

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
ESCOLA DE ENGENHARIA
MESTRADO PROFISSIONAL EM MONTAGEM INDUSTRIAL

ALEX PEREIRA DE SOUZA

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL
SUPERAUSTENÍTICO CONTENDO ALTO TEOR DE MOLIBDÊNIO**

Niterói, RJ

2020

ALEX PEREIRA DE SOUZA

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL
SUPERAUSTENÍTICO CONTENDO ALTO TEOR DE MOLIBDÊNIO.**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Montagem Industrial da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Montagem Industrial. Área de Concentração: Montagem Industrial.

Orientador:

Prof. Dr. JUAN MANUEL PARDAL.

Coorientador:

Prof. Dr. JORGE LUIZ CARDOSO.

Niterói, RJ
2020

Ficha catalográfica automática - SDC/BEE
Gerada com informações fornecidas pelo autor

S719e Souza, Alex Pereira de
Efeito do Envelhecimento Térmico nas Propriedades
Mecânicas e na Resistência à Corrosão de um Aço
Inoxidável Superaustenítico Contendo Alto Teor de
Molibdênio / Alex Pereira de Souza ; Juan Manuel Pardal,
orientador ; Jorge Luiz Cardoso, coorientador. Niterói, 2020.
152 f. : il.

Dissertação (mestrado profissional)-Universidade Federal
Fluminense, Niterói, 2020.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PMI.2020.mp.12839762773>

1. Aço Inoxidável Superaustenítico. 2. Envelhecimento
Térmico. 3. Propriedades Mecânicas. 4. Corrosão. 5.
Produção intelectual. I. Pardal, Juan Manuel, orientador.
II. Cardoso, Jorge Luiz, coorientador. III. Universidade
Federal Fluminense. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDD -

Bibliotecário responsável: Sandra Lopes Coelho - CRB7/3389

ALEX PEREIRA DE SOUZA

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE UM AÇO INOXIDÁVEL
SUPERAUSTENÍTICO CONTENDO ALTO TEOR DE MOLIBDÊNIO.**

Dissertação apresentada ao Mestrado Profissional em Montagem Industrial da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Montagem Industrial. Área de Concentração: Montagem Industrial.

Aprovada em 23 de outubro de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Juan Manuel Pardo - Orientador
Universidade Federal Fluminense (UFF)

Prof. Dr. Jorge Luiz Cardoso- Coorientador
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Sérgio Souto Maior Tavares
Universidade Federal Fluminense (UFF)

Prof. Dr. Humberto Nogueira Farneze
Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET/RJ)

Niterói, RJ
2020

Para que os seus corações sejam consolados, e estejam unidos em amor, e enriquecidos da plenitude da inteligência, para conhecimento do ministério de Deus e Pai, e de Jesus Cristo, em quem estão escondidos todos os tesouros da sabedoria e da ciência. Colossenses 2: 2 e 3 (ARC)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Juan Manuel Pardal – meu orientador e amigo pela sua predisposição, motivação e conhecimento passado durante este importante período da minha vida.

Ao professor Jorge Luiz Cardoso – meu Coorientador pela sua amizade, predisposição, motivação e conhecimento passado durante este importante período de minha vida.

Aos professores integrantes do MPMI, por terem confiado em minha pessoa e na possibilidade de conhecer o excelente grupo humano que constitui este curso.

Ao professor Sérgio Souto Maior Tavares – pelo convívio e conhecimentos passados durante a elaboração desta dissertação.

Ao amigo Cauê de Souza Coutinho Nogueira, pela realização das análises de composição química do material em MEV, juntamente com prof. Yutao Xing do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LAMAR) da UFF.

Ao amigo João Fellipe Brandão de Souza pelo apoio na programação do dispositivo de monitoramento de temperatura.

A amiga Brigida Bastos Almeida pelo apoio nos ensaios de polarização eletroquímica de reativação cíclica.

Ao amigo Hugo Ribeiro da Igreja pelo apoio nos ensaios de resistividade elétrica.

Aos Professores Jorge Luiz Cardoso e Juan Manuel Pardal pelo trabalho inicial que gerou este estudo.

A minha amiga e colega de trabalho Christine Rose Reis pelo apoio no Laboratório de Tecnologia mecânica (LTM) da UFF.

Aos meus pais Aucely Pereira Cabral de Souza e Claudia Aparecida Souza Américo de Souza, que se esforçaram, mesmo em momentos de dificuldades, para me formar um cidadão e me prover uma educação digna e de qualidade.

A Universidade Federal Fluminense (UFF) pela minha formação profissional.

Especialmente à minha amada esposa, Nayarha Marins Teixeira de Souza, pela amizade, companheirismo, apoio e amor ao longo de todos os momentos da vida à dois.

RESUMO

Os aços inoxidáveis superausteníticos (AISA) são ligas altamente resistentes à corrosão e ao calor quando comparados aos aços inoxidáveis austeníticos convencionais, como consequência da maior concentração de determinados elementos de liga, assim como a técnicas de refino específicas aplicadas na sua produção. Entretanto, a alta concentração destes elementos pode ocasionar a precipitação de fases deletérias que fragilizam o material quando submetido em serviços contínuos em componentes com altas temperaturas. Portanto, o presente estudo tem como objetivo avaliar os efeitos microestruturais nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do AISA 22Cr-25Ni-7Mo decorrentes do envelhecimento térmico de até 2000 h. Inicialmente, foram realizadas simulações termodinâmicas em condições de equilíbrio determinando a temperatura de 600°C como de grande susceptibilidade de formação de fases deletérias. Os resultados revelam que a tenacidade da liga é muito afetada pela precipitação heterogênea e morfológica de compostos deletérios ricos em Mo presentes no contorno de grão, promovendo a sensitização do material, corroborada pelos ensaios de resistividade elétrica e Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC). Análises por Microscopia Óptica (MO) e Eletrônica de Varredura (MEV) com uso de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) complementaram este trabalho. Finalmente, avaliou-se qualitativamente a cinética de precipitação de fases deletérias neste tipo de material muito requisitado em meios severos em diversos segmentos industriais. Portanto, o conhecimento metalúrgico deste material permite determinar diretrizes confiáveis sobre as condições de projeto admissíveis na aplicação deste material em temperaturas elevadas.

Palavras-chave: Aço Inoxidável Superaustenítico, Envelhecimento Térmico, Propriedades Mecânicas, Corrosão.

ABSTRACT

Superaustenitic stainless steels (SASS) are alloys highly resistant to heat and corrosion in several conditions when compared with standard degrees of austenitic stainless steels (ASS) mainly because of improvements of refining techniques and elevated Ni and Mo contents. However, the high concentration of Cr and Mo can promote undesirable phases precipitation under continuous services in elevated temperatures range. Therefore, the present study aims to evaluate the microstructural effects on the mechanical properties and corrosion resistance of 22Cr-25Ni-7Mo SASS taking into account thermal aging effects up to 2000 h. Initially, thermodynamic simulations were carried out under equilibrium conditions, determining the temperature of 600 °C with a great susceptibility to the formation of harmful phases. The results reveal that the toughness values are strongly affected due heterogeneous and morphological of rich Mo intermetallic compounds precipitated in the grain boundaries, where was also observed the sensitization phenomena by double loop electrochemical potentiodynamic reactivation (DL-EPR) test in several conditions of aging. Besides, electrical resistivity tests also evidenced these changes of materials properties. The microstructural changes study was complemented by Light Optical (LOM) and Scanning Electron Microscopies (SEM) employing Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Finally, the kinetics of deleterious phases transformation in this material aims to a better comprehension of thermal aging being very interesting in several industrial segments.

Keywords: Stainless steels Superaustenitic; Thermal Aging; Mechanical Properties; Corrosion.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO, p. 18

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, p. 21

2.1. CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS (AIA), p. 21

2.1.1. AL-6XN PLUS, p. 24

2.1.2. Influência dos Principais Elementos de Liga, p. 29

2.1.2.1. Cromo (Cr), p. 29

2.1.2.2. Níquel (Ni), p. 30

2.1.2.3. Molibdênio (Mo), p. 30

2.1.2.4. Carbono (C), p. 30

2.1.2.5. Nitrogênio (N), p. 30

2.1.2.6. Manganês (Mn), p. 31

2.1.2.7. Cobre (Cu), p. 31

2.1.2.8. Silício (Si), p. 31

2.1.2.9. Titânio (Ti) e Nióbio (Nb), p. 31

2.1.2.10. Fósforo (P) e Enxofre (S), p. 31

2.1.3. Metalurgia dos Aços inoxidáveis Austeníticos, p. 32

2.1.3.1. Microestruturas Características – Diagramas de Equilíbrio, p. 32

2.1.3.1.1. Tratamentos Térmicos, p. 36

2.1.3.1.1.1. Solubilização, p. 37

2.1.3.1.1.2. Estabilização, p. 38

2.1.3.1.1.3 Envelhecimento por Precipitação, p. 38

2.1.3.1.1.4 Alívio de tensões, p. 39

2.1.4. Transformações de Fases Decorrentes do Envelhecimento em AIA e AISA, p. 39

2.1.4.1. Fase Sigma (σ), p. 41

2.1.4.2. Fase Chi (χ), p. 42

2.1.4.3. Carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3 , p.43

2.1.5. Propriedades Físicas, p. 48

2.1.6. Propriedades Mecânicas, p. 50

2.1.6.1. Ensaio de Dureza de Campo, p. 54

2.1.7. Resistência à Corrosão, p. 58

2.1.8. Ensaio de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica, p. 63

3. MATERIAIS E MÉTODOS, p. 70

3.1. MATERIAL 70

| | |
|--------------------|---|
| 3.2. | PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE TRABALHO, p. 71 |
| 3.3. | PRODUÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA CHARPY, p. 71 |
| 3.4. | ANÁLISE TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL, p. 71 |
| 3.4.1. | Tratamentos Térmicos, p. 72 |
| 3.4.1.1. | Solubilização, p. 73 |
| 3.4.1.2. | Envelhecimento, p. 73 |
| 3.5. | PROPRIEDADES MECÂNICAS DE AIA E AISA, p. 74 |
| 3.5.1. | Ensaio de Dureza Rockwell, p. 74 |
| 3.5.2. | Ensaio de Dureza Vickers 76 |
| 3.5.3. | Ensaio de Dureza Vickers por Impedância Ultrassônica de Contato, p. 76 |
| 3.5.4. | Ensaio de Impacto, p. 77 |
| 3.6. | MICROSCOPIA ÓPTICA, p.78 |
| 3.6.1. | Caracterização das Superfícies de Fratura, p. 80 |
| 3.7. | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, p. 80 |
| 3.7.1. | Caracterização das Superfícies de Fratura, p. 81 |
| 3.8. | ENSAIO DE POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE REATIVAÇÃO CÍCLICA (PERC), p. 81 |
| 3.9. | RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE CORRENTE CONTÍNUA, p. 83 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO, p. 85 |
| 4.1. | SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL, p. 85 |
| 4.2. | COMPORTAMENTO MECÂNICO, p. 90 |
| 4.2.1. | Ensaio de Dureza, p. 90 |
| 4.2.1.1. | Dureza Rockwell, p. 90 |
| 4.2.1.2. | Dureza Vickers, p. 91 |
| 4.2.1.3. | Dureza de Campo UCI, p. 92 |
| 4.3. | TENACIDADE AO IMPACTO, p. 95 |
| 4.4. | ENSAIO DE POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE REATIVAÇÃO CÍCLICA (PERC) , p. 100 |
| 4.5. | CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO) , p. 103 |
| 4.5.1. | Amostra Como Recebida, p. 103 |
| 4.6.2. | Micrografias, p. 127 |
| CAPÍTULO 5, | p. 144 |
| 5 | CONCLUSÕES, p. 144 |
| 6. | SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS, p. 147 |
| CAPÍTULO 7, | p. 149 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS, p. 149 |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: O desenvolvimento dos AIA e AISA a partir do AISI 304 (*Adaptada de GRUBB, 2000*), p.22

Figura 2: Micrografia de AISA AL-6XN PLUS (*Adaptada de CARDOSO, 2011*), P. 24

Figura 3: Microestrutura de um AIA trabalhado em estado solubilizado. Grãos livres de precipitados, e outras fases. Adaptado de IMO, 2013, p. 32

Figura 4: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr para ligas com 0,1%C. (*Adaptado de LLEVELLYN & HUDD, 2000*), p. 33

Figura 5: Diagrama esquemático de uma seção vertical do diagrama Fe-Cr-Ni, situando os AI tipos 310, 308 e 312. (*Adaptado de VITEK et al., 1983, Apud Padilha & Guedes, 1994*), p. 35

Figura 6: Diagrama de Schaeffler (*Adaptada de LLEVELLYN & HUDD, 2000*), p.36

Figura 7: Principais transformações que ocorrem no AIA AISI 316 para solubilizações a 1090 e 1260°C (*Adaptada de PADILHA & GUEDES, 1994*), p. 40

Figura 8: Microestrutura do bocal de queimador construído em AISI 310 após 1 ano de serviço (*Adaptada de PERDOMO & SPRY, 2007*), p. 42

Figura 9: Representação esquemática do contorno de grão em um AI sensitizado. *Adaptada de SILVA, 2007*), p. 44

Figura 10: Curvas TTS mostrando o efeito do C na precipitação de carbonetos de cromo (*Adaptada de ASM, 1996*), p. 45

Figura 11: Microestruturas obtidas no envelhecimento a 600 °C por 200 horas. (a) MO, ataque eletrolítico. (b) MEV com solução 10% de ácido oxálico (8V, 60s). (c-d) MEV, ataque de Vilela (*Adaptada de TAVARES et al., 2009*), p. 46

Figura 12: Microestruturas obtidas no envelhecimento a 700 °C por 200 horas. (a) MO, ataque eletrolítico com solução 10%KOH (3V, 15s). (b-d) MEV, ataque de Vilela (*Adaptada de TAVARES et al., 2009*), p. 47

Figura 13: Microestruturas obtidas no envelhecimento a 800 °C por 200 horas. (a) Ataque de Vilela. (b) Ataque eletrolítico em solução 10% KOH (*Adaptada de TAVARES et al., 2009*), p. 48

Figura 14: Resistividade do ferro- γ puro em função da temperatura (*Adaptada de BOHNENKAMP et al., 2002*), p. 49

Figura 15: Variação da dureza com o tempo de envelhecimento do AISI 310S (TAVARES et al., 2009), p. 52

Figura 16: Variação da tenacidade com o tempo de envelhecimento do AISI 310S (TAVARES et al., 2009), p. 52

Figura 17: Representação esquemática simplificada da sonda (FRANK, 2006 *Apud* THIAGO, 2011), p. 54

Figura 18: Variações dos valores de dureza Vickers em relação à frequência. (FRANK, 2006 *Apud* THIAGO, 2011), p. 55

Figura 19: Equipamento portátil para ensaio de dureza *UCI* com sonda manual (FRANK, 2006 *Apud* THIAGO, 2011), p. 56

Figura 20: Equipamento portátil automatizado para ensaio de dureza *UCI* (FRANK, 2006 *Apud* THIAGO, 2011), p. 56

Figura 21: Acessórios e equipamentos portáteis de ensaios de dureza. (1) Unidade eletrônica de processamento. (2) Sondas de carga. (3) Gabarito para automatização do ensaio. (4) Bloco padrão (FRANK, 2006 *Apud* THIAGO, 2011), p. 57

Figura 22: Tipos mais frequentes de corrosão em AIA. (PADILHA & GUEDES, 1994), P. 58

Figura 23: Variação de Ir/Ia para diversas temperaturas de envelhecimento. (TAVARES et al., 2009), p. 61

Figura 24: Imagens das amostras envelhecidas após ensaio de PERC. (A) 600°C - 210 h; (B) 700°C - 210 h; (C) 800°C - 4h e (D) 800°C - 210 h. (TAVARES et al., 2009), p. 62

Figura 25: Curvas de polarização anódica para a amostra solubilizada e tratada a 800°C por 210 h (TAVARES et al., 2009), p. 63

Figura 26: Célula eletroquímica portátil (HERCULANO, 2004), p. 64

Figura 27: Componentes da célula eletrolítica utilizada no teste de PERC. Da esquerda para a direita: Tubo Pyrex, pontas de borracha e eletrodos (HERCULANO, 2004), p. 64

Figura 28: Curvas típicas obtidas através da técnica PERC. (a) Para o material não sensitizado, e (b) material sensitizado (HERCULANO, 2004), p. 65

Figura 29: Micrografia do aço AISI 316L, exposto a 450°C por 24 horas. (a) Imagem do banco de dados do SENSISTEEL 1.0. (b) Resultado do ensaio PERC obtido com a célula eletroquímica. (HERCULANO, 2004), p. 66

Figura 30: Micrografia do aço AISI 304L exposto a 500°C por 96 horas. Imagem do banco de dados do SENSISTEEL 1.0. (b) Resultado do ensaio PERC obtido com a célula eletroquímica denotando sensitização (HERCULANO, 2004), p. 66

Figura 31: Célula eletroquímica (HERCULANO, 2004), p. 67

Figura 32: Efeito da velocidade de varredura sobre a razão Ir/Ia (ANDRADE et al., 2012), p. 68

Figura 33: Efeito do diâmetro do bico da célula (área de contato) sobre o valor de Ir/Ia. (ANDRADE et al., 2012), p. 68

Figura 34: Influência do tratamento térmico e velocidade de varredura sobre a razão Ir/Ia (ANDRADE et al., 2012), p. 69

Figura 35: Chapa de AISA como recebida, p. 70

Figura 36: Forno controlado com atmosfera de gás inerte, p. 73

Figura 37: Hardware do sistema de monitoramento baseado no uso de arduino e nanoshields, p. 74

Figura 38: Durômetro utilizado para obtenção da dureza (HR_B), p. 75

Figura 39: Amostra ensaiada com 8 endentações em durômetro para HR_B . 75

Figura 40: Durômetro Vickers empregado para a caracterização dos materiais estudados, p. 76

Figura 41: Durômetro portátil empregado para a caracterização dos materiais de estudo, p. 77

Figura 42: Desenho esquemático da orientação do entalhe em relação à direção de laminação do material. 78

Figura 43: Medição da expansão lateral de um corpo de prova ensaiado mediante uso de paquímetro. 78

Figura 44: Microscópio óptico Zeiss Neophot 32 utilizado para o presente estudo. 79, p. 81

Figura 46: Potenciostato μ Autolab® Type III. 1- Computador para o tratamento de dados, 2- Potenciostato, 3- Dummy cell, 4-Célula eletroquímica, p. 82

Figura 47: Eletrodos de trabalho embutido com resina de cura à frio, p. 82

Figura 48: Arranjo esquemático de sonda de 4 pontas em amostra retangular, p. 83

Figura 49: Fonte DC, multímetros digitais para medição de diferença de potencial elétrico e corrente elétrica, respectivamente, p. 84

Figura 50: Sonda de 4 terminais sendo aplicada em amostras retangulares de AL-6XN PLUS™, p. 84

Figura 51: Fases precipitadas em equilíbrio do AL-6XN PLUS levantadas mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 à 1200 °C, p. 86

Figura 52: Detalhe das fases secundárias em equilíbrio do aço AL-6XN PLUS levantadas mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 à 1200 °C, p. 86

Figura 53: Composição química da fase austenita (FCC) do aço AL-6XN PLUS obtida mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 à 1200 °C, p. 87

Figura 54: Composição química da fase sigma do aço AL-6XN PLUS obtida mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 à 1200 °C, p. 88

Figura 55: Composição química da fase laves (η) do aço AL-6XN PLUS obtida mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 a 1200 °C, p. 88

Figura 56: Composição química da fase hexagonal compacta (HCP) do aço AL-6XN PLUS obtida mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 a 1200 °C, p. 89

Figura 57: Composição química da fase carboneto de cromo (M₂₃C₆) do aço AL-6XN PLUS obtida mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 a 1200 °C, p. 89

Figura 58: Dureza Rockwell B (HRB) em função do tempo de envelhecimento para o AISA AL-6XN PLUS, p. 91

Figura 59: Dureza Vickers (HV) em função do tempo de envelhecimento para o AISA AL-6XN PLUS, p. 92

Figura 60: Curva de ensaio de dureza Rockwell B UCI na amostra solubilizada e envelhecidas isotermicamente à 600°C, p. 93

Figura 61: Valores de ensaio de dureza Vickers UCI na amostra solubilizada e envelhecidas isotermicamente à 600 °C, p. 93

Figura 62: Comparativo entre os valores de dureza Rockwell B (HRB) laboratorial e de campo das amostras solubilizada e envelhecidas isotermicamente à 600 °C, p. 94

Figura 63: Comparativo entre os valores de dureza Vickers laboratorial e de campo das amostras solubilizada e envelhecidas isotermicamente à 600 °C, p. 95

Figura 64: Valores de tenacidade ao impacto do material estudado sob diversas condições de envelhecimentos a 600 °C, p. 96

Figura 65: Valores de expansão lateral levantados sob diversas condições de envelhecimentos a 600 °C, p. 96

Figura 66: Superfície de fratura dos corpos-de-prova Charpy: (a) Solubilizado (141,5J) e (b) 250 h (112J), p. 98

Figura 67: Superfície de fratura do corpos-de-prova Charpy: (a) 500 h (56J) e (b) 750 h (29J), p.98

Figura 68: Superfície de fratura do corpos-de-prova Charpy de 1000 h: (a) 143J e (b) 88J, p. 99

Figura 69: Superfície de fratura do corpos-de-prova Charpy: (a) 1500 h (31J) e (b) 2000 h (29J), p. 99

Figura 70: Ensaio de PERC realizado à temperatura ambiente fazendo uso de uma solução contendo 0,5M H₂SO₄ + 0,5M NaCl para a condição solubilizada do AISA AL-6XN PLUS, p. 100

Figura 71: Ensaio de PERC levantado à temperatura ambiente fazendo uso de uma solução contendo 0,5M H₂SO₄ + 0,5M NaCl para a condição envelhecida por 500 h a 600 °C do AISA AL-6XN PLUS, p. 101

Figura 72: Ensaio de PERC levantado à temperatura ambiente fazendo uso de uma solução contendo 0,5M H₂SO₄ + 0,5M NaCl para a condição envelhecida por 1000 h a 600 °C do AISA AL-6XN PLUS, p. 101

Figura 73: Ensaio de PERC levantado à temperatura ambiente fazendo uso de uma solução contendo 0,5M H₂SO₄ + 0,5M NaCl para a condição envelhecida a 600 °C por 1500 h do AISA AL-6XN PLUS, p. 102

Figura 74: Ensaio de PERC levantado à temperatura ambiente fazendo uso de uma solução contendo 0,5M H₂SO₄ + 0,5M NaCl para a condição envelhecida a 600 °C por 2000 h do AISA AL-6XN PLUS, p. 102

Figura 75: Grau de sensitização (Ir/Ia) das amostras de AL-6XN PLUS versus o tempo de envelhecimento à 600 °C, p. 103

Figura 76: Microestrutura da amostra do AISA AL-6XN PLUS como recebido denotando uma vista geral da microestrutura e evidenciando a ausência de fases secundárias, p. 104

Figura 77: Microestrutura da amostra do AISA AL-6XN PLUS envelhecida por 500 h. Nas referidas Figuras são observados aspectos microestruturais após ensaio PERC, p. 104

Figura 78: Microestrutura da amostra do AISA AL-6XN PLUS envelhecida por 1000 h. Nas referidas Figuras são observados aspectos microestruturais após ensaio PERC, p. 105

Figura 79: Microestrutura da amostra do AISA AL-6XN PLUS envelhecida por 1500 h. Nas referidas Figuras são observados aspectos microestruturais após ensaio PERC, p. 105

Figura 80: Microestrutura da amostra do AISA AL-6XN PLUS envelhecida por 2000 h. Nas referidas Figuras são observados aspectos microestruturais após ensaio PERC, p. 106

Figura 81: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas (1 e 2) da condição solubilizada. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (LED) , p. 107

Figura 82: Superfície de fratura denotando a presença de microcavidades ou *dimples* na condição solubilizada observando -se precipitados em seu interior. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE), p. 108

Figura 83: Detalhe da superfície de fratura denotando a presença de microcavidades alongadas com precipitados contidos em seu interior. Imagem obtida no MEV da região 2 na condição solubilizada com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE), p. 109

Figura 84: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas na condição envelhecida por 250 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (LED), p. 110

Figura 85: Vista da superfície de fratura denotando a presença de microcavidades com nucleação de precipitados na condição envelhecida por 250 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE) e (d) mapa de EDS da Figura 85(c) denotando regiões ricas em Mo, p. 111

Figura 86: Mapa de EDS da Figura 85(c) denotando as regiões ricas em Fe (39,6%), Ni (21,9%), Cr (20,8%), C (9,1%), Mo (8,1%) e Si (0,4%), p. 111

Figura 87: Detalhe da superfície de fratura denotando a presença de microcavidades e na condição envelhecida por 250 h. Imagem obtida no MEV da região 2 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 112

Figura 88: Vista geral da superfície de fratura denotando a área analisada na condição envelhecida por 500 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 113

Figura 89: Superfície de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 500 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 250X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 114

Figura 90: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida de 750 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 115

Figura 91: Superfície de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 750 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 116

Figura 92: Vista da superfície de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 750 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 117

Figura 93: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida por 1000 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 118

Figura 94: Superfícies de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 1000 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 119

Figura 95: Superfícies de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 1000 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 120

Figura 96: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida por 1500 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (*SE*), p.121

Figura 97: Superfícies de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 1500 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 250X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 122

Figura 98: Vista da superfície de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 1500 h. Imagem obtida no MEV da região 2 com (a) 250X, (b) 3000X, no modo de elétrons secundários (*SE*). e (c) Precipitado rico em Al, p. 123

Figura 99: Mapa de *EDS* da Figura 98(b) denotando as regiões ricas em Fe (44,48%), Ni (24,09), Si (0,36%) e Al (0,29%), p. 124

Figura 100: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida por 2000 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 125

Figura 101: Superfícies de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 2000 h. Imagem obtida no MEV da região 2 com (a) 250X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (*SE*), p.126

Figura 102: Superfícies de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 2000 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 127

Figura 103: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 500 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X, (b) 2000X e (c) 5000X no modo de elétrons retroespalhados (*BSE*) e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 128

Figura 104: (a) Áreas analisadas por EDS da matriz e do precipitado do ponto tríplice da Figura 103(c) e (b) Precipitado com regiões ricas em molibdênio, p. 129

Figura 105: Mapa de *EDS* da Figura 206 (c) denotando regiões ricas Fe, Cr, Ni, Mo e Si. 129

Figura 106: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 500 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X, (c) 5000X no modo de elétrons retroespalhados (*BSE*) e (b) 2000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 130

Figura 107: (a) Áreas analisadas por *EDS* da matriz e do precipitado do ponto tríplice. (b) *EDS* da Figura 106(c) denotando as regiões ricas em molibdênio, p. 131

Figura 108: *EDS* da Figura 106(c) denotando regiões ricas Fe, Cr, Ni e Mo, p. 131

Figura 109: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 750 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X e (b) 2000X no modo de elétrons retroespalhados (*BSE*), (c) 5000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 132

Figura 110: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 750 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X no modo de elétrons retroespalhados (*BSE*) e (b) 2000X, (c) 5000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 133

Figura 111: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 1000 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X, (b) 2000X, e (c) 5000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (*SE*). 134

Figura 112: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 1000 h. Imagem obtida no MEV com (a) 2000X, (b) 5000X e (c) 20000X no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 135

Figura 113: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 1500 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X, (b) 2000X, e (c) 5000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 136

Figura 114: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 1500 h. Imagem obtida no MEV com (a) 2000X (b) 5000X no modo de elétrons secundários (*SE*) e (c) 5000X no modo de elétrons retroespalhados (*BSE*), p.137

Figura 115: (a) Áreas de análise por *EDS* da matriz do precipitado do contorno tríplice observado nas Figura 114(c). (b) *EDS* da Figura 114(c) denotando as regiões ricas em molibdênio, p. 137

Figura 116: Mapa de *EDS* da Figura 114(c) denotando regiões ricas Fe, Cr, Ni e Mo, p. 138

Figura 117: (a) Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 1500 h. Imagem obtida no MEV com 20000X no modo de elétrons secundários (*SE*). (b) áreas de análise por *EDS* da matriz do precipitado do contorno tríplice e (c) mapa de *EDS* denotando as regiões ricas em molibdênio, p. 139

Figura 118: Mapa de *EDS* da Figura 117(a) denotando regiões ricas Fe, Cr, Ni, Mo e O, p. 140

Figura 119: *Line Scan* denotando as regiões ricas em Fe, C, Cr, Ni, Mo e Si, p. 141

Figura 120: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 2000 h. Imagem obtida no MEV com (a) 300X, (b) 2000X, (c) 5000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (*SE*), p. 142

Figura 121: Resistividade *DC* de amostras estudadas, p. 143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química por espectroscopia de emissão óptica de ligas austeníticas e superausteníticas (% em peso) e PREN calculados pela Equação 1, p. 25

Tabela 2: Propriedades mecânicas a baixas temperaturas do AISA AL-6XN, p. 26

Tabela 3: Composição química nominal (% em peso) e PREN das ligas de AISA AL-6XN e AL-6XN PLUS, p. 26

Tabela 4: Principais elementos químicos (% em peso) constituintes de principais de AIA comerciais (Fe % balanço), p. 28

Tabela 5: Propriedades Físicas de AIA trabalhados em estado solubilizado (*Adaptada de ASM, 1996*), p. 50

Tabela 6: Propriedades Físicas do AISA Al 6XN PLUS, p. 50

Tabela 7: Propriedades mecânicas mínimas de AIA à temperatura ambiente, p. 51

Tabela 8: Propriedades mecânica do AL 6XN PLUS em diferentes condições, p. 51

Tabela 9: Valores de tenacidade ao impacto, em Joules, para diversas condições de tratamento, do AISI 310, p. 53

Tabela 10: Propriedades mecânicas do AISI 310, p. 54

Tabela 11: Grau de sensitização obtidos com as três soluções de teste, p. 60

Tabela 12: Potenciais de pites levantados para diversas condições de envelhecimento fazendo uso de uma solução de 3,5% NaCl, p. 63

Tabela 13: Composição química nominal (% em peso, Fe balanço) do AISA AL-6XN PLUS™ (*Adaptada de ATI METALS, 2015*), p. 71

Tabela 14: Parâmetros dos tratamentos térmicos efetuados, p. 72

Tabela 15: Ataques metalográficos aplicados em MO, p. 79

Tabela 16: Ataques metalográficos aplicados em MEV, p. 80

Tabela 17: Composição química percentual das fases presentes em equilíbrio no AL-6XN PLUS à 600 °C, p. 90

Tabela 18: Composição química percentual do precipitado analisado na Figura 103 (c) da amostra envelhecida por 500 h por MEV EDS, p.130

Tabela 19: Composição química percentual do precipitado analisado na Figura 106(c) por MEV EDS, p. 132

Tabela 20: Composição química percentual do precipitado analisado da amostra envelhecida por 1500 h por MEV EDS, p.138

Tabela 21: Composição química percentual do precipitado analisado da amostra envelhecida por 1500 h por MEV *EDS*, p. 140

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) são a família mais empregada industrialmente dentre os aços inoxidáveis (cerca de 65 a 70% da produção total) devido às suas características estruturais e propriedades, tais como sua resistência mecânica e à corrosão em altas temperaturas, que promovem em determinados casos sua ampla utilização. Todas essas propriedades são possíveis graças à adição de elementos em alta concentração como cromo, níquel e molibdênio (MODENESI, 2001). Neste contexto, destacam-se os AIA AISI 304, 316, 317 e 904L que, por apresentarem alta resistência à corrosão localizada são muito utilizados principalmente nas indústrias química e petroquímica dentre outras.

Os AIA são muito empregados na fabricação de máquinas e equipamentos como torres de destilação, coletores de escapamento para aeronaves, caldeiras, entre outros que demandam um meio de operação em alta temperatura e muito agressivo à integridade do material, acarretando em corrosão por sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono, corrosão sobre tensão fraturante e corrosão localizada (frestas e pites). Nas torres de destilação a resistência do material em altas temperaturas é fundamental, visto que os produtos derivados do craqueamento do petróleo cru são extraídos elevando-se a temperatura em função da quantidade de carbono nos produtos finais. Considerando outras formas de aplicação dos AIA nos processos de separação dos derivados do petróleo, tem-se a produção, transporte, destilação, entre outros (CARDOSO, 2011).

Ao submeter ligas metálicas a altas temperaturas, ocorre a precipitação de fases deletérias que promovem quedas de desempenho das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão, o que acarreta maiores gastos com manutenção e reparos (PADILHA & RIOS, 2002). Sabe-se que corrosão é inevitável em materiais metálicos, nesse sentido busca-se o estudo e desenvolvimentos de materiais que resistam por mais períodos de tempo em operação, a fim de aumentar a vida útil de equipamentos e tubulações, conseqüentemente aumentando o intervalo de tempo entre manutenção e/ou substituição.

Devido a constante necessidade de aprimoramento dos materiais, entram em cena os aços inoxidáveis superausteníticos (AISA) ou austeníticos superligados, que apresentam um desempenho superior aos AIA. A diferença está na composição química que proporciona a resistência requerida para as condições de operação mais severas. O AISA que foi investigado neste trabalho é denominado comercialmente como AL-6XN PLUSTM e é uma versão aprimorada da liga padrão AL-6XN[®] produzido pela empresa *Allegheny Technologies Incorporated* (ATI). Ambas as ligas atendem os requisitos de composição química do *Unifield Numbering System* (UNS) com designação UNS N08367 para a liga em questão, porém, a liga AL-6XN PLUSTM contém maiores concentrações de elementos de liga como Cr, Mo e N, que promovem maior resistência à corrosão (ATI METALS, 2015).

Assim sendo, identificou-se a cinética de precipitação da fase sigma neste tipo de material muito requisitado em meios severos da indústria *offshore*, através da seguinte metodologia sequencial. Primeiramente, foi efetuada uma análise de simulação computacional mediante o uso do software *ThermoCal*[®] com o intuito de determinar as condições de temperatura que apresente maior suscetibilidade de precipitação de fases deletérias, tais como sigma (σ) e laves (η).

Em seguida foi formulada a matriz de tratamentos térmicos baseados na simulação computacional, sendo realizada simultaneamente a caracterização do material como recebido com ensaios de dureza (Vickers e Rockwell B), tenacidade ao impacto (Charpy) para análise dos mecanismos de fratura quanto ao desempenho da liga sob envelhecimento térmico. Ambos os ensaios serão utilizados para interpretar o comportamento mecânico da liga. Subseqüentemente ao envelhecimento térmico, foi realizada a análise por microscopia óptica das amostras em diferentes tempos de envelhecimento, seguido de ensaio polarização eletroquímico de reativação cíclica e resistividade elétrica para avaliar a sensitização promovida pela precipitação de compostos intermetálicos. A matriz de tratamento de envelhecimento consistiu na solubilização à 1150 °C por 30 minutos, seguidos de tratamentos isotérmicos de envelhecimento a 600 °C por 250, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 h.

Após a realização dos tratamentos isotérmicos de envelhecimento, foram efetuados os ensaios para a avaliação das propriedades mecânicas e de resistência à corrosão supracitados. Para complementação dos resultados foi feita a análise da microestrutura em microscopia eletrônica de varredura, onde é possível evidenciar os contornos de grãos afetados por fases deletérias, ricas em molibdênio, e cromo, atribuídos principalmente à fase sigma, fazendo uso da análise por Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).

No estudo proposto foram realizados ensaios laboratoriais complementados por ensaios de campo, aliando a prática industrial de inspeção que são ferramentas de controle de qualidade de materiais, produtos e equipamentos. A relevância deste estudo está na contribuição na inclusão de métodos capazes para a obtenção de resultados satisfatórios e válidos quanto a monitoração da degradação em serviço de componentes, equipamentos e estruturas, visando assim a preservação da vida e do meio ambiente e a competitividade das empresas.

Portanto, o conhecimento metalúrgico deste material permitirá determinar diretrizes confiáveis sobre o fenômeno de envelhecimento térmico, principalmente no que tange a equipamentos de processo em plataformas *offshore*, tais como fornos e componentes de queimadores construídos neste tipo de material. Finalmente, o conhecimento da cinética de degradação deste material permitirá estabelecer uma maior confiabilidade no processo e segurança em operação.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CARACTERÍSTICAS DOS AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS (AIA)

Os aços inoxidáveis austeníticos (AIA) são a família mais empregada na indústria dentre os aços inoxidáveis (cerca de 65 a 70% da produção total) graças às suas características e propriedades, como sua boa resistência mecânica e à corrosão em altas temperaturas, que promovem em determinados casos, sua ampla utilização em condições sob fluência se comparados aos aços inoxidáveis ferríticos, martensíticos e baixa liga. Todas essas propriedades são possíveis graças à adição de elementos em alta concentração como cromo, níquel e molibdênio. Neste contexto, destacam-se os AIA AISI da classe 300 que, por apresentarem alta resistência à corrosão localizada (pites e frestas), são muito utilizados principalmente nas indústrias química e petroquímica dentre outras (CARDOSO, 2011).

O campo de aplicação dos aços inoxidáveis austeníticos é bastante vasto, podendo abranger desde produtos de uso doméstico até aqueles empregados na indústria química, petroquímica, alimentícia, farmacêutica, médico-hospitalar, entre outras. A razão dessa diversidade de aplicações deve-se a uma combinação favorável de propriedades (Figura 1). Os AIA podem ter composições e propriedades variadas, porém apresentam muitas características em comum. Em geral, são endurecíveis por trabalho a frio. Quando solubilizados são não-magnéticos, porém, algumas designações podem se tornar levemente magnéticos após trabalho à frio. Na condição solubilizada apresentam excelente conformabilidade, além disso, esta

família de aços inoxidáveis possui boa resistência à corrosão em diversos meios. Os AIA possuem uma grande resistência à fluência em temperaturas elevadas, assim como também a baixas temperaturas por não apresentarem transição dúctil frágil devido à estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) (ISS, 1999).

Por outro lado, os AIA são sensíveis à corrosão sob tensão na presença de íons cloro e muitas classes desses aços também são suscetíveis a apresentar trincas de solidificação (ISS, 1999). Finalmente, vale salientar que os AIA possuem baixa condutividade térmica e alto coeficiente de expansão térmica se comparados com outras famílias de aços inoxidáveis (AI).

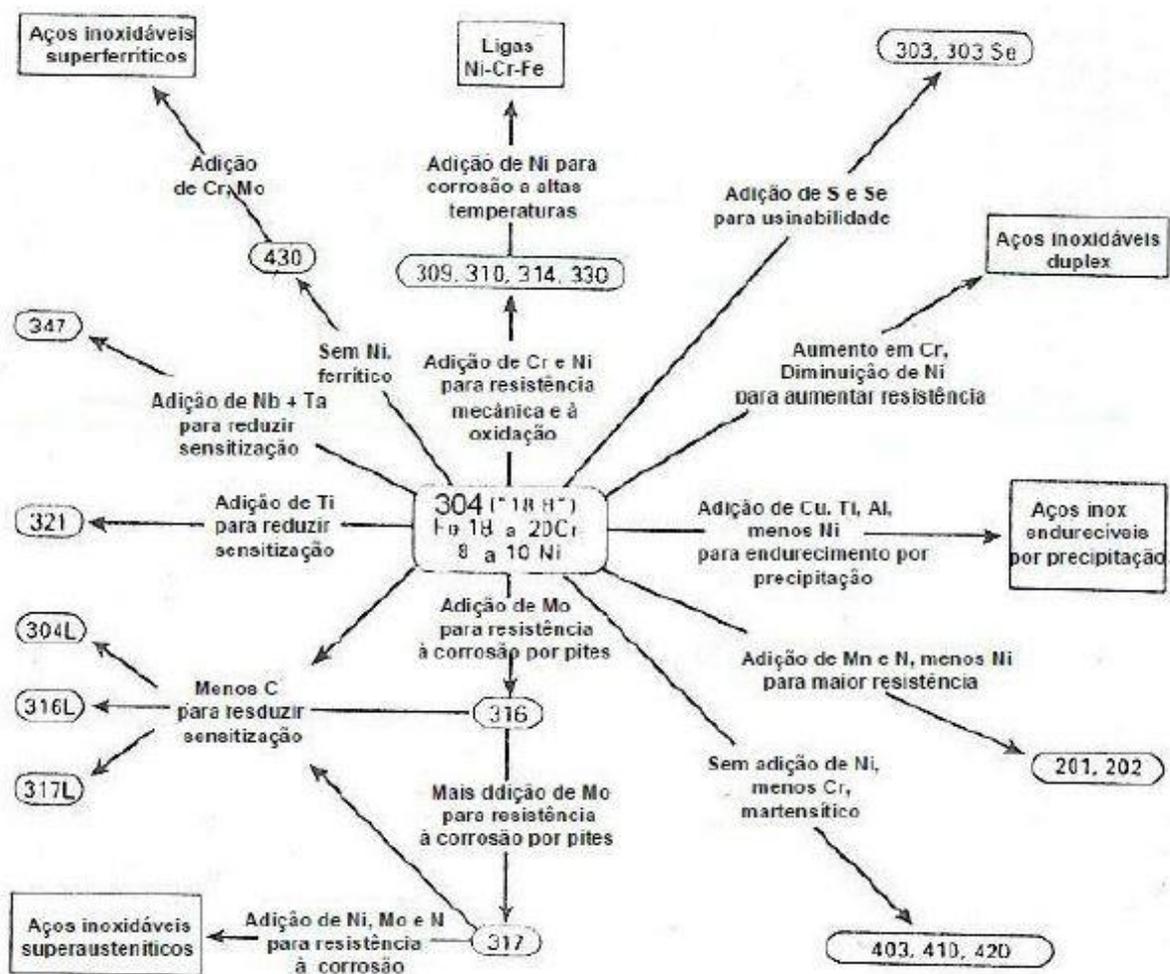


Figura 1: O desenvolvimento dos AIA e AISA a partir do AISI 304 (Adaptada de GRUBB, 2000).

A ampla utilização dos AIA devido às características já citadas vai além de suas propriedades físicas e resistência à corrosão. São extremamente maleáveis e soldáveis e podem ser aplicados em temperaturas criogênicas até elevadas temperaturas de operação. Do ponto de vista metalúrgico os aços inoxidáveis austeníticos apresentam diversas vantagens e desvantagens se comparado a outros aços inoxidáveis. A seguir são listadas algumas dessas vantagens (IMOA, 2010):

- Elevada usinabilidade devido a sua boa ductilidade, porém, pode ser dificultada quando o material passa por trabalho a frio;
- A estrutura cristalina é a CFC e apresenta boa ductilidade mesmo em temperaturas abaixo de 0 °C. Não apresentam perda de resistência mecânica mesmo em altas temperaturas, como ocorre com os aços ferríticos de estrutura cúbica de corpo centrado (CCC);
- Não apresentam temperatura de transição dúctil frágil;
- São considerados a classe de AI com maior tenacidade, entretanto, a presença de fases intermetálicas pode resultar em perda de tenacidade;
- Elevada resistência à corrosão quando aplicados em meios agressivos;
- A resistência à tração e a dureza pode ser aumentada por processos de encruamento.

As principais desvantagens desta classe de aços inoxidáveis com relação às demais famílias são (VOORT, 2004):

- Maior susceptibilidade que as outras classes de AI à corrosão sob tensão (CST) se submetido a ambientes agressivos ao material;
- Apresenta limite de resistência à fadiga em cerca de 30% da resistência à tração (os AI ferríticos entre 50 e 60%). A combinação com altos índices de expansão térmica os torna suscetíveis à fadiga térmica.
- Não é possível o endurecimento por precipitação (IMOA, 2010).

2.1.1. AL-6XN PLUS

O aço inoxidável superaustenítico com denominação comercial AL-6XN PLUS™ é uma versão melhorada da liga padrão predecessora denominada AL-6XN® e é produzido pela empresa norte americana *Allegheny Technologies Incorporated* (ATI METALS). As duas ligas atendem aos requisitos de composição química UNS N08367, porém, a liga AL-6XN PLUS™ possui maior concentração de elementos de liga (Cr, N e Mo) que promovem boa resistência à corrosão. A liga apresenta uma microestrutura monofásica, sendo totalmente austenita como evidenciado na Figura 2.



Figura 2: Micrografia de AISA AL-6XN PLUS (Adaptada de CARDOSO, 2011).

A liga estudada apresenta boa resistência à corrosão localizada. O *pitting resistance equivalent number* (PREN) do aço inoxidável é relacionado com sua composição química, sendo o PREN da liga AL-6XN é de 47,5. Com o aumento nos teores de Cr, Mo e N próximo aos limites máximos permitidos pela especificação UNS N08367, foi possível aumentar o PREN da liga estudada, como pode ser visto na Tabela 1 sendo utilizada a composição química da Tabela 3 e calculados pela Equação 1 (ATI, 2015).

$$\text{PREN} = \% \text{ Cr} + 3,3.(\% \text{ Mo}) + 30.(\% \text{ N}) \quad (1)$$

Tabela 1: Composição química por espectroscopia de emissão óptica de ligas austeníticas e superausteníticas (% em peso) e PREN calculados pela Equação 1 (Adaptada de CARDOSO, 2011).

| Liga | C | N | Mn | Si | Cr | Ni | Mo | PREN |
|--------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|
| 316L | 0,030 | 0,05 | 1,65 | 0,41 | 17,2 | 10,7 | 2,2 | 26 |
| 317L | 0,024 | 0,06 | 1,49 | 0,40 | 17,8 | 12,3 | 3,5 | 31 |
| 904L | 0,027 | 0,10 | 0,74 | 0,66 | 19,5 | 24,3 | 4,5 | 37 |
| AL-6XN PLUS | 0,021 | 0,24 | 0,35 | 0,32 | 21,8 | 25,8 | 7,6 | 51 |

A utilização da liga estudada é usada em diversos seguimentos da indústria como na indústria farmacêutica, cervejeira, no controle de poluição, e indústria do petróleo e gás. Podem ser aplicados em meios sulfurosos, fosfóricos, hidrocloreos, na indústria de fertilizantes, instalações *offshore*, indústria química e petroquímica, bem como na produção de papel e celulose. Sua composição contém uma maior concentração dos elementos de liga (Cr, Mo e N) que promovem a resistência à corrosão (inclusive a liga predecessora AL-6XN). A liga AL-6XN PLUS é tecnicamente especificada para as seguintes aplicações segundo a ATI Metals, 2015:

- Tanques e tubulações de processamento químico;
- Sistemas de processamento para plataformas *offshore* de petróleo e gás;
- Condensadores, trocadores de calor e tubulações contendo água do mar ou petróleo bruto;
- Arruelas de filtro, tonéis e rolos de prensa na redução de pasta em plantas de branqueamento ou purificação;
- Chaminé de Purificador de gases de combustão de usinas elétricas,
- Altas Colunas de destilação de petróleo e acondicionamento;
- Equipamentos de dessalinização e bombas;
- Serviço de sistemas de tubulação de água para usinas de energia;
- Revestimento de transformadores expostos a ambientes marinhos;
- Equipamento farmacêutico (para pureza do produto);
- Equipamentos de processamento de alimentos.

