ALEXANDRE BELLEGARD FARINA

**EFEITO DO TEOR DE FERRO E DO TRATAMENTO TÉRMICO NA
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LIGA UNS N06625**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia

São Paulo
2014

ALEXANDRE BELLEGARD FARINA

**EFEITO DO TEOR DE FERRO E DO TRATAMENTO TÉRMICO NA
MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES DA LIGA UNS N06625**

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Engenharia

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
ENGENHARIA METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Titular
Hélio Goldenstein

São Paulo
2014

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

São Paulo, 30 de junho de 2014

Assinatura do autor:_____

Assinatura do orientador:_____

Catálogo-na-Publicação

Farina, Alexandre Bellegard

Efeito do teor de ferro e do tratamento térmico na microestrutura e propriedades da liga UNS N06625. / A.B. Farina - ed. rev. – São Paulo, 2014.
160 p.

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

1. UNS N06625 2. Corrosão 3. Liga de Níquel 4. Metalurgia Física 5. Transformações de fases I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

*Dedico este texto aos meus pais Marcos (in memoriam) e Cristina,
aos meus irmãos (Guilherme e Ricardo) e
à minha esposa (Paula) e filha (Mariana).*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador e, sobretudo amigo Prof. Dr. Hélio Goldenstein pela imensa ajuda, apoio e confiança durante estes vários anos de trabalhos em conjunto sob os mais variados e interessantes temas.

Aos colegas do Centro de Pesquisas e da Engenharia de Produto da Villares Metals pelo apoio durante o desenvolvimento das atividades deste projeto. Agradeço em especial ao José Carlos Rillo Rodrigues, Paulo Henrique Dias da Silva, Bárbara Carvalho Mafra Terra, Carlos Rogério Barreto, Eduardo Netto de Souza, Flávia Andressa Moreira dos Santos, Rômulo Fernandes Moreno, Rodrigo Cesar Nascimento Liberto e Marcos de Britto Orsini pelo apoio e estimulantes e valiosas discussões.

A Villares Metals pelo apoio na realização deste trabalho.

A minha esposa, Paula Fernanda da Silva Farina, pela sua sempre agradável companhia e grande ajuda na revisão e formatação deste texto.

Aos meus pais Marcos (*in memoriam*) e Cristina e irmãos (Ricardo e Guilherme) pela grande paciência e ajuda nos momentos mais necessários.

*“O único lugar onde o sucesso vem
antes do trabalho é no dicionário”*

Albert Einstein

RESUMO

Nos últimos anos, a indústria de O&G tem enfrentado um considerável desafio no que tange a obtenção de materiais que associem elevada resistência à corrosão às propriedades mecânicas para exploração dos poços das bacias do Pré-Sal. Estes poços apresentam elevadas concentrações de CO₂, H₂S e cloretos de forma que a resistência à corrosão é uma necessidade. De outro lado, as elevadas profundidades de exploração acopladas com a necessária produtividade têm indicado que a pressão de trabalho destes materiais tende a aumentar. O desafio atualmente reside na obtenção de materiais para fabricação de peças de grandes dimensões como conectores e cabeças de poços. Uma das soluções mais promissoras para a solução deste desafio é a liga UNS N06625, visto que esta liga já é utilizada na indústria de O&G em aplicações nas quais a elevada resistência à corrosão é associada com resistência mecânica. A liga UNS N06625 é tipicamente vista pelo mercado como uma liga monofásica austenítica devido ao uso mais frequente ser associado com peças de pequenas dimensões, barras e arames para soldas e revestimentos, tipicamente tratadas em acordo com as normas ASTM B446 e ASTM B564. A obtenção desta liga na condição monofásica está associada com facilidades associadas com o tratamento termomecânico de peças de pequenas dimensões que aquecem e resfriam com elevadas taxas possibilitando atingir elevado refino de grão em uma estrutura monofásica. O presente trabalho estudou de forma controlada o efeito do teor de ferro na microestrutura e propriedades da liga UNS N06625. Foram avaliados os estados bruto de forjamento, solubilizado e envelhecido de forma a determinar o efeito do teor de ferro no diagrama TTT da liga UNS N06626. Através deste trabalho foi possível se observar que a cinética de precipitação da fase delta e do carboneto do tipo M₆C sofrem alterações com o aumento do teor de ferro de forma a reduzir o tempo para precipitação. Adicionalmente foi realizado um estudo do efeito de rampas de aquecimento no tratamento de solubilização, partindo-se do estado conformado a quente, indicando que há um efeito sinérgico entre o encruamento e a precipitação de fase delta durante o aquecimento para o patamar de solubilização resultando sem severa alteração das resistências à corrosão e mecânica da liga.

ABSTRACT

Lately, the O&G industry has faced a big challenge to find materials that couple the high corrosion resistance with the desired mechanical resistance, for application in the oil and gas wells of the Pre-salt basins. This wells present high CO₂, H₂S and chlorine contents and the high corrosion resistance is essential. On the other hand, the high exploration depth associated with the necessary productivity has signalized that the working pressure of the materials will increase. Today's challenge is to obtain materials to manufacture large section parts as well heads and connectors. One of the more promising solutions to this challenge is the UNS N06625 alloy, as this alloy is already applied on the O&G industry in applications where the corrosion resistance must be coupled with the mechanical resistance. UNS N06625 alloy is typically understood by the market as an austenitic monophasic alloy, due to the more frequent use to be related with small section parts as bars, rods and wires for coating and welding, usually heat treated in accord with ASTM B446 and ASTM B564. The manufacture of this alloy in the monophasic condition is related to the conveniences of the thermomechanical treatment of small section parts that heat and cool at high rates, which allows high grain refinement and the monophasic structure. The present work has studied in a controlled way the iron content effect on the microstructure and properties of UNS N06625 alloy. UNS N06625 alloy was evaluated in the as forged, solution annealed and aged conditions in order to determine the effect of the iron content on the TTT diagram of UNS N06625 alloy. Through this work it was possible to verify that the kinetic of precipitation of delta phase and M₆C carbide present some changes with the increase of the iron content by the reduction of the time needed to precipitation. Additionally the effect of the heating rate in the solution annealing heat treatment was studied, beginning in the as hot forged/rolled conditions which indicate that there is a synergic effect of the hardening and the delta phase precipitation during the heating of the material from the room temperature to the solution annealing temperature resulting in severe changes in the corrosion and mechanical resistances of the alloy.

ÍNDICE

Resumo.....	Pág. vi
Abstract.....	Pág. vii
Lista de Figuras.....	Pág. x
Lista de Tabelas.....	Pág. xxiii
1.0 Introdução.....	Pág. 001
2.0 Revisão Bibliográfica.....	Pág. 005
2.1 Origem da Liga UNS N06625.....	Pág. 005
2.2 Normas aplicáveis à liga UNS N06625.....	Pág. 012
2.3 Metalurgia Física da Liga UNS N06625.....	Pág. 016
2.4 Resistência à corrosão da liga UNS N06625.....	Pág. 039
2.4.1 Corrosão intergranular.....	Pág. 040
2.4.2 Corrosão por Pite.....	Pág. 049
2.5 Propriedades Mecânicas da Liga UNS N06625.....	Pág. 051
2.6 Sumário da Revisão Bibliográfica.....	Pág. 057
3.0 Objetivos.....	Pág. 059
4.0 Materiais e Métodos.....	Pág. 060
4.1 Obtenção das Ligas.....	Pág. 060
4.1.1 Escala Piloto.....	Pág. 060
4.1.2 Escala Industrial.....	Pág. 061
4.2 Tratamentos Térmicos.....	Pág. 062
4.2.1 Corridas em Escala Piloto.....	Pág. 063
4.2.2 Corridas em Escala Industrial.....	Pág. 064
4.3 Caracterização Metalográfica.....	Pág. 065
4.4 Ensaios Mecânicos.....	Pág. 065
4.5 Ensaios de Corrosão Intergranular ASTM G28.....	Pág. 066
5.0 Efeito do Teor de Ferro nos Estados Bruto de Forjamento e Solubilizado.....	Pág. 068
5.1 Resultados.....	Pág. 068
5.1.1 Modelagem Termodinâmica.....	Pág. 069

5.1.2 Caracterização Metalográfica.....	Pág. 073
5.1.3 Ensaios mecânicos.....	Pág. 076
5.1.4 Ensaios de Corrosão Intergranular ASTM G28.....	Pág. 078
5.2 Discussão.....	Pág. 080
6.0 Determinação da curva TTT em função do teor de ferro.....	Pág. 084
6.1 Resultados.....	Pág. 084
6.1.1 Resultados de Dureza.....	Pág. 084
6.1.2 Caracterização Metalográfica.....	Pág. 088
6.1.2.1 Envelhecimento a 750°C.....	Pág. 088
6.1.2.2 Envelhecimento a 800°C.....	Pág. 092
6.1.2.3 Envelhecimento a 850°C.....	Pág. 102
6.1.2.4 Envelhecimento a 900°C.....	Pág. 111
6.1.2.5 Envelhecimento a 950°C.....	Pág. 116
6.1.3 Fases Presentes nas Diversas Condições de Envelhecimento.....	Pág. 120
6.2 Discussão.....	Pág. 122
7.0 Estudo do Efeito das Rampas de Aquecimento na Precipitação da	
Fase Delta.....	Pág. 131
7.1 Composição químicas das ligas utilizadas.....	Pág. 131
7.2 Avaliação do efeito da rampa de aquecimento na microestrutura.....	Pág. 132
7.3 Avaliação do Efeito de tratamentos térmicos de solubilização em	
amostras solubilizadas com rampa de aquecimento de 70°C/h.....	Pág. 137
7.4 Discussão dos Resultados.....	Pág. 143
8.0 Discussão dos Resultados.....	Pág. 146
9.0 Conclusões.....	Pág. 152
10.0 Comentários Finais e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	Pág. 156
Referências Bibliográficas.....	Pág. 157

Lista de Figuras

- Figura 1.1:** Temperatura e pressão de trabalho previstas para as condições e alta pressão e temperatura (*HPHT – High Pressure High Temperature*) no segmento de Óleo e Gás. Figura adaptada de (1)..... Pág. 001
- Figura 1.2:** Especificações de temperaturas de trabalho para diferentes segmentos de aplicação. Figura adaptada de (1)..... Pág. 002
- Figura 2.1:** História do desenvolvimento das ligas à base de níquel. Figura adaptada de (2)..... Pág. 006
- Figura 2.2:** Efeito do nióbio no limite de escoamento da liga UNS N06625 e da liga UNS N07718. Figura adaptada de (3)..... Pág. 008
- Figura 2.3:** Efeito do nióbio, cromo, e molibdênio na resistência à fluência da liga UNS N06625. Ensaio de fluência a 816°C com tensão de 52 MPa. Figura extraída de (3)..... Pág. 010
- Figura 2.4:** Curvas de envelhecimento da liga UNS N06625 em diferentes tempos e temperaturas após solubilização a 1150°C/1h e estabilização a 760°C/1h. Figura extraída de (3)..... Pág. 011
- Figura 2.5:** Efeito do envelhecimento no limite de escoamento da liga UNS N06625 (4,11%Nb) na condição laminada a quente, solubilizada a 1150°C/1h e estabilizada a 760°C/1h. Figura extraída de (3)..... Pág. 012
- Figura 2.6:** Mapa de fases em equilíbrio termodinâmico da liga UNS N06625 calculado com o programa Thermo-Calc aliado ao banco de dados TTNi8 para uma composição típica da liga UNS N06625 (Ni - 0,013%C – 0,012%Si – 0,04%Mn – 20,98%Cr – 8,50%Mo – 0,04%W – 0,02%Cu – 0,198%Ti – 3,35%Nb – 0,182%Al – 0,014%N – 0,05%Fe)..... Pág. 018
- Figura 2.7:** Digrama de solidificação calculado com o programa Thermo-Calc aliado ao banco de dados TTNi8 utilizando o modelo de Scheil-Gulliver para a liga UNS N06625 (Ni - 0,013%C – 0,012%Si – 0,04%Mn – 20,98%Cr – 8,50%Mo – 0,04%W – 0,02%Cu – 0,198%Ti – 3,35%Nb – 0,182%Al – 0,014%N – 0,05%Fe)..... Pág. 019

- Figura 2.8:** Microestrutura da liga UNS N06625 obtida por microscopia eletrônica de varredura em elétrons retroespalhados da liga tratada a (a) 900°C por 1 h e (b) 1000°C por 1 h de forma a promover a precipitação preferencial dos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C , respectivamente. Figuras extraídas de (4)..... Pág. 022
- Figura 2.9:** Micrografias da liga UNS N06625, após diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. (a) Envelhecimento a 820°C / 100 h. Agulhas da fase δ (Ni_3Nb) crescendo a partir da interface entre o carbonitreto do tipo $M(C,N)$ e a fase austenita (b) Fase γ'' (Ni_3Nb) com morfologia de discos precipitada sobre discordâncias após tratamento a 650°C / 200 h. Figuras extraídas de (4)..... Pág. 023
- Figura 2.10:** Diagrama TTT da liga UNS N06625 obtido por Ferrer et al. Amostras envelhecidas a partir de um estado solubilizado a 1150°C por 6 h. Figura modificada de (4)..... Pág. 024
- Figura 2.11:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga UNS N06625 no estado solubilizado a (a) 1100°C por 1 h e (b) 1000°C por 1 h, revelando a precipitação do carboneto M_6C em temperaturas inferiores a 1100°C. Figuras extraídas de (5)..... Pág. 026
- Figura 2.12:** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga UNS N06625 no estado solubilizado a 1100°C por 1h e envelhecido a (a) 650°C por 90 h; (b) e (c) 750°C por 24 h; e (d) 800°C por 240 h. Figuras extraídas de (5)..... Pág. 027
- Figura 2.13:** Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão da liga UNS N06625 após solubilização a 1100°C por 1 h e envelhecimento a 800°C por 240 h. (a) Precipitação intragranular de fase delta coexistindo com precipitados da fase γ'' marcados pelas setas. (b) Precipitação intergranular da fase δ nos contornos de grão. Figuras extraídas de (6)..... Pág. 028
- Figura 2.14:** Curvas TTT das fases δ e γ'' obtidas por Sundararaman et al.. Figura modificada de (7)..... Pág. 029

Figura 2.15: Fração volumétrica das fases γ'' e δ , medida por difração de raios-X, na liga UNS N07718 após solubilização a 1100°C por 1h e envelhecimento a 900°C por tempos entre 1 e 24 h. Figura extraída de (8).....	Pág. 030
Figura 2.16: Presença da fase $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$ (estrutura Pt_2Mo - Immm) na liga UNS N06625 envelhecida a 600°C por 60.000 h verificada por microscopia eletrônica de transmissão. (a) micrografia em campo claro, (b) Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAD) e (c) identificação dos spots de difração da figura (b). Figuras extraídas de (9).....	Pág. 031
Figura 2.17: Micrografias da liga UNS N06625 após tratamentos térmicos de envelhecimento em diferentes temperaturas e tempos. (a) e (d) Micrografias obtidas em microscópio ótico. (b) Micrografia obtida em microscópio eletrônico de transmissão em campo escuro. (c) Micrografia obtida em elétrons retroespalhados em microscópio eletrônico de varredura. Figuras extraídas de (9).....	Pág. 032
Figura 2.18: Curvas TTT da liga UNS N06625 assim como obtida por Floreen et al. Figura modificada de (10).....	Pág. 034
Figura 2.19: Curvas TTT do carboneto do tipo $\text{M}(\text{C},\text{N})$ na liga UNS N06625 construída com os dados do Ferrer et al. (11) e de Floreen et al. (10).....	Pág. 036
Figura 2.20: Curvas TTT do carboneto do tipo M_6C na liga UNS N06625 construída com os dados do Ferrer et al. (11) e de Floreen et al. (10).....	Pág. 037
Figura 2.21: Curvas TTT do carboneto do tipo M_{23}C_6 na liga UNS N06625 construída com os dados do Ferrer et al. (11) e de Floreen et al. (10).....	Pág. 037
Figura 2.22: Curvas TTT das fases delta e de Laves na liga UNS N06625 construída com os dados do Ferrer et al. (11), Sundararaman et al. (5) e de Floreen et al. (10).....	Pág. 038

- Figura 2.23:** Curvas TTT da fase γ'' na liga UNS N06625 construída com os dados do Ferrer et al. (11), Sundararaman et al. (5) e de Floreen et al. (10)..... Pág. 039
- Figura 2.24:** Efeito da precipitação no contorno de grão em ligas contendo cromo e molibdênio. Linha 1 apresenta a concentração de Cr e Mo sem precipitação. Linha 2 apresenta o efeito da precipitação primária de precipitados no contorno de grão sem gradiente composicional. Linha 3 apresenta o efeito da precipitação secundária (em estado sólido) no contorno de grão com gradiente composicional no entorno do contorno de grão. Figura modificada de (12)..... Pág. 042
- Figura 2.25:** Efeito do tratamento térmico de envelhecimento na resistência à corrosão intergranular da liga UNS N06625 mensurada através do ensaio ASTM G28. O tempo refere-se ao tempo em temperatura do tratamento de envelhecimento realizado partindo-se de um estado forjado e solubilizado a 982°C por 30 minutos. Figura adaptada de (12)..... Pág. 042
- Figura 2.26:** Efeito do tratamento de envelhecimento na resistência à corrosão intergranular da liga UNS N06625 mensurado através de ensaios ASTM G28. As amostras foram envelhecidas por 10h ou 100 h em diferentes temperaturas, partindo-se de um estado forjado e solubilizado a 1150°C por 6h. Figura adaptada de (4)..... Pág. 043
- Figura 2.27:** Efeito dos tratamentos de envelhecimento na resistência à corrosão intergranular da liga UNS N06625 mensurado através de ensaios ASTM G28. Liga na condição forjada, solubilizada a 1120°C por 4h ou 960°C por 3h. Rótulos dos pontos experimentais indicam a taxa de corrosão em [mm/ano]. Figura adaptada de (13)..... Pág. 045
- Figura 2.28:** Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, em elétrons secundários, das superfícies dos corpos de prova ensaiados com o método ASTM G28 da liga UNS N06625 após solubilização a 1120°C por 4h e envelhecimento. (a) Estado solubilizado. (b) Envelhecida a 740°C por 2 h. (c)

Envelhecida a 800°C por 2h. (d) Envelhecida a 860°C por 2h. Figuras extraídas de (13).....	Pág. 045
Figura 2.29: Resultados dos ensaios de corrosão intergranular segundo ASTM G28 para a liga UNS N06625 nas condições solubilizada a 980°C ou 1120°C por 15 min e envelhecida em diferentes tempos e temperaturas. Rótulos dos pontos experimentais indicam a taxa de corrosão em [mm/ano]. Figura adaptada de (14).....	Pág. 046
Figura 2.30: Micrografias obtidas em microscópio ótico das diferentes condições de envelhecimento nas temperaturas de 600°C e 900°C após solubilização a 980°C/15min e 1120°C/15min. Figuras extraídas de (15).....	Pág. 047
Figura 2.31: Resultados unificados de resistência à corrosão intergranular mensurados com o método ASTM G28 obtidos por Ferrer et al. (4), Sedriks (12) e Prohaska et al. (13). Os resultados de Sedriks (estado solubilizado a 982°C / 30 min) são indicados pelas áreas demarcadas em bege, verde e azul, os quais indicam respectivamente taxas de corrosão menores que 40 mm/ano, entre 40 e 135 mm/ano e entre 135 e 500 mm/ano. Os rótulos de todos os dados indicam as taxas de corrosão em [mm/ano].....	Pág. 049
Figura 2.32: Curvas de polarização da liga UNS N06625 no estado solubilizado, obtidas em água do mar e em diferentes temperaturas. O teste foi realizado com taxa de varredura de 50 V/h. Figura extraída de (12).....	Pág. 050
Figura 2.33: Curvas de polarização anódica das ligas UNS N06625, UNS S32760 e Stellite 6 obtidas em solução de 3,5% NaCl a 18°C. Figura modificada de (16).....	Pág. 051
Figura 2.34: Correlação entre a resistência mecânica à tração em relação ao tamanho de grão. (a) Limite de Resistência (UTS). (b) Limite de Escoamento (YS). Os pontos destes gráficos indicam resultados dos ensaios de tração da liga UNS N06625 após tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento em diferentes tempos e temperaturas. Observa-se que estes gráficos	

são compostos por diferentes bitolas e processos de produção. Figura extraída de (4).....	Pág. 052
Figura 2.35: Dependência do estado de tensão aplicado na recristalização dinâmica da liga UNS N06625 em função da temperatura de processo. Eixo das abcissas representa a deformação aplicada e o eixo das ordenadas a fração volumétrica recristalizada dinamicamente. (a) Estado de tensões de torção. (b) Estado de tensões de compressão. Figura extraída de (11).....	Pág. 053
Figura 2.36: Correlação entre o inverso da raiz do tamanho de grão em μm e o limite de resistência e de escoamento na liga UNS N06625, após tratamentos térmicos de solubilização em diferentes condições. Dados extraídos de (15).....	Pág. 055
Figura 2.37: Correlação entre os teores de (a) carbono e (b) ferro com o limite de escoamento e de resistência da liga UNS N06625. Observa-se que a correlação em ambos os casos é fraca e não aderente ao comportamento linear. Dados extraídos de (15).....	Pág. 056
Figura 4.1: Foto do Forno VIM utilizado para fusão das corridas em escala Piloto do Centro de Pesquisas da Villares Metals.....	Pág. 060
Figura 4.2: Aparato experimental utilizado nos ensaios ASTM G28. Figura modificada de (17).....	Pág. 067
Figura 5.1: Mapas de fases em equilíbrio termodinâmico calculados para a liga UNS N06625 com as composições químicas das corridas em escala piloto (Tabela 5.1). (a) 0,5%Fe, (b) 3,0%Fe e (c) 4,9%Fe.....	Pág. 069
Figura 5.2: Diagramas de solidificação calculados com o modelo de Scheil-Gulliver para a liga UNS N06625 com as composições químicas das corridas em escala piloto (Tabela 5.1). (a) e (b) 0,5%Fe, (c) e (d) 3,0%Fe e (e) e (f) 4,9%Fe. Cada simulação apresenta o diagrama convencional de Scheil-Gulliver (a), (c) e (e) e a fração mássica de fases precipitada (b), (d) e (f).....	Pág. 071
Figura 5.3: Microestrutura da liga UNS N06625 produzida em escala piloto com variação do teor de ferro na condição bruta de forjamento (a) e (b) 0,50%Fe, (c) e (d) 3,0%Fe e (e) e (f) 4,9%Fe.	

Micrografias obtidas em microscópio ótico com ataque com reagente glicérica.....	Pág. 073
Figura 5.4: Microestrutura da liga UNS N06625 produzida em escala piloto com variação do teor de ferro na condição solubilizada a 1150°C por 2 h (a) e (b) 0,50%Fe, (c) e (d) 3,0%Fe e (e) e (f) 4,9%Fe. Micrografias obtidas em microscópio ótico com ataque com reagente glicérica.....	Pág. 074
Figura 5.5: Resultados de dureza Brinell medidos nas amostras das corridas em escala piloto, nas condições bruta de forjamento e solubilizada a 1150°C por 2 h.....	Pág. 076
Figura 5.6: Resultados dos ensaios de tração a frio das amostras das corridas em escala piloto nas condições bruta de forjamento e solubilizada a 1150°C/2h. Linhas cheias referem-se ao estado bruto de forjamento e linhas tracejadas ao estado solubilizado.....	Pág. 077
Figura 5.7: Resultados dos ensaios de corrosão intergranular ASTM G28 para as ligas da etapa piloto.....	Pág. 078
Figura 5.8: Micrografias obtidas em microscópio ótico das superfícies dos corpos de prova após ensaio ASTM G28 e polimento em suspensão de alumina 0,05 µm das amostras brutas de forjamento e solubilizadas a 1150°C/2h das corridas em escala piloto.....	Pág. 079
Figura 6.1: Dureza da liga UNS N06625 em função do teor de ferro e do tempo de envelhecimento a 750°C após solubilização a 1150°C por 2 h.....	Pág. 086
Figura 6.2: Dureza da liga UNS N06625 em função do teor de ferro e do tempo de envelhecimento a 800°C após solubilização a 1150°C por 2 h.....	Pág. 086
Figura 6.3: Dureza da liga UNS N06625 em função do teor de ferro e do tempo de envelhecimento a 850°C após solubilização a 1150°C por 2 h.....	Pág. 087

Figura 6.4: Dureza da liga UNS N06625 em função do teor de ferro e do tempo de envelhecimento a 900°C após solubilização a 1150°C por 2 h.....	Pág. 087
Figura 6.5: Dureza da liga UNS N06625 em função do teor de ferro e do tempo de envelhecimento a 950°C após solubilização a 1150°C por 2 h.....	Pág. 087
Figura 6.6: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 0,5% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 750°C por diferentes tempos.....	Pág. 089
Figura 6.7: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 750°C por diferentes tempos.....	Pág. 090
Figura 6.8: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 5,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 750°C por diferentes tempos.....	Pág. 091
Figura 6.9: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 0,5% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 800°C por diferentes tempos.....	Pág. 093
Figura 6.10: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 800°C por diferentes tempos.....	Pág. 094
Figura 6.11: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 5,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 800°C por diferentes tempos.....	Pág. 095
Figura 6.12: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 5,0%Fe	

solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 30 minutos.....	Pág. 096
Figura 6.13: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 0,5%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 1 h.....	Pág. 097
Figura 6.14: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 3,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 1 h.....	Pág. 098
Figura 6.15: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 5,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 4 h.....	Pág. 099
Figura 6.16: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 0,5%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 10 h.....	Pág. 100
Figura 6.17: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 3,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 10 h.....	Pág. 101
Figura 6.18: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 0,5%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 850°C por diferentes tempos.....	Pág. 103
Figura 6.19: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 850°C por diferentes tempos.....	Pág. 104
Figura 6.20: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 5,0%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 850°C por diferentes tempos.....	Pág. 105
Figura 6.21: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 0,5%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por 10 h.....	Pág. 106

- Figura 6.22:** Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 3,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por 4 h..... Pág. 107
- Figura 6.23:** Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 3,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por 10 h..... Pág. 108
- Figura 6.24:** Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 5,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por 4 h..... Pág. 109
- Figura 6.25:** Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 5,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por 100 h..... Pág. 110
- Figura 6.26:** Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 0,5%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 900°C por diferentes tempos..... Pág. 112
- Figura 6.27:** Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 900°C por diferentes tempos..... Pág. 113
- Figura 6.28:** Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 5,0%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 900°C por diferentes tempos..... Pág. 114
- Figura 6.29:** Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 0,5%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 900°C por 10 h..... Pág. 115
- Figura 6.30:** Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 0,5%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 950°C por diferentes tempos..... Pág. 117
- Figura 6.31:** Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0%, de Fe no estado solubilizado a

1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 950°C por diferentes tempos.....	Pág. 118
Figura 6.32: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 5,0%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 950°C por diferentes tempos.....	Pág. 119
Figura 6.33: Curva TTT do carboneto do tipo MC com base nos pontos observados experimentalmente neste trabalho e dados da literatura extraídos de (11; 10).....	Pág. 122
Figura 6.34: Curva TTT do carboneto do tipo M ₆ C com base nos pontos observados experimentalmente neste trabalho e dados da literatura extraídos de (11; 10).....	Pág. 123
Figura 6.35: Curva TTT do carboneto do tipo M ₂₃ C ₆ com base nos pontos observados experimentalmente neste trabalho e dados da literatura extraídos de (11; 10). Curva azul tracejada indica uma estimativa da curva de Ferrer et al.....	Pág. 124
Figura 6.36: Esquema da precipitação dos carbonetos M ₂₃ C ₆ e M ₆ C na liga UNS N06625.....	Pág. 125
Figura 6.37: Curva TTT da fase delta (δ – Ni ₃ Nb) com base nos pontos observados experimentalmente neste trabalho e dados da literatura extraídos de (11; 10; 6).....	Pág. 126
Figura 6.38: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 5,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por (a) 4 h e (b) 100 h.....	Pág. 127
Figura 6.39: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a em diferentes temperaturas e tempos.....	Pág. 128
Figura 7.1: Caracterização metalográfica das amostras da liga UNS N06625 da corrida 5412992 utilizando microscopia ótica. Micrografias com ataque com reagente glicerégia. (a) e (b) condição solubilizada a 910°C por 2 h com aquecimento rápido.	

