sup>(20)</sup>.**

Tensão de ruptura (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Corpo de prova
709	381	30,5	1
710	345	30,1	2
515	205	35	material novo <sup>(21)</sup>

**Tabela 11 - Ensaio de tração a elevadas temperaturas<sup>(20)</sup>.**

Tensão de ruptura (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Temperatura (°C)	Corpo de prova
468	173	38	677	1
445	159	47	677	2
349	144	30	660	material novo <sup>(21)</sup>

Tabela 12 - Resultados dos testes de impacto Charpy-V a 0°C<sup>(20)</sup>.

Corpo de prova	Energia Absorvida (J)					
Envelhecido	36,3	35,3	36,3	35,3	35,3	35,7
Novo	111,8	109,8	104,9	103,0	115,7	114,4

### 3.2 AVALIAÇÃO METALOGRÁFICA

Foi realizada uma preparação metalográfica das amostras com observação subsequente em microscópio ótico. A preparação dos corpos de prova envolveu técnicas usuais de metalografia, visando-se caracterizar as diversas fases formadas durante o envelhecimento. Realizou-se dois tipos de ataques químicos em corpos de prova distintos. Estes ataques são específicos para aços utilizados a alta temperatura, sendo eles:

- Primeiro tipo: Solução A + Murakami

Solução A - 5g FeCl<sub>3</sub>, 15 ml HCl e 60 ml metanol

Solução de Murakami - 100g Fe (CN)<sub>6</sub>, 10g KOH e 100 ml H<sub>2</sub>O

O corpo de prova foi imerso durante 3 a 6 s na solução A, lavado em água corrente e seco com jato de ar quente. A solução A tem como objetivo delinear a estrutura da liga. A seguir se procedeu de maneira semelhante para a solução de Murakami, alterando-se o tempo de imersão para 10 minutos. A solução de Murakami é utilizada para colorir os carbonetos sem colorir a fase- $\sigma$ .

- Segundo tipo: Solução 97 ( norma ASTM E-407 )

Solução 97 - 45g KOH + 60 ml H<sub>2</sub>O

Este segundo ataque químico é realizado eletroliticamente com uma fonte de corrente contínua, sob um potencial de 2,5 V e um tempo de imersão de 15 a 20 s. Este procedimento faz com que a fase- $\sigma$  fique com uma tonalidade marrom avermelhada, enquanto que os carbonetos ficam levemente revelados e a austenita não é atacada.

### 3.3 ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS

Ensaio de polarização potenciodinâmica, em meio desarejado, foram realizados em amostras sem tratamento térmico ( tubo novo ), em amostras envelhecidas em laboratório durante 100 h a 660°C e em amostras envelhecidas em serviço durante 80.000 horas nesta mesma temperatura, a fim de se verificar a mudança da estrutura da liga com a provável formação de fases durante o envelhecimento. Através destes ensaios poder-se-ia relacionar a microestrutura desenvolvida durante o envelhecimento com a resistência à corrosão destas ligas. Além disso, seria outra forma de evidenciar a presença de outras fases na matriz austenítica. As amostras envelhecidas durante 80.000 horas a 660°C se referem àquelas do estudo em questão, isto é, foram extraídas de trechos de tubulações de aço AISI 316 que estiveram em operação nas condições anteriormente descritas. Já as amostras envelhecidas durante 100 h a 660°C foram preparadas artificialmente a fim de se verificar alguma diferença quanto às propriedades de resistência à corrosão destas ligas, nestas duas condições. Para a realização destes ensaios utilizou-se um potenciostato da Pine Instrument Company, modelo RED-3. Os ensaios foram realizados utilizando-se um sistema ( célula ) de 3 eletrodos ( ver figura 15 ), ou seja, um contra-eletrodo de platina, um eletrodo de referência

( calomelano ) e um eletrodo de trabalho de aço inoxidável austenítico AISI 316, previamente confeccionado, lixado até lixa # 600 e desengraxado em acetona e álcool. Obteve-se o desarejamento do sistema através do arraste mecânico das moléculas de oxigênio por um fluxo de nitrogênio introduzido na célula por alguns minutos. Nos eletrodos de trabalho, um fio de cobre foi utilizado para fazer o contato elétrico e um tubo de vidro preso por resina epoxi foi usado para isolar este contato elétrico da solução ( ver figura 16 ). A área de exposição, nos corpos de prova, foi de  $0,05 \text{ cm}^2$  e os testes foram realizados em uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1N em  $0,1 \text{ g} / \text{l}$  de  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . O tempo de desarejamento foi de 10 minutos. Aplicou-se um potencial de aproximadamente 800 mVecs, durante alguns minutos, para tentar a redução do filme formado ao ar na superfície da amostra. Os dados foram transferidos para um microcomputador através de uma interface A/D.

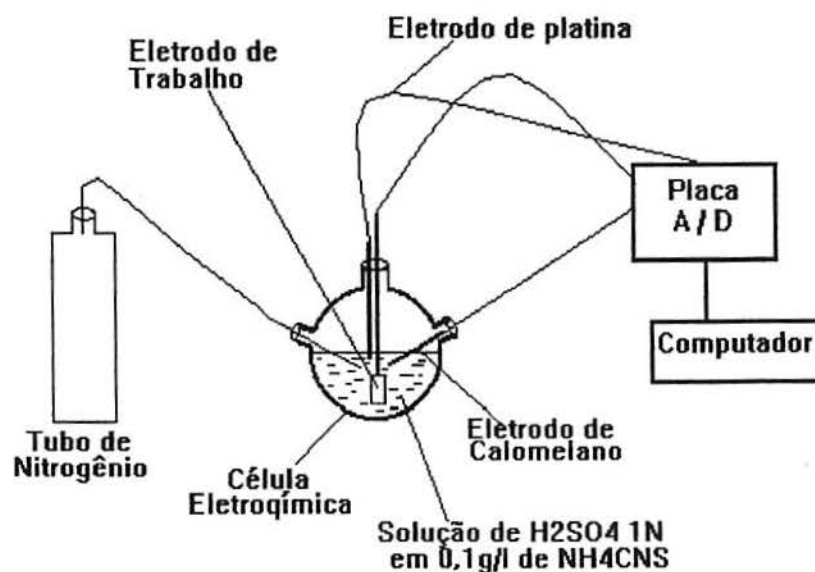


Figura 15- Célula eletroquímica utilizada nos ensaios potenciodinâmicos.

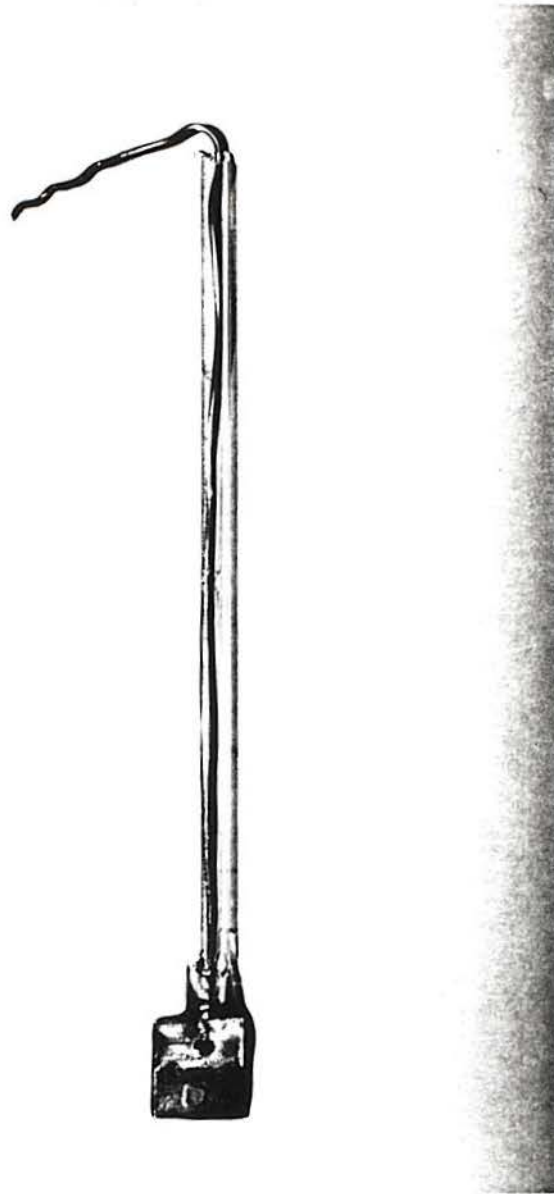


Figura 16 - Corpo de prova para o ensaios potenciodinâmicos.

### 3.4 EXTRAÇÃO ELETROLÍTICA DE PRECIPITADOS

A difração de raios X em superfície metálica torna evidente a presença da austenita através de seus picos de difração característicos. Contudo, a intenção deste trabalho é caracterizar as fases secundárias, isto é, aquelas que se apresentam em menor quantidade. Assim, desenvolveu-se o processo de extração eletrolítica de precipitados com o intuito de caracterizar estas

fases, através da eliminação dos picos de difração da fase austenita.

Aparentemente, o "ponto chave" para a caracterização de fases formadas durante o envelhecimento é o método de extração eletrolítica, pois dependendo do eletrólito utilizado, poderá haver extração seletiva<sup>(9)</sup>. O fundamento químico para a extração de fases, em ligas contendo cromo, parece ser de origem eletroquímica, uma vez que dependendo do potencial elétrico, aplicado à amostra metálica, poder-se-á observar uma maior ou menor dissolução de algum ( ou alguns ) elemento de liga do aço<sup>(23,24)</sup>.

Bystriansky<sup>(25)</sup> et al, que estudaram aços inoxidáveis contendo elementos adicionais, tais como o titânio e o nióbio, acreditam que ao se proceder a um processo de extração em uma solução de HCl em metanol, todas as fases presentes podem ser extraídas.

Para a realização do processo de extração foram cortadas amostras de aproximadamente 25 cm<sup>2</sup> de área e os corpos de prova foram preparados de maneira semelhante aqueles utilizados nos ensaios potenciodinâmicos ( eletrodos de trabalho ). A solução de extração foi de 10% HCl em metanol. Para aplicar um potencial de 1,5V em relação à platina, foi utilizado um potenciostato modelo Pg-05 da Omnimetra. Neste ensaio, a platina desempenhou a função de contraeletrodo e eletrodo de referência, simultaneamente ( ver figura 17 ).



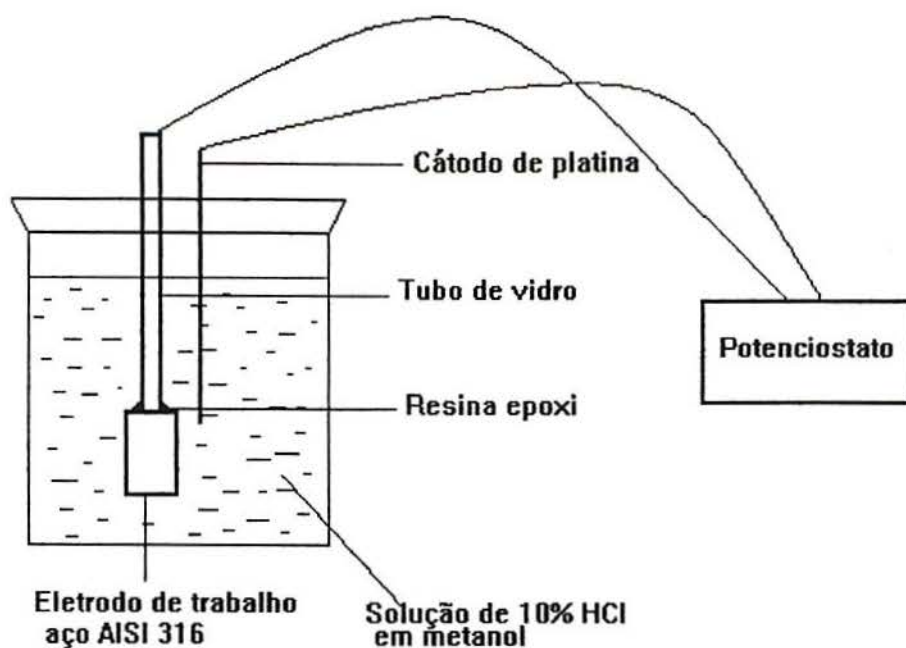


Figura 17 - Célula eletroquímica utilizada na extração eletrolítica de precipitados.

