THIAGO FONTOURA DE ANDRADE

**PRECIPITAÇÃO DE FASE DE LAVES NO AÇO INOXIDÁVEL
SUPERFERRÍTICO 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb**

**São Paulo
2006**

THIAGO FONTOURA DE ANDRADE

**PRECIPITAÇÃO DE FASE DE LAVES NO AÇO INOXIDÁVEL
SUPERFERRÍTICO 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha
Professor Titular do Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo.

**São Paulo
2006**

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de dezembro de 2006.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Andrade, Thiago Fontoura de

Precipitação de fase de Laves no aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb / T.F. de Andrade. -- ed.rev. -- São Paulo, 2006.

p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Aço inoxidável superferrítico 2.Precipitação de fases intermetálicas 3.Fase de Laves I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Dedico este trabalho aos meus pais,

Manoel e Vera, com amor e gratidão.

AGRADECIMENTOS

Ao grande Deus criador do universo pela vida, sabedoria e equilíbrio nas horas difíceis.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha, pela sua enorme dedicação e paciência no desenvolvimento deste trabalho.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pelas instalações e equipamentos utilizados.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, que colaboraram na minha formação e realização deste trabalho.

À Prof^{ta} Dra. Andréa Madeira Kliauga e à Universidade Federal de São Carlos pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

À minha amada esposa Greicy pela compreensão, carinho e apoio durante a elaboração deste trabalho.

Às amigas Clara, Maysa, Janaina e Doris pelo auxílio sempre que necessário e pelo incentivo à realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE FIGURAS	ii
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Aços inoxidáveis de alto desempenho	3
1.2 Aços inoxidáveis superferríticos	4
1.2.1. Metalurgia física.....	6
1.2.2. Fases secundárias	13
1.2.2.1. Fase Sigma (σ)	14
1.2.2.2. Fase qui (χ)	15
1.2.2.3. Alfa linha (α')	16
1.2.2.4. Fases de Laves	17
1.2.2.4.1. Estrutura cristalográfica das fases de Laves	17
1.2.2.4.2. Fatores que contribuem para a ocorrência das fases de Laves ...	22
1.2.3. Cinética das reações de precipitação de fases	23
1.2.3.1. Precipitação de fases em aços inoxidáveis ferríticos	24
1.2.4. Efeito dos elementos de liga e propriedades mecânicas	31
1.2.4.1. Efeito dos elementos de liga em aços inoxidáveis ferríticos	31
1.2.4.2. Propriedades mecânicas em aços inoxidáveis ferríticos	34
1.2.5. Diagramas TTT	37
2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	42

3. MATERIAIS E MÉTODOS	43
3.1. Materiais	43
3.2. Tratamentos térmicos	43
3.3. Técnicas de análise microestrutural	44
3.3.1. Microscopia óptica	44
3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura	45
3.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão	46
3.3.4. Medidas de dureza e de microdureza	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1. Caracterização microestrutural inicial das amostras	48
4.2. Caracterização microestrutural das amostras envelhecidas	51
5. CONCLUSÃO	65
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição química de aços inoxidáveis ferríticos forjados de alto desempenho [2].....	2
Tabela 2: Fases secundárias que podem ocorrer em aços inoxidáveis de alto desempenho [9,13].....	13
Tabela 3: Parâmetros estruturais para as fases de Laves [21].....	20
Tabela 4: Exemplos de fases de Laves binárias tendo estruturas $MgCu_2$, $MgZn_2$ e $MgNi_2$ [21].....	21
Tabela 5: Efeito da quantidade de elementos intersticiais (C e N) e da adição de elementos estabilizadores (Ti e Nb) na ductibilidade do aço ferrítico tipo 444 [32].....	34
Tabela 6: Especificação das propriedades mecânicas mínimas para chapas e folhas ASTM dos aços ferríticos de alto desempenho [2].....	35
Tabela 7: Composição química, em porcentagem em massa, do aço inoxidável utilizado [11].....	43
Tabela 8: Composição química (% em massa) dos principais elementos da fase ferrítica determinadas por análise por dispersão de energia do aço inoxidável superferrítico solubilizado a 1050 °C por 30 minutos.....	50
Tabela 9: Cálculo de cromo e níquel equivalente para os aços 28Cr-4Ni-2Mo e 25Cr-3Mo-4Ni.....	52
Tabela 10: Composição química das fases da figura 35B determinada por EDS na amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de fases ferro-cromo mostrando a estabilidade da fase sigma (σ) e alfa linha (α') por uma ampla faixa de cromo [9].....	7
Figura 2: Secção do diagrama do sistema ferro-cromo-níquel a 1100 °C mostrando a faixa de composição geral dos aços inoxidáveis de alto desempenho ferrítico, dúplex e austenítico [10].....	8
Figura 3: Secção isotérmica do sistema ferro-cromo-níquel a 650 °C, mostrando a estabilidade da fase sigma na faixa de composição de muitos aços de alto desempenho [10].....	9
Figura 4: Secção isotérmica do sistema ferro-cromo-níquel a 650 °C, mostrando a presença de fases secundárias [8,10].....	10
Figura 5: Cortes isotérmicos a 1093 e a 816 °C do diagrama Fe-Cr-Ni-Mo para 70% de Fe [8,11].....	11
Figura 6: Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis em função do cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}) [3,12].....	12
Figura 7: Cortes do diagrama Fe-Cr-Mo para 20%Cr (a), 24%Cr (b) e 28%Cr (c) [16].....	16
Figura 8: Ilustração da rede dos átomos A e B na estrutura tipo C15 [21].....	18
Figura 9: Ilustração da rede dos átomos A e B na estrutura tipo C14 [21].....	19
Figura 10: Ilustração da rede dos átomos A e B na estrutura tipo C36 [21].....	19
Figura 11: Diagrama tempo-temperatura-precipitação para a liga com Nb e Al [13].....	26
Figura 12: Diagrama tempo-temperatura-precipitação para a liga com Nb e Ti [13].....	26

Figura 13: Diagramas TTT para ligas contendo 20(a), 24(b) e 28%(c) de cromo e 0 (i), 2 (ii) e 3,5% (iii) de molibdênio [16]	28
Figura 14: Efeito do molibdênio na formação das fases sigma (σ) e qui (χ) no sistema Fe-28%Cr-Mo [16].....	29
Figura 15: Efeito do molibdênio na resistência à fluência do aço 18Cr-Nb-Ti obtido após 100 horas a 870 °C sob uma tensão de 8,2 MPa [22].....	32
Figura 16: Influência da adição de níquel na curva de transição dúctil-frágil do aço inoxidável superferrítico 29%Cr-4%Mo-0,5%Nb, obtida por meio de ensaio de impacto, utilizando corpos de prova de 2 mm de espessura [7].....	33
Figura 17: Efeito do nitrogênio na tenacidade no aço inoxidável ferrítico 17Cr 0,010-0,057N 0,005C tratado termicamente a 850 °C + 1150 °C por uma hora e temperado em água [33].....	36
Figura 18: Efeito do carbono na tenacidade no aço inoxidável ferrítico 17Cr 0,002-0,061C 0,010N tratado termicamente a 850 °C + 1150 °C por uma hora e temperado em água [33].....	36
Figura 19: Influência da espessura da chapa na curva de tenacidade medida em corpos de prova chanfrados em V para o aço superferrítico industrial 29%Cr-4%Mo-0,5%Ti [13].....	37
Figura 20: Diagrama TT isotérmico para precipitação de várias fases no aço inoxidável superferrítico contendo 26%Cr, 1-4%Mo e 0-4%Ni [9]	40
Figura 21: Diagrama TTT para precipitação de fase sigma. As linhas representam 10, 50 e 90% de transformação, obtidas a partir de medidas magnéticas [11]	41

Figura 22: Diagrama TTT para precipitação de fase sigma. As linhas representam 10, 50 e 90% de transformação, obtidas a partir de medidas de fração volumétrica por metalografia quantitativa [11].....	41
Figura 23: Amostra solubilizada a 1050 °C por 30 minutos e resfriada em água. Superfície de laminação. Microscopia óptica. Ataque KOH eletrolítico.....	49
Figura 24: Espectros de dispersão de energia da matriz ferrítica da micrografia da figura 23.....	50
Figura 25: Micrografia da amostra envelhecida a 850 °C por 4 horas mostrando a presença de fase sigma nos contornos de grão.....	51
Figura 26: Diagrama de Schaeffler para os aços 25Cr-4Ni-3Mo (em vermelho) e 28Cr-4Ni-2Mo (em azul).....	52
Figura 27: Corte isotérmico a 816 °C do diagrama Fe-Cr-Ni-Mo para 70% de Fe [8,11].....	54
Figura 28: Diagrama esquemático ilustrando a seqüência de precipitação de fase sigma no aço inoxidável superferrítico [44].....	55
Figura 29: MEV realizada na amostra envelhecida a 850 °C por 4 horas. (A) micrografia de elétrons secundários, (B) micrografia de elétrons retroespalhados.....	56
Figura 30: Micrografia de elétrons secundários obtida na amostra envelhecida a 850 °C por 4 horas.....	57
Figura 31: Análise por EDS da fase intermetálica circulada na micrografia da amostra envelhecida a 850 °C por 4 horas.....	58
Figura 32: Análise por EDS da fase intermetálica circulada na micrografia da amostra envelhecida a 850 °C por 4 horas.....	58

Figura 33: Micrografia de elétrons secundários obtida na amostra envelhecida a 850 °C por 3 horas que mostra a fase de Laves no contorno de grão, envolvida pela fase sigma.....	59
Figura 34: Micrografia de elétrons secundários no ponto triplo do contorno de grão da amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos.....	60
Figura 35: Microscopia eletrônica de transmissão realizada na amostra envelhecida a 850°C por 30 minutos. (A) Difração de elétrons em área selecionada da fase de Laves no contorno de grão. (B) Imagem por elétrons transmitidos do contorno de grão.....	61
Figura 36: Diagrama ilustrando a dissolução de cromo e de silício na fase de Laves do tipo Fe_2Nb e na fase intermetálica do tipo Fe_2Nb_3 , na faixa de temperaturas entre 650 e 950 °C, após 100 horas de exposição [45].....	63
Figura 37: Microestrutura da liga 25Cr-4Ni-3Mo envelhecido por 100 minutos a 900 °C, extraída da referência [13]. A seta indica a fase qui com uma morfologia típica (finger-like).....	64

**PRECIPITAÇÃO DE FASE DE LAVES NO AÇO INOXIDÁVEL
SUPERFERRÍTICO 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb**

Thiago Fontoura de Andrade

RESUMO

Estudos anteriores de precipitação, em outros aços superferríticos, constatarem a ocorrência de precipitação das fases sigma, qui, de Laves e até de austenita, que no posterior resfriamento pode se transformar em martensita. O objetivo principal do presente trabalho foi estudar a precipitação de fases de Laves no aço inoxidável superferrítico X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (Werkstoff-Nr. 1.4575). Para isto foram utilizadas algumas técnicas complementares de análise microestrutural, tais como microscopia óptica, eletrônica de varredura (MEV) e eletrônica de transmissão (MET). A composição química das fases foi estudada por análise de raios X por dispersão de energia tanto no MEV como no MET. A estrutura cristalina das fases foi estudada por difração de elétrons em área selecionada no MET. A fase que se precipita em maior quantidade no aço 1.4575 é a fase sigma. No entanto, também foram identificadas de maneira inequívoca, nos contornos de grãos, após envelhecimento a 850 °C, pequenas quantidades de fase de Laves do tipo $MgZn_2$, com estrutura hexagonal compacta e composição química $(Fe,Cr,Ni)_2(Nb,Mo,Si)$. O crescimento da fase de Laves é inibido pelo envolvimento da fase sigma, que também precipita nos contornos de grãos, mas em maior quantidade. Não foram detectadas as presenças das fases qui e austenita na temperatura estudada.