(c) e (d) condição solubilizada a 900°C por 2 h com aquecimento com taxa de 70°C/h. (e) e (f) condição solubilizada a 1180°C por 2 h com aquecimento rápido.....	Pág. 133
Figura 7.2: Resultado dos ensaios de corrosão intergranular ASTM G28 nos diferentes ciclos de solubilização na liga UNS N06625 da corrida 5412992.....	Pág. 134
Figura 7.3: Fotos das amostras da liga UNS N06625 da corrida 5412992 após ensaio de corrosão intergranular ASTM G28. (a) liga na condição solubilizada a 910°C por 2h com aquecimento rápido. (b) liga na condição solubilizada a 900°C por 2h com rampa de aquecimento de 70°C/h. (c) liga solubilizada a 1180°C por 2h com aquecimento rápido.....	Pág. 135
Figura 7.4: Caracterização metalográfica da superfície das amostras da liga UNS N06625 da corrida 5412992 após ensaio de corrosão intergranular ASTM G28 utilizando microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. (a) e (b) condição solubilizada a 910°C com aquecimento rápido. (c) e (d) condição solubilizada a 900°C por 2 h com aquecimento com taxa de 70°C/h. (e) e (f) condição solubilizada a 1180°C por 2 h com aquecimento rápido.....	Pág. 136
Figura 7.5: Micrografias da liga UNS N06625 da corrida 5503550 após solubilização a 900°C por 4 h com aquecimento com taxa de 70°C/h, obtidas por microscópio eletrônico de varredura. (a) Elétrons retroespalhados com aumento de 100x. (b) Elétrons secundários com aumento de 200x. (c) Elétrons secundários com aumento de 200x.....	Pág. 137
Figura 7.6: Micrografia da liga UNS N06625 da corrida 5503550 após solubilização a 900°C por 4 h com aquecimento com taxa de 70°C/h, obtidas por microscópio eletrônico de varredura em elétrons secundários com aumento de 1000x e o respectivo perfil composicional em linha medido por WDS, ao longo da linha amarela tracejada.....	Pág. 138

Figura 7.7: Micrografias da liga UNS N06625 da corrida 5503550 após solubilização a 900°C por 4h com rampa de aquecimento de 70°C/h e re-solubilização a: 980°C por (a) 1h e (b) 2h; 1000°C por (c) 1h e (d) 2h; 1020°C por (e) 1h e (f) 2h; e 1040°C por (g) 1h e (h) 2h. Micrografias obtidas por microscópio ótico com ataque metalográfico com reagente glicerégia.....	Pág. 140
Figura 7.8: Resultados dos ensaios de tração a frio da liga UNS N06625, corrida 5503550, após os tratamentos de re-solubilização por 3 h nas temperaturas de 980°C, 1000°C, 1020°C e 1040°C.....	Pág. 141
Figura 7.9: Resultados dos ensaios de corrosão intergranular ASTM G28 em amostras do material na condição solubilizada a 900°C por 4h com taxa de aquecimento de 70°C/h e após re-solubilização a 980°C e 1000°C por 2 h.....	Pág. 142
Figura 8.1: Resultados unificados de resistência à corrosão intergranular mensurados com o método ASTM G28 obtidos por Ferrer et al. (4), Sedriks (12) e Prohaska et al. (13) e pelo presente trabalho. Os resultados de Sedriks (estado solubilizado a 982°C/30 min) são indicados pelas áreas demarcadas em bege, verde e azul, os quais indicam, respectivamente, taxas de corrosão menores que 40 mm/ano, entre 40 e 135 mm/ano e entre 135 e 500 mm/ano. Os rótulos de todos os dados indicam as taxas de corrosão em [mm/ano].....	Pág. 150

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Composição química da liga UNS N06625 como definida pelos inventores da liga na patente US 3,160,500. Dados extraídos de (18).....	Pág. 007
Tabela 2.2: Normas aplicáveis à liga UNS N06625. Dados extraídos de (19).....	Pág. 013
Tabela 2.3: Composição química da liga UNS N06625 como definida na norma ASTM B446 (20).....	Pág. 013
Tabela 2.4: Propriedades mecânicas em acordo com as normas ASTM B446 e ASTM B564 (20; 21).....	Pág. 014
Tabela 2.5: Principais fases presentes na liga UNS N06625. Dados extraídos de (10).....	Pág. 017
Tabela 2.6: Efeito dos elementos de liga na formação de fases durante a solidificação e tratamentos térmicos. Dados extraídos de (10).....	Pág. 034
Tabela 2.7: Efeito dos elementos de liga nas propriedades. Dados extraídos de (10).....	Pág. 035
Tabela 2.8: Composições químicas das ligas UNS N06625 utilizadas por Ferrer et al. (4), Sundararaman et al. (5; 7) e Floreen et al. (10) na determinação das curvas TTT.....	Pág. 035
Tabela 2.9: Composições químicas das ligas estudadas por Ferrer et al., Sedriks e Prohaska et al. Composições em porcentagem em massa. (N/I - Não Informada).....	Pág. 048
Tabela 2.10: Composições químicas e propriedades mecânicas da liga UNS N06625 estudadas por Heubner e Köhler. Dados extraídos de (15).....	Pág. 055
Tabela 4.1: Composições químicas desejadas para as corridas em escala piloto. Teores de elementos marcados em preto são elementos de liga efetivos. Teores de elementos marcados em vermelho indicam elementos residuais.....	Pág. 061
Tabela 5.1: Composições químicas das corridas produzidas em escala piloto.....	Pág. 068

Tabela 5.2: Temperaturas das transformações de fases da liga UNS N06625 com variação do teor de ferro, calculadas com o programa Thermo-Calc aliado ao banco de dados TTNi8.....	Pág. 070
Tabela 5.3: Temperaturas das transformações de fases da liga UNS N06625 com variação do teor de ferro, calculadas com o programa Thermo-Calc aliado ao banco de dados TTNi8 para as simulações Scheil-Gulliver.....	Pág. 072
Tabela 5.4: Dureza Brinell medida para as ligas produzidas em escala piloto nos estados bruto de forjamento e solubilizado a 1150°C por 2 h.....	Pág. 076
Tabela 5.5: Resultados dos ensaios de tração para as ligas produzidas em escala piloto.....	Pág. 077
Tabela 5.6: Resultados dos ensaios de impacto Charpy “V” a -60°C para as ligas produzidas em escala piloto.....	Pág. 078
Tabela 6.1: Dureza Brinell da liga UNS N06625 com 0,5% Fe para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento após tratamento de solubilização a 1150°C por 2 h com resfriamento em água.....	Pág. 085
Tabela 6.2: Dureza Brinell da liga UNS N06625 com 3,0% Fe para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento após tratamento de solubilização a 1150°C por 2h com resfriamento em água.....	Pág. 085
Tabela 6.3: Dureza Brinell da liga UNS N06625 com 5,0% Fe para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento após tratamento de solubilização a 1150°C por 2 h com resfriamento em água.....	Pág. 085
Tabela 6.4: Fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 750°C por diferentes tempos.....	Pág. 092
Tabela 6.5: Fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 800°C por diferentes tempos.....	Pág. 102

Tabela 6.6: Fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 850°C por diferentes tempos.....	Pág. 111
Tabela 6.7: Fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 900°C por diferentes tempos.....	Pág. 116
Tabela 6.8: Fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 950°C por diferentes tempos.....	Pág. 120
Tabela 6.9: Fases presentes em função do tratamento térmico de envelhecimento. (TC: Previsto pelo ThermoCalc) Células verdes indicam as fases que foram observadas por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura.....	Pág. 121
Tabela 7.1: Composições químicas das corridas industriais analisadas.....	Pág. 131
Tabela 7.2: Resultados dos ensaios de tração da liga UNS N06625 após diferentes tratamentos de re-solubilização.....	Pág. 141
Tabela 8.1: Efeito dos elementos de liga nas propriedades. Dados extraídos de (10). Dados alterados por este trabalho estão marcados na cor azul.....	Pág. 151

1.0 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a indústria de O&G tem enfrentado um considerável desafio no que tange a obtenção de materiais que associem elevada resistência à corrosão as necessárias propriedades mecânicas para exploração dos poços das bacias do Pré-Sal. Estes poços apresentam elevadas concentrações de CO₂, H₂S e cloretos, de forma que, a resistência à corrosão é uma necessidade. De outro lado, as elevadas profundidades de exploração acopladas com a necessária produtividade têm sinalizado que a pressão de trabalho destes materiais tende a aumentar (22).

Figura 1.1: Temperatura e pressão de trabalho previstas para as condições de alta pressão e temperatura (HPHT – High Pressure High Temperature) no segmento de Óleo e Gás. Figura adaptada de (1).

De uma forma simplificada, tem sido comparada a necessidade de materiais para o segmento de Óleo e Gás com as dificuldades que foram encontradas no passado em termos de materiais para se chegar à Lua. Em uma apresentação no seminário de materiais para aplicação em altas pressões e temperaturas, foi exposta pela Baker Huges a comparação apresentada na **Figura 1.2**.

Especificação de temperatura de trabalho				Testes
Consumidor				Teste final a temperatura ambiente
Industrial
Militar e Aeroespacial				Testes em altas temperaturas
Óleo e Gás

Figura 1.2: Especificações de temperaturas de trabalho para diferentes segmentos de aplicação. Figura adaptada de (1).

O desafio atualmente reside na obtenção de materiais para a fabricação de peças de grandes dimensões como conectores e cabeças de poços, tipicamente com diâmetros maiores que 500 mm. Uma das soluções mais promissoras para este desafio é a liga UNS N06625, visto que esta liga já é utilizada na indústria de O&G em aplicações nas quais a elevada resistência à corrosão é associada com a resistência mecânica.

A liga UNS N06625 é tipicamente vista pelo mercado como uma liga monofásica austenítica, sendo que seu uso mais frequente está associado com peças de pequenas dimensões, barras e arames para soldas e revestimentos, usualmente em acordo com as normas ASTM B446 (20) e ASTM B564 (21). A obtenção desta liga na condição monofásica está associada com facilidades do tratamento termomecânico de peças de pequenas dimensões que aquecem e resfriam com elevadas taxas possibilitando atingir elevado refino de grão em uma estrutura monofásica. No caso de peças de grandes dimensões, o desafio para se obter uma elevada resistência mecânica associada com a tradicional resistência à

corrosão desta liga tem indicado a necessidade de um maior conhecimento da metalurgia desta liga. Embora a variação das taxas de aquecimento e de resfriamento seja uma importante variável em relação às propriedades finais da liga, nenhuma norma indica um intervalo de trabalho para estas taxas, deixando livre esta variável a cargo de cada produtor.

Adicionalmente, as normas ASTM B446 (20) e ASTM B564 (21), entre outras, normatizam a composição química da liga UNS N06625 com uma faixa ampla para o ferro (0% a 5% em massa). Dentro desta faixa normatizada verifica-se industrialmente que os resultados experimentais das propriedades mecânicas e resistência à corrosão apresentam variação, o que necessita de um maior entendimento.

Neste sentido o presente trabalho estudou de forma controlada o efeito do teor de ferro nesta liga por meio de diferentes técnicas em materiais provenientes de corridas em escala piloto desta liga, onde a única variável de estudo foi o teor de ferro da liga, mantendo-se as demais variáveis (composição e tratamento térmico) constantes.

Neste trabalho também foi realizada a determinação do diagrama TTT da liga UNS N06625 em função da variação do teor de ferro¹. Este trabalho mostrou-se particularmente útil para avaliar o efeito do teor de ferro nas transformações de fases da liga UNS N06625.

De forma a avaliar o efeito do teor de ferro em contraste com diferentes rotas de tratamentos térmicos, foram simuladas, em laboratório, rotas de tratamento térmico com materiais processados industrialmente. Neste aspecto, foram simuladas rampas de aquecimento, inerentes ao processamento de peças de grandes

¹ Neste trabalho em função das técnicas de caracterização escolhidas, a fase γ'' não foi caracterizada, sendo realizada quando necessária a comparação com os dados da literatura.

dimensões, e suas respectivas consequências nas propriedades da liga UNS N06625.

Em linhas gerais, o presente trabalho foi estruturado de forma a apresentar no **Item 2** uma revisão bibliográfica a respeito da metalurgia física e das propriedades em corrosão e mecânicas da liga UNS N06625. No **Item 3** são apresentados os objetivos do trabalho. No **Item 4** são apresentados os materiais e os métodos utilizados no presente estudo. No **Item 5** são apresentados os resultados obtidos para os materiais produzidos em escala piloto em relação ao estudo das condições bruta de forjamento e solubilizada. No **item 6** é apresentada a caracterização e determinação das curvas TTT da liga UNS N06625 em função da variação do teor de ferro. No **item 7** é realizado o estudo do efeito de rampas de aquecimento na precipitação da fase delta e o tratamento necessário para sua dissolução. No **item 8** é apresentada uma discussão geral do trabalho unindo-se os resultados apresentados nos **itens 5, 6 e 7**. No **item 9** são apresentadas as conclusões deste trabalho.

2.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De forma a contemplar os principais aspectos metalúrgicos da liga UNS N06625, a revisão bibliográfica foi estruturada na seguinte sequência:

- **Item 2.1** apresenta a origem da liga UNS N06625.
- **Item 2.2** apresenta as principais normas que regulam a liga UNS N06625.
- **Item 2.3** apresenta a metalurgia física que envolve a liga UNS N06625.
- **Item 2.4** apresenta a resistência à corrosão da liga UNS N06625.
- **Item 2.5** apresenta a resistência mecânica da liga UNS N06625.

2.1 Origem da Liga UNS N06625

As ligas à base de níquel têm sido desenvolvidas desde antes da Primeira Guerra Mundial. Dentre os principais inventores Herbert Eiselstein tem definitivamente um lugar de destaque na história, visto o desenvolvimento de algumas das mais importantes ligas à base de níquel utilizadas até os dias de hoje, como a liga Inconel 625[®] (UNS N06625) e Inconel 718[®] (UNS N07718) (2). Na **Figura 2.1** é apresentado um esquema do desenvolvimento das ligas à base de níquel correlacionando países, inventores, ligas e indústrias.

Em 1962 a liga UNS N06625 (Inconel 625[®]) foi desenvolvida por Herbert Louis Eiselstein e John Gadbut, ambos da International Nickel Company (INCO) (USP 3,160,500). Esta liga foi definida pelos inventores como (18):

“...liga com a matriz endurecida por solução sólida à base de níquel-cromo... contendo uma ótima combinação de propriedades mecânicas ao longo de um amplo intervalo de

temperaturas e apresentando elevada resistência à ruptura sob-tensão e mecânica em elevadas temperaturas.¹²

Figura 2.1: História do desenvolvimento das ligas à base de níquel. Figura adaptada de (2).

O desenvolvimento da liga UNS N06625 objetivou inicialmente aplicações em altas temperaturas onde os efeitos deletérios da exposição prolongada a altas temperaturas na estabilidade microestrutural deveriam ser minimizados ou evitados. Adicionalmente, o projeto teve como objetivo garantir a soldabilidade da liga, de forma que a liga UNS N06625 deveria ser isenta de trincas após tratamentos térmicos pós-solda, se estes tratamentos fossem necessários. Eiselstein e Gadbut definiram a composição química da liga UNS N06625 como apresentado na **Tabela 2.1** (18).

² Texto original da patente de Eiselstein e Gadbut (18): "...a matrix-stiffened nickel-chromium alloy...having a high combination of mechanical properties over a wide range of temperatures and having high resistance to rupture and stress at elevated temperature."

Tabela 2.1: Composição química da liga UNS N06625 como definida pelos inventores da liga na patente US 3,160,500. Dados extraídos de (18).

Elemento	% em Massa	Descrição
Ni	55,0~62,0%	O níquel é um elemento essencial da liga. Ele impacta especialmente na resistência mecânica e na resistência à ruptura sob-tensão da liga.
Mo	7,0~11,0%	O cromo e o molibdênio contribuem com a resistência mecânica à quente da liga. Reduzindo o teor de cromo, o molibdênio deve ser balanceado de forma a manter as propriedades mecânicas à quente.
Cr	20,0~24,0%	
Nb	3,0~4,5%	O nióbio contribui com o limite de resistência e de escoamento a temperatura ambiente.
W	Até 8,0%	Quando o tungstênio é utilizado ele contribui com a resistência mecânica da liga a temperatura ambiente.
C	Até 0,10%	O carbono deve estar abaixo de 0,10%.
Si	Até 0,50%	O silício e o manganês devem ser menores que 0,50% do contrário eles impactam de forma deletéria na resistência mecânica à quente.
Mn	Até 0,50%	
B	Até 0,015%	O boro em teores entre 0,005% e 0,015% pode ser empregado, entretanto, aparentemente o efeito do boro é deletério à plasticidade da liga.
Al+Ti	Até 0,40%	A mais importante razão para adições de alumínio e titânio é para a desoxidação. Quando teores de Al+Ti são maiores que 0,40% a liga torna-se endurecível por precipitação e, conseqüentemente, não é desejável devido à redução da plasticidade à quente.
Fe	Até 20,0%	O ferro é considerado balanço para esta liga.
Mg	0,02~0,05%	Teores de magnésio entre 0,02% e 0,05% contribuem de forma relevante para a melhoria da plasticidade à quente.
S, P	Até 0,025%	Fósforo e enxofre são considerados impurezas.
N	Até 0,03%	O teor de nitrogênio de até 0,03% pode estar presente sem efeitos deletérios ou redução das propriedades mecânicas ou da plasticidade.
Cu	Até 0,10%	O cobre pode estar presente na liga com teores entre 0,01% e 0,10%.

Durante o desenvolvimento da liga UNS N06625, Eiselstein e Gadbut verificaram que esta apresentava limite de resistência maior que 150 ksi (1034 MPa) e limite de escoamento superior a 70 ksi (482 MPa) com redução em área e alongamento maiores que 30% para a liga na condição solubilizada a 1037°C/1 h. Adicionalmente, eles verificaram que a liga apresentava nas condições bruta de forjamento ou bruta de laminação propriedades ainda melhores, porém com algum prejuízo para o alongamento e a redução em área. Um dos resultados mais promissores desta pesquisa foi obtido da correlação entre os teores de nióbio com o limite de escoamento da liga, como apresentado na **Figura 2.2**. Nesta figura observa-se que com aumento do teor de nióbio o limite de escoamento também aumenta.

Figura 2.2: Efeito do níobio no limite de escoamento da liga UNS N06625 e da liga UNS N07718. Figura adaptada de (3).

Com base no resultado da **Figura 2.2**, Eiselstein e Gadbut descobriram ligas com elevadas propriedades mecânicas, decorrentes da precipitação da fase intermetálica γ'' ($\text{Ni}_3\text{Nb} - \text{DO}_{22}$) durante tratamentos de envelhecimento, o que culminou no desenvolvimento da liga UNS N07718 (*Inconel 718*^{® 3} (23)). De acordo com os inventores, o desenvolvimento da liga UNS N07718 se tornou tão relevante que o desenvolvimento da liga UNS N06625 foi completamente abandonado por anos (3).

Considerando que a demanda de mercado que originou o desenvolvimento da liga UNS N06625 foi completamente coberta pela liga UNS N07718, uma nova direção para o projeto da liga UNS N06625 era necessária. O mercado ainda necessitava de uma liga com elevada soldabilidade, e Eiselstein e Gadbut perceberam que a liga UNS N06625 apresentava maior resistência à corrosão que a liga UNS N07718, embora apresentasse menor resistência mecânica. Assim iniciaram-se os estudos da resistência à corrosão da liga UNS N06625.

³ Inconel 718[®] é uma marca registrada da Special Metals Co. Esta liga foi patenteada por Eiselstein, H. L. *Age Hardenable Nickel Alloy*. US 3,046,108 United States, 24 de July de 1962.

Nas décadas de 60 e 70, Eiselstein e colaboradores propuseram um considerável número de ligas alternativas à liga UNS N06625 (24; 25; 26; 27; 28; 29; 30), com composições similares, porém com diferentes teores de ferro, alumínio e titânio. O objetivo principal destas ligas era aumentar a resistência mecânica da liga UNS N06625 ao mesmo tempo em que reduzir custos por meio da diminuição do teor de níquel. Em contraste com o desenvolvimento da liga UNS N06625, estas novas ligas começaram a considerar aplicações onde a resistência mecânica necessariamente precisava estar acoplada com elevada resistência à corrosão e não apenas com uma boa soldabilidade.

O desenvolvimento da liga UNS N07718 trouxe como principal resultado tecnológico a necessidade de acoplar e balancear o teor de nióbio com os teores de cromo e molibdênio, de forma a manter o nióbio em solução sólida, especialmente em altas temperaturas. Com este mecanismo o nióbio estabilizado na matriz asseguraria a estabilidade microestrutural. Com base neste conceito eles iniciaram uma série de testes, especialmente de ruptura sob-tensão, de forma a avaliar a resistência mecânica à quente da liga em contraste com a estabilidade microestrutural. Na **Figura 2.3** são apresentados alguns dos resultados obtidos. Estes resultados mostraram que o teor de nióbio precisava ser obrigatoriamente balanceado com os teores de cromo e de molibdênio de forma a assegurar a resistência mecânica da liga a quente com a necessária estabilidade microestrutural. Observa-se, em especial para as ligas com 22%Cr e 9%Mo, base da liga UNS N06625, que com o aumento do teor de nióbio (4%) há uma alteração do comportamento da curva estabilizando-a em uma deformação plástica constante, indicando o segundo estágio da fluência, enquanto que as ligas com 1% e 2% em massa de nióbio apresentam elevada deformação plástica em tempos curtos. Um

fenômeno similar, porém com menor intensidade, é observado para as ligas com menores teores de cromo (16% ~19%) e/ou molibdênio (3%).

Figura 2.3: Efeito do nióbio, cromo, e molibdênio na resistência à fluência da liga UNS N06625. Ensaio de fluência a 816°C com tensão de 52 MPa. Figura extraída de (3).

Devido à demanda do *Knolls Atomic Power Laboratory* (KAPL), Eiselstein e colaboradores iniciaram o desenvolvimento de uma liga similar à liga UNS N06625 com maior limite de escoamento, de 80 ksi (551 MPa). Em acordo com os autores, o desejo da INCO era conservar a composição inicial da liga UNS N06625 e realizar apenas tratamentos térmicos de forma a evitar as usuais dificuldades comerciais que uma nova liga poderia criar. O KAPL sugeriu um aumento do teor de nióbio para 4,5% o qual foi recusado pela INCO devido ao aumento da microsegregação durante a fusão e redução da plasticidade a temperatura ambiente. Neste sentido a INCO verificou que para seções grandes, uma solução seria um tratamento térmico de envelhecimento final que assegurasse a mínima resistência mecânica de 80 ksi (3).

Este tratamento térmico de envelhecimento mostrou-se pouco eficaz na metalurgia da liga UNS N06625, ocorrendo em um intervalo de temperaturas estreito em torno de 650°C com respostas a partir de 48h de tratamento. Este tempo de tratamento, no entanto, poderia ser reduzido com um tratamento de estabilização em temperaturas da ordem de 760°C. O trabalho termomecânico a morno auxiliava no processo de endurecimento, porém produzia gradientes de tensão que resultavam em considerável variação nas propriedades do centro para a superfície de peças de grandes dimensões (3).

De acordo com Eiselstein e Tillack, uma solubilização em temperatura entre 871-921°C era necessária para assegurar um limite de escoamento mínimo de 414 MPa (60 ksi) em peças de grandes dimensões (8 a 10 polegadas de diâmetro), enquanto que tratamentos térmicos a 650°C por 24 a 48 h eram necessários para atingir 552 MPa (80 ksi) de limite de escoamento (3). Estes resultados são apresentados nas **Figuras 2.4 e 2.5**. Na **Figura 2.4** observa-se que em tratamentos por mais de 48h ocorre um aumento de dureza superior a 5 HRC para a liga UNS N06625 na condição estabilizada.

Figura 2.4: Curvas de envelhecimento da liga UNS N06625 em diferentes tempos e temperaturas após solubilização a 1150°C/1h e estabilização a 760°C/1h. Figura extraída de (3).

A **Figura 2.5** mostra que tratamentos térmicos entre 650°C e 700°C por mais de 10 h promovem considerável aumento do limite de escoamento na liga UNS N06625.

Figura 2.5: Efeito do envelhecimento no limite de escoamento da liga UNS N06625 (4,11%Nb) na condição laminada a quente, solubilizada a 1150°C/1h e estabilizada a 760°C/1h. Figura extraída de (3).

Curiosamente nestas condições dos tratamentos de envelhecimento, visando à melhoria da resistência mecânica da liga, não foram apresentados resultados de ensaios de corrosão da liga UNS N06625 pelos autores, sendo apresentados somente os resultados das propriedades mecânicas da liga.

2.2 Normas aplicáveis à liga UNS N06625

As principais normas aplicáveis à liga UNS N06625 são apresentadas na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2: Normas aplicáveis à liga UNS N06625. Dados extraídos de (19).

Entidade	Norma	Aplicação	Referência
ASTM	B446	Barras	(20)
	B564	Forjados	(21)
ASME	SB 446	Barras	(31)
	SB 564	Forjados	(32)
SAE/AMS	5666	Barras, forjados e anéis	(33)
	5837	Fio	(34)
ISO	9723	Barras	(35)
	9724	Fios	(36)
	9725	Forjados	(37)
VdTÜV	499	Barras	(38)
BS	3076NA21	Barras	(39)
EN	10095	Barras e seções	(40)
DIN	17752	Barras	(41)
	17754	Forjados	(42)
	17753	Fios	(43)
NACE	MR 0175	Barras	(44)

De acordo com as normas ASTM e ISO, a liga UNS N06625 apresenta composição química como indicada na **Tabela 2.3**. Esta composição química também atende à composição química descrita na norma NACE MR 0175 (45).

Tabela 2.3: Composição química da liga UNS N06625 como definida na norma ASTM B446 (20).

Elemento	% em Peso	Elemento	% em Peso	Elemento	% em Peso
Carbono	0,10 máx.	Cromo	20,0 ~23,0	Alumínio	0,40 máx.
Manganês	0,50 máx.	Nióbio + Ta	3,15 ~4,15	Titânio	0,40 máx.
Silício	0,50 máx.	Cobalto	1,00 máx.	Níquel	58,00 mín.
Fósforo	0,015 máx.	Molibdênio	8,00 ~10,0	Tungstênio	---
Enxofre	0,015 máx.	Ferro	5,00 máx.	Nitrogênio	---

Com base nos intervalos dos elementos de liga apresentados na **Tabela 2.3**, a Villares Metals oferece três alternativas da liga UNS N06625, produzidas por diferentes processos para atender diferentes aplicações:

- **VRC 625®**: Projetada para aplicações gerais com baixo teor de ferro (0,50% máx.), produzida por forno de indução a vácuo (VIM) e refundida por eletroescória (ESR).
- **VRC 625AUK®**: Projetada para atender peças de grandes dimensões com elevado teor de ferro (5,0% máx.), produzida por forno elétrico a arco (FEA) e refundida por eletroescória (ESR).

- **VRC 625W[®]**: Projetada para atender eletrodos de solda com baixo teor de ferro (0,50% máx.) e elevados teores de molibdênio e nióbio, produzida por forno de indução a vácuo (VIM) e refundida por eletroescória (ESR).

Em acordo com as normas ASTM B446 (20) e ASTM B564 (21), as propriedades mecânicas mínimas para a liga UNS N06625 são apresentadas na

Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Propriedades mecânicas em acordo com as normas ASTM B446 e ASTM B564 (20; 21).

Processo	Diâmetro ou distância entre superfícies paralelas	Condição ⁴	Limite de Resistência mínimo	Limite de Escoamento mínimo (0.2%)	Alongamento mínimo em 4D
Laminado a quente ou a frio (ASTM B446)	Até 4" (102 mm)	Grau 1: Solubilizado a 871°C mínimo	120 ksi 827 MPa	60 ksi 414 MPa	30%
	Entre 4" (102 mm) e 10" (254 mm)		110 ksi 758 MPa	50 ksi 345 MPa	25%
	Demais bitolas	Grau 2: Solubilizado a 1093°C mínimo, com ou sem estabilização a 982°C mínimo para aumento da resistência à sensitização.	100 ksi 689 MPa	40 ksi 275 MPa	30%
Forjados (ASTM B564)	Até 4" (102 mm)	Solubilizado	120 ksi 827 MPa	60 ksi 414 MPa	30%
	Entre 4" (102 mm) e 10" (254 mm)		110 ksi 758 MPa	50 ksi 345 MPa	25%

De acordo com a norma ASTM B446 (20) a liga UNS N06625 deve ser fornecida em duas classes de tratamentos térmicos quando processada pela rota laminada:

- **Grau 1:** Laminada a quente ou a frio sendo as barras solubilizadas em temperaturas maiores que 871°C. Esta condição é normalmente

⁴ Observa-se que as normas ASTM B446 e ASTM B564 não definem o meio de resfriamento da liga após o tratamento de solubilização. A prática industrial sugere um resfriamento ao ar ou mais rápido.

indicada para aplicações nas quais a temperatura não exceda 593°C.

- **Grau 2:** Laminada a quente ou a frio sendo as barras solubilizadas em temperaturas maiores que 1093°C, com ou sem tratamento térmico de estabilização em temperaturas superiores a 982°C para aumentar a resistência à sensitização. Esta condição é normalmente indicada para aplicações nas quais a temperatura exceda 593°C e a resistência à fluência seja necessária.

A norma ASTM B564 (21), voltada para peças forjadas, estabelece apenas que a liga deve ser fornecida na condição solubilizada, porém esta norma não precisa o tratamento de solubilização. Como comparação este tratamento pode ser interpretado como a condição de solubilização Grau 1 da norma ASTM B446 (20). Ambas as normas não indicam nenhuma restrição as seguintes propriedades:

- Resistência à corrosão;
- Propriedades microestruturais (tamanho de grão, dureza, limpeza, etc.);
- Resistência à ruptura sob-tensão.