A liga AISA AL-6XN PLUS™ possui as mesmas propriedades mecânicas da liga AL-6XN® como pode ser observado na Tabela 2 e atende as especificações da norma UNS N08367,

quanto à composição química, de acordo com a Tabela 3; por esse motivo, a liga em questão pode ser usada para as mesmas aplicações que sua versão anterior.

Tabela 2: Propriedades mecânicas a baixas temperaturas do AISA AL-6XN (Adaptado de ATI, 2015).

| Temperatura de Ensaio | | Tenacidade ao Impacto Charpy | | Limite de Escoamento MPa | Resistência à Tração MPa | Alongamento em 2 pol. % | Redução de área % | HR _B |
|-----------------------|------|------------------------------|--------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------|-----------------|
| °F | °C | ft-lbs | Joules | | | | | |
| 70 | 21 | 140 | 190 | 365 | 744 | 47 | 75 | 88 |
| -200 | -129 | 100 | 135 | --- | --- | --- | --- | --- |
| -320 | -196 | 85 | 115 | 738 | 1331 | 49 | 64 | --- |

Tabela 3: Composição química nominal (% em peso) e PREN das ligas de AISA AL-6XN e AL-6XN PLUS (Adaptada de ATI, 2015).

| Elemento | AL-6XN | AL-6XN PLUS |
|-------------|-------------|------------------|
| C | 0,02 | 0,02 |
| Mn | 0,40 | 0,30 |
| P | 0,020 | 0,020 |
| S | <0,001 | <0,001 |
| Si | 0,40 | 0,35 |
| Cr | 20,5 | 21,8 |
| Ni | 24,0 | 25,3 |
| Mo | 6,2 | 6,7 |
| N | 0,22 | 0,24 |
| Cu | 0,20 | 0,20 |
| Fe | Balanço | Balanço |
| PREN | 47,5 | 50,0 mín. |

Apesar da liga AL-6XN® ter sido originalmente desenvolvida para condensadores de resfriamento de água do mar para usinas, a combinação de excelente resistência à corrosão, soldabilidade, capacidade de moldagem (deformação) e resistência mecânica foi explorada em uma ampla variedade de produtos e plantas industriais (GRUBB, 2010), assim como o aumento da resistência à corrosão da liga AL-6XN PLUS™ expandiu ainda mais as possibilidades de sua aplicação em meios mais severos.

A Tabela 4 exibe as composições de alguns graus comerciais típicos de acordo com a especificação ASTM A240, (2004) que abrange chapas e tiras de AIA para vasos de pressão e aplicações gerais. O AIA do tipo 310 se diferencia do 310S por possuir um teor máximo de

carbono de 0,25% em peso (TEKNIKGROUP, 2013). Este fato aumenta consideravelmente a susceptibilidade à formação de carbonetos de cromo em altas temperaturas de modo a melhorar a resistência à fluência, porém aumenta substancialmente os riscos de corrosão intergranular, tal como será abordado oportunamente na seção 2.1.4. Na Tabela 4 se observam vários tipos de AIA do tipo 310, onde se destacam, além do 310S, o 310 pela sua vasta disponibilidade no mercado, que pode possuir teores levemente maiores teores de C se comparado com o tipo 310S. Destacam-se ainda os tipos estabilizados com nióbio (Nb), também denominado colúmbio (Cb) pela indústria americana, 310Cb e 310 hCb que melhora a resistência à fluência minimizando os riscos de corrosão intergranular. Finalmente, o tipo 310MoLN é um tipo de AIA rico em Mo e N se comparado com as outras designações comerciais de AIA 310 mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Principais elementos químicos (% em peso) constituintes de principais de AIA comerciais (Fe % balanço) (adaptada de ASTM A240, 2004).

| Designação UNS | TIPO | C | Mn | Si | Cr | Ni | Mo | N | Outros |
|----------------|---------|------------|---------|------|-------|-----------|---------|-----------|-------------------------------|
| N08904 | 904L | 0,020 | 2,00 | 1,00 | 19-25 | 23-28 | 4,0-5,0 | 0,10 | Cu 1,0-2,0 |
| S20100 | 201 | 0,150 | 5,5-7,5 | 1,00 | 16-18 | 3,5-5,5 | - | 0,25 | - |
| S30100 | 301 | 0,150 | 2,00 | 1,00 | 16-18 | 6,0-8,0 | - | 0,10 | - |
| S30103 | 301L | 0,150 | 2,00 | 1,00 | 16-18 | 6,0-8,0 | - | 0,20 | - |
| S30153 | 301LN | 0,030 | 2,00 | 1,00 | 16-18 | 6,0-8,0 | - | 0,07-0,20 | - |
| S30400 | 304 | 0,070 | 2,00 | 0,75 | 18-20 | 8,0-10,5 | - | 0,10 | - |
| S30403 | 304L | 0,030 | 2,00 | 0,75 | 18-20 | 8,0-12,5 | - | 0,10 | - |
| S30409 | 304H | 0,04-0,010 | 2,00 | 0,75 | 18-20 | 8,0-10,5 | - | - | - |
| S30451 | 304N | 0,04-0,006 | 2,00 | 0,75 | 18-20 | 12,0-15,0 | - | 0,10-0,15 | - |
| S30908 | 309S | 0,080 | 2,00 | 0,75 | 22-24 | 12,0-15,0 | - | - | - |
| S30909 | 309H | 0,04-0,010 | 2,00 | 0,75 | 22-24 | 12,0-16,0 | - | - | - |
| S30940 | 309Cb | 0,080 | 2,00 | 0,75 | 22-24 | 12,0-16,0 | - | - | Cb 10xC min. |
| S30941 | 309HCb | 0,04-0,010 | 2,00 | 0,75 | 22-24 | 12,0-16,0 | - | - | Cb 10xC min. |
| S31008 | 310S | 0,080 | 2,00 | 1,50 | 24-26 | 19,0-22,0 | - | - | - |
| S31009 | 310 h | 0,04-0,010 | 2,00 | 0,75 | 24-26 | 19,0-22,0 | - | - | - |
| S31040 | 310Cb | 0,080 | 2,00 | 0,50 | 24-26 | 19,0-22,0 | - | - | Cb 10xC min, 1,1 max. |
| S31041 | 310 hCb | 0,04-0,010 | 2,00 | 0,75 | 24-26 | 19,0-22,0 | - | - | Cb 10xC min, 1,1 max. |
| S31050 | 310MoLN | 0,020 | 2,00 | 0,75 | 24-26 | 20,5-23,5 | 1,6-2,6 | 0,09-0,15 | - |
| S31600 | 316 | 0,080 | 2,00 | 0,75 | 16-18 | 10,0-14,0 | 2,0-3,0 | 0,10 | - |
| S31603 | 316L | 0,030 | 2,00 | 0,75 | 16-18 | 10,0-14,0 | 2,0-3,0 | 0,10 | - |
| S31609 | 316H | 0,04-0,010 | 2,00 | 0,75 | 16-19 | 10,0-14,0 | 2,0-3,0 | - | - |
| S31700 | 317 | 0,080 | 2,00 | 0,75 | 16-20 | 11,0-15,0 | 3,0-4,0 | 0,10 | - |
| S31703 | 317L | 0,300 | 2,00 | 0,75 | 16-21 | 11,0-15,0 | 3,0-4,0 | 0,10 | - |
| S32100 | 321 | 0,080 | 2,00 | 0,75 | 17-19 | 9,0-12,0 | - | - | Ti 5x(C+N)min, 0,7 max. |
| S32109 | 321H | 0,04-0,010 | 2,00 | 0,75 | 17-19 | 9,0-12,0 | - | - | Ti 5x(C+N)min, 0,7 max. |
| S34700 | 347 | 0,080 | 2,00 | 0,75 | 17-19 | 9,0-13,0 | - | - | Cb 10x C min, 1,0 max. |
| S34709 | 347H | 0,04-0,010 | 2,00 | 0,75 | 17-19 | 9,0-13,0 | - | - | Cb 8x C min, 1,0 max. |

2.1.2. Influência dos Principais Elementos de Liga

A composição química dos AIA tem grande influência na microestrutura metalúrgica, propriedades mecânicas e físicas, assim como na resistência à corrosão destes aços. Os AIA são ligas de ferro e cromo (Fe-Cr) destacadas pela adição de elementos de liga estabilizadores da austenita como níquel, manganês e nitrogênio, que expandem o domínio austenítico (γ) no diagrama ferro-cromo (ASM, 1996).

Os aços AIA convencionais são classificados pelo *American Iron and Steel Institute* (AISI) em dois grandes grupos denominados séries 300 e 200. A série 300, que é mais importante, abrange os aços com 16 a 25% de cromo e 8 a 22% de níquel em peso, tendo ainda outros elementos de liga em pequenas quantidades. Nos aços da série 200 o níquel é parcialmente substituído pelo manganês e nitrogênio (CAMPOS, 2003).

Os elementos de liga adicionados podem entrar em solução sólida substitucional ou intersticial. Os elementos intersticiais têm maior efeito de endurecimento em virtude de promover distorções mais assimétricas quando comparados com os elementos substitucionais. Os casos dos elementos N e C são exemplos de elementos intersticiais, devido a possuírem pequeno raio atômico (CAMPOS, 2003).

No entanto, vale salientar que uma nova categoria de aços inoxidáveis de alta resistência à corrosão tem sido cada vez mais utilizada. Eles são conhecidos como *High Performance Austenitic Stainless Steels* (HPASS). Este alto desempenho se dá devido à presença de teores maiores de nitrogênio e molibdênio do que os comumente adicionados aos AIA (IMOA, 2013).

Nas subseções seguintes é apresentada de forma sucinta a influência e características dos principais elementos de liga presentes nos AIA (IMOA, 2013).

2.1.2.1. Cromo (Cr)

O cromo (Cr) é um metal duro de cor acinzentada, brilhante, que aceita um alto grau de polimento, além de ser usado nos aços para endurecimento e em quantidades acima de 10% tornasse o elemento mais importante da liga de aço inoxidável, pois é responsável pela formação da camada passiva, com teores mais altos torna o aço resistente a altas temperaturas (Aços Resistentes à Corrosão, 2018).

2.1.2.2. Níquel (Ni)

O principal objetivo da adição de níquel (Ni) é garantir a formação e estabilização da austenita. Quanto mais Cr ou outros elementos estabilizadores de ferrita forem adicionados, mais Ni será necessário para garantir a estrutura austenítica.

2.1.2.3. Molibdênio (Mo)

O molibdênio (Mo) aumenta a resistência à corrosão por pites e por frestas em ambientes contendo cloretos, assim como também em atmosferas redutoras. O teor mínimo de Mo adicionado em alguns tipos de AIA é de 2% e nos AISA o máximo adicionado é de 7,5%. Porém, o Mo é um elemento ferritizante e participa na formação de fases deletérias, tal como a sigma (σ), quando o AIA é exposto por períodos prolongados a temperaturas elevadas, como será abordado oportunamente na seção 2.1.4.

2.1.2.4. Carbono (C)

O carbono (C) aumenta a resistência mecânica dos AIA, porém é prejudicial à resistência à corrosão devido à formação de carbonetos de cromo, deste modo é normalmente limitado em pequenas quantidades. Assim sendo, se podem distinguir, a partir da Tabela 1, o 304L e 316L que limitam o teor de C a 0,03% em peso. Conforme comentado, o tipo 310S, se diferencia do tipo 310 por possuir um menor teor de C.

2.1.2.5. Nitrogênio (N)

O nitrogênio (N) é um forte estabilizador da austenita e, quando em solução sólida é o elemento mais benéfico para o aumento da resistência mecânica sem prejudicar a ductilidade e tenacidade de AIA. Quando adicionado aos AIA, o N também melhora substancialmente a resistência à corrosão por pites e frestas. No entanto, é adicionado de modo que não seja excedido o seu limite de solubilidade na austenita de maneira que não ocorra a formação de nitretos e porosidades na microestrutura.

2.1.2.6. Manganês (Mn)

O manganês (Mn) é utilizado para a desoxidação dos aços fundidos. Ele estabiliza a austenita e também aumenta a solubilidade do nitrogênio nesta fase.

2.1.2.7. Cobre (Cu)

O cobre (Cu) aumenta a resistência à corrosão dos AIA em ácidos redutores, tal como os ácidos sulfúrico e fosfórico. Em teores de 0,2% retarda a corrosão atmosférica melhorando a sua resistência de três a cinco vezes em relação aos aços sem cobre (Aços Resistentes à Corrosão, 2018).

2.1.2.8. Silício (Si)

Assim como o Mn, o silício (Si) também é utilizado para desoxidação de aços fundidos. Portanto, inclusões de óxidos contendo silício, manganês e outros desoxidantes são comumente encontrados. Esses óxidos influenciam sutilmente a qualidade superficial, soldabilidade e resistência à corrosão dos aços.

2.1.2.9. Titânio (Ti) e Nióbio (Nb)

Esses elementos, fortes formadores de carbonetos, são adicionados para evitar a corrosão intergranular visto que formam carbonetos do tipo TiC e NbC em vez de carbonetos de cromo, tal como será abordado na seção 2.1.4. Eles também aumentam a resistência à fluência (IMOA, 2013). Para estes fins, o teor mínimo de Ti e Nb são 5 e 10 vezes o %C, respectivamente (PADILHA & GUEDES, 1994).

2.1.2.10. Fósforo (P) e Enxofre (S)

Estes elementos possuem fortes efeitos deletérios nos AIA, o que restringe sua presença a valores percentuais residuais máximos. Principalmente, são prejudiciais ao trabalho a quente

podendo causar trincas de solidificação. Por outro lado, o enxofre (S) exerce um efeito benéfico na usinabilidade destes materiais.

2.1.3. Metalurgia dos Aços inoxidáveis Austeníticos

2.1.3.1. Microestruturas Características – Diagramas de Equilíbrio

De modo geral, os aços inoxidáveis (AI) são classificados de acordo com a sua microestrutura em austeníticos (AIA), ferríticos (AIF), martensíticos (AIM) e austeno-ferríticos ou duplex (AID). A composição química e os processos de tratamentos térmicos definem a quantidade e tipo de fases contidas no AI, determinando assim a suas propriedades. A Figura 3 mostra a microestrutura de um AIA trabalhado, destacando-se a presença das características maclas nos cristais de austenita (CFC).

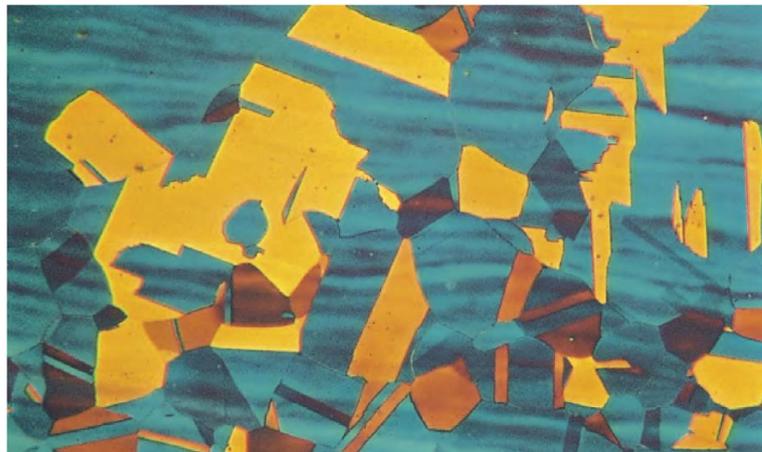


Figura 3: Microestrutura de um AIA trabalhado em estado solubilizado. Grãos livres de precipitados, e outras fases. Adaptado de IMOA, 2013.

Para se obter uma microestrutura austenítica são adicionados elementos que ampliam o campo austenítico no diagrama de fases, ou seja, favorecem à formação e estabilização da austenita e, portanto, são chamados de elementos austenitizantes. Os principais elementos austenitizantes são o C, N, Ni, Mn, Co e Cu. Por outro lado, os elementos que ampliam o campo de estabilidade da ferrita, chamados de elementos ferritizantes, são representados pelo Cr, Mo, Si, Nb, W, Ti e V (LLEWELLYN & HUDD, 2000).

O Cr é o principal elemento de liga em aços inoxidáveis, e por ser ferritizante promove à formação de ferrita delta (δ) à alta temperatura. No entanto, conforme mostrado no diagrama

de equilíbrio Fe-Cr da Figura 4, o aço contendo 12% de Cr a uma temperatura de aproximadamente 1050°C ainda permanece com microestrutura completamente austenítica (γ). Porém, o intervalo de temperatura de início e fim da transformação martensítica (M_i - M_f) de um aço contendo 12% de Cr é suficientemente alta para permitir que este material se transforme completamente em martensita no resfriamento até à temperatura ambiente. No entanto, um aumento do teor de Cr de 13 a 17% provoca uma mudança progressiva da austenita para a ferrita (α ou δ) em altas temperaturas e a ferrita permanece inalterada no resfriamento até à temperatura ambiente. Com a adição de Ni na composição, o campo de equilíbrio da austenita em alta temperatura é ampliado. Assim, o Ni retarda as reações no estado sólido e abaixa as temperaturas M_i e M_f . Desta forma, os aços que apresentam estrutura de 100% de austenita em temperaturas elevadas, no resfriamento não se convertem em ferrita, visto que a reação de transformação $\gamma \rightarrow \alpha$ é muito lenta, nem em martensita, pois a M_i e M_f ficam abaixo da temperatura ambiente. Como resultado, tem-se o aço inoxidável austenítico (AIA) (PADILHA & GUEDES, 1994) & (LLEVELLYN & HUDD, 2000).

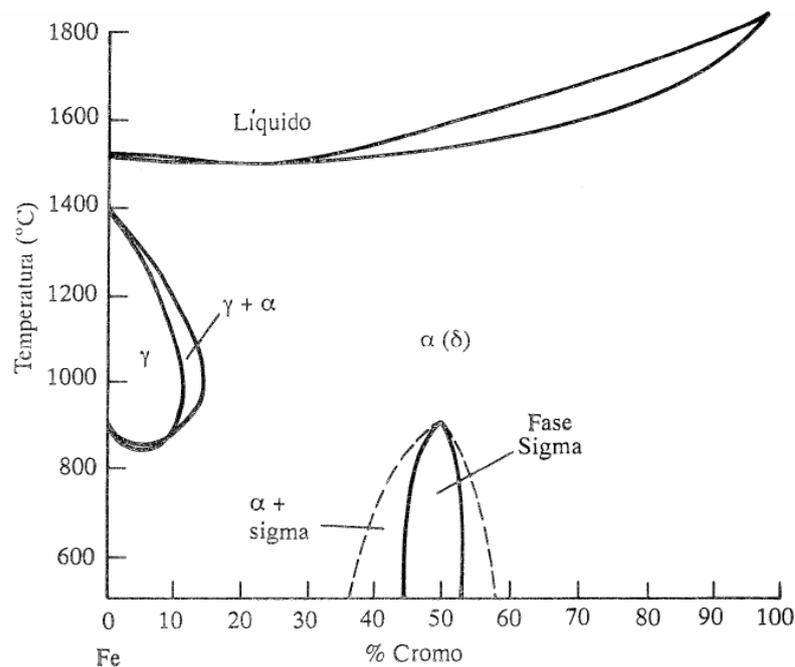


Figura 4: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr para ligas com 0,1%C. (Adaptado de LLEVELLYN & HUDD, 2000).

Como exemplo, um AI que contém 18% de Cr e 9% de Ni possui microestrutura totalmente austenítica a uma temperatura de 1050 °C, e as temperaturas M_i e M_f se encontram em temperaturas abaixo da ambiente. Portanto, quando resfriado mantém a sua estrutura

austenítica proporcionando um nível elevado de conformabilidade. Essas condições dão origem ao AIA Tipo 304, apresentado na Tabela 45 (LLEVELLYN & HUDD, 2000).

Em relação à análise do diagrama pseudobinário Fe-Cr-Ni, Vitek et al. (1983, *Apud* PADILHA & GUEDES, 1994) verificaram o efeito de altas velocidades de resfriamento através de experiências realizadas com soldagem a arco, soldagem a laser, e *splat quenching*, na sequência de solidificação de aços inoxidáveis do tipo AISI 310, 308 e 312.

O AIA do tipo AISI 310 apresenta como fase primária na solidificação, sob condições próximas de equilíbrio, a austenita, e os aços do tipo AISI 308 e 312, a ferrita delta (δ), conforme mostra a Figura 5. Neste contexto, a liga AISI 310 é pouco sensível às variações na velocidade de resfriamento, enquanto as do tipo 308 e 312 apresentaram alterações na sua sequência de solidificação.

Por outra parte, a liga AISI 308 apresenta microestrutura totalmente austenítica para velocidades de solidificação elevadas e matriz do tipo duplex para velocidades relativamente baixas. Segundo o diagrama de equilíbrio, esta liga deve iniciar sua solidificação com a formação de ferrita δ , entretanto, as altas velocidades de resfriamento podem causar um super resfriamento do líquido abaixo de T_0 (γ) que é a temperatura de austenitização total, tornando a formação de austenita termicamente possível. Nestas experiências constatou-se a formação de austenita. Finalmente para a liga AISI 312, mesmo com altos super resfriamentos resultantes, a solidificação não ocorreu abaixo de T_0 (γ), tendo ocorrido a formação de ferrita δ . Para elevadas velocidades de resfriamento não ocorreu a transformação de ferrita- δ para γ , tanto durante a solidificação como também no estado sólido, permanecendo a estrutura totalmente ferrítica, no entanto, velocidades mais baixas de resfriamento promoveram à formação de austenita a partir da ferrita- δ , no estado sólido.

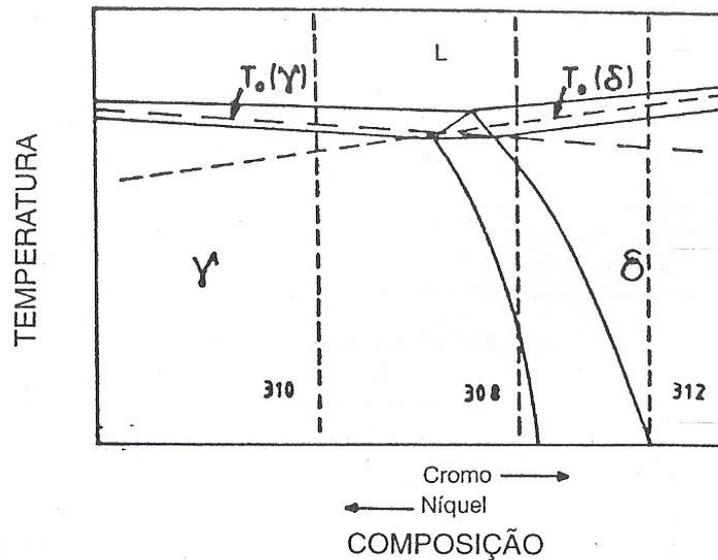


Figura 5: Diagrama esquemático de uma seção vertical do diagrama Fe-Cr-Ni, situando os AI tipos 310, 308 e 312. (Adaptado de VITEK et al., 1983, Apud Padilha & Guedes, 1994).

Para a avaliação da microestrutura resultante, é necessário considerar também a composição dos demais elementos austenitizantes e ferritizantes. Neste sentido, um método aproximado de relacionar composição e a microestrutura de um AI é por meio do diagrama Schaeffler, ilustrado na Figura 6. Este diagrama indica as microestruturas previstas para uma grande variedade de composições, após resfriamento rápido a partir de 1050°C, sendo muito utilizado para prever as microestruturas fundidas, tal como em metais de solda. Neste diagrama, os elementos que se comportam como o Cr em promover à formação da ferrita são expressados pela equação 2 em termos do percentual em peso de cromo equivalente ($Cr_{equiv.}$).

$$Cr_{equiv.} = Cr + 2.Si + 1,5.Mo + 0,5.Nb \quad (2)$$

De maneira análoga, os elementos de formação da austenita são representados em termos do percentual em peso de níquel equivalente ($Ni_{equiv.}$), tal como mostrado na equação 3.

$$Ni_{equiv.} = Ni + Co + 0,5.Mn + 7,5.N + 30.C \quad (3)$$

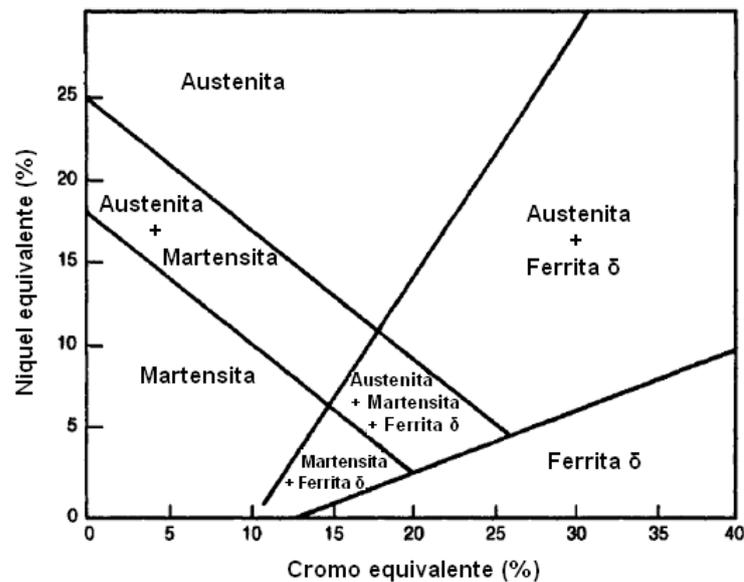


Figura 6: Diagrama de Schaeffler (Adaptada de LLEVELLYN & HUDD, 2000).

A presença de ferrita δ é geralmente indesejada em AIA devido a suas características magnéticas e de resistência à corrosão. Entende-se que AIA contendo ferrita δ , apresentam formação de fase σ acelerada posterior ao envelhecimento, porque a ferrita δ é mais rica em elementos formadores destas fases do que a austenita. Por outro lado, sua presença na zona de fusão de peças soldadas tem efeito benéfico, minimizando os riscos de formação de trinca a quente, sendo especificados, neste caso, consumíveis de modo que o metal de solda tenha um teor mínimo precipitado de ferrita δ de 4% em volume. O efeito positivo consiste na maior capacidade da ferrita em dissolver elementos formadores de eutéticos de baixo ponto de fusão, como Nb, Si, P e S, e sua maior capacidade de suportar tensões térmicas de resfriamento, reduzindo assim o risco de trincamento à quente (PADILHA & GUEDES, 1994).

2.1.3.1. Tratamentos Térmicos

A seguir são detalhados os tratamentos térmicos usuais realizados em AIA convencionais.

2.1.3.1.1. Solubilização

A solubilização é um tratamento térmico que visa a dissolução de precipitados presentes na microestrutura, a fim de manter os elementos em solução sólida na matriz austenítica. Consiste em um tratamento térmico de curta duração à alta temperatura.

Em AIA, como a precipitação de carbonetos de cromo ocorrer em temperaturas próximas de 425 a 900 °C, a temperatura utilizada para solubilização encontra-se acima desta faixa. O tratamento térmico trata-se em aquecer o material em torno de 1100 °C para homogeneização da microestrutura, seguido por resfriamento rápido em ar ou água. O modo de resfriamento dependerá da espessura do material a ser tratado, para evitar uma nova precipitação indesejável de carbonetos de cromo nos contornos da matriz austenítica (SILVA, 2007). Fatores como o tempo, a temperatura e o método de resfriamento dependem diretamente da espessura e do material a ser tratado. Portanto, pequenas seções podem ser mantidas por pequenos tempos na temperatura de solubilização (de 3 a 5 minutos para cada 2,5mm de espessura), seguido de rápido resfriamento ao ar. Seções maiores requerem resfriamento em água (ISHIDA, 2009).

A temperatura mínima de solubilização para a liga AL-6XN PLUS™ é estabelecida com base na composição da liga AL-6XN®, assim, experiências atentaram que o aquecimento em curto períodos a 1065°C dissolveu a fase sigma na liga AL-6XN® contendo 22% de Cr e 7% de Mo. Uma vez que a composição da liga AL-6XN PLUS™ está dentro deste limite de composição química, a temperatura mínima de solubilização a 1107°C é comumente especificada nesta liga (ATI METALS, 2015).

As peças fabricadas em AL-6XN PLUS™ são fornecidas na condição de solubilizada. Os laminados planos são solubilizados em temperaturas acima de 1110 °C e resfriados rapidamente para produzir uma microestrutura totalmente austenítica. Não é necessário tratamento térmico subsequente para manter a ductilidade e a tenacidade após processos de conformação a quente. Já as peças conformadas a quente, geralmente devem ser tratadas termicamente acima de 1125 °C, seguido de resfriamento rápido para dissolver as fases secundárias que podem precipitar durante o processo, como a fase sigma e fase laves.

A liga AL-6XN PLUS™ não deve ser resfriada lentamente após tratamento térmico, pois pode ocorrer grande diminuição da resistência à corrosão. Para evitar o risco de fusão, a liga não deve ser aquecida acima de 1290 °C. Estudos conduzidos pela ATI demonstraram que não há precipitação de fases secundárias em temperaturas maiores que 1065 °C, embora, para temperaturas acima de 980 °C observa-se uma precipitação de fases secundárias com cinética

lenta. Deste modo, o tratamento térmico final da liga é feito em temperaturas em torno de 1110 °C, não sendo permitido seu uso em algumas aplicações segundo a norma ASME de fabricação de vasos de pressão (GRUBB, 2010).

2.1.3.1.2. Estabilização

O emprego de elementos estabilizadores, tais como o Ti, V, W e o Nb tem a finalidade de aumentar a resistência à fluência e à corrosão em AIA. Esses elementos têm maior afinidade com o carbono em determinadas temperaturas e formam carbonetos mais estáveis do que os de Cr (PADILHA & GUEDES, 1994), e assim, quando adicionados à matriz, inibem a formação de carboneto de cromo. Deste modo, precipita-se carboneto desses elementos enquanto o cromo permanece em solução sólida na matriz. De acordo com a Tabela 1, nos aços estabilizados ao Ti (AISI 321) e ao Nb (AISI 347) é recomendado o tratamento térmico de estabilização após a solubilização, na faixa de 840 a 900°C para promover a precipitação de carbonetos de titânio (TiC) e nióbio (NbC), respectivamente. Deste modo, estes AIA se encontram aptos para serviço nas temperaturas onde a cinética de precipitação do carboneto de cromo é mais rápida (500°C a 800°C) sem o risco de que este fenômeno aconteça.

2.1.3.1.3 Envelhecimento por Precipitação

Dentre da família dos AIA se destacam os endurecíveis por precipitação ou também conhecidos como *precipitation hardening*. Nestas ligas Fe-Cr-Ni são adicionadas pequenas quantidades de elementos, tal como Cu, Al, e Ti, que propiciam o endurecimento por precipitação mediante finas partículas de compostos ricos nestes elementos decorrentes de um processo de envelhecimento térmico. Uma das designações usuais em componentes da indústria de refino e extração de gás é a UNS S17400, comumente conhecida como 17-4PH. O tratamento deste subgrupo de AIA consiste basicamente em solubilização em altas temperaturas, seguido de envelhecimento na faixa de 600°C a 850°C.

2.1.3.1.4 Alívio de tensões

Em juntas soldadas de AIA, há aplicações onde se manifesta o risco de corrosão sob tensão (CST). No entanto, nestes casos pode ser especificado um tratamento térmico de alívio de tensões (TTAT). Este tratamento deve ser realizado em temperaturas significativamente mais elevadas do que as recomendadas para aços inoxidáveis ferríticos (AIF), pois a estrutura austenítica é mais resistente ao amolecimento em altas temperaturas. Assim sendo, enquanto se utilizam temperaturas na faixa de 500°C a 700°C para os AIF, o alívio de tensões para os AIA deve ser realizado no intervalo de 900°C a 1100°C. O resfriamento deve ser lento o suficiente para que não se reintroduzam tensões, porém deve-se atentar que pode ocorrer a precipitação de carbonetos de cromo. Portanto, é recomendado o uso de AIA de baixo teor de carbono, tal como os tipos 304L e 316L, ou aqueles estabilizados ao Ti (Tipo 321) e Nb (Tipo 347) para serem submetidos a esta classe de tratamento.

2.1.4. Transformações de Fases Decorrentes do Envelhecimento em AIA e AISA

Durante a exposição dos AIA a temperaturas na faixa de 500 a 900°C podem surgir fases que são divididas em fases intermetálicas e carbonetos. Os principais tipos de carbonetos encontrados nos AIA são do tipo $M_{23}C_6$, MC, M_7C_3 e M_2C (TEODORO, 1995). As fases intermetálicas que precipitam mais frequentemente são a fase sigma (σ) e a fase Chi (χ). Essas fases fragilizam o material e empobrecem a matriz em Cromo, Mo, Ti, Nb e V. No entanto, pode ocorrer também precipitação da fase laves que embora acarrete perda de ductilidade e empobrecimento da matriz em Mo, Ti, e Nb, causa um considerável endurecimento por precipitação (PADILHA & GUEDES, 1994). Neste contexto, a Figura 7 mostra o diagrama Temperatura-Tempo-Transformação (TTT) do AIA AISI 316, denotando a cinética de precipitação destas fases para cada temperatura.

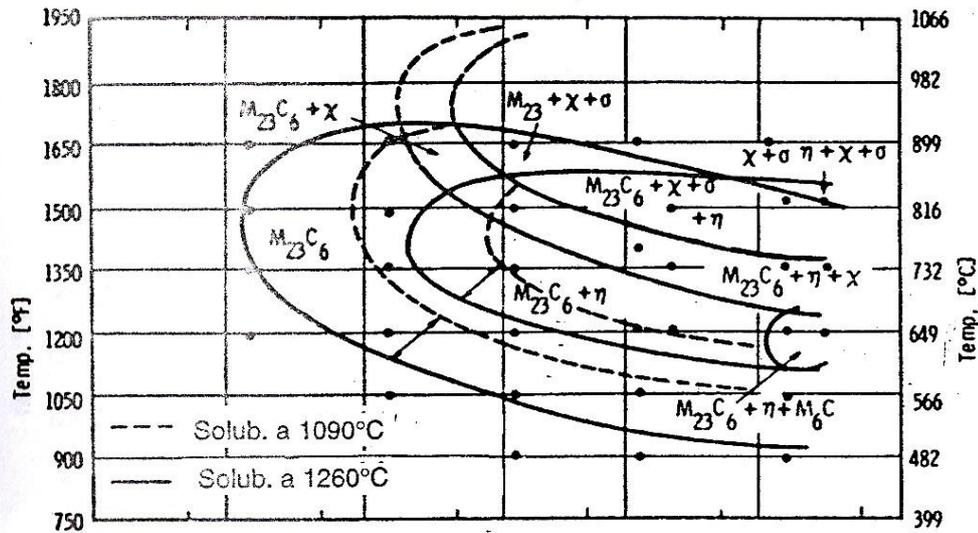


Figura 7: Principais transformações que ocorrem no AIA AISI 316 para solubilizações a 1090 e 1260°C (Adaptada de PADILHA & GUEDES, 1994).

O aparecimento dessas fases intermetálicas se dá principalmente devido ao fato de que frequentemente as matrizes dos AIA não são completamente austeníticas, mesmo após solubilização e antes do envelhecimento. Neste sentido, a ferrita δ pode estar presente na sua microestrutura, e em temperaturas de envelhecimento ou serviço abaixo de 900°C, ela se decompõe em austenita e fases intermetálicas. Segundo Padilha & Guedes (1994), AIA contendo ferrita δ apresentam maior susceptibilidade à formação de fase σ posterior ao envelhecimento, pois a ferrita δ é mais rica em elementos formadores destas fases do que a austenita. Ligas que contem baixo teor de carbono, como 304L, 316L e 317L, tem tendência a estabilizar a ferrita δ na microestrutura (ISHIDA, 2009). Vale salientar que a quantidade de ferrita δ em ligas comerciais fundidas também pode ser estimada por meio do diagrama de Schaeffler.

A seguir é descrita a sequência de formação das fases deletérias como resultado da supersaturação da matriz austenítica em carbono, abaixo de 900 °C. Primeiramente, tem-se a rápida precipitação do carboneto $M_{23}C_6$ devido à segregação de elementos formadores do mesmo ao longo dos sítios de nucleação nos contornos de grão, assistida pela rápida difusão intersticial dos átomos de carbono. As fases secundárias χ , σ e Laves formam-se concorrendo com a diminuição do carbono, e resultam no empobrecimento da matriz em Cr e Mo. Depois da precipitação de certa quantidade destas fases, a solubilidade do carbono na matriz empobrecida em Cr e Mo aumenta, resultando na dissolução dos carbonetos $M_{23}C_6$. Devido à

menor difusão dos componentes metálicos dos carbonetos, áreas localmente enriquecidas em Cr e Mo continuam agindo como sítios de nucleação de partículas χ e σ (ISHIDA, 2009).

2.1.4.1. Fase Sigma (σ)

A fase deletéria rica em Cr e Mo, conhecida como fase sigma (σ), é um precipitado fortemente fragilizante frequentemente associado a uma forte redução na tenacidade ao impacto e à perda de resistência à corrosão da liga. Neste sentido, a precipitação de aproximadamente 4% em volume desta fase pode resultar em um decréscimo de aproximadamente 90% da tenacidade (LIPPOLD & KOTECKI, 2005). Os materiais afetados são os AI com teores maiores a 17% de Cr. Em ligas susceptíveis, o principal fator que afeta a formação da fase σ é o tempo de exposição a altas temperaturas, situadas entre 538°C e 954°C (PELLICIONE et al., 2012). No entanto, o intervalo de temperaturas de precipitação depende fortemente da composição química do material.

Em geral, os limites de escoamento e de resistência, e a dureza de aços inoxidáveis aumentam ligeiramente com a presença de fase σ , porém esse aumento é acompanhado por uma diminuição na ductilidade e grande perda de tenacidade (PELLICIONE et al., 2012). A fase σ apresenta uma dureza elevada (900 a 1000 HV) e fragilidade à temperatura ambiente devido à dificuldade para gerar discordâncias móveis (NILSSON, 1992).

Nos AIA, a cinética de precipitação desta fase é bastante lenta se comparada com os AIF e AID, devido à dificuldade de nucleação e pela mesma se precipitar de maneira incoerente com a matriz em locais de alta energia, como contornos de grão e de macla. Além disso, sua cinética demorada se caracteriza pela baixa difusividade dos elementos substitucionais. Como esta fase não dissolve elementos intersticiais, tais como N, B e C, é necessário o empobrecimento da matriz nestes elementos para a sua precipitação (PADILHA & GUEDES, 1994).

A formação de σ é relevante nos sistemas binários Fe-Cr (com 42-51,5% atômico de Cr), Fe-Mo (com 41,5-50% atômico de Mo), Fe-Nb (com 46-50% atômico de Nb) e Fe-V (com 37-57% atômico de V) (PADILHA & GUEDES, 1994). Vale ressaltar que AIA da série 300 podem exibir cerca de 10 a 15% de σ (PELLICIONE et al., 2012).

A Figura 8 exibe a microestrutura de um bocal de queimador de um forno de secagem e calcinação de cal, construído em AISI 310 onde, devido às exposições às altas temperaturas

em tempos prolongados, promoveu-se a precipitação da fase σ . A presença desta fase é destacada na Figura 8 pela cor alaranjada, mediante a aplicação do ataque eletrolítico de KOH.

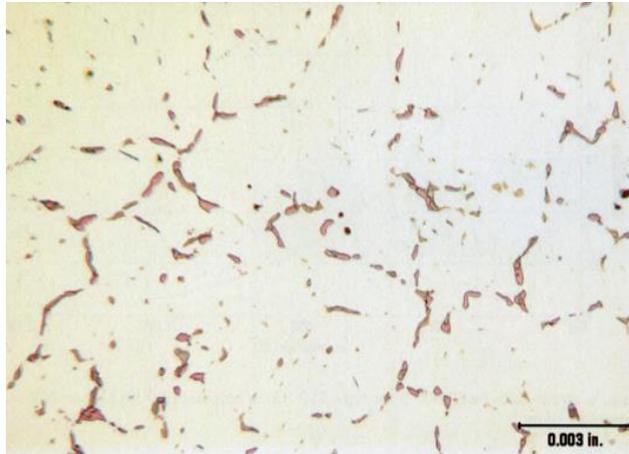


Figura 8: Microestrutura do bocal de queimador construído em AISI 310 após 1 ano de serviço (Adaptada de PERDOMO & SPRY, 2007).

2.1.4.2. Fase Chi (χ)

Assim como a fase σ , a fase chi (χ) também é fortemente deletéria por fragilizar o material e empobrecer a matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V. No caso do AIA AISI 316, a fase χ foi detectada em condições de temperaturas acima de 700°C para prolongados tempos de exposição (ISHIDA, 2009).

A sua composição é próxima da fase σ , sendo que, diferentemente desta, a fase χ pode dissolver carbono, sendo classificada por Goldschmidt, (1967 *Apud* PADILHA & GUEDES, 1994), como carboneto do tipo $M_{18}C$. A fase χ é mais rica em Mo que a fase σ , portanto adições de Mo na liga tende a favorecer à formação da mesma (LO et al., 2009). Deste modo, o AISI 317, mostrado na Tabela 1, será mais suscetível de formação desta fase em relação ao AISI 316. Finalmente, a precipitação desta fase trará, assim como a fase σ , um forte efeito deletério na resistência à corrosão.

Em relação a suas características, a fase χ apresenta-se com diversas morfologias, mas, ao contrário da σ , ela pode ser coerente com a matriz (PADILHA & GUEDES, 1994). A sequência de nucleação em função do tempo de envelhecimento é: contornos de grão, interfaces incoerentes e, após longos períodos de tempo (mais de 100 h), intergranularmente (ASM, 1996). Adicionalmente, LO et al. (2009) concluíram que apesar da fase χ ser precursora da fase σ , transforma-se em fase σ após envelhecimentos térmicos prolongados.

2.1.4.3. Carbonetos $M_{23}C_6$ e M_7C_3

Durante o serviço de componentes de processo construídos em AIA em temperaturas elevadas, pode ocorrer a precipitação de carbonetos de cromo de diferentes composições nos contornos de grãos da austenita, deixando as áreas adjacentes ao contorno empobrecidas em Cr, sendo este fenômeno conhecido como sensitização. Deste modo, as áreas empobrecidas neste elemento ficarão mais susceptíveis à corrosão, comumente denominada de intergranular.

Os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ podem ser formados pelo Fe, Mo, Ni e o Cr. O C, por sua vez, pode ser parcialmente substituído por Boro (B) e N. Em materiais solubilizados e envelhecidos, a sequência de precipitação dos $M_{23}C_6$ é: contornos de grão, contornos incoerentes de macla, contornos coerentes de macla, e em discordâncias no interior dos grãos. Pode ocorrer também a sua nucleação na interface de inclusões. Neste caso, a precipitação é simultânea com a precipitação nos contornos incoerentes de macla (PADILHA & GUEDES, 1994).

A forma dos carbonetos $M_{23}C_6$ varia com o tempo e temperatura de precipitação. Em temperaturas mais baixas se apresentam de forma fina e contínua, como folhas, enquanto a temperaturas um pouco maiores começam a aparecer de forma dendrítica e com o tempo se tornam mais espessos. Quando precipitados em temperaturas mais elevadas passam a apresentar uma forma discretamente globular. Assim sendo, os $M_{23}C_6$ formados a temperaturas mais baixas são mais prejudiciais à corrosão intergranular (ASM, 1996). É interessante ressaltar que tanto em aços estabilizados como em aços não estabilizados ocorre a dissolução, pelo menos parcial, de carbonetos $M_{23}C_6$ para longos tempos de envelhecimento.

Os carbonetos com M_7C_3 possuem estrutura pseudo-hexagonal e são encontrados apenas quando os níveis de C são elevados (LO et al., 2009). Para teores habituais de carbono (<0,1%), esta fase não é encontrada em AIA (PADILHA & GUEDES, 1994).

Conforme mencionado, a precipitação de carbonetos complexos de cromo resultantes da combinação do cromo com o carbono livre existentes nos aços, nos contornos de grão dos aços inoxidáveis, é denominada de sensitização. Este fenômeno ocorre quando os aços Cr-Ni, em geral, são submetidos a temperaturas entre 450°C e 850°C, por um determinado período de tempo, como consequência de tratamentos térmicos ou soldagem. A formação destes carbonetos faz surgir nas suas adjacências uma zona empobrecida em cromo (SEDRIKS, 1996).

Para que o AIA não fique sujeito à corrosão intergranular, a região adjacente ao contorno de grão não deverá apresentar teor de Cr inferior a 12%. A insuficiência de Cr nos contornos de grão produz a quebra localizada do filme passivo rico em cromo, o qual protege os aços inoxidáveis, conferindo aos mesmos, susceptibilidade à corrosão intergranular e à corrosão sob tensão (SEDRIKS, 1996). A Figura 9 exibe uma representação esquemática do contorno de grão em um aço inoxidável sensibilizado (SILVA, 2007).

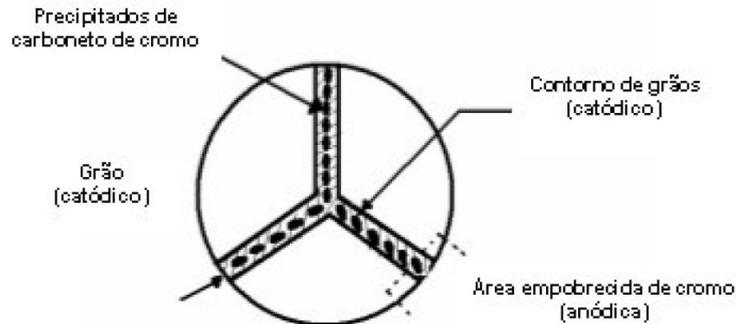


Figura 9: Representação esquemática do contorno de grão em um AI sensibilizado. Adaptada de SILVA, 2007).

A corrosão intergranular ocorre principalmente nos meios ácidos. A sensibilização é mais intensa quanto maior for a quantidade de C no aço e/ou quanto mais tempo o material permanecer à temperatura crítica. Estudos indicam que um aço com 0,1% C sensibiliza pelo período de 2 minutos à temperatura de 650°C, enquanto são necessários 10 minutos para um aço com 0,06%C. Conclui-se, portanto, que qualquer processo de soldagem provocará a sensibilização nos AIA com teor de carbono convencional (0,08%C) (TELLES, 2003). Ressalta-se ainda que a sensibilização também reduz a resistência a outros tipos de corrosão, como pites, frestas e sob tensão (ASM, 1996).