LAVES PHASE PRECIPITATION IN A 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb SUPERFERRITIC STAINLESS STEEL

Thiago Fontoura de Andrade

ABSTRACT

Previous precipitation studies in other superferritic stainless steels observed the occurrence of precipitations of sigma, chi and Laves phases and even of austenite, which on subsequent cooling may transform into martensite. The main objective of the present work was to study the Laves phase precipitation in a X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (Werkstoff-Nr. 1.4575) superferritic stainless steel. Therefore, several complementary techniques have been employed such as optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The chemical composition of the phases has been studied using X-ray energy dispersive analysis both in SEM and TEM. Crystal structure of the phases has been analyzed using selected area electron diffraction in the TEM. The phase that precipitates in larger quantity in the 1.4575 steel is the sigma phase. However, it has been identified, in an unequivocal manner, on grain boundaries, after aging at 850 °C, small quantities of Laves phase of the $MgZn_2$ type, with a compact hexagonal structure and a chemical composition of $(Fe,Cr,Ni)_2(Nb,Mo,Si)$. Growth of the Laves phases is inhibited through the involvement of the sigma phase, which precipitates in higher quantities on grain boundaries. No chi and austenite phases have been detected in the studied temperature.

1. INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são materiais largamente utilizados nas mais diversas aplicações tais como a indústria química, petroquímica, geração de energia, bombas, implantes e instrumentos cirúrgicos além de uma infinidade de outros produtos de uso doméstico e comercial [1-4].

Fundamentalmente, os aços inoxidáveis são baseados nos sistemas ferro-cromo, ferro-cromo-carbono e ferro-cromo-níquel, mas podem conter adições de outros elementos de liga tais como molibdênio, manganês, silício, cobre, titânio, nióbio, vanádio e nitrogênio, que alteram as suas microestruturas e propriedades. De acordo com a microestrutura, os aços inoxidáveis podem ser classificados como austeníticos, ferríticos, dúplex (ferríticos-austeníticos) e martensíticos. Existem também os aços endurecíveis por precipitação, conhecidos por PH do inglês “Precipitation Hardening”, cujas matrizes podem ser martensíticas, semi-austeníticas ou austeníticas e são habitualmente classificados separadamente como aços inoxidáveis PH [2].

Os aços inoxidáveis ferríticos foram descobertos em 1911 e são materiais relativamente antigos e tradicionais [3,4]. O teor de cromo das composições mais utilizadas de aços inoxidáveis ferríticos se situa, com poucas exceções, abaixo de 20% em massa, pois os problemas de tenacidade que essa família de aços apresenta são acentuados com o aumento do teor de cromo. A fragilização dos aços inoxidáveis ferríticos pode ter diversas causas, mas, sem dúvida, o carbono e o nitrogênio desempenham um papel muito importante na maioria dos casos. O desenvolvimento dos processos metalúrgicos de redução de carbono em larga escala, tais como AOD (“argon-

oxygen decarburization”) e VOD (“vacuum-oxygen decarburization”), abriram novas perspectivas para os aços com baixo teor de intersticiais, dentre eles os inoxidáveis ferríticos (tabela 1). O aumento do teor de cromo para valores acima de 25%, assim como as adições de molibdênio (forte elemento ferritizante) levaram ao desenvolvimento dos aços superferríticos. Além disto, a combinação de alto cromo com alto molibdênio e baixo carbono, permitiu a adição de níquel, sem que ocorresse a desestabilização da ferrita. Um exemplo típico de aço inoxidável superferrítico é a composição especificada pela norma alemã para o aço DIN X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (DIN W. Nr. 1.4575). Suas maiores aplicações ocorrem nas indústrias químicas, petroquímica, papel e celulose e em instalações de dessalinização [5].

Tabela 1: Composição química (% em massa) de aços inoxidáveis ferríticos forjados de alto desempenho [2].

Nome	Número UNS	C	N	Cr	Ni	Mo	Outros	PRE
Tipo 444	S44400	0,025	0,035	17,5 - 19,5	1	1,75 - 2,5	Ti, Nb	23
26-1S	S44626	0,06	0,04	25 - 27	0,5	0,75 - 1,50	Ti	27
E-BRITE 26-1	S44627	0,01	0,015	25 - 27	0,5	0,75-1,5	Nb	27
MONIT	S44635	0,025	0,035	24,5 - 26	3,5 - 4,5	3,5 - 4,5	Ti, Nb	36
SEA - CURE	S44660	0,03	0,04	25 - 28	1,0 - 3,5	3,0 - 4,0	Ti, Nb	35
AL 29-4C	S44735	0,03	0,045	28 - 30	1	3,6 - 4,2	Ti, Nb	40
AL 29-4-2	S44800	0,01	0,02	28 - 30	2,0 - 2,5	3,5 - 4,2	-	40

Obs.: PRE – “Pitting Resistance Equivalent”; quanto maior for este número, maior será a resistência à corrosão por pite. $PRE = \%Cr + 3,3\%Mo + 16\%N$, com a porcentagem dos elementos em massa [2].

A presença de altos teores de elementos de liga no aço tem algumas conseqüências negativas quanto à estabilidade microestrutural. Aços com altos teores de cromo e de molibdênio, como é o caso do aço DIN 1.4575, são susceptíveis à precipitação das fases sigma (σ) e qui (χ). Ferritas contendo mais de 18% de cromo são

também susceptíveis à chamada fragilização de 475 °C, causada pela fase alfa linha (α'). A presença dessas fases na microestrutura tem efeitos negativos tanto na tenacidade como na resistência à corrosão [5].

Os aços inoxidáveis ferríticos possuem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) e são ferromagnéticos a temperatura ambiente. Estas ligas possuem de 11% a 29% de cromo, baixo carbono e freqüentemente nenhum níquel. Os ferríticos com 11% de cromo possuem baixa resistência à corrosão, baixo custo e grande aceitação nos sistemas de exaustão da indústria automobilística, reservatórios e outras aplicações funcionais. As ligas contendo entre 16 e 17% de cromo são muito utilizadas em utensílios de cozinha e em alguns dispositivos de calibração. Os aços inoxidáveis ferríticos contendo entre 18 e 29% de cromo tem sido usado crescentemente em aplicações que exigem elevada resistência à corrosão e oxidação. O teor de intersticiais (C e N) destes aços deve ser muito baixo.

1.1 Aços inoxidáveis de alto desempenho

Os aços inoxidáveis de alto desempenho são uma família de aços que têm uma resistência à corrosão distintamente superior em uma variedade de ambientes agressivos, quando comparado com os aços inoxidáveis padrão. Sua superioridade em resistir à corrosão por pites (“pitting-corrosion”) e à corrosão sob tensão é especialmente evidente em ambientes contendo íons de cloro. Este desempenho é obtido usando um alto nível de elementos de liga tais como cromo, níquel, molibdênio e

nitrogênio (inoxidáveis austeníticos) e com baixíssima quantidade de carbono para preservar esta resistência enquanto ele é trabalhado a quente e soldado.

1.2 Aços inoxidáveis superferríticos

Os aços inoxidáveis superferríticos foram desenvolvidos em meados de 1970 como alternativas de baixo custo para as ligas de titânio e superligas de níquel – molibdênio para aplicação em ambiente salobro e água do mar. Essas ligas têm estrutura ferrítica com alto teor de cromo e molibdênio. O resultado é um material com maior resistência à corrosão que os aços inoxidáveis austeníticos ou dúplex, e aproximadamente a mesma resistência que o titânio não ligado. Portanto eles são aplicáveis em quase todas as condições envolvendo água [6].

Os aços superferríticos foram inicialmente desenvolvidos para meios contendo cloretos, particularmente tubos condensadores resfriados pela água do mar. Graus de aços superferríticos contendo baixo teor de níquel e estabilizados com titânio, mostram uma resistência excepcional à corrosão sob tensão em ambientes ricos em cloretos. Em trocadores de calor para indústria química, a resistência geral à corrosão é tão importante quanto a resistência à corrosão em água do mar, desde que o metal seja exposto a dois ambientes corrosivos. Os aços inoxidáveis superferríticos têm mostrado uma ótima resistência em diversos meios químicos e petroquímicos.

O alto módulo elástico (maior que 200 GPa) do aço inoxidável superferrítico dá aos tubos uma excelente resistência à carga vibracional e torna possível paredes mais finas. O coeficiente de expansão térmica é significativamente menor que os aços

inoxidáveis austeníticos ($11,7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para o AISI 430 e $17,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para o AISI 316 à 400 °C, por exemplo). Além disso, a susceptibilidade dos aços inoxidáveis austeníticos à corrosão localizada limita sua aplicação em meios contendo íons cloreto. Por exemplo, em água do mar, os aços inoxidáveis austeníticos são propensos à corrosão por fresta. Entretanto, a resistência para ambos os tipos de corrosões, por pite e por fresta, é aumentada notavelmente pelo aumento da quantidade de cromo e molibdênio [6].

Combinando o alto teor de cromo com adição de molibdênio e baixo teor de carbono é possível a adição de níquel, sem que ocorra a desestabilização da ferrita. O principal efeito do níquel é o de melhorar a tenacidade, embora ele também desempenhe papel positivo na resistência à corrosão em condições redutoras e melhore a resistência à corrosão por pites e em frestas [7].

O progresso na tecnologia de fusão tornou possível a produção dos aços inoxidáveis superferríticos ricos em cromo e molibdênio com baixíssima quantidade de nitrogênio e carbono. As tecnologias disponíveis tornaram possíveis dois níveis de elementos intersticiais distintos, dependendo da técnica empregada. O refinamento por vácuo produz quantidades de carbono e nitrogênio menores que 250 ppm, enquanto que o processo AOD (“Argon-Oxygen Decarburization”) leva a valores maiores, tipicamente menores que 0,07%. Por causa do efeito nocivo da precipitação de nitretos e carbonetos de cromo nas resistências a corrosão e ao impacto, aços feitos em AOD são estabilizados pela adição de titânio e nióbio, que fixam o carbono e nitrogênio na forma de carbonetos e nitretos respectivamente.

O aumento do custo do Ni e as novas propriedades do aço superferrítico tornaram essas ligas vantajosas em relação às austeníticas. Além disso, apresenta maior

ductilidade e são mais resistentes à corrosão por pites e por frestas, em relação aos aços inoxidáveis ferríticos tradicionais, quando expostos à água do mar, e apresentam excelente resistência à corrosão sob tensão em meios contendo íons cloreto [8]. Suas maiores aplicações ocorrem nas indústrias petroquímicas, químicas, papel e celulose e em instalações de dessalinização.

1.2.1 Metalurgia física

Os aços inoxidáveis ferríticos são estruturalmente simples, consistindo de uma matriz ferrítica cúbica de corpo centrado. O diagrama da figura 1 do sistema binário ferro-cromo dá uma boa descrição da formação das fases em aços inoxidáveis ferríticos. Quando o carbono e o nitrogênio são estabilizados pelo titânio e pelo nióbio, para níveis de cromo até 11%, o aço será composto inteiramente por ferrita. A fase sigma pode se formar nestas ligas com teor de cromo acima de aproximadamente 20% e em aços com teores menores de cromo quando houver a presença de molibdênio. Evidências da presença de alfa linha foram detectadas nestes aços com teores de cromo a partir de 12% quando expostos a altas temperaturas por tempo prolongado em serviço. A fase alfa linha se formará rapidamente em ferrita contendo cromo acima de 18%. O molibdênio e outros elementos de liga afetarão as faixas de estabilidade e a cinética de formação dessas e outras fases secundárias [9].

Figura 1: Diagrama de fases ferro-cromo mostrando a estabilidade da fase sigma e alfa linha por uma ampla faixa de cromo [9].

Os aços inoxidáveis de alto desempenho são melhor compreendidos microestruturalmente examinando o sistema ternário ferro-cromo-níquel e considerando as modificações introduzidas pela adição de outros elementos de liga. Este sistema ternário é útil para delinear as duas fases primárias, ferrita e austenita, que distinguem as três famílias estruturais.