É interessante notar que nenhuma das normas da **Tabela 2.2** indica quaisquer restrições à resistência à corrosão da liga UNS N06625. A única norma que faz referência à resistência à corrosão da liga UNS N06625, porém não estabelece um critério mínimo, é a norma NACE MR 015 (45).

A norma NACE MR 0175 (44) define na cláusula A.4⁵ para a liga UNS N06625 que:

"Este material tem sido utilizado para componentes sem restrição na temperatura, P_{H_2S} , Cl, ou pH in situ em ambientes produtivos.

⁵ Cláusula A4 da norma NACE MR 0175 (45): "Environmental and materials limits for austenitic stainless steels used in special components for surface applications such as instrument tubing and associated compression fittings, control-line tubing and screen devices".

Nenhum limite nos parâmetros individuais são admitidos, mas combinações destes parâmetros podem não ser aceitáveis”⁶.

A única restrição imposta pela norma NACE MR 0175 para a liga UNS N06625 é que esta liga quando aplicada em ambientes com gás H₂S não deve exceder a dureza de 35 HRC. Outras normas como a ASTM G28 (17) e ASTM 48 (46) definem metodologias de ensaios de corrosão que podem ser aplicadas à liga UNS N06625, entretanto também não definem parâmetros específicos de atendimento a mínima resistência à corrosão da liga, que seria nestes casos traduzida pela máxima taxa de corrosão admissível para aplicações.

A norma ASTM G28 (17) define que a liga UNS N06625 deve ser testada de acordo com o método A com tempo de 120 h de teste. Esta norma especifica o procedimento para realização do teste em solução de sulfato férrico com 50% de ácido sulfúrico, de forma a avaliar a susceptibilidade à corrosão intergranular, a qual pode ser encontrada nos ambientes de aplicação, entretanto nenhuma menção é feita à máxima taxa de corrosão que a liga deve atender.

A norma ASTM G48 (46), estabelece procedimento para avaliação da resistência à corrosão por pite, indicando tempo, temperatura e solução a ser utilizada, mas também não indica uma máxima taxa de corrosão para a liga UNS N06625.

2.3 Metalurgia Física da Liga UNS N06625

Embora comercialmente a liga UNS N06625 seja considerada uma liga austenítica monofásica, esta liga apresenta diversas fases que podem precipitar

⁶ Texto original da norma NACE MR0175: *“This material has been used for these components without restriction on temperature, PH₂S, Cl⁻, or in situ pH in production environments. No limits on individual parameters are set but some combinations of the values of these parameters might not be acceptable.”*

durante o seu processamento ou em tratamentos térmicos (10). Na **Tabela 2.5** são apresentadas as principais fases e suas composições químicas típicas.

Tabela 2.5: Principais fases presentes na liga UNS N06625. Dados extraídos de (10)

Fase	Estrutura Cristalina	Composições Molares Típicas
MC	Cúbica, Fm3m $a_0 = 0,43 \text{ nm}$	$(\text{Ti}_{0,07}\text{Cr}_{0,04}\text{Fe}_{0,02}\text{Ni}_{0,09}\text{Nb}_{0,75}\text{Mo}_{0,03})\text{C}$ $(\text{Ti}_{0,53}\text{Cr}_{0,03}\text{Ni}_{0,04}\text{Nb}_{0,39}\text{Mo}_{0,01})\text{C}$ $(\text{Ti}_{0,15}\text{Cr}_{0,04}\text{Fe}_{0,01}\text{Ni}_{0,08}\text{Nb}_{0,67}\text{Mo}_{0,01})\text{C}$
M_6C	Cúbica, Fm3m $a_0 = 1,13 \text{ nm}$	$(\text{Cr}_{0,21}\text{Fe}_{0,02}\text{Ni}_{0,37}\text{Nb}_{0,08}\text{Mo}_{0,24}\text{Si}_{0,08})_6\text{C}$
M_{23}C_6	Cúbica, Fm3m $a_0 = 1,08 \text{ nm}$	$(\text{Cr}_{0,85}\text{Fe}_{0,01}\text{Ni}_{0,07}\text{Mo}_{0,07})_{23}\text{C}_6$
γ''	Tetragonal I4/mmm $a = 0,36 \text{ nm}$ e $c = 0,74 \text{ nm}$	$\text{Ni}_3(\text{Nb}_{>0,5}\text{Ti}_{<0,5}\text{Al}_{<0,5})$
δ	Ortorrômbica, Pmmm $a = 0,51 \text{ nm}$, $b = 0,42 \text{ nm}$ e $c = 0,45 \text{ nm}$	Ni_3Nb
Laves	Hexagonal, $\text{P6}_3\text{mmc}$ $a = 0,47 \text{ nm}$ e $c = 0,77 \text{ nm}$	$(\text{Cr}_{0,31}\text{Fe}_{0,08}\text{Ni}_{0,41})_2(\text{Si}_{0,17}\text{Ti}_{0,01}\text{Nb}_{0,19}\text{Mo}_{0,63})$
$(\text{Cr,Nb})_2\text{N}$	Tetragonal, P4/nmm $a = 0,30 \text{ nm}$ e $c = 0,77 \text{ nm}$	$(\text{Cr}_{0,39}\text{Ni}_{0,07}\text{Nb}_{0,41}\text{Mo}_{0,13})_2\text{N}$

Observa-se que na **Tabela 2.5** a fase γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$) não está presente. O motivo da falta desta fase nesta tabela é que a liga UNS N06625 não foi concebida como uma liga envelhecível, de forma que esta liga, teoricamente, deveria ser monofásica austenítica nas condições de processamento e trabalho (3; 18). Adicionalmente a liga UNS N06625 apresenta baixos teores de Ti e Al (%Al+%Ti máximo 0,40%, usualmente 0,20%), os quais respondem diretamente pela precipitação da fase γ' . No caso da liga UNS N06625 estes elementos são adicionados com o intuito de promover a desoxidação e remoção do oxigênio livre que acarretaria redução, em especial, das resistências à corrosão e oxidação (3; 10).

A **Figura 2.6** apresenta o mapa de fases em equilíbrio termodinâmico da liga UNS N06625 calculado com o programa Thermo-Calc aliado ao banco de dados TTNi8 para uma composição típica da liga UNS N06625 compreendida nos intervalos de elementos de liga da **Tabela 2.3**.

Figura 2.6: Mapa de fases em equilíbrio termodinâmico da liga UNS N06625 calculado com o programa Thermo-Calc aliado ao banco de dados TTNi8 para uma composição típica da liga UNS N06625 (Ni - 0,013%C - 0,012%Si - 0,04%Mn - 20,98%Cr - 8,50%Mo - 0,04%W - 0,02%Cu - 0,198%Ti - 3,35%Nb - 0,182%Al - 0,014%N - 0,05%Fe).

O mapa de fases em equilíbrio da **Figura 2.6** mostra que a liga UNS N06625 é uma liga hipoeutética que apresenta a fase austenita como fase primária na solidificação. Durante a solidificação, em equilíbrio, são precipitados carbonitreto do tipo M(C,N) ricos em titânio e nióbio na forma de eutéticos (austenita + M(C,N)) no final da solidificação. Durante o resfriamento, em condições de equilíbrio termodinâmico, por meio de transformações de fases em estado sólido, ocorre a precipitação de carbonetos do tipo M_6C em torno de 1100°C. Em torno de 900°C ocorre a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e de fase delta⁷ (Ni_3Nb). Em torno

⁷ A fase delta (δ) apresenta composição química Ni_3Nb e estrutura cristalina ortorrômbica do tipo DO_{19} . Esta fase é o estado metaestável da fase γ' com mesma composição química, porém com estrutura tetragonal de corpo centrado com estrutura DO_{22} .

de 650°C ocorre a precipitação de fase sigma e em temperaturas da ordem de 500°C a precipitação da fase intermetálica γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti,Nb})$). É interessante notar que a simulação do mapa de fases em equilíbrio não prediz a precipitação das fases de Laves e γ'' em condições de equilíbrio termodinâmico, embora a simulação tenha predito a precipitação da fase γ' ⁸.

Na **Figura 2.7** é apresentada a simulação do diagrama de solidificação com o programa Thermo-Calc utilizando o banco de dados TTNi8 com o modelo de Scheil-Gulliver⁹.

Figura 2.7: Diagrama de solidificação calculado com o programa Thermo-Calc aliado ao banco de dados TTNi8 utilizando o modelo de Scheil-Gulliver para a liga UNS N06625 (Ni - 0,013%C – 0,012%Si – 0,04%Mn – 20,98%Cr – 8,50%Mo – 0,04%W – 0,02%Cu – 0,198%Ti – 3,35%Nb – 0,182%Al – 0,014%N – 0,05%Fe).

⁸ A escolha das fases na simulação termodinâmica considerou as fases de Laves e γ'' (BCT_DO22), entretanto ambas as fases não são previstas em equilíbrio, podendo indicar uma falha no banco de dados termodinâmico utilizado (TTNi8) ou mesmo a situação de equilíbrio metaestável destas fases. Tal fato deve ser avaliado em maior profundidade, entretanto devido as normativas do fabricante do programa e do banco de dados (Thermo-Calc e ThermoTech), este é criptografado e impassível de avaliação quanto aos parâmetros termodinâmicos que descrevem as fases.

⁹ O modelo de Scheil-Gulliver assume que há infinita difusão no líquido e que não há difusão em estado sólido, isto é, durante a solidificação, em cada passo da simulação, as fases solidificadas mantêm a composição química solidificada e o líquido é constantemente enriquecido nos elementos que não pertencem às fases solidificadas. O estado real de solidificação é intermediário entre as simulações de equilíbrio (**Figura 2.6**) e com o modelo de Scheil-Gulliver (**Figura 2.7**).

Do diagrama da **Figura 2.7** verifica-se que a liga UNS N06625 não é uma liga verdadeiramente hipoeutética, mas sim ligeiramente hipereutética com precipitação primária de carbonitreto do tipo $M(C,N)$ antes da precipitação da matriz austenítica. Durante a solidificação o líquido é enriquecido em elementos de liga como molibdênio, nióbio e cromo permitindo a precipitação do carboneto M_6C e das fases delta (Ni_3Nb), sigma e Laves no final da solidificação.

Das simulações apresentadas nas **Figuras 2.6 e 2.7** pode ser esperado que em locais nos quais a solidificação proceda de forma lenta, especialmente no núcleo de grandes lingotes, ocorra a precipitação do carboneto M_6C e das fases delta (Ni_3Nb), sigma e Laves. De forma a se obter a esperada microestrutura monofásica da liga UNS N06625, estas fases devem ser obrigatoriamente dissolvidas durante os tratamentos de homogeneização e processamento termomecânico. O processamento termomecânico tem como uma de suas principais característica a competição entre a recristalização e as transformações de fases que auxiliam no processo de dissolução destas fases.

Embora na simulação em condições de equilíbrio tenha sido prevista a possibilidade de precipitação da fase sigma em temperaturas menores que $650^{\circ}C$ (**Figura 2.6**), extensivos trabalhos foram realizados de forma a estudar o intervalo entre $540^{\circ}C$ e $980^{\circ}C$ através de tratamentos isotérmicos por longos períodos (2000 h) não sendo detectada a presença da fase sigma em equilíbrio. Estes trabalhos, no entanto, observaram que exposições em torno de $650^{\circ}C$ por 2000 h conduziram a precipitação incipiente da fase γ'' (Ni_3Nb) que possibilitaram um leve endurecimento da liga. A literatura estabelece de forma bastante uniforme que as reações de alta temperatura na liga UNS N06625 referem-se exclusivamente à precipitação de carbonetos dos tipos M_6C e $M_{23}C_6$, desde que a matriz seja homogeneamente austenítica e sem segregação (12).

Ferrer et al. estudaram as transformações de fases durante o tratamento termomecânico da liga UNS N06625 (Ni-20.50Cr-8.20Mo-4.30Fe-3.60Nb-0.10Co-0.10Al-0.10Ti-0.10Si-0.10Mn-0.03C) (4). Diferentes tratamentos térmicos e ensaios de compressão foram realizados em amostras obtidas a partir de barras forjadas e solubilizadas a 1150°C por 6 h. Eles verificaram que no estado solubilizado a liga UNS N06625 é composta por uma matriz austenítica com fina dispersão primária de carbonitreto do tipo M(C,N). A precipitação dos carbonetos dos tipos M_6C e $M_{23}C_6$ foi avaliada em função da variação de tratamentos térmicos isotérmicos. Um interessante resultado deste trabalho é a forma de identificação metalográfica para diferenciação dos carbonetos M_6C e $M_{23}C_6$ que por apresentarem mecanismos de precipitação similares e ambos apresentarem cristalografia cúbica de face centrada com parâmetros de rede próximos¹⁰ são particularmente difíceis para separação metalográfica. De acordo com os resultados de Ferrer et al. quando o ataque metalográfico é forte nos contornos de grão, trata-se do $M_{23}C_6$ e quando é fraco o M_6C é identificado. Este efeito viria dos maiores teores de cromo e molibdênio do carboneto $M_{23}C_6$ em relação ao carboneto do tipo M_6C que apresenta menores teores de cromo e molibdênio, apresentando preferencialmente o nióbio em sua composição. Consequentemente, o carboneto do tipo $M_{23}C_6$ produziria uma maior sensitização dos contornos de grão. As **Figuras 2.8 (a) e (b)** apresentam respectivamente micrografias da liga UNS N06625 tratada a 900°C por 1 h e 1000°C por 1h de forma a promover respectivamente a precipitação preferencial de $M_{23}C_6$ e de M_6C .

Através do emprego desta técnica metalográfica, Ferrer et al. verificaram que o carboneto do tipo $M_{23}C_6$ ocorre preferencialmente em temperaturas menores que

¹⁰ Os carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C apresentam estrutura cúbica de face centrada ($Fm\bar{3}m$) com grupo espacial 225. Os parâmetros de rede são $a=10,6\sim10,9$ Å para o $M_{23}C_6$ e $a=11,1\sim11,3$ Å para o M_6C .

980°C e que o carboneto do tipo M_6C ocorre preferencialmente entre 950°C e 1075°C.

(a)

(b)

Figura 2.8: Microestrutura da liga UNS N06625 obtida por microscopia eletrônica de varredura em elétrons secundários da liga tratada a (a) 900°C por 1 h e (b) 1000°C por 1 h de forma a promover a precipitação preferencial dos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C , respectivamente. Figuras extraídas de (4).

Ferrer et al. também verificaram que em adição à precipitação de carbonetos, ocorre a precipitação das fases δ (Ni_3Nb) e γ'' (Ni_3Nb) após envelhecimento em temperaturas entre 650°C e 820°C. De acordo com o trabalho de Ferrer et al., a fase δ precipita principalmente em regiões enriquecidas em nióbio, especialmente nas interfaces entre as fases austenita e carbonitreto do tipo M(C,N), **Figura 2.9(a)**. Já a fase γ'' precipita de forma heterogênea, precipitando principalmente em discordâncias, como mostrado na **Figura 2.9(b)**.

Figura 2.9: Micrografias da liga UNS N06625, após diferentes tratamentos térmicos de envelhecimento, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão. (a) Envelhecimento a 820°C / 100 h. Agulhas da fase δ (Ni_3Nb) crescendo a partir da interface entre o carbonitreto do tipo M(C,N) e a fase austenita (b) Fase γ'' (Ni_3Nb) com morfologia de discos precipitada sobre discordâncias após tratamento a 650°C / 200 h. Figuras extraídas de (4).

O principal resultado obtido por Ferrer et al. é o diagrama TTT da liga UNS N06625 o qual é apresentado na **Figura 2.10** (4).

Figura 2.10: Diagrama TTT da liga UNS N06625 obtido por Ferrer et al. Amostras envelhecidas a partir de um estado solubilizado a 1150°C por 6 h. Figura modificada de (4).

Mathew et al. estudaram o efeito da microestrutura na resistência à ruptura sob-tensão da liga UNS N06625, após tratamentos térmicos longos a altas temperaturas (entre 30 h e 31.800 h entre 650°C e 875°C) (47). O resultado do trabalho de Mathew et al. indica algumas relações importantes entre as fases na liga UNS N06625:

- A 650°C não ocorre precipitação de carbonetos na matriz e não ocorre precipitação intergranular.
- A 700°C foi observada a precipitação da fase γ'' no interior dos grãos e carbonetos isolados nos contornos de grão.
- A 725°C foi observada a precipitação da fase δ (Ni_3Nb) e de carbonetos nos contornos de grão.
- Entre 750°C e 775°C, foi encontrada uma significativa precipitação de fase δ no interior dos grãos e precipitação de carbonetos nos contornos de grão.

- A 800°C a fase δ foi encontrada no interior dos grãos e carbonetos foram observados nos contornos de grão. Nesta temperatura verificou-se o início da dissolução da fase δ .
- A 850°C a dissolução da fase δ continua. Foram observados carbonetos nos contornos de grão.
- A 875°C foi verificada a completa dissolução da fase δ nos grãos e foram observados carbonetos nos contornos de grão.

Os resultados obtidos por Mathew et al. (47) confirmam parcialmente o diagrama TTT da **Figura 2.10** do trabalho de Ferrer et al. (4). Esta confirmação parcial sugere que:

- i. Devido a composição química da liga UNS N06625 apresentar uma extensa faixa, significativas diferenças podem e serão encontradas em função das variações, especialmente dos elementos cromo, nióbio, molibdênio e carbono.
- ii. O estado inicial antes dos tratamentos de envelhecimento tem um papel importante nas transformações de fases que ocorrem durante os tratamentos de envelhecimento da liga.

Sundararaman et al. estudaram os mecanismos de precipitação de carbonetos durante o envelhecimento da liga UNS N06625 (Ni-21,0%Cr-9,05%Mo-3,70%Nb-3,50%Fe-0,17%Al-0,23%Ti-0,14%Mn-0,15%Si-0,05%C-0,08%Co) (5). O material de partida consistiu de amostras de chapas finas da liga UNS N06625, as quais foram laminadas a frio para fios de 0,5mm de diâmetro. Estes fios foram solubilizados entre 1000°C e 1200°C sob atmosfera protetora de gás hélio e, em seguida, envelhecidos por diferentes tempos em temperaturas entre 600°C e 900°C. Na **Figura 2.11** são apresentadas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga UNS N06625 solubilizada a 1100°C por 1h e a 1000°C por 1h.

(a) 1100°C por 1h (b) 1000°C por 1h
Figura 2.11: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga UNS N06625 no estado solubilizado a (a) 1100°C por 1 h e (b) 1000°C por 1 h, revelando a precipitação do carboneto M_6C em temperaturas inferiores a 1100°C. Figuras extraídas de (5).

Observa-se que os resultados de Sundararaman et al. apresentados na **Figura 2.11** estão em acordo com o diagrama TTT de Ferrer et al., onde há a previsão de precipitação de carbonetos do tipo M_6C em temperaturas inferiores a 1100°C.

Do estudo de Sundararaman et al. (5) a respeito dos tratamentos de envelhecimento, eles verificaram que a precipitação de carbonetos na liga UNS N06625 inicia-se em temperaturas superiores a 650°C, por meio da precipitação de filmes quase contínuos de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ nos contornos de grão, **Figura 2.12(a)**. Em acordo com seus resultados a cinética de precipitação é consideravelmente aumentada quando o tratamento é realizado a 750°C, sendo o aumento da cinética indicado pelos maiores tamanhos e espessura dos carbonetos nos contornos de grão, **Figura 2.12(b)**. A precipitação do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ foi observada nos contornos de maclas de recozimento, apresentando uma relação de orientação cubo-cubo com a matriz austenítica, como indicado na **Figura 2.12(c)**. Assim como no trabalho de Ferrer et al., Sundararaman et al. observaram também que a precipitação da fase γ'' não ocorre de forma uniforme na matriz, mas sim localizada em discordâncias, preferencialmente nas imediações dos contornos de grão, como pode ser observado na **Figura 2.12(b)**. Em tratamentos térmicos de

envelhecimento em temperaturas superiores a 800°C Sundararaman et al. observaram a co-precipitação em contornos de grão de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ com fase δ , **Figura 2.12(d)**.

Figura 2.12: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da liga UNS N06625 no estado solubilizado a 1100°C por 1h e envelhecido a (a) 650°C por 90 h; (b) e (c) 750°C por 24 h; e (d) 800°C por 240 h. Figuras extraídas de (5).

Sundararaman et al. (6) estudaram o mecanismo de precipitação da fase delta nas ligas UNS N06625 e UNS N07718. Eles verificaram que a precipitação da fase δ ocorre preferencialmente entre 750°C e 950°C sendo que a precipitação da fase δ é precedida pela precipitação da fase γ'' em temperaturas inferiores a 900°C. No caso da precipitação acima de 900°C ela ocorre preferencialmente de forma intergranular, diretamente da matriz austenítica, podendo nuclear nos contornos de grão ou contornos de macla. Abaixo de 900°C a precipitação ocorre de forma intergranular e intragranular, precipitando-se também a partir das falhas de

empilhamento da fase γ'' . Sundararaman et al. observaram, por meio do emprego de microscopia eletrônica de transmissão associada com difração de elétrons, que a fase δ apresenta o plano de hábito $\{111\}_{\gamma}$, precipitando-se com relação de orientação $\{111\}_{\gamma} \parallel (010)_{\delta}$. Na **Figura 2.13** são apresentadas micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão mostrando o alinhamento das agulhas de fase delta e a precipitação da fase γ'' .

(a) **Figura 2.13:** Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão da liga UNS N06625 após solubilização a 1100°C por 1 h e envelhecimento a 800°C por 240 h. (a) Precipitação intragranular de fase delta coexistindo com precipitados da fase γ'' marcados pelas setas. (b) Precipitação intergranular da fase δ nos contornos de grão. Figuras extraídas de (6).

Em outro trabalho, Sundararaman et al. (7) avaliaram o efeito do tratamento térmico na precipitação das fases γ'' e δ na liga UNS N06625 (Ni-21,0%Cr-9,05%Mo-3,7%Nb-3,5%Fe-0,17%Al-0,23%Ti-0,08%Co-0,14%Mn-0,15%Si-0,05%C). Eles partiram do estado solubilizado a 1100°C por 1 h e realizaram tratamentos térmicos de envelhecimento entre 600°C e 900°C por diferentes tempos. Neste trabalho, verificaram que a fase γ'' precipita preferencialmente em discordâncias, mas que ocorre precipitação desta fase também em contornos de macla coerentes.

Neste trabalho, Sundararaman et al., propuseram o diagrama TTT apresentado na **Figura 2.14** para a precipitação das fases γ'' e δ . Observa-se neste diagrama que as curvas TTT destas fases apresentam certo intervalo de sobreposição entre 675°C e 775°C, em pleno acordo com os resultados apresentados por Sundararaman et al. no estudo do mecanismo de precipitação da fase delta (6).

Figura 2.14: Curvas TTT das fases δ e γ'' obtidas por Sundararaman et al.. Figura modificada de (7).

Em trabalho similar aos de Sundaraman et al. (5; 7; 6), porém para a liga UNS N07718, conduzido por Yuan e Liu (8), foi verificado que a precipitação da fase δ também seria precedida pela precipitação da fase γ'' . Yuan e Liu partiram de barras laminadas da liga UNS N07718 (Fe-42,70%Ni-18,53%Cr-5,29%Nb-3,19%Mo-1,01%Ti-0,63%Al-<0,35%Mn-0,15%Si-0,04%C-<0,015%P-0,005%S) para a bitola de 30 mm e solubilizaram a liga a 1100°C por 1 h seguido de resfriamento em água para manter a microestrutura monofásica austenítica. Sequencialmente eles envelheceram a liga solubilizada na temperatura de 900°C por tempos entre 1 e 24 h, analisando a microestrutura através de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Como resultado eles observaram que as fases γ' , γ'' e δ

precipitaram a 900°C. Após o envelhecimento a 900°C por 1 h foi observada uma grande quantidade de fase γ'' enquanto que a fase δ iniciou a precipitação apenas nos contornos de grão e de macla. Após 4 h a 900°C a fase δ cresceu dos contornos de grão para o núcleo dos grãos na forma de longas placas, ao mesmo tempo em que iniciou a precipitação também de forma intragranular. Após 24 h a 900°C grande quantidade de fase delta pôde ser observada na forma de agulhas enquanto que a fase γ'' praticamente desapareceu. A fração volumétrica das fases foi verificada através de difração de raios-X, sendo apresentados os resultados na **Figura 2.15**.

Figura 2.15: Fração volumétrica das fases γ'' e δ , medida por difração de raios-X, na liga UNS N07718 após solubilização a 1100°C por 1h e envelhecimento a 900°C por tempos entre 1 e 24 h. Figura extraída de (8).

Os resultados obtidos por Yuan e Liu (8) em comparação com os resultados de Sundararaman et al. sugerem que, na liga UNS N06625 a precipitação da fase delta também possa ser precedida pela precipitação da fase γ'' , de forma que a fase γ'' atuaria como núcleo para a precipitação da fase δ assim como ocorre na liga UNS N07718.

Rai et al. (48) e Shankar et al. (9) realizaram a caracterização microestrutural da liga UNS N06625 (Ni-21,7Cr-3,9Fe-8,80Mo-3,9Nb-0,05C-0,14Mn-0,15Si-0,17Al-0,23Ti-0,08Co) após exposição por 60.000 h a 600°C. Neste trabalho eles verificaram a presença de uma fase $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$ com estrutura Pt_2Mo (Immm) que apresenta-se microestruturalmente como uma dispersão de flocos na matriz, precipitada de forma intragranular preferencialmente. Na **Figura 2.16** é apresentado o resultado obtido por Shankar et al. (9).

Figura 2.16: Presença da fase $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$ (estrutura Pt_2Mo - Immm) na liga UNS N06625 envelhecida a 600°C por 60.000 h verificada por microscopia eletrônica de transmissão. (a) micrografia em campo claro, (b) Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAD) e (c) identificação dos spots de difração da figura (b). Figuras extraídas de (9).

Partindo-se do material envelhecido a 600°C por 60.000 h, Shankar et al. (9) realizaram diferentes tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento, verificando que a fase $\text{Ni}_2(\text{Cr},\text{Mo})$ dissolve-se em tratamentos de 650°C por 10 h, sendo que com 1h de tratamento já é possível observar uma intensa precipitação de fase γ'' com morfologia elíptica precipitada de forma intergranular, assim como apresentado na **Figura 2.16 (b)**.

(a) 600°C / 60.000 h

(b) 600°C / 60.000 h + 650°C / 1 h

(c) 600°C / 60.000h + 650°C / 500 h

(d) 600°C / 60.000h + 850°C / 100 h

Figura 2.17: Micrografias da liga UNS N06625 após tratamentos térmicos de envelhecimento em diferentes temperaturas e tempos. (a) e (d) Micrografias obtidas em microscópio ótico. (b) Micrografia obtida em microscópio eletrônico de transmissão em campo escuro. (c) Micrografia obtida em elétrons retroespalhados em microscópio eletrônico de varredura. Figuras extraídas de (9).

Comparando-se as **Figuras 2.17 (b) e (c)** observa-se que a precipitação da fase γ'' precede a precipitação da fase δ atuando como núcleo para precipitação da fase δ . Observa-se também que a fase delta precipita-se nos contornos de grão, apresentando relação de orientação com a matriz, e com morfologia de agulhas de Widmanstätten, como observado na **Figura 2.17 (d)**.

Assim, comparando-se os resultados de Sundararaman et al. (7; 5; 6), Rai et al. (48), e Shankar et al. (9), verifica-se que a fase δ apresenta dois mecanismos de precipitação:

- Precipitação em alta temperatura (temperaturas maiores que cerca de 900°C) ocorre diretamente da matriz supersaturada, precipitando-se nos contornos de grão e crescendo na forma de agulhas de Widmanstätten com relação de orientação com a matriz.
- Precipitação em baixa temperatura (temperaturas menores que cerca de 900°C) ocorre nucleação sobre as partículas de fase γ'' e o crescimento promove partículas alongadas, preferencialmente intragranulares, visto que a fase γ'' precipita-se principalmente sobre discordâncias no interior dos grãos.

Observa-se que a temperatura de cerca de 900°C para alteração entre os mecanismos de precipitação da fase δ é apenas referencial, visto que como as faixas composicionais da liga UNS N06625 são amplas, esta temperatura tem forte variação com a composição química. Adicionalmente é esperada também variação desta temperatura com o tratamento termomecânico ao qual a liga foi submetida, uma vez que a fase γ'' precipita-se preferencialmente sobre discordâncias e a fase δ nos contornos de grão e em contornos de macla.

Floreen et al. (10) estudaram a liga UNS N06625 com ênfase na avaliação do efeito dos elementos de liga na solidificação da liga e nas consequentes propriedades. Um dos principais resultados que eles obtiveram foi a curva TTT da liga UNS N06625, **Figura 2.18**. Observa-se que a curva TTT de Floreen et al. (10) apresenta-se parcialmente coerente com a curva de Ferrer et al. O nariz da curva TTT do carboneto MC aparece deslocada para temperaturas menores. É muito curiosa a consideração de uma mesma curva TTT para as fases de Laves e delta como realizada por Floreen et al. (10), visto que as fases de Laves e delta apresentam-se morfolologicamente muito diferentes, o que sugere que os

mecanismos de precipitação destas fases é completamente diferente e consequentemente, a cinética de precipitação não possa ser a mesma.