O processo de extração teve a duração de 5 h à temperatura ambiente. Ao término de cada período de extração, o corpo de prova era retirado da solução e colocado em álcool etílico para se extrair os precipitados por vibração ultrasônica a 60 Hz, durante alguns minutos. Uma vez extraídos, procedeu-se à filtragem à vacuo dos precipitados suspensos em álcool, através de uma membrana de porosidade de 0,2  $\mu\text{m}$ . Imediatamente após, a membrana contendo os precipitados foi seca em uma estufa à temperatura de 50°C, durante 10 minutos. Este procedimento foi repetido diversas vezes até se obter a quantidade necessária para avaliação por difração de raios X. Finalmente, os precipitados eram coletados por raspagem da membrana, e, em seguida, eram levados para avaliação por difração de raios X.

### **3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECIPITADOS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

Foi realizada uma avaliação por difração de raios X em um corpo de prova com dimensões de 15x15 mm por 2 mm de espessura, o qual sofreu tratamento metalográfico a fim de se obter uma superfície polida e isenta de riscos. Para a obtenção dos padrões de difração foi utilizado um difratômetro Siemens D500, operando com tubo de Cu. Para melhor filtragem da linha  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,54178$ ), existe um monocromador de grafite que fica posicionado após a amostra. O intervalo angular escolhido ( $35 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ ) foi baseado na literatura<sup>(13)</sup>. O passo angular foi de  $0,05^\circ$  e foram usados dois tempos de exposição por canal: 2 e 20s.

A avaliação por difração de raios X dos precipitados extraídos eletroliticamente foi realizada nas mesmas condições, com um tempo de exposição por canal de 2s.

### **3.6 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS PRECIPITADOS EXTRAÍDOS ELETROLITICAMENTE**

Realizaram-se análises no microscópio eletrônico de varredura marca Philips modelo XL-20 dos precipitados extraídos eletroliticamente, a fim de se observar o aspecto morfológico destes. Para tanto, depositou-se uma fina camada de precipitados sobre um suporte. Em seguida, fêz-se a metalização com ouro, o que conferiu aderência dos precipitados ao suporte e também uma maior nitidez das imagens no microscópio.

## **3.7 ENSAIOS MECÂNICOS**

Realizaram-se alguns ensaios mecânicos a fim de se observar as mudanças das propriedades mecânicas dos materiais que sofreram envelhecimento. Muitas vezes, com o intuito de se constatar tais alterações de propriedades, também foram realizadas medidas de propriedades mecânicas de materiais originais, isto é, materiais que não sofreram nenhum tipo de tratamento térmico e, em outros casos, foram apresentados dados da literatura.

### **3.7.1 Dureza Brinell ( HB )**

Foram realizadas medidas de dureza Brinell ( HB ) com carga de 157,5 Kg e esfera de 2,5 mm, em corpos de prova envelhecidos, novos e em corpos de prova que sofreram o tratamento térmico de solubilização sob condições que serão posteriormente apresentadas.

### **3.7.2 Ensaio de impacto Charpy**

Para os ensaios de impacto Charpy dos corpos de prova de aço AISI 316 envelhecidos, utilizou-se um entalhe em "V" e a temperatura de 0°C. Estas condições, apesar de bastantes severas, foram impostas visto que o material em estudo ( AISI 316 ) é, normalmente, bastante dúctil.

Os ensaios de impacto foram realizados, nas condições acima descritas, a fim de se observar o aspecto fragilizante que notoriamente a fase- $\sigma$  confere aos aços. A figura 18 apresenta as dimensões dos corpos de prova utilizados nestes ensaios.

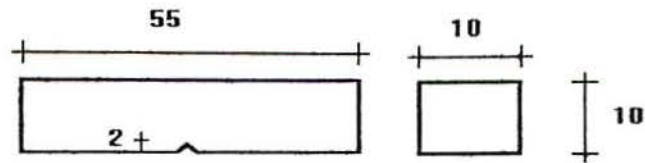


Figura 18 - Corpo de prova Charpy-V ( dimensões em mm ).

### 3.7.3 Mecânica da fratura elasto-plástica - ensaio CTOD:

Em qualquer processo de fabricação é quase inevitável que estruturas de aço venham a apresentar alguma forma de defeito, embora pequenos, é essencial que se conheça a sua periculosidade sob dadas condições externas de tensão e temperatura.

A mecânica convencional é bastante conservadora quanto à análise de defeitos em estruturas metálicas. Com o avanço das técnicas de ensaios não-destrutivos ( aumento significativo da resolução ), tornou-se bastante efetiva a análise e quantificação de defeitos. Portanto, com a aplicação das técnicas da mecânica da fratura, pode-se determinar se um dado defeito, por exemplo trinca, irá ou não levar à fratura catastrófica para tensões normais de serviço permitindo, ainda, determinar o grau de segurança efetivo de um componente trincado.

A mecânica da fratura linear-elástica é aplicável quando a zona de deformação plástica, no vértice de uma trinca ou entalhe, é de dimensões reduzidas e está contida em uma região elástica<sup>(28)</sup>. Quando tal não sucede, os parâmetros atrás definidos, como o "fator de intensidade de tensões",  $K$ , não são aplicáveis. Portanto, o objetivo no desenvolvimento do método CTOD era a obtenção de um critério de fratura para materiais que apresentassem uma capacidade maior de deformação plástica à ponta de um defeito. O CTOD, usualmente

designado por  $\delta$ , procura caracterizar a capacidade de o material deformar plasticamente antes da fratura, medindo o afastamento das duas faces da fissura pré-existente.

Segundo os proponentes do método CTOD, a ruptura de um componente contendo um defeito prévio, mesmo em materiais com boa capacidade de deformação localizada, dar-se-á a partir de um valor crítico de abertura de trinca ( $\delta_c$ ).

Se o tamanho da seção remanescente da peça trincada for pequeno o suficiente para que a zona plástica a envolva totalmente antes de ser atingido o valor de abertura crítica de trinca ( $\delta_c$ ), a fratura será dúctil. Se, ao contrário, a seção remanescente for de dimensões tais que o valor de  $\delta_c$  seja alcançado antes, a fratura será predominantemente frágil<sup>(29)</sup>.

Surgiu pois um parâmetro físico que poderia prever o tipo de comportamento em fratura de um material - a capacidade de deformação localizada à ponta de uma trinca.

O corpo de prova recomendado pela Norma Britânica<sup>(29)</sup>, é do tipo flexão em três pontos, sendo que a espessura utilizada deve ser igual a do componente em serviço. O corpo de prova é pré-fissurado em fadiga a fim de simular um defeito com a máxima acuidade possível, representando o pior defeito que pode ser encontrado na prática ( ver figura 19).

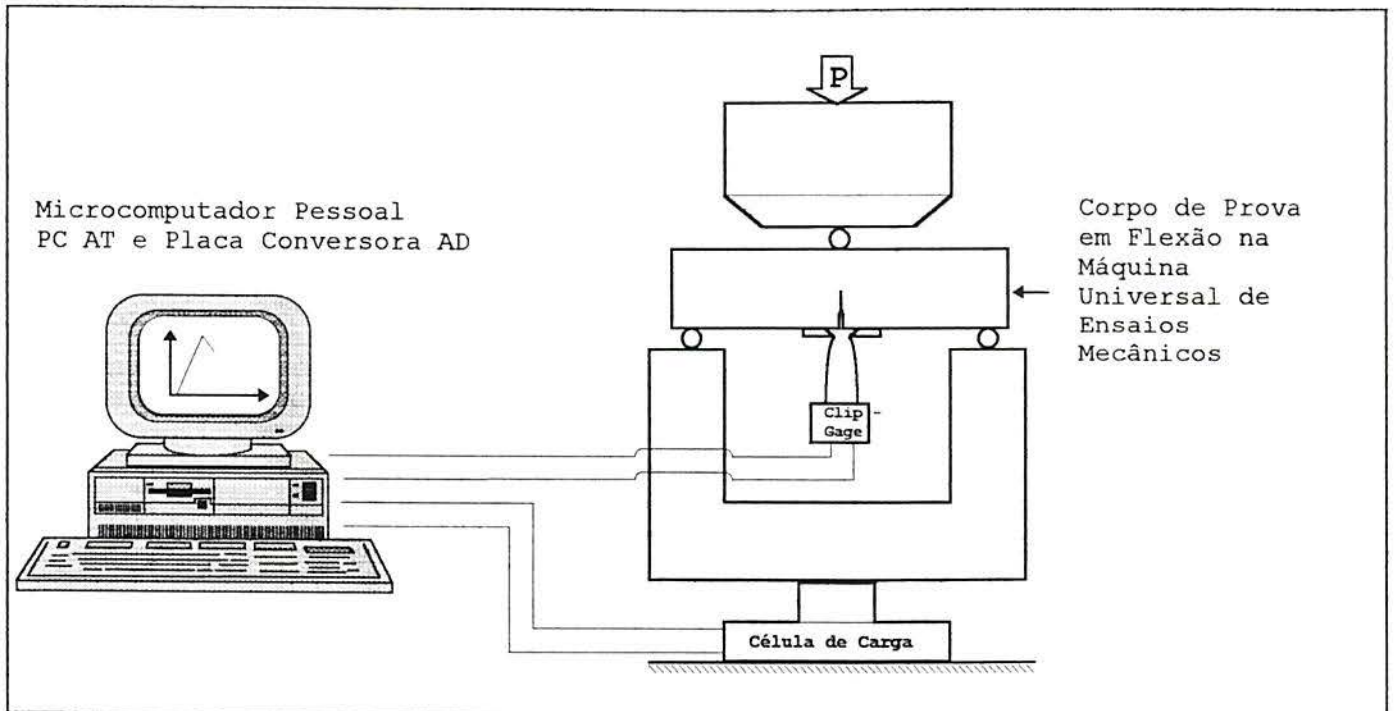


Figura 19 - Representação esquemática do ensaio CTOD.

Um registro da carga aplicada ao corpo de prova pela abertura de trinca correspondente ( monitorada por um extensômetro de fratura adequado ) permite a obtenção dos dados a serem empregados na fórmula sugerida por Dawes e indicada pela norma Britânica<sup>(28)</sup> para o cálculo do valor de CTOD:

$$\delta = ( ( k^2 ( 1 - \nu )^2 ) / 2 \sigma_y E ) + ( ( 0,4 ( w - a ) V_p ) / 0,4 w + 0,6 a + a )$$

Sendo que:

$$k = P Y / B w^{0,5}$$

onde:

- |   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| a - tamanho da pré-trinca                         | $\nu$ - coeficiente de Poisson    |
| w - altura do corpo de prova                      | Y - fator de forma                |
| B - espessura do corpo de prova                   | $\sigma_y$ - tensão de escoamento |
| E - módulo de Young                               | P - carga aplicada                |
| $V_p$ - componente plástica da abertura de trinca |                                   |
| k - valor do fator de intensidade de tensões      |                                   |

Portanto, a fim de se avaliar o efeito deletério da fase- $\sigma$  e demais fases formadas durante o envelhecimento sobre as propriedades de tenacidade à fratura de aços AISI 316 envelhecidos, procedeu-se à realização do ensaio CTOD, o qual é descrito pela norma ASTM E-1290-89. A figura 20 define as dimensões dos corpos de prova utilizados no presente trabalho.

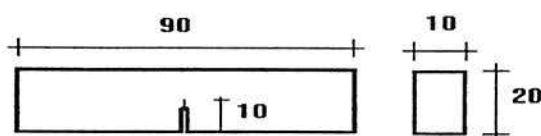


Figura 20- Corpo de prova para o ensaio CTOD ( dimensões em mm ).