A figura 2 mostra a secção isotérmica do diagrama ternário do sistema ferro-cromo-níquel a 1100 °C. Esta secção proporciona uma boa visualização do equilíbrio de fases primárias para os diferentes tipos de aços inoxidáveis. Neste diagrama a região de maior interesse para este trabalho é aquela que inclui as quantidades de ferro na faixa de

50% a 70% e quantidades de cromo (mais molibdênio) entre 20% e 30%. As regiões em destaque na figura 2 mostram a faixa de composição geral para as três famílias de ligas de alto desempenho: totalmente austenítico dentro do campo gama (γ), totalmente ferrítico dentro do campo alfa (α), e duplex dentro do campo alfa mais gama ($\gamma + \alpha$).

Figura 2: Secção do diagrama do sistema ferro-cromo-níquel a 1100 °C mostrando a faixa de composição geral dos aços inoxidáveis de alto desempenho ferrítico, dúplex e austenítico [10].

A secção do diagrama da figura 2 mostra que em altas temperaturas não há existência de fases secundárias. A presença de fases secundárias começa a acontecer de forma estável normalmente abaixo da temperatura de 1000 °C. A fase sigma é a fase secundária mais encontrada nos aços inoxidáveis de alto desempenho, como mostra a secção do sistema ternário ferro-cromo-níquel a 650 °C na figura 3. A partir desta secção, constata-se que uma grande quantidade de sigma pode ocorrer em aços

inoxidáveis ferríticos e dúplex com alto teor de cromo, bem como na maioria dos graus austeníticos [10].

Figura 3: Secção isotérmica do sistema ferro-cromo-níquel a 650 °C, mostrando a estabilidade da fase sigma na faixa de composição de muitos aços de alto desempenho [10].

O diagrama ferro-cromo-níquel na figura 4 mostra que adição de Mo ao sistema Fe-Cr estabiliza a ferrita, amplia o campo de existência da fase sigma e causa o aparecimento de três outras fases: a fase de Laves η (Fe_2Mo), a fase μ (Fe_7Mo_6) e a fase intermetálica χ ($\text{Fe}_{36}\text{Cr}_{12}\text{Mo}_{10}$). Para os teores de molibdênio encontrados nos aços inoxidáveis ferríticos comerciais, a fase μ (Fe_7Mo_6) não ocorre [8].

Figura 4: Secção isotérmica do sistema ferro-cromo-níquel a 650 °C, mostrando a presença de fases secundárias [8,10].

A figura 5 apresenta cortes isotérmicos do diagrama Fe-Cr-Ni-Mo a 1093 e a 816 °C para 70% de ferro. É interessante analisar a posição de uma liga contendo 4% de níquel e 2% de molibdênio, similar ao aço X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (DIN W. Nr. 1.4575), no sistema 70%Fe-Cr-Ni-Mo. Utilizando-se todos os cortes isotérmicos (1204, 1093, 982, 899 e 816 °C) disponíveis na referência [8], pode-se concluir que após tratamento térmico de solubilização a 1050 °C, esta liga deve ser totalmente ferrítica. Por outro lado, quando tratada termicamente abaixo de 900 °C, uma liga contendo 4% de níquel e 2% de molibdênio pode cair dentro tanto do campo bifásico ($\alpha + \sigma$), como dentro do campo trifásico ($\alpha + \sigma + \gamma$). Portanto, enquanto a precipitação de fase sigma é praticamente certa, a formação de austenita durante o envelhecimento do aço X 1

CrNiMoNb 28 4 2 abaixo de 900°C não pode ser descartada. Ainda com auxílio do diagrama da figura 5, pode-se concluir que o teor de molibdênio do aço não é suficiente para propiciar a formação de fases mais ricas em molibdênio tais como χ , η e μ , em ordem decrescente de probabilidade. Portanto, a formação de fase χ em ligas com menos de 3% de molibdênio e 4% de níquel é pouco provável [11].

Figura 5: Cortes isotérmicos a 1093 e a 816 °C do diagrama Fe-Cr-Ni-Mo para 70% de Fe [8,11].

Para se avaliar o efeito de todos os elementos que constituem os aços inoxidáveis na estrutura obtida após a solidificação, Schaeffler desenvolveu um diagrama através de resultados práticos para prever a microestrutura após a solidificação. Um exemplo desse diagrama pode ser visto na figura 6. Schaeffler propôs expressões que agrupam os elementos de liga conforme os seus efeitos ferritizantes e austenitizantes, denominados, respectivamente, por cromo equivalente e níquel

equivalente. O método de Schaeffler entretanto é uma avaliação grosseira da microestrutura em função da composição química, além de não levar em conta o efeito da taxa de resfriamento e do tempo de envelhecimento [3, 12].

Figura 6: Diagrama de Schaeffler para aços inoxidáveis em função do cromo equivalente (Cr_{eq}) e níquel equivalente (Ni_{eq}) [3,12] .

1.2.2 Fases secundárias

As fases secundárias que são geralmente encontradas nos diversos aços inoxidáveis estão relacionadas na tabela 2. Estas fases podem ser classificadas como carbonetos, nitretos, ou compostos intermetálicos.

Tabela 2: Fases secundárias que podem ocorrer em aços inoxidáveis de alto desempenho [9,13].

Fase	Símbolo	Tipo	Fórmula	Faixa de Temperatura	Célula Unitária
Carboneto de cromo	-	M_7C_3	$(Cr, Fe, Mo)_7C_2$	950-1050 °C	Pseudo-Hexagonal
Carboneto de cromo	-	$M_{23}C_6$	$(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$	600-950 °C	CFC
Carboneto de cromo	-	M_6C	$(Cr, Fe, Mo)_6C$	700-950 °C	CFC
Nitreto de cromo	-	M_2N	$(Cr, Fe)_2N$	650-950 °C	Hexagonal
Nitreto de cromo	-	MN	CrN	-	CFC
Nitreto de Fe-Mo	-	M_5N	$Fe_5Mo_{13}N_4$	550-600 °C	-
Nitreto de Nb-Cr	Z	MN	$(NbCr)N$	700-1000 °C	Tetragonal
Carbo-nitreto de titânio	-	MC	Ti(CN)	700 °C-t.f.	CFC
Carbo-nitreto de nióbio	-	MC	Nb(CN)	700 °C-t.f.	CFC
Sigma	σ	A_xB_y	$(Fe, Ni)_x(Cr, Mo)_y$	550-1050 °C	TCC
Qui	χ	$A_{48}B_{10}$	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}(FeNi)_{36}Cr_{18}(TiMo)_4$	600-900 °C	CCC
Alfa linha	α'	-	CrFe(Cr 61-83%)	350-550 °C	CCC
Laves	η	A_2B	$(Fe, Cr)_2(Mo, Nb, Ti, Si)$	550-900 °C	HC
R	R	-	$Fe_{22}Mo_{18}Cr_{13}; (FeNi)_{10}Cr_5Mo_3Si_2$	550-650 °C	Romboédrica
Tau	τ	-	-	550-650 °C	Ortorrômbica

Os elementos Cr, Mo, Ni, Ti e Nb têm influência marcante na cinética de precipitação a alta temperatura de fases intermetálicas frágeis, a seguir estão descritas as características das principais fases intermetálicas que podem ser encontradas nos aços inoxidáveis.

1.2.2.1.Fase sigma (s)

A fase sigma pode se formar em praticamente todos os aços inoxidáveis de alto desempenho e é provavelmente a mais importante fase secundária em termos de efeitos nas propriedades mecânicas e de corrosão [3,14]. Como o alto teor de cromo e molibdênio em solução sólida é um fator essencial para esse tipo de aço, minimizar a ocorrência da fase sigma pode significar o sucesso no desempenho dos aços inoxidáveis de alta liga. A cinética de precipitação e a alta temperatura de solubilização desta fase tornam difícil a manufatura destes aços livres de sigma. Observa-se que um aumento nos teores de cromo e de molibdênio desloca o início de precipitação para tempos mais curtos e temperaturas mais altas. Por exemplo, em aços contendo 18% de cromo, a precipitação de sigma ocorre por volta de 550 °C e demanda de 1000 a 10.000 horas. Já em aços contendo 17% de cromo e 2% de molibdênio, a precipitação de sigma ocorre a 600 °C em apenas 200 horas, enquanto que em aços contendo 28% de cromo e 5% de molibdênio, grandes quantidades de sigma precipitam em poucos minutos a 900 °C [11]. A temperatura limite superior da estabilidade da fase sigma é ao redor de 1050 °C. A precipitação geralmente ocorre nos contornos de grão ferríticos. A formação da fase sigma resulta no empobrecimento do cromo e molibdênio nas regiões adjacentes aos

contornos de grão da matriz, e se acredita ser este o motivo da redução da resistência à corrosão na região próxima a fase sigma. Esta fase também afeta negativamente a ductibilidade e a tenacidade porque ela é muito dura e frágil [15].

1.2.2.2. Fase qui (χ)

A fase χ se forma na mesma faixa de temperatura da fase sigma, mas em uma fração muito menor. Se bem desenvolvida, a fase qui pode ser distinguida opticamente da fase sigma pela sua morfologia em bloco e maior refletividade. A ocorrência de fase qui nos aços inoxidáveis ferríticos está condicionada a um teor mínimo de molibdênio, conforme ilustram os diagramas da figura 7. Por exemplo, por volta de 600 °C, cerca de 2% em peso de molibdênio são em princípio suficientes para a formação de fase qui (χ). Por outro lado, o mesmo trabalho destaca que a 700 °C, 10000 horas de envelhecimento são insuficientes para que o equilíbrio seja atingido [16]. Portanto, é muito provável que em muitos trabalhos nos quais a presença da fase qui (χ) não foi mencionada, o tempo de envelhecimento não tenha sido suficiente para atingir o equilíbrio.

Com relação às propriedades do aço, a fase qui (χ) geralmente reduz a tenacidade e a resistência à corrosão, porém se tem dificuldade de quantificar estes efeitos, porque ela sempre ocorre em menor quantidade que a fase sigma [15].

Figura 7: Cortes do diagrama Fe-Cr-Mo para 20%Cr (a), 24%Cr (b) e 28%Cr (c)

[16].

1.2.2.3. Alfa linha (a')

Esta fase é rica em cromo e é responsável pela conhecida fragilidade a 475 °C que ocorre nos aços ferríticos e na ferrita dos aços dúplex. Ela precipita muito fina, é coerente com a matriz ferrítica e sua presença é acompanhada por um aumento na dureza, perda de resistência à corrosão e redução da tenacidade. Isto ocorre na faixa de 350-550 °C, então a maior temperatura de serviço é limitada para valores ao redor de 300 °C para aços inoxidáveis ferríticos. Sua cinética de formação depende fortemente

do teor de cromo do aço e é em geral mais lenta que as dos precipitados de maior temperatura (sigma e qui). [17,18]

1.2.2.4. Fases de Laves

As fases de Laves representam o maior grupo entre os compostos intermetálicos, tendo mais de 1400 tipos entre binários e ternários. Os primeiros estudos sobre estes tipos de estruturas foram realizados por Laves, Witte e seus colaboradores, por isso este grupo de fases é freqüentemente chamado de fases de Laves [19].

As fases de Laves pertencem à classe das fases de Frank-Kasper que apresentam estruturas topologicamente compactas. A fórmula geral do composto binário é AB_2 com o átomo A maior no centro de um poliedro de Frank-Kasper composto de 16 átomos e o átomo B menor no centro do icosaédro. O número de coordenação para o átomo A é 16 (4 átomos A e 12 átomos B) e 12 (6 átomos A e 6 átomos B) para o átomo B.

1.2.2.4.1. Estrutura cristalográfica das fases de Laves

Existem três modelos estruturais baseados no magnésio para as fases de Laves binárias: $MgCu_2$ tipo cúbico (C15), $MgZn_2$ tipo hexagonal (C14) e $MgNi_2$ tipo hexagonal (C36) [20].

A estrutura tipo MgCu_2 (C15) é cúbica de faces centradas, pertencendo ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}(\text{O}_h^7)$ com oito fórmulas unitárias por célula cúbica unitária não primitiva. Os parâmetros de rede são apresentados na tabela 3.

A sub-rede A da estrutura MgCu_2 é definida como uma rede de diamante cúbico, enquanto a sub-rede B pode ser descrita em termos de tetraedros B4 dividindo todos os seus vértices de um jeito que cada par de tetraedros fundidos adota uma conformação balanceada, como mostra a figura 8.