Figura 2.18: Curvas TTT da liga UNS N06625 assim como obtida por Floreen et al. Figura modificada de (10).

Tabela 2.6: Efeito dos elementos de liga na formação de fases durante a solidificação e tratamentos térmicos. Dados extraídos de (10).

Elemento	Redução da fração volumétrica de NbC durante a solidificação	Redução da fração volumétrica de fase de Laves na solidificação	Redução da fração volumétrica de carbonetos nos tratamentos térmicos	Redução da fração volumétrica de fase de Laves e δ nos tratamentos térmicos	Evita a precipitação de fase γ'' nos tratamentos térmicos
Reduzir %Nb	Auxilia	Auxilia	Auxilia	Auxilia	Auxilia
Reduzir %Fe	Não Observado	Auxilia	Não Observado	Não Observado	Não Observado
Reduzir %Mo	Não Observado	Auxilia	Auxilia	Auxilia ^(**)	Não Observado
Reduzir %Ti e %Al	Não Observado	Não Observado	Não Observado	Não Observado	Auxilia
Reduzir %C	Auxilia	Não Auxilia ^(*)	Auxilia	Não Observado	Não Observado
Reduzir %Si	Não Observado	Auxilia	Não Auxilia	Auxilia ^(**)	Não Observado

Não Observado: Não verificado efeito significativo ou não determinado com precisão.

^(*): A redução da relação C/Nb auxilia na redução do intervalo de solidificação.

^(**): Teor de silício baixo retarda a formação de Laves. Não há efeito para fase delta.

Floreen et al. (10) também avaliaram os principais efeitos dos elementos de liga na liga UNS N06625 em relação às transformações de fases durante a solidificação e tratamentos térmicos, os quais são descritos na **Tabela 2.6**.

Na **Tabela 2.7** são apresentados os efeitos verificados por Floreen et al. (10) dos elementos de liga nas propriedades da liga UNS N06625 após tratamentos térmicos.

Tabela 2.7: Efeito dos elementos de liga nas propriedades. Dados extraídos de (10).

Elemento	Resistência Mecânica	Resistência à Corrosão	Soldabilidade
Redução %Nb	Não Auxilia	Não Observado	Auxilia
Redução %Fe	Não Auxilia	Não Observado	Auxilia
Redução %Mo	Não Auxilia	Não Auxilia	Auxilia
Redução %Ti e %Al	Não Auxilia ^(*)	Não Observado	Não Auxilia ^(**)
Redução %C	Não Observado	Não Auxilia	Auxilia
Redução %Si	Não Observado	Não Auxilia	Auxilia

Não Observado: Não verificado efeito significativo ou não determinado com precisão.

^(*): Os teores de Ti e Al auxiliam no endurecimento da liga somente se tratamentos de envelhecimento para precipitação de γ' são empregados.

^(**): Teores de Ti e Al auxiliam na soldabilidade, no entanto, os mínimos teores necessários não são conhecidos.

Unindo-se os dados das curvas TTT apresentados nas **Figuras 2.10, 2.14 e 2.18**, foram construídos os diagramas TTT para cada fase isoladamente de forma a possibilitar a comparação entre as curvas TTT de cada fase na liga UNS N06625.

Tabela 2.8: Composições químicas das ligas UNS N06625 utilizadas por Ferrer et al. (4), Sundararaman et al. (5; 7) e Floreen et al. (10) na determinação das curvas TTT.

Elemento	Ferrer et al. (4)	Sundararaman et al. (5; 7)	Floreen et al. (10) ^(*)
Cr	20,5	21,0	21,93±0,60
Mo	8,20	9,05	8,81±0,24
Nb	3,60	3,7	3,60±0,18
Fe	4,30	3,5	3,93±1,29
Al	0,10	0,17	0,26±0,02
Ti	0,10	0,23	0,15±0,04
Co	0,10	0,08	0,11±0,01
Mn	0,10	0,14	0,05±0,01
Si	0,10	0,15	----
C	0,03	0,05	0,03±0,02
Ni	Balanço	Balanço	Balanço

^(*) Floreen et al. não apresentaram uma composição definida para os resultados experimentais da liga UNS N06625. A composição química apresentada é uma média de 11 corridas que eles apresentaram a composição química.

De forma a possibilitar o confronto das composições químicas para análise das curvas TTT, na **Tabela 2.8** são reapresentadas as composições químicas das ligas UNS N06625 utilizadas por Ferrer et al. (4), Sundararaman et al. (5; 7) e Floreen et al. (10).

Na **Figura 2.19** é apresentado o diagrama TTT do carbonitreto do tipo M(C,N) construído com os dados de Ferrer et al. (11) e de Floreen et al. (10).

Figura 2.19: Curvas TTT do carboneto do tipo M(C,N) na liga UNS N06625 construída com os dados do Ferrer et al. (11) e de Floreen et al. (10).

Observa-se na **Figura 2.19** que, segundo Ferrer et al., a temperatura do nariz da curva TTT para a precipitação do carbonitreto do tipo M(C,N) é maior em cerca de 250°C. Comparando-se as composições químicas observa-se que os teores de carbono, titânio e nióbio são bastante próximos, sendo que nas ligas de Floreen et al. eles são ligeiramente maiores, o que indica alguma variação de processo entre os trabalhos de Ferrer et al. e de Floreen et al., visto que seria esperado exatamente o comportamento oposto.

Na **Figura 2.20** são apresentadas curvas TTT para o carboneto do tipo M_6C , onde se observa que o nariz da curva de precipitação do M_6C está deslocado em cerca de 100°C entre as curvas de Ferrer et al. (11) e de Floreen et al. (10).

Comparando-se as composições químicas observa-se que o teor de carbono e nióbio são bastante próximos, sendo que nas ligas de Floreen et al. (10) eles são ligeiramente maiores. Adicionalmente, os teores de cromo e de molibdênio de Floreen et al. são maiores que os de Ferrer et al. Estas variações sugerem alguma alteração de processo entre os trabalhos de Ferrer et al. e de Floreen et al., visto que seria esperado exatamente o comportamento oposto.

Figura 2.20: Curvas TTT do carboneto do tipo M_6C na liga UNS N06625 construída com os dados do Ferrer et al. (11) e de Floreen et al. (10).

Na **Figura 2.21** são apresentadas as curvas TTT do carboneto do tipo $M_{23}C_6$.

Figura 2.21: Curvas TTT do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ na liga UNS N06625 construída com os dados do Ferrer et al. (11) e de Floreen et al. (10).

Comparando-se as curvas TTT do carboneto $M_{23}C_6$ de Floreen et al. (10) e de Ferrer et al. (11), na **Figura 2.21**, observa-se que embora a composição química de Floreen et al. apresente maiores teores de carbono, molibdênio e de cromo, a precipitação observada por Floreen et al. ocorre em maiores tempos e em menores temperaturas, sendo que o esperado seria exatamente o comportamento oposto.

Na **Figura 2.22** são apresentadas as curvas TTT das fases delta e de Laves. Observa-se que embora Floreen et al. (10) tenham considerado a curva de precipitação da fase delta e de Laves como a mesma curva, a curva proposta adere com a curva proposta por Sundararaman et al. (6) para a precipitação da fase delta, indicando que a fase de Laves deve apresentar uma outra curva ainda não determinada. Adicionalmente, verifica-se que os resultados de Ferrer et al. (11) apresentam-se parcialmente coerentes com as curvas de Sundararaman et al. (6) e de Floreen et al. (10), embora seria esperado que seus pontos se encontrassem deslocados para maiores tempos devido ao menor teor de nióbio na liga de Ferrer et al. quando comparado com as demais ligas em análise.

Figura 2.22: Curvas TTT das fases delta e de Laves na liga UNS N06625 construída com os dados do Ferrer et al. (11), Sundararaman et al. (5) e de Floreen et al. (10).

Na **Figura 2.23** é apresentado o diagrama TTT da fase γ'' construído com os dados do Ferrer et al. (11), Sundararaman et al. (5) e de Floreen et al. (10).

Figura 2.23: Curvas TTT da fase γ'' na liga UNS N06625 construída com os dados do Ferrer et al. (11), Sundararaman et al. (5) e de Floreen et al. (10).

Das curvas da **Figura 2.23**, observa-se que a curva TTT da fase γ'' obtida por Floreen et al. é compatível com os dados obtidos por Ferrer et al. e por Sundararaman et al., de forma que dentre as curvas TTT da liga UNS N06625 as curvas da fase γ'' foram as que apresentaram a maior coerência entre curvas dos trabalhos verificados na literatura.

2.4 Resistência à corrosão da liga UNS N06625

Neste item será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os mecanismos de corrosão intergranular (**item 2.4.1**) e corrosão por pite (**item 2.4.2**), os quais são os mais relevantes para a liga UNS N06625. Os demais mecanismos de corrosão, embora relevantes para algumas aplicações pontuais, não serão descritos neste texto. De forma a permitir uma busca mais rápida a cerca dos demais mecanismos

de corrosão são indicadas abaixo algumas referências relevantes para os demais mecanismos de corrosão, especificamente para a liga UNS N06625:

- Corrosão sob-tensão e H_2S : Referências: (12), (49), (50) (51) e (52)
- Corrosão-Fadiga: Referência: (12) e (52).
- Corrosão-Erosão: Referência: (16)
- Corrosão por Fresta: Referência: (12).
- Oxidação: Referências: (52).

2.4.1 Corrosão intergranular

Conceitualmente a presença de precipitados reduz a resistência à corrosão de aços e ligas à base de níquel. Entretanto, existem diferentes tipos de precipitados, que resultam em diferentes mecanismos de corrosão, de forma que a resistência à corrosão pode ser controlada através do controle do mecanismo de precipitação e temperatura de processamento e tratamentos térmicos.

Se os precipitados são anódicos com relação à matriz, isto é, se eles apresentam uma resistência à corrosão menor do que a matriz, eles serão corroídos e em seu lugar um vazio será gerado. Este mecanismo pode ocorrer em ligas à base de níquel para alguns precipitados intermetálicos, mas não é comum nestas ligas.

No caso das ligas de níquel, os precipitados catódicos com relação à matriz, isto é, aqueles que apresentam maior resistência à corrosão quando comparados com a matriz, são mais frequentes. Os precipitados mais significativos são os carbonetos, nitretos, fase de Laves, sigma e chi. Neste caso a avaliação da resistência à corrosão intergranular se torna mais complexa e fortemente dependente do mecanismo de precipitação.

A **Figura 2.24** apresenta alguns perfis de concentração de elementos de liga associados com a resistência à corrosão de ligas de níquel (Cr e Mo) em função da distância através do contorno de grão para três casos de precipitação.

- (1) Sem precipitação: este caso representa uma matriz com composição homogênea e uniforme, sendo a condição desejada para assegurar a elevada resistência à corrosão da liga UNS N06625.
- (2) Com precipitação, porém sem gradiente de composição: Este caso representa tipicamente a precipitação de carbonetos ou fases intermetálicas provenientes da solidificação, especialmente onde o precipitado se solidifica antes da matriz ao seu redor, como carbonetos primários do tipo $M(C,N)$. Este caso também ocorre em precipitações em estado sólido quando a difusão dos elementos de liga é eficiente o suficiente para compensar a perda de elementos de liga devido ao crescimento do precipitado. Devido a este mecanismo de precipitação, o precipitado não promove qualquer redução na resistência à corrosão da matriz e, conseqüentemente, este mecanismo é útil para elevar a resistência mecânica da liga sem prejuízo à resistência à corrosão.
- (3) Com precipitação e com gradiente de composição: Este caso representa a precipitação de carbonetos ou fases intermetálicas como fase sigma ou de Laves tipicamente em estado sólido. Neste caso, a cinética de difusão não foi suficiente para compensar a perda de elementos de liga devida ao crescimento do precipitado no contorno de grão. Devido à lenta cinética de difusão, a matriz ao redor do precipitado apresenta menores teores de elementos de liga que a matriz longe do precipitado, resultando em uma perda local da resistência à corrosão.

Figura 2.24: Efeito da precipitação no contorno de grão em ligas contendo cromo e molibdênio. Linha 1 apresenta a concentração de Cr e Mo sem precipitação. Linha 2 apresenta o efeito da precipitação primária de precipitados no contorno de grão sem gradiente composicional. Linha 3 apresenta o efeito da precipitação secundária (em estado sólido) no contorno de grão com gradiente composicional no entorno do contorno de grão. Figura modificada de (12).

Ferrer et al. e Sedriks estudaram a corrosão intergranular da liga UNS N06625 através de ensaios ASTM G28 em amostras tratadas em diferentes temperaturas e tempos (4; 12). Sedriks estudou a liga na condição solubilizada a 982°C por 30 minutos enquanto que Ferrer et al. estudaram a liga UNS N06625 na condição solubilizada a 1150°C por 6h. Os resultados obtidos são apresentados respectivamente nas **Figuras 2.25 e 2.26**.

Figura 2.25: Efeito do tratamento térmico de envelhecimento na resistência à corrosão intergranular da liga UNS N06625 mensurada através do ensaio ASTM G28. O tempo refere-se ao tempo em temperatura do tratamento de envelhecimento realizado partindo-se de um estado forjado e solubilizado a 982°C por 30 minutos. Figura adaptada de (12).

Figura 2.26: Efeito do tratamento de envelhecimento na resistência à corrosão intergranular da liga UNS N06625 mensurado através de ensaios ASTM G28. As amostras foram envelhecidas por 10h ou 100 h em diferentes temperaturas, partindo-se de um estado forjado e solubilizado a 1150°C por 6h. Figura adaptada de (4).

Pode ser observado nas **Figuras 2.25 e 2.26**, em comparação com o diagrama TTT da **Figura 2.10**, que a solubilização em baixas temperaturas apresenta definitivamente um maior impacto na resistência à corrosão da liga. Baixas temperaturas de solubilização promovem a nucleação de carbonetos dos tipos M_6C e $M_{23}C_6$ nos contornos de grão, os quais geram gradientes de composição na direção normal aos contornos e reduzem a resistência à corrosão destes, aumentando por consequência a susceptibilidade à corrosão intergranular. Este efeito pode ser observado comparando-se a temperatura do nariz das curvas de taxa de corrosão em função da temperatura de envelhecimento das **Figuras 2.25** (~700°C) e da **Figura 2.26** (~750°C). Em outro trabalho, Ferrer et al. (11) afirmam que, embora seja relevante a variação das fases precipitadas na solubilização, o tratamento em alta temperatura (1150°C por 6h) proporciona um maior crescimento de grão o que reduz a área de contornos de grão e consequentemente reduz a susceptibilidade à corrosão intergranular.

Dos resultados da **Figura 2.26**, correlacionando-os com o diagrama TTT da **Figura 2.10**, pode ser verificado que os tratamentos térmicos dentro do campo de

estabilidade do carboneto do tipo $M_{23}C_6$, especialmente a 750°C, produzem a maior redução da resistência à corrosão da liga UNS N06625 do que os tratamentos em temperaturas maiores dentro do campo de estabilidade do carboneto do tipo M_6C . Este efeito, em acordo com Ferrer et al. (4), deve-se ao carboneto do tipo $M_{23}C_6$ ser rico em cromo e o carboneto do tipo M_6C em molibdênio e nióbio, de forma que a redução do teor de cromo na vizinhança dos contornos de grão teria um efeito mais deletério à resistência à corrosão do que a redução dos teores de molibdênio e nióbio.

Prohaska et al. (13) estudaram o efeito de tratamentos de sensibilização na resistência à corrosão intergranular da liga UNS N06625 por meio de ensaios EPR (*Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Test*- Ensaio Eletroquímico Potenciocinético de Reativação) e ensaios similares ao ASTM G28 (*Streicher*). Prohaska et al. trabalharam com a liga UNS N06625 com a composição Ni-22,10%Cr-9,10%Mo-3,50%Fe-3,42%Nb-0,0%Co-0,15%W-0,04%Mn-0,04%Si-0,20%Ti-0,026%C.

No estudo da corrosão intergranular na liga UNS N06625 realizado por Prohaska et al. (13), partiu-se da liga na condição forjada e solubilizada em duas temperaturas: 1120°C por 4 h e 960°C por 3h. O principal resultado do trabalho de Prohaska et al. indica que é possível simular o ensaio de corrosão intergranular segundo a metodologia proposta pela norma ASTM G28 por meio de ensaios EPR, no entanto, em nenhum dos trabalhos publicados (13; 53) foram apresentadas as curvas de polarização cíclica resultantes dos ensaios, sendo apenas apresentadas as diferenças dos potenciais de ativação e de reativação em tabelas e gráficos. De forma a estabelecer este resultado, Prohaska et al. realizaram ensaios do tipo ASTM G28 em diversas condições de solubilização e envelhecimento, os quais são apresentados na **Figura 2.27**.

Figura 2.27: Efeito dos tratamentos de envelhecimento na resistência à corrosão intergranular da liga UNS N06625 mensurado através de ensaios ASTM G28. Liga na condição forjada, solubilizada a 1120°C por 4h ou 960°C por 3h. Rótulos dos pontos experimentais indicam a taxa de corrosão em [mm/ano]. Figura adaptada de (13).

Na **Figura 2.28** são apresentadas micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, em elétrons secundários, das superfícies dos corpos de prova testados por meio do ensaio ASTM G28 por Prohaska et al. (13).

Figura 2.28: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura, em elétrons secundários, das superfícies dos corpos de prova ensaiados com o método ASTM G28 da liga UNS N06625 após solubilização a 1120°C por 4h e envelhecimento. (a) Estado solubilizado. (b) Envelhecida a 740°C por 2 h. (c) Envelhecida a 800°C por 2h. (d) Envelhecida a 860°C por 2h. Figuras extraídas de (13).

Comparando-se as taxas de corrosão apresentadas na **Figura 2.27** com as micrografias da **Figura 2.28** observa-se que o estado de corrosão mais severo ocorreu no tratamento a 800°C (2,18 mm/ano). Observa-se das micrografias da **Figura 2.28** que no ensaio ASTM G28 a corrosão é predominantemente intergranular, entretanto, observa-se também alguma corrosão por pite.

Köhler e Heubner (14) estudaram o efeito da sensitização por meio de tratamentos de envelhecimento em temperaturas entre 600°C a 900°C por tempos de 1h, 10h ou 100h após diferentes tratamentos de solubilização na liga UNS N06625 (Ni-22,2Cr-9,2Mo-4,1Fe-0,06Cu-0,06W-0,12W-0,08Si-0,17Ti-0,16Al-3,5Nb-0,04N-0,02C-0,007P-0,002S) partindo-se da condição de placas laminadas a quente com espessura de 5 mm. Os tratamentos de solubilização realizados foram nas temperaturas de 980°C por 15 min ou 1120°C por 15 min, ambos com resfriamento em água. Após os tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento foram realizados ensaios de corrosão do tipo ASTM G28, obtendo os resultados apresentados na **Figura 2.29**.

Figura 2.29: Resultados dos ensaios de corrosão intergranular segundo ASTM G28 para a liga UNS N06625 nas condições solubilizada a 980°C ou 1120°C por 15 min e envelhecida em diferentes tempos e temperaturas. Rótulos dos pontos experimentais indicam a taxa de corrosão em [mm/ano]. Figura adaptada de (14).

Observa-se na **Figura 2.29** que independente da temperatura de solubilização utilizada os resultados de corrosão foram idênticos, o que indica a possibilidade de erro experimental na medida da resistência à corrosão pelo método ASTM G28. Na **Figura 2.30** são apresentadas as micrografias obtidas em microscópio ótico das condições de envelhecimento de 600°C e 900°C com as duas temperaturas de solubilização, indicando profundas diferenças microestruturais entre as amostras, o que embasa a possibilidade de erro experimental na medida da taxa de corrosão pelo método ASTM G28. Por este motivo, os resultados de Köhler e Heubner não serão incluídos na comparação que será feita na sequência.

(a) Solubilização a 980°C por 15min
Figura 2.30: Micrografias obtidas em microscópio ótico das diferentes condições de envelhecimento nas temperaturas de 600°C e 900°C após solubilização a 980°C/15min e 1120°C/15min. Figuras extraídas de (15).

Comparando-se os resultados obtidos por Ferrer et al. (4), Sedriks (12) e Prohaska et al. (13), observa-se que há certa incongruência entre as temperaturas onde a máxima taxa de corrosão ocorre na liga UNS N06625. De forma a permitir uma comparação, na **Tabela 2.9** são apresentadas as composições químicas das ligas estudadas por Ferrer et al. (4), Sedriks (12) e Prohaska et al. (13).

Tabela 2.9: Composições químicas das ligas estudadas por Ferrer et al., Sedriks e Prohaska et al. Composições em porcentagem em massa. (N/I - Não Informada)

Elemento	Prohaska et al. (13)	Ferrer et al. (4)	Sedriks (12)
Ni	61,09	62,77	62,00
Cr	22,10	20,50	22,00
Mo	9,10	8,20	9,00
Fe	3,50	4,30	3,00
Co	0,10	0,10	N/I
W	0,15	N/I	N/I
Mn	0,04	0,10	N/I
Si	0,14	0,10	0,50 max
Ti	0,20	0,10	0,40 max
Nb	3,42	3,60	3,50
C	0,026	0,03	0,05
Al	N/I	0,20	0,40 max

Ferrer et al. (4) indicou que a temperatura crítica de sensitização da liga UNS N06625 é em torno de 750°C, Prohaska et al. (13) indicaram que esta temperatura é em torno de 800°C e Sedriks (12) verificou que esta temperatura é em torno de 700°C. Comparando-se estes resultados com as composições fornecidas nestes trabalhos, **Tabela 2.9**, observam-se variações relevantes nos teores de molibdênio, cromo, carbono e ferro. Estas variações alteram fortemente as temperaturas de precipitação dos carbonetos M_6C e $M_{23}C_6$, além de alterarem a cinética de precipitação, o que resulta na variabilidade encontrada pelos resultados de corrosão. Adicionalmente, cada grupo de pesquisa trabalhou com diferentes temperaturas de solubilização e condições iniciais (tamanho de lingote, grau de redução no forjamento, temperatura de forjamento, etc.). Na **Figura 2.31** apresenta-se de forma unificada os resultados encontrados por Ferrer et al. (4), Sedriks (12) e Prohaska et

al. (13) onde observa-se que as taxas de corrosão avaliadas por Sedriks são muito maiores que as taxas de corrosão medidas por Prohaska et al. e por Ferrer et al.

Figura 2.31: Resultados unificados de resistência à corrosão intergranular mensurados com o método ASTM G28 obtidos por Ferrer et al. (4), Sedriks (12) e Prohaska et al. (13). Os resultados de Sedriks (estado solubilizado a 982°C / 30 min) são indicados pelas áreas demarcadas em bege, verde e azul, os quais indicam respectivamente taxas de corrosão menores que 40 mm/ano, entre 40 e 135 mm/ano e entre 135 e 500 mm/ano. Os rótulos de todos os dados indicam as taxas de corrosão em [mm/ano].

Assim, verifica-se que para cada composição da liga UNS N06625¹¹, histórico termomecânico e rota de tratamento térmico há uma temperatura crítica de sensibilização pela precipitação dos carbonetos M_6C e $M_{23}C_6$, a qual a partir dos dados da literatura pode ser estimada entre 650°C e 850°C.

2.4.2 Corrosão por Pite

Corrosão por pite é o termo dado à corrosão localizada que produz a geração de um vazio local em uma superfície aberta e na ausência de corrosão por fresta. É geralmente aceito que a formação de pites ocorre quando o potencial de corrosão é

¹¹ Composição química contida na composição normatizada pela norma ASTM B446, ASTM B564, NACE MR0175, etc.

igual, ou mais nobre que o potencial de pite. O potencial de pite é geralmente medido através de curvas de polarização anódica, sendo obtido o valor no qual ocorre um rápido incremento na densidade de corrente de corrosão.

Na **Figura 2.32** são apresentadas curvas de polarização da liga UNS N06625 no estado solubilizado, realizada em água do mar e em diferentes temperaturas, obtidas por Sedriks (12). Estas curvas de polarização indicam que a liga UNS N06625 não apresenta potencial de pite em água do mar, mesmo em ensaios a 50°C. O aumento da densidade de corrente em potenciais mais nobres é uma indicação da evolução de gás oxigênio e não da ocorrência de pites.

Figura 2.32: Curvas de polarização da liga UNS N06625 no estado solubilizado, obtidas em água do mar e em diferentes temperaturas. O teste foi realizado com taxa de varredura de 50 V/h. Figura extraída de (12).

Neville e Hodgkiess (16) estudaram a liga UNS N06625 comparando o comportamento em corrosão-erosão com a liga Stellite 6 e com o aço inoxidável superduplex UNS S32760. Um dos resultados deste trabalho foi a obtenção de curvas de polarização em solução de 3,5% NaCl a 18°C. Este resultado é

apresentado na **Figura 2.33**. Observa-se que, assim como o resultado de Sedriks, também não foi verificada a ocorrência de pites na liga UNS N06625.

Figura 2.33: Curvas de polarização anódica das ligas UNS N06625, UNS S32760 e Stellite 6 obtidas em solução de 3,5% NaCl a 18°C. Figura modificada de (16).

Dos resultados da **Figura 2.33** pode ser observado que as três ligas apresentam um comportamento passivo com respeito aos testes de polarização anódica. Os resultados indicam que o aço inoxidável superduplex apresenta a maior resistência à corrosão em comparação com as ligas UNS N06625 e Stellite 6. Observa-se, no entanto, que este resultado é válido somente para o teste a 18°C. Em maiores temperaturas este resultado deixa de ter validade e em testes a 50°C os resultados são bastante diferentes, sendo observados potenciais de quebra de camada passiva de 160 mV para Stellite, 655 mV para a liga UNS S32760 e 530 mV para a liga UNS N06625 (16).

2.5 Propriedades Mecânicas da Liga UNS N06625

Observa-se que na literatura poucos dados estão disponíveis para as propriedades mecânicas da liga UNS N06625 na condição pós-fabricação e sem ser

aplicada em campo. A maioria dos trabalhos disponíveis refere-se a tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento após aplicação da liga em campo, como por exemplo, estações de craqueamento de amônia e trocadores de calor sendo a liga exposta por tempos como 60.000 h em temperaturas da ordem de 600°C e sequencialmente solubilizada e envelhecida para estudo. Embora estes trabalhos sejam relevantes para o estudo da recuperação das propriedades da liga, estes trabalhos (54; 9) partem de condições que já alteraram fortemente as condições originais da liga e por consequência não serão abordados no presente trabalho.

De acordo com o trabalho de Ferrer et al., a resistência mecânica da liga UNS N06625 é fortemente dependente do tamanho de grão, como apresentado na **Figura 2.34 (4)**.

Figura 2.34: Correlação entre a resistência mecânica à tração em relação ao tamanho de grão. (a) Limite de Resistência (UTS). (b) Limite de Escoamento (YS). Os pontos destes gráficos indicam resultados dos ensaios de tração da liga UNS N06625 após tratamentos térmicos de solubilização e envelhecimento em diferentes tempos e temperaturas. Observa-se que estes gráficos são compostos por diferentes bitolas e processos de produção. Figura extraída de (4).

Destes resultados pode ser observado que o efeito da precipitação secundária de carbonetos não é o principal mecanismo para a melhoria da resistência mecânica da liga UNS N06625, mas sim o mecanismo de recristalização e, conseqüentemente, o processamento termomecânico, o qual é essencial para que

seja obtida a desejada propriedade mecânica da liga sem prejuízo da resistência à corrosão.

De forma a controlar o tamanho de grão, Ferrer et al. (11) testaram o mecanismo usualmente empregado no controle do tamanho de grão da liga UNS N07718 (55), isto é, por meio da precipitação incipiente de fase δ (Ni_3Nb) nos contornos de grão durante o processamento termomecânico da liga. Diferentemente da liga UNS N07718 na qual a precipitação efetivamente ocorre nos contornos de grão, na liga UNS N06625 a precipitação da fase δ ocorre preferencialmente nas interfaces entre a austenita e os carbonitretos do tipo $\text{M}(\text{C},\text{N})$. Desta forma, o resultado obtido pela precipitação incipiente de fase δ não foi o mesmo. Ferrer et al. (11) também verificaram que a precipitação de carbonetos não auxilia no controle do crescimento de grão durante o tratamento termomecânico, embora atuem de forma a controlar o crescimento de grão durante a recristalização estática quando a solubilização é realizada por curtos períodos de tempo.

Figura 2.35: Dependência do estado de tensão aplicado na recristalização dinâmica da liga UNS N06625 em função da temperatura de processo. Eixo das abcissas representa a deformação aplicada e o eixo das ordenadas a fração volumétrica recristalizada dinamicamente. (a) Estado de tensões de torção. (b) Estado de tensões de compressão. Figura extraída de (11).