Por indisponibilidade de tubulações de aço AISI 316 novos ( originais ), optou-se em utilizar tubulações de aço AISI 316L, para a confecção dos corpos de prova do ensaio CTOD. O AISI 316L apresenta, nominalmente, a mesma composição química do aço AISI 316, diferenciando apenas no teor do elemento carbono, isto é, aquele tem 0,03, enquanto que este apresenta 0,08 % em peso deste elemento.

### 3.8 FRACTOGRAFIA:

As fraturas resultantes dos ensaios de impacto Charpy e CTOD foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura ( MEV ). A intenção que se teve ao se proceder a tais análises era de definir o tipo de fratura desenvolvida e, se possível, tentar associar este tipo de fratura à presença de fases formadas durante o envelhecimento.

### 3.9 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO:

Realizou-se um tratamento térmico de solubilização, nos corpos de prova de aço AISI 316 envelhecidos, com a intenção de solubilizar todas as fases precipitadas, sem que houvesse um excessivo crescimento de grão. Para tanto, a temperatura e o tempo de permanência tiveram que ser cuidadosamente escolhidos. Esta escolha foi baseada no trabalho de Sawatani et al<sup>(18)</sup>. Estes autores avaliaram a eficiência do tratamento térmico medindo, para diversas temperaturas deste tratamento, a energia de impacto absorvida no ensaio Charpy. Assim, ficou definido que as condições ótimas para o tratamento térmico seriam na temperatura de 1100°C, durante 10 minutos, com resfriamento ao ar.

Nesta investigação, decidiu-se, primeiramente, usar os corpos de prova Charpy a partir do tubo de aço AISI 316 envelhecido, antes de realizar o tratamento térmico de solubilização. Visto que, em um forno comum, a atmosfera seria descarbonetante, optou-se em realizar tal tratamento em banho de sais, mais precisamente cloreto de bário.

Normalmente o resfriamento no tratamento térmico de solubilização é realizado em água. Contudo, devido as pequenas dimensões dos corpos de prova Charpy, um resfriamento ao ar já apresenta-se suficiente.

Para avaliar a eficiência do tratamento térmico de solubilização, nas condições acima descritas, foi realizada uma avaliação metalográfica, como descrita no item 3.2, determinação do tamanho de grão ASTM, por comparação com o quadro de tamanho de grão ASTM, bem como medidas de dureza Brinell e ensaio de impacto Charpy-V, de acordo com o item 3.7.2.



## 4. RESULTADOS

### 4.1 AVALIAÇÃO METALOGRÁFICA

As figuras 21 e 22 mostram as metalografias para os dois tipos de ataques químicos realizados, evidenciando a precipitação das diversas fases formadas durante o envelhecimento (  $T=660^{\circ}\text{C}$  e  $t=80.000\text{h}$  ).



Figura 21 - Aspecto metalográfico para o primeiro tipo de ataque químico:aumento:1000X  
Ataque: Solução A + solução de Murakami.

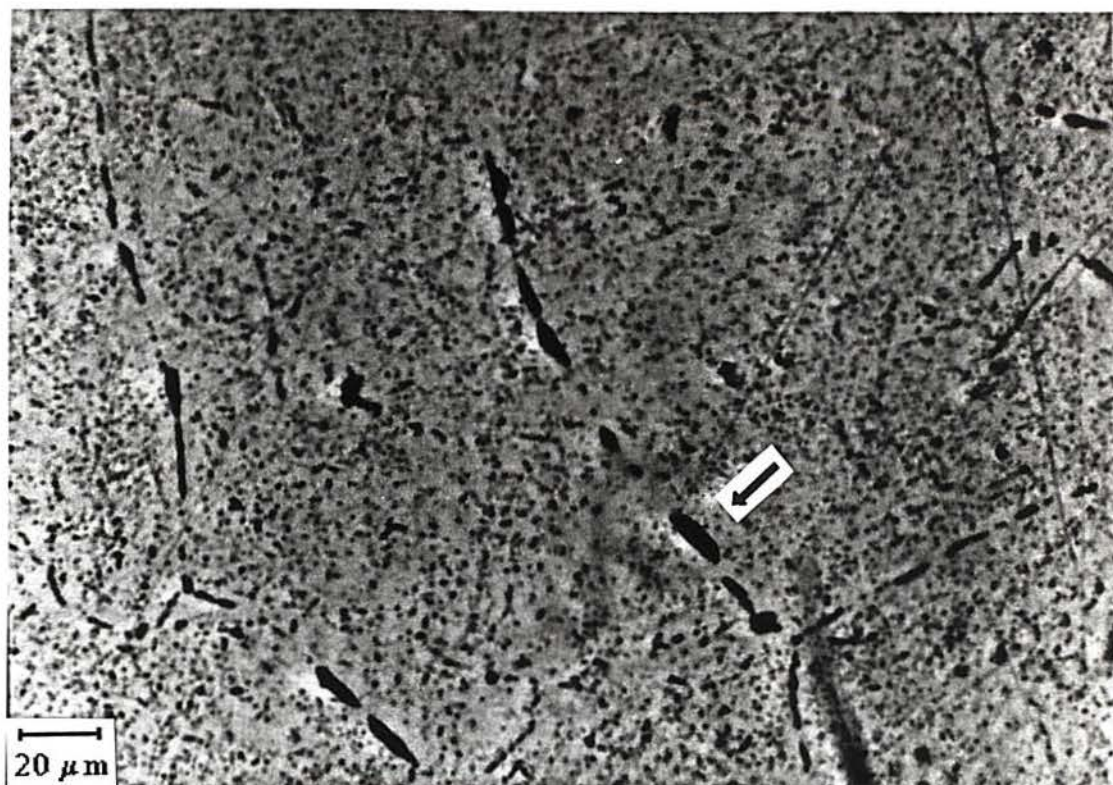


Figura 22 - Aspecto metalográfico para o segundo tipo de ataque químico: aumento:500X  
Ataque eletrolítico : 45g KOH + 60ml H<sub>2</sub>O.

De acordo com o procedimento experimental, o primeiro tipo de ataque químico fez com que os contornos de grão da austenita ficassem delineados, os carbonetos ficassem "coloridos" e a fase- $\sigma$  não sofresse nenhuma coloração aparente. A fase- $\sigma$  foi, então, identificada como grandes placas, localizadas principalmente nos "triple points" ( encontro de três linhas de contorno de grão ).

O segundo tipo de ataque químico revelou a fase- $\sigma$  com uma coloração marrom avermelhada. A matriz austenítica não foi atacada e os carbonetos foram levemente revelados.

As figuras 23 e 24 mostram o aspecto metalográfico dos corpos de prova que sofreram o tratamento térmico de solubilização nas condições descritas no item 3.9. Para revelar a estrutura e provável presença de fases remanescentes, foi utilizado o primeiro tipo de

ataque químico descrito no item 3.2. Por estas metalografias, pode-se notar a completa ausência dos precipitados formados durante o envelhecimento, o que evidenciou a grande eficiência deste tratamento.

A figura 25 apresenta o aspecto metalográfico de um corpo de prova de aço AISI 316 que não sofreu nenhum tipo de tratamento térmico ( novo ). Já a figura 26 apresenta a microestrutura de um corpo de prova de aço AISI 316 envelhecido que sofreu o tratamento térmico de solubilização, de acordo com o item 3.9. Estas duas metalografias foram apresentadas a fim de se determinar o tamanho de grão ASTM, isto é, comparando-se estas duas figuras, pode-se avaliar o quanto o tratamento térmico de solubilização afetou esta medida. De acordo com o quadro de tamanho de grão ASTM, pôde-se definir que o tamanho de grão para o corpo de prova novo foi de 6, enquanto que esta medida foi de 5 para o corpo de prova que sofreu o tratamento térmico de solubilização. As escalas que aparecem nas figuras foram, simplesmente, apresentadas a fim de se ter certeza que a magnificação, nestas metalografias, seria de 100x.

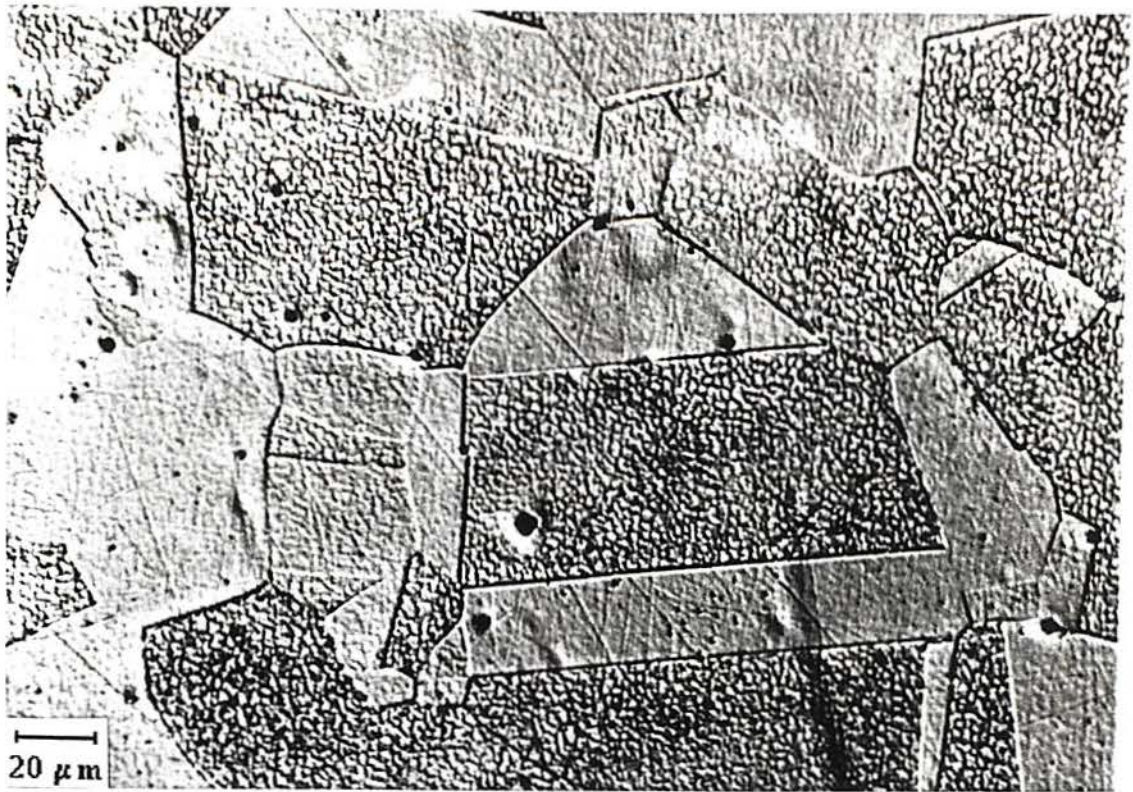


Figura 23 - Aspecto metalográfico do aço AISI 316 solubilizado. Aumento: 500X. Ataque: Solução A.