De modo avaliar a cinética de sensibilização em função do teor de C na liga, são analisadas as curvas Tempo-Temperatura-Sensibilização (TTS), tal como mostra a Figura 10. Nestas curvas pode-se determinar a taxa de resfriamento para evitar a sensibilização, através da quantidade de C presente no material. Conforme mostrado na Figura 2.10, um aço AISI 304 com 0,062%C deveria ser resfriado a partir de 595°C em até 5 minutos para evitar a sensibilização, enquanto um AISI 304L com 0,03%C poderia levar 20 horas para resfriar a partir de 480°C sem sensibilizar (ASM, 1996).

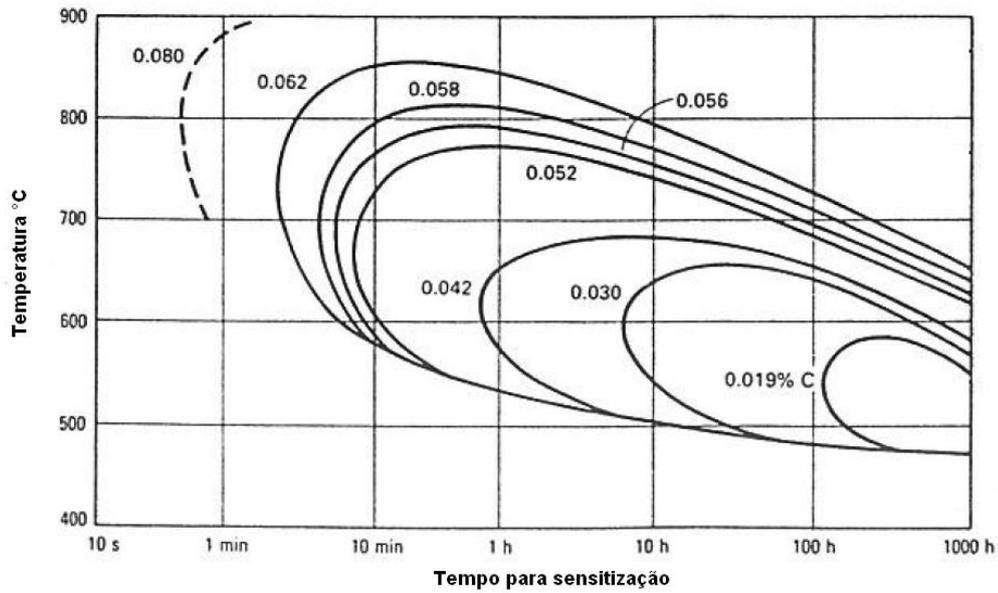


Figura 10: Curvas TTS mostrando o efeito do C na precipitação de carbonetos de cromo (Adaptada de ASM, 1996).

Tavares et al. (2009) estudaram os efeitos na sensitização, tenacidade e dureza de um AIA AISI 310S, inicialmente solubilizado, em exposições prolongadas às temperaturas de 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. Neste contexto, a Figura 11 apresenta a microestrutura típica dos materiais tratados a 600 °C por 200 horas, revelando uma extensa faixa atacada nos contornos de grão, típica de sensitização, contendo também carbonetos irregulares nas maclas da austenita, revelados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) na Figura 11 (d).

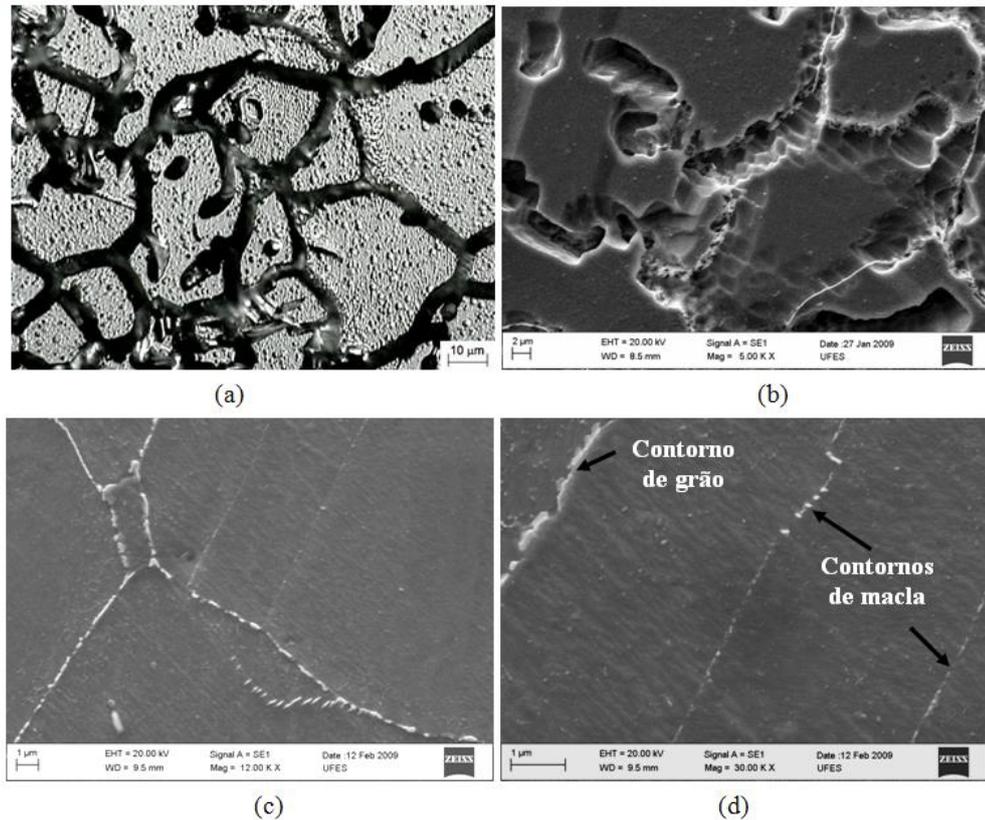


Figura 11: Microestruturas obtidas no envelhecimento a 600 °C por 200 horas. (a) MO, ataque eletrolítico. (b) MEV com solução 10% de ácido oxálico (8V, 60s). (c-d) MEV, ataque de Vilela (Adaptada de TAVARES et al., 2009).

As Figuras 12(a-d) mostram as imagens da amostra tratada a 700 °C por 200 horas. Neste caso, a Figura 12(a) exibe a microestrutura revelada por microscopia óptica (MO) fazendo uso de ataque eletrolítico com uma solução 10% KOH. Na Figura (12-a), denotam-se partículas intergranulares de fase σ , visto que este ataque é específico para revelar tal fase. A análise detalhada da amostra atacada com ataque de Vilela no MEV é apresentada nas Figuras 12 (b-d). Sendo a distinção entre a fase σ e o carboneto de cromo precipitado facilitada com o auxílio das análises por espectroscopia por dispersão de energia (EDS). A análise por esta técnica revelou que a partícula da região 1 da Figura 12 (d) corresponde à fase σ , pois contém teor de Cr bem mais elevado do que a média da liga. Na mesma Figura a partícula identificada com uma seta pelo número 2 corresponde ao carboneto de Cr intergranular (TAVARES et al., 2009).

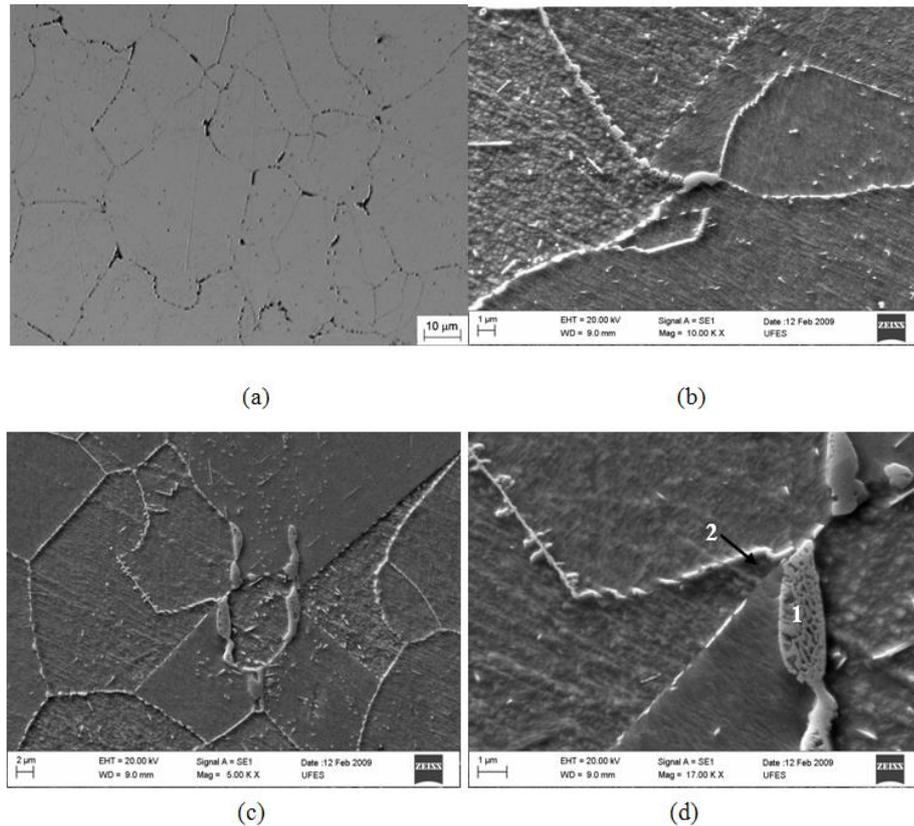


Figura 12: Microestruturas obtidas no envelhecimento a 700 °C por 200 horas. (a) MO, ataque eletrolítico com solução 10%KOH (3V, 15s). (b-d) MEV, ataque de Vilela (*Adaptada de TAVARES et al., 2009*).

As Figuras 13(a-b) apresentam a condição da microestrutura envelhecida a 800 °C por 200 h. Foram observadas nessa condição somente partículas de fase σ , assim como mostrado por EDS na partícula identificada por 1 na Figura 13(a). Os demais espectros de EDS, não foram mostrados, devido as partículas menores tais como aquela identificada como 2 na Figura 13(a), apresentaram resultados semelhantes, sendo assim, nesta condição observa-se unicamente a fase σ com tamanhos e morfologias diversas (TAVARES et al., 2009).

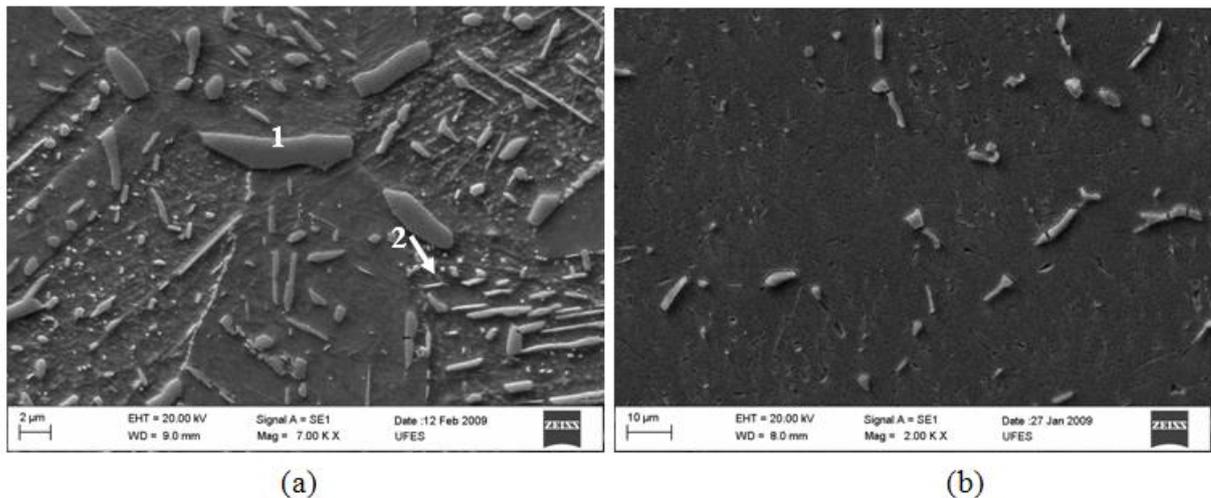


Figura 13: Microestruturas obtidas no envelhecimento a 800 °C por 200 horas. (a) Ataque de Vilela. (b) Ataque eletrolítico em solução 10% KOH (Adaptada de TAVARES et al., 2009).

Desta forma, ficou constatado que o envelhecimento prolongado do AI AISI 310 nas temperaturas de 600-700°C provoca predominantemente a formação de carbonetos intergranulares, enquanto na faixa de 700-800°C predomina a precipitação de fase σ . A amostra tratada a 700°C por 200 horas apresenta os dois tipos de precipitados. Portanto, Tavares et al. (2009) sugeriram um mecanismo de precipitação do tipo $\gamma \rightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \sigma$, nestas condições.

2.1.5. Propriedades Físicas

Como já citado, os AIA não são magnéticos, e sua estrutura cristalina é cúbica de faces centradas (CFC). A sua densidade é de aproximadamente 8,0 g/cm³, sendo levemente superior aos aços carbono convencionais. O modulo de elasticidade desta família de AI é de aproximadamente 200 GPa, ao passo que o coeficiente de expansão térmica é maior que para AIF e AIM. No entanto, a adição de elementos de liga tende a aumentar a resistividade elétrica dos AIA que, em geral, é maior ao dos AIF e AIM (ASM, 1996).

É possível ainda calcular a previsão teórica da resistividade elétrica para aços multifásicos austeníticos e ferríticos através da composição química da liga. Este cálculo evidencia a importância dos efeitos da contribuição dos elementos químicos para a resistividade, que se torna menos relevante na austenita em temperaturas elevadas (900 °C aproximadamente). Segundo Bohnenkamp et al., (2002) em uma faixa de temperatura $T < 1000^\circ\text{K}$ (727 °C) a resistividade do ferro- γ (CFC) é muito maior do que a do ferro- α (CCC), como pode ser visto na Figura 14. A diferença é atribuída a um forte espalhamento de elétrons

por desordem de spin, que no ferro- α torna-se importante à temperatura ambiente. Em alta temperatura ($T.1000\text{ K}$), ambas as estruturas de ferro têm quase a mesma resistividade.

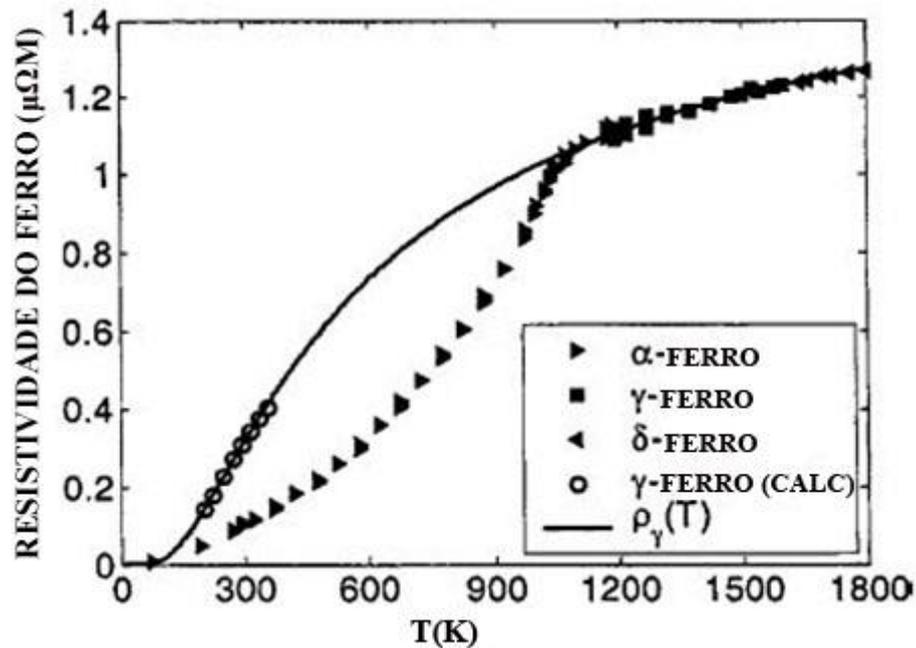


Figura 14: Resistividade do ferro- γ puro em função da temperatura (*Adaptada de BOHNENKAMP et al., 2002*).

Finalmente, o ponto de fusão dos AIA é ligeiramente mais alto do que os AIF e AIM devido à sua composição química rica elementos como cromo, níquel e molibdênio, assim como dos aços carbono, encontrando-se na faixa de $1370 - 1450^{\circ}\text{C}$, aproximadamente (ASM, 1996). A Tabela 5 sumariza as propriedades físicas mais importantes dos principais tipos de AIA e a Tabela 6 apresenta as propriedades físicas do AIA estudado em temperatura ambiente.

Tabela 5: Propriedades Físicas de AIA trabalhados em estado solubilizado (Adaptada de ASM, 1996).

| Tipo | Massa específica (g/cm ³) | Coeficiente de expansão térmica (μm/m.°C) | | | Condutividade térmica (W/m.K) a: | | Calor específico (J/kg.K) | Resistividade elétrica (nΩ.m) | Ponto de fusão (°C) |
|------|---------------------------------------|---|-------|-------|----------------------------------|-------|---------------------------|-------------------------------|---------------------|
| | | 100°C | 315°C | 538°C | 100°C | 500°C | | | |
| 304 | 8,0 | 17,2 | 17,8 | 18,4 | 16,2 | 21,5 | 500 | 72,0 | 1400-1450 |
| 308 | | 17,2 | 17,8 | 18,4 | 15,2 | 21,6 | | 72,0 | 1400-1420 |
| 310 | | 15,0 | 16,2 | 17,0 | 14,2 | 18,7 | | 78,0 | 1400-1450 |
| 316 | | 15,9 | 16,2 | 17,5 | 16,2 | 21,5 | | 74,0 | 1375-1400 |
| 317 | | 15,9 | 16,2 | 17,5 | 16,2 | 21,5 | | 74,0 | 1375-1401 |
| 321 | | 16,6 | 17,2 | 18,6 | 16,1 | 22,2 | | 72,0 | 1400-1425 |
| 347 | | 16,6 | 17,2 | 18,6 | 16,1 | 22,2 | | 73,0 | 1400-1426 |

Tabela 6: Propriedades Físicas do AISA Al 6XN PLUS (Adaptada de MATWEB, 2020).

| Massa específica (g/cm ³) | Coeficiente de expansão térmica (μm/m.°C) | | Condutividade térmica (W/m.K) de 20 a 100°C | Resistividade elétrica (μΩ.cm) | Ponto de fusão (°C) |
|---------------------------------------|---|-------|---|--------------------------------|---------------------|
| | 100°C | 600°C | | | |
| 8,06 | 15,3 | 16,4 | 13,7 | 89,0 | 1400 |

2.1.6. Propriedades Mecânicas

Os AIA apresentam excelente ductilidade e tenacidade, o que permite numerosas operações de conformação mecânica à frio. No que diz respeito às altas temperaturas, os AIA apresentam grande resistência, visto que a resistência à fluência a 550°C para 100.000 horas pode atingir valores acima de 100 MPa. As principais causas para a boa resistência mecânica a quente são relativas ao fato de que a difusão na austenita é muito mais lenta do que na ferrita, o que torna os processos de recuperação e precipitação de fases intermetálicas mais lentos. Além disso, o mecanismo de escorregamento com desvio de discordâncias é mais difícil de ocorrer na austenita (PADILHA & GUEDES, 1994). A Tabela 7 mostra as propriedades mecânicas para os principais AIA obtidos a partir do AIA AISI 304 pela adição de outros elementos de liga (ASM, 1996), entretanto, a Tabela 8 mostra tais propriedades do AIA estudado em diferentes condições de processamento termomecânico à frio.

Tabela 7: Propriedades mecânicas mínimas de AIA à temperatura ambiente (Adaptada de MATWEB, 2020).

| Tipo | Limite de resistência (MPa) | Limite de escoamento 0,2% (MPa) | Dureza HR_B | Alongamento (%) |
|-------------|------------------------------------|--|------------------------------|------------------------|
| 304 | 505 | 215 | 70 | 70 |
| 308 | 585 | 240 | 80 | 50 |
| 310 | 620 | 310 | 85 | 45 |
| 316 | 580 | 290 | 79 | 50 |
| 317 | 620 | 275 | 85 | 45 |
| 321 | 515-620 | 205-310 | 95 | 30-45 |
| 347 | 655 | 275 | 85 | 45 |

Tabela 8: Propriedades mecânica do AL 6XN PLUS em diferentes condições (Adaptada de MATWEB, 2020).

| Grau de redução à frio | Limite de resistência (MPa) | Limite de escoamento 0,2% (MPa) | Dureza HR_B | Alongamento (%) |
|-------------------------------|------------------------------------|--|------------------------------|------------------------|
| normal | 760 | 380 | 90 | 45 |
| 10% à frio | 900 | 700 | 90 | 24 |
| 20% à frio | 1100 | 900 | 90 | 15 |
| 30% à frio | 1120 | 1010 | 90 | 8 |
| 40% à frio | 1120 | 1110 | 90 | 4 |
| 50% à frio | 1280 | 1140 | 90 | 3 |
| 60% à frio | 1320 | 1180 | 90 | 2 |
| 75% à frio | 1370 | 1240 | 90 | 2 |

Como observado, os AIA podem ser endurecidos por deformação à frio, elevando o limite de escoamento e de resistência acima de 1000 MPa, com alongamentos situados na faixa de 10 a 15% (PADILHA & GUEDES, 1994). No entanto, o endurecimento também pode ocorrer pelo mecanismo de solução sólida, onde os elementos que ocupam posições intersticiais na rede cristalina da austenita, tais como N e C, causam notável endurecimento pelas distorções da rede cristalina. A adição de N em teores de até 0,4% pode elevar o limite de escoamento à temperatura ambiente acima de 500 MPa mantendo-se elevada a ductilidade uniforme do material (PADILHA & GUEDES, 1994).

Tavares et al. (2009) avaliaram a dureza e tenacidade de um AIA AISI 310S envelhecido entre 600 e 800 °C. As Figuras 15 e 16 mostram como variam estas propriedades com o tempo e a temperatura de envelhecimento, respectivamente. Nota-se que o material experimenta algum endurecimento nas temperaturas de envelhecimento de 750 °C e 800 °C, onde ocorre a precipitação mais intensa da fase σ . A Figura 16 denota que o envelhecimento em todas as

temperaturas provoca a fragilização do material. No entanto, o fenômeno de fragilização é mais intenso em temperaturas mais elevadas de exposição. Entretanto, o efeito de fragilização da fase σ seja mais intenso, os carbonetos intergranulares que predominam nas temperaturas de 600 °C e 650 °C também provocam considerável queda da tenacidade do material.

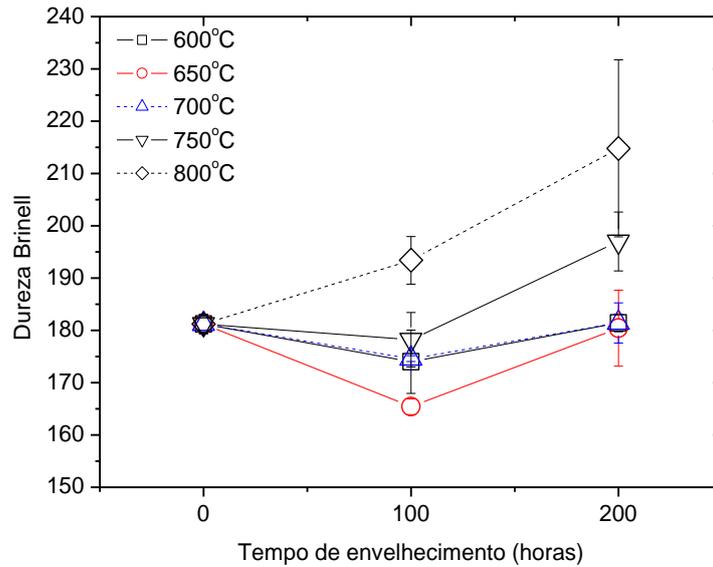


Figura 15: Variação da dureza com o tempo de envelhecimento do AISI 310S (TAVARES et al., 2009).

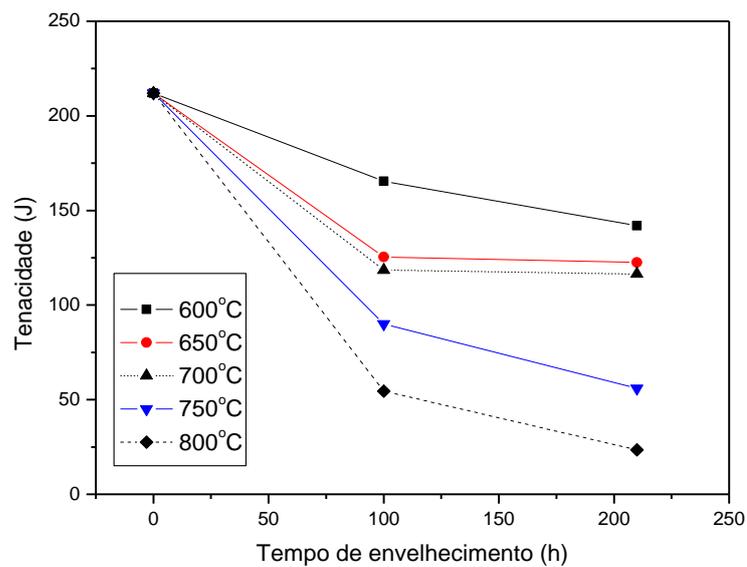


Figura 16: Variação da tenacidade com o tempo de envelhecimento do AISI 310S (TAVARES et al., 2009).

Perdomo & Spry, (2007) estudaram a influência da precipitação da fase σ nas propriedades mecânicas do material em um bocal de queimador de um forno de cal, o qual é utilizado para secar e calcinar lama de cal em cal viva. A reação requer que a lama seja aquecida a 800 °C e que seja mantida nessa temperatura por tempo suficiente para que a reação seja completa. A temperatura é mantida através da queima de óleo ou gás em queimadores. Os bocais desses queimadores foram construídos em AISI 310 para evitar danos de fluência e oxidação. No caso dos fornos de cal, a preocupação é relativa à formação de fase σ ocasionando fragilização do material associada à possibilidade da formação de bolas de cal, que podem colidir com os bocais, podendo trincá-los ou danificá-los.

Nesse estudo, Perdomo & Spry, (2007) analisaram as propriedades mecânicas de uma amostra retirada de um bocal de queimador de um forno de cal que operou durante um ano. Cabe ressaltar que a amostra retirada continha 9% de fase σ . Para efeito comparativo também foi analisada uma amostra solubilizada a 1090 °C durante 2 horas, porém nestas condições dissolveu-se apenas 33% da fase σ precipitada. Entretanto, os autores ressaltam que tempos mais longos de tratamento térmico poderiam levar ao crescimento excessivo de grão do material. Deste modo, a Tabela 8 exibe os valores das propriedades mecânicas levantadas, ao passo que a Tabela 9 mostra os valores de tenacidade obtidos em diferentes temperaturas de ensaio. Nestas tabelas destaca-se que foram colocadas, para comparação, as propriedades do material como recebido (CR) comercialmente.

Tabela 9: Valores de tenacidade ao impacto, em Joules, para diversas condições de tratamento, do AISI 310 (Adaptada de PERDOMO & SPRY, 2007).

| Temperatura (°C) | Com fase σ | Solubilizado | CR |
|-------------------------|-------------------------------------|---------------------|-----------|
| 0 | 4,4 | 55 | --- |
| 25 | 3,7 | 44 | 66 |
| 100 | 4,4 | 53 | --- |

Segundo Perdomo & Spry (2007), os limites de resistência e escoamento, assim como a dureza, não foram influenciados pela presença de fase σ , conforme mostrado na Tabela 10. As propriedades que apresentaram alterações mais significantes foram o alongamento e a redução de área, que resultaram muito inferiores no caso do AIA contendo 9% de fase σ . Os resultados também indicam que a solubilização do material recupera substancialmente a ductilidade da amostra, no entanto, em valores inferiores ao do material CR disponibilizado

comercialmente. A ductilidade é importante para evitar trincas de solidificação em soldas efetuadas em reparos. A resistência ao impacto também é reduzida de forma drástica na presença de fase σ , se comparado à do material CR disponibilizado comercialmente.

Tabela 10: Propriedades mecânicas do AISI 310 (Adaptada de PERDOMO & SPRY, 2007).

| Condição | Limite de escoamento (MPa) | Limite de resistência (MPa) | Rockwell B | Alongamento (%) | Redução de área (%) |
|-------------------|----------------------------|-----------------------------|------------|-----------------|---------------------|
| Com fase σ | 241 | 586 | 86 | 11 | 14 |
| Solubilizado | 228 | 572 | 75 | 21 | 29 |
| CR | 255 | 592 | 85 | 55 | 70 |

2.1.6.1. Ensaio de Dureza de Campo

O Ensaio de dureza de campo pode ser realizado através do método da impedância ultrassônica de contato (*Ultrasonic Contact Impedance, UCI*). Esta técnica emprega como base o método Vickers, porém as dimensões das diagonais provenientes do processo de endentação não são medidas opticamente como nos ensaios convencionais. Neste caso, tais dimensões são obtidas eletronicamente através da medição de uma frequência ultrassônica.

A sonda de medição é composta essencialmente por um diamante Vickers acoplado à ponta de uma haste metálica. Durante o ensaio, a haste é excitada na direção longitudinal através de um transdutor piezoelétrico na frequência de ressonância de aproximadamente 70.000 Hz. A Figura 17 mostra a representação esquemática simplificada da sonda (FRANK, (2006, 2011) *Apud* THIAGO, 2011).

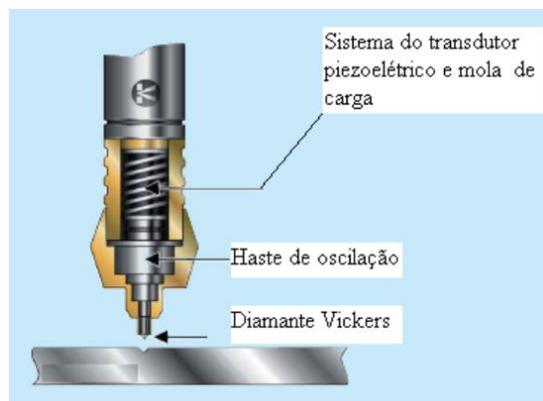


Figura 17: Representação esquemática simplificada da sonda (FRANK, 2006 *Apud* THIAGO, 2011).

Quando a carga de ensaio é aplicada, ocorre uma variação na frequência da haste enquanto o diamante penetra no material. Esta variação da frequência se torna maior quando a profundidade de penetração é maior. Assim sendo, a variação de frequência será menor em materiais duros, em virtude de uma menor penetração do indentador. Conforme mostrado na Figura 18, a aplicação da carga específica é feita através de uma mola, e um instrumento monitora constantemente a frequência em um transdutor receptor, executando-se, portanto, o cálculo e indicação instantânea do valor da dureza. Neste sentido, a Figura 19 relaciona os valores de dureza Vickers versus as variações de frequência registradas pela sonda (FRANK, 2006 *Apud* THIAGO, 2011).

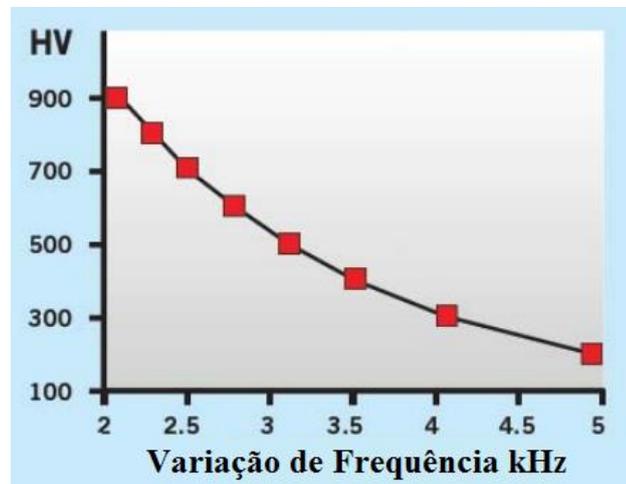


Figura 18: Variações dos valores de dureza Vickers em relação à frequência. (FRANK, 2006 *Apud* THIAGO, 2011).

Comercialmente é possível encontrar sondas de medição com cargas usuais de 1 kgf (10N), 5 Kgf (50N) e 10 Kgf (98N), em diversos tipos de configurações e tamanhos, podendo ainda ser operada de forma manual ou automatizada, como apresentado pelas Figura 19 e 20, respectivamente (KRAUTKRAMER, 2005). A Figura 21 exhibe os principais tipos e acessórios disponíveis para estes equipamentos (FRANK, (2006, 2011) *Apud* THIAGO, 2011).



Figura 19: Equipamento portátil para ensaio de dureza *UCI* com sonda manual (FRANK, 2006 *Apud* THIAGO, 2011).

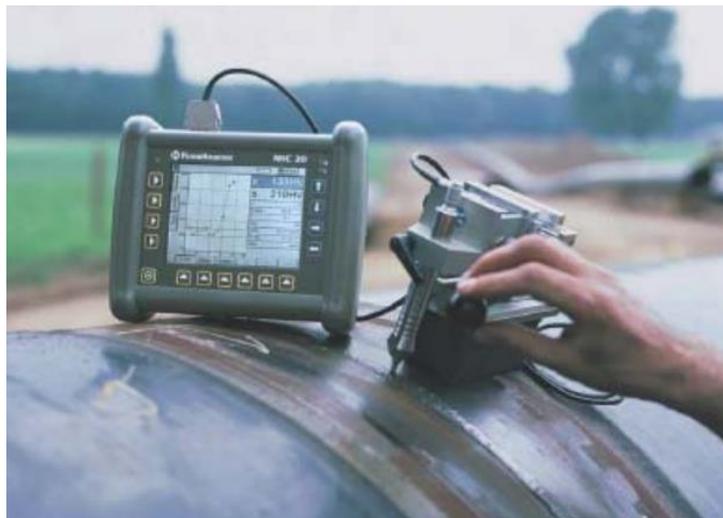


Figura 20: Equipamento portátil automatizado para ensaio de dureza *UCI* (FRANK, 2006 *Apud* THIAGO, 2011).



Figura 21: Acessórios e equipamentos portáteis de ensaios de dureza. (1) Unidade eletrônica de processamento. (2) Sondas de carga. (3) Gabarito para automatização do ensaio. (4) Bloco padrão (FRANK, 2006 *Apud* THIAGO, 2011).

O manual de operação do equipamento especifica que para obtenção de resultados de medições confiáveis e repetíveis, é imprescindível ter bom acabamento superficial. Sendo assim, a superfície deve estar limpa e nada ausência de óleo, graxa e poeira. A rugosidade superficial do material deve ser pequena em relação à profundidade de penetração da pirâmide de diamante Vickers (em torno de 14 a 200 micra). Recomenda-se uma rugosidade superficial de aproximadamente 30% da profundidade de penetração (KRAUTKRAMER, 2005).

Outro aspecto relevante é relativo às leituras discrepantes que podem ocorrer com muito maior frequência para amostras com massas inferiores a 0,3kg, espessuras menores a 15mm e/ou se amostra for excitada em oscilações ressonantes. Portanto, os materiais de teste devem ser fixados em uma base sólida usando uma pasta viscosa. O mesmo se aplica para os blocos de calibração padrões de dureza. Entretanto, amostras com formato de placas finas devem ter uma espessura que corresponda a 10 vezes a profundidade de penetração da pirâmide de diamante Vickers (KRAUTKRAMER, 2005).

2.1.7. Resistência à Corrosão

Os AIA apresentam excelente resistência à corrosão em uma grande variedade de ambientes agressivos, porém podem ser suscetíveis a vários tipos de corrosão, tais como, uniforme, por pites, intergranular, sob tensão e frestas. A Figura 22 exhibe os principais tipos de corrosão que podem ocorrer em AIA do tipo AISI 304, segundo Harada (1977 *Apud* PADILHA & GUEDES, 1994).

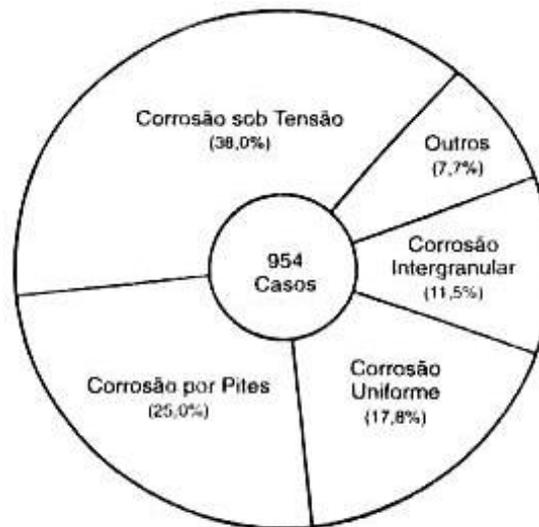


Figura 22: Tipos mais frequentes de corrosão em AIA. (PADILHA & GUEDES, 1994).

A corrosão uniforme nos AIA ocorre quando estes são expostos a meios redutores, tais como ácidos clorídrico, fosfórico ou sulfúrico, que dependendo da concentração da solução e da temperatura dificultam ou impedem a formação da camada passiva de óxido de cromo (Cr_2O_3) que evita a corrosão nos AIA (PADILHA & GUEDES, 1994)

A corrosão por pites ocorre quando os AIA são expostos a soluções aquosas contendo íons halogênicos, principalmente Cl^- e Br^- . Estes íons penetram mais facilmente na camada passiva (filme de óxido) através de poros e defeitos. A corrosão, que se apresenta de forma localizada, como pequenas crateras, aumenta com a concentração do íon, a diminuição do pH e o aumento da temperatura (PADILHA & GUEDES, 1994).

A corrosão sob tensão ocorre nos AIA devido à ação simultânea de meios corrosivos e tensões trativas. Os casos mais comuns de corrosão sob tensão de AIA ocorrem em meios contendo cloretos e em temperaturas superiores a 60%. Para os AIA, os dois íons mais indesejáveis são Cl^- e OH^- . Esse tipo de corrosão frequentemente ocorre associado à corrosão intergranular e/ou a corrosão localizada. Segundo Padilha & Guedes (1994), um aço AISI tipo

304 pode fraturar-se em menos de 100 h quando submetido a tensões de apenas 20% de seu limite de resistência, em solução fervente de 3% de NaCl.

As técnicas eletroquímicas são de grande valia para a caracterização da resistência à corrosão intergranular de AI. Neste sentido, o ensaio de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC) atualmente está sendo aplicado em uma vasta gama de AI. Porém, o eletrólito empregado influencia diretamente no resultado do ensaio para cada classe de AI estudado. Neste sentido, Amorim (2013) realizou ensaios de corrosão por PERC com eletrólitos contendo diversas proporções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e tiocianato de potássio (KSCN) em chapas de aços inoxidáveis ferríticos (AIF), com o intuito de demonstrar que estes compostos interferem diretamente nas curvas de ativação e reativação, respectivamente. Neste trabalho, verificou-se também que a relação das áreas das curvas (A_r/A_a) é o melhor modo de representação do grau de sensibilização para o material estudado.

Quanto à composição dos eletrólitos, quando não se utiliza KSCN a estrutura resultante praticamente não apresenta ataque, indicando ser o KSCN essencial para que seja feita a diferenciação entre amostras sensibilizadas e não sensibilizadas (MAJIDI & STREICHER, 1948 *Apud* AMORIM, 2013). ALONSO-FALLEIROS et al. (1999) obtiveram resultados parecidos quando avaliaram a susceptibilidade à corrosão intergranular do aço inoxidável martensítico (AIM), onde o KSCN gerou instabilidades nas densidades de corrente e nos potenciais de corrosão.

Ainda, Majidi e Streicher (1948 *Apud* Amorim, 2013) avaliaram o efeito da concentração do KSCN na susceptibilidade à corrosão intergranular através do ensaio de PERC em um AIA. Neste estudo, denotou-se um aumento na corrosão generalizada, tanto na ativação quanto na reativação e verificou-se um aumento da corrosão nos contornos de grão durante a reativação, como produto do aumento da concentração de KSCN. Desta forma, o KSCN é utilizado como ativador do contorno de grão, influenciando a corrente de reativação. Assim sendo, a função do KSCN é a de aumentar a corrente de reativação, logo se espera que o parâmetro I_r/I_a aumente com a concentração deste. Porém, em alguns casos não foi obtido esse resultado (AMORIM, 2013).

Finalmente, Amorim, (2013) constata que a composição do eletrólito é um fator importante nos ensaios. Neste sentido, Tavares et al. (2009), fizeram ensaios de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC) em amostras envelhecidas a 650°C, 700°C, 750°C e 800°C, fazendo uso de amostras de AISI 310S. Inicialmente, foram testadas três soluções diferentes com objetivo de determinar qual seria a melhor solução para o ensaio neste material. A solução (1) composta por 0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M KSCN é comumente empregada em AIA

(LOPEZ et al., 1997). A solução de teste (2) foi composta por 2,0 M H₂SO₄ + 0,01M KSCN e a solução (3) foi testada em AIA 310S com 2,0 M H₂SO₄ + 0,01M KSC + 0,5M NaCl. De acordo com a Tabela 11 para diversas condições de tratamento, a solução 1 não é adequada para o material, por fornecer valores muito baixos de Ir/Ia, mesmo para amostras severamente sensibilizadas. A solução 3 se mostrou muito agressiva, visto que inclusive as amostras solubilizadas (a 1100°C por 40 minutos), que não apresentaram carbonetos em sua microestrutura, tiveram picos de reativação. Desta forma, a solução mais adequada para avaliar a sensibilização no aço AISI 310S mostrou ser a solução 2.

Tabela 11: Grau de sensibilização obtidos com as três soluções de teste (TAVARES et al., 2009).

| Amostra | Ir/Ia | | |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | Solução 1 | Solução 2 | Solução 3 |
| ST (solubilizada) | 0,000 | 0,000 | 0,120 |
| 600°C - 210 h | 0,255 | 0,584 | 0,658 |
| 650°C - 210 h | 0,037 | 0,264 | 0,720 |
| 700°C - 210 h | 0,000 | 0,130 | 0,600 |
| 750°C - 210 h | 0,000 | 0,140 | 0,504 |
| 800°C - 210 h | 0,000 | 0,000 | 0,204 |

Tavares et al. (2009) realizaram ensaios de polarização eletroquímica de reativação cíclica (PERC) em amostras envelhecidas termicamente por 650°C, 700°C, 750°C e 800°C. Assim sendo, a Figura 23 mostra a variação de Ir/Ia com o envelhecimento em cinco temperaturas analisadas, aplicando-se a solução de teste de 2M H₂SO₄ + 0,01M KSCN.

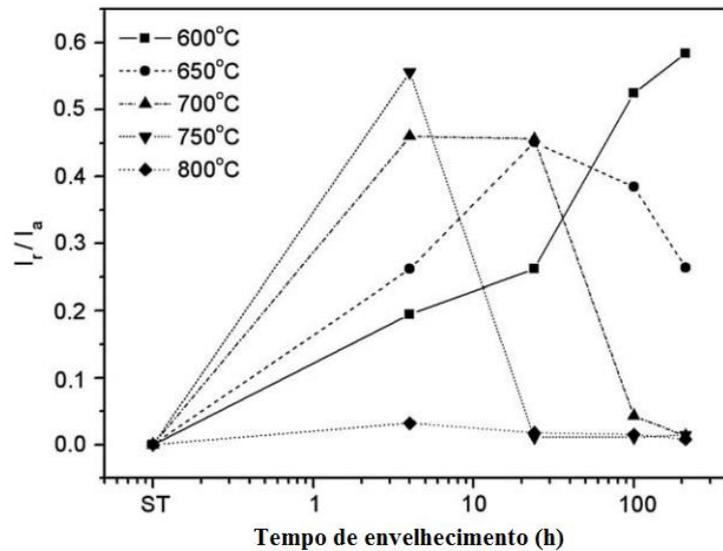


Figura 23: Variação de I_r/I_a para diversas temperaturas de envelhecimento. (TAVARES et al., 2009).

Baseado na Figura 24, as amostras envelhecidas a 600°C foram severamente sensibilizadas, enquanto as amostras envelhecidas a 650°C, 700°C, 750°C e 800°C mostraram o mesmo comportamento no crescimento de razão (I_r/I_a), porém seguido de um processo de cura ou também denominado de *healing*. Esta cura é causada pela redistribuição de Cr que reduz o gradiente deste elemento nas regiões adjacentes aos contornos de grão. A Figura 25 mostra claramente que o aumento de temperatura acelera o processo de cura, tendo em vista que é um fenômeno controlado pela difusão. Apesar da presença da fase σ e carbonetos de cromo, as amostras tratadas a 800°C apresentam baixas relações I_r/I_a . Entretanto, a cura não foi noticiada em amostras tratadas a 600°C em envelhecimento de até 210 horas (TAVARES et al., 2009).

A realização da polarização anódica dispensa um polimento fino da superfície da amostra, enquanto em outros métodos seria necessário o polimento até a pasta de diamante com 1 μm . Neste sentido, no ensaio de PERC, a varredura anódica desde o potencial de corrosão (E_c) se encarrega de completar o polimento da seção analisada (AMORIM, 2013). Por tanto, Tavares et al. (2009) realizaram estudos por microscopia óptica (MO) nas superfícies dos eletrodos, após a realização dos ensaios de PERC, tal como mostrado na Figura 24.

A amostra tratada a 600°C por 210 h, exibida na Figura 24(a), apresenta intenso ataque nos contornos de grão, o que está de acordo com os altos valores para I_r/I_a . As amostras das Figura 24(b) e (c), tratadas a 700°C por 210 h e 800°C por 4h, apresentaram ataque moderado, enquanto a amostra tratada a 800°C por 210 h praticamente não apresentou ataque, tal como exibido na Figura 24(d), confirmando a hipótese de cura para o envelhecimento a 800°C (TAVARES et al., 2009).