Figura 8: Ilustração da rede dos átomos A e B na estrutura tipo C15 [21].

A estrutura tipo MgZn_2 (C14) é hexagonal, pertencendo ao grupo espacial $\text{P6}/\text{mmc} (\text{D}_{6h}^4)$ com quatro fórmulas por unidade de célula. Os parâmetros de estrutura estão listados na tabela 3.

A sub-rede A da estrutura MgZn_2 é definida como rede de diamante hexagonal e é mostrada na figura 9. A sub-rede B é novamente composta por tetraedros B4 apesar de um arranjo distinto da estrutura do MgCu_2 . Como mostra a figura 9, o tetraedro está com parte dos vértices e faces alternadas ao longo do eixo c. Isso forma cadeias do tipo bipiramidal trigonal fundida pelas pontas.

Figura 9: Ilustração da rede dos átomos A e B na estrutura tipo C14 [21].

A estrutura tipo MgNi_2 (C36) também pertence ao grupo espacial hexagonal $P6/mmc$ (D_{6h}^4), porém este possui oito fórmulas por unidade de célula. Os parâmetros atômicos estão listados na tabela 3. A estrutura do MgNi_2 é uma mistura das estruturas do MgCu_2 e MgZn_2 , como mostra a figura 10 [21].

Figura 10. Ilustração da rede dos átomos A e B na estrutura tipo C36 [21].

Tabela 3: Parâmetros estruturais para as fases de Laves [21].

MgCu₂ (C15) Fd3m(O_h⁷)

Átomo	Sítio	Simetria	Coordenadas
A (Mg)	8(a)	43m (T _d)	0,0,0 ...
B (Cu)	16(d)	3m (D _{3d})	5/8, 5/8, 5/8...

MgZn₂ (C14) P6/mmc (D_{6h}⁴)

Átomo	Sítio	Simetria	Coordenadas
A (Mg)	4(f)	3m (C _{3v})	1/3, 2/3, z ... ^a)
B1 (Zn)	2(a)	3m (D _{3d})	0,0,0...
B2 (Zn)	6(h)	Mm2 (C _{2v})	x, 2x, 1/4... ^a)

^a) Estrutura idealizada onde as ligações A-A, A-B e B-B são iguais. x=5/6 e

z=1/16

MgNi₂ (C36) P6/mmc (D_{6h}⁴)

Átomo	Sítio	Simetria	Coordenadas
A1 (Mg)	4(e)	3m (C _{3v})	0,0,z ₁ ... ^a)
A2 (Mg)	4(f)	3m (C _{3v})	1/3, 2/3, z ₂ ... ^a)
B1 (Ni)	6(g)	2/m (C _{2h})	1/2,0,0...
B2 (Ni)	6(h)	Mm2 (C _{2v})	x, 2x, 1/4... ^a)
B2 (Ni)	4(f)	3m (C _{3v})	1/3, 2/3, 1/8...

^a) Estrutura idealizada. x=1/6 e z₁=3/32 e z₂=27/32

A tabela 4 traz exemplos de alguns destes compostos intermetálicos que têm a estrutura de Laves. Pela tabela, nota-se que o átomo A é um metal eletropositivo, como um metal alcalino, alcalino terroso, lantanídeo ou actinídeo, enquanto o metal B é um metal de transição menos eletropositivo (e.g. grupo VII ou VIII) ou metal nobre.

Tabela 4: Exemplos de fases de Laves binárias tendo estruturas MgCu_2 , MgZn_2 e MgNi_2 [21].

MgCu₂	MgZn₂	MgNi₂
- MAl_2 (M= Ca, TR ^a , AC ^b)	- CsK_2 , CsNa_2	- CdCu_2
- MBi_2 (M= K, Rb, Cs)	- CaLi_2 , HfAl_2	- TaCo_2
- CaM_2 (M= Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)	- MCr_2 (M= Ti, Zr, Hf, Nb, Ta)	- MCr_2 (M= Ti, Zr, Hf)
- BaM_2 (M= Rh, Pd, Pt)	- MFe_2 (M= Sc, Ti, Nb, Ta, Mo, W)	- MFe_2 (M= Sc, Zr, Hf)
- MCr_2 (M= Hf, Nb)		- MZn_2 (M= Nb, Ta)
- MFe_2 (M= TR, Y, Zr, U)	- MMn_2 (M= TR, Sc, Y, Ti, Zr, Hf)	
- MCo (M= TR, AC, Sc, Y, Ti, Zr, Ta, Nb)	- MOs_2 (M= TR, Sc, Y, Zr, Hf)	
- YMn_2 , ScRe_2 , ScNi_2 , YNi_2 , ZrV_2 , ZrMo_2	- MRe_2 (M= TR, Sc, Y, Zr, Hf)	
- ErSi_2	- MRu_2 (M= Sc, Y, Zr)	
	- TiZn_2 , TaZn_2	

^a TR – Terras raras

^b AC – Actinídeos.

As fases de Laves que ocorrem com maior frequência nos aços inoxidáveis ferríticos tem a estrutura hexagonal do tipo C14. Os mais comuns são Fe_2Mo , Fe_2Nb e Fe_2Ti , ou uma combinação dos três, $\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ti})$. O silício é conhecido também por favorecer a formação de Laves. Redmond e co-autores determinaram a composição desta fase para o aço 18Cr-Nb-Ti variando a quantidade de Mo [22]. Notou-se que houve presença de silício para todas as composições analisadas:

$(\text{Fe}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2(\text{Nb}_{0,66}\text{Si}_{0,29}\text{Ti}_{0,05})$ para 0% de Mo;

$(\text{Fe}_{0,85}\text{Cr}_{0,15})_2(\text{Mo}_{0,18}\text{Nb}_{0,50}\text{Si}_{0,27}\text{Ti}_{0,05})$ para 1% de Mo;

$(\text{Fe}_{0,85}\text{Cr}_{0,15})_2(\text{Mo}_{0,30}\text{Nb}_{0,40}\text{Si}_{0,25}\text{Ti}_{0,05})$ para 2% de Mo.

1.2.2.4.2. Fatores que contribuem para a ocorrência das fases de Laves

Alguns fatores como raio atômico e número de valência dos átomos A e B influenciam na ocorrência das fases de Laves [20].

Fatores geométricos (raio atômico)

As fases de Laves são exemplos de estruturas compactas, onde o melhor arranjo espacial possível para o modelo de esferas rígidas se dá quando $r_A/r_B = 1,225$. Para muitos compostos com estrutura de Laves, r_A/r_B está perto do valor ideal, contudo esta faixa de valores pode ir de 1,05 a 1,68. Um fato que propicia a formação das fases de Laves é que os átomos A e B conseguem se arranjar de forma mais compacta (número de coordenação de fase Laves sendo aproximadamente 13,3) do que o máximo

permitido para um arranjo com um tipo de átomo (número de coordenação igual a 12) [21].

Fator eletrônico

A diferença de eletronegatividade entre os átomos A e B também influencia na formação das fases de Laves. A contração devido à interação atrativa e dos átomos A e B é proporcional ao quadrado da diferença das eletronegatividades [19].

1.2.3 Cinética das reações de precipitação de fases intermetálicas

Os dois principais elementos que aumentam a resistência à corrosão, cromo e molibdênio, também participam na formação das fases intermetálicas danosas. Portanto, os tratamentos térmicos requeridos para fabricar e processar esses aços devem levar em conta as reações cinéticas para assegurar as propriedades mecânicas e de corrosão adequadas. Os aços inoxidáveis, em grande parte, têm sido desenvolvidos combinando máxima resistência à corrosão e retardando suficientemente as reações de precipitação para permitir uma boa processabilidade.

1.2.3.1. Precipitação de fases em aços inoxidáveis ferríticos

Entre as classes de aços inoxidáveis, os ferríticos são os menos tolerantes às fases secundárias devido à baixa tenacidade da estrutura ferrítica e sua baixa solubilidade para os elementos intersticiais. Além disso, a formação dessas fases é facilitada porque as difusividades dos elementos Fe, Cr, Ni, Mo e Nb são cerca de duas ordens de grandeza mais elevadas na ferrita que na austenita.

Nos aços comerciais, a quantidade de carbono mais nitrogênio chegam a ser menor que 250 ppm, mesmo assim, é necessário adicionar elementos estabilizantes como alumínio, titânio e nióbio para reduzir a temperatura de transição dúctil-frágil para baixo da temperatura ambiente e para controlar os efeitos danosos dos elementos intersticiais [13].

Se os teores de titânio e nióbio utilizados nos aços inoxidáveis estiverem muito acima do teor calculado estequiometricamente para fixar o carbono e o nitrogênio, pode ocorrer a precipitação de fase de Laves do tipo Fe_2M ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}$ e Mo). Um trabalho identificou a fase de Laves Fe_2Nb em aços ferríticos contendo cerca de 15% de Cr, por difração de elétrons no microscópio eletrônico de transmissão [23]. Outros trabalhos recentes também mencionam a precipitação de fases de Laves em aços inoxidáveis ferríticos contendo nióbio [24,25].

Jordan e co-autores ao estudar a fragilidade por hidrogênio do aço 9Cr-Mo notaram que a quantidade de silício da liga influía diretamente na formação de fases de Laves, sendo que para maiores quantidades de Si na composição química do aço havia uma maior formação de fases de Laves [26].

Um estudo realizado por Brown e co-autores para dois aços inoxidáveis ferríticos, contendo (em massa) 25Cr-3Mo-4Ni e com Nb e Al ou Nb e Ti como elementos estabilizantes mostrou que as reações de precipitação das fases intermetálicas de Laves, qui e sigma ocorram na faixa de temperatura de 700 a 900 °C. A cinética destas reações de precipitação mostrou que o cotovelo da curva se localizava entre 800 e 850 °C [13].

A figura 11 mostra que a fase sigma nucleia mais rápido que a fase qui e Laves na liga com os elementos estabilizantes Nb e Al, enquanto que para a liga contendo Nb e Ti a fase de Laves se forma primeiro (figura 12). A combinação de elementos estabilizantes que distinguem os dois tipos de ligas estudadas por Brown e co-autores não afetam drasticamente o crescimento das fases intermetálicas exceto pelo aparente aumento na precipitação na liga contendo Nb e Ti. Estes dois elementos estabilizantes participam diretamente na formação de Laves, enquanto o Al não [13,23].

Figura 11: Diagrama tempo-temperatura-precipitação para a liga com Nb e Al

[13].

Figura 12: Diagrama tempo-temperatura-precipitação para a liga com Nb e Ti

[13].

O estudo realizado por Redmond e co-autores sobre o efeito da adição de 0-2% de molibdênio nas propriedades de ruptura por fluência no aço 18Cr-Nb-Ti mostrou que o aumento na adição de Mo muda a curva de precipitação tempo-temperatura para as fases sigma, qui e de Laves. Em altas temperaturas de envelhecimento (ao redor de 800 °C) as fases intermetálicas estavam presentes como precipitados grosseiros nos contornos de grão enquanto em baixas temperaturas de envelhecimento (ao redor de 600 °C) a precipitação tende a ser finamente dispersa no interior dos grãos. Para as ligas estudadas, a fase de Laves foi encontrada tanto nos contornos de grão como no interior dos grãos após longo tempo de exposição a 870 °C. A quantidade de fases de Laves aumentaram com o aumento da quantidade de Mo no aço [22].

Na figura 13 são apresentados diagramas TTT para ligas contendo 20, 24 e 28% de cromo e 0, 2 e 3,5% de molibdênio [16]. Esta figura possibilita algumas comparações relevantes para o presente trabalho. Por exemplo, foi detectada a presença das fases α' , sigma e qui, mas ocorrência de fase de Laves não é mencionada. No caso das fases σ e χ , as curvas em C representam a fronteira a partir da qual estas fases podiam ser observadas por microscopia óptica com 500 vezes de aumento. A presença da fase α' foi detectada com auxílio de ensaios de impacto.

i) 0% de molibdênio para 20, 24 e 28%Cr, respectivamente.

ii) 2% de molibdênio para 20, 24 e 28%Cr, respectivamente.

iii) 3,5% de molibdênio para 20, 24 e 28%Cr, respectivamente.