Ferrer et al. observaram que diferentes estados de tensão aplicados à liga UNS N06625 conduzem a diferentes comportamentos na recristalização dinâmica da liga (11). Na **Figura 2.35** são apresentadas curvas de recristalização obtidas em

diferentes estados de tensão aplicados (compressão e torção) e temperaturas entre 950°C e 1150°C. Destas curvas observa-se que estados de tensão de compressão conduzem a uma recristalização dinâmica mais rápida que estados de tensão de torção.

Fica evidente destes resultados que a solução para obtenção de elevado limite de escoamento na liga UNS N06625, sem que haja a precipitação de fases deletérias a resistência à corrosão, está no controle das operações de tratamento termomecânico. Este controle deve ser realizado de forma a se manter de forma contínua a liga em processo de recristalização dinâmica de forma a se obter uma microestrutura o mais refinada possível em termos de tamanho de grão.

Heubner e Köhler estudaram o efeito da variação do teor de carbono e de variáveis de processo nas propriedades mecânicas da liga UNS N06625 (15). Eles trabalharam com diversas variações composicionais e de processos para a avaliação das propriedades mecânicas. Na **Tabela 2.10** são apresentados os resultados obtidos.

Observa-se da **Tabela 2.10** que, diferentemente do resultado encontrado por Ferrer et al., o limite de escoamento não apresentou uma correlação precisa com o limite de escoamento e de resistência da liga, assim como pode ser observado na **Figura 2.36** por meio da análise do coeficiente de correlação, no qual observa-se que a não aderência de um comportamento linear entre o inverso da raiz do tamanho de grão (em μm)¹² em função do limite de escoamento e de resistência, assim como proposto por Ferrer et al. (4).

¹² A correlação entre tamanho de grão ASTM e o diâmetro médio do grão em μm pode ser realizada facilmente com auxílio da tabela 4 da norma ASTM E112 (58), onde é apresentada a correlação entre o número de grãos por área, tamanho de grão ASTM e o respectivo tamanho de grão médio.

Tabela 2.10: Composições químicas e propriedades mecânicas da liga UNS N06625 estudadas por Heubner e Köhler. Dados extraídos de (15).

Corrida	A	B	C	D	E	F	G
Composição Química							
%Cr	22,3	22,0	21,9	21,8	22,3	22,3	22,5
%Mo	8,9	8,9	8,9	9,0	9,0	9,3	9,2
%Fe	1,1	1,3	1,4	3,2	1,4	2,1	4,2
%Mn	0,02	0,03	0,03	0,03	0,05	0,10	0,10
%Si	0,11	0,14	0,04	0,15	0,13	0,09	0,09
%Ti	0,20	0,20	0,18	0,16	0,19	0,20	0,25
%Nb	3,75	3,38	3,74	3,42	3,58	3,42	3,38
%Al	0,18	0,12	0,16	0,10	0,14	0,14	0,11
%C	0,045	0,029	0,030	0,025	0,015	0,011	0,009
%N	0,018	0,046	0,017	0,051	0,037	0,011	0,011
%Ni	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço
Tipo de Produto							
Forma	Plano	Tubo	Plano	Plano	Plano	Plano	Plano
Dimensão [mm]	17	19 x 2	20	12	20	12	19
Tratamento Térmico							
Solubili-zação	1160°C por 30min	1160°C por 30min	1120°C por 60min	1120°C por 50min	1120°C por 60min	1120°C por 50min ou 980°C por 60min	980°C por 60min
Tamanho de grão ASTM	3	3	6	6	5	5 ou 6	7
Ensaio de Tração a Frio							
LE [MPa]	356	351	414	343	470	382 ou 482	460
LR [MPa]	815	821	834	837	853	831 ou 906	912
A5D [%]	48	59	60	62	51	64 ou 50	58

LE: Limite de Escoamento. LR: Limite de Resistência, A5D: Alongamento em 5x diâmetro

Figura 2.36: Correlação entre o inverso da raiz do tamanho de grão em μm e o limite de resistência e de escoamento na liga UNS N06625, após tratamentos térmicos de solubilização em diferentes condições. Dados extraídos de (15).

Nas **Figuras 2.37 (a) e (b)** são apresentadas, respectivamente, as correlações entre os teores de carbono e de ferro com o limite de escoamento e de resistência. Observa-se que em ambos os casos a correlação entre o limite de escoamento e de resistência é fraca e pouco aderente ao comportamento linear, indicado pelo coeficiente de correlação muito menor do que a unidade.

(a)

(b)

Figura 2.37: Correlação entre os teores de (a) carbono e (b) ferro com o limite de escoamento e de resistência da liga UNS N06625. Observa-se que a correlação em ambos os casos é fraca e não aderente ao comportamento linear. Dados extraídos de (15).

Da análise das **Figuras 2.36 e 2.37**, pode-se inferir que há uma tendência de correlação entre o limite de escoamento e o tamanho de grão, porém esta tendência

é fraca. Observa-se da **Figura 2.37** que a correlação com os teores de carbono e de ferro também é fraca e não aderente ao comportamento linear.

2.6 Sumário da Revisão Bibliográfica

Com base na revisão apresentada acima, em especial os resultados de Floreen et al. (10) apresentados na **Tabela 2.7**, verifica-se que a liga UNS N06625 apresenta uma metalurgia bastante complexa, na qual o balanceamento das propriedades mecânicas e da resistência à corrosão advém de uma somatória de efeitos associados com a composição química, histórico de tratamentos termomecânicos e ciclo de tratamento térmico.

A liga UNS N06625 embora conhecida comercialmente como uma liga monofásica austenítica apresenta uma metalurgia bastante complexa e com grande número de fases que podem precipitar ao longo de tratamentos térmicos e que, em geral, são deletérias à resistência à corrosão da liga e propiciam poucas alterações nas propriedades mecânicas.

Em acordo com as normas ASTM B446 (20) e ASTM B564 (21), a liga UNS N06625 apresenta amplas faixas para os elementos de liga. Dentre as faixas de elementos químicos, a faixa do ferro é especialmente grande, compreendendo teores de 0% a 5,0% em massa. Observa-se na literatura que há pouca informação a respeito do efeito do teor de ferro nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão da liga UNS N06625, sendo em geral enfatizado o efeito deste elemento apenas na soldabilidade e nas transformações de fases durante a solidificação da liga, com ênfase para a precipitação de fase de Laves.

Verifica-se que embora a liga UNS N06625 seja utilizada atualmente com grande ênfase em sua resistência à corrosão, ela foi originalmente desenvolvida

para aplicações onde a resistência mecânica deveria estar acoplada a soldabilidade e a resistência à corrosão não era uma preocupação. Atualmente o uso da liga UNS N06625 é realizado basicamente em aplicações onde a resistência à corrosão é essencial.

Há grande discrepância na literatura entre os resultados de resistência à corrosão da liga UNS N06625, em especial sobre a corrosão intergranular pelo método A da norma ASTM G28 (17). A liga UNS N06625 é assumida como uma liga imune à corrosão em água do mar, no entanto, há poucos resultados de curvas de polarização desta liga em soluções próximas a água do mar (ex. 3,5% NaCl).

O efeito do teor de ferro nas propriedades mecânicas não é evidenciado na literatura, sendo desconhecido o efeito deste elemento ou assumido como não significativo. Há poucos dados na literatura a respeito das propriedades mecânicas da liga UNS N06625 na condição pós-fabricação em condições solubilizada e envelhecida. Grande foco é dado pela literatura para a liga UNS N06625 em ciclos de tratamento térmico de recuperação de propriedades após aplicação em campo como, por exemplo, craqueadores de amônia e trocadores de calor, sendo a liga submetida a tratamentos como por exemplo 600°C por 60.000h e então solubilizada e envelhecida para estudo.

A fase delta apresenta dois mecanismos de precipitação, podendo precipitar-se sobre a fase γ'' de forma intragranular quando em transformações de fase em baixas temperaturas (tipicamente menores que 900°C) ou diretamente da matriz com morfologia de agulhas de Widmanstätten diretamente nos contornos de grão de forma intergranular.

3.0 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Avaliar, em uma situação controlada, o efeito da variação do teor de ferro nas propriedades mecânicas e na resistência à corrosão da liga UNS N06625 e sua respectiva correlação com a microestrutura da liga.
- Determinar o diagrama TTT da liga UNS N06625 em função da variação do teor de ferro, através do emprego de caracterização metalográfica via microscopia ótica e eletrônica de varredura e medidas de dureza¹³.
- Avaliar o efeito da rampa de aquecimento na microestrutura e propriedades da liga UNS N06625

¹³ Neste trabalho não será realizada a determinação da presença das fases através de métodos como difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão. Será avaliada somente a presença de carbonetos dos tipos M(C,N), $M_{23}C_6$, M_6C e das fases delta e de Laves, não sendo caracterizada neste trabalho a presença de fase γ'' , a qual quando passível de ocorrência em comparação com dados da literatura será indicada mas não será estudada neste trabalho.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Obtenção das Ligas

As ligas estudadas neste trabalho advêm de duas fontes: corridas em escala piloto, produzidas em um forno de indução à vácuo (VIM) de 50 kg e corridas em escala industrial produzidas em forno VIM de 3 toneladas ou forno elétrico a arco de 25 toneladas.

4.1.1 Escala Piloto

Foram fundidas no forno VIM de 50kg do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Villares Metals, **Figura 4.1**, três corridas com a variação do teor de Fe, mantendo-se os demais elementos o mais constante possível. Para isso a matéria prima escolhida para a confecção das três corridas foi pesada e quarteada de forma a possibilitar o uso das mesmas ferro-ligas nas três corridas. Através deste procedimento, os elementos químicos residuais das três ligas foram fixados.

Figura 4.1: Foto do Forno VIM utilizado para fusão das corridas em escala Piloto do Centro de Pesquisas da Villares Metals.

Na **Tabela 4.1** são apresentadas as composições químicas desejadas para estas ligas.

Tabela 4.1: Composições químicas desejadas para as corridas em escala piloto. Teores de elementos marcados em preto são elementos de liga efetivos. Teores de elementos marcados em vermelho indicam elementos residuais.

Liga	0.5%Fe	3.0%Fe	4.9%Fe	Liga	0.5%Fe	3.0%Fe	4.9%Fe
C	0.020			W	0.03		
Si	0.10			Cu	0.01		
Mn	0.05			Ti	0.15		
P	0.005			Nb	3.35		
S	0.0010			Al	0.15		
Co	0.04			B	0.0005		
Cr	21.50			Mg	0.0060		
Mo	8.20			Fe	0.50	3.00	4.95
Ni	Balanço			N	0.015		
V	0.02			O	0.0010		

Após a fusão os lingotes (seção quadrada de 145 mm) foram homogeneizados a 1200°C por 6h e forjados para barras de seção quadrada de 90 mm. As barras forjadas foram cortadas de forma a se obter os diferentes corpos de prova para os ensaios, privilegiando a obtenção dos corpos de prova da região do meio-raio na direção longitudinal para os ensaios mecânicos e na direção transversal para os ensaios de corrosão, determinação da curva TTT e caracterização metalográfica.

4.1.2 Escala Industrial

Foram obtidas amostras de duas corridas industriais da liga UNS N06625 processadas em duas rotas distintas:

- ROTA 1: Material fundido em forno de indução a vácuo (VIM) de 3 toneladas e refundido via refusão por eletroescória (ESR).

- ROTA 2: Material fundido em forno de fusão elétrico a arco (FEA) de 25 toneladas e refundido via refusão por eletroescória (ESR).

Em ambas as rotas os lingotes obtidos foram homogeneizados em alta temperatura visando a dissolução de fases deletérias (Laves, M_6C). Na sequência o material da ROTA 1 foi laminado a quente para uma barra de seção quadrada de 120 mm. O material da ROTA 2 foi forjado para uma barra de grande dimensão (diâmetro de 500 mm) proporcionando grau de redução maior que 3 para a obtenção de microestrutura com tamanho de grão ASTM 4 ou mais fino.

Após a laminação ou o forjamento foram obtidas as amostras na condição bruta de conformação para posteriores simulações dos tratamentos térmicos em laboratório. As amostras foram sempre retiradas da região do meio-raio das barras.

4.2 Tratamentos Térmicos

Os tratamentos térmicos foram realizados em fornos tipo mufla (tratamento em temperatura menor que 900°C) e tipo poço (tratamentos em temperaturas acima de 900°C) do Centro de Pesquisa de Desenvolvimento da Villares Metals.

Os tratamentos consideraram o tempo previsto nos tratamentos como tempo em temperatura, somando-se à este tempo, o tempo necessário para as amostras atingirem a temperatura dos patamares isotérmicos. O tempo para se atingir o patamar foi controlado com uso de termopar do tipo K acoplado a um controlador, sendo que os materiais foram colocados no forno com este já encharcado na temperatura do patamar isotérmico desejado.

Neste trabalho foram realizados tratamentos térmicos nos materiais provenientes de corridas em escala piloto e de corridas em escala industrial. Por

razão de simplificação os tratamentos serão apresentados separadamente nos **Itens 4.2.1 e 4.2.2** respectivamente.

4.2.1 Corridas em Escala Piloto

O material proveniente das corridas em escala piloto foi solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água. Os tempos de encharque variaram em acordo com o tamanho dos lotes de tratamento, sendo que os lotes foram ajustados para permitir tempos de encharque sempre inferiores a 10 minutos. O tempo de encharque foi determinado pelo atingimento da temperatura do patamar isotérmico através de termopar tipo K acoplado a carga.

Partindo-se de amostras já solubilizadas a 1150°C por 2 h com resfriamento em água, foram realizados tratamentos térmicos de envelhecimento para determinação da curva TTT nas temperaturas de 750°C, 800°C, 850°C, 900°C e 950°C por tempos de 30 min, 1h, 2h, 4h, 10h e 100h, sendo resfriados ao ar ao final do tratamento térmico. Os tratamentos térmicos de envelhecimento foram sempre realizados em conjuntos, contendo amostras das três corridas em análise de forma a assegurar sempre a mesma temperatura e tempo de tratamento térmico em cada ciclo térmico. De forma a reduzir o tempo de uso do forno, mas possibilitar o mínimo tempo de encharque, as amostras foram tratadas sempre nos seguintes lotes:

- Todas as amostras de 30 minutos foram tratadas separadas.
- As amostras de 1, 2 e 4 h foram tratadas juntas.
- As amostras de 10 e 100h de tratamento foram tratadas juntas.

4.2.2 Corridas em Escala Industrial

O estudo dos materiais das corridas em Escala Industrial seguiu duas linhas de raciocínio:

- Estudo do efeito da taxa de aquecimento na precipitação da fase delta.
- Estudo da cinética de dissolução da fase delta precipitada.

No caso do estudo do efeito da taxa de aquecimento na precipitação da fase delta, foram obtidas amostras do material de corridas industriais, sendo realizados tratamentos térmicos em laboratório para simular o efeito das rampas de aquecimento na precipitação da fase delta. Assim foram realizados tratamentos de solubilização com aquecimento direto¹⁴ para as temperaturas de 1150°C ou 910°C por 2 h com resfriamento em água. Também foram realizados tratamentos térmicos de solubilização a 900°C por 2h com rampa de aquecimento de 70°C/h da temperatura de 300°C até 900°C e resfriamento em água ao final do tratamento.

Para o estudo da cinética de dissolução da fase delta, foi realizado inicialmente um tratamento térmico de solubilização a 900°C por 4 h. Este tratamento foi feito com uma rampa de aquecimento de 70°C/h da temperatura de 300°C até 900°C. Ao final da solubilização o material foi resfriado em água. Na sequência foram realizados tratamentos térmicos por 1, 2 ou 3 h nas temperaturas de 980°C, 1000°C, 1020°C ou 1040°C com aquecimento direto e resfriamento em água visando a dissolução da fase delta formada durante a rampa de aquecimento.

¹⁴ Os tratamentos com aquecimento direto consistiram em colocar as amostras diretamente no forno já encharcado em temperatura, e devido a pequena massa das amostras, a taxa de aquecimento foi sempre superior a 3500°C/h (aquecimento em tempo menor que 10 minutos até a temperatura do patamar isotérmico).

4.3 Caracterização Metalográfica

Amostras foram preparadas para metalografia seguindo-se as condições convencionais de preparação, que consistiram de lixamento em lixas de granas crescentes até #1200, polimento em pasta de diamante de 6 μm e 1 μm e polimento final com suspensão coloidal de alumina (0,05 μm).

Quando as amostras foram avaliadas por microscopia com ataque metalográfico, este foi realizado com reagente glicerégia (10 ml HCl, 10 ml HNO₃ e 30 ml glicerina). O ataque metalográfico com reagente glicerégia foi sempre realizado assim que o reagente foi preparado, devido a este reagente reagir com o ar e perder suas características. Um máximo de cinco amostras foram atacadas por lote de reagente preparado, sendo o reagente descartado assim que percebe-se alteração da tonalidade amarela clara do reagente.

A caracterização metalográfica foi realizada por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura em microscópio eletrônico dotado de EDS e WDS.

4.4 Ensaios Mecânicos

Foram usinados corpos de prova para os ensaios de tração e de impacto nas condições bruta de forjamento e solubilizadas.

Os corpos de prova de tração foram ensaiados em máquina de tração MTS seguindo-se os procedimentos descritos pela norma ASTM E8-08 (56).

Os corpos de prova de impacto foram ensaiados a -60°C em acordo com a norma ASTM A370-12 (57).

4.5 Ensaios de Corrosão Intergranular ASTM G28

Neste ensaio foram obtidas amostras para a confecção de corpos de prova nas dimensões de 20 mm x 20 mm x 10 mm, com a face de 20 mm x 20 mm obtida da seção transversal da barra. Quando o ensaio foi realizado com a amostra tratada termicamente, os tratamentos foram realizados em acordo com o procedimento descrito no **Item 4.2**.

Após serem usinados para as dimensões finais, os corpos de prova foram lixados em lixa de papel abrasivo grana #120, e suas áreas foram calculadas através da média das medidas das seções com paquímetro. Os corpos de prova foram então lavados com água deionizada, desengraxados com álcool (ou acetona), pesados e postos para sofrerem passivação por no mínimo 24 horas. Passado o período de passivação, os corpos de prova foram colocados na solução do teste já em ebulição.

A solução utilizada é composta por 25 g de sulfato de ferro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) (mínimo 75% de pureza), 236 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 com pureza de no mínimo 96%) e 400 ml de água deionizada.

A partir do momento em que a solução atingiu a ebulição começou-se a contar o tempo de ensaio que foi de 120 horas (5 dias).

Se no correr do ensaio a solução apresentasse coloração muito diferente da coloração verde, o ensaio era interrompido para repesar a amostra. Caso a diferença de massa fosse superior a 2 gramas acrescentou-se sulfato de ferro na proporção de 10 g de sulfato de ferro para cada 1 g de massa perdida pelo corpo de prova. Os corpos de prova foram recolocados na solução em ebulição e o ensaio foi continuado até o seu término.

Ao final do teste os corpos de prova foram repesados e foi calculada a taxa de corrosão. Assim como a norma ASTM G28 (17) indica, foi realizado o seguinte

cálculo para a taxa de corrosão, tomando-se por referência os dados fornecidos na norma ASTM G28:

$$Taxa\ Corros\tilde{a}o = \frac{(constante) \times (perda\ de\ massa)}{(Área) \times (Tempo) \times (Densidade)}$$

Onde a constante fornecida pela ASTM G28 para obter a taxa de corrosão em [mm/ano] é de 86.760, a densidade da liga UNS N06625 é de 8,44 g/cm³, o tempo é de 120 h. A área foi aproximada até a segunda casa decimal em [cm²] (0,01 cm²) e a perda de massa foi medida em gramas com precisão mínima de 0,001 g.

Na **Figura 4.2** é apresentado um esquema do aparato experimental utilizado.

Figura 4.2: Aparato experimental utilizado nos ensaios ASTM G28. Figura modificada de (17).

De forma a avaliar o efeito do ensaio na microestrutura, também foi realizada a caracterização da superfície dos corpos de provas por meio de microscopia ótica.

5.0 EFEITO DO TEOR DE FERRO NOS ESTADOS BRUTO DE FORJAMENTO E SOLUBILIZADO

Neste item serão descritos os resultados do estudo do efeito do teor de ferro na microestrutura e propriedades da liga UNS N06625 nos estados bruto de forjamento e após solubilização a 1150°C por 2 h. Para este estudo foram utilizadas as três ligas fundidas em escala piloto.

No **Item 5.1** serão apresentados os resultados da caracterização metalográfica, propriedades mecânicas e ensaio de corrosão intergranular ASTM G28. No **Item 5.2** será feita a discussão dos resultados apresentados no **Item 5.1**.

5.1 Resultados

Na **Tabela 5.1** são apresentadas as composições químicas das ligas produzidas em escala piloto. Desta tabela observa-se que o único elemento com variação relevante em seu teor é o ferro, com variação de 0,45% até 4,90%. Os demais elementos foram assumidos constantes nas três corridas.

Tabela 5.1: Composições químicas das corridas produzidas em escala piloto.

Corrida	1106826	1106827	1106828
Identificação	0,5%Fe	3,0%Fe	4,9%Fe
C	0,020	0,021	0,023
Si	0,05	0,05	0,05
Mn	0,05	0,05	0,05
P	0,005	0,005	0,005
S	0,001	0,0011	0,001
Co	0,024	0,030	0,027
Cr	21,37	21,37	21,29
Mo	8,20	8,22	8,21
V	0,02	0,02	0,02
W	0,02	0,02	0,02

Corrida	1106826	1106827	1106828
Identificação	0,5%Fe	3,0%Fe	4,9%Fe
Cu	0,01	0,01	0,01
Ti	0,151	0,148	0,151
Nb	3,32	3,35	3,36
Al	0,149	0,152	0,155
Fe	0,45	3,04	4,90
Ni	66,20	63,60	61,70
N	0,0048	0,0061	0,0044
O	0,0024	0,0014	0,0015
Mg	0,0083	0,0052	0,0039
Ca	0,0006	0,0006	0,0005

5.1.1 Modelagem Termodinâmica

Com base nas composições químicas da **Tabela 5.1** foram calculados os mapas de fases em equilíbrio termodinâmico com o programa Thermo-Calc aliado ao banco de dados TTNi8, sendo que na **Figura 5.1** são apresentados os mapas de fases.

Figura 5.1: Mapas de fases em equilíbrio termodinâmico calculados para a liga UNS N06625 com as composições químicas das corridas em escala piloto (**Tabela 5.1**). (a) 0,5%Fe, (b) 3,0%Fe e (c) 4,9%Fe.

Figura 5.1 (cont.): Mapas de fases em equilíbrio termodinâmico calculados para a liga UNS N06625 com as composições químicas das corridas em escala piloto (**Tabela 5.1**). (a) 0,5%Fe, (b) 3,0%Fe e (c) 4,9%Fe.

Com base nos mapas de fases das simulações em equilíbrio da **Figura 5.1**, pode-se obter as temperaturas das transformações de fases, para as condições de equilíbrio, assim como apresentado na **Tabela 5.2**.

Tabela 5.2: Temperaturas das transformações de fases da liga UNS N06625 com variação do teor de ferro, calculadas com o programa Thermo-Calc aliado ao banco de dados TTNi8.

Transformação	0.5%Fe	3.0%Fe	4.9%Fe
Temperatura <i>liquidus</i>	1357°C	1359°C	1361°C
Temperatura <i>solidus</i>	1282°C	1273°C	1267°C
Precipitação do carboneto M_6C	1018°C	963°C	929°C
Dissolução do carboneto M_6C	923°C	740°C	738°C
Precipitação do carboneto $M_{23}C_6$	923°C	801°C	759°C
Precipitação da fase delta (Ni_3Nb)	867°C	898°C	908°C
Precipitação fase sigma	637°C	739°C	785°C
Precipitação fase γ' ($Ni_3Al - L1_2$)	536°C	535°C	544°C

Dos dados da **Tabela 5.2** observa-se que:

- A temperatura *liquidus* e as temperaturas de precipitação das fases γ' e α não são influenciadas pelo aumento do teor de ferro da liga. A temperatura *solidus* apresenta uma variação de 15°C para o aumento do teor de ferro de 0,50% para 4,9%.
- O intervalo de estabilidade termodinâmica do carboneto M_6C é fortemente influenciado pelo aumento do teor de ferro. Com aumento do teor de ferro, o

carboneto M_6C apresenta maior intervalo de estabilidade ($\sim 100^\circ\text{C}$) e tem sua temperatura de início de precipitação reduzida em 55°C e 89°C , respectivamente, para as ligas com 3,0%Fe e 4,9%Fe em comparação com a liga com 0,5%Fe.

- A temperatura de precipitação do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ também sofre uma forte influência, visto que ela depende da temperatura de dissolução do carboneto do tipo M_6C .
- Com o aumento do teor de ferro, as fases sigma e delta passam a estar em equilíbrio em temperaturas maiores.

Na **Figura 5.2** são apresentados os diagramas de solidificação calculados com o modelo de Scheil-Gulliver calculado com o programa Thermo-Calc aliado ao banco de dados TTNi8 para as composições químicas da **Tabela 5.1**.

Figura 5.2: Diagramas de solidificação calculados com o modelo de Scheil-Gulliver para a liga UNS N06625 com as composições químicas das corridas em escala piloto (**Tabela 5.1**). (a) e (b) 0,5%Fe, (c) e (d) 3,0%Fe e (e) e (f) 4,9%Fe. Cada simulação apresenta o diagrama convencional de Scheil-Gulliver (a), (c) e (e) e a fração mássica de fases precipitada (b), (d) e (f).

Figura 5.2 (cont.): Diagramas de solidificação calculados com o modelo de Scheil-Gulliver para a liga UNS N06625 com as composições químicas das corridas em escala piloto (**Tabela 5.1**). (a) e (b) 0,5%Fe, (c) e (d) 3,0%Fe e (e) e (f) 4,9%Fe. Cada simulação apresenta o diagrama convencional de Scheil-Gulliver (a), (c) e (e) e a fração mássica de fases precipitada (b), (d) e (f).

Na **Tabela 5.3** são apresentadas as temperaturas das transformações referentes às simulações com modelo de Scheil-Gulliver.

Tabela 5.3: Temperaturas das transformações de fases da liga UNS N06625 com variação do teor de ferro, calculadas com o programa Thermo-Calc aliado ao banco de dados TTNi8 para as simulações Scheil-Gulliver.

Transformação	0.5%Fe	3.0%Fe	4.9%Fe
$L \rightarrow L + \gamma$	1356°C	1359°C	1360°C
$\rightarrow L + \gamma + M(C,N)$	1273°C	1308°C	1266°C
$\rightarrow L + \gamma + M(C,N) + M_6C$	1186°C	1181°C	1189°C
$\rightarrow L + \gamma + M(C,N) + M_6C + \delta$	1168°C	1159°C	1154°C
$\rightarrow L + \gamma + M(C,N) + M_6C + \delta + \sigma$	1146°C	1146°C'	1144°C
$\rightarrow L + \gamma + M(C,N) + M_6C + \delta + \sigma + Laves$	---	---	1128°C

Observa-se dos diagramas de solidificação calculados com o modelo de Scheil-Gulliver, **Figura 5.2**, que a liga UNS N06625 quando com a composição da corrida com 4,90%Fe apresenta a fase de Laves no final da solidificação. Já as demais composições com 0,5%Fe e 3,0%Fe não apresentam esta fase no final da solidificação.

Devido ao maior teor de nitrogênio da corrida com 3,0%Fe, observa-se que o diagrama de solidificação desta liga, **Figura 5.2(d)**, indica uma maior fração

volumétrica de carbonitreto do tipo $M(C,N)$ e maior temperatura de precipitação quando comparada com as frações observadas nas demais composições, **Figuras 5.2 (b) e (f)**.

5.1.2 Caracterização Metalográfica

Na **Figura 5.3** são apresentadas as micrografias da liga UNS N06625 nas três variações de teores de ferro para a condição bruta de forjamento.

Figura 5.3: Microestrutura da liga UNS N06625 produzida em escala piloto com variação do teor de ferro na condição bruta de forjamento (a) e (b) 0,50%Fe, (c) e (d) 3,0%Fe e (e) e (f) 4,9%Fe. Micrografias obtidas em microscópio óptico com ataque com reagente glicerégia.

Observa-se nas micrografias da **Figura 5.3** que com o aumento do teor de ferro de 0,5% para 4,9% houve uma maior segregação, indicada pelas regiões com maior refino do tamanho de grão. Nestas regiões observou-se que o tratamento termomecânico produziu um encruamento mais intenso, permitindo a ocorrência de recristalização dinâmica e, conseqüentemente, maior refinamento do tamanho de grão. Verifica-se que os contornos de grão não foram atacados com o reagente glicerégia na maior parte da superfície das amostras. Apenas em algumas regiões, em geral com alguma concentração de carbonitreto do tipo $M(C,N)$ e com maior aumento, é que os contornos de grão puderam ser revelados, como por exemplo na micrografia da **Figura 5.3(f)**.

Na **Figura 5.4** são apresentadas micrografias da liga UNS N06625 nas três variações dos teores de ferro para a condição solubilizada a 1150°C/2h após o forjamento.