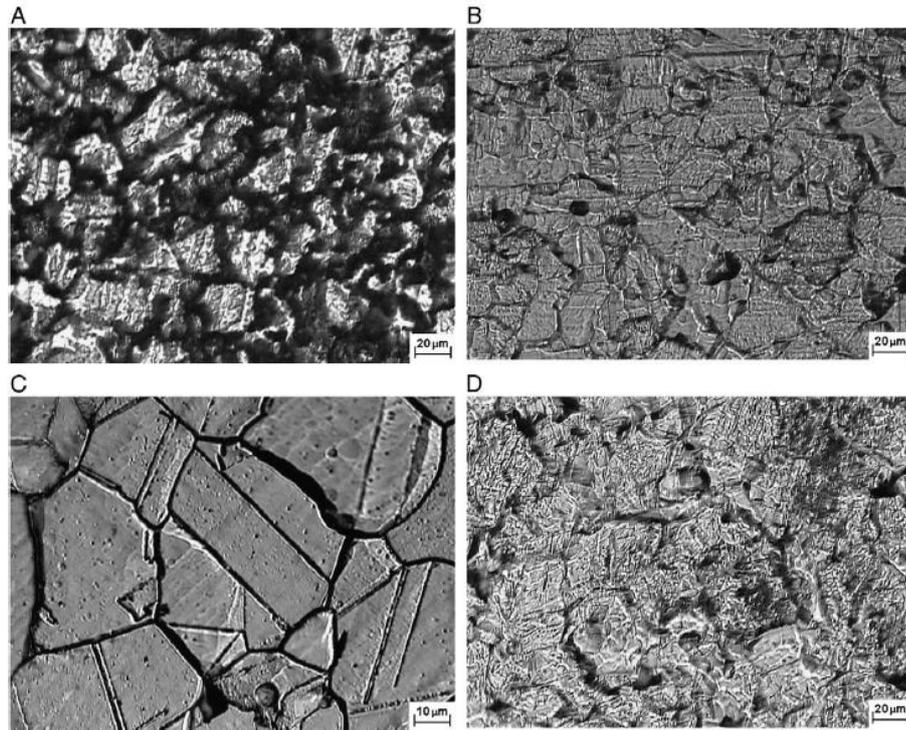


Figura 24: Imagens das amostras envelhecidas após ensaio de PERC. (A) 600°C - 210 h; (B) 700°C - 210 h; (C) 800°C - 4h e (D) 800°C - 210 h. (TAVARES et al., 2009).

A Figura 25 mostra as curvas de polarização anódica para a amostra solubilizada e a tratada a 800°C por 210 h, e como os potenciais de pites são levantados a partir dessas curvas. Os potenciais de pite (E_p) assim levantados, são mostrados na Tabela 12. Neste trabalho, observou-se uma diminuição dos valores de E_p para todas as temperaturas de envelhecimento, indicando que tanto a precipitação de carbonetos de cromo quanto a precipitação de fase σ diminuem a resistência à corrosão do AIA AISI 310S (TAVARES et al., 2009).

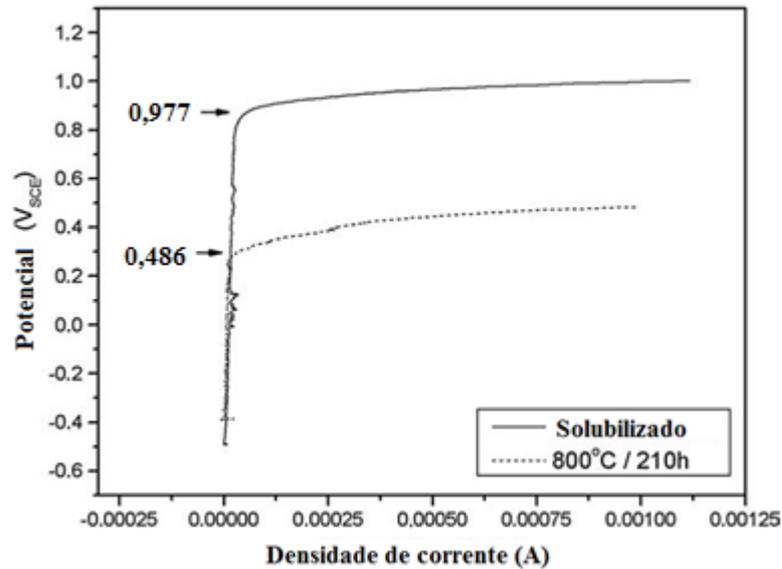


Figura 25: Curvas de polarização anódica para a amostra solubilizada e tratada a 800°C por 210 h (TAVARES et al., 2009).

Tabela 12: Potenciais de pites levantados para diversas condições de envelhecimento fazendo uso de uma solução de 3,5% NaCl (TAVARES et al., 2009).

| Tratamento térmico | E_P (V_{ECS}) |
|---------------------------|--|
| Solubilizada | 0,870 |
| 600 °C – 210 h | 0,400 |
| 650 °C – 210 h | 0,452 |
| 700 °C – 210 h | 0,569 |
| 750 °C – 210 h | 0,525 |
| 800 °C – 210 h | 0,270 |

2.1.8. Ensaio de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica

O método DL-EPR (*Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation*) ou PERC, é uma versão muito utilizada para a determinação do grau de sensitização, que consiste em uma alteração do método original EPR com a finalidade de torná-lo mais simples. Neste método eletroquímico a varredura de reativação é precedida por uma polarização anódica desde o potencial de corrosão até a região passiva, resultando com isto dois picos de corrente, o pico de corrente anódica de ativação (I_a) e o pico de corrente de reativação (I_r).

De modo geral, a região sensitizada de uma junta soldada é usualmente caracterizada pela utilização das metodologias citadas pela norma ASTM A262. Entretanto, estas técnicas

não quantificam o grau de sensitização (ASTM A 262, 2002). Deste modo, Herculano, (2004) propôs a utilização de um método não destrutivo de campo para quantificação do grau de sensitização através de ensaio de PERC utilizando uma célula eletroquímica portátil, conforme mostrada na Figura 26, onde seus componentes são apresentados, em detalhe, na Figura 27

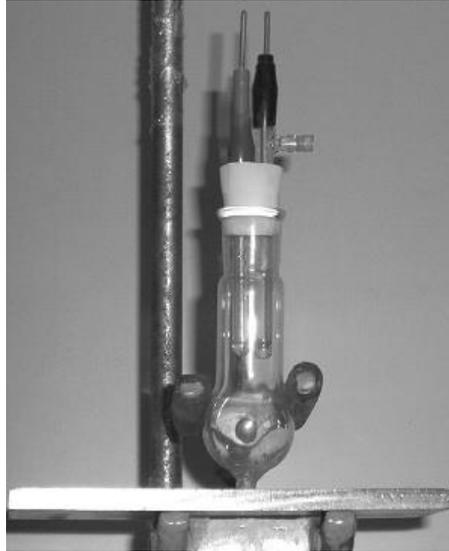


Figura 26: Célula eletroquímica portátil (HERCULANO, 2004).

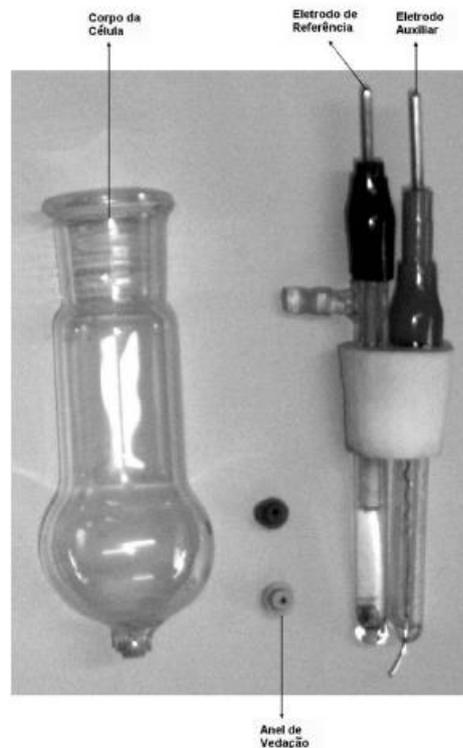


Figura 27: Componentes da célula eletrolítica utilizada no teste de PERC. Da esquerda para a direita: Tubo Pyrex, pontas de borracha e eletrodos (HERCULANO, 2004).

A Figura 28 mostra as curvas potenciocinéticas típicas obtidas através da técnica PERC fazendo uso de uma célula eletroquímica portátil. Detectam-se nestas Figuras, o pico máximo de corrente gerado pela corrente de ativação (I_a) e o pico máximo de corrente gerado pela varredura de reativação (I_r), sendo este último presente apenas no ensaio da amostra sensibilizada da Figura 28(b). A determinação do grau de sensibilização é feita pela razão entre os dois picos máximos de corrente I_r/I_a (HERCULANO, 2004).

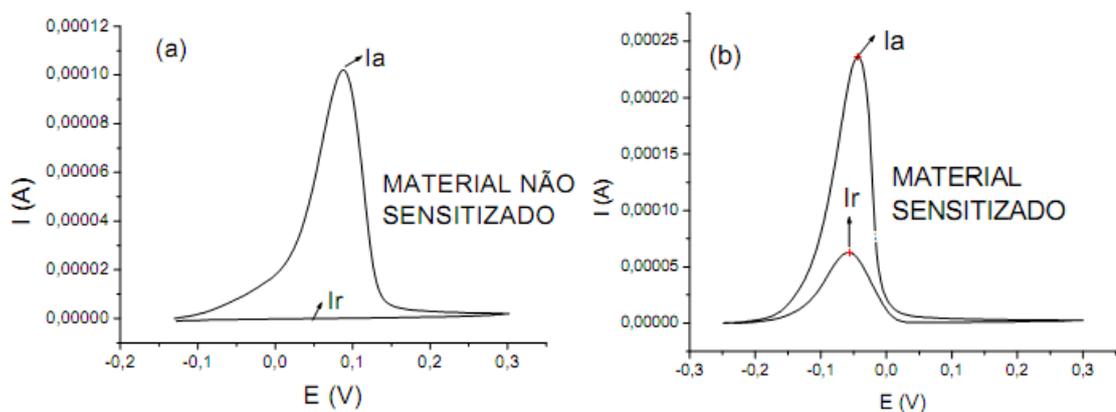


Figura 28: Curvas típicas obtidas através da técnica PERC. (a) Para o material não sensibilizado, e (b) material sensibilizado (HERCULANO, 2004).

Para a validação da confiabilidade dos resultados obtidos a partir dos ensaios de PERC usando a célula eletroquímica portátil, recorreu-se à utilização de resultados de AIA AISI 304L e 316L pertencentes ao banco de dados do programa SENSISTEEL 1.0. (LIMA, 2002 *Apud* HERCULANO, 2004). Neste estudo foi utilizado o método PERC de convencional, isto é, as amostras são retiradas de corpos de prova para a preparação de eletrodos, sendo estes eletrodos de trabalho imersos na solução aquosa de 0,5M H_2SO_4 + 0,01M KSCN durante a realização dos ensaios. Finalmente, empregando-se a célula eletrolítica portátil, foram realizados ensaios de PERC para avaliar a presença de precipitação de carbonetos em amostras de aços AISI 316L e AISI 304L. Os resultados destes ensaios foram comparados com as respectivas microestruturas do banco de dados SENSISTEEL 1.0 (HERCULANO, 2004).

Todos os resultados dos ensaios PERC obtidos com a célula portátil, foram similares aos catalogados pelo banco de dados. A Figura 29 e Figura 30 apresentam dois exemplos, de 35 amostras analisadas, das micrografias do banco de dados, destacando-se à direita da imagem o resultado do ensaio de PERC obtido com a célula eletroquímica. Observa-se na Figura 29 que não há indícios de precipitação de carbonetos ($I_r/I_a = 0,004$), o que pode ser comprovado pela

análise da microestrutura apresentada. Resultado semelhante é apresentado na 30 para o aço AISI 304L, comprovando o excelente desempenho da célula eletrolítica desenvolvida.

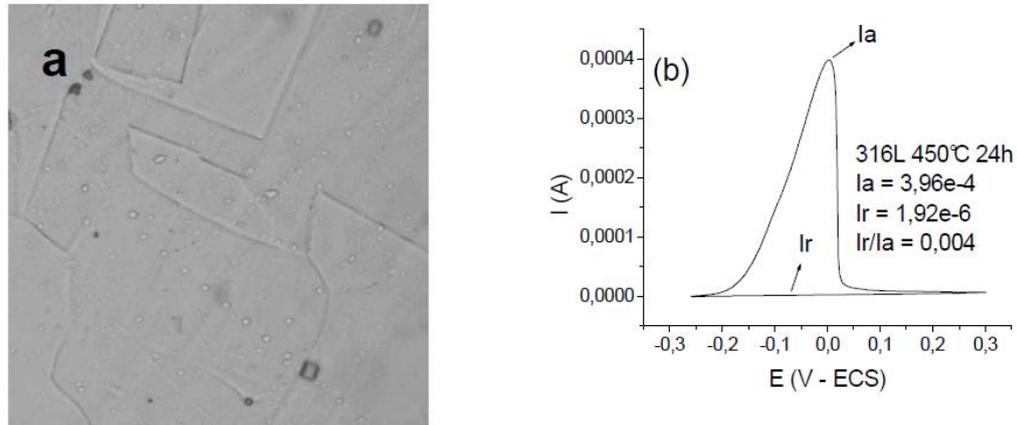


Figura 29: Micrografia do aço AISI 316L, exposto a 450°C por 24 horas. (a) Imagem do banco de dados do SENSISTEEL 1.0. (b) Resultado do ensaio PERC obtido com a célula eletroquímica. (HERCULANO, 2004).

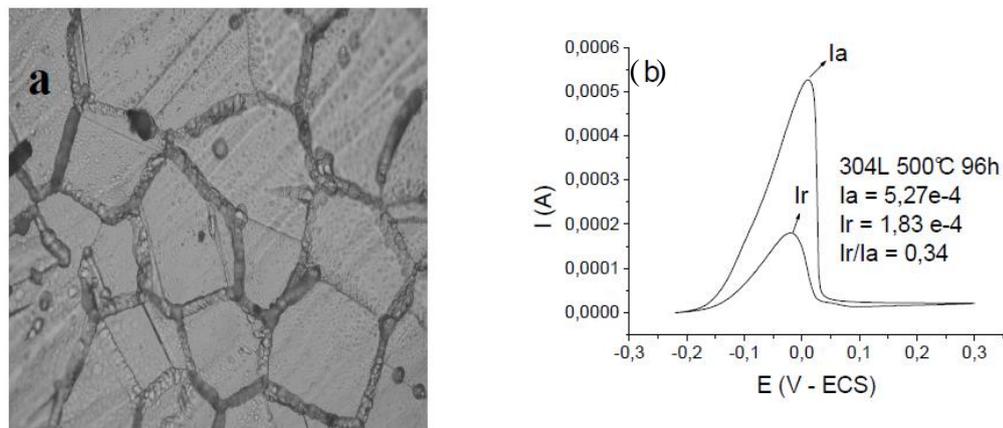


Figura 30: Micrografia do aço AISI 304L exposto a 500°C por 96 horas. Imagem do banco de dados do SENSISTEEL 1.0. (b) Resultado do ensaio PERC obtido com a célula eletroquímica denotando sensitização (HERCULANO, 2004).

As análises comparativas feitas por Herculano (2004) entre a metodologia desenvolvida e a tradicional da norma ASTM 262-A foram concordantes entre si, sugerindo que esta nova metodologia de avaliação da zona termicamente afetada (ZTA) em junta soldadas de AIA é adequada para seu emprego, apresentando as vantagens de rápida execução, de maneira pontual e não destrutiva, propiciando deste modo, a sua avaliação no campo.

Andrade et al. (2012) apresentaram um trabalho com o objetivo de analisar o grau de sensitização de um AIA AISI 304, utilizando uma célula portátil desenvolvida pelo Laboratório

ENGESOLDA da Universidade Federal do Ceará (UFC), conforme mostrada na Figura 31. Neste estudo foi avaliada, durante os ensaios, a influência da área circular de contato e da taxa de varredura mediante a razão Ir/Ia nos ensaios de PERC. Utilizou-se seções circulares com diâmetros de 0,8 mm, 1,5 mm e 2,0 mm e velocidades de varredura de 1,5mV/s, 3mV/s e 6mV/s. Neste estudo, para a validação dos resultados, as microestruturas foram analisadas seguindo procedimento normal de metalografia.



Figura 31: Célula eletroquímica (HERCULANO, 2004).

Andrade et al. (2012) analisaram amostras submetidas a três diferentes tipos de tratamentos térmicos, 400°C por 1h (A), 600°C por 100 h (B) e 700°C por 100 h (C), com objetivo de obter diferentes graus de sensitização, *Step*, *Dual* e *Ditch*. Segundo a ASTM A 262, a classificação da microestrutura é feita conforme o seguinte critério: estrutura tipo degrau (*Step*) é caracterizada pela observação de degraus entre os grãos e a não ocorrência de valas (*Ditches*), enquanto isso, a estrutura em vala (*Ditch*) é caracterizada quando um ou mais grãos são completamente circundados por estas valas. Finalmente, a estrutura Dual se caracteriza quando se encontram valas e degraus entre os grãos, onde as valas não circundam completamente nenhum grão. A estrutura *Step* caracteriza o material livre de sensitização, onde os contornos de grão não apresentam carbonetos de cromo precipitados. Já a estrutura em *Ditch* caracteriza o material sensitizado, e potencial corrosão intergranular (ASTM A262, 2004).

Os resultados obtidos por Andrade et al. (2012) mostraram que quanto maior a velocidade de varredura, menor a razão Ir/Ia nas amostras sensitizadas, resultando em uma

perda de sensibilidade do ensaio. Por outro lado, o aumento da área de ensaio resulta em um aumento de I_r/I_a . Esses resultados podem ser observados nas Figura 32 e 33, respectivamente.

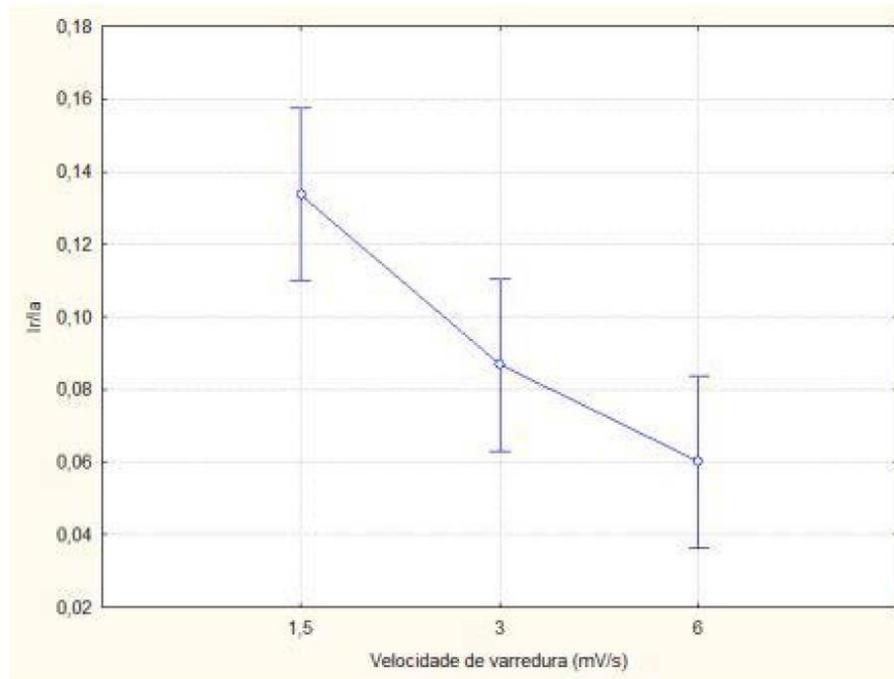


Figura 32: Efeito da velocidade de varredura sobre a razão I_r/I_a (ANDRADE et al., 2012).

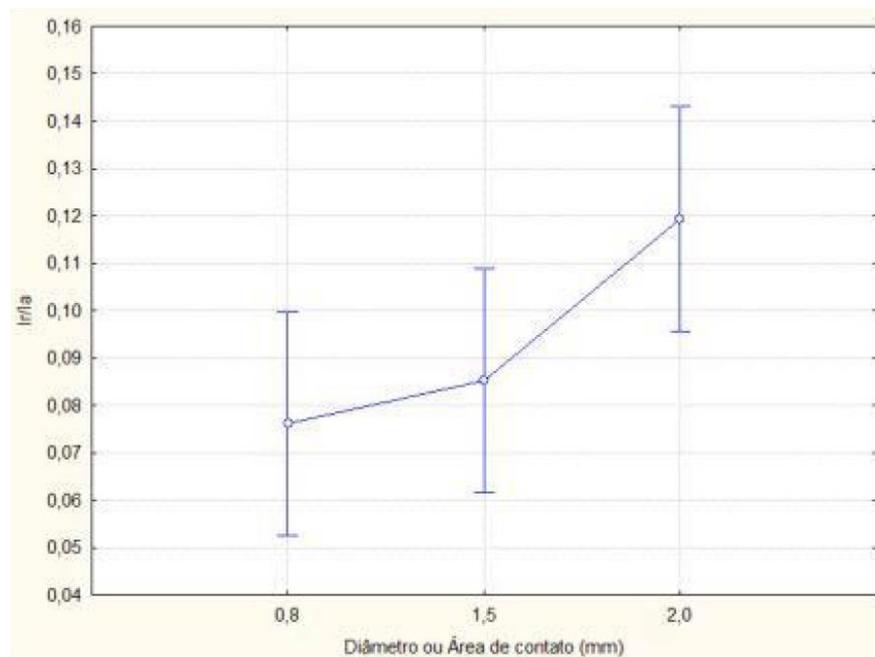


Figura 33: Efeito do diâmetro do bico da célula (área de contato) sobre o valor de I_r/I_a . (ANDRADE et al., 2012).

A Figura 34 mostra a influência do tratamento térmico e a velocidade de varredura em relação à razão I_r/I_a , denotando a sensibilidade do ensaio para diferentes tipos de

microestrutura e a diminuição de Ir/Ia devido ao aumento da taxa de varredura, conforme mostrado anteriormente (ANDRADE et al., 2012).

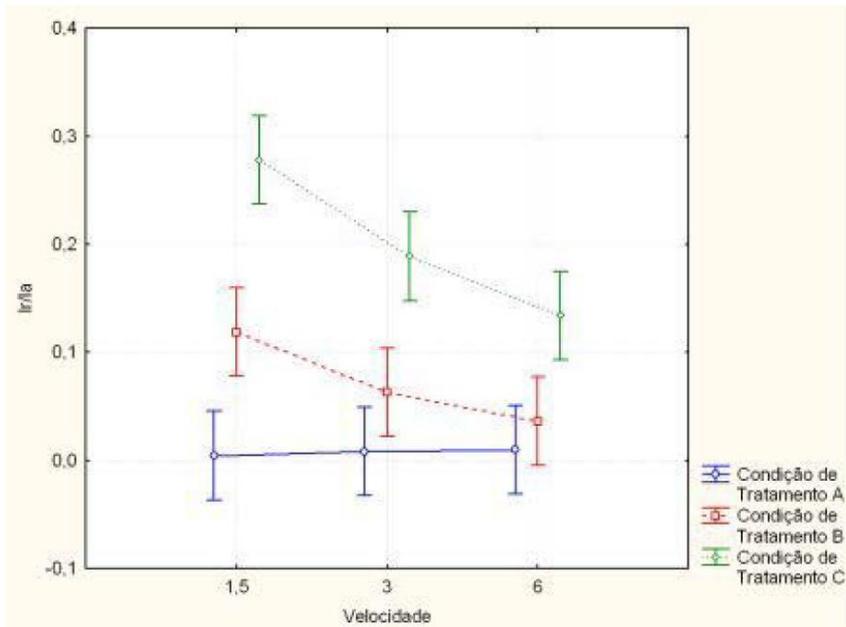


Figura 34: Influência do tratamento térmico e velocidade de varredura sobre a razão Ir/Ia (ANDRADE et al., 2012).

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. MATERIAL

Para a realização deste trabalho, foi utilizada uma chapa de Aço Inoxidável Superaustenítico (AISA) de 5,9 mm de espessura, mostrada na Figura 35, com denominação comercial AL-6XN PLUS, fabricado pela empresa norte americana ATI e cedida ao LABMETT da UFF. A Tabela 13 exibe o número da designação americana UNS, assim como a composição química nominal da liga utilizada para a caracterização das propriedades mecânicas e resistência à corrosão em decorrência do envelhecimento térmico.



Figura 35: Chapa de AISA como recebida.

Tabela 13: Composição química nominal (% em peso, Fe balanço) do AISA AL-6XN PLUS™
(Adaptada de ATI METALS, 2015).

| Norma Atendida | Designação UNS | Nome comercial | % em Peso do Elemento. Fe balanço | | | | |
|----------------|----------------|----------------|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | | | C | N | Cr | Ni | Mo |
| ASTM A240 | N08367 | AL-6XN PLUS | 0,02 | 0,18-0,25 | 20,0-22,0 | 23,5-25,5 | 6,00-7,00 |

3.2. PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE TRABALHO

Como apresentado na Figura 35 a placa foi demarcada e posteriormente seccionada e fresada para a obtenção de amostras de trabalho com dimensões de 10 mm x 10 mm x 3,7 mm de modo a caracterizar os fenômenos decorrentes dos tratamentos térmicos de envelhecimento por meio de MO, MEV, ensaio de dureza, ensaio de impacto Charpy, PERC e resistividade por corrente contínua (DC).

3.3. PRODUÇÃO DE CORPOS-DE-PROVA CHARPY

A placa foi demarcada e seccionada para obtenção de corpo de prova Charpy no sentido transversal da laminação da placa. Posteriormente as faces foram fresadas até atingir a espessura de 5,2 mm. Assim mediante o processo de retificação foram obtidos corpos-de-prova de dimensões *subsize* de 55 mm x 10 mm x 5 mm de acordo com a norma ASTM E 2248-18, 2018. Além disso, foi realizado o entalhe em “V” em cada um dos corpos-de-prova de acordo com a norma supracitada.

Após realizados os ensaios, foram praticadas medições para a determinação da expansão lateral de cada amostra, além de uma análise do aspecto da superfície de fratura identificando regiões dúcteis e frágeis.

3.4. ANÁLISE TERMODINÂMICA COMPUTACIONAL

Para análise computacional foi utilizado o software Thermocalc® que é um programa muito usado mundialmente por cientistas e engenheiros para realizar cálculos termodinâmicos avançados, diagramas de fase multicomponentes e diagramas de propriedades. Os cálculos realizados são baseados em dados termodinâmicos fornecidos por um banco de dados do

próprio software, que incluem uma ampla variedade de materiais e aplicações (THERMOCALC, 2018).

O Thermocalc® foi utilizado para o levantamento do diagrama de fases da liga metálica, inclusive com a composição química em porcentagem de peso. A simulação foi realizada na faixa de temperaturas de 400 a 1200 °C com intervalos de 50 °C. A faixa de temperatura simulada é considerada alta para aços inoxidáveis austeníticos (GUILHERME & DE OLIVEIRA, 2012).

3.4.1. Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento das amostras e dos corpos de prova foram feitos no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT), do Departamento de Engenharia Mecânica da UFF.

A fim de facilitar a identificação das amostras no desenvolvimento do trabalho, principalmente na discussão dos resultados, as mesmas foram separadas por grupos que fazem referência à temperatura de solubilização e à temperatura de envelhecimento térmico utilizada.

Os parâmetros estabelecidos para a realização do ciclo de tratamento térmico de cada grupo de amostras estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros dos tratamentos térmicos efetuados.

| Amostras | | Solubilização | Envelhecimento térmico à 600 °C | Grupo |
|----------|---|----------------------|---------------------------------|------------|
| 1 | 1 | 1150 °C, por 30 min. | 0h | SA600-SOL |
| | 2 | | | |
| 2 | 1 | | 250h | SA600-250 |
| | 2 | | | |
| 3 | 1 | | 500h | SA600-500 |
| | 2 | | | |
| 4 | 1 | | 750h | SA600-750 |
| | 2 | | | |
| 5 | 1 | | 1000h | SA600-1000 |
| | 2 | | | |
| 6 | 1 | | 1500h | SA600-1500 |
| | 2 | | | |
| 7 | 1 | | 2000h | SA600-2000 |
| | 2 | | | |

3.4.1.1. Solubilização

A Solubilização foi realizada em todas as amostras de trabalho em um forno tubular com atmosfera controlada de gás inerte, a fim de evitar a oxidação durante o processo, tal como apresentado na Figura 36. As amostras foram colocadas cuidadosamente no forno à temperatura de 1150 °C, logo o tempo de tratamento térmico foi iniciado quando o recinto tubular contendo as amostras e corpos de prova estabilizou-se na temperatura indicada, sendo o mesmo aproximadamente 5 minutos. O controle da temperatura foi feito através de termopar e o tempo de encharque, conforme já mencionado, foi de 30 minutos.



Figura 36: Forno controlado com atmosfera de gás inerte.

Após o tempo de encharque, as amostras foram retiradas e imediatamente mergulhadas em água, para um rápido resfriamento com a consequente solubilização da microestrutura obtida.

3.4.1.2. Envelhecimento

Como mencionado, os tratamento térmico de envelhecimento das amostras de trabalho e os corpos-de-prova Charpy foram realizados isotermicamente à temperatura de 600 °C em

forno tubular em atmosfera controlada, contendo argônio como gás inerte. Cabe ressaltar que as amostras de trabalho e corpos de prova Charpy foram colocados no forno de forma conjunta na referida temperatura, dando início ao tempo de tratamento quando atingida a temperatura indicada com as amostras em seu interior.

O tempo de envelhecimento térmico à 600 °C foi de 250,500,750, 1000, 1500 e 2000 h. Ao término do tempo de envelhecimento, as amostras foram retiradas do forno e resfriadas em água. Para acompanhar um tratamento efetivo durante o envelhecimento, foi efetuado o desenvolvimento de um sistema de monitoramento de temperatura ao longo do tempo, tendo em vista a longa duração do envelhecimento. Para a montagem do sistema de monitoramento foi utilizado um arduino modelo ATmega328 com módulos nanoshield para adaptador de termopar, MicroSD (adaptador de memória sd), RTCMen (adaptador de relógio em tempo real) e display LCD 16x2, conforme mostrado na Figura 37.

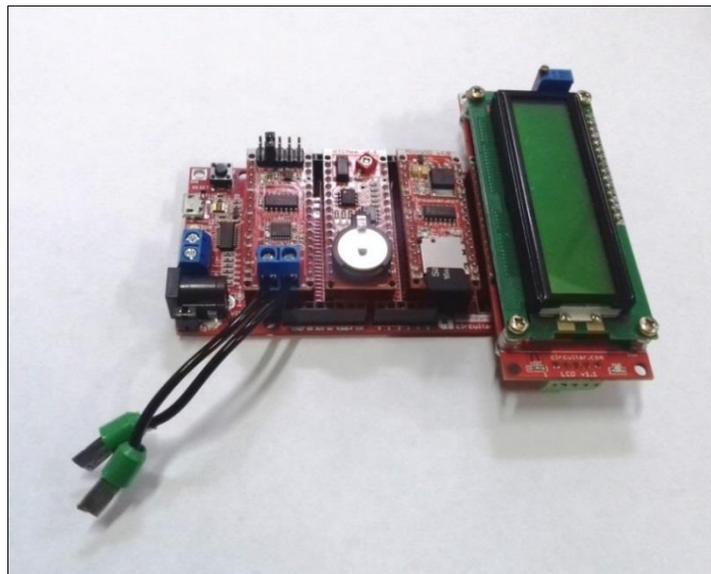


Figura 37: Hardware do sistema de monitoramento baseado no uso de arduino e nanoshields.

3.5. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE AIA E AISA

3.5.1. Ensaio de Dureza Rockwell

O ensaio de dureza Rockwell B, do material como recebido e das amostras solubilizadas e envelhecidas foram realizadas no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM), do Departamento de Engenharia Mecânica da UFF. Para tal, foi utilizado um durômetro da marca

Wilson Hardness – Rockwell 2000, com penetrador de esfera de 1/16” de aço endurecido para a realização das endentações nas amostras, tal como mostrado na Figura 38.



Figura 38: Durômetro utilizado para obtenção da dureza (HR_B).

Na preparação das amostras de aço AL-6XN PLUS™, as superfícies foram lixadas com lixas d'água de granulometria 100, 220, 320 e 400, respectivamente, a fim de adquirir melhor acabamento superficial, uma vez que rugosidades são prejudiciais aos resultados do ensaio.

É válido ressaltar que a face a ser ensaiada deve estar paralela à face oposta, para evitar que os resultados sejam comprometidos. Em todas as amostras ensaiadas foram aplicadas pré-carga de 10 kg e carga de 100 kg e o tempo de aplicação da carga foi de 10 segundos. Ao todo foram feitas 8 medições para cada amostra, conforme pode ser observado na Figura 39, sendo os valores obtidos no ensaio correspondentes à média dessas medições.



Figura 39: Amostra ensaiada com 8 endentações em durômetro para HR_B.

3.5.2. Ensaio de Dureza Vickers

Medições de dureza Vickers foram realizadas em todas as amostras estudadas utilizando um durômetro pertencente ao Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) da UFF, assim no durômetro apresentado na Figura 40, foram realizadas, em média, 8 medições de dureza por amostra, empregando-se uma carga de 30 Kgf e tempo de duração de cada ensaio de 25 segundos.



Figura 40: Durômetro Vickers empregado para a caracterização dos materiais estudados.

3.5.3. Ensaio de Dureza Vickers por Impedância Ultrassônica de Contato

Medições de dureza Vickers por impedância ultrassônica de contato foram feitas em todas as amostras utilizando um durômetro portátil da marca *GE*, modelo *Mic-10* com sonda Krautkramer MIC 201. Assim, no durômetro portátil apresentado na Figura 43, foram realizadas, em média, 8 medições de dureza por amostra. Cabe ressaltar que a sonda do dispositivo foi alocada em uma haste que permita a movimentação vertical em relação à superfície a ser ensaiada, como apresentado na Figura 41. Adicionalmente nesta figura se

observa que as medidas foram feitas contendo as amostras sobre a superfície de uma placa metálica espessa de modo a minimizar potenciais erros de medição.

De modo a caracterizar corretamente esta propriedade, procedeu-se a efetuar uma etapa de calibração preliminar, onde o valor de dureza da amostra solubilizada obtido pelo método Vickers convencional foi ajustado como valor de calibração na mesma amostra por esta metodologia de ensaio.



Figura 41: Durômetro portátil empregado para a caracterização dos materiais de estudo.

3.5.4. Ensaio de Impacto

Os ensaios Charpy foram realizados em um pêndulo universal com capacidade máxima de 300J e precisão de $\pm 0,5J$ à temperatura ambiente no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM), do Departamento de Engenharia Mecânica da UFF.

A preparação dos corpos de prova Charpy de tamanho reduzido, com dimensões de 55 x 10 x 5 mm, foi feita de acordo com a norma ASTM E23-07 (ASTM E23-07, 2007), onde a preparação do entalhe foi realizada com uma brochadeira manual, na superfície perpendicular à direção de laminação do material, conforme indicado na Figura 42.

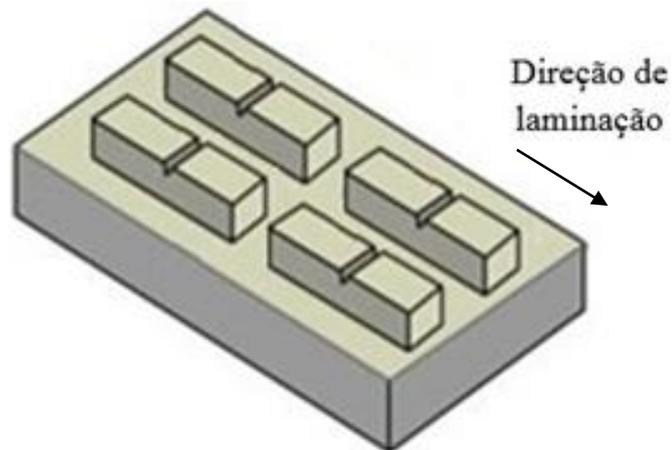


Figura 42: Desenho esquemático da orientação do entalhe em relação à direção de laminação do material.

Após a fratura, a expansão lateral de cada corpo de prova ensaiado foi medida com uso de um paquímetro digital como mostra a Figura 43.



Figura 43: Medição da expansão lateral de um corpo de prova ensaiado mediante uso de paquímetro.

3.6. MICROSCOPIA ÓPTICA

Prévio ao ensaio de microscopia óptica (MO) procedeu-se à preparação das amostras realizando-se o lixamento sequencial, em uma máquina politriz da marca *Struers*, com lixas d'água de granulometria 100, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200, respectivamente. Após esse procedimento, as amostras passaram por limpeza em banho ultrassônico durante 180 segundos, visando retirar possíveis resíduos abrasivos que possam ter sido agregados durante o lixamento, com isso minimiza-se a possibilidade de contaminação do pano (feltro) utilizado na etapa posterior de polimento das amostras. Terminada a limpeza, as amostras foram polidas, também em uma máquina politriz da marca *Struers*, com solução aquosa de alumina normal (alumina e água destilada) com granulometrias de 1 μm e 0,1 μm , respectivamente.

Após a etapa de polimento, aspectos microestruturais das amostras foram revelados através de diferentes reagentes metalográficos, tal como apresentado na Tabela 15.

Tabela 15: Ataques metalográficos aplicados em MO.

| Reagente | Composição | Método de aplicação | Finalidade |
|---------------|--------------------|--|--|
| Ácido Oxálico | 10% solução aquosa | Eletrolítico 3V por 50 seg. com amostra no eletrodo positivo (ânodo) | Revelar a microestrutura das amostras como recebida e solubilizada |
| KOH | 20% solução aquosa | | Revelar a fase sigma das amostras envelhecidas |

As amostras assim preparadas foram analisadas em um microscópio óptico Zeiss, modelo Neophot 32 da Figura 44 de acordo como indicado na Tabela 15



Figura 44: Microscópio óptico Zeiss Neophot 32 utilizado para o presente estudo.

3.6.1. Caracterização das Superfícies de Fratura

Após o ensaio de tenacidade ao impacto, os corpos-de-prova Charpy foram cuidadosamente cortados à frio em uma distância de 5 mm a partir da fratura e observados através de um estéreo microscópio com baixos aumentos da marca Opton, de modo a evidenciar as características da superfície de fratura através da análise da deformação plástica sofrida no corpo-de-prova devido ao impacto do martelo pendular.

3.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras estudadas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JSM 7100F do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (LaMAR/ CAIPE), do Instituto de Física da UFF, conforme ilustrado pela Figura 45.

Mediante esta metodologia de caracterização, foi analisada uma amostra de trabalho para cada condição de envelhecimento térmico da liga estudada, a fim de caracterizar os aspectos morfológicos da microestrutura, bem como os compostos intermetálicos precipitados nos contornos de grão.

O processo de preparação das amostras de trabalho é semelhante ao descrito na seção anterior para MO, sendo a solução aquosa usada como reagente químico por aplicação descrita na Tabela 16.

Tabela 16: Ataques metalográficos aplicados em MEV

| Reagente | Composição | Método de aplicação | Finalidade |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------------|--|
| Água Régia | (1:3) + 50% de H ₂ O | Aplicação direta por 3 min. | Revelar a microestrutura e precipitados intermetálicos das amostras envelhecidas |



Figura 45: Microscópio eletrônico de varredura pertencente ao (LaMAR/ CAIPE), do Instituto de Física da UFF.

3.7.1. Caracterização das Superfícies de Fratura

Após realizar os ensaios de impacto, as superfícies de fratura dos corpos-de-prova Charpy foram caracterizadas por MEV levando em consideração que para uma análise efetiva da distância de trabalho os corpos-de-prova foram previamente seccionados no seu comprimento a uma mesma altura, sendo assim alocados no porta amostra do equipamento mencionado na seção 3.7.

As superfícies de fratura foram caracterizadas pelo método de elétrons retroespalhados (*BSE*), elétrons secundários (*SE*) efetuando-se ainda uma análise química micro elementar semiquantitativa por espectroscopia por dispersão de energia (*Energy Dispersive Spectroscopy*, *EDS*) em regiões predeterminadas com o intuito de determinar a composição química, tais como de inclusões não metálicas.

3.8. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE REATIVAÇÃO CÍCLICA (PERC)

O ensaio de Polarização de Reativação Cíclica foi realizado no Laboratório de Metalografia e Tratamentos Térmicos (LABMETT) – UFF, onde todas as amostras analisadas passaram por preparação das superfícies através de lixas granulométricas variando de 80, 110, 220, 320, 400, 500, 600 e 1200#. O equipamento utilizado para realização do ensaio foi um potenciostato galvanostato μ Autolab[®]Type III juntamente com o programa *General Purpose*

Electrochemical System (GPES) apresentados na Figura 46. A célula do ensaio é composta pelo eletrodo de trabalho, apresentado pela Figura 47, eletrodo de referência de calomelano saturado (SCE) e o contra eletrodo de platina. A solução de teste foi semelhante à utilizada por Cardoso, 2011 composta por 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M NaCl. Vale ressaltar que, para reduzir a ocorrência de corrosão por frestas, as laterais e vértices do eletrodo de trabalho em contato com a resina foram recobertas com esmalte incolor.

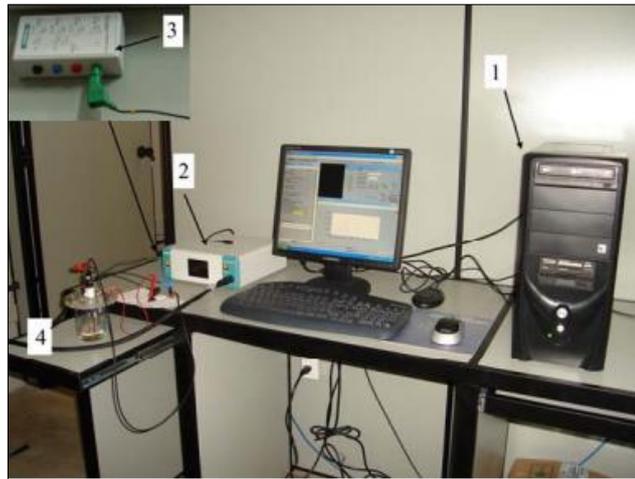


Figura 46: Potenciostato μ Autolab® Type III. 1- Computador para o tratamento de dados, 2- Potenciostato, 3- Dummy cell, 4- Célula eletroquímica. Fonte: PARDAL, 2009.



Figura 47: Eletrodos de trabalho embutido com resina de cura à frio.

Os ensaios foram realizados para um tempo de estabilização de 900s, logo, foi iniciada a varredura desde o potencial de circuito aberto ($\sim -0,4\text{VSCE}$) aumentado este no sentido anódico com uma taxa de 1mVSCE/s até $0,3\text{VSCE}$. Finalmente, a varredura foi invertida no sentido catódico até o valor original do potencial de circuito aberto. Ao término dos ensaios foi obtida a razão I_r/I_a ou grau de sensitização dada a partir da relação entre o pico da corrente de reativação (I_r) e da corrente de ativação (I_a) na varredura anódica

3.9. RESISTIVIDADE ELÉTRICA DE CORRENTE CONTÍNUA

O ensaio de resistividade elétrica foi realizado como descrito por Girotto & Santos, 2002 empregando-se o conhecido como método de 4 pontas ou de 4 terminais, como pode ser visto esquematicamente na Figura 48. De acordo com a Figura 49, as medições foram realizadas empregando uma fonte *DC* e dois multímetros de 6 1/2 dígitos de precisão, onde a corrente foi injetada, como mostrado na Figura 50, na superfície de cada amostra lixada até lixa de granulometria 400. Contudo, as dimensões geométricas de cada amostra foram obtidas com o auxílio de paquímetro digital de modo a estimar os fatores de correção geométricos a serem aplicados posteriormente no tratamento estatístico dos dados obtidos.

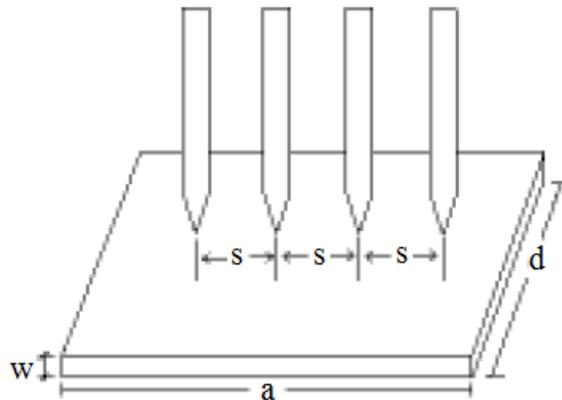


Figura 48: Arranjo esquemático de sonda de 4 pontas em amostra retangular.



Figura 49: Fonte DC, multímetros digitais para medição de diferença de potencial elétrico e corrente elétrica, respectivamente.

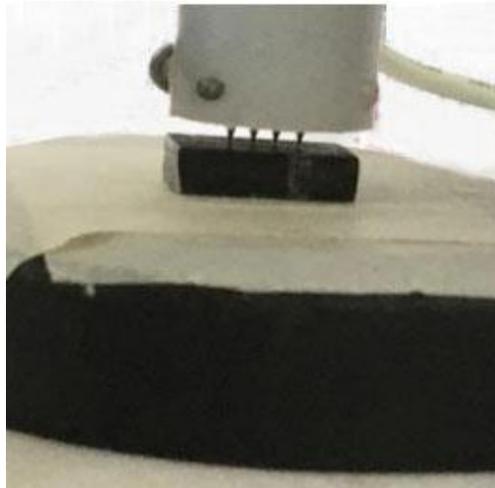


Figura 50: Sonda de 4 terminais sendo aplicada em amostras retangulares de AL-6XN PLUS™.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

O resultado da simulação termodinâmica realizada através do software *Thermocalc*® para a composição química da liga AL-6XN PLUS™, constatou a temperatura de 1150 °C como adequada para o tratamento térmico de solubilização, como pode ser observado na Figura 51, na qual a matriz encontra-se austenitizada completamente, embora o fabricante adota temperaturas de solubilização da ordem 1110 °C de modo a dissolver qualquer eventual precipitado que possa se formar durante o processo de fabricação, conforme descrito na seção 2.1.3.1.1. Salienta-se ainda, que a simulação foi realizada em um intervalo de 500 °C a 1200 °C avaliando-se as fases em equilíbrio e sua composição química a cada 50 °C. Na Figura 52 destaca-se as fases intermetálicas em equilíbrio ressaltando-se, mediante uma linha tracejada vertical, a temperatura de análise de envelhecimento da liga aplicada neste trabalho de 600 °C. Na Figura 52 é possível observar que entre 500 e 730°C, há um pequeno acréscimo no percentual de austenita. Analogamente o percentual de fases deletérias em equilíbrio apresenta os maiores percentuais para o mesmo intervalo de temperaturas.

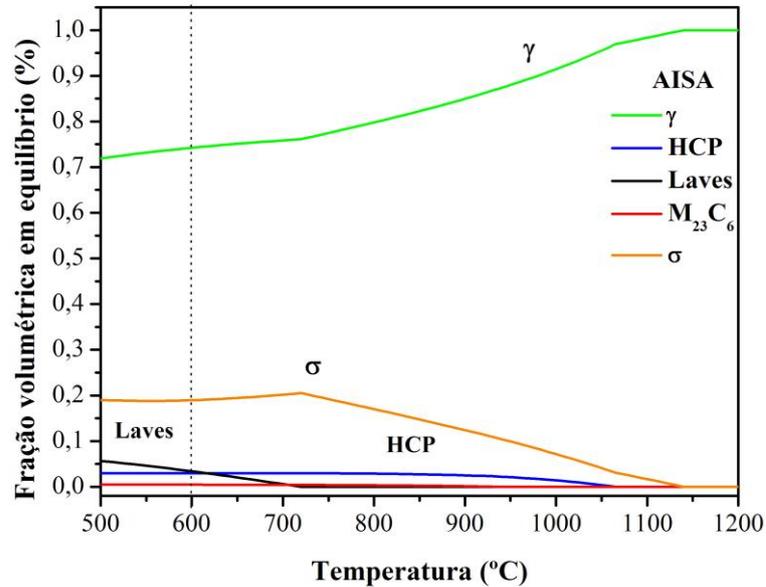


Figura 51: Fases precipitadas em equilíbrio do AL-6XN PLUS levantadas mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 à 1200 °C.