Figura 13: Diagramas TTT para ligas contendo 20(a), 24(b) e 28%(c) de cromo e 0 (i), 2 (ii) e 3,5% (iii) de molibdênio [16].

O efeito do molibdênio, como promotor da formação das fases sigma e qui, fica muito claro comparando-se os diversos diagramas, conforme mostra a figura 14. É interessante mencionar, que na maioria dos casos (a exceção é representada pela liga Fe-28%Cr-2%Mo, que é justamente a liga que tem composição mais próxima à do aço W. Nr. 1.4575) o aparecimento da fase qui precede o aparecimento de sigma e que a ocorrência de fase de Laves não é mencionada.

Figura 14: Efeito do molibdênio na formação das fases sigma e qui no sistema Fe-28%Cr-Mo [16].

Sawatani e co-autores pesquisaram um aço contendo 0,008% de C, 0,0079% de N, 18,64% de Cr, 1,97 % de Mo, 0,32% de Ti e 0,30% de Nb, e detectaram a presença de partículas finas da fase de Laves $(Fe,Cr)_2(Mo,Ti,Nb)$, após envelhecimento a 700 °C [27]. Esta fase de Laves precipitou mais rapidamente ao redor de 700 °C e se dissolveu acima de 900 °C, a sua presença foi maior para resfriamentos mais lentos a partir da

temperatura de 950°C. Foi constatado também que a tenacidade e a ductibilidade diminuíram com a presença da fase de Laves nos contornos de grão.

Jie Cui e co-autores notaram a formação de fases de Laves na liga ferrítica Fe-10%Cr-6%W quando exposta à tensão por fluência. Neste caso a tensão por fluência facilita a formação de fases de Laves durante o envelhecimento a 600°C e 650°C [28]. Já Hasegawa e co-autores verificaram que o aparecimento de fases de Laves em ligas Fe-9%Cr-2%W-V-Ta e Fe-9%Cr-1%Mo-V-Nb aumentaram a resistência à fluência, sendo mais pronunciada no aço contendo molibdênio [29].

Foi verificada também a presença de fases de Laves em aços inoxidáveis austeníticos. Padilha e co-autores ao estudar o efeito da adição de até 2% de nióbio no aço inoxidável austenítico Fe-15%Cr-15%Ni, constatou a precipitação de fases de Laves quando submetido às temperaturas de 600 a 800°C [30].

Na tese de doutorado de Pimenta Jr, defendida em 2001 no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, a precipitação de fase sigma no aço W. Nr. 1.4575 foi estudada detalhadamente e diagramas TTT foram determinados. Uma segunda fase intermetálica, provavelmente a fase de Laves $\text{Fe}_2(\text{Mo},\text{Nb})$, foi detectada em pequenas quantidades nos contornos de grãos, após envelhecimento a 850°C, mas não foi identificada de maneira inequívoca ou estudada detalhadamente [11].

1.2.4 Efeito dos elementos de liga e propriedades mecânicas

Embora o principal fator para o desenvolvimento de aços inoxidáveis de alto desempenho seja a resistência à corrosão, o aumento das propriedades mecânicas também é de grande importância.

1.2.4.1. Efeito dos elementos de liga em aços inoxidáveis ferríticos

Cromo

O aumento na quantidade de cromo de um aço ferrítico para 26-29% eleva fortemente a estabilidade do filme passivante pelo aumento da quantidade de cromo neste filme, tornando-o mais fino. Isto é, contudo, somente válido para corrosão sobre condições oxidantes. Em ambientes não-oxidantes, o filme passivante não se forma e o aumento da quantidade de cromo vai elevar a taxa de corrosão devido a maior atividade do cromo do que a do ferro [31].

A adição de grande quantidade de Cr também terá um efeito negativo nas propriedades mecânicas [7].

Molibdênio

Este é um dos mais importantes elementos nos aços inoxidáveis ferríticos, e é importante no aumento da resistência a corrosões por pite e por fresta sem efeitos danosos nas propriedades mecânicas. É geralmente aceito que o molibdênio acelera a formação do filme ou película passiva e aumenta a sua estabilidade elevando a resistência à corrosão do aço. O molibdênio também tem uma importante parcela na resistência a corrosão por pite nos aços inoxidáveis ferríticos [31]. O aumento na concentração de molibdênio nestes aços também eleva a tolerância por elementos intersticiais (C e N).

O trabalho de Redmond e co-autores mostrou que o molibdênio melhora a resistência à fluência, especialmente nas condições pré-deformadas e envelhecidas como indica a figura 15 [22].

Figura 15: Efeito do molibdênio na resistência à fluência do aço 18Cr-Nb-Ti obtido após 100 horas a 870 °C sob uma tensão de 8,2 MPa [22].

Níquel

Adição de níquel no aço inoxidável ferrítico em quantidades menores que a necessária para estabilizar a austenita resulta em um aumento no limite de escoamento e tenacidade do aço pela diminuição da temperatura de transição frágil dúctil, como pode ser visto na figura 16. O Ni e o Mo agem sinergicamente no decréscimo da taxa de corrosão, sendo a adição de Ni menos efetiva na ausência do Mo [7].

Figura 16: Influência da adição de níquel na curva de transição dúctil-frágil do aço inoxidável superferrítico 29%Cr-4%Mo-0,5%Nb, obtida por meio de ensaio de impacto, utilizando corpos de prova de 2 mm de espessura [7].

Nióbio e Titânio

Pela adição de titânio e nióbio, os níveis de carbono e nitrogênio que podem ser tolerados sem a diminuição da tenacidade a temperatura ambiente são aumentados significativamente. As medidas de ductibilidade da liga Fe-18Cr-2Mo tanto recozidas como soldadas são mostradas na tabela 5. Quando o titânio ou nióbio é adicionado, a

ductibilidade, especialmente na amostra soldada, é similar a liga com baixa quantidade de intersticial (C e N) [32].

Tabela 5: Efeito da quantidade de elementos intersticiais (C e N) e da adição de elementos estabilizadores (Ti e Nb) na ductibilidade do aço ferrítico tipo 444 [32].

Carbono + Nitrogênio (% em massa)	Titânio ou Nióbio (% em massa)	Ductibilidade AL% - em 50 mm	
		Recozido	Solda
0,005	0	33	31
0,03	0	31	8
0,07	0,5	34	30
0,06	0,6	28	21

1.2.4.2. Propriedades mecânicas em aços inoxidáveis ferríticos

Os aços inoxidáveis ferríticos são caracterizados por ter alto limite de escoamento mas com ductilidade limitada. O alto limite de escoamento é devido ao efeito de aumento de resistência pela solução sólida do molibdênio e níquel e pelo efeito do tamanho de grão pequeno na ferrita. A resistência à tração a baixas deformações deste aço é aproximadamente igual aos austeníticos tradicionais. O limite de solubilidade é típico de aços com estrutura ferrítica. Um resumo das propriedades mecânicas mínimas está na tabela 6.

Tabela 6. Especificação das propriedades mecânicas mínimas para chapas e folhas ASTM dos aços ferríticos de alto desempenho [2].

Nome	Número UNS	Resistência a Tração (mínima)	Limite de Escoamento (mínima) MPa	Ductibilidade (mínima) %	Dureza (máxima)	
					Brinell	HRB
Tipo 444	S44400	415	275	22	-	83
26-1S	S44626	470	310	20	217	96
E-BRITE 26-1	S44627	450	275	22	187	90
MONIT	S44635	620	515	20	269	28RC
SEA - CURE	S44660	585	450	18	241	100
AL 29-4C	S44735	550	415	18	255	25RC
AL 29-4-2	S44800	550	415	20	223	20RC

Os diversos graus de aços inoxidáveis ferríticos citados na tabela 6 têm a característica de exibir uma temperatura de transição frágil-dúctil distinta. Enquanto a maioria dos produtos laminados são produzidos com temperaturas de transição razoavelmente baixas, a transição do ferrítico pode ocorrer em temperatura ambiente ou temperaturas mais altas se o tamanho de grão for maior ou se houver um número significativo de fases intermetálicas ou carbono e nitrogênio dissolvido na ferrita. Este fato é ilustrado nas figuras 17 e 18 para tratamentos térmicos que simulam a soldagem em aços inoxidáveis ferríticos em diversas quantidades de carbono e nitrogênio [33]. Estes aços têm uma tenacidade e uma temperatura de transição muito boa abaixo de -50 °C, quando inicialmente recozido a 815 °C. Entretanto, um recozimento subsequente a 1150 °C, seguido de resfriamento rápido em água ocasiona um drástico aumento na temperatura de transição com um nível carbono e nitrogênio moderadamente baixo. Um aumento na precipitação de carbonetos e nitretos e aumento do tamanho de grão causam uma perda na tenacidade. Os aços inoxidáveis ferríticos com nível de carbono e nitrogênio extra-baixos fundidos a vácuo (Al 29-4-2) têm temperaturas de transição frágil-dúctil superiores quando comparados com os ferríticos refinados com AOD [34].

Figura 17: Efeito do nitrogênio na tenacidade no aço inoxidável ferrítico 17Cr 0,010-0,057N 0,005C tratado termicamente a 850 °C + 1150 °C por uma hora e temperado em água [33].

Figura 18: Efeito do carbono na tenacidade no aço inoxidável ferrítico 17Cr 0,002-0,061C 0,010N tratado termicamente a 850 °C + 1150 °C por uma hora e temperado em água [33].

O principal obstáculo para um maior desenvolvimento dos aços inoxidáveis superferríticos é a sua baixa tenacidade. Esta propriedade é uma função complexa entre composição química, histórico térmico, tamanho de grão e espessura do produto. A tenacidade pode ser descrita em termos de temperatura de transição frágil-ductil. Na figura 19 é possível ver a influência da espessura do corpo de prova na tenacidade.

Figura 19: Influência da espessura da chapa na curva de tenacidade medida em corpos de prova chanfrados em V para o aço superferrítico industrial 29%Cr-4%Mo-0,5%Ti [13].

1.2.5 Diagramas TTT

A família dos aços inoxidáveis ferríticos é normalmente utilizada após o tratamento térmico de solubilização. Deste modo, os diagramas TTT nesta classe de aços têm como função principal representar a competição entre a precipitação das diversas fases. Além disto, nos diagramas TTT para aços inoxidáveis são em geral representadas apenas as curvas com forma de C para início de precipitação. Estes fatos

demonstram a importância de levantar a curva TTT para o aço inoxidável superferrítico, a fim de obter as melhores propriedades para as diversas aplicações.

Davenport e Bain, em 1930, foram os primeiros metalurgistas a apresentar resultados referentes à transformação isotérmica dos aços na forma de diagramas de transformação. Seus resultados foram apresentados através curvas de porcentagem de transformação, montadas em um gráfico de temperatura em função do tempo, que na época foram denominadas curvas em S [35,36].

Diversos métodos de determinação dos diagramas de transformação foram desenvolvidos ao longo dos anos. Entre eles pode-se mencionar os métodos metalográfico, dilatométrico, de medidas de dureza, de medidas magnéticas e de medidas de resistência elétrica. O método de medidas de resistência elétrica acompanha as transformações de fase de acordo com as variações dos valores de resistividade do aço em função das fases formadas. Da mesma forma, o método magnético acompanha as transformações em função das variações das características magnéticas do aço. Através das medidas de dureza, constata-se as transformações pela variação da dureza em função do tempo a uma dada temperatura [37,38].

Os métodos dilatométrico e metalográfico são os de maiores destaque, o primeiro pela sua praticidade, e o segundo por ser o mais informativo. O uso dos dois métodos em conjunto torna-se interessante, visto que com o método dilatométrico não é possível o acompanhamento da evolução das microestruturas obtidas em função do tempo [36].