Figura 5.4: Microestrutura da liga UNS N06625 produzida em escala piloto com variação do teor de ferro na condição solubilizada a 1150°C por 2 h (a) e (b) 0,50%Fe, (c) e (d) 3,0%Fe e (e) e (f) 4,9%Fe. Micrografias obtidas em microscópio ótico com ataque com reagente glicerégia.

Figura 5.4 (cont.): Microestrutura da liga UNS N06625 produzida em escala piloto com variação do teor de ferro na condição solubilizada a 1150°C por 2 h (a) e (b) 0,50%Fe, (c) e (d) 3,0%Fe e (e) e (f) 4,9%Fe. Micrografias obtidas em microscópio ótico com ataque com reagente glicerégia.

Observa-se na **Figura 5.4** que a microestrutura da liga com 0,5%Fe apresenta indicação de maior resistência à corrosão em comparação com as ligas com 3,0%Fe e 4,9%Fe, sendo esta indicação através do ataque metalográfico mais acentuado nos contornos de grão em contraste com as ligas com maior teor de ferro¹⁵. Adicionalmente, observa-se que o maior teor de ferro não resultou em quaisquer alterações microestruturais significativas no estado solubilizado, sendo que as três composições apresentam tamanho de grão similares e que não há precipitação de fases deletérias como carbonetos dos tipos M_6C e $M_{23}C_6$ ou presença de fase delta, sendo observado apenas a matriz austenítica com dispersão de carbonitreto primários do tipo $M(C,N)$. Observou-se ainda que as regiões anteriormente indicadas como “segregadas” apresentaram suficiente recristalização e crescimento de grão de forma que estas já não mais identificáveis pelo ataque metalográfico.

¹⁵ Tomou-se o cuidado de realizar o ataque metalográfico com o mesmo tempo de ataque e com mesma metodologia (*swab*) de forma a possibilitar esta análise, a qual é apenas uma indicação, necessitando de confirmação por ensaios específicos.

5.1.3 Ensaios mecânicos

Na **Tabela 5.4** e na **Figura 5.5** são apresentadas as durezas medidas para a liga UNS N06625 das corridas em escala piloto. Da **Tabela 5.4** observa-se uma tendência de aumento da dureza com o aumento do teor de ferro no estado bruto de forjamento. Após a solubilização a 1150°C por 2 h as ligas apresentaram durezas similares.

Tabela 5.4: Dureza Brinell medida para as ligas produzidas em escala piloto nos estados bruto de forjamento e solubilizado a 1150°C por 2 h.

Liga	Tratamento Térmico	Ponto					Média
		#1	#2	#3	#4	#5	
0,5%Fe	B. Forj.	298,7	329,6	276,2	260,8	345,8	302,2±35,55
	1150°C/2h	186,3	183,3	181,4	181,9	180,9	182,8±2,17
3,0%Fe	B. Forj.	358,8	347,3	341,9	347,9	348,5	348,9±6,14
	1150°C/2h	199,1	191,8	196,4	197,7	198,4	196,7±2,90
4,9%Fe	B. Forj.	370,0	317,1	380,9	392,6	318,0	355,7±35,75
	1150°C/2h	193,8	186,5	189,4	188,5	195,1	190,7±3,64

Figura 5.5: Resultados de dureza Brinell medidos nas amostras das corridas em escala piloto, nas condições bruta de forjamento e solubilizada a 1150°C por 2 h.

Na **Tabela 5.5** e **Figura 5.6** são apresentados os resultados dos ensaios de tração nas amostras das corridas em escala piloto nos estados bruto de forjamento e solubilizadas a 1150°C por 2 h. Destes ensaios observa-se que após a solubilização

houve sensível redução no limite de escoamento e no limite de resistência. O alongamento e a redução em área foram aumentados com a solubilização por 2 h a 1150°C. Observa-se ainda que o aumento do teor de ferro não produz variações relevantes no estado solubilizado, entretanto, produz um efeito endurecedor no estado bruto de forjamento e reduz sensivelmente a plasticidade do material. Este efeito é provavelmente gerado pelo maior encruamento observado nas regiões segregadas e é coerente com a maior dureza observada nas ligas com maiores teores de ferro, sendo apresentado nas micrografias da **Figura 5.3** para as ligas com 3,0% e 4,9% de ferro,

Tabela 5.5: Resultados dos ensaios de tração para as ligas produzidas em escala piloto.

Liga	Tratamento Térmico	Limite de Escoamento [MPa]	Limite de Resistência [MPa]	Alongamento em 4D [%]	Redução em Área [%]
0,5%Fe	B. Forj.	709,1	914,3	35,5%	45,6%
	1150°C/2h	415,7	791,7	66,8%	69,9%
3,0%Fe	B. Forj.	995,9	1163,6	30,9%	53,1%
	1150°C/2h	445,4	843,0	74,8%	71,0%
4,9%Fe	B. Forj.	1082,8	1209,9	20,4%	38,3%
	1150°C/2h	421,3	818,9	63,9%	68,3%

Figura 5.6: Resultados dos ensaios de tração a frio das amostras das corridas em escala piloto nas condições bruta de forjamento e solubilizada a 1150°C/2h. Linhas cheias referem-se ao estado bruto de forjamento e linhas tracejadas ao estado solubilizado.

Na **Tabela 5.6** são apresentados os resultados dos ensaios de impacto com entalhe do tipo Charpy “V” realizados a -60°C. Os ensaios indicam que as três variações do teor de ferro apresentam resultados similares dentro do erro obtido, não havendo diferenciação devido ao pequeno número de ensaios realizados.

Tabela 5.6: Resultados dos ensaios de impacto Charpy “V” a -60°C para as ligas produzidas em escala piloto.

Liga	Tratamento Térmico	CP 1	CP2	Média
0,5%Fe	1150°C/2h	284 J	238 J	261 ± 32,4 J
3,0%Fe	1150°C/2h	232 J	277 J	254 ± 31.7 J
4,9%Fe	1150°C/2h	239 J	240 J	239 ± 0.70 J

5.1.4 Ensaios de Corrosão Intergranular ASTM G28

Na **Figura 5.7** são apresentados os resultados dos ensaios de corrosão intergranular utilizando-se a solução ASTM G28. Nestes ensaios, na condição bruta de forjamento, a liga com 4,9%Fe apresentou a menor resistência à corrosão intergranular. Após a solubilização, os resultados indicaram que teores de ferro de 0,5%, 3,0% e 4,9% apresentam resistência à corrosão intergranular similares, considerando o erro experimental.

Figura 5.7: Resultados dos ensaios de corrosão intergranular ASTM G28 para as ligas da etapa piloto.

As barras de erros da **Figura 5.7** indicam o erro experimental avaliado através do desvio padrão dos ensaios, entretanto, verifica-se que o erro experimental é maior que o erro do desvio padrão devido às características do ensaio. De forma geral, os resultados observados industrialmente sugerem que um erro da ordem de $\pm 0,05$ mm/ano seria aceitável.

Na **Figura 5.8** são apresentadas as micrografias das superfícies dos corpos de prova submetidos ao ensaio ASTM G28.

Figura 5.8: Micrografias obtidas em microscópio ótico das superfícies dos corpos de prova após ensaio ASTM G28 e polimento em suspensão de alumina $0,05\ \mu\text{m}$ das amostras brutas de forjamento e solubilizadas a $1150^\circ\text{C}/2\text{h}$ das corridas em escala piloto.

As micrografias da **Figura 5.8** foram obtidas após um leve polimento da superfície dos corpos de prova, ensaiados segundo o método ASTM G28, em suspensão de alumina com granulometria de 0,05 μm . Este polimento mostrou-se necessário de forma a eliminar os riscos profundos da lixa #600 que cobrem a superfície do corpo de prova e mascaram a corrosão intergranular. Observa-se que as micrografias (a), (c) e (d) da **Figura 5.8** não indicam uma corrosão intergranular acentuada, limitando-se a indicar a corrosão preferencial das regiões que apresentam-se segregadas. Já as micrografias (b), (d) e (e) apresentam com maior detalhe a corrosão intergranular.

5.2 Discussão

Em acordo com os resultados das simulações termodinâmicas, **Figura 5.1** e **Tabela 5.2**, a variação do teor de ferro entre 0,5% e 4,9% produziu alterações significativas apenas nos intervalos de estabilidade dos carbonetos dos tipos M_{23}C_6 e M_6C , visto que o ferro entra na composição química destes. As demais transformações de fases sofreram pouca ou nenhuma influência com a variação do teor de ferro.

Observa-se que embora a fase γ'' seja citada na literatura como uma fase que precipita no intervalo de temperatura compreendido entre 600°C e 800°C (10; 11; 7), não foi observada a presença desta fase nas simulações termodinâmica de equilíbrio ou de solidificação com modelo de Scheil-Gulliver. A fase γ'' ocorre de forma metaestável e a fase δ é a fase de equilíbrio.

Verifica-se que a simulação termodinâmica, **Figura 5.1**, indicou como termodinamicamente possível a presença de fase γ' em baixas temperaturas ($T < 600^\circ\text{C}$), entretanto, devido as baixas temperaturas de precipitação e a lenta

cinética de formação, esta fase não é indicada pela literatura (10; 11; 7) como passível de precipitação nesta liga. A adição de Ti e Al na liga UNS N06625 tem por principal objetivo promover a desoxidação da liga nas etapas de fusão e refino e não torná-la endurecível por precipitação (3; 18). Observa-se que o teor de oxigênio não foi utilizado na simulação o que poderia conduzir a precipitação de Al_2O_3 e TiO_2 , como inclusões não metálicas e consequentemente reduzir o potencial destes elementos para precipitação da fase γ '¹⁶.

Ao se aliar os diagramas de equilíbrio com os diagramas calculados com o modelo de Scheil-Gulliver, **Figura 5.2**, verificou-se que a fase de Laves passou a ser uma variável importante em altos teores de ferro (4,9%Fe), estando em pleno acordo com o indicado no trabalho de Floreen et al. (10) a respeito do efeito dos elementos de liga nas propriedades da liga UNS N06625, **Tabela 2.7**. Entretanto, ao se analisar o trabalho de Floreen et al. em detalhe e comparando-o com outros trabalhos da literatura (11; 6; 7), verifica-se que houve uma certa dificuldade na separação das fases de Laves e delta, produzindo inclusive uma mesma curva TTT para estas duas fases, assim como comparado no gráfico da **Figura 2.22**.

Observou-se na caracterização metalográfica das ligas no estado bruto de forjamento, **Figura 5.3**, que a variação do teor de ferro produziu variações significativas na microestrutura das ligas. O aumento do teor de ferro produziu maior segregação, a qual foi identificada através das regiões fortemente atacadas pelo reagente glicerégia e com maior refino do tamanho de grão. Ao se realizar o tratamento térmico de solubilização a 1150°C por 2h, **Figura 5.4**, observou-se que as microestruturas apresentaram-se bastante similares, desaparecendo o efeito de

¹⁶ A escolha de não colocar o oxigênio na simulação foi realizada em relação aos dados termodinâmicos disponíveis no banco de dados termodinâmico SSUB3 não contemplarem a correta descrição do TiO_2 e apenas a adição de Al_2O_3 não traria alterações significativas. O banco de dados SLAG3 também não apresenta a descrição termodinâmica do TiO_2 . Em um trabalho de modelagem específico da descrição termodinâmica do TiO_2 , Siqueira (59), mostrou a incongruência da temperatura liquidus descrita para este óxido e a necessidade de alteração de sua descrição termodinâmica.

“segregação” verificado na condição bruta de forjamento, decorrente da recristalização e crescimento de grão nestas regiões. Em acordo com os diagramas TTT da liga UNS N06625, **Figuras 2.19 a 2.22**, a microestrutura no estado solubilizado a 1150°C por 2 h mostrou plena aderência às curvas TTT, de forma que foram observados somente carbonitreto primários de nióbio e titânio e ausência das demais fases possíveis para esta liga (Laves, delta, M_6C , e $M_{23}C_6$). A presença da fase γ'' pode ser descartada tendo em vista o tratamento de solubilização realizado a 1150°C em comparação com os dados da literatura, indicando a necessidade de permanência em baixas temperaturas por ao menos 10h para nucleação da fase γ'' (11; 10; 7).

Os resultados de dureza, **Figura 5.5**, indicaram que a variação do teor de ferro não surtiu efeitos significativos na dureza da liga UNS N06625, tanto no estado bruto de forjamento quanto no solubilizado a 1150°C por 2h. Os resultados dos ensaios de impacto, **Tabela 5.5**, indicaram que a variação do teor de ferro não surtiu efeitos significativos na tenacidade da liga UNS N06625 no estado solubilizado a 1150°C por 2h. Estas ausências de variação são coerentes com os resultados da caracterização metalográfica, **Figuras 5.3 e 5.4**, as quais não indicaram alterações significativas na microestrutura da liga no estado solubilizado e adere ao também ao efeito proposto por Floreen et al. (10), que afirma que o ferro não altera de forma significativa as propriedades mecânicas.

Os ensaios de tração a frio indicaram que na condição bruta de forjamento a liga UNS N06625 apresentou maiores limite de escoamento e de resistência com o aumento do teor de ferro. Já na condição solubilizada os resultados para as três composições químicas avaliadas foi bastante similar. Estes resultados estão em acordo com a microestrutura dos estados bruto de forjamento e solubilizado onde se verificou diferenças significativas na condição bruta de forjamento e bastante

similaridade no estado solubilizado. Assim, este efeito na resistência mecânica do estado bruto de forjamento pode ser explicado pela maior “segregação” observada na microestrutura que atuou de forma a endurecer a liga pela maior quantidade de restrições aos mecanismos de movimentação de discordâncias necessários para a deformação do material. Estes resultados, no entanto, contrariam os resultados de Floreen et al. (10) que propuseram que a variação do teor de ferro não auxilia nas propriedades mecânicas. Verificou-se que o aumento do teor de ferro aumenta a resistência mecânica da liga por meio da imposição de uma maior segregação, especialmente no estado bruto de forjamento, embora, como será apresentado na sequência, tenham ocorrido consequências para a resistência à corrosão. No entanto, os resultados no estado solubilizado estão em pleno acordo com o indicado por Floreen et al. (10), os quais indicaram que a variação do teor de ferro não propiciou nenhuma alteração significativa na resistência mecânica da liga.

Os ensaios de corrosão intergranular segundo o método A da norma ASTM G28 (17), **Figura 5.22**, indicaram um forte aumento da taxa de corrosão com aumento do teor de ferro nos ensaios com as ligas na condição bruta de forjamento. Este aumento é justificado pela maior segregação verificada nas ligas com maiores teores de ferro. Após a solubilização a 1150°C por 2h, os ensaios de corrosão intergranular ASTM G28 indicaram resultados bastante similares para os três teores de ferro. Os resultados de corrosão intergranular mostraram-se compatíveis com a caracterização microestrutural da liga, apresentando corrosão intergranular mais acentuada nas regiões segregadas.

6.0 DETERMINAÇÃO DA CURVA TTT EM FUNÇÃO DO TEOR DE FERRO

Neste item serão apresentados os resultados da determinação da curva TTT da liga UNS N06625 em função da variação do teor de ferro.

No **Item 6.1** serão apresentados os resultados dos tratamentos térmicos realizados e a correspondente caracterização metalográfica. No **Item 6.2** será feita a discussão destes resultados.

6.1 Resultados

Partindo-se da condição solubilizada a 1150°C por 2 h com resfriamento em água das três variações do teor de ferro (0,5%, 3,0% e 5,0%) da liga UNS N06625 apresentada no **Item 5**, foram realizados tratamentos térmicos de envelhecimento nas temperaturas de 750°C, 800°C, 850°C, 900°C e 950°C por tempos de 30 min, 1h, 2h, 4h, 10h e 100h, sendo resfriados ao ar ao final do tratamento térmico.

No **item 6.1.1** são apresentados os resultados das medidas de dureza Brinell nas amostras. No **item 6.1.2** é apresentada a caracterização metalográfica das amostras.

6.1.1 Resultados de Dureza

Nas **Tabelas 6.1 a 6.3** são apresentados os resultados de dureza Brinell das amostras das três composições de Fe da liga UNS N06625 nas condições: solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecidas em diferentes tempos e temperaturas entre 750°C e 950°C.

Tabela 6.1: Dureza Brinell da liga UNS N06625 com 0,5% Fe para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento após tratamento de solubilização a 1150°C por 2 h com resfriamento em água.

Tempo [h]	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
0,5	184,5±6,04	185,4±2,12	187,8±2,36	185,3±3,12	181,6±2,87
1	183,4±6,61	186,5±4,66	184,9±2,54	180,7±4,15	181,1±2,32
2	184,0±4,76	187,6±3,77	184,4±4,81	177,9±2,75	185,0±4,39
4	181,3±2,74	186,5±3,37	182,5±5,62	186,1±1,54	178,7±1,93
10	179,9±3,60	184,6±1,32	183,8±1,79	180,6±2,15	180,5±2,35
100	193,1±6,40	202,9±4,47	189,7±5,36	183,1±2,41	176,0±2,42

Tabela 6.2: Dureza Brinell da liga UNS N06625 com 3,0% Fe para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento após tratamento de solubilização a 1150°C por 2h com resfriamento em água.

Tempo [h]	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
0,5	183,2±2,89	191,2±3,24	193,6±3,64	191,4±2,66	192,4±2,80
1	188,5±1,31	194,6±3,92	189,9±4,11	188,5±0,54	186,5±3,86
2	191,6±5,80	193,1±1,51	189,6±3,34	185,9±3,07	188,4±3,66
4	193,1±5,54	194,7±3,42	192,7±3,33	191,3±3,59	192,7±3,25
10	194,4±4,52	196,5±3,71	192,5±3,91	191,3±3,61	187,7±2,32
100	204,4±2,72	200,9±3,28	194,6±3,51	184,7±1,41	190,4±3,43

Tabela 6.3: Dureza Brinell da liga UNS N06625 com 5,0% Fe para diferentes tempos e temperaturas de envelhecimento após tratamento de solubilização a 1150°C por 2 h com resfriamento em água.

Tempo [h]	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
0,5	190,7±5,58	192,0±3,98	190,4±2,16	190,6±3,38	192,7±2,63
1	194,2±3,05	191,6±2,11	190,9±1,54	187,4±1,48	194,7±3,00
2	194,2±5,96	191,6±3,28	193,7±2,21	190,2±2,88	193,8±2,62
4	193,5±4,41	193,4±5,09	194,2±4,67	182,7±4,24	182,8±3,20
10	195,8±6,49	197,0±2,32	195,4±2,58	187,0±2,74	187,4±4,19
100	202,5±6,02	207,4±4,85	198,0±1,60	192,6±3,84	190,6±3,54

Nas **Figuras 6.1 a 6.5** são apresentados graficamente os resultados de dureza para a liga UNS N06625 após tratamentos de envelhecimento entre 750°C e 950°C por diferentes tempos, partindo-se sempre do estado solubilizado a 1150°C por 2 h. Nestas figuras observa-se que independente do tempo de solubilização e temperatura, a dureza da liga com 0,5%Fe é sempre inferior a das ligas com 3,0% e com 5,0% de Fe.

Figura 6.1: Dureza da liga UNS N06625 em função do teor de ferro e do tempo de envelhecimento a 750°C após solubilização a 1150°C por 2 h.

Figura 6.2: Dureza da liga UNS N06625 em função do teor de ferro e do tempo de envelhecimento a 800°C após solubilização a 1150°C por 2 h.

Nas **Figuras 6.1 e 6.2** observa-se que o envelhecimento nas temperaturas de 750°C e de 800°C provê um aumento da dureza das ligas em relação ao estado solubilizado a 1150°C por 2 h (0,5%Fe – 182HB, 3,0%Fe – 196HB e 5,0%Fe – 190HB), sendo este efeito mais pronunciado para tempos maiores que 10h de envelhecimento.

Figura 6.3: Dureza da liga UNS N06625 em função do teor de ferro e do tempo de envelhecimento a 850°C após solubilização a 1150°C por 2 h.

Figura 6.4: Dureza da liga UNS N06625 em função do teor de ferro e do tempo de envelhecimento a 900°C após solubilização a 1150°C por 2 h.

Figura 6.5: Dureza da liga UNS N06625 em função do teor de ferro e do tempo de envelhecimento a 950°C após solubilização a 1150°C por 2 h.

Nas **Figuras 6.3, 6.4 e 6.5** para os tratamentos de envelhecimento nas temperaturas de 850°C, 900°C e 950°C observa-se a manutenção da dureza do estado solubilizado.

6.1.2 Caracterização Metalográfica

A apresentação da caracterização metalográfica das amostras na condição envelhecida após a solubilização a 1150°C por 2 h será realizada por temperatura de envelhecimento de forma a simplificar a apresentação dos resultados.

6.1.2.1 Envelhecimento a 750°C

Nas **Figuras 6.6, 6.7 e 6.8** são apresentadas respectivamente as micrografias obtidas em microscópio ótico das ligas com 0,5%, 3,0% e 5,0% de ferro na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 750°C por diferentes tempos.

Observa-se que na temperatura de 750°C ocorre somente a precipitação de carboneto do tipo $M_{23}C_6$ nos contornos de grão para tempos entre 30 minutos e 100 h. No tratamento por 100 h a 750°C verifica-se que passa também a precipitar agulhas de fase delta nos contornos de grão. Apenas na liga com 4,90% Fe foi observada a presença de fase delta com 10h de tratamento a 750°C. Observa-se que com o aumento do teor de ferro, há um aumento da fração volumétrica de fase delta precipitada. Este aumento pode ser observado especialmente nas micrografias de 100 h de tratamento (**Figuras 6.6 (f), 6.7 (f) e 6.8 (f)**).

A identificação da presença do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ nos contornos de grão é feita com base na metodologia descrita por Ferrer et al. (4). Neste procedimento, foi observado que os contornos de grão apresentam sulcos referentes

ao efeito da redução local do teor de Cromo e Molibdênio devido a precipitação do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ e consequente menor resistência à corrosão, sendo facilmente identificáveis através de microscopia ótica. Este processo não ocorre quando da precipitação do carboneto do tipo M_6C como será detalhado nas análises das amostras tratadas a 800°C.

Figura 6.6: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 0,5% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 750°C por diferentes tempos.

Figura 6.7: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 750°C por diferentes tempos.

A identificação da presença de fase delta é bastante simples devido a esta fase precipitar-se sempre com relação de orientação com a matriz e sempre no formato de agulhas, paralelas entre si e com direção apontando do contorno de grão para o interior dos grãos.

Figura 6.8: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 5,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 750°C por diferentes tempos.

Em acordo com a literatura (11; 10; 7) as amostras tratadas na temperatura de 750°C por tempos superiores a 10 h são passíveis de precipitação de fase γ'' embora a confirmação da presença desta fase não tenha sido realizada neste trabalho¹⁷.

¹⁷ A confirmação da presença da fase γ'' pode ser realizada pelas técnicas de difração de raios-X, difração de elétrons e microscopia eletrônica de transmissão.

Na **Tabela 6.4** são apresentados os resultados obtidos para as fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 750°C por diferentes tempos.

Tabela 6.4: Fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 750°C por diferentes tempos.

Precipitação a 750°C por 2 h e envelhecimento a 750°C por diferentes tempos.								
Fase	Liga	Tempo de envelhecimento a 750°C						
		30 min	1 h	2 h	4 h	10 h	100 h	
M(C,N)	0,5%Fe	Presente						
	3,0%Fe							
	5,0%Fe							
M ₂₃ C ₆	0,5%Fe	Presente						
	3,0%Fe							
	5,0%Fe							
M ₆ C	0,5%Fe	N/D						
	3,0%Fe							
	5,0%Fe							
δ	0,5%Fe	N/D				N/D	Presente	
	3,0%Fe					Presente		
	5,0%Fe							
γ''	0,5%Fe	Não passível de precipitação em acordo com a literatura.				Possível em acordo com a literatura		
	3,0%Fe							
	5,0%Fe							

Presente: Fase verificada por microscopia ótica ou eletrônica de varredura.

N/D: Fase não detectada experimentalmente.

Possível: Fase com precipitação possível em acordo com a literatura, mas não verificada experimentalmente (11; 10; 7).

6.1.2.2 Envelhecimento a 800°C

Nas **Figuras 6.9, 6.10 e 6.11** são apresentadas micrografias obtidas em microscópio ótico das ligas com 0,5%, 3,0% e 5,0% de ferro na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 800°C por diferentes tempos.

Observa-se que nas três variações do teor de ferro, todas as amostras solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 800°C por tempos maiores que 1 h apresentaram o carboneto do tipo M₆C. A única amostra que apresentou o carboneto do tipo M₆C com 30 minutos de tratamento a 800°C foi a amostra com 5,0% de ferro. O carboneto do tipo M₂₃C₆ mostrou-se presente em todas as amostras envelhecidas a 800°C.

Figura 6.9: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 0,5% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 800°C por diferentes tempos.

A fase delta foi observada nas amostras das três variações do teor de ferro da liga UNS N06625 quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 800°C por 10 h e 100 h. A única variação adicional observada é que a amostra da liga com 5,0% de ferro apresentou esta fase também após 4 h de tratamento a 800°C, indicando que de alguma forma o ferro auxilia na cinética de precipitação da fase delta, reduzindo o tempo de envelhecimento para precipitação desta fase.

Figura 6.10: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 800°C por diferentes tempos.

Figura 6.11: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 5,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 800°C por diferentes tempos.

Na **Figura 6.12** são apresentadas micrografias em MEV confirmando a presença do carboneto do tipo M_6C na liga com 5,0% de Fe na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 800°C por 30 minutos. Na micrografia da **Figura 6.12(a)** observam-se contornos de grão fortemente atacados e contornos de grão com pouco ataque devido ao reagente glicerégia. A diferença do ataque é devida à precipitação dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ que apresentam maior teor de cromo e

sensitizam o contorno de grão, promovendo uma maior intensidade da corrosão intergranular. Na micrografia da **Figura 6.12(b)** é apresentada esta região em maior aumento, confirmando a presença dos carbonetos dos tipos $M_{23}C_6$, M_6C e MC nesta condição.

(a)

(b)

Figura 6.12: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 5,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 30 minutos.

Na **Figura 6.13** são apresentadas micrografias em MEV confirmando a presença do carboneto do tipo M_6C na liga com 0,5% de Fe na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 800°C por 1 h.

(a)

(b)

Figura 6.13: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 0,5%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 1 h.

Na **Figura 6.14** são apresentadas micrografias em MEV confirmando a presença do carboneto do tipo M_6C na liga com 3,0% de Fe na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 800°C por 1 h. Observa-se que o contorno de grão do lado direito da micrografia foi pouco atacado enquanto que os contornos de grão do lado esquerdo foram bastante atacados pelo reagente glicerégia. Na micrografia da **Figura 6.14(b)** é apresentada esta região em maior aumento.

(a)

(b)

Figura 6.14: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 3,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 1 h.

Na **Figura 6.15** são apresentadas micrografias em MEV em elétrons secundários da liga com 5,0% de Fe solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 800°C por 4 h. Nestas micrografias, observa-se que o carboneto do tipo $M_{23}C_6$ ocorre nos contornos de grão e pode-se observar a presença de um sulco em seu

redor. Já no caso do carboneto do tipo M_6C , este ocorre sempre em relevo e o contorno de grão não apresenta sulco devido ao ataque químico.

(a)

(b)

Figura 6.15: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 5,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 4 h.

Na **Figura 6.15 (b)**, para a amostra da liga UNS N06625 com 5,0% de ferro na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 800°C por 4 h observa-se ainda a presença de fase delta no contorno de grão indicada pela morfologia de agulha partindo-se do contorno de grão, além de partículas finas que estão ao redor dos contornos e que podem indicar núcleos de fase delta.

Na **Figura 6.16** é apresentada micrografia em MEV confirmando a presença da fase delta na liga com 0,5% de Fe na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 800°C por 10 h.

Figura 6.16: Micrografia obtida em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 0,5%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 10 h.

Na **Figura 6.17** são apresentadas micrografias em MEV confirmando a presença da fase delta na liga com 3,0% de Fe na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 800°C por 10 h.

(a)

(b)

Figura 6.17: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 3,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 800°C por 10 h.

Na **Tabela 6.5** são apresentados os resultados obtidos para as fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 800°C por diferentes tempos.

Observa-se que não é esperada a presença de fase γ'' nesta temperatura para tempos de envelhecimento inferiores a 100 h em acordo com a literatura (11; 10; 7).

Tabela 6.5: Fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 800°C por diferentes tempos.

Temperatura a 1700 °C por 2 h e envelhecimento a 800 °C por diferentes tempos:							
Fase	Liga	Tempo de envelhecimento a 800°C					
		30 min	1 h	2 h	4 h	10 h	100 h
M(C,N)	0,5%Fe	Presente					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
M ₂₃ C ₆	0,5%Fe	Presente					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
M ₆ C	0,5%Fe	N/D	Presente				
	3,0%Fe						
	5,0%Fe	Presente					
δ	0,5%Fe	N/D			N/D	Presente	
	3,0%Fe						
	5,0%Fe				Presente		
γ''	0,5%Fe	Não é esperada a presença de fase γ'' nesta temperatura e tempos de envelhecimento em acordo com a literatura (11; 10; 7).					Possível
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
Presente: Fase verificada por microscopia ótica ou eletrônica de varredura. N/D: Fase não detectada experimentalmente. Possível: Fase com precipitação possível em acordo com a literatura, mas não verificada experimentalmente (11; 10; 7).							