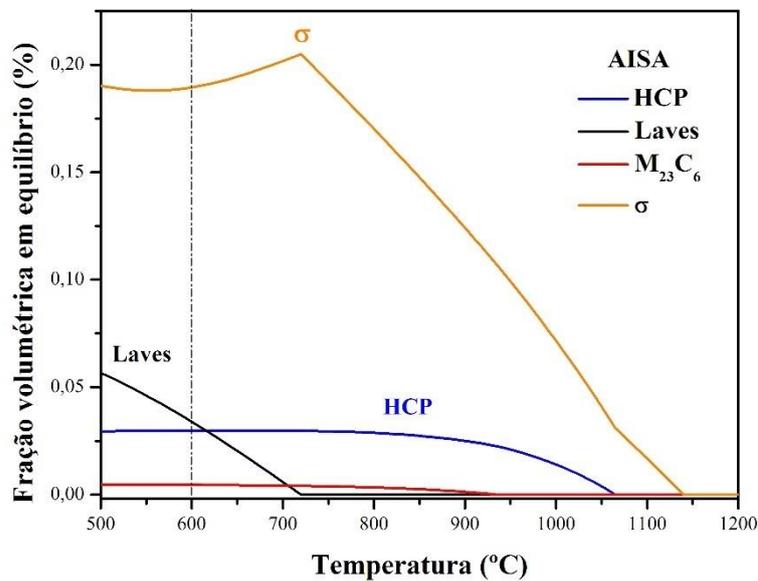


Figura 52: Detalhe das fases secundárias em equilíbrio do aço AL-6XN PLUS levantadas mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 à 1200 °C.

Analisando a Figura 53 para a temperatura de 600 °C, observa-se um percentual considerável de fase sigma em comparação às demais fases intermetálicas precipitadas, considerando, contudo, a presença de aproximadamente 3,2% de fase Laves, além de aproximadamente 2,8% de um composto intermetálico hexagonal compacto rico em Cr, Mo e

N, provavelmente um outro tipo de fase laves. As Figura 54-57 exibem respectivamente a variação da composição química das fases em equilíbrio da austenita, sigma, laves, HCP e $M_{23}C_6$, respectivamente, para o intervalo de temperaturas entre 500 e 1200 °C. No que concerne à austenita como pode ser observado na Figura 54, não são evidenciadas diferenças significativas de composição química, embora denota-se um teor crescente de Cr, assim como de Mo contidos em solução sólida com o aumento da temperatura. Particularmente, é observado um aumento súbito da solubilidade do N em equilíbrio, entre 850 e 950 °C em até 8%, aproximadamente.

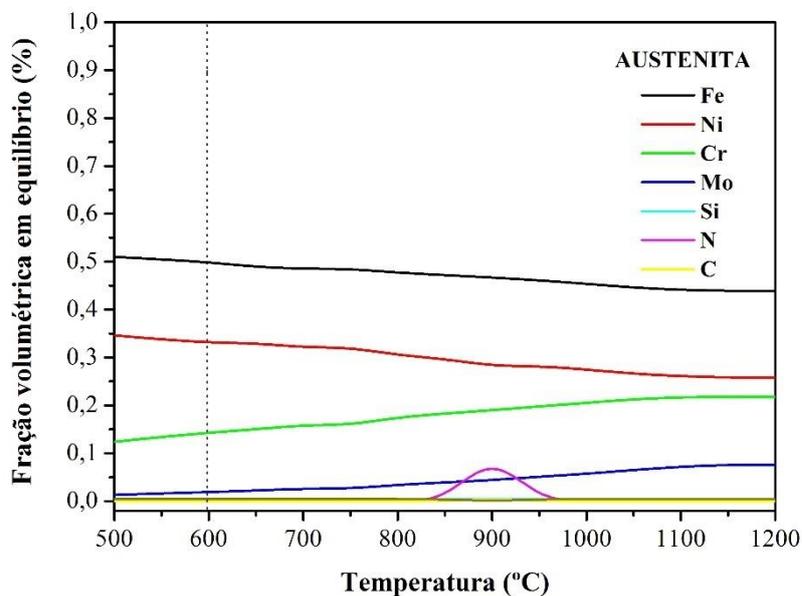


Figura 53: Composição química da fase austenita (FCC) do aço AL-6XN PLUS obtida mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 à 1200 °C.

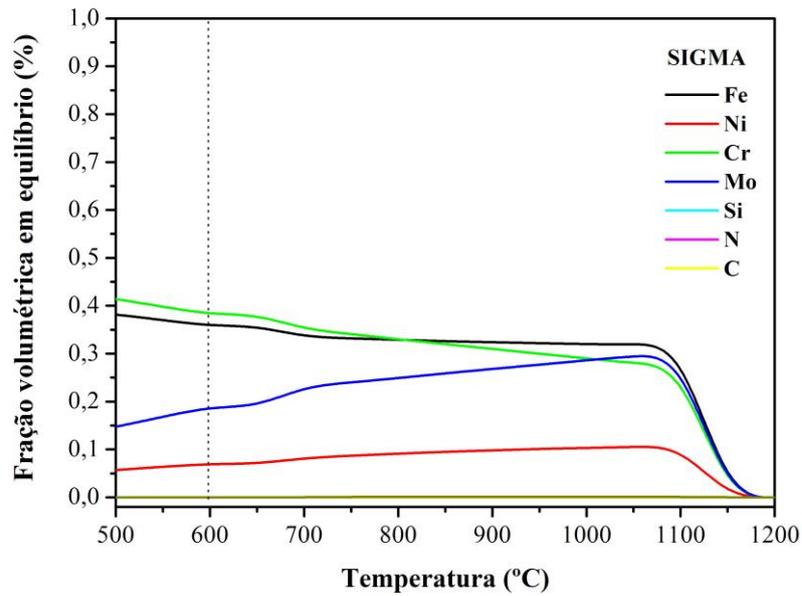


Figura 54: Composição química da fase sigma do aço AL-6XN PLUS obtida mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 à 1200 °C.

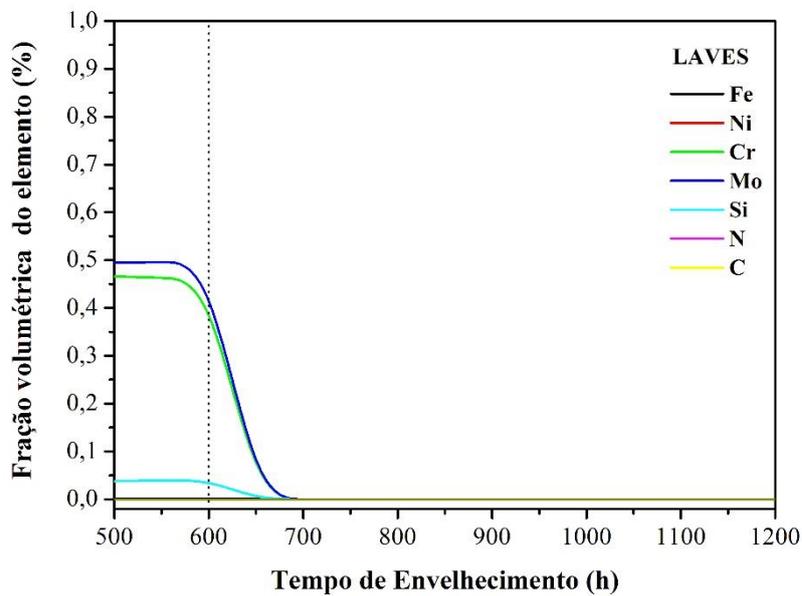


Figura 55: Composição química da fase laves (η) do aço AL-6XN PLUS obtida mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 a 1200 °C.

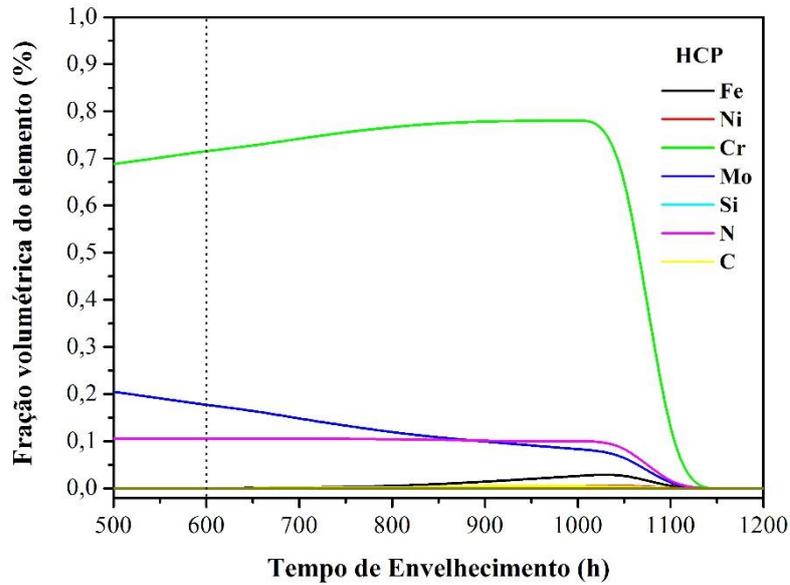


Figura 56: Composição química da fase hexagonal compacta (HCP) do aço AL-6XN PLUS obtida mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 a 1200 °C.

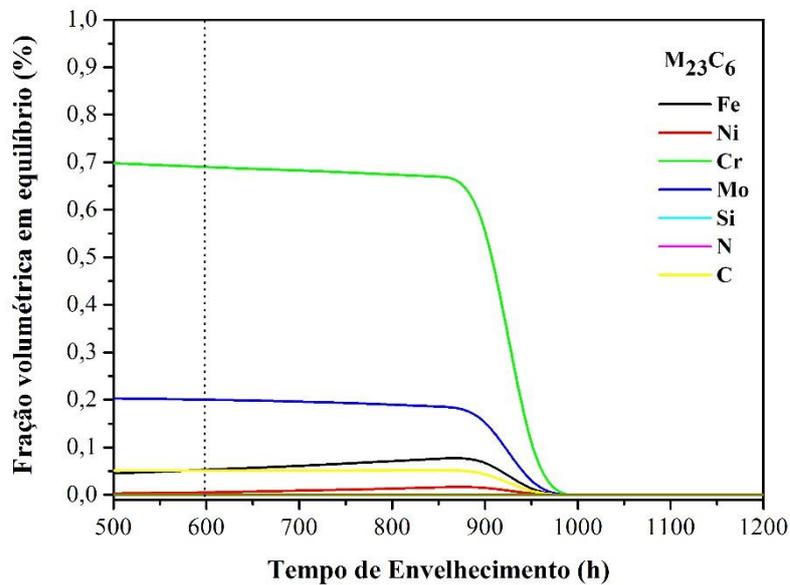


Figura 57: Composição química da fase carboneto de cromo (M₂₃C₆) do aço AL-6XN PLUS obtida mediante uso do Thermocalc® para o intervalo de temperatura de 500 a 1200 °C.

A Tabela 17 exibe a composição química de equilíbrio das fases presentes fazendo uso do Thermocalc® destacando-se que todos os compostos intermetálicos exibem teores de molibdênio e cromo elevados. Esta simulação é fundamental para a identificação dos tipos de

precipitados presentes nos contornos de grão das condições estudadas mediante análise por microscopia eletrônica de varredura fazendo uso de espectroscopia de dispersão de energia (MEV-EDS) conforme será avaliado na seção 4.3.

Tabela 17: Composição química percentual das fases presentes em equilíbrio no AL-6XN PLUS à 600 °C.

| Fases | Fe | Ni | Cr | Mo | Si | N | C |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| FCC | 51,88 | 32,67 | 13,22 | 1,77 | 0,46 | 0,00075 | 0,000041 |
| HCP | 0,03 | 0,05 | 71,22 | 18,01 | --- | 10,63 | 0,05 |
| M₂₃C₆ | 5,14 | 0,56 | 68,48 | 20,02 | --- | --- | 5,84 |
| Laves | 0,002 | 0,000 | 46,00 | 49,70 | 0,41 | --- | --- |
| Sigma | 28,80 | 10,72 | 39,01 | 21,47 | --- | --- | --- |

4.2. COMPORTAMENTO MECÂNICO

4.2.1. Ensaios de Dureza

Nesta seção foram analisados os resultados dos valores obtidos desta propriedade, empregando-se diferentes metodologias de ensaio conforme descrito nas seções 3.5.1 a 3.5.4.

4.2.1.1. Dureza Rockwell

Na Figura 58 é observada o comportamento da dureza Rockwell B (HR_B) para as diversas condições de estudo a partir de 0 h de envelhecimento térmico (solubilização). Na mesma destaca-se um leve aumento na dureza sob condições de envelhecimento de até 1000 h, embora envelhecimentos maiores propiciam uma possível queda nos valores desta propriedade. No entanto, nas condições de 1500 h e 2000 h exibe-se uma forte dispersão nos valores assim obtidos.

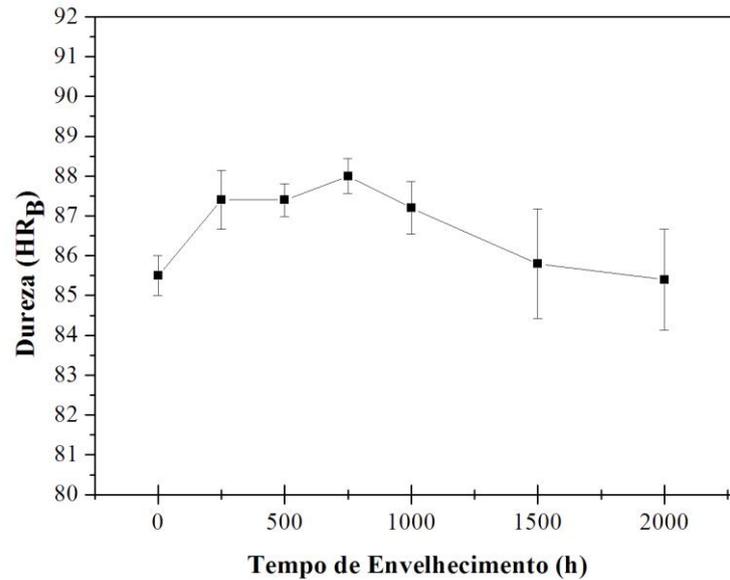


Figura 58: Dureza Rockwell B (HR_B) em função do tempo de envelhecimento para o AISA AL-6XN PLUS.

4.2.1.2. Dureza Vickers

A Figura 59 denota os valores de dureza Vickers (HV) nas diversas condições de tratamento do material estudado, atentando-se para um aumento desta propriedade para 500 h de envelhecimento, tendo um comportamento similar aos valores levantados pelo ensaio de dureza Rockwell B (HR_B), onde o tênue aumento é evidenciado no intervalo entre 250 h e 750 h em comparação com o estado solubilizado. Já neste caso observa-se valores crescentes no período de 250 h às 500 h, porém, não é possível assegurar uma mudança no comportamento dessa propriedade para a condição de envelhecimento de 750 h, devido à alta dispersão dos resultados. Já nos envelhecimentos acima de 1000 h se observam valores próximos em relação à condição solubilizada.

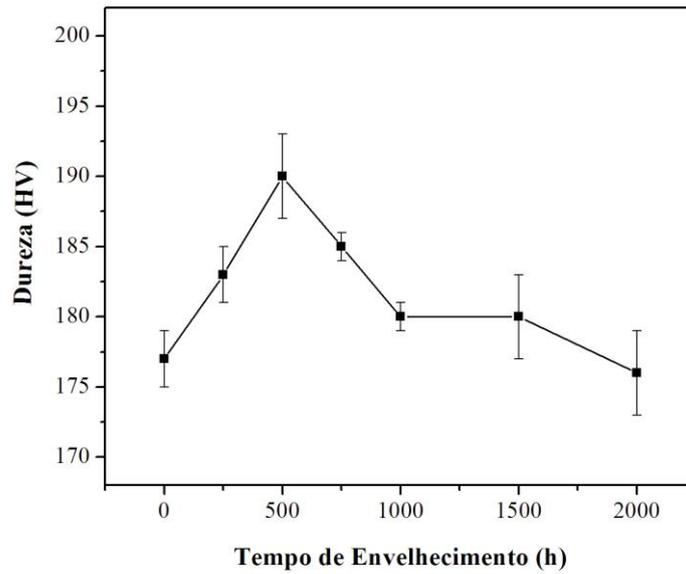


Figura 59: Dureza Vickers (HV) em função do tempo de envelhecimento para o AISA AL-6XN PLUS.

4.2.1.3. Dureza de Campo UCI

Os resultados das medições de dureza de campo para as amostras analisadas são apresentados na Figura 60 e 61 para as escalas HR_B e HV. Nestas Figuras, se observam valores muito próximos nas diversas condições de envelhecimento em relação à amostra solubilizada, embora um tênue aumento é evidenciado para 500 h de envelhecimento, assim como observado para o ensaio de dureza Vickers convencional de bancada. Adicionalmente, atenta-se para uma dispersão mais notória do que se comparada com as demais metodologias abordadas em virtude de efeitos de massa e volume da amostra analisada.

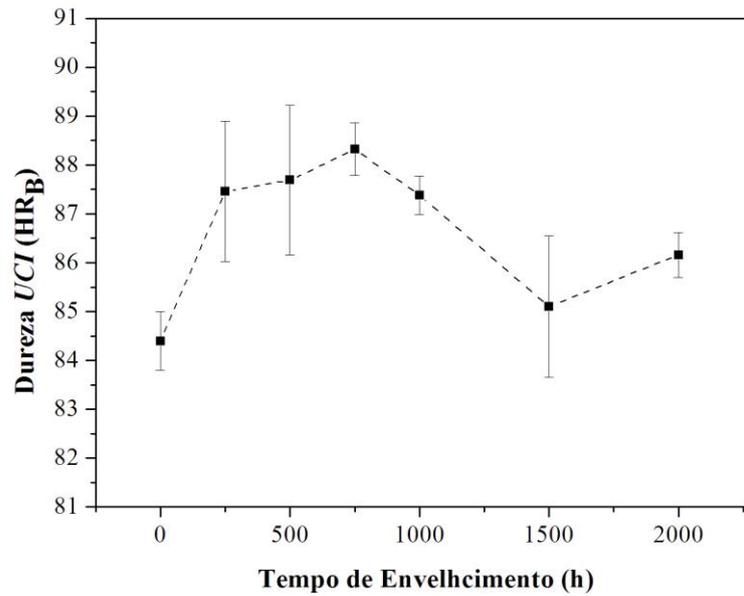


Figura 60: Curva de ensaio de dureza Rockwell B UCI na amostra solubilizada e envelhecidas isotermicamente à 600°C.

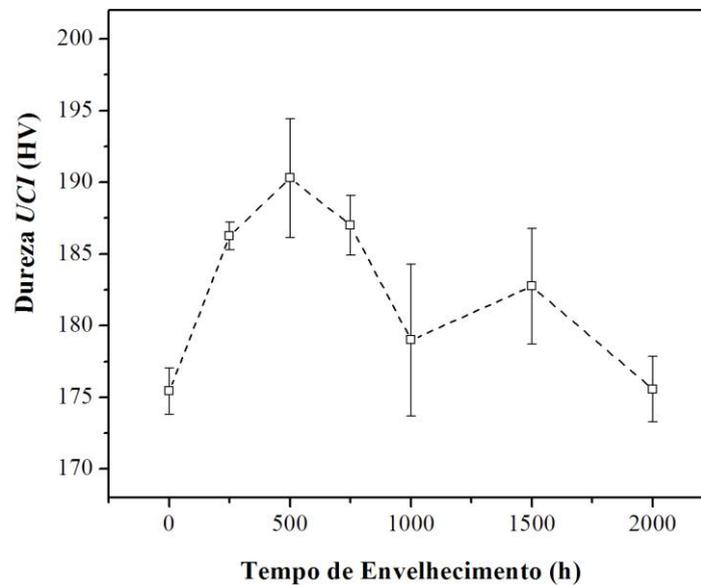


Figura 61: Valores de ensaio de dureza Vickers UCI na amostra solubilizada e envelhecidas isotermicamente à 600 °C.

Em todos os casos de estudo, o tênue aumento dos valores de dureza em estágios iniciais até 750 h pode ser atribuído à precipitação de fases intermetálicas nos contornos de grão da austenita, que por sua vez, conforme será analisado na seção 4.3, há uma variação no que tange à composição química, distribuição e morfologia destas fases intermetálicas que afetem o

comportamento dos valores assim obtidos. Assim, a dispersão dos valores de dureza, sob determinadas condições de envelhecimento podem ser atribuídos às mudanças nas características das fases intermetálicas precipitadas.

As Figura 62 e 63 apresenta um comparativo entre os valores de dureza obtidos para os ensaios laboratoriais em relação ao de campo *UCI*. Como observado, na Figura 63, os resultados obtidos de forma portátil não experimentam diferenças consideráveis como aqueles obtidos pelo durômetro de bancada. No entanto, os valores de dureza pelo método portátil exibiram em geral uma maior dispersão conforme supracitado.

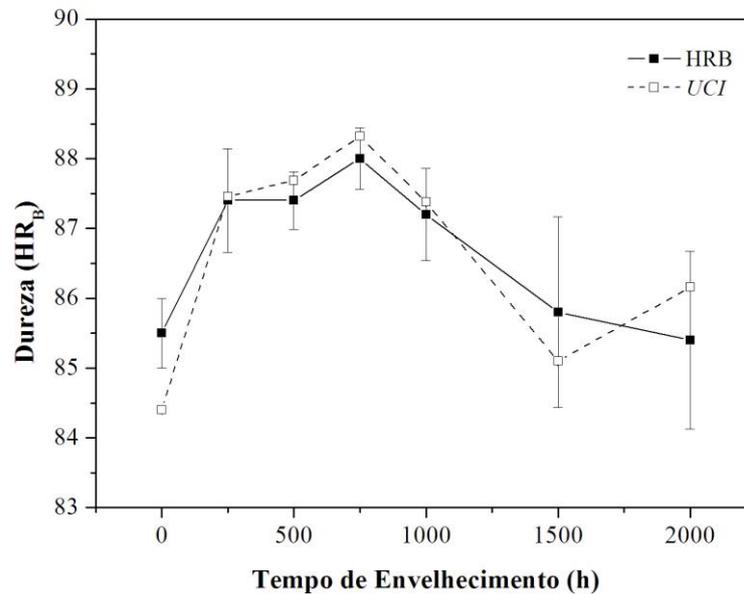


Figura 62: Comparativo entre os valores de dureza Rockwell B (HRB) laboratorial e de campo das amostras solubilizada e envelhecidas isotermicamente à 600 °C.

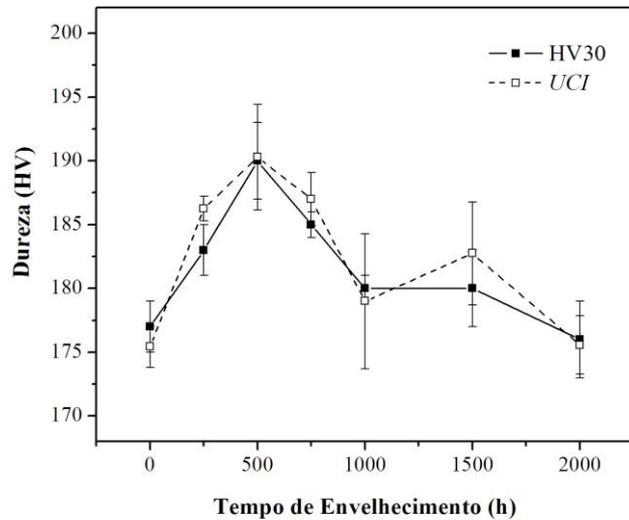


Figura 63: Comparativo entre os valores de dureza Vickers laboratorial e de campo das amostras solubilizada e envelhecidas isotermicamente à 600 °C.

Em todos os casos o aumento na dureza apenas é perceptível nas condições iniciais de envelhecimento de até 750 h, podem ser atribuídos principalmente à precipitação de fase sigma (σ), conforme será evidenciado e discutido na seção 5. Neste contexto, Pellicione et al., (2012) e Perdomo & Spry, (2007) mencionaram que a precipitação de fase σ não aumenta significativamente os valores na dureza em aços inoxidáveis austeníticos (AIA). Por outro lado, Gunn, (2004) relatou que são requeridos pelo menos 10% de fase σ para a obtenção de um aumento na dureza de aços inoxidáveis duplex (AID).

4.3. TENACIDADE AO IMPACTO

As medidas levantadas de tenacidade ao impacto tanto quanto da expansão lateral percentual denotam uma fragilização do material no decorrer do tempo de envelhecimento, conforme pode ser observado nas Figura 64 e 65, respectivamente. Pode ser visto na Figura 64 uma fragilização total sob condições de envelhecimento acima de 750 h. Cabe ressaltar que, uma análise complementar da superfície de fratura em cada condição de tratamento, será avaliada oportunamente na seção 4.3.1 onde manifestam-se a precipitação de fases intermetálicas de modo heterogênea. Adicionalmente, se observam que a dispersão dos valores de tenacidade é também afetada por mudanças morfológicas e composicionais dos precipitados intergranulares, conforme será abordado na seção 4.3.2.

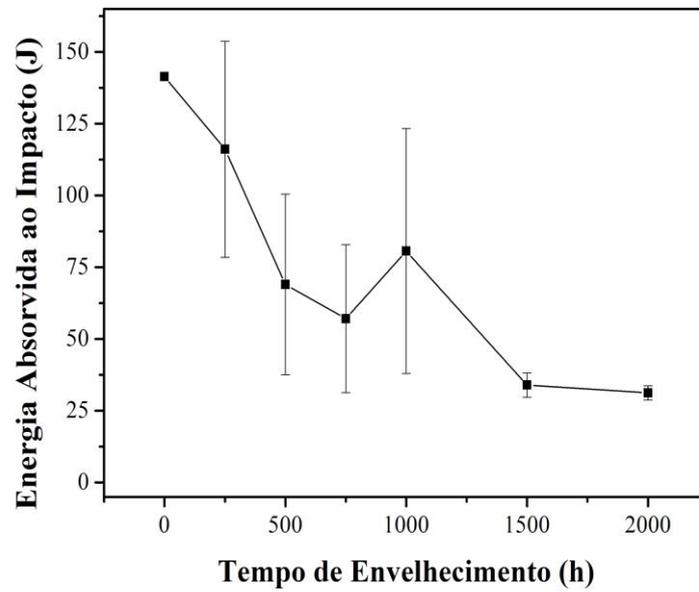


Figura 64: Valores de tenacidade ao impacto do material estudado sob diversas condições de envelhecimentos a 600 °C.

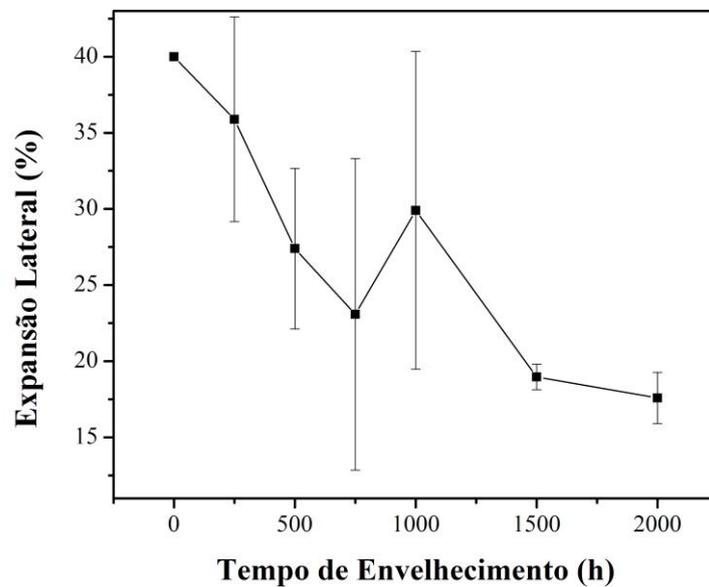


Figura 65: Valores de expansão lateral levantados sob diversas condições de envelhecimentos a 600 °C.

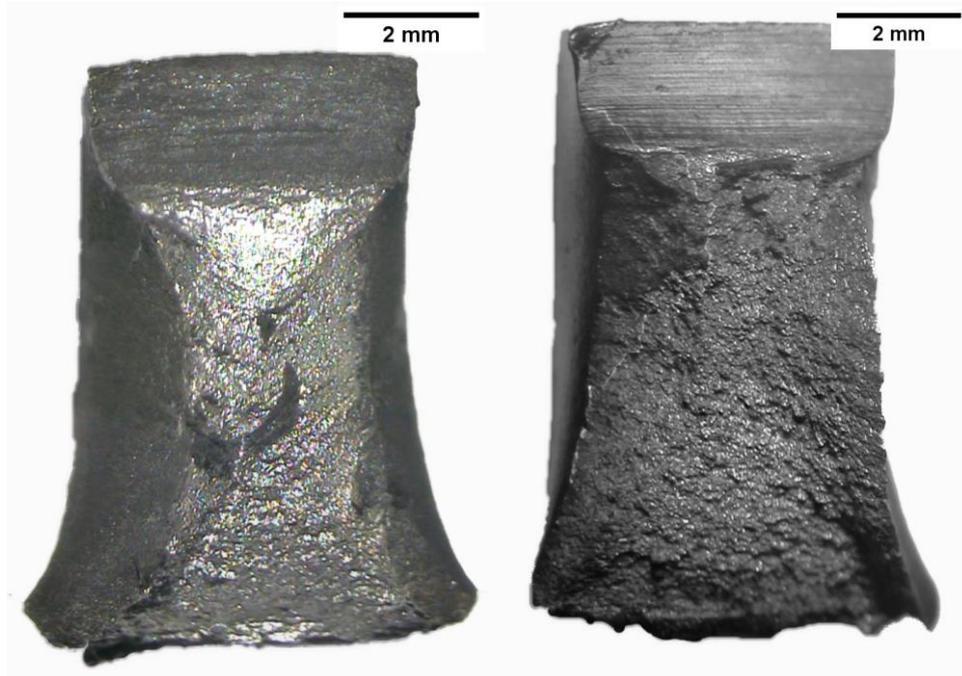
Apesar de terem sido avaliados em duplicata nos corpos-de-prova (CP) ensaiados atentou-se a uma alta dispersão nos valores obtidos, principalmente na condição de

envelhecimento de 1000 h, pelo qual motivou à realização de dois ensaios suplementares na referida condição de modo a atingir resultados mais robustos. Este fenômeno é atribuído principalmente à alta heterogeneidade nos locais de precipitação e nas mudanças morfológicas decorrentes da precipitação intermetálica nos contornos de grão da austenita.

Na Figura 66 é possível analisar as superfícies de fratura das condições solubilizada e envelhecidas por 250 h, sendo as imagens obtidas por microscópio estéreo. Como esperado, a condição solubilizada exibe uma grande expansão lateral com uma região cisalhante relevante emoldurando externamente a superfície de fratura do corpo-de-prova, além disso destaca-se o aspecto fosco com claros sinais de deformação plástica típico deste tipo de fratura que resultou com uma energia absorvida de 141,5J. Já em 250 h de envelhecimento atenta-se para um mecanismo de fratura semelhante ao caso anterior, embora a região cisalhante prevalece com uma menor área se comparada com a condição solubilizada. Entretanto, o aspecto fosco e os claros sinais de deformação resultaram em uma energia absorvida de 112J. No que concerne à condição envelhecida por 500 h começa a se manifestar uma redução drástica da região cisalhante que emoldura a superfície do corpo-de-prova, além disso, começa-se a divisar sinais de fratura com aspecto brilhante somado a uma expansão lateral não tão significativa quanto aos casos anteriormente descritos. Estes fatos resultaram em uma energia absorvida de 56J. Finalmente, a condição de envelhecimento de 750 h aponta uma menor expansão lateral destacando-se uma zona radial com rápida propagação da trinca a partir do entalhe exibindo ainda sinais de uma superfície de aspecto brilhante, como pode ser visto na Figura 67.

A Figura 68 apresenta a superfície de fratura de dois corpos-de-prova envelhecidos por 1000 h, onde destaca-se um comportamento paradoxal produto da heterogeneidade, assim como a variações de composição química e morfológicas de precipitados resultando na condição da Figura 68(a) com aspecto fibroso e claros sinais de deformação plástica, ao passo que na Figura 68(b) denota-se um aspecto frágil com uma importante zona radial.

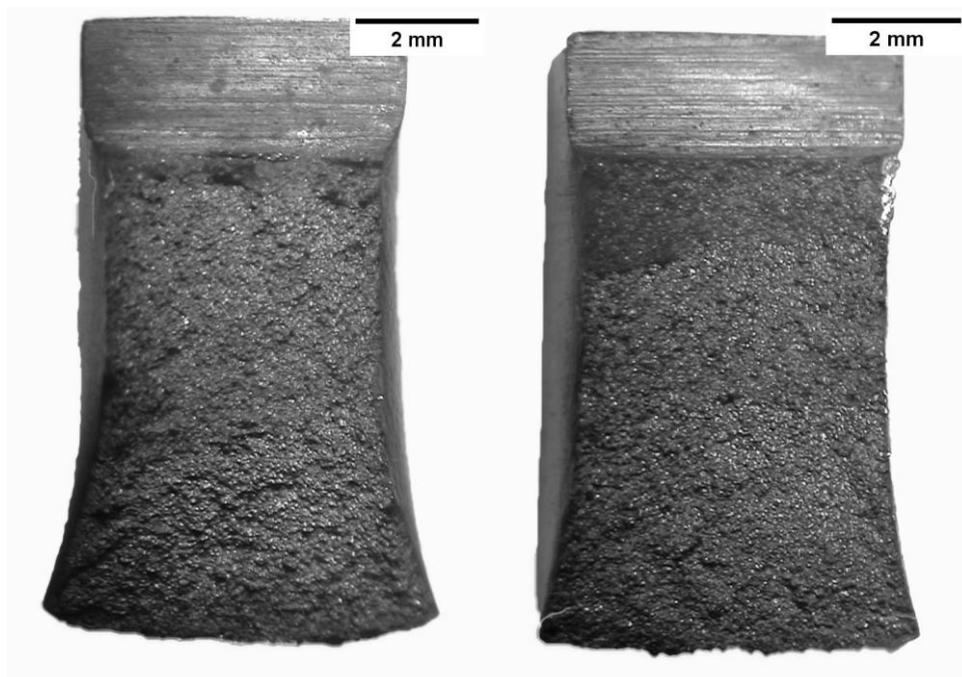
A superfície de fratura do CP de 1500 h e 2000 h, são apresentados na Figura 69. Nestes casos, uma fratura completamente frágil divisando um aspecto brilhante característico de fragilidade, embora denota-se uma pequena expansão lateral. Em comparação as demais fraturas, ambas as amostras apresentaram os menores valores de expansão lateral, além dos menores valores de energia absorvida, em detrimento dos maiores tempos de tratamento térmico.



(a)

(b)

Figura 66: Superfície de fratura dos corpos-de-prova Charpy: (a) Solubilizado (141,5J) e (b) 250 h (112J).



(a)

(b)

Figura 67: Superfície de fratura do corpos-de-prova Charpy: (a) 500 h (56J) e (b) 750 h (29J).

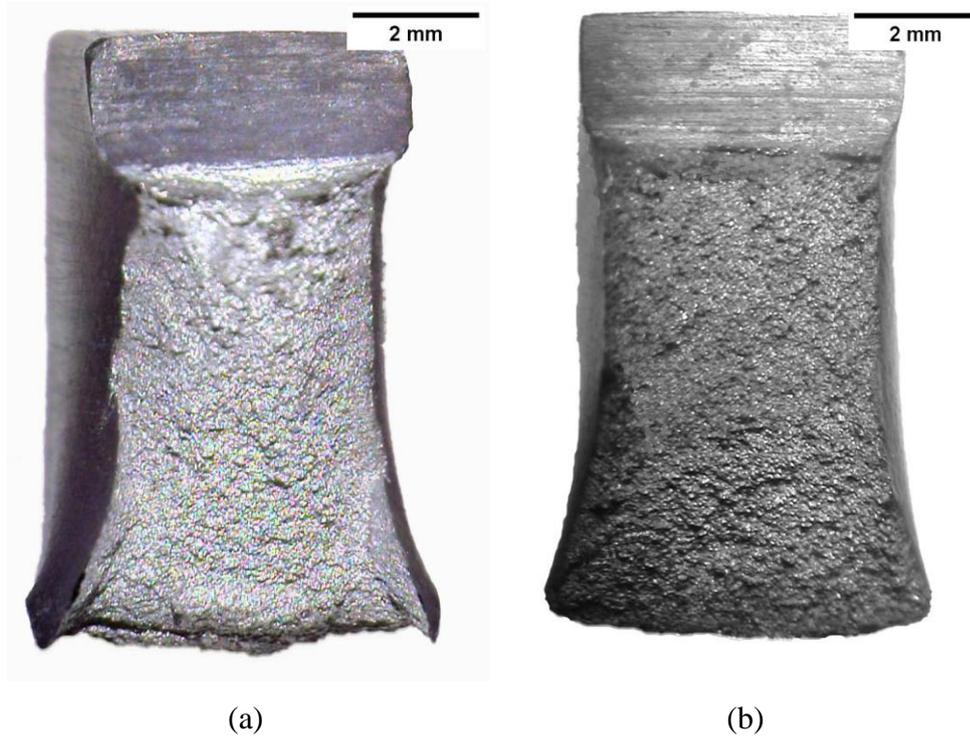


Figura 68: Superfície de fratura do corpos-de-prova Charpy de 1000 h: (a) 143J e (b) 88J

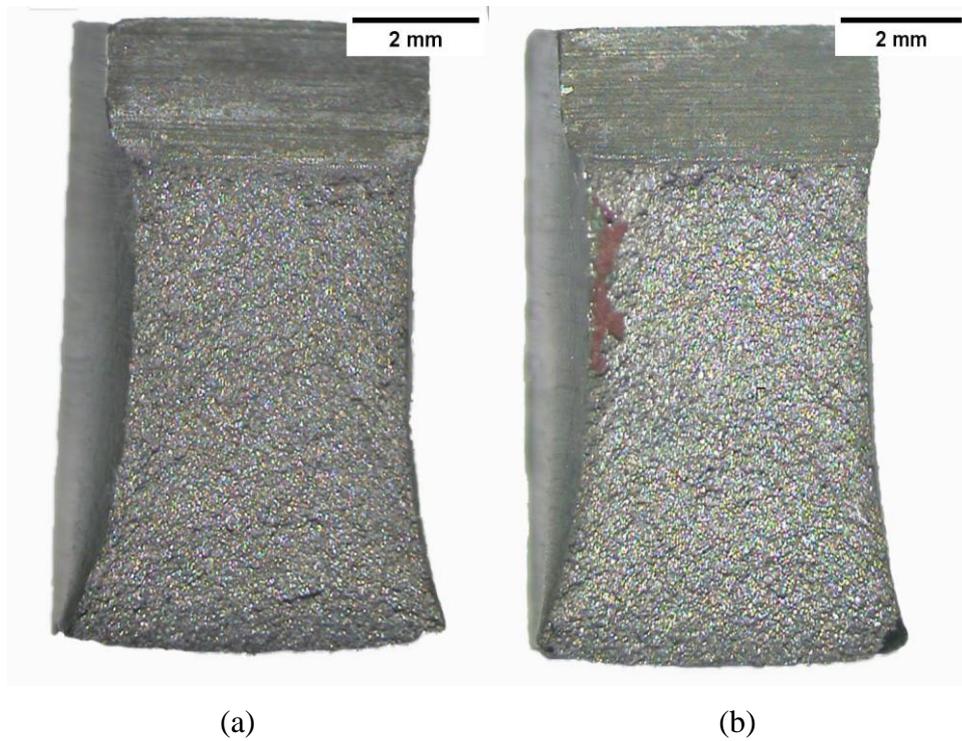


Figura 69: Superfície de fratura do corpos-de-prova Charpy: (a) 1500 h (31J) e (b) 2000 h (29J).

4.4. ENSAIO DE POLARIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE REATIVAÇÃO CÍCLICA (PERC)

As Figura 70-72 mostram, respectivamente, as curvas obtidas pelo ensaio de PERC para as condições solubilizada e envelhecidas por 500 e 1000 h. Sob estas condições detectou-se um pico de reativação significativo na condição de 500 h que resultou em um $I_r/I_a = 0,45$. Este fato reforça que aspectos composicionais e morfológicos dos precipitados como será visto na seção 4.6.2, assim como sua distribuição tem um papel preponderante na caracterização por esta técnica, guardando certa similaridade com os resultados obtidos pelo ensaio de dureza nesse intervalo.

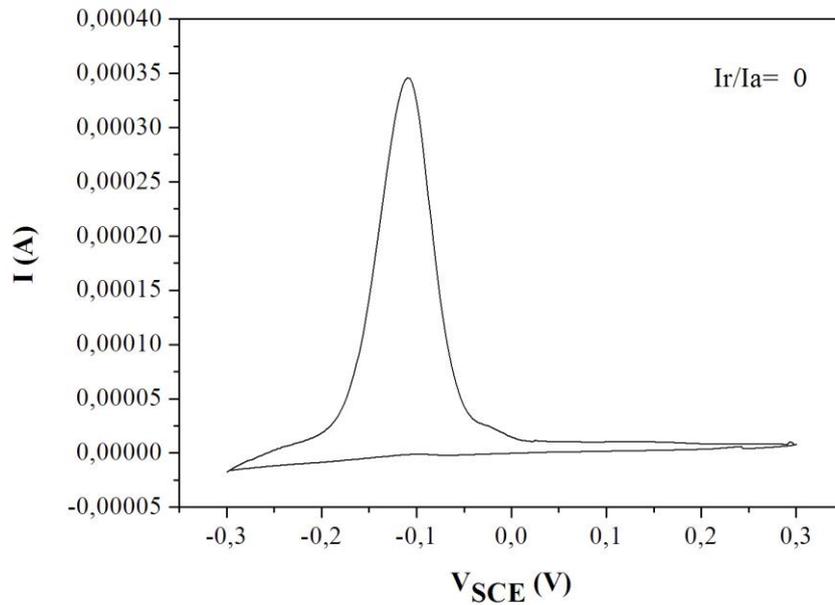


Figura 70: Ensaio de PERC realizado à temperatura ambiente fazendo uso de uma solução contendo 0,5M H₂SO₄ + 0,5M NaCl para a condição solubilizada do AISA AL-6XN PLUS.

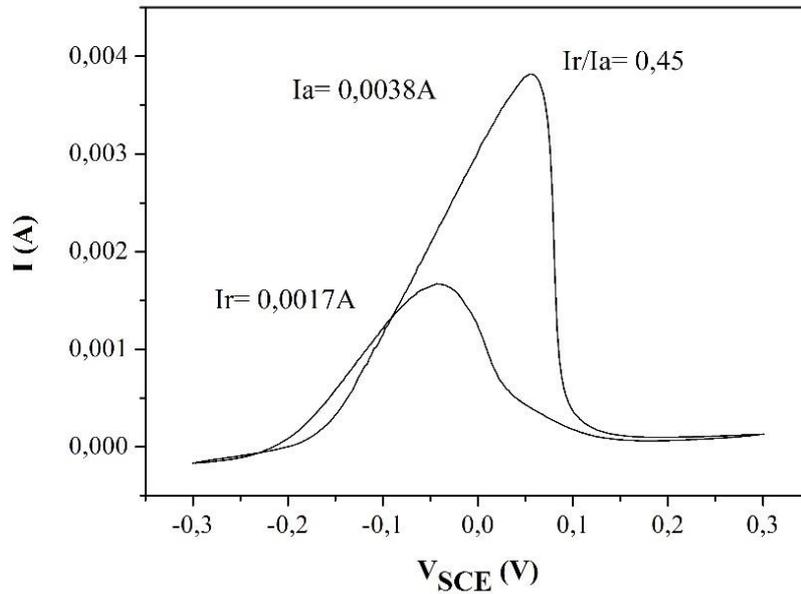


Figura 71: Ensaio de PERC levantado à temperatura ambiente fazendo uso de uma solução contendo 0,5M H₂SO₄ + 0,5M NaCl para a condição envelhecida por 500 h a 600 °C do AISA AL-6XN PLUS.

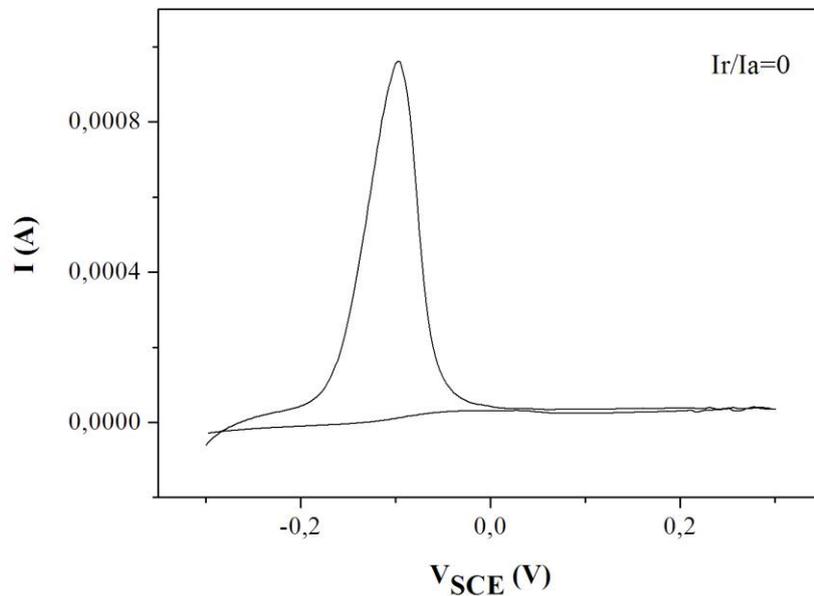


Figura 72: Ensaio de PERC levantado à temperatura ambiente fazendo uso de uma solução contendo 0,5M H₂SO₄ + 0,5M NaCl para a condição envelhecida por 1000 h a 600 °C do AISA AL-6XN PLUS.

Um comportamento com grandes picos de reativação foi obtido nas amostras tratadas por envelhecimento térmico a 1500 h e 2000 h, conforme apresentado na Figura 73 e 74, respectivamente. Nestas condições se evidenciam sinais de uma clara degradação

microestrutural como consequência da intensa precipitação de compostos intermetálicos ao longo dos contornos de grão da austenita conforme será analisado na seção 4.6.