Um exemplo de diagrama de transformação isotérmica para ligas Fe-26Cr com 180 ppm (C+N) é mostrado na figura 20. A precipitação na faixa de 500-800 °C produz sensitização e subsequente corrosão intergranular em ambientes corrosivos por tempos

muito menores que um minuto (figura 20). Acredita-se que estas cinéticas são similares para as ligas estabilizadas, mas dependerá do tempo gasto na faixa de temperatura de estabilização antes do resfriamento para a temperatura de sensitização. Nestes aços o nitreto de titânio tem uma solubilidade muito baixa na ferrita e existe como fase estável abaixo da linha solidus [9].

O nariz da curva de precipitação da fase sigma ocorre aos 30 minutos e ao redor de 820 °C, para o 26Cr-4Mo-4Ni como mostra a figura 20. A precipitação das fases de Laves e qui seguem a cinética da fase sigma a baixas temperaturas, mas suas faixas de estabilidade se estendem para temperaturas mais elevadas que as da fase sigma. As cinéticas são consideravelmente mais lentas que a mostrada na figura 20 para as ligas da faixa do 26Cr-1Mo. Isto ocorre em vinte e cinco minutos para as ligas 26Cr-3Mo-3Ni, e mais rápido para as ligas 29Cr [9,13] .

A precipitação de alfa linha não pode ser detectada pela metalografia ótica mas pode ser percebida na grande mudança nas propriedades mecânicas, especialmente na redução de tenacidade acompanhada pelo aumento na dureza. A cinética da fase alfa linha mostrada no diagrama foi determinada com base no endurecimento inicial da liga 26Cr-3Ni-3Mo. Neste caso, algum endurecimento ocorreu após um ano na temperatura de 315 °C, mas nenhum endurecimento ocorreu após três anos a 300 °C e 290 °C [13,39].

Figura 20: Diagrama TT isotérmico para precipitação de várias fases no aço inoxidável superferrítico contendo 26%Cr, 1-4%Mo e 0-4%Ni [9].

Pimenta Jr realizou medidas de fração transformada da fase sigma em função do tempo para várias temperaturas no aço W. Nr. 1.4575 [11]. Os dados foram então convertidos em diagramas TTT (tempo-temperatura-transformação). As figuras 21 e 22 apresentam os diagramas TTT obtidos para precipitação de fase sigma a partir de medidas magnéticas e por metalografia quantitativa, respectivamente.

Figura 21: Diagrama TTT para precipitação de fase sigma. As linhas representam 10, 50 e 90% de transformação, obtidas a partir de medidas magnéticas [11].

Figura 22: Diagrama TTT para precipitação de fase sigma. As linhas representam 10, 50 e 90% de transformação, obtidas a partir de medidas de fração volumétrica por metalografia quantitativa [11].

2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

A necessidade de melhores propriedades, especialmente de corrosão, tem levado a adições crescentes de elementos de liga nos aços inoxidáveis. Por exemplo, cerca de um terço dos átomos presentes na composição química do aço inoxidável superferrítico X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (Werkstoff-Nr. 1.4575) é de elementos de liga. A presença de altos teores de elementos de liga nos aços inoxidáveis ferríticos tem algumas consequências negativas quanto à estabilidade microestrutural, pois os torna susceptíveis à precipitação de fases ou compostos intermetálicos tais como sigma, qui e de fases de Laves. Além disto, ferritas contendo mais de 18% de cromo são susceptíveis à chamada fragilização de 475 °C, causada pela fase alfa linha. A presença dessas fases na microestrutura tem efeitos negativos tanto na tenacidade como na resistência à corrosão.

Na tese de doutorado de F. C. Pimenta Jr. [11] cujo título é “Transformações de fase no estado sólido do aço inoxidável superferrítico 28%Cr 4%Ni 2%Mo Nb (DIN W. Nr. 1.4575)”, houve a detecção de uma fase em pequenas quantidades nos contornos de grão a 850 °C que não foram identificadas. O presente trabalho tem como objetivo principal identificar a presença de fases de Laves no aço inoxidável superferrítico X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (Werkstoff-Nr. 1.4575), com auxílio de numerosas técnicas complementares de análise microestrutural.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo traz uma descrição do material utilizado, dos procedimentos e equipamentos adotados na preparação das amostras, das condições dos tratamentos térmicos dos corpos de prova para obtenção da curva TTT, bem como das técnicas de análise microestrutural aplicadas.

3.1 Materiais

O material utilizado nesta pesquisa é o aço inoxidável superferrítico DIN 1.4575 na forma de chapa laminada com espessura final de aproximadamente 5 mm. A sua composição química, em porcentagem em massa, está apresentada na tabela 7 [11].

Tabela 7: Composição química, em porcentagem em massa, do aço inoxidável utilizado [11].

C	Si	Mn	P	S	Cr	W	Mo	V	Ni	Co	Nb	Ti	Cu	N
0,01	0,35	0,22	0,014	0,003	28,12	0,02	2,44	0,05	3,91	0,02	0,31	0,01	0,04	0,011

3.2 Tratamentos térmicos

Os tratamentos de precipitação da fase de Laves foram realizados em amostras solubilizadas do aço inoxidável superferrítico DIN 1.4575. Utilizou-se um forno

tubular. As amostras foram solubilizadas a 1050 °C por 30 minutos e resfriadas rapidamente em água. Em seguida, foram feitos tratamentos isotérmicos para precipitação da fase de Laves na temperatura de 850 °C por períodos de 30 minutos a 4 horas, também seguidos de resfriamento em água.

3.3 Técnicas de análise microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada com auxílio de diversas técnicas complementares de análise, tais como microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise química (EDS; “Energy Dispersive Spectroscopy”), microscopia eletrônica de transmissão (MET) com EDS e microdureza Vickers.

3.3.1 Preparação metalográfica e microscopia óptica

No que diz respeito a metalografia, o microscópio óptico de luz refletida permite uma resolução (4000 a 8000 Å) com a qual pode-se observar microconstituintes maiores que 0,5 µm, defeitos cristalinos como contornos de grão e contornos de macla [40].

As amostras foram cortadas, embutidas em baquelite, lixadas e polidas eletroliticamente e atacadas metalograficamente para análise microscópica. O lixamento foi realizado com lixas de granulometria 180, 240, 320, 400, 600 e 1000. O polimento eletrolítico foi realizado com 2,5 V por 15 a 60 s em uma solução de 20% de KOH, em

volume, em água destilada. O ataque eletrolítico para revelar as microestruturas foi feito com 30 V por 15 a 60 segundos em uma solução contendo 5,4% de ácido perclórico (70%) e 0,6% de água destilada em álcool etílico PA.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Neste tipo de microscópio, os elétrons são acelerados na coluna através de duas ou três lentes eletromagnéticas, por tensões de 1 a 30 keV. Estas lentes produzem um feixe de elétrons bastante colimado (50 a 200 Å de diâmetro), que incide sobre a superfície da amostra. Bobinas de varredura obrigam o feixe a varrer a superfície da amostra na forma de uma varredura retangular, similar a uma tela de televisão. A corrente que passa pela bobina de varredura, sincronizada com as correspondentes bobinas de deflexão de um tubo de raios catódicos, produz uma imagem similar, mas aumentada .

O MEV é composto basicamente pelos seguintes componentes: coluna óptico-eletrônica, câmara para amostras, sistema de vácuo e sistema de imagem. O limite de resolução de um MEV é cerca de uma ordem de grandeza melhor que o do microscópio ótico (MO) e um pouco mais que uma ordem de grandeza inferior ao do microscópio eletrônico de transmissão (MET). Enquanto em MO a profundidade de campo decresce sensivelmente para aumentos crescentes e em MET só com auxílio de réplicas pode-se analisar superfícies, com MEV qualquer superfície boa condutora elétrica e estável em vácuo pode ser analisada com boa profundidade de foco. Materiais isolantes devem ser recobertos com uma fina camada de material condutor [40].

As amostras foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) após polimento e ataque metalográfico. Para observação das microestruturas foram utilizadas imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. Para análise química dos elementos metálicos das fases foi utilizada a análise por dispersão de energia (EDS), acoplada ao MEV. Utilizou-se um MEV da marca Phillips, modelo XL-30, instalado no PMT/USP.

3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão de cerca de 10^{-5} mm Hg. Um microscópio de transmissão atual possui cerca de cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Os elétrons provenientes do feixe atingem a amostra e se espalham em todas as direções. Após atravessarem a amostra, saem pela superfície inferior com intensidade e direção controladas pelas leis de difração impostas pelo arranjo dos átomos. A imagem da distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados é formada pela lente objetiva e somente os planos quase paralelos ao feixe incidente contribuem para a figura de difração [40].

A microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas [40].

A maioria dos equipamentos utilizados dispõe de tensão de aceleração de até 200 kV. As amostras preparadas devem ter espessura entre 500 e 5000 Å, superfície polida e limpa dos dois lados [40]. No presente trabalho o microscópio eletrônico de transmissão foi utilizado para identificação e observação da fase de Laves nas amostras tratadas termicamente.

As análises por microscopia eletrônica de transmissão no aço DIN W. Nr. 1.4575 foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos com auxílio de um MET modelo Philips CM120 de 120 kV.

3.3.4 Medidas de dureza e de microdureza

Dureza é considerada uma medida de resistência de um material a deformação plástica localizada. O ensaio de microdureza são ensaios de fácil execução e grande utilidade para a avaliação da microestrutura de materiais metálicos. O método conhecido como microdureza Vickers se utiliza de um penetrador de diamante com forma de pirâmide de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas. Para cada ensaio, o penetrador é forçado sobre a superfície de uma amostra plana. A impressão resultante é observada sob um microscópio e é feita a medida das diagonais da impressão; essa medição é convertida em dureza [41].

As cargas aplicadas podem variar em uma ampla faixa. As análises foram realizadas com uma carga de 500 g, sendo realizadas 10 medidas por amostra. Os ensaios foram realizados no laboratório de metalografia da empresa Eaton, num microdurômetro da marca Instron modelo Wolpert Tukon 2100B.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram subdivididos nos itens apresentados em seguida e serão colocados nesta seqüência: caracterização microestrutural inicial das amostras e caracterização microestrutural das amostras envelhecidas.

4.1. Caracterização microestrutural inicial das amostras

As chapas no estado como recebido foram inicialmente solubilizadas a 1050 °C por 30 minutos e resfriadas em água. Após este recozimento, a microestrutura da chapa exibiu a presença de grãos equiaxiais de ferrita, conforme ilustra a micrografia da figura 23. O tamanho de grão desta amostra foi determinado com auxílio do método da contagem do número de interseções com uma linha teste. Os grãos, em sua grande maioria, eram maiores que 100 µm e menores que 150 µm.

Pimenta analisou a textura deste material pelas técnicas de difração de raios X, figuras de polo e de funções de distribuição de orientação (FDO), usando um goniômetro de textura e encontrou uma componente preferencial (110)<001> e duas mais fracas: (110)< $\bar{1}$ 10> e (110)< $\bar{1}$ $\bar{1}$ 1>, de intensidades equivalentes [11].

A dureza Vickers desta amostra solubilizada, medida com a carga de 0,5 kg, apresentou o valor de 234±14 HV.

A composição química da matriz ferrítica solubilizada a 1050 °C por 30 minutos foi medida com auxílio de análise de raios X por dispersão de energia acoplada ao

MEV, como mostra o espectro da figura 24. A tabela 8 apresenta a porcentagem em massa dos principais elementos encontrados nesta análise. Estes resultados revelam alguns aspectos interessantes. A comparação entre composição química da tabela 8, determinada por microanálise química, com a composição química da tabela 7, determinada por métodos de análise química instrumental, revela que o equipamento e a metodologia de microanálise utilizados propiciam resultados confiáveis para determinação dos elementos metálicos. Outro aspecto interessante é a ausência de picos de nióbio no espectro da figura 24, que pode tanto ser atribuída ao baixo teor de nióbio em solução sólida, como à eventual superposição das linhas L do nióbio ($E=2,17$ keV) e do molibdênio ($E=2,29$ keV), conforme pode ser verificado no apêndice 7 da referência [42]. Esta superposição voltará a ser abordada mais adiante, ao se discutir a composição da fase de Laves, mais rica em nióbio e em molibdênio do que a matriz.