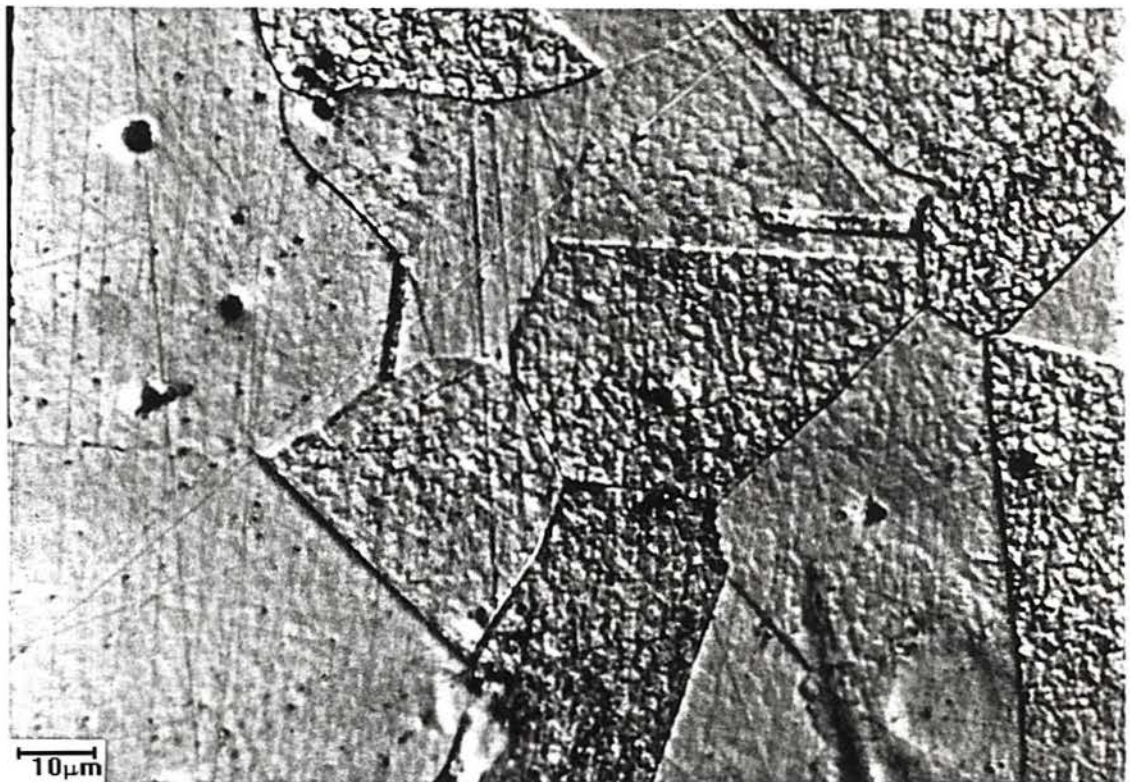


Figura 24 - Aspecto metalográfico do aço AISI 316 solubilizado. Aumento: 1000X. Ataque: Solução A.

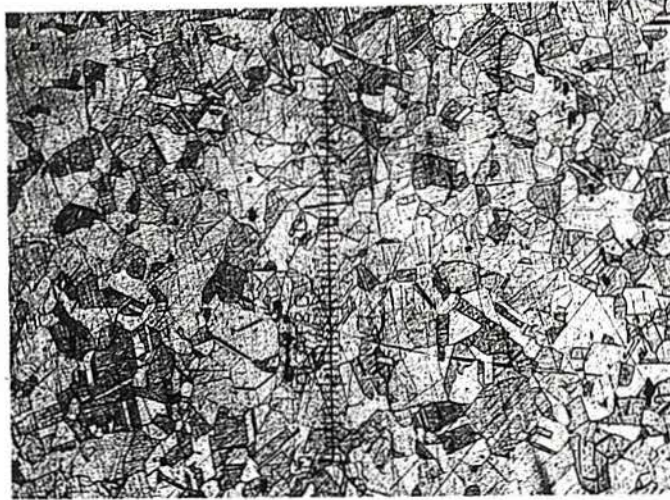


Figura 25- Aspecto metalográfico de um aço AISI 316 novo ( original ). Aumento: 100X.  
Ataque: Solução A.

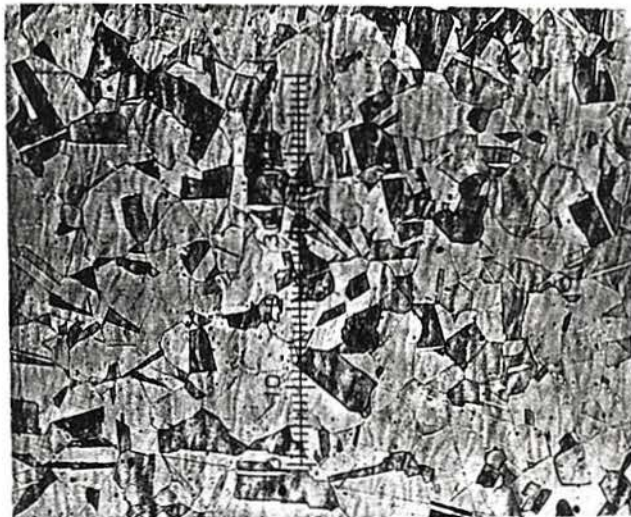


Figura 26 - Aspecto metalográfico do aço AISI 316 solubilizado. Aumento: 100X. Ataque:  
Solução A.

## 4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM SUPERFÍCIE METÁLICA:

A figura 27 apresenta o padrão obtido para a difração de raios X em superfície metálica do material que sofreu envelhecimento em serviço ( AISI 316 ). O tempo de exposição por canal foi de 2 s.

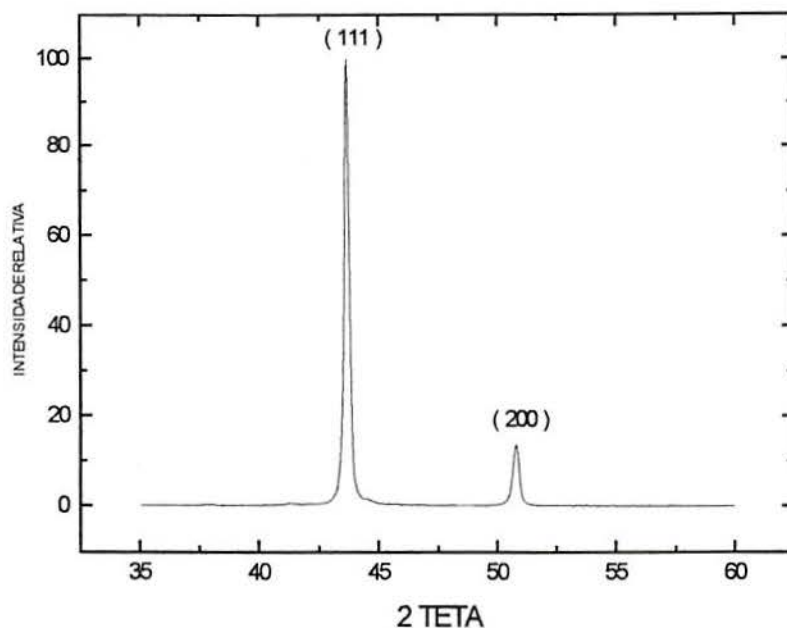


Figura 27 - Padrão obtido para a difração de raios X em superfície metálica. Tempo: 2 s

A tabela 13 mostra os dados relativos aos picos encontrados, extraídos do padrão de raios X, mostrado na figura 27, evidenciando que tais picos eram característicos da fase- $\gamma$  (austenita).

Tabela 13 - Resultados da difração de raios X em superfície metálica, conforme figura 27.

Picos	$2\theta$	d obs.	d ref. <sup>(26)</sup>	I/I <sub>1</sub> obs.	I/I <sub>1</sub> ref. <sup>(26)</sup>
Maior	43,65°	2,073	2,078	100%	100%
Menor	50,75°	1,798	1,799	13%	80%

Visto que a quantidade de precipitados formados, durante o envelhecimento, é pequena se comparada com a quantidade da fase- $\gamma$  presente neste aço, era de se esperar obter uma relação bastante

desproporcional entre os picos da austenita e os picos relativos aos precipitados. Assim, realizou-se todo o procedimento anteriormente descrito para a difração de raios X em superfície metálica, mudando-se o tempo de exposição por canal para 20s, artifício utilizado para se melhorar a relação sinal / ruído e poder observar-se mais claramente os picos característicos dos precipitados. A figura 28 apresenta o padrão obtido, e uma escala conveniente foi usada a fim de observar os picos relativos aos precipitados.

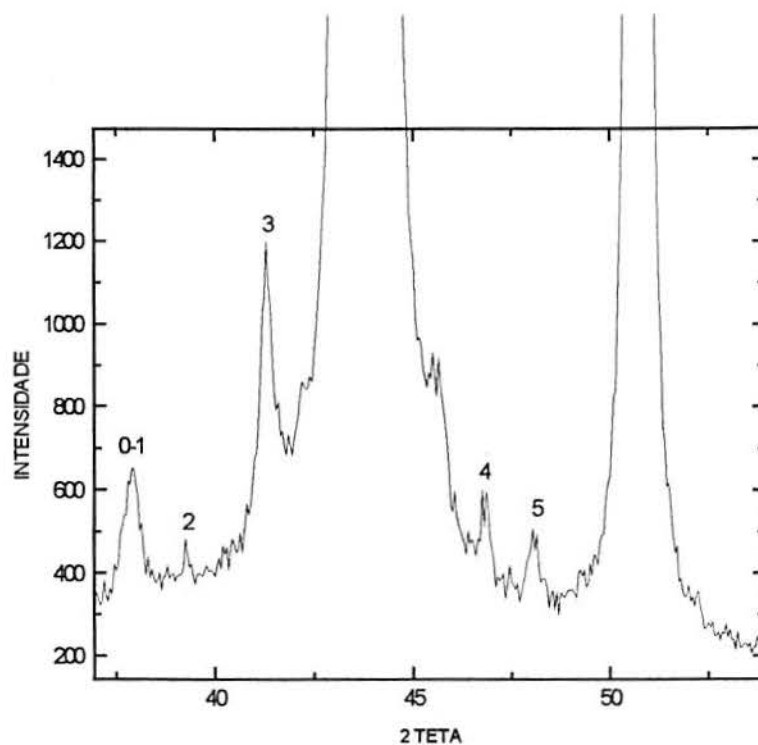


Figura 28 - Padrão obtido para a difração de raios X em superfície metálica do aço AISI 316. Tempo:20s.

Devido à influência dos picos da austenita, a identificação dos picos correspondentes aos precipitados e a obtenção das intensidades relativas não é trivial. Assim, optou-se em tomar como referência o padrão obtido por Lai<sup>(13)</sup>, que realizou um estudo criterioso de identificação de fases presentes em um aço AISI 316, envelhecido em condições semelhantes às utilizadas neste trabalho. Este padrão está apresentado na figura 29.

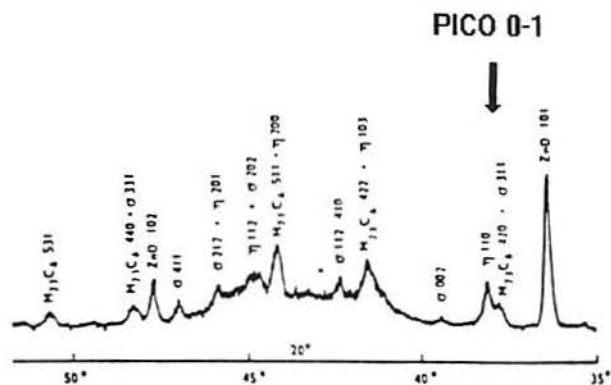


Figura 29- Padrão de difração de raios X obtido por Lai<sup>(13)</sup> ( radiação Cu K $\alpha$  ).

Como primeira providência, realizou-se uma análise apenas em termos de posição dos picos, comparando-se o padrão de difração obtido neste trabalho com aquele obtido por Lai<sup>(13)</sup> ( figuras 28 e 29 ). Ainda que os picos relativos à austenita mascarassem grande parte dos picos de interesse, pode-se observar 5 picos que sugeriam a existência dos precipitados. Posteriormente, uma análise das intensidades relativas destes picos foi efetuada, a fim de se confirmar a identificação acima mencionada. A avaliação foi realizada usando-se a área associada a cada pico, que foi obtida pelo ajuste de uma lorentziana a estes, depois de ser feita a compensação de "background".

Todos os picos analisados foram considerados picos únicos, com exceção do pico 0-1. De acordo com o padrão de referência<sup>(13)</sup>, pode-se observar a quase superposição de dois picos( ver indicativo na figura 29 ), nesta posição angular. Assim, com a aplicação de um software de ajuste<sup>(27)</sup>, realizou-se a deconvolução deste pico,



obtendo-se dois picos distintos. Portanto, foi possível considerar a existência de seis picos em vez de cinco.

Os valores das distâncias interplanares, denominados  $d_{cal}^{(13)}$ , foram calculados a partir dos índices de Miller e de informações a respeito da estrutura cristalina de cada fase estudada, obtidas da literatura<sup>(5)</sup>, como representado na tabela 14.

Os valores de  $d_{cal}$  para os picos de cada uma das fases, na faixa angular estudada, estão apresentados na tabela 15, junto com os respectivos índices de Miller e os valores das distâncias interplanares referidas nas fichas JCPDS<sup>1</sup>. Nesta tabela, também estão apresentados os valores das distâncias interplanares ( $d_{obs}$ ) obtidos para os seis picos observados.