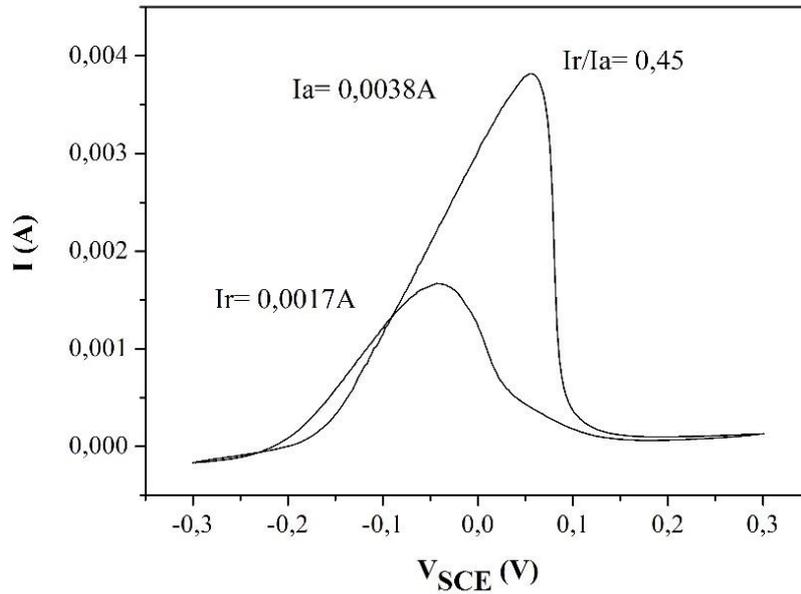


Figura 73: Ensaio de PERC levantado à temperatura ambiente fazendo uso de uma solução contendo 0,5M H₂SO₄ + 0,5M NaCl para a condição envelhecida a 600 °C por 1500 h do AISA AL-6XN PLUS.

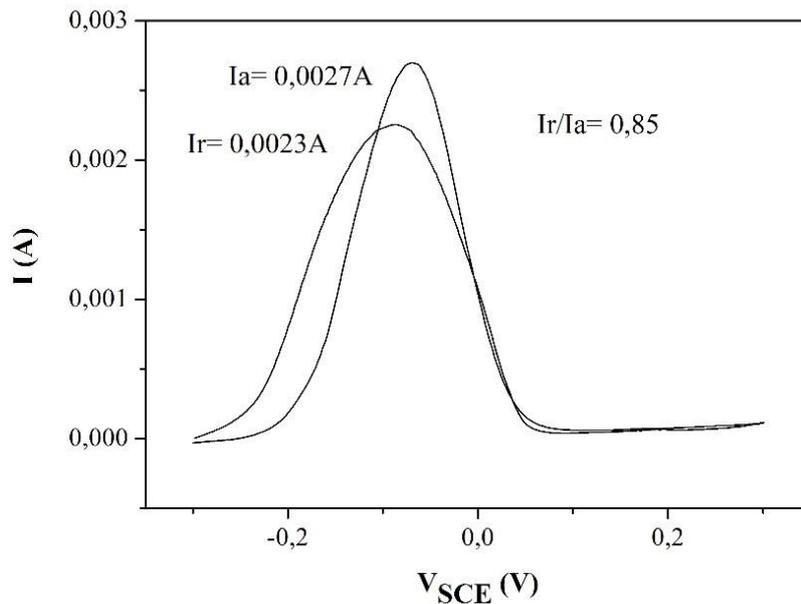


Figura 74: Ensaio de PERC levantado à temperatura ambiente fazendo uso de uma solução contendo 0,5M H₂SO₄ + 0,5M NaCl para a condição envelhecida a 600 °C por 2000 h do AISA AL-6XN PLUS.

A Figura 75 descreve como os valores do grau de sensitização variam conforme o tempo de envelhecimento a 600 °C para o AISA AL-6XN PLUS em ensaios à temperatura ambiente. Conforme mencionado, exibe-se um primeiro pico de sensitização a 500 h, embora, apesar de terem sido realizados em triplicata, para cada condição de tratamento, observa-se uma forte dispersão nos resultados como consequência de mudanças composicionais e/ou morfológicas aliadas à precipitação intergranular heterogênea. No entanto, esta dispersão ainda é observada em envelhecimentos a 1500 h e 2000 h, contudo atenta-se para um elevado grau de sensitização nestas condições, se comparadas às anteriormente descritas.

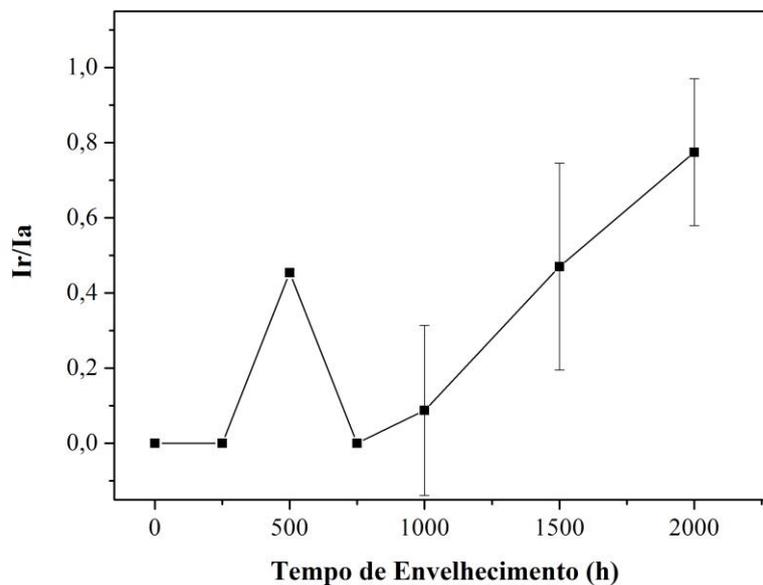


Figura 75: Grau de sensitização (Ir/Ia) das amostras de AL-6XN PLUS versus o tempo de envelhecimento à 600 °C.

4.5. CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)

4.5.1. Amostra Como Recebida

A Figura 76 apresentam a microestrutura revelada pelo uso de reagente ácido oxálico na amostra como recebida do AISA AL-6XN PLUS. A figura exibe grãos austeníticos com clássicas maclas advindas do processo de fabricação. Cabe ressaltar que não foram observados sinais da presença de fases deletérias, mesmo quando observadas com aumentos maiores.

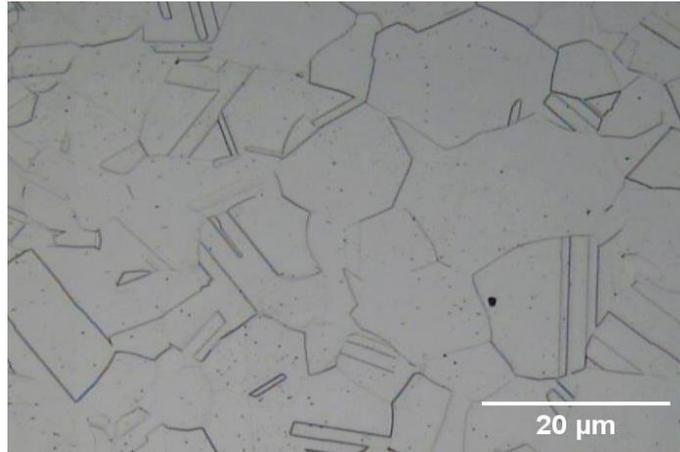


Figura 76: Microestrutura da amostra do AISA AL-6XN PLUS como recebido denotando uma vista geral da microestrutura e evidenciando a ausência de fases secundárias.

Por sua vez uma análise complementar foi efetuada nas diversas condições de envelhecimento nas superfícies das amostras ensaiadas por PERC, revelando aspectos microestruturais interessantes. Neste sentido, a Figura 77 denota que a superfície revelou heterogeneamente nos contornos de grão, divisando-se ainda regiões mais sensitizadas nas vizinhanças de contornos tríplexes. Este fato é consequência da alta segregação de elementos tais como cromo e molibdênio nos contornos de grão da austenita que promovem uma região depleta de cromo, como será abordado na seção 4.3.

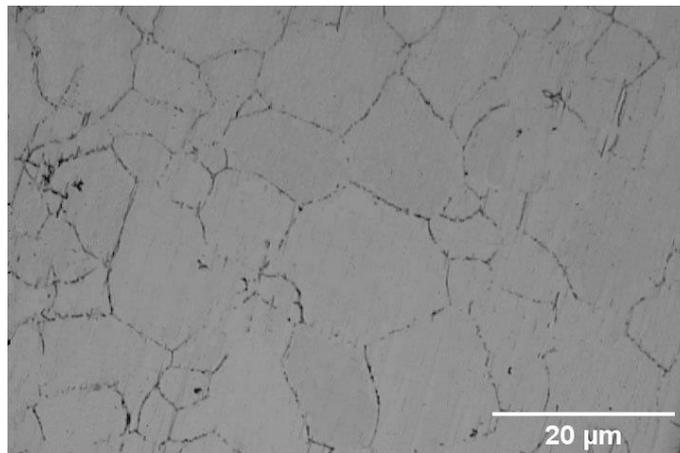


Figura 77: Microestrutura da amostra do AISA AL-6XN PLUS envelhecida por 500 h. Nas referidas Figuras são observados aspectos microestruturais após ensaio PERC.

Os resultados obtidos nos ensaios de PERC a 1000 h, como observado na Figura 78 permite correlacionar os valores de Ir/Ia obtidos estão de acordo com as imagens levantadas após análise por microscopia óptica denotando-se um significativo processo de cura ou *healing*

sobre estas condições dando indícios de possíveis efeitos de redistribuição do cromo e de outros elementos, assim como a um processo de metaestabilidade das fases precipitadas a 600 °C.

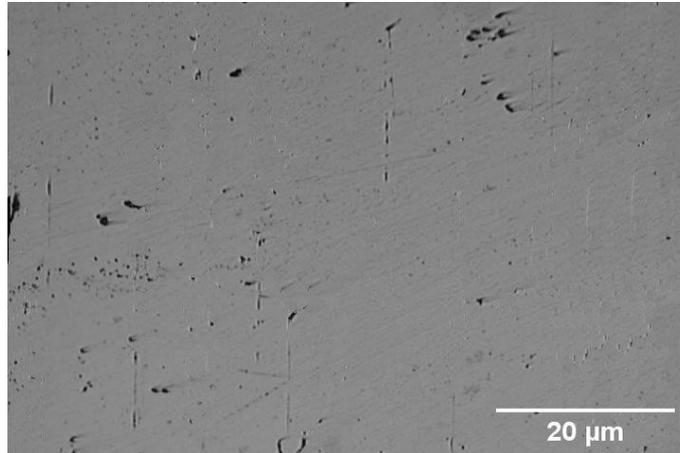


Figura 78: Microestrutura da amostra do AISA AL-6XN PLUS envelhecida por 1000 h. Nas referidas Figuras são observados aspectos microestruturais após ensaio PERC.

As Figura 79 e 80 mostram a microestrutura decorrente dos ensaios de PERC a 1500 h e 2000 h, respectivamente. Diferentemente dos casos anteriores, um intenso processo de corrosão intergranular é observado de acordo com os elevados graus de sensitização assim obtidos. Nestes casos, uma precipitação mais contínua e homogênea de compostos intermetálicos promove este comportamento, onde podem ser observados ainda em regiões próximas de alguns pontos tríplices uma sensitização mais intensa se manifestando mais ostensivamente em envelhecimentos maiores, tal como indicado pelas setas brancas nas figuras respectivamente com aumentos diferentes.

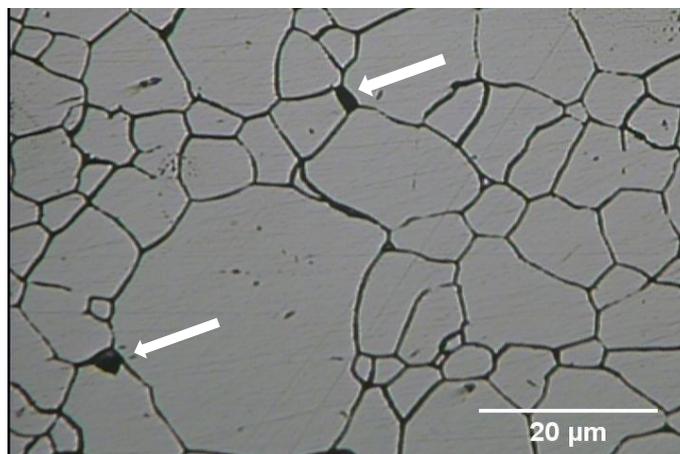


Figura 79: Microestrutura da amostra do AISA AL-6XN PLUS envelhecida por 1500 h. Nas referidas Figuras são observados aspectos microestruturais após ensaio PERC.

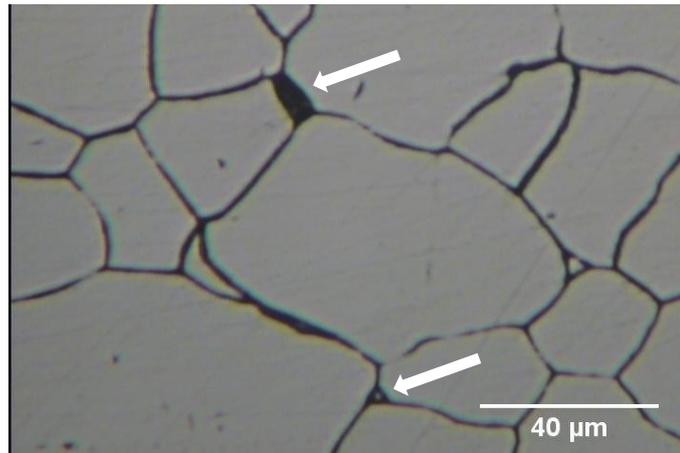


Figura 80: Microestrutura da amostra do AISA AL-6XN PLUS envelhecida por 2000 h. Nas referidas Figuras são observados aspectos microestruturais após ensaio PERC.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

4.6.1. Fratografias

As imagens das superfícies de fratura dos CPs Charpy, foram obtidas através de MEV, apresentando aspectos morfológicos que corroboram os resultados da seção 4.3 como observados nas figuras a seguir. Ressalta-se, que a análise foi efetuada em dois locais na superfície de estudo, sendo eles na área próxima do impacto do martelo e, na área próxima ao entalhe de modo a observar mudanças na superfície de fratura em ambas as regiões. É possível identificar nas fratografias que, além da deformação causada pelo impacto, observa-se mecanismos de falha mudam, tendo como principal fator o tempo de envelhecimento térmico.

A Figura 81 mostra o aspecto geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição solubilizada. A área 1 trata-se da região que recebeu o impacto do martelo e a área 2 próxima ao entalhe. A imagem com 10X no modo de elétrons secundários exibe uma grande expansão lateral com uma região cisalhante aparente, emoldurando externamente a superfície de fratura do corpo-de-prova, além do aspecto fosco com claros sinais de deformação plástica, típica de fratura dúctil, que resultou com uma energia absorvida elevada.

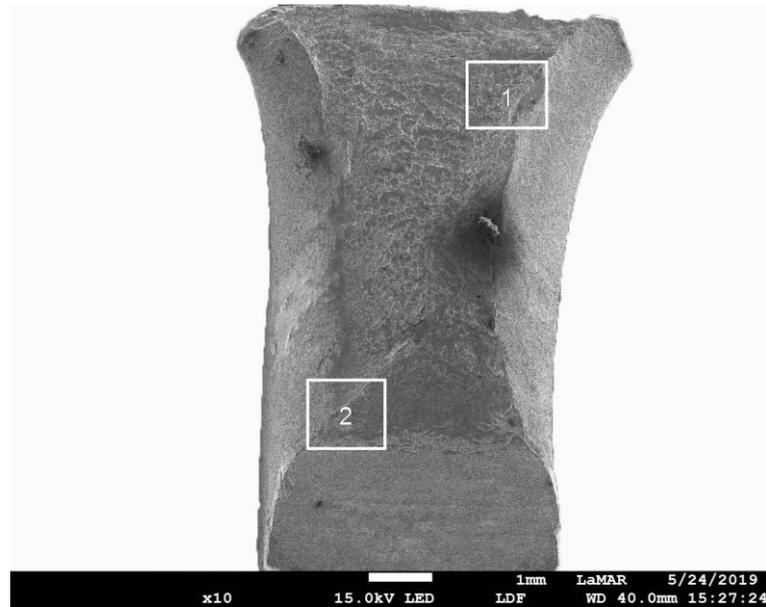


Figura 81: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas (1 e 2) da condição solubilizada. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (LED).

Na Figura 82(a e b) observa-se o detalhe da região 1 (área próxima do impacto do martelo) ampliada em 500X no modo de elétrons secundários, onde é possível identificar um aspecto fibroso com a presença de microcavidades. É possível evidenciar a presença de alguns precipitados nucleados nas microcavidades. Na Figura 82(c) observa-se o detalhe da região 1 ampliada em 3000X no modo de elétrons secundários, onde é possível observar mais claramente o aspecto fibroso, com a presença de precipitados que originaram as referidas microcavidades pelo mecanismo de cisalhamento, tal como indicado pelas setas brancas.

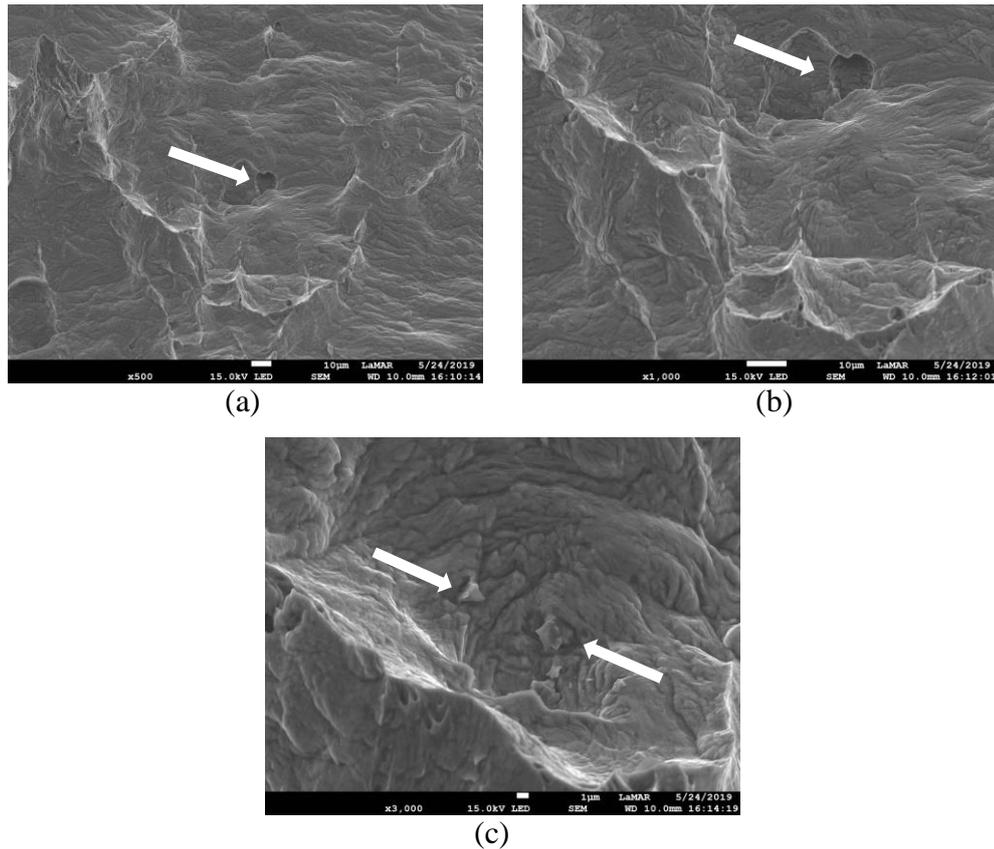


Figura 82: Superfície de fratura denotando a presença de microcavidades ou *dimples* na condição solubilizada observando -se precipitados em seu interior. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE).

Na Figura 83(a e b) observa-se o detalhe da região do entalhe (2) ampliada em 500X e 1000X, respectivamente, no modo de elétrons secundários, onde é possível identificar a presença de microcavidades alongadas, indicando o sentido de propagação das trincas geradas pelo impacto do martelo pendular, com a presença de precipitados nucleados nas microcavidades. Na Figura 83(c) observa-se o detalhe ampliada em 3000X no modo de elétrons secundários, onde é possível identificar a presença de alguns precipitados no interior de uma das microcavidades alongadas, indicados pelas setas brancas.

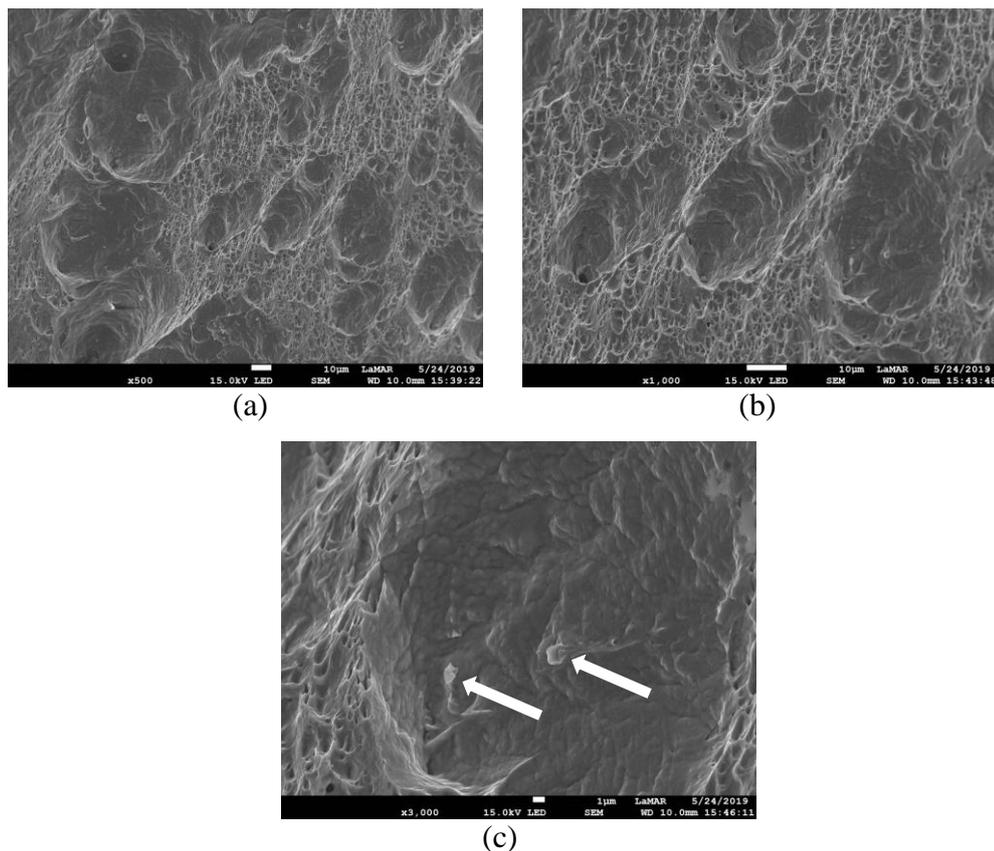


Figura 83: Detalhe da superfície de fratura denotando a presença de microcavidades alongadas com precipitados contidos em seu interior. Imagem obtida no MEV da região 2 na condição solubilizada com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE).

A Figura 84 mostra o aspecto geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas (1 e 2) da condição envelhecida por 250 h. A imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários exibe uma grande expansão lateral com uma região cisalhante aparente, emoldurando externamente a superfície de fratura do corpo-de-prova, além do aspecto fosco com claros sinais de deformação plástica, típica de fratura dúctil.

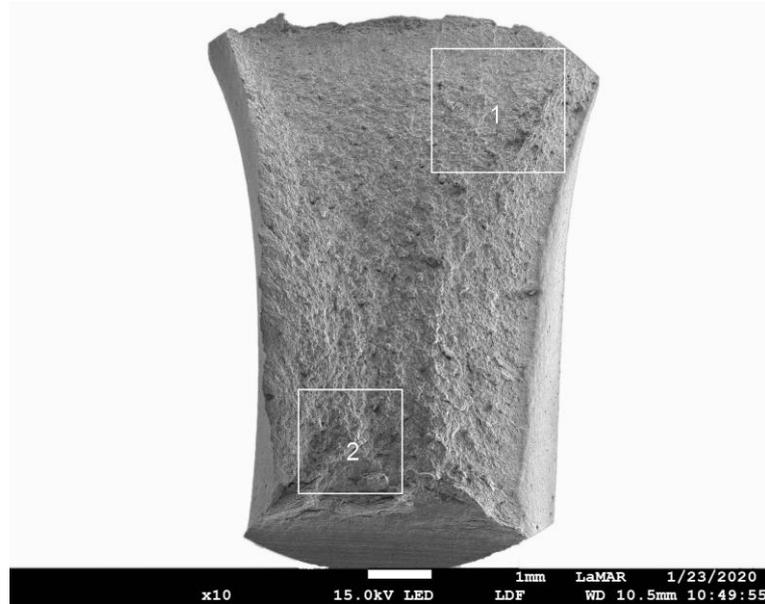


Figura 84: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas na condição envelhecida por 250 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (LED).

Na Figura 85(a e b) observa-se o detalhe da região 1 (área próxima do impacto do martelo) ampliada em 500X e 1000X, respectivamente, no modo de elétrons secundários, onde é possível identificar um aspecto fibroso e presença de microcavidades em ambas as figuras. Na Figura 85(c) observa-se o detalhe ampliado em 3000X no modo de elétrons secundários, onde é possível identificar a os precipitados no interior de uma microcavidade alongada, onde na Figura 85(d) é apresentado o mapa de *EDS* do teor de Mo da Figura 85(c). Já a Figura 86 destaca-se o mapa de *EDS* da Figura 85(c), com destaque dos elementos químicos em maior quantidade como Fe, Ni, Cr, C, Mo e Si.

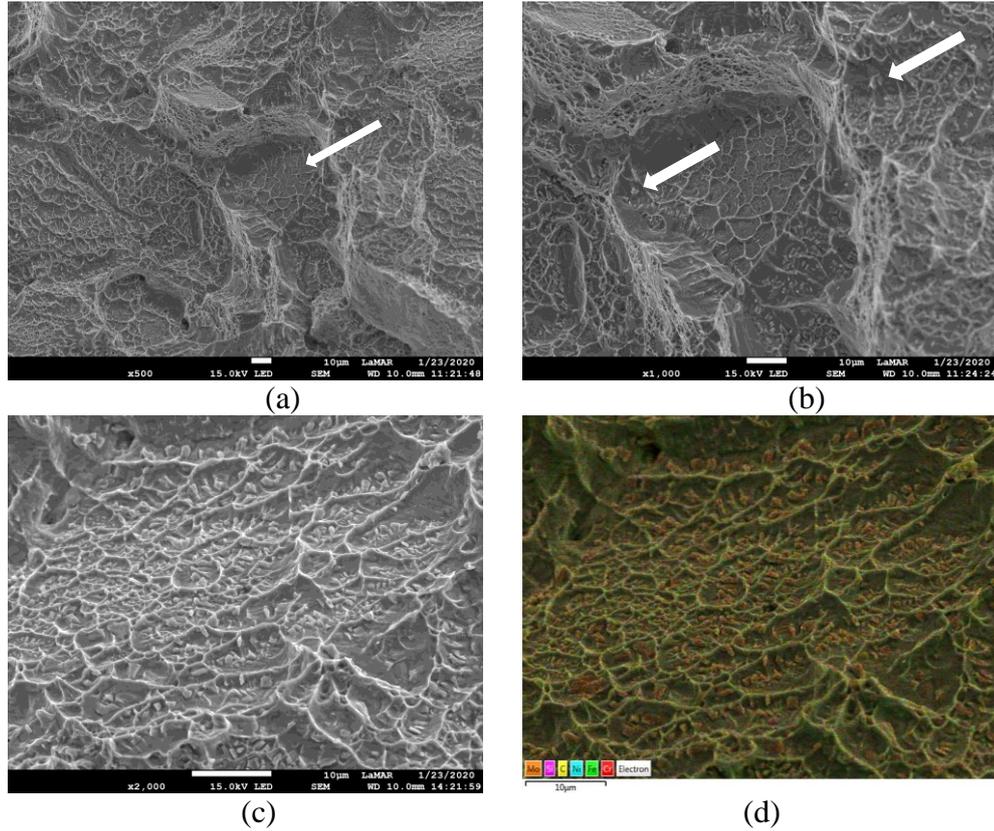


Figura 85: Vista da superfície de fratura denotando a presença de microcavidades com nucleação de precipitados na condição envelhecida por 250 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE) e (d) mapa de EDS da Figura 85(c) denotando regiões ricas em Mo.

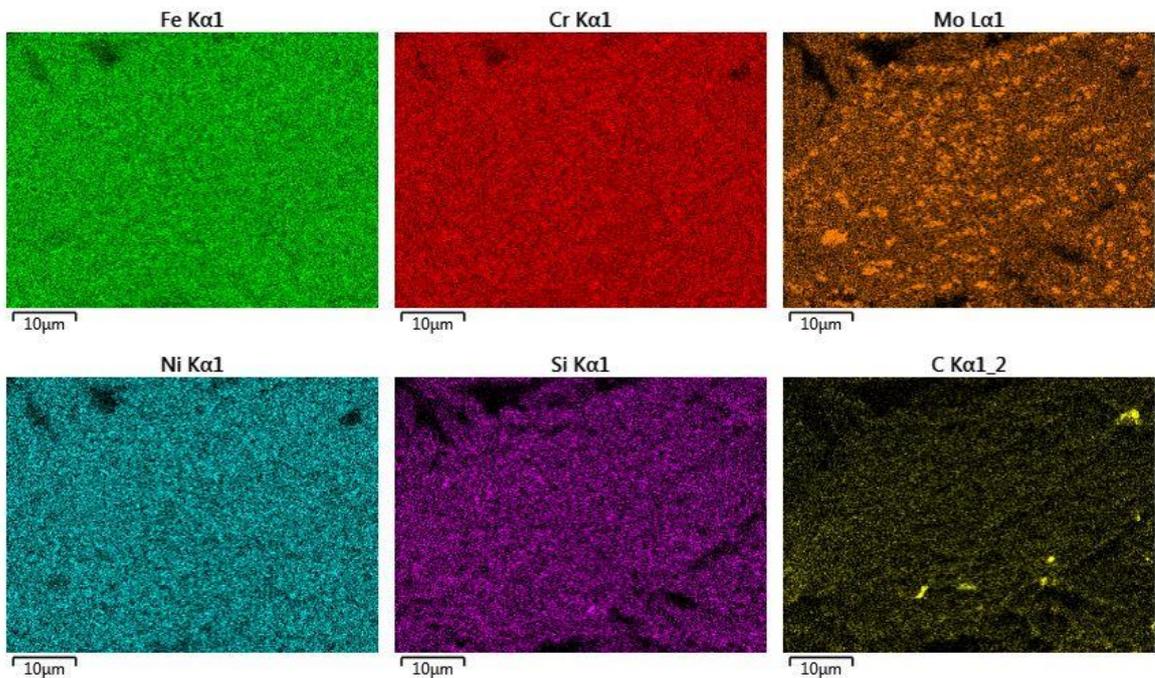


Figura 86: Mapa de EDS da Figura 85(c) denotando as regiões ricas em Fe (39,6%), Ni (21,9%), Cr (20,8%), C (9,1%), Mo (8,1%) e Si (0,4%).

Na Figura 87(a e b) observa-se o detalhe da região 2 (região do entalhe) ampliada em 500X e 1000X, respectivamente, no modo de elétrons secundários, onde é possível identificar um aspecto fibroso com a presença de pequenas microcavidades, indicadas por setas brancas e precipitados nucleados. Na Figura 87(c) observa-se o detalhe da região 2 ampliado em 3000X, onde é possível identificar os precipitados no interior de uma microcavidade.

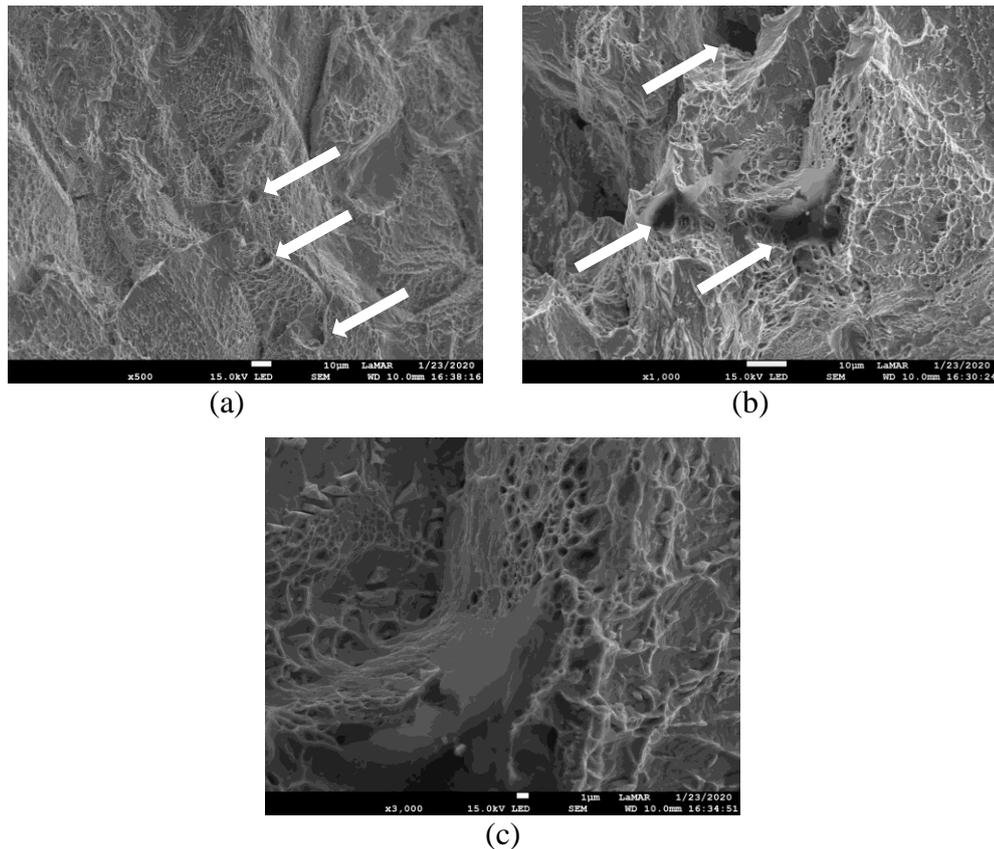


Figura 87: Detalhe da superfície de fratura denotando a presença de microcavidades e na condição envelhecida por 250 h. Imagem obtida no MEV da região 2 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE)

A Figura 88 mostra o aspecto geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida por 500 h. A imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários exibe uma menor expansão lateral e menor região cisalhante que emoldura o corpo-de prova, se comparada com as amostras solubilizada e envelhecida por 250 h.

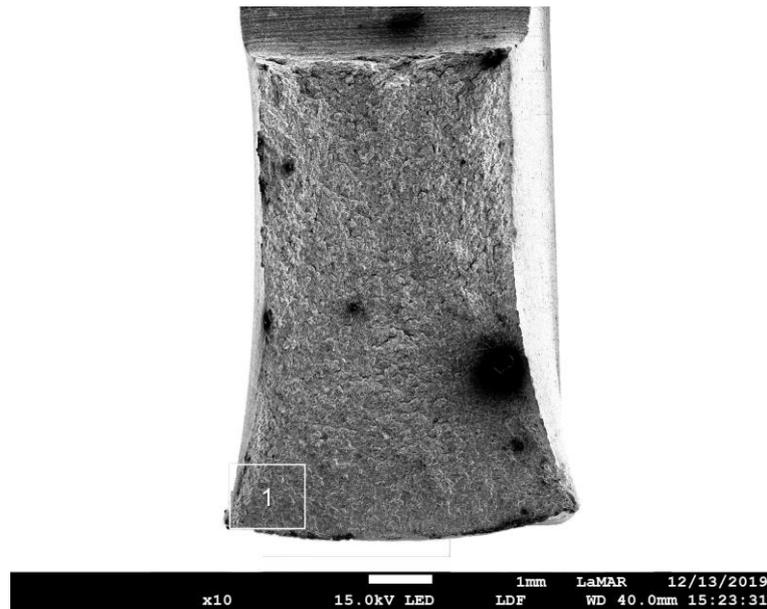


Figura 88: Vista geral da superfície de fratura denotando a área analisada na condição envelhecida por 500 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (SE).

Na Figura 89(a e b) observa-se o detalhe da região 1 (que recebe o impacto do martelo pendular) ampliada em 250X e 1000X, respectivamente, no modo de elétrons secundários, onde ainda é possível identificar regiões com uma tendência ao mecanismo de fratura por fragilização intergranular, embora são observadas, algumas pequenas microcavidades na Figura 89(c). Nas referidas figuras observa-se, pelas setas brancas, a nucleação de muitos precipitados nos contornos de grãos e a ausência de microcavidades.

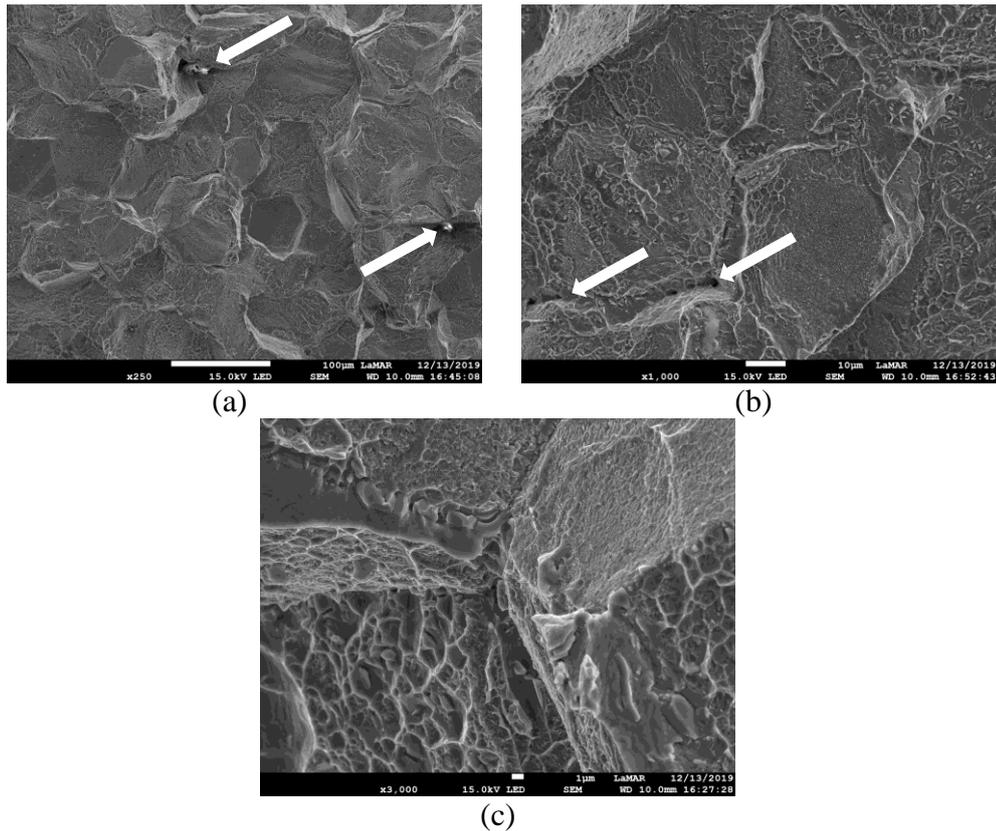


Figura 89: Superfície de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 500 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 250X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE).

A Figura 90 mostra o aspecto geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida por 750 h. A imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários exibe uma menor expansão lateral e uma consequente menor região cisalhante, se comparada com as amostras solubilizada e envelhecida por 250 e 500 h.

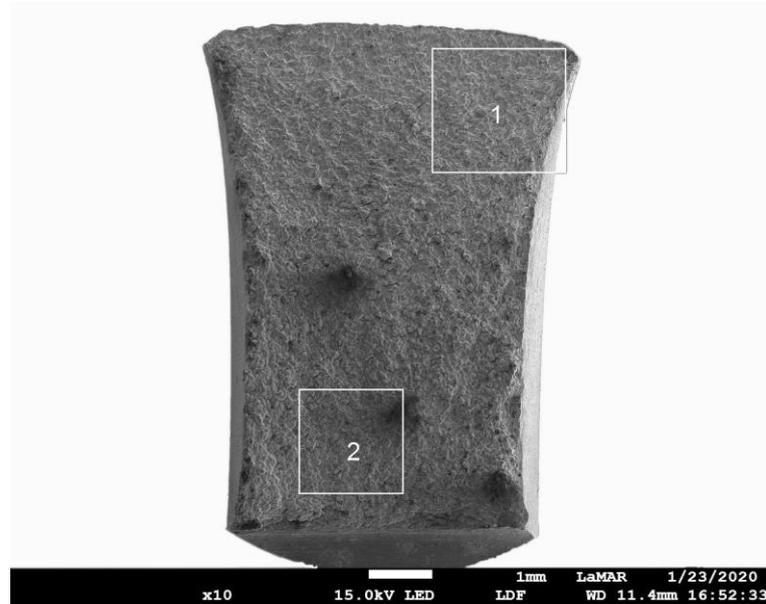


Figura 90: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida de 750 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (SE).

Na Figura 91 observa-se o detalhe da região 1 (que recebe o impacto do martelo pendular) ampliada em 500X, 1000X e 3000X, respectivamente, no modo de elétrons secundários, onde é possível identificar no geral um aspecto clássico de fragilização intergranular, embora sejam divisadas pequenas microcavidades sobre as superfícies dos contornos de grão fragilizados.

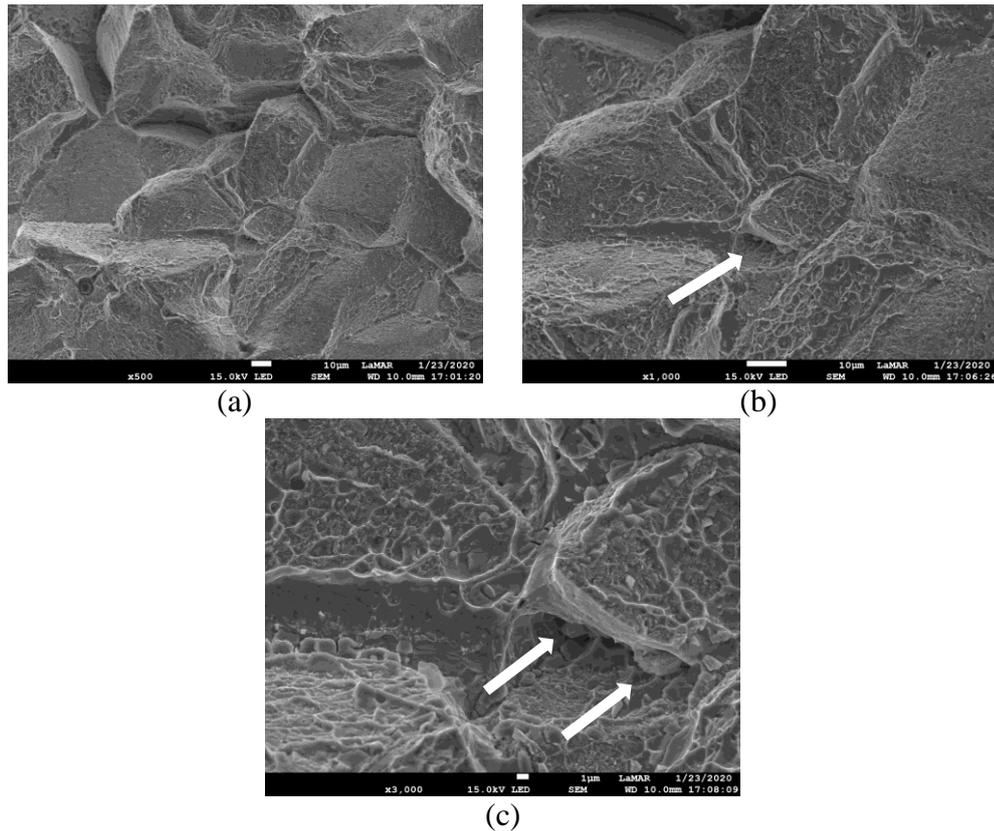


Figura 91: Superfície de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 750 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE).

Na Figura 92(a e b) observa-se o detalhe da região 2 (próxima ao entalhe) ampliada em 500X e 1000X, respectivamente, no modo de elétrons secundários, onde é possível evidenciar uma clara fragilização intergranular. Na Figura 92(c) observa-se o detalhe ampliado em 3000X no modo de elétrons secundários, onde é possível identificar uma redução ainda maior das diminutas microcavidades observadas sobre a superfície contornos de grão quando comparadas com a região 1.

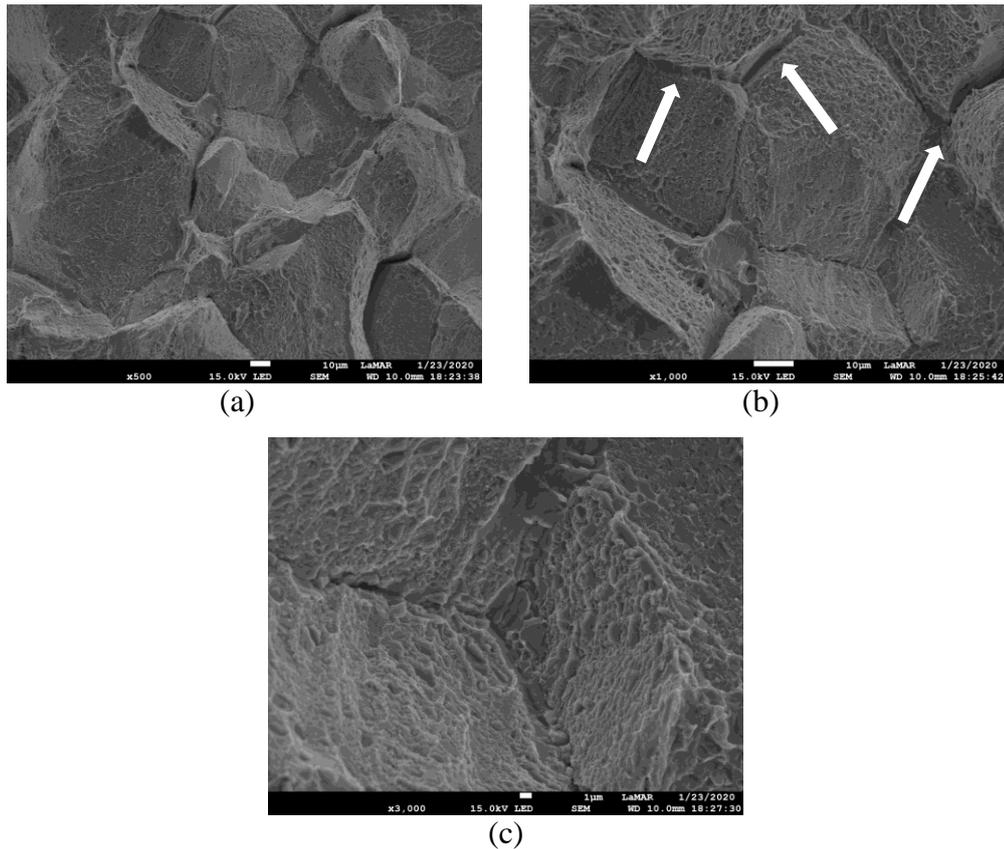


Figura 92: Vista da superfície de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 750 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE).