6.1.2.3 Envelhecimento a 850°C

Nas **Figuras 6.18, 6.19 e 6.20** são apresentadas micrografias obtidas em microscópio ótico das ligas com 0,5%, 3,0% e 5,0% de ferro na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 850°C por diferentes tempos. Observa-se que todas as amostras envelhecidas a 850°C, das três variações do teor de ferro da liga UNS N06625, apresentaram os carbonetos dos tipos M₆C, M₂₃C₆ e M(C,N). A diferenciação ocorreu apenas quanto à presença da fase delta, a qual foi observada em todas as amostras envelhecidas por 10 h e por 100h nas três variações e na variação com 5,0% de ferro a fase delta também foi observada após o envelhecimento por 4 h na temperatura de 850°C. A confirmação da presença da

fase delta é realizada nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das **Figuras 6.21 a 6.25**.

A literatura indica que na temperatura de envelhecimento de 850°C não é esperada a presença de fase γ'' para nenhum dos tempos de envelhecimento avaliados no presente trabalho (11; 10; 7).

Figura 6.18: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 0,5% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 850°C por diferentes tempos.

Figura 6.19: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 850°C por diferentes tempos.

Observa-se que em relação às amostras solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 800°C houve uma sensível redução da quantidade de contornos de grão com precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ nas amostras envelhecidas a 850°C, indicando que o maior potencial para precipitação é do carboneto do tipo M_6C na temperatura de 850°C, embora ainda seja possível a observação do carboneto do tipo $M_{23}C_6$.

Figura 6.20: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 5,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 850°C por diferentes tempos.

Na **Figura 6.21** são apresentadas micrografias em MEV confirmando a presença da fase delta na liga com 0,5% de Fe na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 850°C por 10 h.

(a)

(b)

Figura 6.21: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 0,5%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por 10 h.

Na **Figura 6.22** são apresentadas micrografias em MEV confirmando a ausência da fase delta na liga com 3,0% de Fe na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 850°C por 4 h.

Figura 6.22: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 3,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por 4 h.

Na **Figura 6.23** são apresentadas micrografias em MEV confirmando a presença da fase delta na liga com 3,0% de Fe na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 850°C por 10 h.

Figura 6.23: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 3,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por 10 h.

Na **Figura 6.24** são apresentadas micrografias em MEV confirmando a presença da fase delta na liga com 5,0% de Fe na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 850°C por 4 h.

(a)

(b)

Figura 6.24: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 5,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por 4 h.

Na **Figura 6.25** são apresentadas micrografias em MEV confirmando a presença da fase delta na liga com 5,0% de Fe na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 850°C por 100 h.

(a)

(b)

Figura 6.25: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 5,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por 100 h.

Na **Tabela 6.6** são apresentados os resultados obtidos para as fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 850°C por diferentes tempos. Observa-se que não é esperada a presença de fase γ'' nesta temperatura e tempos de envelhecimento em acordo com a literatura (11; 10; 7).

Tabela 6.6: Fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 850°C por diferentes tempos.

Presença da fase γ'' por 2 h de envelhecimento a 850°C por diferentes tempos.							
Fase	Liga	Tempo de envelhecimento a 850°C					
		30 min	1 h	2 h	4 h	10 h	100 h
M(C,N)	0,5%Fe	Presente					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
$M_{23}C_6$	0,5%Fe	Presente					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
M_6C	0,5%Fe	Presente					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
δ	0,5%Fe	N/D			N/D	Presente	
	3,0%Fe						
	5,0%Fe				Presente		
γ''	0,5%Fe	Não é esperada a presença de fase γ'' nesta temperatura e tempos de envelhecimento em acordo com a literatura (11; 10; 7).					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
Presente: Fase verificada por microscopia ótica ou eletrônica de varredura.							
N/D: Fase não detectada experimentalmente.							

6.1.2.4 Envelhecimento a 900°C

Nas **Figuras 6.26, 6.27 e 6.28** são apresentadas micrografias obtidas em microscópio ótico das ligas com 0,5%, 3,0% e 5,0% de ferro na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 900°C por diferentes tempos.

Observa-se das micrografias das **Figuras 6.26, 6.27 e 6.28** que todas as amostras das três variações do teor de ferro da liga UNS N06625 após solubilização a 1150°C por 2 h e envelhecimento a 900°C indicam presença de carbonetos dos tipos M₂₃C₆, M₆C e M(C,N). A presença de fase delta foi observada somente nas amostras envelhecidas a 900°C por 10 h e por 100 h.

(a) 900°C por 30 min

(b) 900°C por 1 h

(c) 900°C por 2 h

(d) 900°C por 4 h

(e) 900°C por 10 h

(f) 900°C por 100 h

Figura 6.26: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 0,5% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 900°C por diferentes tempos.

(a) 900°C por 30 min

(b) 900°C por 1 h

(c) 900°C por 2 h

(d) 900°C por 4 h

(e) 900°C por 10 h

(f) 900°C por 100 h

Figura 6.27: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 900°C por diferentes tempos.

Figura 6.28: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 5,0% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 900°C por diferentes tempos.

Na **Figura 6.29** são apresentadas micrografias em MEV confirmando a presença da fase delta na liga com 0,5% de Fe na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 900°C por 10 h.

(a)

(b)

Figura 6.29: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 0,5%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 900°C por 10 h.

Na **Tabela 6.7** são apresentados os resultados obtidos para as fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 900°C por diferentes tempos. Observa-se que não é esperada a presença de fase γ'' nesta temperatura e tempos de envelhecimento em acordo com a literatura (11; 10; 7).

Tabela 6.7: Fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 900°C por diferentes tempos.

Formuladas a 100% Fe por 2 h de envelhecimento a 900°C por diferentes tempos.							
Fase	Liga	Tempo de envelhecimento a 900°C					
		30 min	1 h	2 h	4 h	10 h	100 h
M(C,N)	0,5%Fe	Presente					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
M ₂₃ C ₆	0,5%Fe	Presente					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
M ₆ C	0,5%Fe	Presente					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
δ	0,5%Fe	N/D				Presente	
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
γ''	0,5%Fe	Não é esperada a presença de fase γ'' nesta temperatura e tempos de envelhecimento em acordo com a literatura (11; 10; 7).					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
Presente: Fase verificada por microscopia ótica ou eletrônica de varredura.							
N/D: Fase não detectada experimentalmente.							

6.1.2.5 Envelhecimento a 950°C

Nas **Figuras 6.30, 6.31 e 6.32** são apresentadas micrografias obtidas em microscópio ótico das ligas com 0,5%, 3,0% e 5,0% de ferro na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida a 950°C por diferentes tempos.

Observa-se das micrografias das **Figuras 6.30, 6.31 e 6.32** que todas as amostras das três variações do teor de ferro da liga UNS N06625 após solubilização a 1150°C por 2 h e envelhecimento a 950°C indicam presença de carbonetos dos tipos M₆C e M(C,N). A precipitação de fase delta e de carbonetos do tipo M₂₃C₆ não foi observada em nenhuma amostra envelhecida a 950°C. Observa-se que os contornos de grão de todas as amostras envelhecidas a 950°C, diferentemente das amostras envelhecidas em menores temperaturas, apresentam-se pontilhados devido à presença de carbonetos do tipo M₆C, não sendo observados contornos contínuos e com ataque metalográfico profundo. Apenas os contornos de macla apresentam-se como linhas contínuas.

Figura 6.30: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 0,5% de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 950°C por diferentes tempos.

Observa-se nas micrografias das **Figuras 6.30 a 6.32** que o carboneto do tipo M_6C precipitado durante o envelhecimento a 950°C além de precipitar-se preferencialmente de forma intergranular, nos contornos de grão, passa a precipitar também de forma intragranular, no interior dos grãos.

Figura 6.31: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 950°C por diferentes tempos.

Figura 6.32: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 5,0%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a 950°C por diferentes tempos.

Na **Tabela 6.8** são apresentados os resultados obtidos para as fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 950°C por diferentes tempos. Observa-se que não é esperada a presença de fase γ'' nesta temperatura e tempos de envelhecimento em acordo com a literatura (11; 10; 7).

Tabela 6.8: Fases presentes nas amostras das ligas com 0,5%Fe, 3,0%Fe e 5,0%Fe quando solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas a 950°C por diferentes tempos.

		Tempo de envelhecimento a 950°C					
Fase	Liga	30 min	1 h	2 h	4 h	10 h	100 h
M(C,N)	0,5%Fe	Presente					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
M ₂₃ C ₆	0,5%Fe	N/D					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
M ₆ C	0,5%Fe	Presente					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
δ	0,5%Fe	N/D					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						
γ''	0,5%Fe	Não é esperada a presença de fase γ'' nesta temperatura e tempos de envelhecimento em acordo com a literatura (11; 10; 7).					
	3,0%Fe						
	5,0%Fe						

Presente: Fase verificada por microscopia ótica ou eletrônica de varredura.

N/D: Fase não detectada experimentalmente.

6.1.3 Fases Presentes nas Diversas Condições de Envelhecimento

Na **Tabela 6.9** são apresentadas as fases observadas em cada uma das ligas e tratamentos térmicos de envelhecimento realizados, agrupando-se os dados das **Tabelas 6.4 a 6.8**.

Tabela 6.9: Fases presentes em função do tratamento térmico de envelhecimento. (TC: Previsto pelo ThermoCalc) Células verdes indicam as fases que foram observadas por meio de microscopia ótica e eletrônica de varredura.

Temperatura	Fase	MC			M ₂₃ C ₆			M ₆ C			Delta		
	Liga	0,5%Fe	3,0%Fe	5,0%Fe	0,5%Fe	3,0%Fe	5,0%Fe	0,5%Fe	3,0%Fe	5,0%Fe	0,5%Fe	3,0%Fe	5,0%Fe
750°C	0,5h				TC	TC	TC		TC	TC	TC	TC	TC
	1h				TC	TC	TC		TC	TC	TC	TC	TC
	2h				TC	TC	TC		TC	TC	TC	TC	TC
	4h				TC	TC	TC		TC	TC	TC	TC	TC
	10h				TC	TC	TC		TC	TC	TC	TC	TC
	100h				TC	TC	TC		TC	TC	TC	TC	TC
800°C	0,5h				TC	TC			TC	TC	TC	TC	TC
	1h				TC	TC			TC	TC	TC	TC	TC
	2h				TC	TC			TC	TC	TC	TC	TC
	4h				TC	TC			TC	TC	TC	TC	TC
	10h				TC	TC			TC	TC	TC	TC	TC
	100h				TC	TC			TC	TC	TC	TC	TC
850°C	0,5h				TC				TC	TC	TC	TC	TC
	1h				TC				TC	TC	TC	TC	TC
	2h				TC				TC	TC	TC	TC	TC
	4h				TC				TC	TC	TC	TC	TC
	10h				TC				TC	TC	TC	TC	TC
	100h				TC				TC	TC	TC	TC	TC
900°C	0,5h				TC				TC	TC			TC
	1h				TC				TC	TC			TC
	2h				TC				TC	TC			TC
	4h				TC				TC	TC			TC
	10h				TC				TC	TC			TC
	100h				TC				TC	TC			TC
950°C	0,5h							TC	TC				
	1h							TC	TC				
	2h							TC	TC				
	4h							TC	TC				
	10h							TC	TC				
	100h							TC	TC				

6.2 Discussão

Com base nas fases observadas na **Tabela 6.9**, foram adicionados os respectivos pontos nos gráficos das curvas TTT da literatura de cada uma das fases. Dos pontos experimentais observados para o carboneto do tipo MC, **Figura 6.33**, verificou-se que em todas as condições de tratamento térmico, não foram observadas quaisquer alterações nos carbonetos do tipo MC, indicando que este carboneto é proveniente do líquido e, portanto, permanece estável independente da temperatura de tratamento térmico e do ciclo de tratamento realizado. Assim, considera-se que uma curva TTT para este carboneto não apresenta significado físico devido a seu mecanismo de precipitação ser baseado na precipitação ainda no estado líquido e não haver alterações em estado sólido.

Figura 6.33: Curva TTT do carboneto do tipo MC com base nos pontos observados experimentalmente neste trabalho e dados da literatura extraídos de (11; 10).

Na **Figura 6.34** são apresentados os pontos experimentais verificados para o carboneto do tipo M_6C em contraste com os resultados da literatura (10; 11). Verificou-se em contraste com o trabalho de Floreen et al. (10) que o resultados

experimentais do presente trabalho indicam que carboneto do tipo M_6C apresenta uma cinética de precipitação mais rápida que a cinética indicada pela literatura e precipita-se em menores temperaturas que as previstas pelo trabalho de Ferrer et al. (11). Foi observado também que na liga UNS N06625 com 5,0% de ferro, o carboneto do tipo M_6C apresentou uma cinética mais rápida de precipitação na temperatura de 800°C quando comparado com as variações com 0,5% e 3,0% de ferro. Desta forma o aumento do teor de ferro na liga UNS N06625 acelera a cinética de formação do carboneto do tipo M_6C , estando também em acordo com o observado nas simulações termodinâmicas, **Figura 5.2** e **Tabela 5.3**, as quais indicam que com aumento do teor de ferro, a temperatura de precipitação do carboneto do tipo M_6C aumenta, isto é, o potencial para formação do carboneto M_6C nas temperaturas dos tratamentos de envelhecimento realizados aumenta com o aumento do teor de ferro.

Comparando-se as micrografias das amostras solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas nas temperaturas de 800°C, 850°C, 900°C e 950°C das três

variações do teor de ferro da liga UNS N06625, observou-se que os carbonetos do tipo M_6C nas amostras tratadas a 800°C, 850°C e 900°C são precipitados somente de forma intergranular, nos contornos de grão, enquanto que nas amostras envelhecidas a 950°C observa-se que a precipitação, apesar de ser preferencialmente intergranular, também ocorre de forma intragranular.

Na **Figura 6.35** são apresentados os pontos verificados para o carboneto do tipo $M_{23}C_6$. A variação do teor de ferro não se mostrou como fonte de alteração da cinética de precipitação do carboneto do tipo $M_{23}C_6$, sendo que os pontos experimentais das três variações do teor de ferro da liga UNS N06625 avaliados se mostraram sobrepostos. Apesar de não haver alterações com relação ao teor de ferro, o presente trabalho confirma que a cinética de precipitação do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ é mais rápida que a indicada por Floreen et al. (10), e apresenta grande proximidade da cinética indicada por Ferrer et al. (11), assim como indicado pela curva azul tracejada da **Figura 6.35**.

Figura 6.35: Curva TTT do carboneto do tipo $M_{23}C_6$ com base nos pontos observados experimentalmente neste trabalho e dados da literatura extraídos de (11; 10). Curva azul tracejada indica uma estimativa da curva de Ferrer et al.

Comparando-se as microestruturas das três variações do teor de ferro da liga UNS N06625 solubilizadas a 1150°C por 2 h e envelhecidas nas temperaturas de 750°C, 800°C, 850°C, 900°C e 950°C, observa-se que há uma inversão gradativa do carboneto a ser precipitado na liga. O carboneto do tipo $M_{23}C_6$ ocorre de forma significativa nas temperaturas de 750°C e 800°C, sendo que sua fração volumétrica sofre forte redução nos tratamentos de envelhecimento a 850°C, quase desaparecendo na temperatura de 900°C e não existindo mais na temperatura de 950°C. Ao mesmo tempo em que se observa qualitativamente a redução da fração volumétrica de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, observa-se um aumento da fração volumétrica de carbonetos do tipo M_6C . Os carbonetos do tipo M_6C iniciam sua precipitação na temperatura de 800°C, ocorrendo de forma mais aparente na temperatura de 850°C. Na temperatura de 900°C a fração volumétrica dos carbonetos dos tipo M_6C é maior que a dos carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e, por fim, passam a serem os únicos carbonetos a precipitar no envelhecimento a 950°C. De uma forma qualitativa, a precipitação dos carbonetos na liga UNS N06625 pode ser esquematizada como na **Figura 6.36**. Observa-se que o carboneto do tipo $M(C,N)$ foi desenhado como uma linha constante ao longo das temperaturas, em conformidade com os resultados experimentais observados neste trabalho.

Figura 6.36: Esquema da precipitação dos carbonetos $M_{23}C_6$ e M_6C na liga UNS N06625.

Na **Figura 6.37** são apresentados os pontos verificados para a fase delta (δ – Ni_3Nb). Os resultados do presente trabalho confirmam que a temperatura do nariz da curva TTT, assim como indicado pela literatura, situa-se em cerca de 850°C , porém o presente trabalho mostrou que o menor tempo para precipitação da fase delta ocorre com 4 h de tratamento ao invés de 10 h como proposto pela literatura (11). Verificou-se, nas variações com 3,0% e 5,0% de ferro da liga UNS N06625, que com o aumento do teor de ferro houve um aumento da cinética de precipitação da fase delta, sendo observada sua presença em tempos de 4h de tratamento nas temperaturas de 800°C e 850°C . Esta observação experimental está em pleno acordo com as simulações termodinâmicas, **Figura 5.2** e **Tabela 5.3**, as quais previram um aumento da temperatura de precipitação da fase delta com aumento do teor de ferro, indicando, portanto, que o potencial para formação da fase delta nas temperaturas dos tratamentos de envelhecimento realizados aumenta com o aumento do teor de ferro.

Comparando-se as micrografias das amostras das três variações do teor de ferro da liga UNS N06625 para a condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecida nas temperaturas de 850°C e 900°C, **Figura 6.38**, observou-se que para os menores tempos de envelhecimento (4 h e 10 h) a precipitação da fase delta ocorre tanto com nucleação no centro dos grãos quanto em contornos de grão com crescimento das agulhas para o interior do grão, produzindo agulhas finas. No caso de envelhecimentos por 100 h, observou-se o mesmo modo de nucleação, porém, as agulhas de fase delta apresentaram forte espessamento.

Figura 6.38: Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da amostra da liga UNS N06625 com 5,0%Fe solubilizada a 1150°C por 2h e envelhecida a 850°C por (a) 4 h e (b) 100 h.

Na **Figura 6.39** são apresentadas de forma agrupada as micrografias da liga UNS N06625 com 3,0% de ferro na condição solubilizada a 1150°C por 2 h e envelhecidas por 10 h e 100 h nas temperaturas de 800°C, 850°C e 900°C. Nestas micrografias observa-se que a fase delta ocorre preferencialmente na forma de agulhas precipitadas nos contornos de grão para tempo de envelhecimento de 10 h e ocorre com forte precipitação intragranular em tempos de envelhecimento de 100 h. Observa-se ainda que a fração volumétrica de fase delta é sensivelmente maior no envelhecimento a 800°C do que no envelhecimento a 850°C ou 900°C, indicando

que a nucleação intragranular sobre a fase γ'' , a qual ocorre preferencialmente em menores temperaturas ($\sim 800^\circ\text{C}$), auxilia fortemente a cinética de precipitação da fase delta, assim como proposto por Sundararaman et al. (7; 5; 6), Rai et al. (48), e Shankar et al. (9).

Figura 6.39: Microestrutura observada por microscopia ótica com ataque com glicerégia da liga com 3,0%, de Fe no estado solubilizado a 1150°C por 2 h com resfriamento em água e envelhecida a em diferentes temperaturas e tempos.

Comparando-se os resultados obtidos no presente trabalho com os de Sundararaman et al. (7; 5; 6), Rai et al. (48), e Shankar et al. (9), confirma-se que a fase δ efetivamente apresenta dois mecanismos de precipitação:

- Precipitação da fase delta em temperaturas acima da temperatura *solvus* da fase γ'' ($\sim 800^\circ\text{C}$):
 - A precipitação de fase delta ocorre diretamente da matriz supersaturada, precipitando-se nos contornos de grão e crescendo na forma de agulhas de Widmanstätten com relação de orientação com a matriz.
- Precipitação da fase delta em temperaturas abaixo da temperatura *solvus* da fase γ'' ($\sim 800^\circ\text{C}$):
 - A precipitação de fase delta ocorre sobre partículas de fase γ'' e o crescimento promove partículas alongadas, preferencialmente intragranulares, visto que a fase γ'' precipita-se principalmente sobre discordâncias no interior dos grãos. Precipitação em contornos de grão também é possível.

Verificou-se que os tratamentos térmicos de envelhecimento nas temperaturas de 750°C , 800°C e 850°C propiciaram um leve aumento da dureza da liga enquanto que os tratamentos térmicos de envelhecimento nas temperaturas de 900°C e 950°C propiciam a manutenção da dureza da liga do estado solubilizado, **Figuras 6.1 a 6.5.**

Das curvas de dureza, **Figuras 6.1 a 6.5**, observa-se que tempos de envelhecimento de até 10 h nas temperaturas de envelhecimento de 750°C , 800°C e 850°C propiciaram pouco endurecimento à liga UNS N06625 para os três teores de

ferro. Verifica-se que o maior endurecimento ocorreu sempre no final da curva de envelhecimento, para envelhecimentos de 100 h. Este comportamento está diretamente associado com a precipitação de fase delta, a qual proporciona o principal mecanismo de endurecimento da liga UNS N06625. Observa-se, no entanto, que o envelhecimento na temperatura de 750°C por 10 h e por 100 h apresentou nas ligas UNS N06625 com 3,0% e 5,0% um maior endurecimento quando comparado com a curva da liga com 0,5% de ferro. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da cinética de precipitação da fase delta, a qual pode ser observada da comparação das **Figuras 6.6, 6.7 e 6.8**. Este aumento também pode ser devido a uma maior fração volumétrica de fase γ'' precipitada, no entanto, haveria necessidade de verificar experimentalmente a fração volumétrica de fase γ'' a qual não foi realizada neste trabalho.

Da mesma forma, a manutenção ou redução de dureza observadas nas amostras envelhecidas nas temperaturas de 900°C e 950°C são devidas a pouca precipitação de fases que aumentem a dureza. No envelhecimento a 900°C foram observados carbonetos do tipo M_6C em maior fração volumétrica que a 850°C, porém, foi verificada pouca precipitação de fase delta e de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Já na temperatura de 950°C foi observada somente a presença de carbonetos do tipo M_6C nos contornos de grão e intragranulares, mas em menor fração volumétrica quando comparados com os tratamentos de envelhecimento entre 750°C e 900°C.

Assim, verifica-se que a fase que propicia o principal mecanismo para aumento da dureza da liga UNS N06625 é a fase delta, a qual quando precipitada em tratamento de envelhecimento a 750°C por 100 h permite um aumento de dureza de até 15 HB em relação ao estado solubilizado a 1150°C por 2 h.

7.0 ESTUDO DO EFEITO DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO NA PRECIPITAÇÃO DA FASE DELTA

Neste item será apresentado o estudo realizado em laboratório do efeito da rampa de aquecimento no tratamento térmico de solubilização na microestrutura e propriedades da liga UNS N06625. Para este estudo foram utilizados materiais provenientes de duas corridas industriais processadas por rotas distintas (VIM + ESR + Laminação e FEA + ESR + Forjamento) com composição química diferente, principalmente com relação ao teor de ferro.

7.1 Composição química das ligas utilizadas

Na **Tabela 7.1** são apresentadas as composições das duas ligas produzidas industrialmente e que foram estudadas neste trabalho. A liga da corrida 5412992 através da Rota 1: VIM + ESR + Laminação . A liga da corrida 5503550 foi produzida através da Rota 2: FEA + ESR + Forjamento.

Tabela 7.1: Composição química das corridas industriais analisadas.

Corrida	5503550	5412992		Corrida	5503550	5412992
C	0,006	0,019		W	0,03	0,03
Si	0,19	0,03		Cu	0,01	0,01
Mn	0,08	0,01		Ti	0,178	0,159
P	0,005	0,005		Nb	4,03	3,63
S	0,001	0,001		Al	0,188	0,21
Co	0,032	0,024		Ta	0,05	0,05
Cr	21,28	21,66		Mg	0,0103	0,006
Mo	9,21	8,65		Fe	2,69	0,01
Ni	61,97	65,47		N	0,0176	0,004
V	0,02	0,02		O	0,0012	0,0013

A corrida 5503550 foi escolhida devido aos teores de nióbio e molibdênio apresentarem-se maiores que os das corridas em escala piloto, resultando desta forma em uma maior estabilidade do carboneto do tipo M_6C e da fase delta.

A corrida 5412992 foi escolhida devido ao baixo teor de ferro e da sua composição ser muito próxima no restante dos elementos das corridas produzidas em escala piloto.

7.2 Avaliação do efeito da rampa de aquecimento na microestrutura

Foram obtidas amostras do material da corrida 5412992 na condição bruta de laminação. O material desta corrida foi analisado em laboratório em relação a três ciclos de tratamento térmico diferentes:

- Solubilização a 910°C por 2 horas com aquecimento rápido¹⁸;
- Solubilização a 900°C por 2 horas com aquecimento com taxa de 70°C/h;
- Solubilização a 1180°C por 2 horas.

Na **Figura 7.1** são apresentadas as micrografias obtidas por microscópio ótico das três condições de tratamento térmico. Nestas micrografias observa-se que o tamanho de grão nas amostras tratadas a 900°C por 2 h com aquecimento rápido e com aquecimento com taxa de 70°C/h são similares. A amostra tratada a 910°C com aquecimento direto apresenta apenas carbonetos do tipo M_6C , preferencialmente nos contornos de grão. A amostra tratada a 900°C com aquecimento com taxa de 70°C/h apresenta precipitação de carbonetos do tipo M_6C nos contornos e também apresenta precipitação de fase delta. A amostra solubilizada a 1180°C por 2 h

¹⁸ Aquecimento com taxa superior a 3000°C/h , resultando em aquecimento em tempo menor que 10 minutos até a temperatura de solubilização.

apresenta maior tamanho de grão e está isenta de precipitação de carbonetos do tipo M_6C e de fase delta.

Figura 7.1: Caracterização metalográfica das amostras da liga UNS N06625 da corrida 5412992 utilizando microscopia ótica. Micrografias com ataque com reagente glicerégia. (a) e (b) condição solubilizada a 910°C por 2 h com aquecimento rápido. (c) e (d) condição solubilizada a 900°C por 2 h com aquecimento com taxa de 70°C/h. (e) e (f) condição solubilizada a 1180°C por 2 h com aquecimento rápido.

É interessante observar nas **Figuras 7.1(e) e (f)** que o ataque metalográfico realizado na amostra solubilizada a 1180°C por 2 h com reagente glicerégia, devido ao maior tempo necessário para ataque de forma a revelar os contornos de grão, produziu pites na superfície da amostra, os quais não devem ser confundidos com a presença de carbonetos do tipo M_6C .

Na **Figura 7.2** são apresentados os resultados dos ensaios de corrosão intergranular segundo o método ASTM G28. Observa-se desta figura que a rampa de aquecimento produziu um efeito deletério na resistência à corrosão da liga. Verificou-se que a resistência à corrosão da liga tratada a 1180°C por 2 h foi superior à resistência verificada para a liga tratada a 910°C por 2 h. Este comportamento é explicado em função da ausência de carbonetos do tipo M_6C precipitados e do maior tamanho de grão na amostra solubilizada a 1180°C por 2 h.

Figura 7.2: Resultado dos ensaios de corrosão intergranular ASTM G28 nos diferentes ciclos de solubilização na liga UNS N06625 da corrida 5412992.

Na **Figura 7.3** são apresentadas fotos das amostras da liga UNS N06625 da corrida 5412992 após o ensaio de corrosão intergranular segundo o método ASTM G28. Observa-se que visualmente a liga tratada a 900°C por 2 h com rampa de

aquecimento de 70°C/h apresenta-se mais corroída, revelando uma macroestrutura com aparência similar a morfologia dendrítica.

Figura 7.3: Fotos das amostras da liga UNS N06625 da corrida 5412992 após ensaio de corrosão intergranular ASTM G28. (a) liga na condição solubilizada a 910°C por 2h com aquecimento rápido. (b) liga na condição solubilizada a 900°C por 2h com rampa de aquecimento de 70°C/h. (c) liga solubilizada a 1180°C por 2h com aquecimento rápido.

Na **Figura 7.4** são apresentadas micrografias obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície das amostras da **Figura 7.3** em maior aumento. Nas micrografias da **Figura 7.4** observa-se que o ataque intergranular foi bastante severo na condição solubilizada a 900°C por 2 h com aquecimento com taxa de 70°C/h, sendo inclusive observado arrancamento de grãos. A condição solubilizada a 910°C por 2 h apresentou corrosão intergranular menos severa com poucos destacamentos de grãos. A condição solubilizada a 1180°C por 2 h apresentou pouca corrosão intergranular, não ocorrendo destacamento de grãos. Nestas micrografias observa-se também que os contornos de grão das amostras solubilizadas a 900°C por 2 h com aquecimento com taxa de 70°C/h e a 910°C por 2 h com aquecimento rápido indicam que houve forte ataque intergranular devido à sensitização dos contornos de grão promovida pela perda de elementos como o cromo e o molibdênio que auxiliam na resistência à corrosão da liga UNS N06625 para a precipitação de carbonetos do tipo M_6C e de fase delta.