Como pode-se observar, o padrão de difração obtido pode, a princípio, ser justificado pela superposição dos padrões individuais de cada uma dessas fases. Três dos picos observados ( 0, 3 e 5 ) corresponderiam à superposição de picos de fases diferentes. Entretanto, deve ser ressaltado que existem picos individuais que somente seriam justificados pela presença da fase- $\eta$  ( pico 1 ) e da fase- $\sigma$  ( picos 2 e 4 ). O carboneto apesar de não apresentar picos individuais, na região angular estudada, teve sua presença confirmada ( junto com a da fase- $\sigma$  ) por avaliação metalográfica.

A presença do pico 1 é, então, um forte indicativo da existência da fase- $\eta$  no material.

---

<sup>1</sup>A ficha JCPDS para a fase- $\sigma$  no sistema Fe-Cr não refere a existência de um pico com  $d=2.39\text{\AA}$ , que é referido na literatura<sup>(13)</sup>.

Tabela 14 - Dados para o cálculo do  $d_{cal}^{(13)}$ .

Fase	Simetria	Parâmetros de rede	Distâncias Interplanares
$M_{23}C_6$	cúbica	$a = 10,67$	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$
fase- $\sigma$	tetragonal	$a = 8,83$ $c = 4,59$	$1/d^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2$
fase- $\eta$	hexagonal	$a = 4,73$ $c = 7,72$	$1/d^2 = 4/3 (h^2 + hk + k^2) / a^2 + l^2 / c^2$

Tabela 15 - Resultados do experimento de difração de raios X em superfície metálica.

Pico	$d_{obs}$	fase- $\eta$			$M_{23}C_6$			fase- $\sigma$		
		$d_{cal}^{(13)}$	(hkl)	$d_{JCPDS}$	$d_{cal}^{(13)}$	(hkl)	$d_{JCPDS}$	$d_{cal}^{(13)}$	(hkl)	$d_{JCPDS}$
0	2,39				2,39	(420)	2,37	2,39	(311)	<sup>1</sup>
1	2,37	2,37	(110)	2,36						
2	2,29							2,29	(002)	2,26
3	2,19	2,18	(103)	2,17	2,18	(422)	2,17			
4	1,94							1,94	(411)	1,93
5	1,89				1,89	(440)	1,88	1,89	(331)	1,88

Para se confirmar a completa identificação das fases presentes, procurou-se determinar os valores das intensidades relativas dos picos de cada fase. O conhecimento destas torna-se de muita importância quando existe a superposição de picos no padrão de difração. Particularmente no caso aqui estudado, a determinação, ainda que aproximada, da intensidade relativa é fundamental, a fim de se evidenciar a presença da fase- $\eta$  no material. Para tanto, usou-se a área sob cada pico, calculada pelo software de ajuste<sup>(27)</sup>.

Para a obtenção das intensidades relativas a partir dessas áreas, algumas considerações tiveram que ser feitas. Considerou-se,

inicialmente, um pico individual da fase- $\sigma$  ( pico 4 ), isto é, um pico experimental que pudesse ser associado a uma única fase. Da literatura, sabe-se que este pico apresenta uma intensidade relativa de 100%, em relação ao pico mais intenso desta fase. Admitindo-se isto, pode-se determinar as áreas correspondentes dos demais picos desta fase observados e descontá-las dos valores totais.

A intensidade observada para o pico 5 não é totalmente justificada pela presença da fase- $\sigma$ , o que é coerente com a presença de  $M_{23}C_6$ , pois este carboneto tem um pico nesta mesma posição angular. A intensidade deste pico, referida na literatura, é de 50% da intensidade do pico mais intenso desta fase ( carboneto ). Admitindo-se esse valor, pode-se calcular a intensidade ( a área ) esperada para os demais picos dessa fase, que são observados nesta região angular ( usando-se os valores das intensidades relativas apresentadas nas fichas JCPDS). Assim, finalmente, descontando-se a contribuição destes carbonetos nos demais picos do padrão de difração, obtém-se apenas a contribuição da fase- $\eta$  no seus picos característicos.

A tabela 16 apresenta as intensidades relativas obtidas para os picos de cada uma das fases comparando-as com os valores da literatura ( fichas JCPDS ). O padrão de referência ( Lai<sup>(13)</sup>) não apresenta as intensidades relativas, o que impede avaliações quantitativas das intensidades.

Como pode ser observado, admitindo-se que as intensidades relativas dos picos das fases  $\sigma$  e  $M_{23}C_6$  de acordo com os valores apresentados nas fichas JCPDS, obtém-se, para a intensidade relativa

dos picos da fase- $\eta$ , uma ótima convergência quanto aos valores referidos na literatura.

As discrepâncias observadas para a fase- $\sigma$  podem ser decorrentes dos erros nas estimativas das áreas e de se ter assumido rigidamente, para fazer a deconvolução dos picos superpostos, os valores de intensidade relativa anteriormente propostos para as fases  $\sigma$  e  $M_{23}C_6$ . Além disso, não foram obtidos, na literatura, os valores das intensidades relativas para a fase- $\sigma$  do sistema Fe-Cr-Mo, que é o caso do presente estudo. Os valores que aparecem nas tabelas 15 e 16 se referem à fase- $\sigma$  do sistema Fe-Cr, que foram apresentados a fim de se ter um parâmetro comparativo que testasse a consistência dos dados experimentais. Outro aspecto que merece atenção é que, em função da matriz austenítica ter orientação preferencial, é esperado que os precipitados também possam apresentar um efeito de textura, o que modificaria as intensidades relativas destes picos.

**Tabela 16 - Considerações finais a respeito das intensidades relativas observadas.**

fase- $\sigma$			$M_{23}C_6$			fase- $\eta$		
(hkl)	I obs.	I lit.	(hkl)	I obs.	I lit.	(hkl)	I obs.	I lit.
(311)	10%	**	(420)	50%	50%	(110)	60%	60%
(002)	16%	10%	(422)	50%	50%	(103)	100%	100%
(411)	100%	100%	(440)	50%	50%			
(331)	80%	80%						

## 4.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PRECIPITADOS EXTRAÍDOS ELETROLITICAMENTE

Com a intenção de eliminar o efeito da matriz austenítica no padrão de difração, foi realizada uma avaliação de difração de raios X dos precipitados extraídos eletroliticamente. A figura 30 apresenta o padrão de difração obtido:

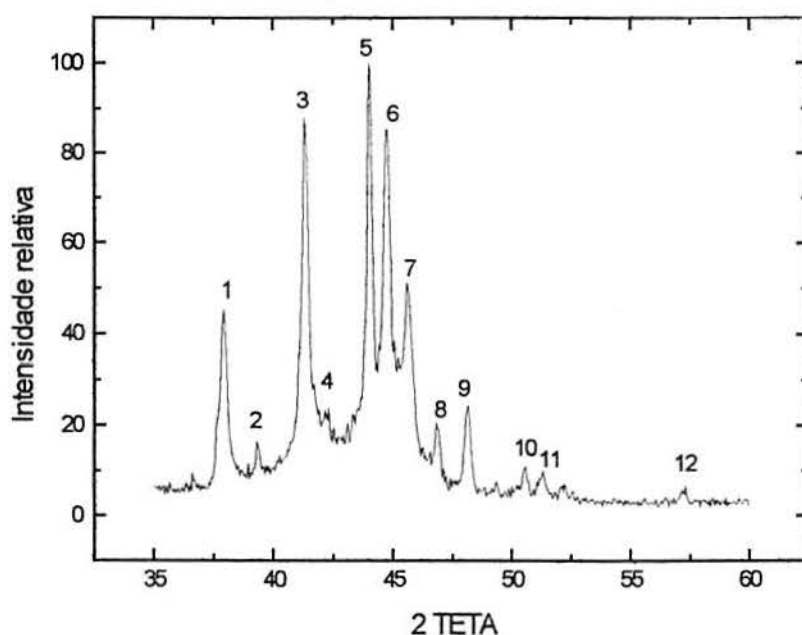


Figura 30 - Padrão de difração obtido para os precipitados extraídos eletroliticamente.

Todo o procedimento descrito para o experimento anterior ( difração de raios X em superfície metálica ) foi aplicado à difração de raios X para os precipitados extraídos eletroliticamente. A tabela 17 apresenta os resultados finais obtidos e compara-os com as referências.

Tabela 17 - Resultados finais para a difração de raios X dos precipitados extraídos eletroliticamente, conforme figura 30.

Pico	d <sub>obs</sub>	fase-σ			M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>			fase-η		
		d <sub>cal</sub> <sup>(13)</sup>	(hkl)	d <sub>JCPDS</sub>	d <sub>cal</sub> <sup>(13)</sup>	(hkl)	d <sub>JCPDS</sub>	d <sub>cal</sub> <sup>(13)</sup>	(hkl)	d <sub>JCPDS</sub>
0	2,39	2,39	(311)	1	2,39	(420)	2,37			
1	2,37							2,37	(110)	2,36
2	2,29	2,30	(002)	2,26						
3	2,19				2,18	(422)	2,17	2,18	(103)	2,18
4	2,15	2,15	(112)	2,13						
5	2,06				2,05	(511)	2,05	2,05	(200)	2,05
6	2,03	2,04	(202)	2,02				2,02	(112)	2,02
7	1,99	1,99	(212)	1,96				1,98	(201)	1,98
8	1,94	1,94	(411)	1,93						
9	1,89	1,89	(331)	1,88	1,89	(440)	1,88			
10	1,81				1,80	(531)	1,80			
11	1,78				1,78	(600)	1,78			
12	1,61				1,61	(622)	1,61			

#### 4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA DOS PRECIPITADOS EXTRAÍDOS ELETROLITICAMENTE

As figuras 31 e 32 apresentam o resultado da análise no MEV, evidenciando o aspecto morfológico dos precipitados. Acredita-se que a morfologia na forma de agulhas possam representar os carbonetos e a fase-η, enquanto que a geometria na forma de placas, na parte central da figura 31, seja representativa de uma partícula de fase-σ ( comparar com a figura 21 ). A forma de placas da fase-σ poderia levar a efeitos de orientação preferencial, o que justificaria as diferenças nas intensidades relativas de seus picos de difração.



Figura 31 - Aspecto morfológico dos precipitados extraídos eletroliticamente.



Figura 32 - Aspecto morfológico dos precipitados extraídos eletroliticamente.

## 4.5 ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS

Quanto aos ensaios de polarização potenciodinâmica, foram testadas 04 velocidades de varredura diferentes, tendo sido escolhida a velocidade de 5 V/minuto. A figura 33 resume estes ensaios em três condições a saber: amostra não envelhecida ( A ), envelhecida por 100 horas ( B ) a 660°C e envelhecida por 80.000 horas nesta mesma temperatura ( C ).