Figura 23: Amostra solubilizada a 1050 °C por 30 minutos e resfriada em água. Superfície de laminação. Microscopia óptica. Ataque KOH eletrolítico.

Figura 24: Espectros de dispersão de energia da matriz ferrítica da micrografia da figura 23.

Tabela 8. Composição química (% em massa) dos principais elementos da fase ferrítica determinadas por análise por dispersão de energia do aço inoxidável superferrítico solubilizado a 1050 °C por 30 minutos.

	Fe	Cr	Mo	Ni
Matriz ferrítica	64,64 ± 0,60	28,69 ± 0,3	2,25 ± 0,02	3,90 ± 0,04

4.2. Caracterização microestrutural das amostras envelhecidas

O aço inoxidável superferrítico X 1 CrNiMoNb 28 4 2 apresentou grande quantidade de fase sigma após o envelhecimento a 850 °C. Mesmo com a precipitação copiosa de fase sigma (cuja formação consome cromo e molibdênio da matriz) com o decorrer do envelhecimento, como mostra a figura 25, a alta quantidade de cromo da matriz ferrítica não permitiu que se chegasse no nível crítico de elementos de liga para a formação da fase austenítica. A presença de fase sigma e a ausência de austenita no aço do presente trabalho serão discutidas e justificadas em seguida.

Figura 25: Micrografia da amostra envelhecida a 850 °C por 4 horas mostrando a presença de fase sigma nos contornos de grão.

É interessante tentar prever ou justificar as microestruturas esperadas à luz dos diagramas de fases e resultados termodinâmicos disponíveis na literatura. Atualmente existem alguns estudos a respeito da ocorrência de austenita e de fases intermetálicas

em aços inoxidáveis superferríticos. Entre estes se destaca o estudo feito por Brown e co-autores com o aço inoxidável superferrítico 25Cr-4Ni-3Mo [13] que será tomado em comparação com a liga 28Cr-4Ni-2Mo (DIN W. Nr. 1.4575) em questão.

Aplicando as expressões de Cr e Ni equivalentes (tabela 9) no diagrama de Schaeffler, que permite que se obtenha, em primeira aproximação, a microestrutura a ser obtida para uma determinada composição química, nota-se na figura 26 que a composição do aço 28Cr-4Ni-2Mo deste trabalho se encontra no campo ferrítico, enquanto que a liga 25Cr-4Ni-3Mo do trabalho de Brown e co-autores [13] pode apresentar austenita na sua composição.

Tabela 9: Cálculo de cromo e níquel equivalente para os aços 28Cr-4Ni-2Mo e 25Cr-3Mo-4Ni.

	Cromo Equivalente	Níquel Equivalente
28Cr-4Ni-2Mo	31,24	4,32
25Cr-4Ni-3Mo	28,38	5,20

Figura 26: Diagrama de Schaeffler para os aços 25Cr-4Ni-3Mo (em vermelho) e 28Cr-4Ni-2Mo (em azul).

Por outro lado, ao analisar o diagrama Fe-Cr-Ni-Mo determinado por Bechtoldt e Vacher [8] da figura 27, observa-se que tanto para a liga 24Cr-4Ni-2Mo quanto para o aço 23Cr-4Ni-3Mo, tratadas termicamente a 816°C, caem dentro do campo trifásico ($\alpha + \sigma + \gamma$). No estudo de Brown e co-autores (liga 25Cr-4Ni-3Mo) foi notada a presença de austenita nas regiões adjacentes a fase sigma. A formação de austenita acontece devido à desestabilização da ferrita causada pela precipitação de fases intermetálicas. A formação de uma fase intermetálica, como sigma ou qui, reduz a quantidade de cromo e molibdênio presentes na matriz ferrítica. O cromo e o molibdênio são conhecidos como elementos ferritizantes. Além disto, o níquel é rejeitado durante o crescimento da fase intermetálica. O níquel é um elemento austenitizante e é pouco solúvel na fase sigma porque a sua estrutura atômica aumentaria a concentração média de elétrons desestabilizando a fase sigma. A diminuição da concentração de cromo e uma maior porcentagem de níquel na matriz ferrítica remanescente (e adjacente) pode provocar a subsequente formação de austenita, assim que uma determinada composição química crítica da matriz for atingida. Isso explica porque a austenita geralmente se forma em áreas próximas às fases intermetálicas [43].

Figura 27: Corte isotérmico a 816 °C do diagrama Fe-Cr-Ni-Mo para 70% de Fe [8,11].

Nos estudos realizados por Pimenta Jr. [11] e por Escriba Villanueva [44] com o aço superferrítico 28Cr-4Ni-2Mo, concluiu-se que a temperatura de precipitação teve efeito significativo na morfologia e na distribuição da fase sigma. Para temperaturas elevadas de precipitação (900 °C) as morfologias são mais arredondadas e a precipitação ocorre nos contornos, enquanto que para temperaturas mais baixas (700 °C) as partículas são mais facetadas, com morfologia de agulhas, especialmente no interior dos grãos, conforme ilustra o diagrama esquemático da figura 28 [11,44].

Figura 28: Diagrama esquemático ilustrando a sequência de precipitação de fase sigma no aço inoxidável superferrítico [44].

No presente trabalho, a precipitação da fase sigma, na temperatura estudada, também se inicia nos contornos de grãos, especialmente nos “pontos” triplos, em concordância com a figura 28. A figura 29 apresenta a micrografia da amostra solubilizadas a 1050 °C e envelhecida a 850 °C por 4 horas. Percebe-se que houve a formação de duas fases distintas no contorno de grão. Analisando atentamente a figura 29 B, imagem obtida com elétrons retroespalhados, nota-se que no contorno de grão há uma fase secundária mais escura de maior volume e outra fase secundária em menor quantidade, mais clara e finamente distribuída. Obviamente, o fato da fase sigma ter

sido parcialmente arrancada durante a preparação metalográfica facilitou sobremaneira a observação da fase mais fina.

Figura 29: MEV realizada na amostra envelhecida a 850 °C por 4 horas. (A) micrografia de elétrons secundários, (B) micrografia de elétrons retroespalhados.

O estudo da composição química destas partículas com auxílio de análise de raios X por dispersão de energia foi dificultado pelas dimensões reduzidas das partículas, as quais eram bem menores que 2 μm , conforme ilustra a figura 30. Ou seja, a análise dessas partículas era sempre influenciada pelos raios X provenientes da matriz adjacente.

Figura 30: Micrografia de elétrons secundários obtida na amostra envelhecida a 850 °C por 4 horas.

As figuras 31 e 32 apresentam as análises por dispersão de energia (EDS) feitas nas duas fases intermetálicas. A análise por EDS propicia apenas a composição química aproximada de cada fase intermetálica observada, mas permitiu constatar que elas são diferentes. Na figura 31 se constatou que a fase analisada continha aproximadamente 15%Cr, 3%Mo e 4%Ni, além de Fe. Esta fase foi identificada preliminarmente como fase sigma. A análise feita na fase mais rica em elementos pesados encontra-se no espectro da figura 32. Foi encontrada a seguinte composição química para os principais constituintes: 7%Nb, 9%Mo, 26%Cr, além de Fe. Esta fase foi preliminarmente identificada como fase de Laves.

Figura 31: Análise por EDS da fase intermetálica circulada na micrografia da amostra envelhecida a 850 °C por 4 horas.

Figura 32: Análise por EDS da fase intermetálica circulada na micrografia da amostra envelhecida a 850 °C por 4 horas.

É importante mencionar que quanto maior o tempo de permanência do corpo de prova na temperatura de 850°C, maior foi o volume de fase sigma formado nos contornos de grão. Contudo, o volume da fase de Laves aparentemente permaneceu constante para os tempos de exposição medidos. A figura 33 mostra que as partículas de fases de Laves ficaram sob a fase sigma que cresceu rapidamente a 850 °C e envolveu a fase de Laves, dificultando o seu crescimento.

Figura 33: Micrografia de elétrons secundários obtida na amostra envelhecida a 850°C por 3 horas que mostra a fase de Laves no contorno de grão, envolvida pela fase sigma.

Já após 30 minutos de envelhecimento, havia indícios de formação de Laves nos contornos de grão, como mostra a figura 34. Este fato foi confirmado a partir da microscopia eletrônica de transmissão (MET) realizada nesta amostra. A figura 35 A apresenta o diagrama de difração de elétrons em área selecionada que revela famílias de planos da fase de Laves.

Com o auxílio do MET, foi determinada a composição química através de EDS de duas fases (tabela 10). Notou-se então que a fase que está no contorno de grão é a fase de Laves, indicada pela seta branca na figura 35 B. Ao lado desta fase, foi detectado também o início da precipitação da fase sigma. É importante destacar, que a análise por EDS em lâminas finas, realizadas no MET, permite a determinação da composição química de partículas menores do que no MEV, ou seja, com menor interferência da matriz adjacente.

Figura 34: Micrografia de elétrons secundários no ponto triplo do contorno de grão da amostra envelhecida a 850°C por 30 minutos.

Figura 35: Microscopia eletrônica de transmissão realizada na amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos. (A) Difração de elétrons em área selecionada da fase de Laves no contorno de grão. (B) Imagem por elétrons transmitidos do contorno de grão.

Tabela 10: Composição química das fases da figura 35B determinada por EDS na amostra envelhecida a 850 °C por 30 minutos.

	Si	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo
Laves	3,5 %	22,0 %	54,3 %	3,8 %	8,2 %	7,7 %
Sigma	0,8 %	29,2 %	61,1 %	3,2 %	2,6 %	3,2 %

O diagrama de difração de elétrons apresentado na figura 35 A, assim como a composição química apresentada na tabela 10, mostram pela primeira vez de maneira clara e inequívoca a presença de fase de Laves no aço inoxidável superferrítico 1.4575.

Em seguida, com auxílio de cálculos estequiométricos e do produto de solubilidade, procurar-se-á demonstrar que a presença de uma fase de Laves rica em nióbio neste aço é possível. Se todo nitrogênio do aço se combinasse com o nióbio na estequiometria NbN, a porcentagem em massa de nióbio consumida seria 0,073%. Se

todo carbono do aço se combinasse com o nióbio na estequiometria NbC, a porcentagem em massa de nióbio consumida seria 0,077%. Ou seja, cerca de 0,15% seria consumido e restaria 0,17% em solução sólida, já que o aço contém 0,32% de nióbio. O produto de solubilidade da fase de Laves Fe₂Nb em aços inoxidáveis ferríticos foi determinada por Fujita e co-autores [24]:

$$\text{Log[Nb]} = -3780,3/T + 2,4646$$

Segundo a expressão acima, a quantidade [Nb] (em % em massa) de nióbio em solução sólida, na temperatura de 850 °C é 0,125%. Portanto, segundo esta análise, restaria apenas 0,045% de nióbio disponível para precipitar como fase de Laves Fe₂Nb. Ou seja, a quantidade máxima (em % em massa) de Fe₂Nb formada estaria por volta de 0,1%. A dissolução na fase de Laves de outros elementos, principalmente Mo e Si, contribui para aumentar a quantidade precipitada. Todavia, mesmo para teores de Nb, Mo e Si altos, mas dentro da faixa especificada, a quantidade de fase de Laves formada será sempre inferior a 0,5% em massa.

Do exposto se pode concluir que a formação de pequenas quantidades de fase de Laves no aço 1.4575 é possível. As presenças de molibdênio e de silício no aço contribuem para aumentar a quantidade de fase de Laves precipitada. A presença de silício dissolvido na fase de Laves do tipo Fe₂Nb tem sido reportada freqüentemente na literatura [30,45], conforme ilustra a figura 36. Finalmente, deve-se mencionar que não foi encontrada na literatura fórmula para o produto de solubilidade da fase de Laves Fe₂Mo em aços inoxidáveis ferríticos.

Figura 36: Diagrama ilustrando a dissolução de cromo e de silício na fase de Laves do tipo Fe_2Nb e na fase intermetálica do tipo Fe_2Nb_3 , na faixa de temperaturas entre 650 e 950 °C, após 100 horas de exposição [45].