A Figura 93 mostra o aspecto geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida por 1000 h. A imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários exibe uma menor expansão lateral e menor região cisalhante, se comparada com as amostras solubilizada e envelhecidas em tempos menores.

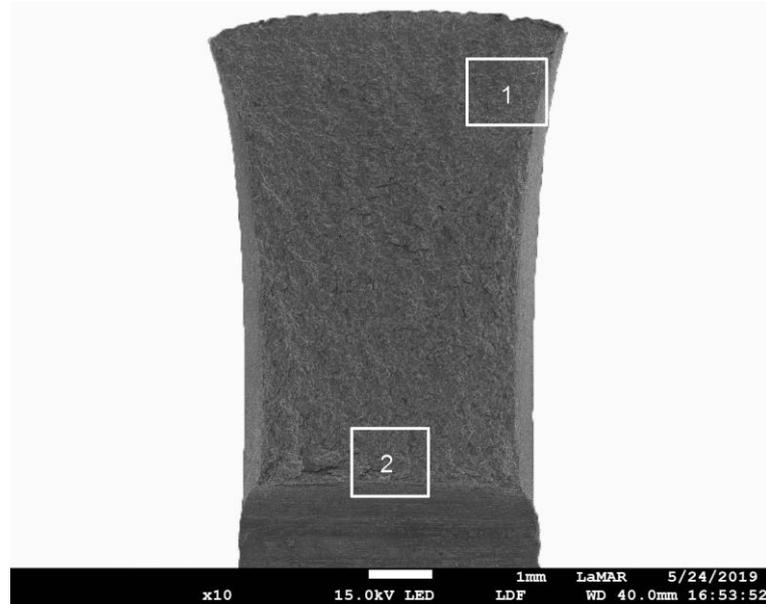


Figura 93: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida por 1000 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (SE).

Na Figura 94(a e b) observa-se o detalhe da região 1, sendo a mesma próxima do impacto do martelo pendular, ampliada em 500X e 1000X, respectivamente, no modo de elétrons secundários. Nela, é possível identificar de modo geral um mecanismo clássico de fragilização intergranular, porém como atentado para as condições anteriores se observam algumas regiões com a presença de microcavidades. Na Figura 94(c) destaca-se o detalhe da região 1 ampliada em 3000X no modo de elétrons secundários.

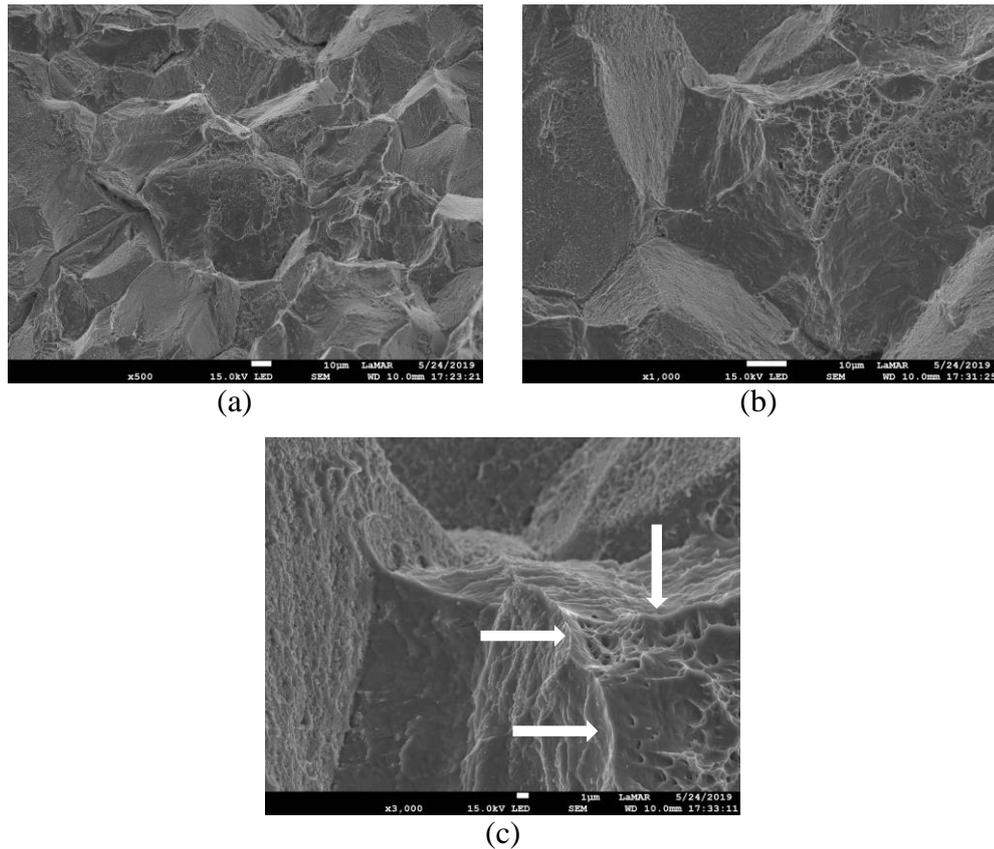


Figura 94: Superfícies de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 1000 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE).

Na Figura 95(a e b) observa-se o detalhe da região próxima ao entalhe (2) de condição envelhecida por 1000h ampliada em 500X e 1000X, respectivamente, no modo de elétrons secundários. Nas referidas figuras é possível identificar no geral fragilização intergranular nas áreas analisadas, com a ausência de microcavidades atentando-se para a presença de alguns precipitados em sítios intergranulares que podem ser responsáveis da fragilização. Na Figura 95(c) observa-se o detalhe ampliada em 3000X no modo de elétrons secundários, onde é possível identificar alguns precipitados nos contornos de grãos indicados pelas setas brancas com a ausência daquelas diminutas microcavidades observadas nas condições de envelhecimento prévias.

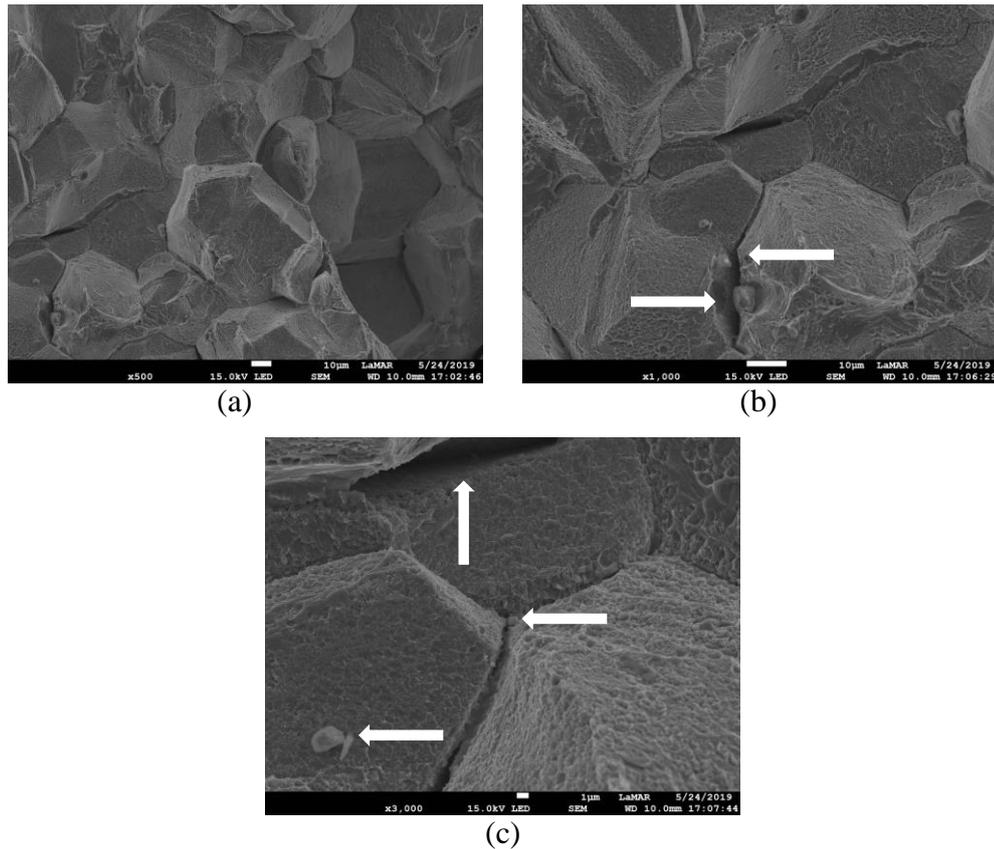


Figura 95: Superfícies de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 1000 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE).

A Figura 96 mostra o aspecto geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida por 1500 h. A imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários exibe uma menor expansão lateral e menor região cisalhante, se comparada com as amostras solubilizada e envelhecidas em condições prévias.

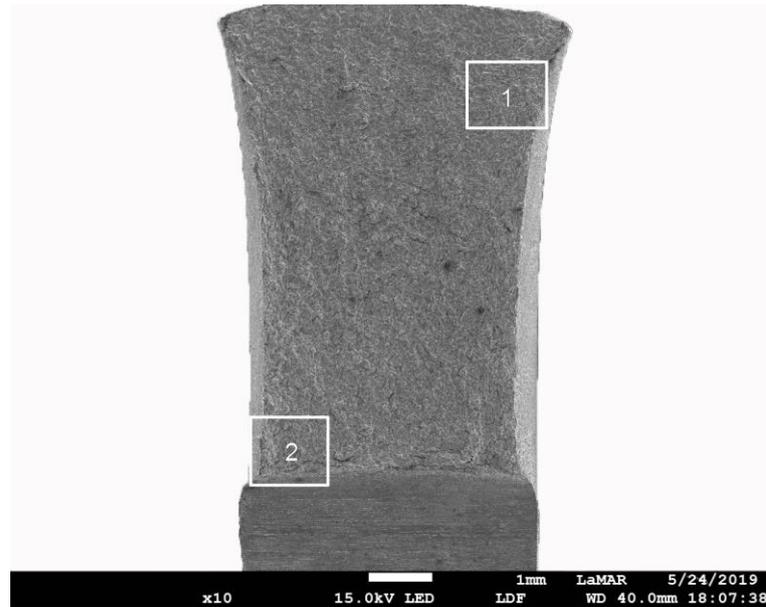


Figura 96: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida por 1500 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (SE).

Na Figura 97(a e b) observa-se o detalhe da região 1 próxima ao do impacto do martelo pendula, ampliada em 500X e 1000X, respectivamente, no modo de elétrons secundários. Nelas, é possível identificar uma intensa fragilização intergranular nas áreas analisadas, com a ausência de microcavidades. Na Figura 97(c) observa-se com mais detalhes os evidentes sinais de fragilização intergranular, sendo indicada o descolamento entre os grãos pelas setas brancas.

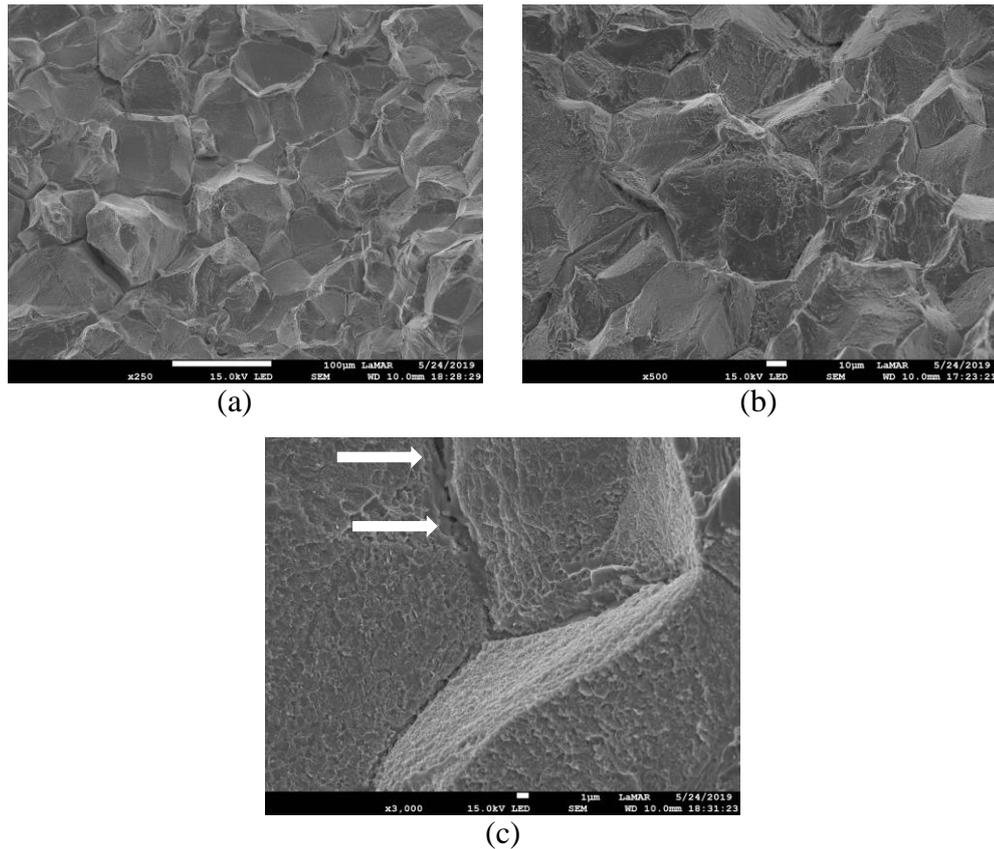


Figura 97: Superfícies de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 1500 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 250X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE).

Na Figura 98(a) observa-se o detalhe da região (2) próxima do entalhe, ampliada em 250X no modo de elétrons secundários. Nela é possível identificar como nos casos anteriores de um mecanismo de fratura por fragilização intergranular, tal como indicado pelas setas brancas. Na Figura 98(b) observa-se com maiores detalhes este mecanismo de fratura para a referida condição. Na Figura 98(c) observa-se uma inclusão rica em alumínio proveniente de processos de fabricação.

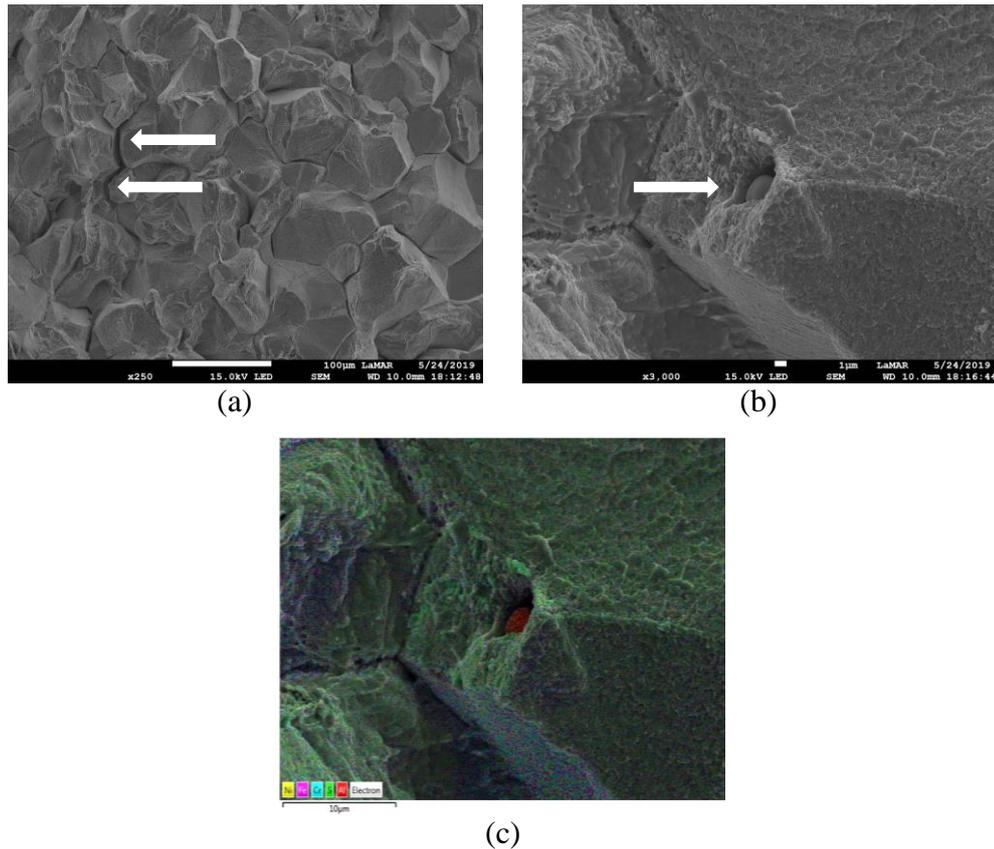


Figura 98: Vista da superfície de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 1500 h. Imagem obtida no MEV da região 2 com (a) 250X, (b) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE), e (c) Precipitado rico em Al.

A Figura 99 mostra o mapa de *EDS* da Figura 98(b), com destaque dos elementos químicos em maior quantidade como Fe, Cr, Ni, S, e Al que compõem a superfície analisada. A presença de inclusões pode acarretar em perda em perda de propriedades mecânicas como tenacidade ao impacto e resistência à corrosão.

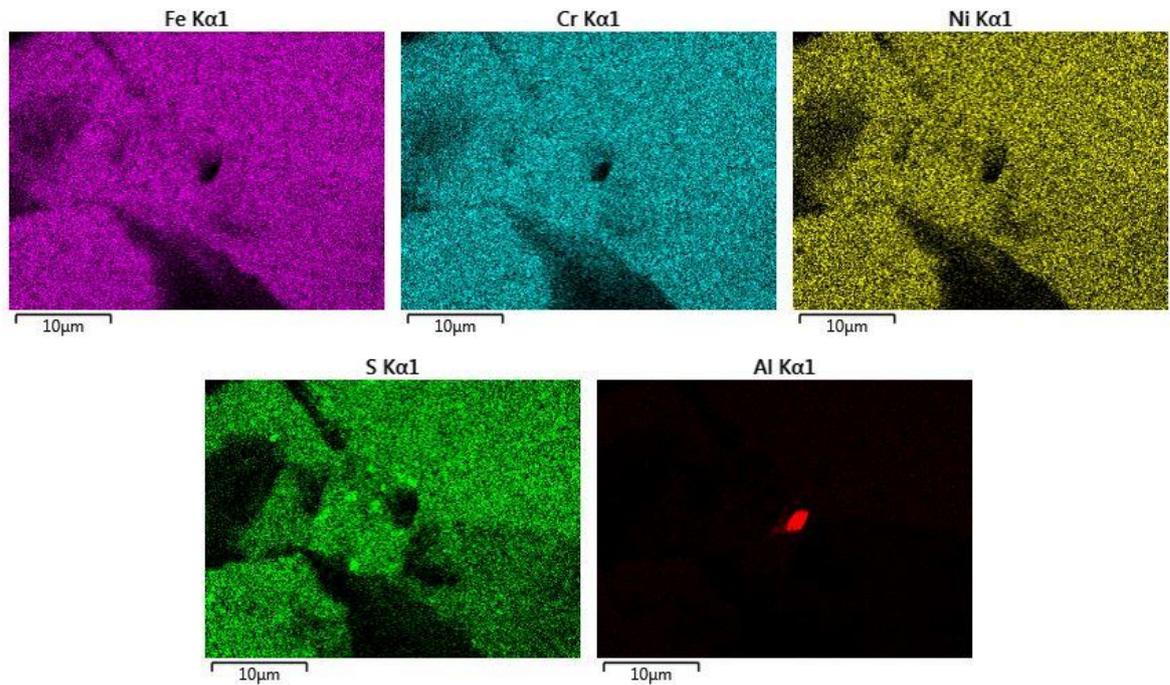


Figura 99: Mapa de *EDS* da Figura 98(b) denotando as regiões ricas em Fe (44,48%), Ni (24,09), Si (0,36%) e Al (0,29%).

A Figura 100 mostra o aspecto geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida por 2000 h. A imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários exibe uma expansão lateral com ausência de região cisalhante, semelhante a amostra de 1500 h.

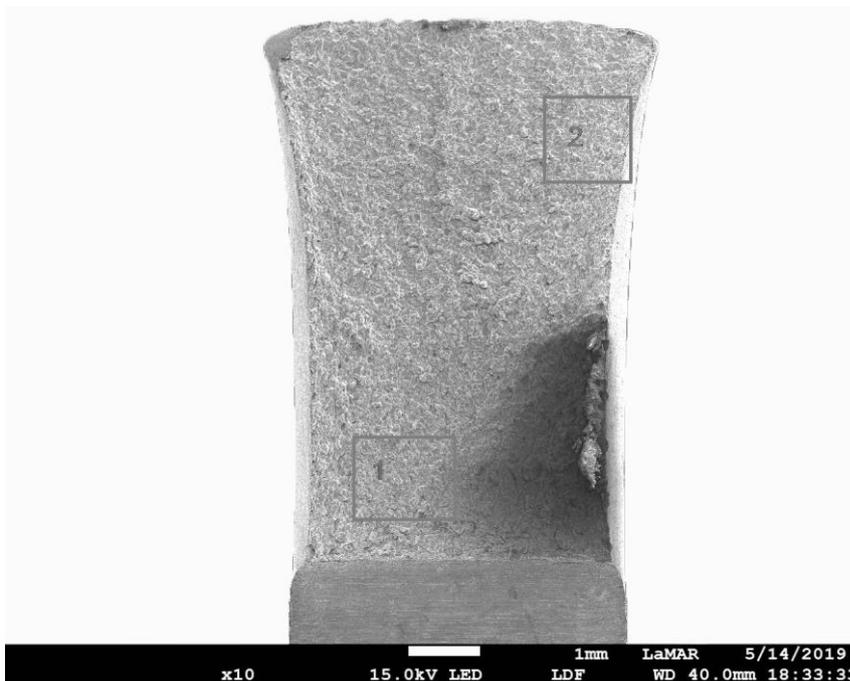


Figura 100: Vista geral da superfície de fratura denotando as áreas analisadas da condição envelhecida por 2000 h. Imagem obtida no MEV com 10X no modo de elétrons secundários (SE).

Na Figura 101 observa-se o detalhe da região (2) ampliada em 500X, 1000X e 3000X, respectivamente no modo de elétrons secundários, havendo evidentes sinais de fragilização intergranular tal indicado pelas setas brancas.

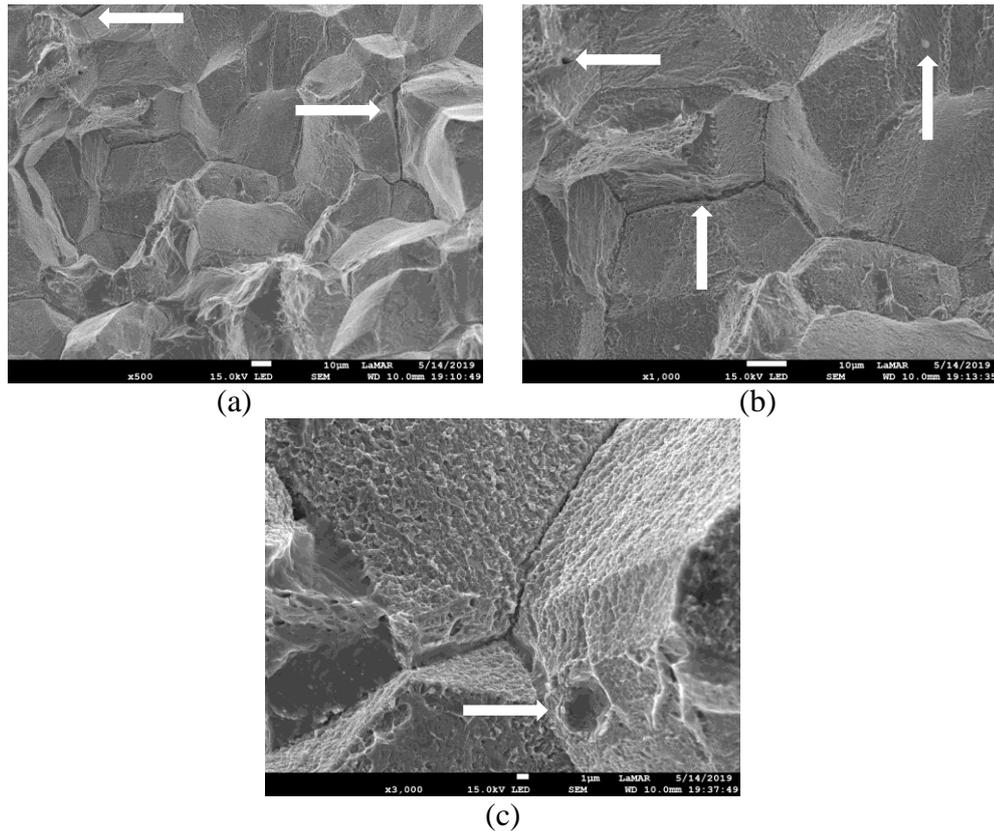


Figura 101: Superfícies de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 2000 h. Imagem obtida no MEV da região 2 com (a) 250X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (SE).

Na Figura 102(a e b) observa-se o detalhe da região 1, em 500X e 1000 X, respectivamente, no modo de elétrons secundários, onde é corroborado evidentes sinais de fragilização intergranular, tal como indicado pelas setas brancas. Na Figura 102(c) observa-se um detalhe ampliado em 3000X no modo de elétrons secundários da fragilização intergranular.

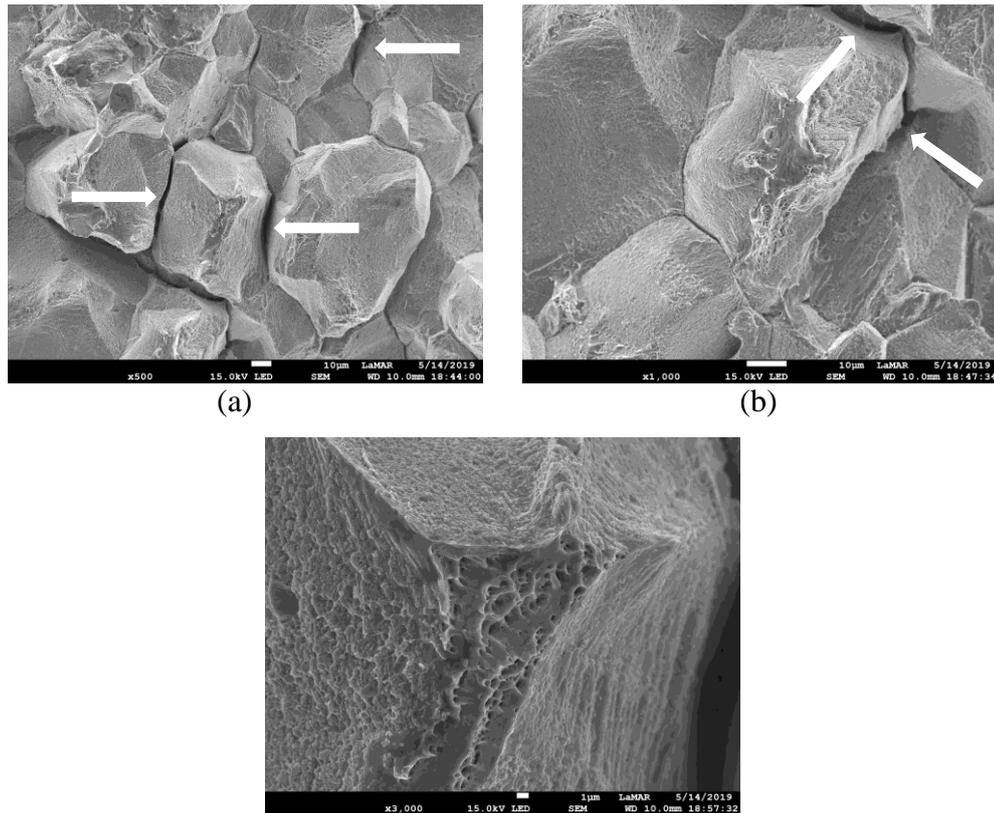


Figura 102: Superfícies de fratura denotando a presença de fragilização intergranular na condição envelhecida por 2000 h. Imagem obtida no MEV da região 1 com (a) 500X, (b) 1000X e (c) 3000X, no modo de elétrons secundários (*SE*).

4.6.2. Micrografias

As amostras solubilizadas e envelhecidas em até 2000 h foram analisadas por MEV por meio de imagens obtidas por elétrons secundários (*SE*) e retroespalhados (*BSE*) fazendo uso complementar de *EDS*. Na amostra solubilizada não foi detectada a presença de precipitados ou fases terciárias relevantes estando de acordo com os critérios de conformidade do fabricante (ATI METALS, 2015), embora em 500 h de envelhecimento é possível identificar precipitados grosseiros, principalmente nos pontos tríplices dos grãos, tal como observado na Figura 103. Os precipitados grosseiros possuem certa aparência globular, no entanto também evidencia-se uma precipitação descontínua lamelar ao longo dos contornos de grão, tal como mostrado nas figuras abaixo. Atenta-se deste modo que a precipitação destes compostos possui relação direta com os baixos valores de tenacidade ao impacto apresentados como consequência do processo de fragilização intergranular.

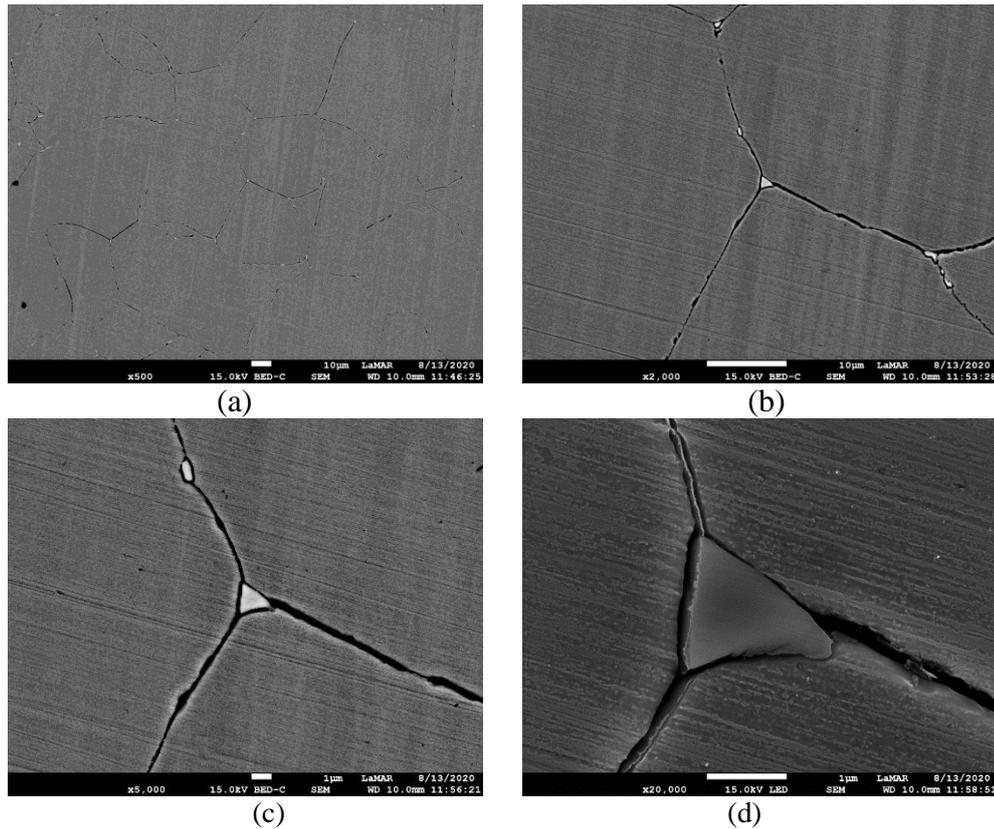


Figura 103: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 500 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X, (b) 2000X e (c) 5000X no modo de elétrons retroespalhados (BSE) e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (SE).

A Figura 104(a) mostra o mapa de EDS da Figura 103(c) indicando as regiões analisadas, destacando as áreas da matriz e do precipitado. A Figura 104(b) mostra as áreas analisadas por EDS da Figura 203(c), com destaque no precipitado rico em molibdênio. Já a Figura 105 mostra os elementos químicos em maior quantidade como Fe, Ni, Cr, Mo e Si que compõem a amostra naquela região, além da Tabela 18 que apresenta os valores percentuais dos elementos indicados. Os precipitados são ricos em Cr e, principalmente em Mo, em relação à matriz.

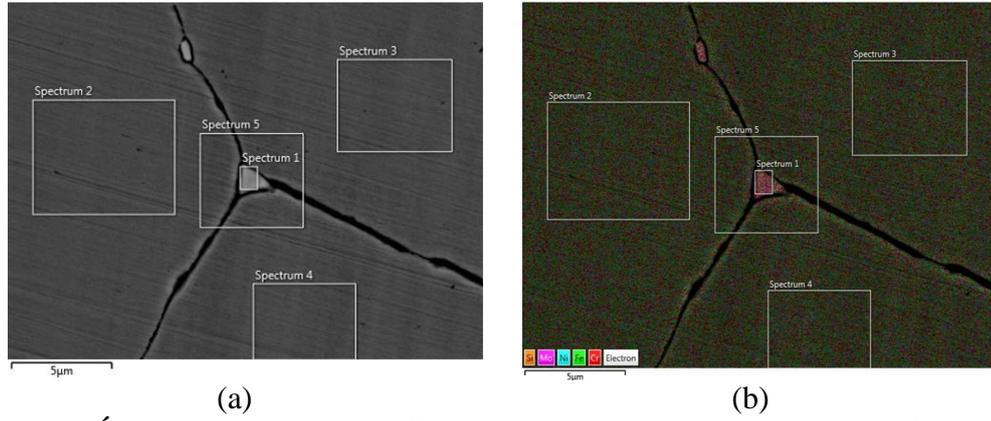


Figura 104: (a) Áreas analisadas por EDS da matriz e do precipitado do ponto tríplice da Figura 103(c) e (b) Precipitado com regiões ricas em molibdênio.

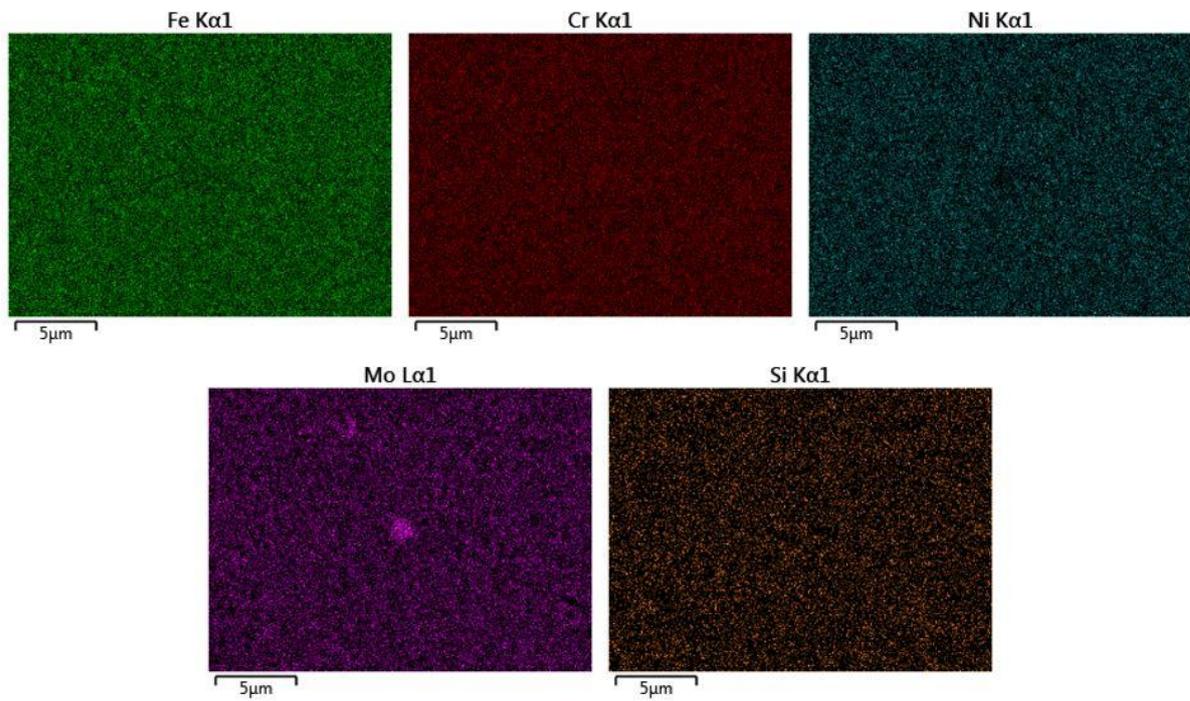
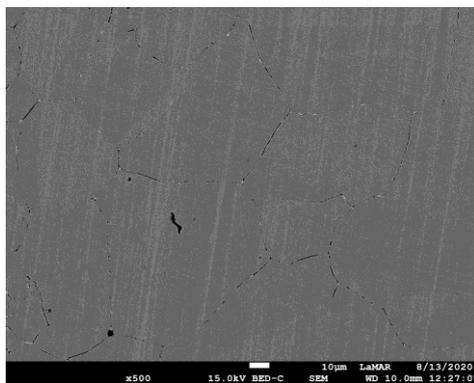


Figura 105: Mapa de EDS da Figura 206 (c) denotando regiões ricas Fe, Cr, Ni, Mo e Si.

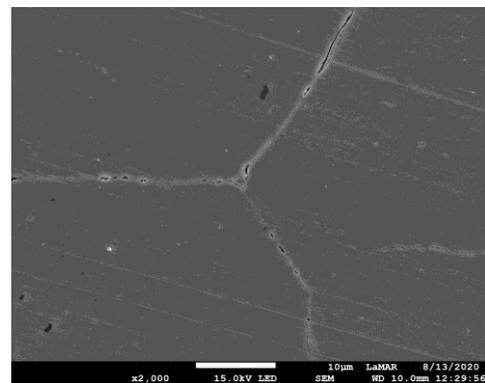
Tabela 18: Composição química percentual do precipitado analisado na Figura 206 (c) da amostra envelhecida por 500 h por MEV EDS.

| Fase Elemento | Percentagem do Elemento em peso. | | | | |
|---------------|----------------------------------|------------|------------|------------|-----------------|
| | Spectrum 1 | Spectrum 2 | Spectrum 3 | Spectrum 4 | Spectrum 5 |
| | σ | γ | γ | γ | γ/σ |
| Fe | 37,9 | 45,0 | 45,0 | 45,2 | 44,2 |
| Cr | 27,1 | 22,5 | 22,4 | 22,8 | 23,0 |
| Ni | 15,3 | 25,3 | 25,0 | 24,8 | 24,3 |
| Mo | 19,2 | 7,0 | 7,4 | 6,9 | 8,1 |
| Si | 0,5 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,4 |

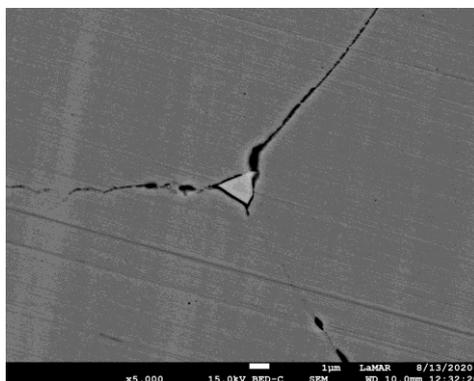
A Figura 106 exibe uma outra região da condição de envelhecida por 500 h de tratamento térmico onde também é possível identificar precipitados principalmente em contornos triplíceis de grãos. Além da certa forma globular descrita, evidencia-se o surgimento de precipitados descontínuos de forma lamelar nos contornos de grão, semelhante a região anteriormente analisada.



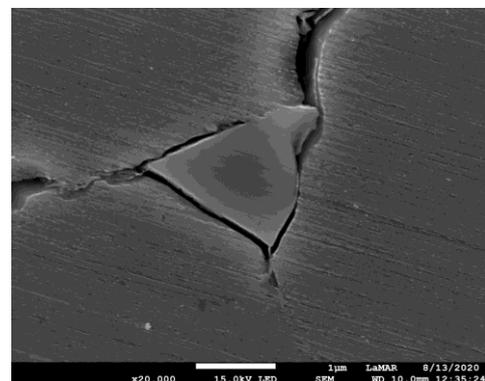
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 106: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 500 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X, (c) 5000X no modo de elétrons retroespalhados (BSE) e (b) 2000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (SE).

A Figura 107 (a) apresenta as regiões analisadas da matriz e do precipitado da Figura 106(c). Na Figura 107(b) são mostrados os elementos químicos em maior quantidade, com destaque no precipitado com elevado teor de Mo como observado na Tabela 19. O teor de Mo do precipitado, apresentado na Tabela 19 é próximo aquele descrito para a fase sigma. Já a Figura 108 apresenta as áreas analisadas por *EDS* da Figura 106(c), com destaque dos elementos químicos em maior quantidade como Fe, Cr, Ni e Mo.

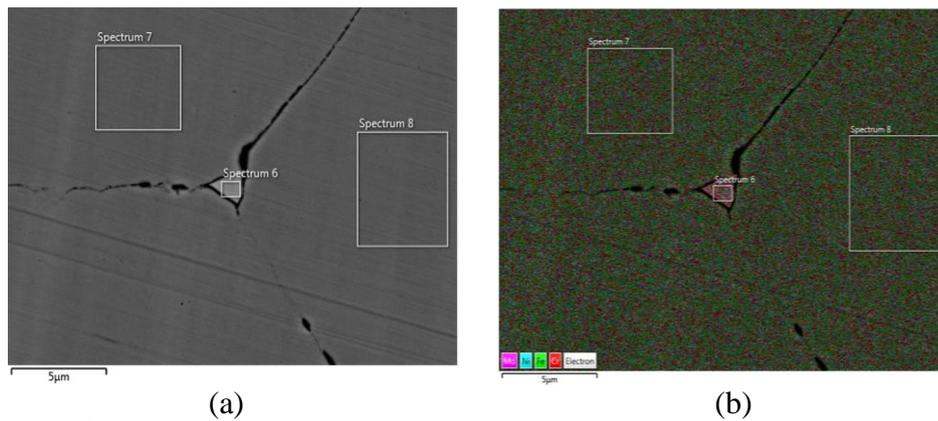


Figura 107: (a) Áreas analisadas por *EDS* da matriz e do precipitado do ponto tríplice. (b) *EDS* da Figura 106(c) denotando as regiões ricas em molibdênio.

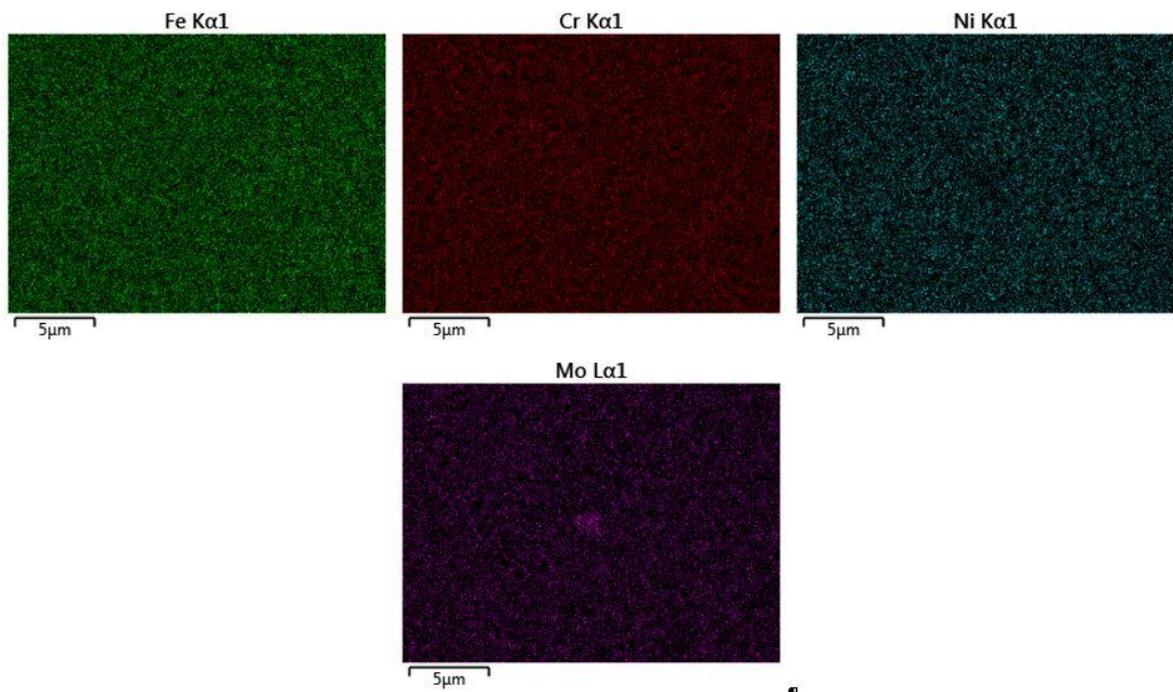


Figura 108: *EDS* da Figura 106(c) denotando regiões ricas Fe, Cr, Ni e Mo.

Tabela 19: Composição química percentual do precipitado analisado na Figura 106(c) por MEV EDS.

| Fase Elemento | Percentagem do Elemento em peso. | | |
|------------------|----------------------------------|------------|------------|
| | Spectrum 6 | Spectrum 7 | Spectrum 8 |
| | σ | γ | γ |
| Fe | 36,9 | 44,9 | 45,1 |
| Cr | 28,5 | 22,6 | 22,7 |
| Ni | 12,9 | 25,3 | 24,7 |
| Mo | 21,3 | 7,0 | 7,2 |
| Si | 0,4 | 0,3 | 0,3 |

Em 750 h de envelhecimento observa-se uma precipitação menos intensa em comparação com as imagens anteriores, principalmente nos contornos tríplexes dos grãos. Os precipitados possuem certa forma lamelar já descrita e estão dispostos de forma descontínua como pode ser visto na Figura 109. Entretanto, não foram observados precipitados grosseiros com forma globular, tal como descrito anteriormente na condição de 500 h de envelhecimento.