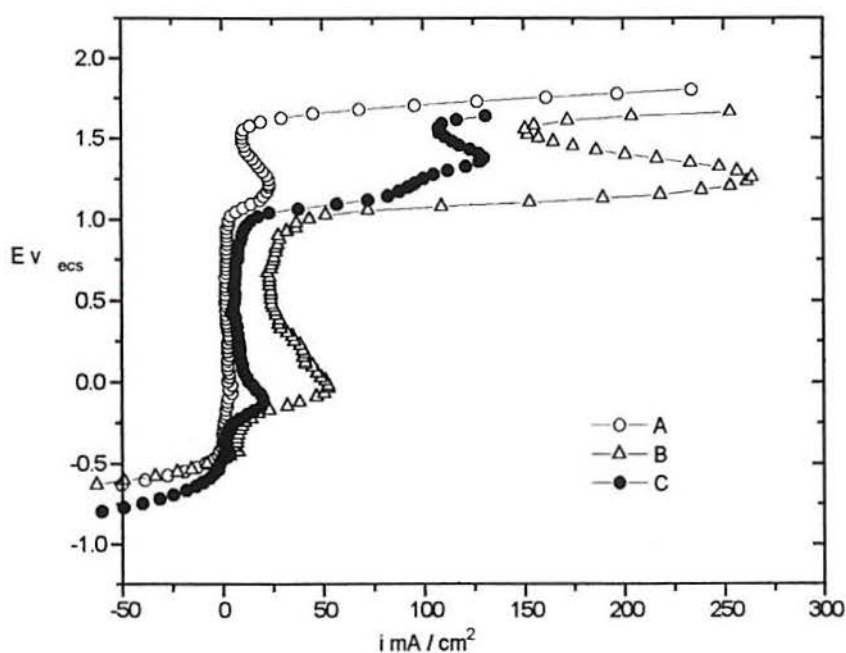


Figura 33 - Curvas representativas dos ensaios de polarização potenciodinâmica.  
( A ) - Não envelhecida ( B ) - Envelhecida por 100h a 660°C  
( C ) - Envelhecida por 80.000h a 660°C Solução: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1 g/l de NH<sub>4</sub>CNS

## 4.6 DUREZA BRINELL ( HB)

A tabela 18 apresenta os valores medidos de dureza Brinell. Nesta tabela, pode-se observar os valores de dureza para o corpo de prova envelhecido durante 80.000 horas a 660°C, para o material novo, isto é, aquele que não sofreu nenhum tipo de tratamento térmico, bem



como para o corpo de prova que sofreu tratamento térmico de solubilização, como descrito no item 3.9.

**Tabela 18 - Valores medidos de dureza Brinell.**

Corpo de prova	Dureza Brinell ( HB )		
	Envelhecido	170	171
Novo	130	131	128
Solubilizado	121	119	122

## 4.7 ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

A tabela 19 apresenta os resultados dos testes de impacto Charpy-V a 0°, realizados em corpos de prova envelhecidos durante 80.000 horas a 660°C, solubilizados, nas condições descrita no item 3.9, e em corpos de prova novos<sup>( 20 )</sup>.

**Tabela 19 - Resultados dos testes de impacto Charpy:**

Corpo de prova	Energia Absorvida ( J )			Média ( J )
	Envelhecido	35,0	35,0	
Novo	111,8	109,8	35,0	35,0
Solubilizado	144	145	--	144,5

## 4.8 MECÂNICA DA FRATURA ELASTO-PLÁSTICA - ENSAIO CTOD

As figuras 34 e 35 apresentam os gráficos resultantes do registro da carga aplicada ao corpo de prova pela abertura de trinca correspondente, o que permite a obtenção da carga máxima aplicada ( P ) e do deslocamento que, juntamente com as dimensões do corpo de prova CTOD e outros valores (tabela 20), permite o cálculo do valor do CTOD.

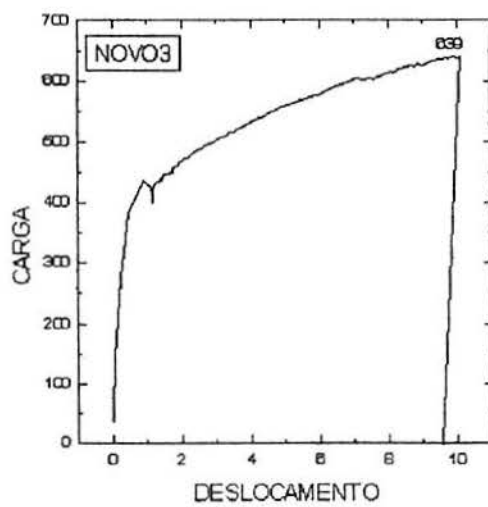
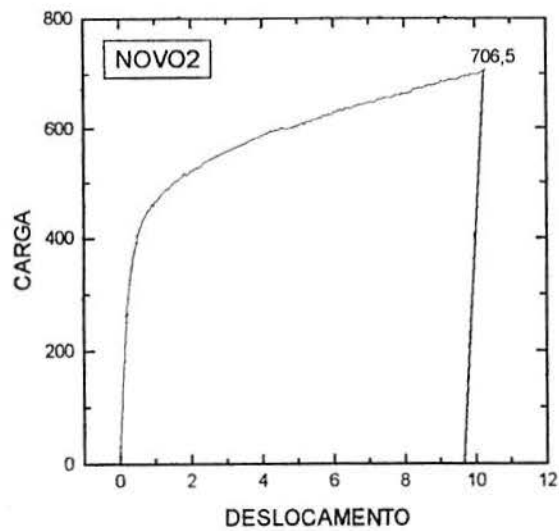
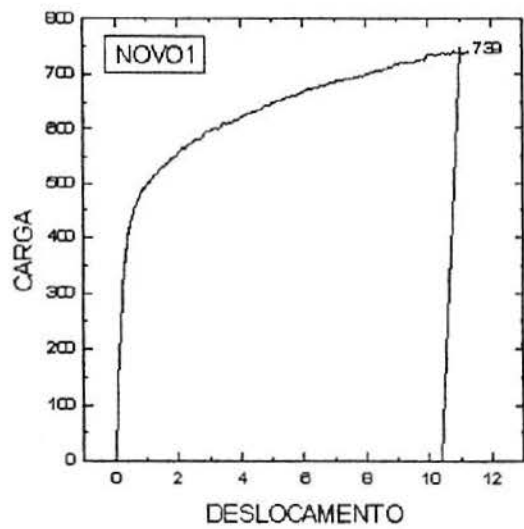


Figura 34 - Curvas resultantes do ensaio CTOD para os corpos de prova novos (AISI 316L).

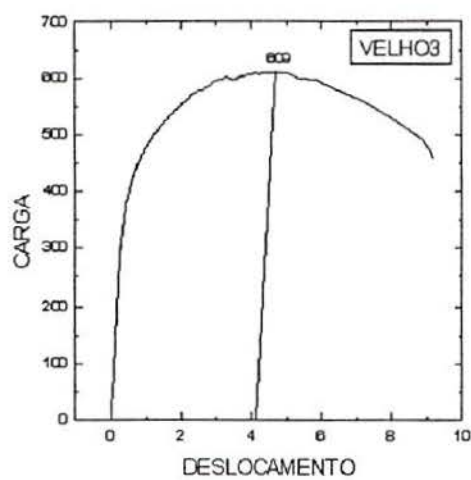
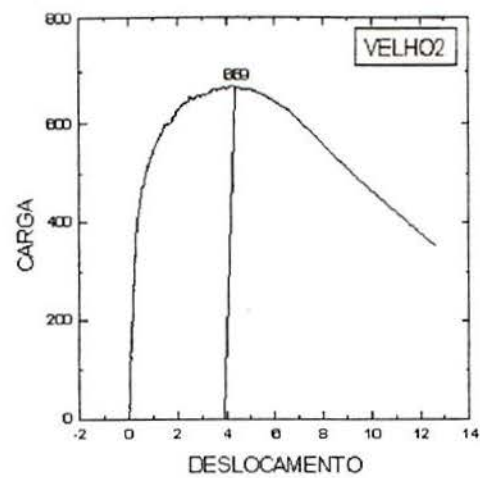
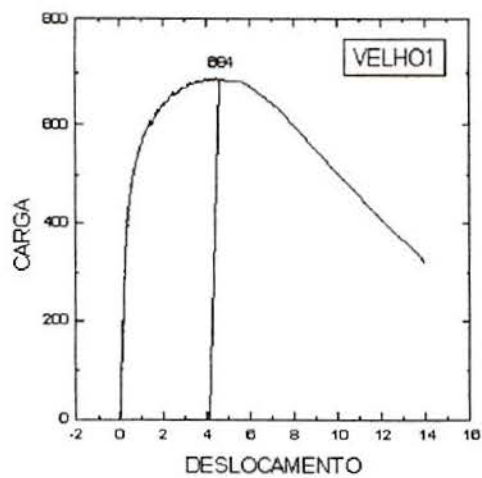


Figura 35 - Curvas resultantes do ensaio CTOD para os corpos de prova envelhecidos (AISI 316).

Tabela 20 - Resultados do ensaio CTOD.

Corpo de prova	a (mm)	B (mm)	w (mm)	L (mm)	P ( N )	y	$\sigma_e$ (MPa)	$V_p$	CTOD
Velho 1	10,64	9,91	20,08	80	6710,0	11,737	363	4	1,070
Velho 2	10,65	10,12	19,92	80	6562,9	11,926	363	4	1,055
Velho 3	11,13	9,81	20,02	80	5974,3	12,837	363	4,2	1,040
Novo 1	11,33	10,10	20,13	80	7249,6	13,149	170	10,3	2,51
Novo 2	11,21	10,05	20,06	80	6930,8	12,963	170	9,8	2,42
Novo 3	11,41	9,78	20,02	80	6268,6	13,487	170	9,55	2,28

Sendo que ainda há algumas constantes envolvidas nos cálculos, tais como:

$$v = 0,3$$

$$E = 210.000 \text{ M Pa}$$

$$r_p = 0,44$$

$$Z = 1$$

Portanto, pela análise da tabela 20, nota-se uma nítida diferença na tenacidade à fratura destes dois aços, isto é, o aço envelhecido foi, em média, mais que duas vezes menos tenaz do que o aço que não sofreu nenhum tipo de tratamento térmico ( novo ).

## 4.9 FRACTOGRAFIA

### 4.9.1 Ensaio de impacto Charpy

As figuras 36 e 37 apresentam o aspecto da fratura dos corpos de prova charpy-V envelhecidos, ou seja, que estiveram em operação durante 80.000 horas a 660°C. Estas fraturas evidenciam a presença de pequenos "dimples", mas acompanhando o contorno de grão, caracterizando uma fratura frágil.

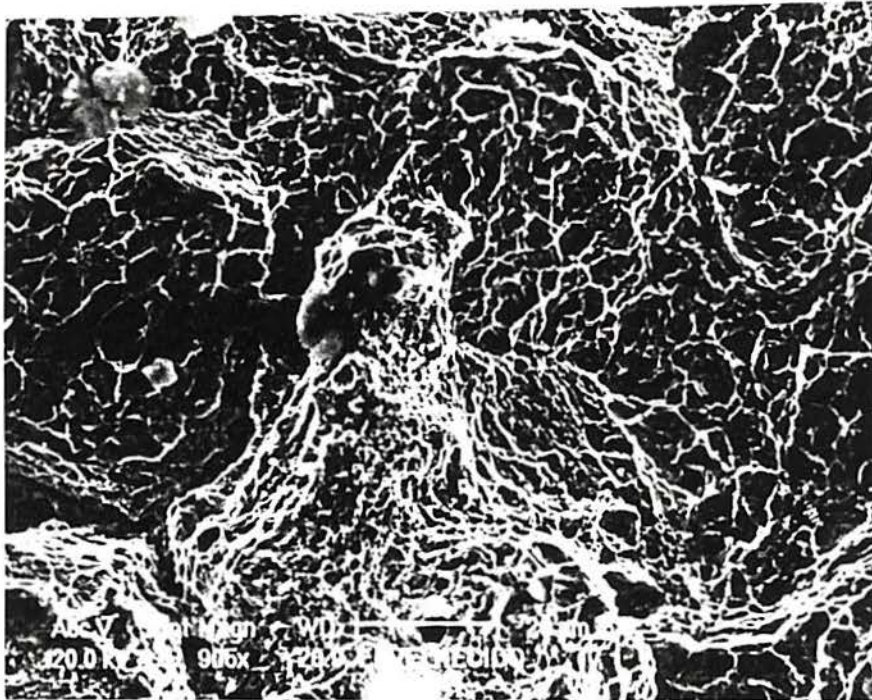


Figura 36 - Aspecto da fratura dos corpos de prova envelhecidos submetidos ao ensaio de impacto Charpy-V.