Nesta dissertação, não foi observada a formação de fase qui para a temperatura de 850 °C. Pimenta Jr. [11] e Escriba Villanueva [44] também não detectaram a precipitação de fase qui na faixa de temperatura de 650 a 900 °C ao estudar o aço 28Cr-4Ni-2Mo-Nb. Contudo Brown e co-autores [13] notaram a precipitação das fases intermetálicas, Laves, qui e sigma nas faixas de temperatura de 700 a 900 °C, como mostra a figura 12. A fase qui neste caso foi observada em associação com a fase sigma, e possuía uma morfologia característica quando precipitava no contorno de grão (figura 37).

Figura 37: Microestrutura da liga 25Cr-4Ni-3Mo envelhecido por 100 minutos a 900 °C, extraída da referência [13]. A seta indica a fase qui com uma morfologia típica (finger-like).

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho e sua discussão permitem as seguintes conclusões:

1. A fase intermetálica que se precipita em maior quantidade no aço 1.4575 é a fase sigma.

2. Também foram identificadas, nos contornos de grãos, após envelhecimento a 850°C, pequenas partículas de fase de Laves do tipo $MgZn_2$, com estrutura hexagonal compacta e composição química $(Fe,Cr,Ni)_2(Nb,Mo,Si)$. No conhecimento do autor, esta foi a primeira vez que esta fase foi identificada neste aço.

3. Cálculos estequiométricos e o uso do produto de solubilidade da fase Fe_2Nb nos aços inoxidáveis ferríticos mostraram que a quantidade precipitada desta fase é da ordem de 0,1% em massa. A dissolução de outros elementos, principalmente Mo e Si, na fase de Laves, contribui para aumentar a quantidade precipitada, mas mesmo para teores de Nb, Mo e Si altos, mas dentro da faixa especificada, a quantidade de fase de Laves formada será sempre inferior a 0,5% em massa.

4. O crescimento da fase de Laves é dificultado pela diminuição do teor de Nb da matriz e pelo envolvimento da fase sigma, que também precipita nas vizinhanças dos contornos de grãos, mas em maior quantidade.

5. As fases qui e austenita, encontradas em outros aços superferríticos, não foram detectadas no aço 1.4575, pelo menos na temperatura pesquisada.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. V. M. ROUBY, P. BLANCHARD. *Physical and mechanical properties of stainless steels* (Chapter 4). Em: *Stainless Steels*, P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER (Scientific Editors), Les Editions de Physique, France, pp. 109-160, 1993.
2. J. R. DAVIS. *Metallurgy and properties of wrought stainless steels*. Em: *ASM Specialty Handbook: Stainless Steels*. ASM International, Ohio, USA, pp. 13-65, 1994.
3. A. F. PADILHA e L. C. GUEDES. *Aços inoxidáveis austeníticos: microestrutura e propriedades*. Hemus Editora Limitada, São Paulo, pp. 11-38, 1994.
4. W. REICK, M. POHL and A. F. PADILHA. *O desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex*. *Metallurgia & Materiais*, vol.48, pp. 551-563, 1992.
5. D. HENRIET. *Stainless steel surface treatments* (Chapter 24). Em: *Stainless Steels*. P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER (Scientific Editors), Les Editions de Physique, France, pp. 823-850, 1993.
6. R. F. STEIGERWALD, H. J. DUNDAS, R. D. REDMOND, R. M. DAVISON. *The physical metallurgy of Fe-Cr-Mo ferritic stainless steels*. In: *Stainless steel* 77, Edited by R. Q. BARR, Climax Molybdenum Company, pp. 57-76, 1978.
7. J. C. BAVAY. *The high chromium and molybdenum ferritic stainless steel* (Chapter 15). In: *Stainless Steels*, LACOMBE, P. LACOMBE, B. BAROUX, G.

- BERANGER (Scientific Editors), Les Editions de Physique, France, pp. 109-160, 1993.
8. C. J. BECHTOLDT and H. C. VACHER. *Phase-diagram study of alloys in the iron-chromium-molybdenum-nickel system*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, vol. 58, pp. 7-19, 1957.
 9. G.F. VANDER VOORT, G.M. LUCAS, AND E.P. MANILOVA. *Metallography and microstructures of heat-resistant alloys, metallography and microstructures*, ASM Handbook, ASM International, vol. 9, pp. 820–859, 2004.
 10. METALS HANDBOOK, 8th EDITION: *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, vol. 8, American Society for Metals (ASM), pp. 421-425, 1973.
 11. F. C. PIMENTA Jr. *Transformações de fase no estado sólido do aço inoxidável superferrítico 28%Cr–4%Ni–2%Mo–Nb (DIN W. Nr. 1.4575)*, Tese de Doutorado, EPUSP, São Paulo, 2001.
 12. A. F. PADILHA, P. R. RIOS. *Decomposition of austenite in austenitic stainless steels*. ISIJ International (Tokyo), vol. 42, No. 4, pp 325-337, 2002.
 13. E.L. BROWN, M. E. BURNET, P. T. PURTSCHER and G. KRAUSS. *Intermetallic phase formation in 25Cr 3Mo 4Ni ferritic stainless steel*. Metallurgical Transactions A, vol 14A, pp. 791-800, 1983.
 14. J. R. DAVIS (Editor). *Metallurgy and properties of wrought stainless steels*. ASM Specialty Handbook: Stainless Steels. pp. 13-65, ASM International, Ohio, USA, 1994.

15. B. WEISS, R. STICKLER. *Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel*, Metallurgical Transaction, vol.3, pp. 851-864, 1972.
16. H. BRANDIS, H. KIESHEYER und G. LENNARTZ. *Mechanisch-technologische Eigenschaften und Auscheidungsverhalten hochreiner ferritischer Stähle mit 20 bis 28% Cr und bis zu Mo*. Archiv für das Eisenhüttenwesen, vol. 46, pp. 799-804, 1975.
17. R. M. FISHER, E. J. DULLIS, K. G. CARROLL. *Identification of the precipitate accompanying 885°F embrittlement in chromium steels*. Transactions of The Metallurgical Society of AIME (Journal of Metals), vol. 197, pp. 690-695, 1953.
18. D. CHANDRA, L. H. SCHWARTZ. *Mössbauer effect study of the 475°C decomposition of Fe-Cr*. Metallurgical Transactions, vol. 2, pp. 511-519, 1971.
19. F. STAIN, M. PALM, G. SAUTHOFF. *Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability*. Intermetallics, vol. 12, pp. 713-720, 2004.
20. C. S. BARRETT, T. B. MASSALSKI. *Structure of metals*. Third Edition, Pergamon Press, pp. 256-259, 1980.
21. R.L. JOHNSTON, R. HOFFMAN. *Structure-Bonding relationship in the Laves Phase*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, vol. 616, pp. 105-120, 1992.
22. J. D. REDMOND, P. J. GROBNER, V. BISS. *Effect of Molybdenum on creep properties of ferritic 18Cr-NbTi steel for catalytic converters*. Journal of Metals, vol. 33, No 2 pp. 19-24, 1981.

23. G. M. SIM, J. C. AHN, S. C. HONG, K. J. LEE and K. S. LEE. *Effect of Nb precipitate coarsening on the high temperature strength in Nb containing ferritic stainless steels*. Materials Science and Engineering A, vol. 396A, pp. 159-165, 2005.
24. N. FUGITA, M. KIKUCHI and K. OHMURA. *Expressions for solubility products of Fe_3Nb_3C carbide and Fe_2Nb Laves phase in niobium alloyed ferritic stainless steels*. ISIJ International (Tokyo), vol. 43, pp. 1999-2006, 2003.
25. K. YAMAMOTO, Y. KIMURA and Y. MISHIMA. *Effect of matrix substructures on precipitation of the Laves phase in Fe-Cr-Nb-Ni system*. ISIJ International (Tokyo), vol. 43, pp. 1253-1259, 2003.
26. G. R. JORDAN, S. J. ANDREWS, C. A. HIPPSLEY. *Influence of precipitation and segregation on hydrogen embrittlement in aged 9Cr-1Mo steel*. Materials Science and Technology, vol. 9, pp. 1115-1120, 1993.
27. T. SAWATANI, S. MINAMINO AND H. MORIKAWA. *Effect of Laves phase on the properties of Ti and Nb stabilized low C, N-19%Cr-2%Mo stainless steels sheets*. Transactions ISIJ, vol. 22, pp. 172-180, 1982.
28. J. CUI, C. Y. KANG, K. MIYAHARA. *Creep stress effect on the precipitation behavior of Laves phase in Fe-10%Cr-6%W*. ISIJ International (Tokyo), vol. 41, No. 4, pp. 368-371, 2001.
29. T. HASEGAWA, Y. R. ABE, Y. TOMITA, N. MARUYAMA, M. SUGIYAMA. *Microstructural evolution during creep test in Fe-9%Cr-2%W-V-Ta steels and Fe-9%Cr-1%Mo-V-Nb steels*. ISIJ International (Tokyo), vol. 41, No. 8, pp. 922-929, 2001.

30. A. F. PADILHA, M. POHL, L. V. RAMANATHAN. *The effect of niobium addition on the microstructure to fully austenitic Fe-15%Cr-15%Ni*. Practical Metallography, vol. 31, No 9 pp. 435-447, 1994.
31. J.J. DEMO (Editor). *Structure, constitution, and general characteristics of wrought ferritic stainless steels*. ASTM STP 619, ASTM International, pp. 1-74, 1977. (ISBN 0-8031-0793-5)
32. R. D. CAMPBELL. *Ferritic stainless steel welding metallurgy*. Key Engineering Materials. vol. 69, pp. 167-216, 1992.
33. M. SEMCHYSHEN, A. P. BOND, AND H. J. DUNAS. *Toward improved ductility and toughness*, Kyoto, Japan, p. 239, 1971.
34. Properties of High Purity 29Cr 4Mo 2Ni Ferritic Alloy for Aggressive Environment. Allegheny Ludlum Steel Corporation, Pittsburgh, Pennsylvania, 1983.
35. A. B. GRENNINGER, A. R. TROIANO. *Kinetics of the austenite to martensite transformation in steel*. Transactions of the American Society for Metals, vol. 28, pp. 535-574, 1940.
36. A. HULTGREN. *Isothermal transformation of austenite*. Transactions of the American Society for Metals, vol. 39, pp. 915-1006, 1947.
37. E. S. DAVENPORT. *Isothermal transformation in steels*. Transactions of the American Society for Metals, vol. 27, pp. 837-886, 1939.
38. F. B. ROTE; W. C. TRUCKENMILLER; W. P. WOOD. *Electrical resistance method for the determination of isothermal austenite transformations*. Transactions of the American Society for Metals, vol. 30, pp. 1359-1373, 1942.

39. T. J. NICHOL. *Embrittlement of ferritic stainless steels*, Metallurgical Transactions A, vol. 11A, pp. 573-585, 1980.
40. A. F. PADILHA, F. AMBROZIO FILHO. *Técnicas de análise microestrutural*, Hemus Editora Ltda., São Paulo, 1985.
41. W.D. CALISTER JR. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. LTC Editora, Rio de Janeiro, 5ª edição, pp. 94-96, 2002.
42. B. D. CULLITY. *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley, Second edition, Reading (MA, USA), 1978.
43. P. G. Ng, E. CLARKE, C. A. KHOO e G. FOURLARIS. *Microstructural evolution during aging of novel superferritic stainless steel produced by the hip process*. Materials Science and Technology, vol. 22, n°7, pp. 852-858, 2006.
44. D. M. ESCRIBA VILLANUEVA. *Precipitação de fase sigma em três tipos de aços inoxidáveis: austenítico, superferrítico e dúplex*, Tese de Doutorado, EPUSP, São Paulo, 2005.
45. J-H. SCMITT, F. CHASSAGNE, J-D. MITHIEUX. *Some recent trends in niobium ferritic stainless steels*. Em: Recent Advances of Containing Materials in Europe, Edited by K. HULKA, C. KLINKENBERG and H. MOHRBACHER, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, pp. 137-148, 2005.