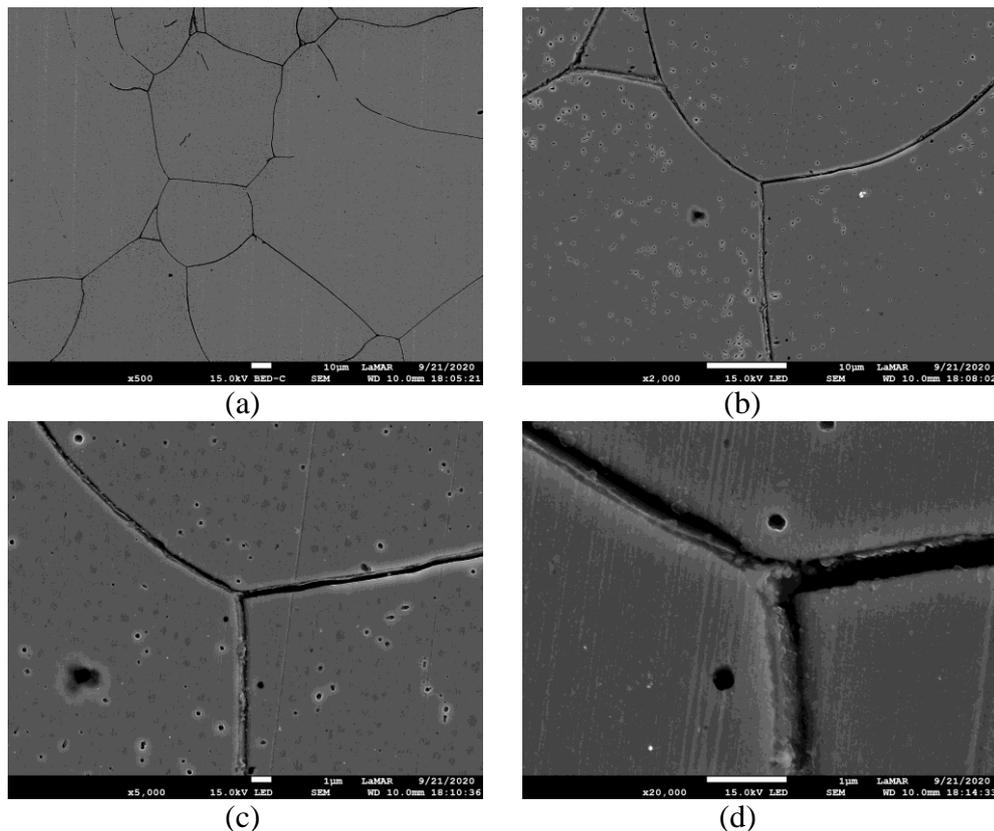


Figura 109: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 750 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X e (b) 2000X no modo de elétrons retroespalhados (BSE), (c) 5000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (SE).

A Figura 110 apresenta uma outra região analisada na condição de 750 h de envelhecimento com as mesmas características da figura anterior. Assim, os precipitados denotam certa forma lamelar fina intergranularmente, tal como pode ser observado na Figura 110(d), onde é observado em um contorno tríptico. Cabe ressaltar que a morfologia lamelar fina resultou em uma redução drástica de absorção de energia de impacto em relação a condição de 500 h de envelhecimento.

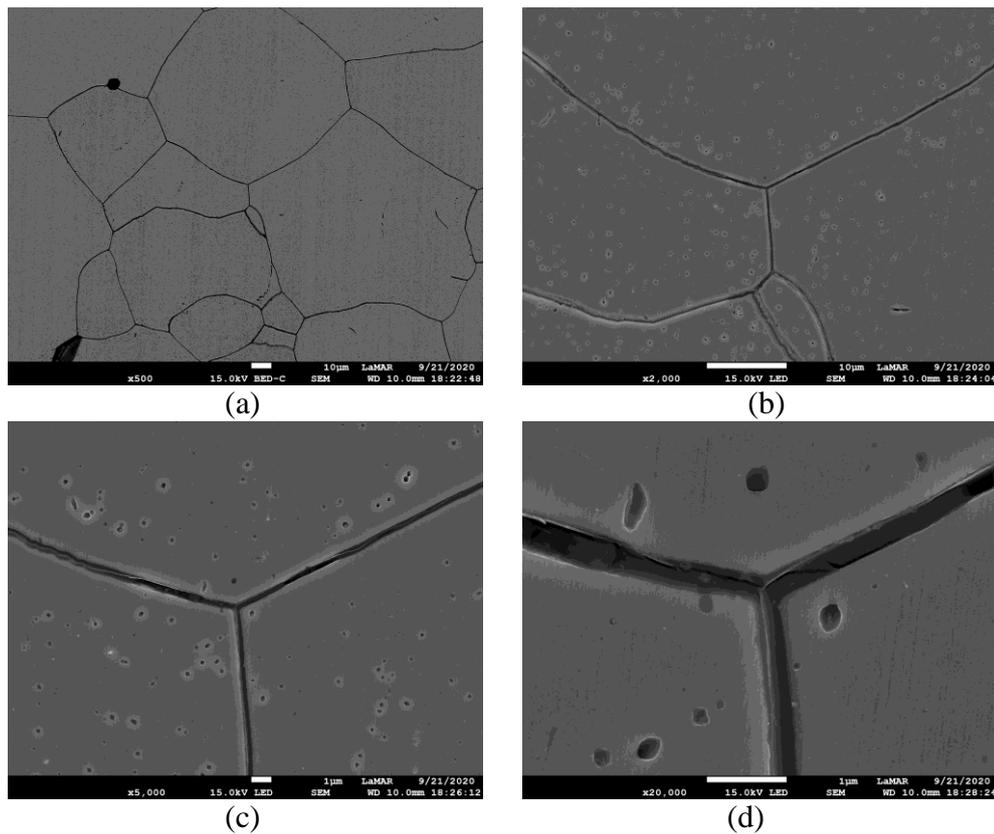


Figura 110: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 750 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X no modo de elétrons retroespalhados (BSE) e (b) 2000X, (c) 5000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (SE).

Em 1000 h de envelhecimento observou-se também uma precipitação nos contornos de grão, porém de aparência menos expressiva que as condições anteriormente analisadas. Os precipitados encontrados na Figura 111 possuem a clássica forma lamelar como descrito anteriormente para condição de 750 h de envelhecimento, porém neste caso extremadamente fina. Assim sendo, a Figura 112 apresenta uma área de contorno de grão tríptico, onde é possível observar uma precipitação descontínua dependendo do contorno analisado. Cabe ressaltar, que sob estas condições de envelhecimento, foram obtidos valores de energia absorvida mais elevadas em relação às condições de envelhecimento a 500 e 750h, porém com uma forte

dispersão pelo que requereu-se ensaiar mais corpos de prova nesta condição de envelhecimento para obter resultados mais fidedignos.

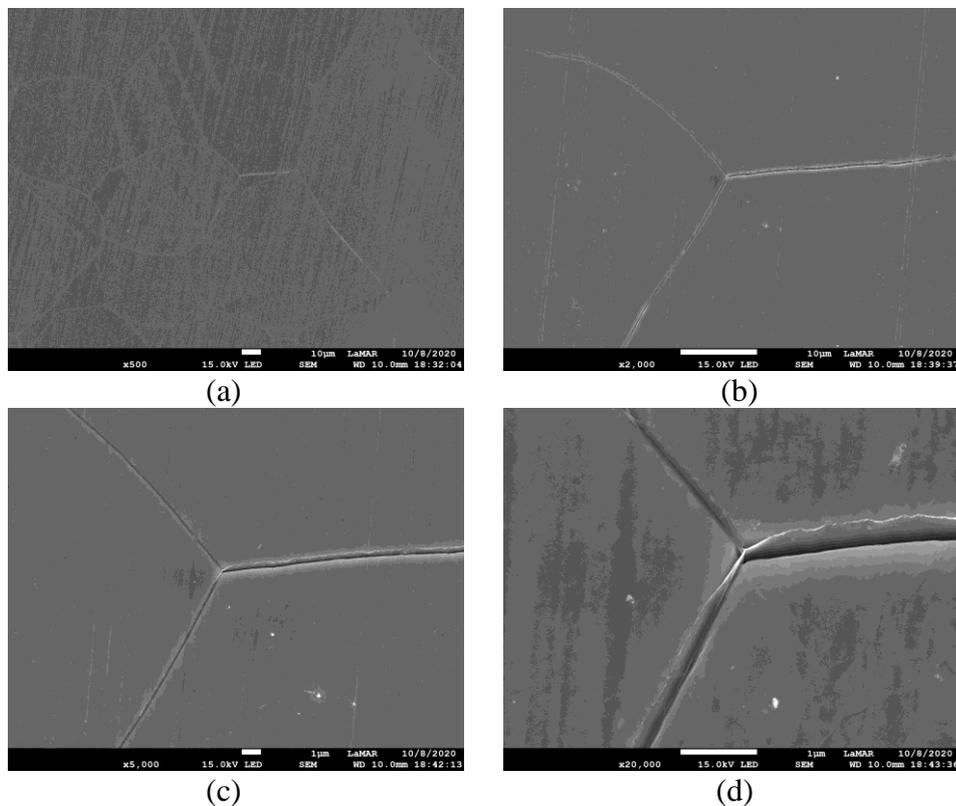


Figura 111: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 1000 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X, (b) 2000X, e (c) 5000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (SE).

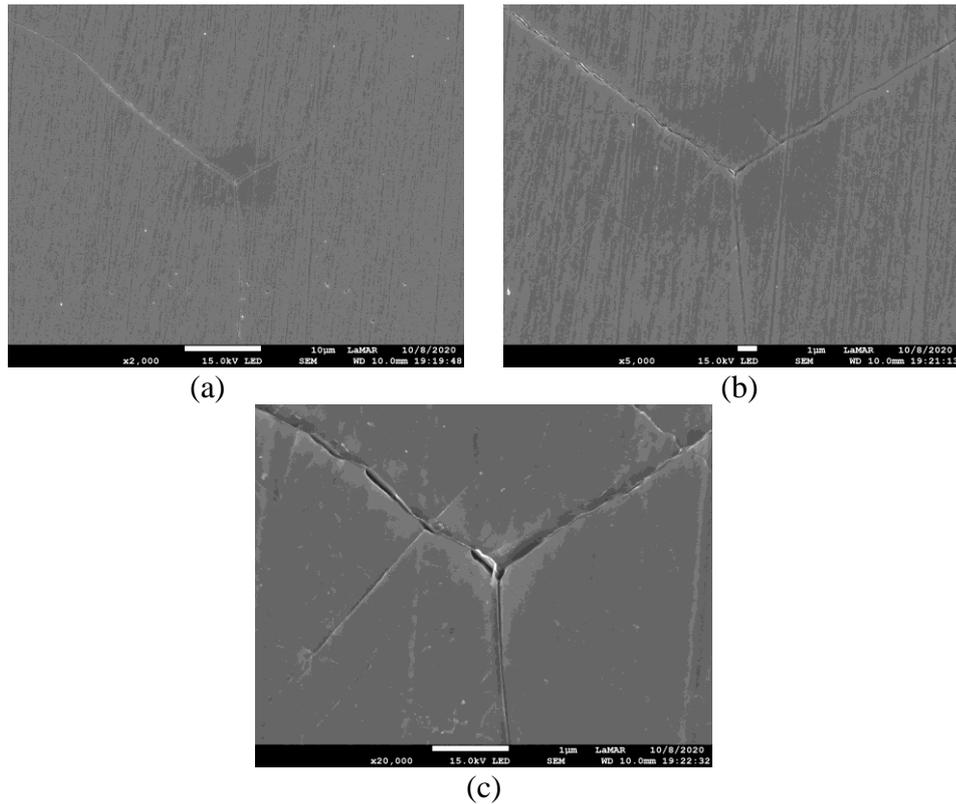


Figura 112: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 1000 h. Imagem obtida no MEV com (a) 2000X, (b) 5000X e (c) 20000X no modo de elétrons secundários (SE).

Analisando agora a condição de 1500 h de envelhecimento é observada uma precipitação mais intensa nos contornos de grãos em comparação com a condição de 1000h. Os precipitados possuem em preponderância uma morfologia lamelar fina, observando em algumas regiões uma tendência de serem observadas algumas regiões de forma globular pequena. No entanto, assim como para os casos anteriormente descritos, encontram-se dispostos alternadamente ao longo dos contornos de grão de forma descontínua. Salienta-se ainda, que foram observados compostos precipitados nos pontos tríplices como observado nas Figura 113 e 114. Assim, a precipitação intergranular sob esta condição foi aquela que afetou de sobremaneira os valores de tenacidade ao impacto atingindo-se os valores mais baixos em relação às condições de envelhecimento predecessoras.

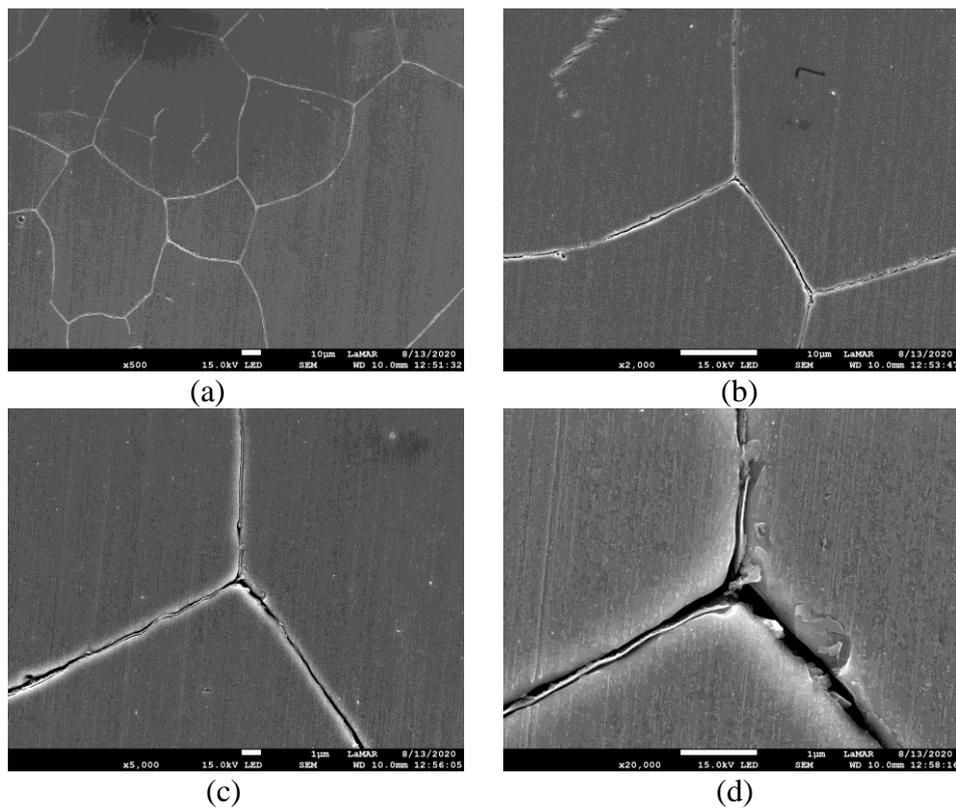


Figura 113: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 1500 h. Imagem obtida no MEV com (a) 500X, (b) 2000X, e (c) 5000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (SE).

A Figura 116 mostra o *EDS* da Figura 114(c), destacando as áreas de matriz e do ponto tríptico onde são mostrados os elementos químicos em maior quantidade como Fe, Cr, Ni e Mo, além da Tabela 20 que apresenta os valores percentuais dos elementos indicados. É possível evidenciar o aumento nos teores de Cr e Mo correspondente à presença de fases intermetálicas fragilizantes.

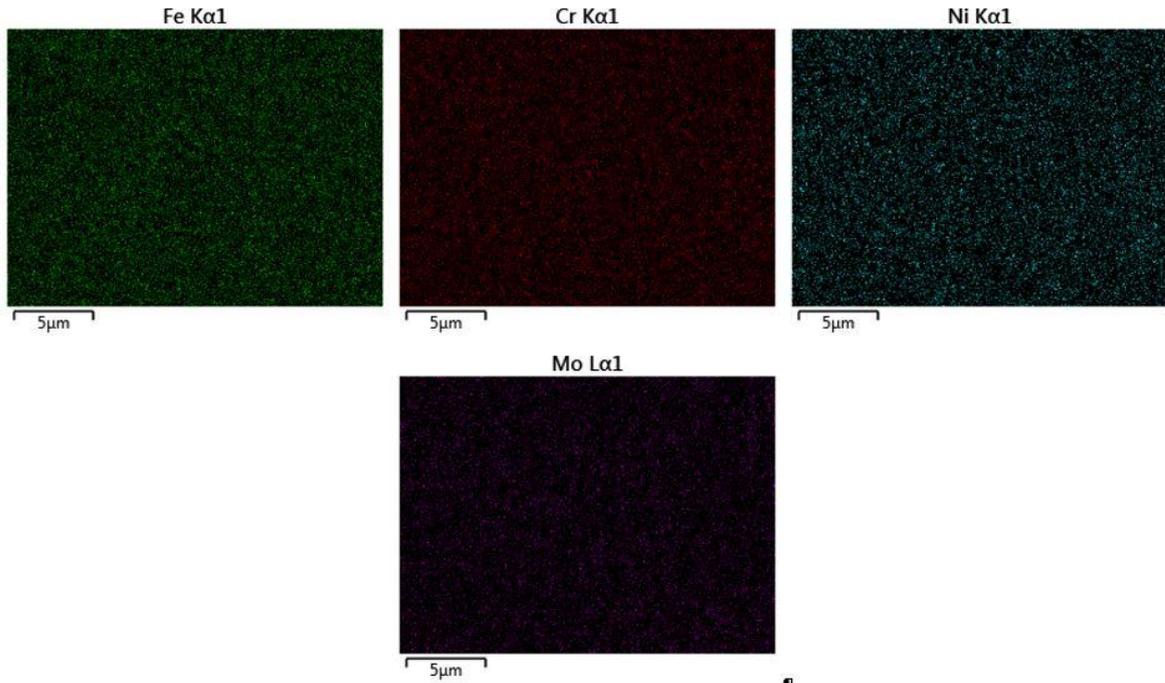


Figura 116: Mapa de *EDS* da Figura 114(c) denotando regiões ricas Fe, Cr, Ni e Mo.

Tabela 20: Composição química percentual do precipitado analisado da amostra envelhecida por 1500 h por MEV *EDS*.

| Fase Elemento | Percentagem do Elemento em peso. | | | |
|---------------|----------------------------------|------------|------------|------------|
| | Spectrum 5 | Spectrum 6 | Spectrum 7 | Spectrum 8 |
| | γ | σ | γ | γ |
| Fe | 44,6 | 35,0 | 44,6 | 44,5 |
| Cr | 22,8 | 38,2 | 22,6 | 22,5 |
| Ni | 25,1 | 16,8 | 24,9 | 25,1 |
| Mo | 7,6 | 9,6 | 7,6 | 7,5 |
| Si | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |

As Figuras 117(a e b) apresentam a ampliação em 20000X da Figura 117(b) em *SE*, sendo possível identificar precipitados no contorno tríptico dos grãos. Os precipitados possuem as mesmas características às descritas para a condição de 1500 h de envelhecimento. Na Figura 117(c) observa-se o *EDS* da região analisada, destacando-se as regiões ricas em Cr e Mo.

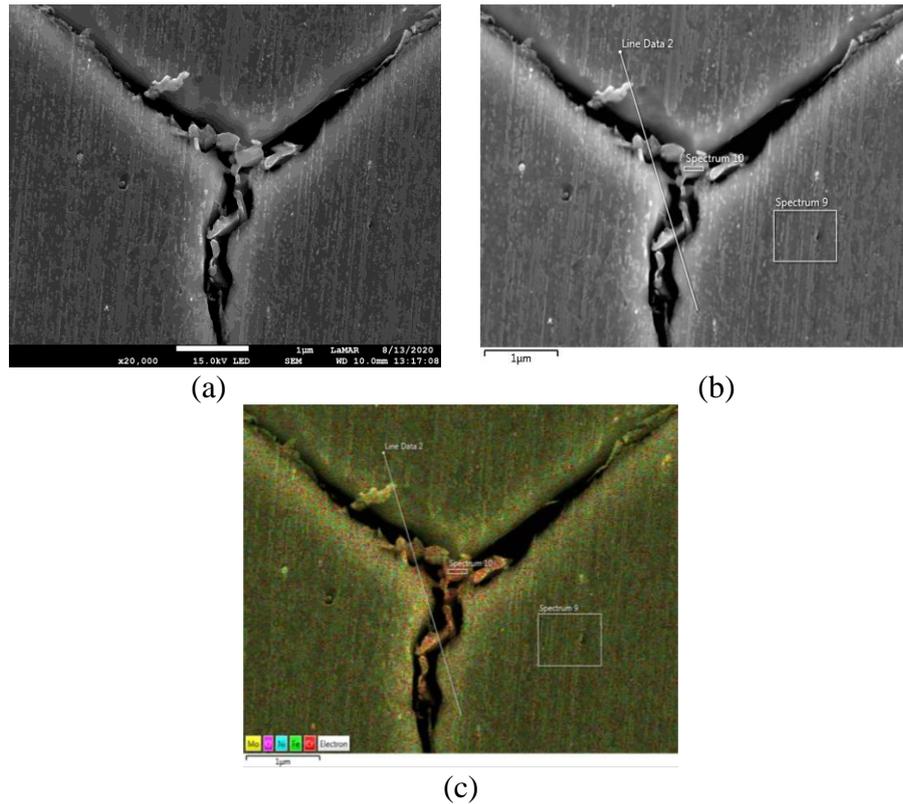


Figura 117: (a) Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 1500 h. Imagem obtida no MEV com 20000X no modo de elétrons secundários (SE). (b) áreas de análise por EDS da matriz do precipitado do contorno tríplice e (c) mapa de EDS denotando as regiões ricas em molibdênio.

A Figura 118 apresenta o mapa de EDS da região analisada com destaque para os elementos químicos Fe, Cr, Ni e Mo, cuja análise semiquantitativa percentual é apresentada na Tabela 21. Salienta-se, o aumento nos teores de elementos como Cr e Mo destes precipitados em relação à matriz austenítica tendo deste modo uma composição semelhante à fase sigma.

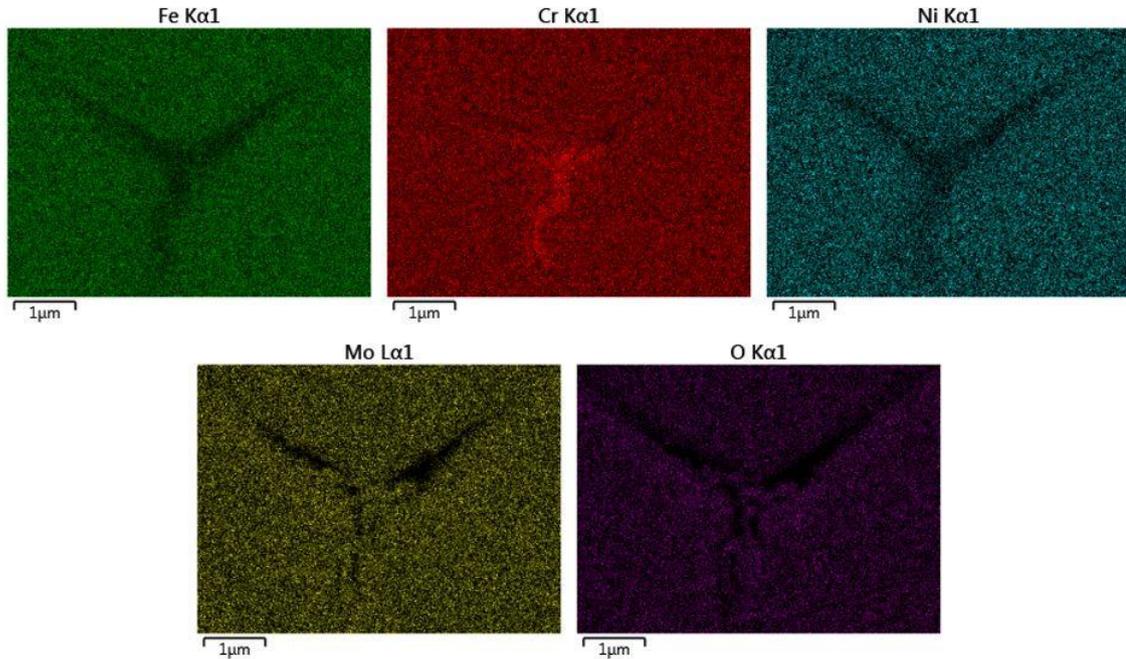


Figura 118: Mapa de *EDS* da Figura 117(a) denotando regiões ricas Fe, Cr, Ni, Mo e O.

Tabela 21: Composição química percentual do precipitado analisado da amostra envelhecida por 1500 h por MEV *EDS*.

| Fase Elemento | Percentagem do Elemento em peso. | | |
|------------------|----------------------------------|-------------|-----------------|
| | Spectrum 9 | Spectrum 10 | Spectrum Linha |
| | γ | σ | γ/σ |
| Fe | 44,6 | 31,3 | 41,9 |
| Cr | 22,6 | 42,0 | 27,1 |
| Ni | 24,9 | 15,6 | 22,7 |
| Mo | 7,5 | 10,6 | 7,9 |
| Si | 0,3 | 0,5 | 0,3 |

A Figura 119 apresenta o referido precipitado analisado pela aplicação do recurso em linha de *EDS*. A indicação da região analisada pode ser observada nas Figuras 119(b e c) pela reta identificada (*line scan*). Assim sendo, é possível evidenciar o fenômeno de sensitização da matriz austenítica, com a redução de elementos, tais como Cr e Mo em solução sólida nas vizinhanças dos contornos de grãos da austenita, promovendo um enriquecimento destes nos precipitados observados.

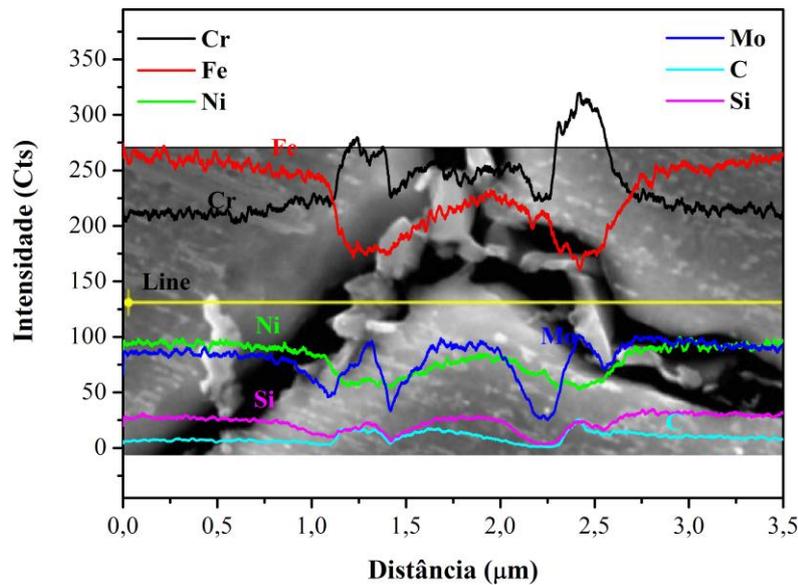


Figura 119: Line Scan denotando as regiões ricas em Fe, C, Cr, Ni, Mo e Si.

Finalmente, nas amostras 2000 h de envelhecimento foi possível identificar sítios de precipitação grosseira intensa quando comparada principalmente com a condição de 1000 h, tal como observado na Figura 120. Diante o exposto, atenta-se para uma precipitação heterogênea semelhante à ocorrida na amostras envelhecida por 1500 h tendo valores próximos de tenacidade ao impacto.

Por fim, é interessante destacar que estudos conduzidos em ligas próximas à estudada tiveram resultados bastante aderentes aos aqui apresentados. Neste contexto, Song et al. (2017) efetuaram tratamentos isotérmicos por 1 h no intervalo entre 800-1100°C na liga 654SMO identificando a fase sigma como preponderante dentre outras tais como, Cr_2N , fase μ , fase χ , Fase laves, $M_{23}C_6$, M_6C e M_3C . Outro assim, recentemente foi reportado por Hao et al., 2019 o comportamento perante o envelhecimento de uma liga de AISA 20Cr-24Ni-6Mo onde observações semelhantes ao do presente estudo foram verificadas por MEV e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em envelhecimentos no intervalo entre 625 e 1050 °C na qual a fase sigma foi detectada primordialmente, embora também destaca-se que a fase Laves foi detectada principalmente apenas na faixa de 625 a 825 °C.

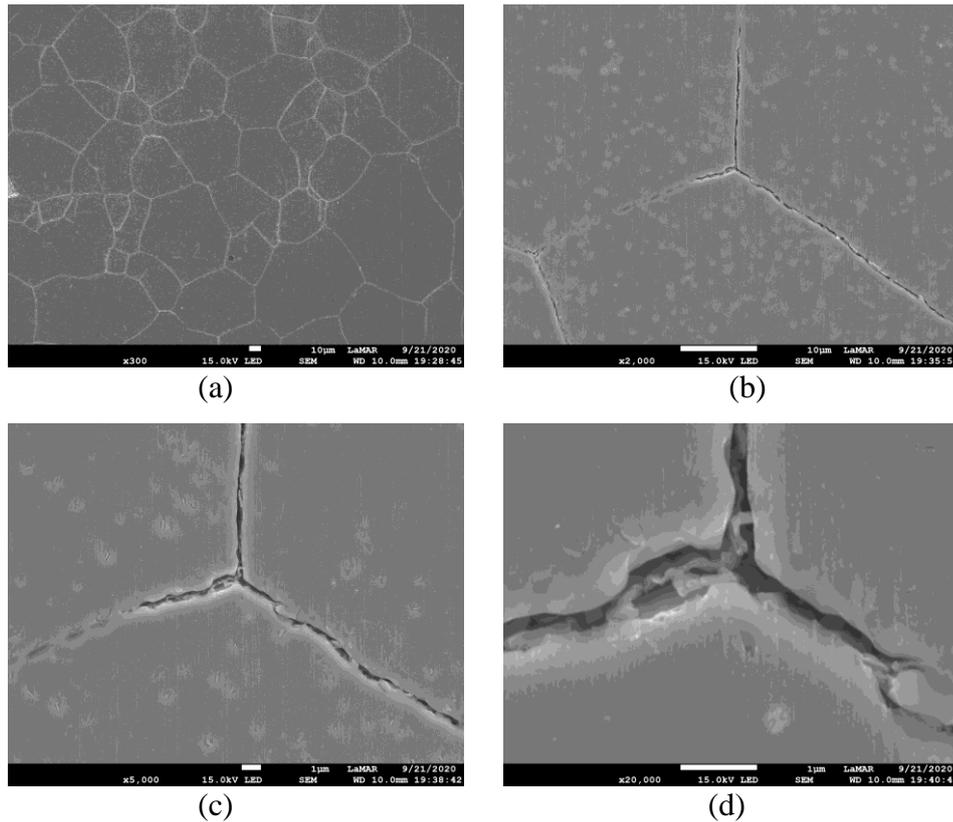


Figura 120: Precipitados intergranulares descontínuos em envelhecimento por 2000 h. Imagem obtida no MEV com (a) 300X, (b) 2000X, (c) 5000X e (d) 20000X no modo de elétrons secundários (SE).

4.7 RESISTIVIDADE ELÉTRICA *DC*

A Figura 121 mostra os valores médios de resistividade elétrica realizada na temperatura ambiente. Conforme observado para envelhecimentos a 600 °C exibe-se uma queda acentuada na resistividade de 0 h à 750 h, e em 1000 h de envelhecimento ocorre um aumento acentuado desta propriedade, podendo estar atrelados aos finos precipitados lamelares observados nos contornos de grãos e nos pontos tríplexes que promovem uma variação composicional nos contornos da austenita. Logo, exibe-se novamente uma queda entre valores de 1000 h à 2000 h, porém, com valores maiores do que os valores alcançados de 0 h à 750 h.

As medições realizadas em triplicata, para cada condição de tratamento, evidenciam mudanças bruscas na resistividade devido a alterações composicionais e/ou morfológicas aliadas à precipitação intergranular heterogênea. A presença de compostos intermetálicos gera queda nesta propriedade física nas ligas metálicas (GIROTTO & SANTOS, 2002).

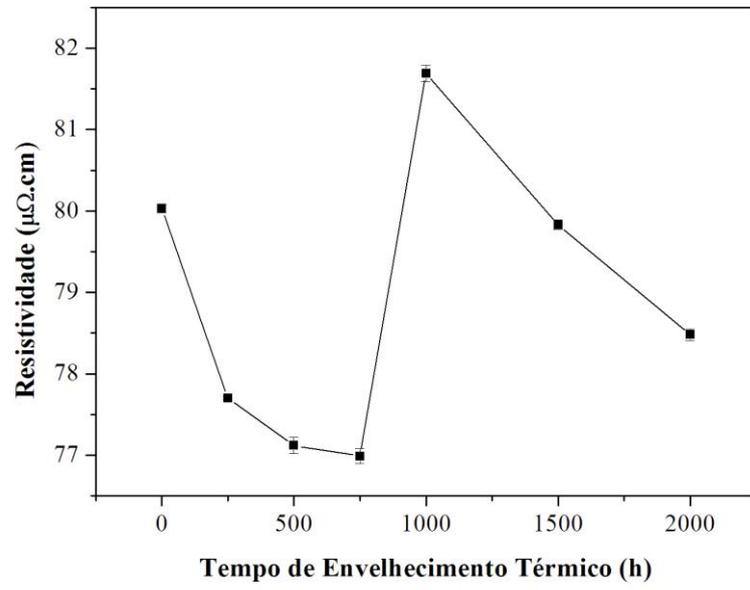


Figura 121: Resistividade *DC* de amostras estudadas.

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÕES

O trabalho relativo aos efeitos dos tratamentos térmicos de envelhecimento nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do AISA AL-6XN PLUS, permitem concluir que:

1. Através do uso do *Thermocalc*®, utilizando o banco de dados TCFE6, foi possível determinar a temperatura de a 600 °C como aquela de maior susceptibilidade de formação de fase deletérias em equilíbrio, sendo a fase sigma aquela observada com maior proporção.
2. Os ensaios de durezas laboratoriais de bancada praticados nas amostras solubilizada e envelhecidas resultaram ser bastante insensíveis aos efeitos do envelhecimento térmico deste material à temperatura de 600 °C, embora possa ser divisado um patamar com um possível aumento desta propriedade entre 500 e 750 h, ficando atrelado aos valores resultantes nas medidas de dispersão assim obtidas. Cabe ressaltar que um mesmo comportamento foi obtido com o ensaio de dureza baseada pelo método de impedância ultrassônica de contato (*UCI*) efetuando uma calibração preliminar em relação às medidas levantadas na condição solubilizada.

3. Com diferença aos resultados obtidos pelo ensaio de dureza, os efeitos do envelhecimento térmico à temperatura de 600 °C denotaram uma grande sensibilidade com relação aos ensaios de impacto manifestando-se uma forte e drástica mudança desta propriedade conforme o tempo de envelhecimento como consequência do fenômeno de fragilização intergranular afetado, pela precipitação de aparência lamelar, globular e descontínua nos contornos da matriz austenítica. Com base aos resultados obtidos por MEV nas superfícies de fraturas e microestruturas ficou em evidência que os resultados de energia absorvida deste ensaio são fortemente dependentes da morfologia, espessura e presença descontínua dos precipitados existentes intergranularmente.
4. Os ensaios de Polarização Eletroquímica de Reativação Cíclica (PERC) exibiram o fenômeno de sensitização do material com exceção da condição de envelhecimento de 600 °C durante 750 h podendo-se constatar um possível efeito de redistribuição de elementos de liga e/ou mudanças nos precipitados existentes, tal como observado microestruturalmente no MEV entre 500 h e 1000 h que desencadearam em um processo de cura ou *healing* sob essa condição particular de envelhecimento.
5. Os resultados da composição química semiquantitativa levantados nos precipitados intergranulares, obtidas por espectroscopia por dispersão de energia (EDS) no microscópio eletrônico de varredura (MEV), exibiram resultados compatíveis com aquela levantada pela análise das fases precipitadas em equilíbrio à temperatura de 600 °C mediante o uso do banco de dados TCFE6 do Thermocalc®.
6. Os resultados obtidos pelo ensaio de resistividade elétrica por corrente contínua (DC) mostraram ser promissores, onde a resistividade da fase austenítica experimentou uma forte sensibilidade em relação a esta propriedade como consequência da variação de concentração de elementos em solução sólida, principalmente em relação ao Cr e Mo próximos das vizinhanças do contorno de grão. Em virtude disso, esta técnica pode ser uma valiosa contribuição para detecção de mudanças microestruturais decorrentes do processo de sensitização, assim como as propriedades mecânicas de impacto no envelhecimento desta liga a 600 °C.

Finalmente, o efeito dos tratamentos térmicos nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão do AISA AL-6XN PLUS, estão intimamente ligados à precipitação de compostos intermetálicos nos contornos de grão, principalmente nos pontos tríplices. Isso ocorre devido à sua composição química ser rica em elementos como cromo, níquel e molibdênio com a consequente exposição à altas temperaturas em períodos prolongados.

CAPÍTULO 6

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base ao exposto no presente estudo são recomendados os seguintes tópicos como sugestões para trabalhos futuros:

1. Avaliar a cinética de precipitação de fases intermetálicas sob outras condições de temperatura de envelhecimento de modo a gerar qualitativamente um diagrama Temperatura-Tempo-Transformação (TTT).
2. Analisar a influência da taxa de deformação na cinética de precipitação da fase sigma no AISA estudado.
3. Avaliar o uso de outros reagentes para caracterização por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura MEV dos precipitados existentes na liga de estudo.
4. Efetuar estudos mediante microscopia eletrônica de varredura (MEV) com uso de alta resolução com emissão de elétrons por um canhão de aplicação de um campo elétrico (FEG - *Field Emission Gun*) nas diversas condições de envelhecimento.
5. Realizar estudos mediante microscopia eletrônica de transmissão (MET) nas condições de envelhecimento que requeiram uma análise específica.

6. Efetuar estudos de levantamento de medidas de resistividade em diversas condições de envelhecimento da liga supracitada por meio de uso de sondas portáteis com corrente alternada de baixa frequência que possibilitem sua aplicação portátil em campo.

CAPÍTULO 7

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aços Resistentes à Corrosão. Disponível em: <<http://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?codConteudo=103>>. Acesso em: 27 ago. 2018.

ALONSO-FALLEIROS, N.; MAGRI, M.; FALLEIROS, I.G.S. Intergranular corrosion in a martensitic stainless steel detected by electrochemical tests. *Corrosion*, Vol.55, 8. 769-778. 1999.

AMORIM, P.A. *Análise dos efeitos da composição do eletrólito e parâmetros de soldagem GTAW na sensitização do aço inoxidável ferrítico 11%Cr*. Dissertação de Mestrado. UFES, 2013.

ANDRADE T.C.; BARRETO A.D.G.; CAETANO G.Q.; MIRANDA H.C.; Análise da susceptibilidade à corrosão localizada do aço AISI 304 empregando a técnica eletroquímica de reativação cíclica (EPR-DL). *INTERCORR 2012.236 Disponível em:* <<http://abraco.org.br/intercorr2012>>. Acesso em: Ago. 2017.

ASM. *Stainless Steels*. ASM Specialty Handbook. ASM. 1996.

ASTM INTERNACIONAL. Microindentation Hardness of Materials. *Identity*, v. 14, p. 1–24, 1999.

ASTM INTERNATIONAL. ASTM A240 - Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. *ASTM Book of Standards*, v. I, p. 12, 2004.

ATI METALS. *Technical data sheet AL-6XN PLUS*. Disponível em: <https://www.atimetals.com/Products/Documents/datasheets/stainless-specialty-steel/superaustenitic/al-6xn_plus_tds_en_v2.pdf>. Acesso em: 18 out. 2018.

CAMPOS, C. V. F. *Suscetibilidade à corrosão sob tensão dos aços AISI321 e 347 em meio de $H_2SO_4 + CuSO_4$* . Dissertação de mestrado. UFC. 2003.

CARDOSO, J. L. *Avaliação e comparação da resistência à corrosão por pites do aço super austenítico AL-6XN PLUSTM e dos aços inoxidáveis austeníticos da série AISI 304L, 316L e 317L*. Dissertação de Mestrado, UFC, 2011.

CARDOSO, J. L. *Evaluation of the precipitation of secondary phases on Co2 environment corrosion resistance of austenitic and superaustenitic stainless steel*. Tese de Doutorado, UFC, 2016.

ENNES, C. S. B. *CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL NÃO DESTRUTIVA DA DEGRADAÇÃO DE UM ESPELHO DE GERADOR DE GÁS INERTE CONSTRUÍDO EM AISI 310S*. UFF, 2013

FOUNDATION OF COMPUTATIONAL THERMODYNAMICS. *THERMO CALC*. 5. ed. Stockholm: Sweden, [s.d.].

GARCIA, A.; ALVARES, J.; SANTOS, C. A. DOS. *Ensaio dos Materiais*. 2^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: Como efetuá-las corretamente. *Quimica Nova*, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002.

GRUBB, J. F. *DATA SHEET AL-6XN Alloy*. Disponível em: <https://www.atimetals.com/Products/Documents/datasheets/stainless-specialty-steel/superaustenitic/al-6xn_tds_en_V2.pdf>. Acesso em: 26 out. 2018.

GUILHERME, L. H.; DE OLIVEIRA, M. F. O Estado da Arte da Precipitação de Fase Sigma em Aços Inoxidáveis Austeníticos: Foco na Liga AISI 316L. Departamento de Engenharia de Materiais - Universidade de São Paulo. *Anais...2012*

GUNN, R.N. *Duplex stainless steels. Microstructure, properties and applications*. Cambridge - England: Abington Publishing. 204 p. 2003.

HAO, Y. et al. The aging precipitation behavior of 20Cr-24Ni-6Mo super-austenitic stainless steel processed by conventional casting and twin-roll strip casting. *Materials Characterization*, v. 147, n. October 2018, p. 21–30, 2019.

IMOA (INTERNATIONAL MOLYBDENUM ASSOCIATION). Practical Guidelines for the Fabrication of High Performance Austenitic Stainless Steels. p. 3–12, 2010.

INFOSOLDA. *Ensaio Mecânico : Dureza*. Disponível em: <<http://www.infosolda.com.br/biblioteca-digital/livros-senai/ensaios-nao-destrutivos-e-mecanicos-livros-senai/212-ensaio-mecanico-dureza>>. Acesso em: 4 fev. 2019.

IRON AND STEEL SOCIETY, ISS. *Steel Products Manual: Stainless Steel*. ISS, Warrendale, 1999.

ISHIDA, M. A. *Avaliação comparativa de barras laminadas do aço AISI316L com e sem tratamento térmico de solubilização*. UFRS. Dissertação de Mestrado. 2009.

LIPPOLD, J. C.; KOTECKI, D.J. *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. John Wiley & Sons, Inc, 2005.

LLEWELLYN, D. T.; HUDD, R.C. *Steels: Metallurgy and Applications*. Butterworth-Heinemann, 3^o edição, 2000.

LO, K. H.; SHEK, C.H.; LAI, J.K.L. Recent developments in stainless steels. *Materials Science and Engineering R* 65. 39-104. 2009

LOPEZ, N.; CID, M.; PUIGGALI, M.; AZKARATE, I; PELAYO, A. Application of Double Loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation Test to Austenitic and Duplex Stainless Steels. *Materials Science and Engineering*. Vol. A229. 123-128, 1997.

KRAUTKRAMER. *Manual de Operação do Medidor de Dureza Portátil Krautkramer MIC-10. General Electric (GE)*. 2005. Disponível em: <https://docplayer.com.br/138391-Krautkramer-mic-10-ge-tecnologias-de-inspecao-manual-de-operacao-084-028-547-geinspectionstechnologies-com.html>. Acesso em: 30 dez. 2020.

MAJIDI, A. P.; STREICHER, M. A. The double loop reactivation method for detecting sensitization in AISI 304 stainless steel. *Corrosion*. Houston, Vol. 40, 11, 584-593. 1948.

MatWeb: Material Propety Data. Disponível em: <matweb.com/index.aspx>. Acesso em: 23 nov. 2020.

MENG, L.; XING, H.; SUN, J. Precipitation behavior in AL6XN austenitic stainless steel. *Materials Science Forum*, v. 654–656, p. 2330–2333, 2010.

MODENESI, P. J. *SOLDABILIDADE DOS AÇOS INOXIDÁVEIS*. 1^a ed. São Paulo: SENAI SP, 2001.

NILSSON, J. O. Overview Super duplex stainless steels. *Materials Science and Technology*. Vol. 8. 685-700. 1992.

PADILHA, A. F.; GUEDES L.C. *Aços inoxidáveis austeníticos - Microestrutura e propriedades*. Editora HEMUS. 1994.

PELLICCIONE, A.S.; MORAES, M.F.; GALVÃO, J.L.R.; MELLO, L.A.; SILVA, E.S. *Análise de falhas em equipamentos de processo*. Editora Interciência, 2012

PERDOMO, J. J.; SPRY, T.J. Sigma Phase Formation of Type 310 Stainless Steel in a Lime Kiln Burner Nozzle. *Materials selection and design. Materials performance; 46, 3/ ProQuest Science Journals*. 200

SEDRIKS, A. J. *Corrosion of stainless steels*. John Wiley & Sons Inc. New York. 1996.

SILVA, E. S. *Efeitos do Tratamento Térmico de Solubilização Sobre o Crescimento de Grão e o Grau de Sensitização dos Aços Inoxidáveis Austeníticos AISI 321 e AISI*. Dissertação de Mestrado, UFMA 2007.

SONG, Z. GANG; PU, E. XIANG. Precipitated phases of superaustenitic stainless steel 654SMO. *Journal of Iron and Steel Research International*, v. 24, n. 7, p. 743–749, 2017.

TAVARES, S. S. M. et al. Microstructural changes and corrosion resistance of AISI 310S steel exposed to 600-800 °C. *Materials Characterization*, v. 60, n. 6, p. 573–578, 2009.

TEKNIKGROUP. *AISI 310/310S – 1.4810/1.4845. Technical information. A – Stainless Steel group*. Disponível em: < <http://www.teknikgroup.com/stainlessgroup.htm>>. Acesso em: Abr. 2013.

TELLES, P.C.S. *Materiais para equipamentos de processo*. 6ª edição. LTC. Rio de Janeiro, 2003.

TEODORO, C.A.; *Estudo da Sensitização de Aços Inoxidáveis austeníticos e do inconel 600 por meio de método eletroquímico*. Tese de doutorado EPUSP. 1995.

THIAGO, V.L. *Avaliação de integridade em dutos com danos de deformação plástica causados por sobrecarga do solo*. Dissertação de mestrado. COPPE, UFRJ. 2011

VOORT, G. F. VANDER. *ASM Handbook Volume 9 Metallography and Microstructures. ASM Handbook*, v. 9, 2004