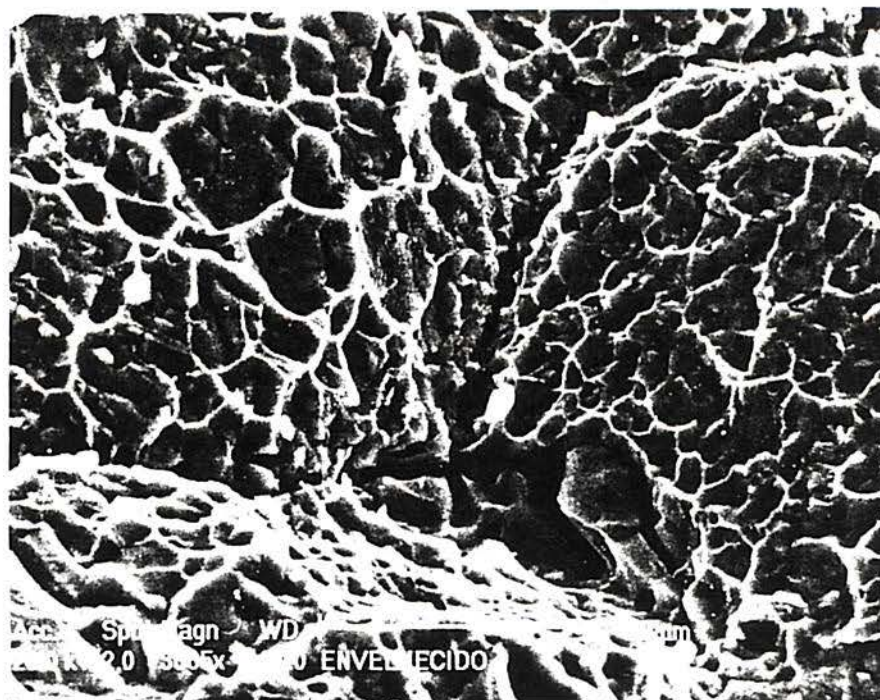


Figura 37 - Aspecto da fratura dos corpos de prova envelhecidos submetidos ao ensaio de impacto Charpy-V.

Já a figura 38 apresenta a fratura dos corpos de prova Charpy-V que foram submetidos ao tratamento térmico de solubilização, como descrito no item 3.9. Nesta fratura, pôde-se notar que o material sofreu um maior rasgamento ( estiramento ). Contudo, em uma região mais distante do entalhe, pode-se observar a presença de "dimples", caracterizando uma grande ductilidade do material.

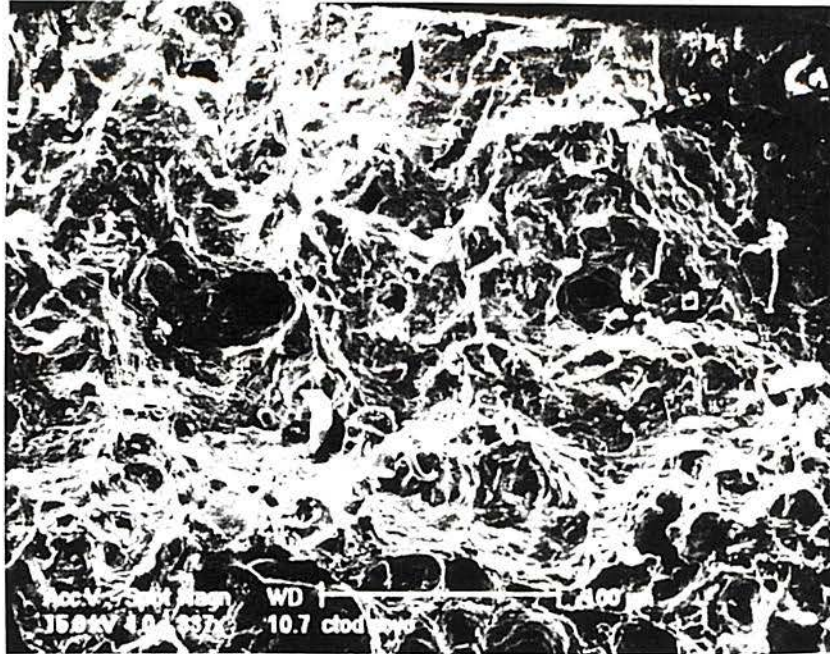


Figura 39 - Aspecto da fratura dos corpos de prova novos submetidos ao ensaio CTOD ( AISI 316 L ).

Já as figuras 40 e 41 apresentam as fraturas dos corpos de prova envelhecidos. A fratura ocorreu por coalescência de microcavidades junto aos contornos de grão. Existe uma pequena formação de "dimples" rasos, contudo a fratura é predominantemente frágil.

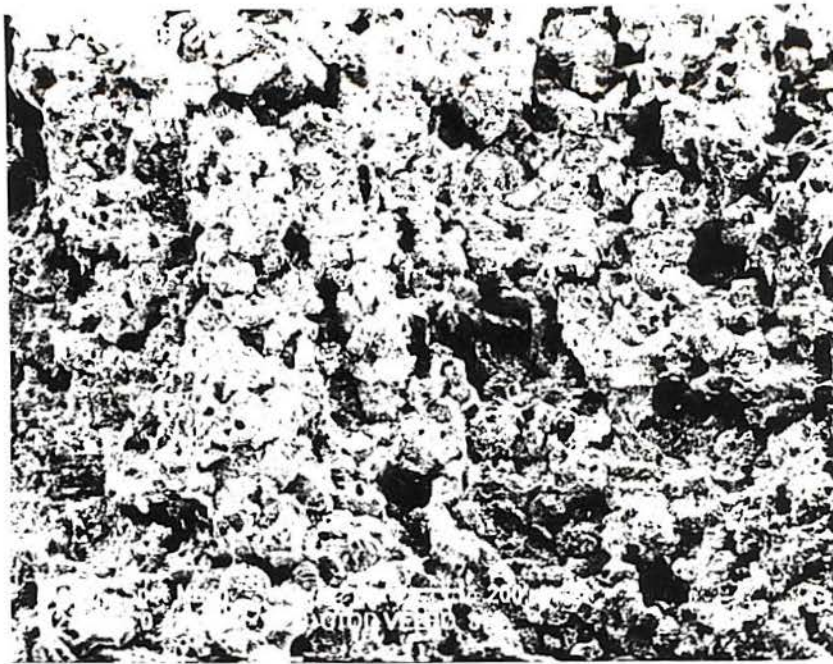


Figura 40 - Aspecto da fratura dos corpos de prova envelhecidos submetidos ao ensaio CTOD ( AISI 316 ).

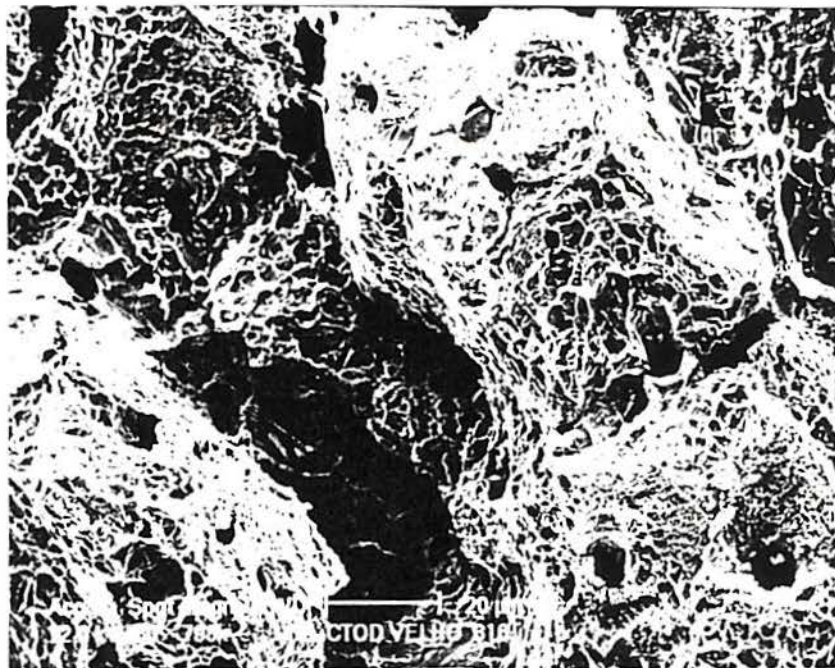


Figura 41 - Aspecto da fratura dos corpos de prova envelhecidos submetidos ao ensaio CTOD ( AISI 316 ).



## 5. DISCUSSÃO

### 5.1 AVALIAÇÃO METALOGRÁFICA

Através do exame metalográfico das amostras que sofreram envelhecimento( figuras 21 e 22 ), nada pode-se afirmar sobre a presença, além da austenita, de outras fases, como a fase- $\eta$ . O critério de procedimento e análise metalográfica aqui apresentado é descrito para aços com a concentração dos elementos químicos majoritários dentro de certas faixas determinadas e só é adequado para a identificação das fases anteriormente mencionadas, ou seja, os carbonetos, a austenita e a fase- $\sigma$ .

Além disso, de acordo com a literatura<sup>(5,13)</sup>, as partículas de fase- $\eta$  se apresentam com um tamanho bastante reduzido, o que leva a uma condição bastante insatisfatória de distinção entre estas e os carbonetos.

Contudo, os padrões de difração de raios X obtidos só podem ser explicados se for considerada a presença da fase- $\eta$  no material. Além disso, o padrão de difração de referência ( Lai<sup>(13)</sup>) indica a presença desta fase em um aço AISI 316, envelhecido em condições semelhantes as deste trabalho.

### 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM SUPERFÍCIE METÁLICA

O menor pico da austenita( ver figura 27 ) apresentou uma intensidade relativa de 13%, enquanto que, pela referência<sup>(26)</sup>, esta intensidade teria que ser de 80%. Esta discrepância pode ser

consequência do efeito textura, já que o aço em estudo foi extrudado para formar o tubo, com provável orientação preferencial dos grãos.

Para confirmar esta suposição, cortou-se um corpo de prova de maneira que o plano de corte fosse perpendicular ao da amostra anteriormente analisada. O padrão de difração obtido para esta nova amostra apresentou uma intensidade relativa de 28%, para o pico de menor intensidade. Portanto, devido a esta diferença, pôde-se evidenciar que existe uma orientação preferencial dos grãos na matriz austenítica.

### **5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS PRECIPITADOS EXTRAÍDOS ELETROLITICAMENTE**

Os resultados deste experimento de difração de raios X ( ver figura 30 e tabela 17 ) evidenciaram que o processo de extração eletrolítica foi efetivo na eliminação do efeito da matriz austenítica nos padrões de difração, o que levou à observação de um número maior de picos relativos aos precipitados.

Com o resultado da difração foi possível confirmar a eficiência do processo de extração desenvolvido, uma vez que todos os picos observados puderam ser explicados a partir das fases precipitadas.

As intensidades relativas referidas nas fichas JCPDS não puderam ser obtidas para os picos das várias fases, principalmente em função dos picos localizados na faixa angular onde o "background" se eleva ( detalhe que também é observado no padrão obtido por Lai<sup>(13)</sup> ). Esta perturbação de "background" dificulta os processos de "fitting", visto que estes são fortemente influenciados pela escolha do valor de "background" a ser compensado.

Contudo, pela análise da tabela 17, pode-se notar uma nítida convergência quanto aos valores observados das distâncias interplanares se comparados com a literatura, fazendo com que se confirme a existência das fases anteriormente mencionadas, isto é, os intermetálicos  $\sigma$  e  $\eta$  e os carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$ .

## 5.4 ENSAIOS POTENCIODINÂMICOS

Estes ensaios já mostram uma maior tendência à dissolução nas amostras que sofreram envelhecimento, deixando evidente a mudança na microestrutura do material. Na curva potenciodinâmica anódica da figura 33 da amostra sem qualquer tipo de tratamento térmico ( curva A ), nota-se um pico em torno de + 1200 mVecs, antes da reação de evolução de oxigênio, o que pode estar associado à ruptura do filme passivo formado pelos elementos nobres constituintes da liga do aço austenítico. Já a curva B que se refere ao corpo de prova envelhecido durante 100 horas a 660°C, pode-se observar um primeiro pico a 0 Vecs e um segundo pico a + 1200 mVecs, como na curva anterior, mas com maiores valores de densidade de corrente. O primeiro pico pode estar associado à dissolução do cromo proveniente das regiões adjacentes aos contornos de grão, mais suscetíveis à dissolução.

Finalmente, na curva C para o corpo de prova que sofreu envelhecimento por 80.000 horas a 660°C e apresenta fase- $\sigma$  e demais fases, pode-se notar a existência do primeiro pico, porém com um valor de potencial levemente inferior, em torno de -200 mVecs. Já o segundo pico apresenta-se aproximadamente no mesmo potencial, mas com valores de densidade de corrente levemente menores. Nas curvas,

pode-se observar a diminuição da corrente no pico de maior potencial, o que está associado a um processo de transpassividade que ainda não está bem esclarecido.

Quanto à densidade de corrente de passivação, a amostra sem qualquer tratamento térmico apresentou valores próximos a zero, enquanto que as amostras envelhecidas exibiram valores maiores, o que pode ser uma evidência a mais que venha a corroborar a presença de fases mais susceptíveis à dissolução quando comparadas à liga sem qualquer tipo de tratamento térmico. Portanto, com os resultados deste experimento, pôde-se evidenciar claramente a influência que a microestrutura desenvolvida durante o envelhecimento exerce sobre o comportamento em corrosão das três amostras analisadas. Teoricamente, o envelhecimento o qual a amostra B foi submetido levaria a uma microestrutura formada pela matriz austenítica e carbonetos  $M_{23}C_6$  ( sem qualquer outra fase )<sup>(5)</sup>. Já a amostra C apresenta, com já foi mencionado, uma microestrutura composta pela matriz austenítica, carbonetos  $M_{23}C_6$ , fase- $\sigma$  e fase- $\eta$ . Pela figura 33, percebe-se que a corrosão é mais intensa na amostra B se comparado à C. Assim, pode-se arriscar em afirmar que a formação das fases intermetálicas (  $\sigma$  e  $\eta$  ) levam a um melhor comportamento em corrosão ou que a menor quantidade de carbonetos  $M_{23}C_6$  presentes nesta amostra ( C ) que é o fator responsável por esta melhor performance. Justamente, Weiss e Stickler<sup>(5)</sup> afirmam que as fases intermetálicas crescem as custas dos carbonetos no decorrer do envelhecimento. Assim, teoricamente, pode-se dizer que a amostra C apresenta uma menor quantidade destes carbonetos se comparada à amostra B.

## 5.5 MECÂNICA DA FRATURA ELASTO-PLÁSTICA - ENSAIO

### CTOD

Como mencionado anteriormente, o aço AISI 316L foi utilizado devido à indisponibilidade de tubulações de aço AISI 316 novos ( originais ). Apesar destes dois aços apresentarem uma composição química bastante semelhante, a tensão de escoamento do aço AISI 316L é de 170 MPa, enquanto que a do aço AISI 316 é de 205 MPa. Contudo, acredita-se que este detalhe não pode ser considerado o fator responsável pela grande diferença nos resultados do ensaio CTOD entre os corpos de prova novo ( AISI 316L ) e velho ( AISI 316 ) e sim esta diferença foi causada pela grande fragilidade que a fase- $\sigma$  e demais fases, notoriamente, conferem aos aços inoxidáveis austeníticos quando expostos a elevada temperatura durante longos períodos de tempo.

### 5.6 TRATAMENTO TÉRMICO DE SOLUBILIZAÇÃO

Pelas metalografias apresentadas nas figuras 23 e 24 e pelos ensaios mecânicos realizados, pode-se notar que o tratamento térmico de solubilização foi bastante efetivo na dissolução das diversas fases formadas durante o envelhecimento. Pelo ensaio Charpy-V, observou-se uma completa recuperação da resistência ao impacto, ao ponto de não haver completa fratura do corpo de prova durante os ensaios.

## 5.7 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

O material envelhecido apresentou uma fratura com características predominantemente frágeis, tanto no teste Charpy quanto no ensaio CTOD. O aspecto é o de coalescimento de microcavidades rasas, mas acompanhando o contorno de grão. Isto vem de encontro a observação de precipitação da fase- $\sigma$  e demais fases, preferencialmente em contorno de grão, que levam a uma baixa energia de fratura.

Quanto ao material novo e solubilizado, as fraturas ocorreram predominantemente por estiramento, associado a intensa deformação plástica, evidenciando a grande ductilidade do material.

Por observação em microscopia eletrônica de varredura, pode-se ter uma idéia da evolução microestrutural do material, isto é, pela análise da fratura correspondente, consegue-se ter noção do estágio de degradação associado ao envelhecimento, podendo-se tomar decisões quanto a vida residual do equipamento

## 6. CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu um melhor entendimento sobre a evolução microestrutural e deterioração das propriedades mecânicas de um aço AISI 316 que sofreu envelhecimento em serviço durante 80.000 horas a 660°C, bem como das técnicas de caracterização das fases formadas durante este envelhecimento. As principais conclusões extraídas deste trabalho são:

1. Via análise metalográfica as presenças de carbonetos do tipo  $M_{23}C_6$  e do intermetálico sigma são confirmadas, não sendo adequada na identificação da fase- $\eta$ .
2. A presença da fase- $\eta$  é confirmada por difração de raios X.
3. O processo de extração eletrolítica é efetivo na eliminação do efeito da matriz austenítica e na obtenção dos precipitados.
4. A utilização de polarização potenciodinâmica permite observar a mudança da microestrutura com o eletrólito utilizado.
5. Os ensaios mecânicos realizados confirmam a deterioração das propriedades mecânicas causada pela precipitação da fase- $\sigma$  e demais fases formadas durante o envelhecimento.
6. O tratamento térmico de solubilização é bastante efetivo na dissolução das fases precipitadas.

## SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS:

1. Sugere-se um trabalho que venha a esclarecer a influência da fase- $\sigma$  nas propriedades a alta temperatura de aços inoxidáveis austeníticos.

2. Seria de interesse que se estudasse a cinética de precipitação das diversas fases que se formam em aços inoxidáveis austeníticos após a sua solubilização pelo tratamento térmico específico.



## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA:

- 1 - WELDING HANDBOOK vol.4 Metals and their weldability. seventh ed. 98p.
- 2 - SWENS, J.J.; KOLSTER, B.H.  $\sigma$ -phase precipitation in a duplex stainless steel : An APFIM investigation. Surface Science, 246, p.252-259, 1991.
- 3 - HALL, E.O.; ALGIE, S.H. The sigma phase. Metallurgical Reviews, v.11, P.61-88, 1966.
- 4 - SASMAL, B. Critical appraisal of the concept of "equivalente chromium" for  $\sigma$ -phase formation in austenitic stainless steels. Journal of Materials Science Letters 6, p.100-102, 1987.
- 5 - WEISS, B.; STICKLER, R. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. Metallurgical Transactions, v.3, p.851-865, Abr.1972.
- 6 - BARCIK, J. Mechanism of  $\sigma$ -phase precipitation in Cr-Ni austenitic steels. Materials Science and Technology, v.4, p.5-15, Jan.1988.
- 7 - KOLCHIN, G.G.; KOROLEV, N.V.; ERMAKOV, B.S. Effect of nitrogen on the phase composition and physical and mechanical properties of stainless austenitic - ferritic steels. Leningrad Technological Institute of the Refrigeration Industry - Translated from Metallovedenie i Termicheskay Obrabotka Metallov, n°.4, p.35-38, Abr.1986.
- 8 - KOLCHIN, G.G.; ERMAKOV, B.S.; GRECHIN, R.J.; GLADNEV, YU.V. Decomposition of  $\delta$ -ferrite in high chromium austenitic-ferritic stainless steels containing nitrogen. Steel in the USSR, v.17, p.235-236, Mai.1987.
- 9 - BARCIK, J. The kinetics of  $\sigma$ -phase precipitation in AISI 310 and AISI 316 steels. Metallurgical Transactions A, v.14A, p.635-641, Abr.1983.
- 10 - VITEK, J.M.; DAVID, S.A. The sigma phase transformation in austenitic stainless steels. Welding Research Supplement, p.106-111, Abr.1986.

- 11 - ABE, F.; ARAKI, M.; NODA, T. Recrystallization enhanced precipitation of  $\sigma$ -phase in cold-rolled Cr-Mn austenitic steels. In: International conference on physical metallurgy of thermomechanical, Jun.1988, Tokyo, p.253-260.
- 12 - CHASTELL, D.J.; FLEWITT, P.E.J. The formation of the  $\sigma$ -phase during long term high temperature creep of type 316 austenitic stainless steel. Materials Science and Engineering, 38, p.153-162, 1979.
- 13 - LAI, J.K.L. A study of precipitation in AISI type 316 stainless steel. Materials science and engineering, 58, p.159-209, 1983.
- 14 - HULL, F.C. Effects of composition on embrittlement of austenitic stainless steels. Welding Research Supplement, p.104-113, Mar.1973.
- 15 - BERGH, S. The sigma phase - A possible source of "slivers" formation in austenitic stainless steels. Scandinavian Journal of Metallurgy 6, p.193-195, 1987.
- 16 - RASHEV, T.S.V.; PETROVA, R.I.; DAFINOVA, A.; ANDREEV, CH.A.; MANCHEV, H.D. Investigation of aging processes in austenitic-ferritic nitrogen-containing steels. Institute of metal Science and technology, Academy of Science of the Bulgarian People's Republic. Translation from Metallovedenie i Termicheskaya Obra Botta Mellallov, n°.8, pp 55-57, Ago.1986.
- 17 - BARCIK, J. The process of  $\sigma$ -phase solution in 25 pct Cr - 20 pct Ni austenitic steels. Metallurgical Transactions, v.18A, p.1171-1177, Jul.1987.
- 18 - SAWATANI, T.; ITO, H.; ISHIZAKI, H. High-silicon austenitic stainless steel for automobile emission control devices. Nippon Steel Technical Report n°12, p.48-58, Dez.1978.
- 19 - VITEK, J.M.; DAVID, S.A. The aging behavior of homogenized type 308 and 308 CRE stainless steel. Metallurgical Transactions, v.18A, p.1195-1201, Jul.1987.
- 20 - GREGGIANIN, L.C.; ZELTZER, P.C. Avaliação de tubulações de aço inoxidável sob regime de temperaturas elevadas. Copesul - Cia. Petroquímica do Sul, p.1-15.
- 21 - Metals Handbook, Properties and selection: Stainless steels, tool materials and special-purpose metals. Ninth edition, v.3.
- 22 - AMERICAN SOCIETY FOR TECHNICAL MATERIALS. A 567. Appendix X2.

23 - WEST, J.M. Applications of potentiostatic in corrosion studies. Britain Corrosion Journal, v.65, p.65-71, Mar.1970.

24 - CÍHAL, V.; PRÁZAK, M. Corrosion and metallographic study of stainless using potentiation techniques. Journal of the iron and steel institute, v.193, p.360-367, Dez.1959.

25 - BYSTRIANSKY, J.; MALANÍK, K.; NOVÁK, P. Stability of minority phases in some corrosion media. Corrosion science, v.35, Nos 1-4, p.355-361, 1993.

26 - LARSON, J.A. Retained austenitic and its measurement by x-ray diffraction. Society of automotive engineers, inc., Jan.1980.

27 - Ken Lagarec - **XRDA** ( X-ray diffraction analysis ) - Versão: 1992 - 1993.

28 - BRANCO, C.M.; FERNANDES, A.A.; TAVARES DE CASTRO, P.M.S. Fadiga em estruturas soldadas. Fundação Calouste Gulbenkian.

29 - STROHAECKER, T.R. Aplicação da mecânica da fratura.

30 - KAUTZ, M.R.; GERLACH, H. Arch.Eisenhuttentenn, v.2, p.151, 1968.

31 - GOLDSCHMIDT, H. Interstitial alloys. In: PLENUM PRESS, 1967, New York.

32 - Cartão ASTM n°.11-546 (  $M_6C$  ).

33 - Cartão ASTM n°.14-407 (  $M_{23}C_6$  ).

34 - KOCH, W. Metallkundlich Analiyse, Stahleisen, Duesseldorf, 1965.

35 - KASPER, J.S. Acta Met., v.2, p.456, 1954.

36 - ANDRESS, K.W. Nature, v.164, p.1015, 1949.

37 - BECHTOLDT, C.J.; VACHER, H.C. J.Res.Nat.Bur.Stant., v.58, p.7, 1957.