Figura 7.4: Caracterização metalográfica da superfície das amostras da liga UNS N06625 da corrida 5412992 após ensaio de corrosão intergranular ASTM G28 utilizando microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. (a) e (b) condição solubilizada a 910°C com aquecimento rápido. (c) e (d) condição solubilizada a 900°C por 2 h com aquecimento com taxa de 70°C/h. (e) e (f) condição solubilizada a 1180°C por 2 h com aquecimento rápido.

7.3 Avaliação do Efeito de tratamentos térmicos de solubilização em amostras solubilizadas com rampa de aquecimento de 70°C/h

Foram obtidas amostras do material da corrida 5503550 na condição bruta de forjamento e foi realizado um tratamento térmico em laboratório a 900°C por 4 h com taxa de aquecimento de 70°C/h. O objetivo deste tratamento térmico foi o de avaliar o efeito de uma taxa de aquecimento lenta, inerente à produção de peças de grande seção, nas propriedades da liga UNS N06625 quando tratada para atendimento da norma ASTM B446 segundo a condição Grau 1.

Na **Figura 7.5** são apresentadas as micrografias da liga UNS N06625 da corrida 5503550 na condição solubilizada a 900°C por 4 h com aquecimento com taxa de 70°C/h. Assim como na amostra solubilizada a 910°C por 2 h com taxa de aquecimento de 70°C/h da corrida 5412992, **Figura 7.1(d)**, verificou-se a presença de fase delta e de carbonetos do tipo M_6C , não sendo observada a presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ nesta amostra.

(a) (Tamanho de Grão ASTM 3,0) (b)
Figura 7.5: Micrografias da liga UNS N06625 da corrida 5503550 após solubilização a 900°C por 4 h com taxa de aquecimento de 70°C/h, obtidas por microscópio eletrônico de varredura. (a) Elétrons retroespalhados com aumento de 100x. (b) Elétrons secundários com aumento de 200x.

Na **Figura 7.6** é apresentada uma micrografia com maior aumento das micrografias da **Figura 7.5** com o respectivo perfil composicional medido por WDS.

Figura 7.6: Micrografia da liga UNS N06625 da corrida 5503550 após solubilização a 900°C por 4 h com taxa de aquecimento de 70°C/h, obtidas por microscópio eletrônico de varredura em elétrons secundários com aumento de 1000x e o respectivo perfil composicional em linha medido por WDS, ao longo da linha amarela tracejada.

Observa-se na **Figura 7.6** que nos contornos de grão há precipitação da fase delta, indicada pelo conjunto de precipitados alinhados, apresentando uma orientação preferencial com o contorno de grão e com morfologia de agulhas de Widmanstätten. Observa-se também a presença de carbonetos do tipo M_6C nos contornos de grão. De forma a assegurar a identificação da fase δ -Ni₃Nb e dos carbonetos do tipo M_6C , foi realizada uma varredura em linha com WDS para determinação da composição química destes precipitados.

Após o tratamento a 900°C por 4 h com aquecimento a 70°C/h foram realizados tratamentos térmicos de re-solubilização para avaliar a cinética de dissolução da fase delta e dos carbonetos do tipo M_6C . As amostras foram então tratadas a 980°C, 1000°C, 1020°C e 1040°C por 1 h e 2 h de forma a verificar a dissolução da fase delta e do carboneto do tipo M_6C . Estes tratamentos foram realizados com aquecimento direto, resultando em taxa de aquecimento superior a 6000°C/h. Na **Figura 7.7** são apresentados estes resultados.

Observa-se das micrografias da **Figura 7.7** (a) e (b) que o tratamento a 980°C não dissolveu a fase delta e os carbonetos do tipo M_6C . No tratamento a 1000°C por 2 h começa a ser observada alguma dissolução da fase delta, embora incipiente. Os carbonetos do tipo M_6C permaneceram estáveis nesta temperatura. Nas micrografias (e), (f), (g) e (h) observa-se que a fase delta foi completamente dissolvida indicando que a temperatura de dissolução da fase delta está entre 1000°C e 1020°C. Os carbonetos do tipo M_6C começaram a ser dissolvidos somente na temperatura de 1040°C. Observa-se pela marcação dos carbonetos nos contornos de grão, que o crescimento de grão torna-se relevante para tratamentos em temperaturas acima de 1000°C, sendo que para os tratamentos a 980°C, por tempos de até 2 h pode-se considerar como não ocorrendo crescimento de grão.

(a) 980°C por 1h (ASTM 3,0)

(b) 980°C por 2h (ASTM 3,0)

(c) 1000°C por 1h (ASTM 3,0)

(d) 1000°C por 2h (ASTM 2,5)

(e) 1020°C por 1h (ASTM 2,5)

(f) 1020°C por 2h (ASTM 2,0)

(g) 1040°C por 1h (ASTM 2,0)

(h) 1040°C por 2h (ASTM 1,5)

Figura 7.7: Micrografias da liga UNS N06625 da corrida 5503550 após solubilização a 900°C por 4h com rampa de aquecimento de 70°C/h e re-solubilização a: 980°C por (a) 1h e (b) 2h; 1000°C por (c) 1h e (d) 2h; 1020°C por (e) 1h e (f) 2h; e 1040°C por (g) 1h e (h) 2h. Micrografias obtidas por microscópio óptico com ataque metalográfico com reagente glicerégia.

Na **Tabela 7.2** e na **Figura 7.8** são apresentados os resultados dos ensaios de tração em diferentes condições de tratamento térmico desta liga. Observa-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico houve uma considerável redução do limite de escoamento em detrimento de um expressivo aumento da plasticidade da liga, indicado pelo aumento do alongamento em 4D e da redução em área.

Tabela 7.2: Resultados dos ensaios de tração da liga UNS N06625 após diferentes tratamentos de re-solubilização.

Solubilização	Limite de Escoamento [MPa]	Limite de Resistência [MPa]	Alongamento em 4D [%]	Redução em Área [%]
900°C/4 h com taxa aquecimento de 70°C/h	486	839	47,2%	45,9%
980°C/3 h (*)	423	833	56,5%	39,0%
1000°C/3 h (*)	417	802	61,0%	51,7%
1020°C/3 h (*)	402	801	65,3%	61,3%
1040°C/3 h (*)	400	791	67,2%	62,5%

(*) Tratamentos térmicos com aquecimento direto (taxa aquecimento >6000°C/h)

Figura 7.8: Resultados dos ensaios de tração a frio da liga UNS N06625, corrida 5503550, após os tratamentos de re-solubilização por 3 h nas temperaturas de 980°C, 1000°C, 1020°C e 1040°C.

De forma a avaliar o efeito do tratamento de re-solubilização na resistência à corrosão, foram realizados ensaios de corrosão intergranular do tipo ASTM G28 em amostras do material na condição solubilizada a 900°C por 4h com taxa de aquecimento de 70°C/h e após re-solubilização a 980°C e 1000°C por 2 h. Estes resultados são apresentados na **Figura 7.9**.

Figura 7.9: Resultados dos ensaios de corrosão intergranular ASTM G28 em amostras do material na condição solubilizada a 900°C por 4h com taxa de aquecimento de 70°C/h e após re-solubilização a 980°C e 1000°C por 2 h.

Na **Figura 7.9** observa-se que a maciça presença de fase delta e carbonetos do tipo M_6C reduziu severamente a resistência à corrosão intergranular do material solubilizado a 900°C por 4h com taxa de aquecimento de 70°C/h. Após os tratamentos térmicos de re-solubilização a 980°C por 2h e 1000°C por 2h, a resistência à corrosão da liga é restaurada. Comparando-se as micrografias das **Figuras 7.7 (b) e (d)** e correlacionando com os resultados da **Figura 7.9**, verifica-se que a presença da fase delta é mais deletéria à resistência à corrosão que a do carboneto do tipo M_6C .

7.4 Discussão dos Resultados

Foram avaliadas duas composições químicas provenientes de processamento industrial nas quais foram realizados diferentes tratamentos térmicos em laboratório.

O material da corrida com baixo teor de ferro (corrida 5412992 – 0,01%Fe) foi avaliado em três condições de solubilização. Em acordo com o diagrama TTT da liga UNS N06625, **Figuras 2.10, 2.14 e 2.18** e resultados do **item 6**, na solubilização a 1180°C por 2 h espera-se apenas uma matriz austenítica com dispersão de carbonitreto do tipo $M(C,N)$ ricos em nióbio e titânio. Já na solubilização a 900~910°C por 2 h, o diagrama indica a presença de M_6C e de $M_{23}C_6$. Os resultados da caracterização metalográfica confirmaram a previsão do diagrama TTT, para a solubilização a 1180°C por 2 h, entretanto, na solubilização a 910°C por 2 h foi verificada somente a presença do carboneto do tipo M_6C , não sendo identificado o carboneto de cromo do tipo $M_{23}C_6$. Ao se realizar a solubilização a 900°C por 2 h com rampa de aquecimento de 70°C/h foi verificada a presença da fase δ e de carbonetos do tipo M_6C , não sendo verificada a presença de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$. Observou-se a presença da fase δ precipitada principalmente nos contornos de grão (intergranular), embora tenha sido também observada a presença de fase δ intragranular, em acordo com o indicado por Sundararaman et al. (6).

Considerando que no tratamento térmico a 910°C por 2 h com rampa de aquecimento rápida não houve precipitação de fase delta e que esta precipitação ocorreu no material solubilizado com rampa de aquecimento, conclui-se que a rampa de aquecimento seja a responsável pela precipitação de fase delta. De outro lado, verifica-se que a condição inicial do material é a bruta de laminação, e, portanto o material encontra-se encruado e com elevada densidade de discordâncias. Os

tratamentos térmicos de solubilização em ligas de níquel, em geral, produzem efeitos passíveis de observação em termos de recuperação e recristalização somente em elevadas temperaturas de forma que durante a rampa de aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura de 900°C não é esperada a ocorrência de recristalização/recuperação completa no material. Assim, entende-se que durante o aquecimento lento inerente à taxa de aquecimento de 70°C/h, a elevada densidade de discordâncias no material encruado atua como sítio para a nucleação de fase γ'' a qual precede a precipitação da fase delta quando a precipitação de fase γ'' é possível, isto é, a fase delta precipita preferencialmente sobre núcleos de fase γ'' quando a fase γ'' ou já está presente ou é passível de precipitação. Desta forma, o aquecimento lento associado com o material na condição encruada se traduz em um efeito sinérgico para a precipitação da fase γ'' e, conseqüentemente, na fase delta, reduzindo fortemente o tempo para nucleação desta fase (7; 5; 6; 9; 48).

No material da corrida com maior teor de ferro (corrida 5503550 – 2,69%Fe), foi realizado um tratamento térmico a 900°C por 4 h com taxa de aquecimento de 70°C/h. Nesta condição foi observada a presença de fase delta, em maior fração volumétrica que na liga com baixo teor de ferro (corrida 5412992), e a precipitação de carbonetos do tipo M_6C . Novamente não foi observada a presença de carbonetos de cromo do tipo $M_{23}C_6$. Após o tratamento térmico de solubilização a 900°C por 4 h com rampa de aquecimento de 70°C/h, foram realizados tratamentos térmicos de re-solubilização em diferentes temperaturas entre 980°C e 1040°C por 1 h ou 2 h. Os resultados destes tratamentos indicam que a dissolução da fase delta inicia-se a partir de 1000°C, sendo completada a 1040°C. Estes resultados validam as temperaturas da curva TTT proposta por Sundararaman et al. (7; 6) onde o nariz da curva TTT da fase delta está em 900°C e a *solvus* da fase delta em 1040°C.

Entretanto, os resultados deste trabalho indicam que os tempos propostos por Sundararaman et al. (7) são maiores do que os que realmente ocorrem nesta liga, assim como verificado nos resultados do **item 6**.

Dos resultados dos ensaios de tração a frio para a liga com 2,69%Fe da corrida 5503550, **Figura 7.8**, observou-se, assim como indicado pela literatura, que a presença de carbonetos do tipo M_6C e da fase delta não afeta de forma significativa a resistência mecânica da liga (3; 18), mas que o tamanho de grão apresenta um efeito mais significativo (11; 4). Ao se realizar os tratamentos térmicos de solubilização a 980°C, 1000°C, 1020°C e 1040°C, todos por 3 h, o limite de escoamento reduziu de 423 MPa para 400 MPa, enquanto que a fração volumétrica de fases secundárias foi continuamente reduzida e o tamanho de grão continuamente aumentado.

Os ensaios de corrosão intergranular, seguindo-se o método A da norma ASTM G28, para o material de ambas as corridas industriais (corridas 5412992 e 5503550), **Figuras 7.3 e 7.9**, indicaram que a presença de fase delta e de carbonetos do tipo M_6C é extremamente deletéria à resistência à corrosão da liga, estando em acordo com a literatura (4; 13; 53; 12). Observou-se que a presença destes precipitados em baixas frações volumétricas, como nos tratamentos a 900°C por 2h com aquecimento lento, não prejudica a corrosão de forma expressiva, no entanto, o uso de rampas de aquecimento, que culminaram em maiores frações volumétricas de carbonetos do tipo M_6C e, principalmente, na precipitação da fase delta, mostrou-se agressivo à manutenção da resistência à corrosão da liga.

8.0 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No **item 5** foi apresentada a caracterização das três variações do teor de ferro da liga UNS N06625 produzidas em escala piloto nas condições bruta de forjamento e solubilizada a 1150°C por 2 h. Como principais resultados foi observado que:

- O aumento do teor de ferro promoveu um maior encruamento no estado bruto de forjamento, possibilitando a melhoria de propriedades mecânicas em detrimento da redução da resistência à corrosão.
- Após a solubilização a 1150°C por 2 h o teor de ferro não apresentou quaisquer influências nas propriedades mecânicas, ocorrendo a recristalização e possibilitando a granulação uniforme e consequente obtenção de microestrutura austenítica isenta de fases deletérias à corrosão como carbonetos dos tipo M_6C e $M_{23}C_6$ e fase delta e γ'' .
- Por meio de simulações termodinâmicas de equilíbrio observou-se que o aumento do teor de ferro aumenta as temperaturas de equilíbrio para precipitação do carboneto do tipo M_6C e da fase delta, influenciando muito pouco nas demais transformações de fases da liga UNS N06625.

No **item 6** foi apresentada a determinação experimental da curva TTT da liga UNS N06625 em função da variação do teor de ferro, partindo-se do estado solubilizado a 1150°C por 2 h estudado no **item 5**. Os principais resultados obtidos neste item foram:

- A precipitação de carbonetos secundários do tipo $M(C,N)$ não foi verificada em nenhum tratamento térmico, sugerindo que estes carbonetos são primários. Desta forma não faz sentido a presença de uma curva TTT para

estes carbonitreto se os mesmos não se modificam em função dos tratamentos térmicos, pois, advém da solidificação.

- O aumento do teor de ferro aumenta a cinética de precipitação da fase do carboneto do tipo M_6C , reduzindo o tempo para sua precipitação.
- Foi observada a presença de fase delta nas ligas com 3,0% e 5,0% de ferro após envelhecimento nas temperaturas de 800°C e 850°C em tempos de 4 h, em contraste com a literatura que indica um mínimo de 10 h para sua precipitação (11; 6).
- Através da comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com os de Sundararaman et al. (7; 5; 6), Rai et al. (48), e Shankar et al. (9), confirmou-se que a fase δ efetivamente apresenta dois mecanismos de precipitação:
 - Precipitação em temperaturas acima da temperatura *solvus* da fase γ'' (~800°C):
 - A precipitação de fase delta ocorre diretamente da matriz supersaturada, precipitando-se nos contornos de grão e crescendo na forma de agulhas de Widmanstätten com relação de orientação com a matriz.
 - Precipitação em temperaturas abaixo da temperatura *solvus* da fase γ'' (~800°C):
 - A precipitação de fase delta ocorre sobre partículas de fase γ'' e o crescimento promove partículas alongadas, preferencialmente intragranulares, visto que a fase γ'' precipita-se principalmente sobre discordâncias no interior dos grãos. Precipitação em contornos de grão também é

possível ocorrer como no caso de precipitação em temperaturas acima da temperatura solvus da fase γ'' .

- A dureza da liga UNS N06625 é fracamente influenciada pela presença de carbonetos dos tipos $M_{23}C_6$ e M_6C e fortemente influenciada pela fração volumétrica da fase delta, sendo que o maior aumento de dureza (15 HB) foi obtido para a condição envelhecida a 750°C por 100 h com 5,0% de ferro.
- O carboneto do tipo $M_{23}C_6$ ocorre de forma significativa nas temperaturas de 750°C e 800°C, sendo que sua fração volumétrica sofre forte redução nos tratamentos de envelhecimento a 850°C, quase desaparecendo na temperatura de 900°C e não existindo mais na temperatura de 950°C. Ao mesmo tempo em que se observa qualitativamente a redução da fração volumétrica de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ observa-se um aumento da fração volumétrica de carbonetos do tipo M_6C , os quais iniciam sua precipitação na temperatura de 800°C e passam a precipitar de forma mais aparente na temperatura de 850°C, apresentando maior fração volumétrica que os carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ na temperatura de 900°C e, por fim, passam a serem os únicos carbonetos a precipitar no envelhecimento a 950°C.
- Há grande variação de composições químicas das ligas utilizadas para levantar os diagramas TTT disponíveis na literatura, visto que as faixas composicionais permitidas pelas normas são amplas. As variações observadas nos diagramas TTT, no entanto, decorrem também das diferentes condições de partida dos materiais, prévias aos tratamentos

térmicos, para determinação das curvas, de forma que o uso destas curvas deve ser realizado com cautela.

No **item 7** foi verificado o efeito de rampas de aquecimento na precipitação de fase delta nos tratamentos de solubilização, partindo-se de materiais produzidos em escala industrial. Neste item os principais resultados indicam que:

- Durante o aquecimento lento inerente à taxa de aquecimento de 70°C/h, a elevada densidade de discordâncias no material encruado atua como sítio para a nucleação de fase γ'' , a qual precede a precipitação da fase delta quando a precipitação de fase γ'' é possível, isto é, a fase delta precipita preferencialmente sobre núcleos de fase γ'' quando a fase γ'' ou já está presente ou é passível de precipitação. Desta forma, o aquecimento lento associado com o material na condição encruada se traduz em um efeito sinérgico para a precipitação da fase γ'' e, conseqüentemente, na fase delta, reduzindo fortemente o tempo para nucleação desta fase (7; 5; 6; 9; 48).
- Os ensaios de corrosão intergranular, seguindo-se o método A da norma ASTM G28, para o material de ambas as corridas industriais indicaram que a presença de fase delta e de carbonetos do tipo M_6C é extremamente deletéria à resistência à corrosão da liga, estando em acordo com a literatura (4; 13; 53; 12). Observou-se que a presença destes precipitados em baixas frações volumétricas, como nos tratamentos a 900°C por 2h com aquecimento lento, não prejudica a corrosão de forma expressiva, no entanto, o uso de rampas de aquecimento, que culminaram em maiores frações volumétricas de

carbonetos do tipo M_6C e principalmente na precipitação da fase delta, mostrou-se agressivo à manutenção da resistência à corrosão da liga.

- Observou-se, pela marcação dos carbonetos nos contornos de grão, nos tratamentos de re-solubilização que o crescimento de grão tornou-se relevante para tratamentos em temperaturas acima de $1000^{\circ}C$, sendo que para os tratamentos a $980^{\circ}C$, por tempos de até 2 h pode-se considerar como não ocorrendo crescimento de grão.

Na **Figura 8.1** são apresentados de forma unificada os resultados do presente trabalho para os ensaios de corrosão intergranular em acordo com o método A da norma ASTM G28 correlacionando os dados dos ensaios feitos com material proveniente das corridas em escala piloto e industrial e com os dados da literatura (12; 4; 13).

Figura 8.1: Resultados unificados de resistência à corrosão intergranular mensurados com o método ASTM G28 obtidos por Ferrer et al. (4), Sedriks (12) e Prohaska et al. (13) e pelo presente trabalho. Os resultados de Sedriks (estado solubilizado a $982^{\circ}C/30\text{ min}$) são indicados pelas áreas demarcadas em bege, verde e azul, os quais indicam, respectivamente, taxas de corrosão menores que 40 mm/ano, entre 40 e 135 mm/ano e entre 135 e 500 mm/ano. Os rótulos de todos os dados indicam as taxas de corrosão em [mm/ano].

Verifica-se na **Figura 8.1** que os resultados do presente trabalho estão em pleno acordo com as curvas propostas por Sedriks (12). Observa-se ainda que os resultados do presente trabalho indicam que a melhor condição de resistência à corrosão ocorre para tratamentos de solubilização em altas temperaturas (~1150°C), onde foram obtidas taxas de corrosão muito inferiores às indicadas pela literatura nos demais tratamentos térmicos.

Com os resultados do presente trabalho pode-se alterar o efeito do teor de ferro na liga UNS N06625 de forma a complementar a proposta feita por Floreen et al. (10), apresentada na **Tabela 2.7**, assim como indicado na **Tabela 8.1**.

Tabela 8.1: Efeito dos elementos de liga nas propriedades. Dados extraídos de (10). Dados alterados por este trabalho estão marcados na cor azul.

Elemento	Resistência Mecânica	Resistência à Corrosão	Soldabilidade
Redução %Nb	Não Auxilia	Não Observado	Auxilia
Redução %Fe	Não Auxilia(***)	Auxilia	Auxilia
Redução %Mo	Não Auxilia	Não Auxilia	Auxilia
Redução %Ti e %Al	Não Auxilia ^(*)	Não Observado	Não Auxilia ^(**)
Redução %C	Não Observado	Não Auxilia	Auxilia
Redução %Si	Não Observado	Não Auxilia	Auxilia

Não Observado: Não foi verificado efeito significativo ou não determinado com precisão.

^(*): Os teores de Ti e Al auxiliam no endurecimento da liga somente se tratamentos de Envelhecimento para precipitação de γ' são empregados.

^(**): Teores de Ti e Al auxiliam na soldabilidade, no entanto, os mínimos teores necessários não são conhecidos.

^(***) O teor de ferro auxilia apenas no estado bruto de forjamento/laminação. Após tratamento de solubilização não há variações relevantes.

9.0 CONCLUSÕES

- A liga UNS N06625 com microestrutura monofásica austenítica, assim como idealizada por Eiselstein et Gadbut (18), somente é atingida por meio de um balanço muito fino dos elementos de liga e com controle do tratamento térmico empregado.
- A modelagem termodinâmica, com a junção da análise dos diagramas de equilíbrio e dos diagramas de solidificação calculados com o modelo de Scheil-Gulliver, mostrou-se bastante útil para o entendimento da sequência de transformações de fases da liga em função da variação composicional.
- Há grande variação de composições químicas das ligas utilizadas para levantar os diagramas TTT disponíveis na literatura, visto que as faixas composicionais permitidas pelas normas são amplas. As variações observadas nos diagramas TTT decorrem também das diferentes condições de partida dos materiais, prévias aos tratamentos térmicos, para a determinação das curvas, de forma que o uso destas curvas deve ser realizado com cautela.
- O aumento do teor de ferro aumenta a cinética de precipitação da fase do carboneto do tipo M_6C , reduzindo o tempo para sua precipitação.
- Foi observada a presença de fase delta nas ligas com 3,0% e 5,0% de ferro após envelhecimento nas temperaturas de 800°C e 850°C em tempos de 4 h, em contraste com a literatura que indica um mínimo de 10 h para sua precipitação (11; 6).
- Através da comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com os de Sundararaman et al. (7; 5; 6), Rai et al. (48), e Shankar et al. (9),

confirmou-se que a fase δ efetivamente apresenta dois mecanismos de precipitação:

- Precipitação em temperaturas acima da temperatura *solvus* da fase γ'' ($\sim 800^\circ\text{C}$).
- Precipitação em temperaturas abaixo da temperatura *solvus* da fase γ'' ($\sim 800^\circ\text{C}$).
- A dureza da liga UNS N06625 é fracamente influenciada pela presença de carbonetos dos tipos M_{23}C_6 e M_6C e fortemente influenciada pela fração volumétrica da fase delta, sendo que o maior aumento de dureza (15 HB) foi obtido para a condição envelhecida a 750°C por 100 h com 5,0% de ferro.
- O carboneto do tipo M_{23}C_6 ocorre de forma significativa nas temperaturas de 750°C e 800°C , sendo que sua fração volumétrica sofre forte redução nos tratamentos de envelhecimento a 850°C , quase desaparecendo na temperatura de 900°C e não existindo mais na temperatura de 950°C . Ao mesmo tempo em que se observa qualitativamente a redução da fração volumétrica de carbonetos do tipo M_{23}C_6 observa-se um aumento da fração volumétrica de carbonetos do tipo M_6C , os quais iniciam sua precipitação na temperatura de 800°C e passam a precipitar de forma mais aparente na temperatura de 850°C , apresentando maior fração volumétrica que os carbonetos do tipo M_{23}C_6 na temperatura de 900°C e, por fim, passam a serem os únicos carbonetos a precipitar no envelhecimento a 950°C .
- Os efeitos de rampas de aquecimento lentas no tratamento térmico de solubilização e/ou tratamentos térmicos de envelhecimento produzem como principais efeitos significativos a redução da resistência à corrosão da liga

UNS N06625 associada a um pequeno aumento da resistência mecânica da liga.

- Durante o aquecimento lento inerente à taxa de aquecimento de 70°C/h, a elevada densidade de discordâncias no material encruado atua como sítio para a nucleação de fase γ'' , a qual precede a precipitação da fase delta quando a precipitação de fase γ'' é possível, isto é, a fase delta precipita preferencialmente sobre núcleos de fase γ'' quando a fase γ'' ou já está presente ou é passível de precipitação. Desta forma, o aquecimento lento associado com o material na condição encruada se traduz em um efeito sinérgico para a precipitação da fase γ'' e conseqüentemente na fase delta, reduzindo fortemente o tempo para nucleação desta fase (7; 5; 6; 9; 48).
- O controle do tamanho de grão, embora importante para melhoria da resistência mecânica da liga (4), produz um pequeno efeito na sua resistência mecânica. Para este efeito passar a ser mais significativo há a necessidade de se balancear a composição química, de forma a aumentar o endurecimento por solução sólida.
- O teor de ferro da liga UNS N06625 produz efeitos relevantes na resistência mecânica e na resistência à corrosão quando a liga é avaliada no estado bruto de forjamento/laminação. Assim, o aumento do teor de ferro auxilia no aumento da resistência mecânica da liga UNS N06625 apenas para a condição bruta de forjamento/laminação, mas não apresenta influência relevante após a solubilização a 1150°C por 2 h.
- Após tratamentos térmicos de solubilização o efeito do ferro é reduzido de forma que este passa a não ser mais uma variável significativa para a

resistência mecânica, embora ainda apresente um efeito deletério à resistência à corrosão quando em teores acima de 3,0% em massa. Assim, a redução do teor de ferro auxilia na melhoria da resistência à corrosão da liga UNS N06625.

- A melhor condição de resistência à corrosão da liga UNS N06625 ocorre para tratamentos de solubilização em altas temperaturas ($\sim 1150^{\circ}\text{C}$), onde foram obtidas taxas de corrosão muito inferiores às indicadas pela literatura nos demais tratamentos térmicos.

10.0 COMENTÁRIOS FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A liga UNS N06625, embora seja vista pela literatura como uma liga monofásica austenítica, apresenta muitas peculiaridades com relação aos efeitos dos elementos de liga na sua microestrutura e propriedades. O entendimento destas variações nas propriedades é extremamente complexo e necessário devido à utilização desta liga ainda estar em forte alta, especialmente no segmento de óleo e gás. Alguns temas interessantes para trabalhos futuros nesta linha são:

- Estudo do efeito do molibdênio na resistência mecânica e à corrosão da liga UNS N06625 em função de diferentes tratamentos térmicos.
- Estudo do efeito do nióbio na resistência mecânica e à corrosão da liga UNS N06625 em função de diferentes tratamentos térmicos.
- Estudo do efeito do cromo na resistência mecânica e à corrosão da liga UNS N06625 em função de diferentes tratamentos térmicos.
- Avaliar a resistência à corrosão da liga UNS N06625 em função dos tratamentos térmicos de envelhecimento utilizados para a determinação da curva TTT da liga UNS N06625 em função da variação do teor de ferro.
- Determinação do diagrama TTT da liga UNS N06625 em função de diferentes processos de conformação termomecânica (rota laminada e rota forjada).
- Estudo da cinética de precipitação da fase γ'' em função de diferentes estados de encruamento da liga UNS N06625.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. *Improving Reliability and Safety in HPHT Oil and Gas Segment*. **Rafie, Saeed**. [ed.] Baker Huges. Houston - Texas - USA : ASM Metals, 2014.
2. **Sims, C. T., Stoloff, N. S. e Hagel, W. C.** *Superalloys II*. Lynchburg, VA : John Willey & Sons, 1987. 0-471-01147-9.
3. **Eiselstein, H. L. e Tillack, D. J.** The Invention and Definition of Alloy 625. [A. do livro] E. A. Loria. *Alloy 718, 625 and Various Derivatives*. s.l. : The Minerals, Metals and Materials Society, 1991, pp. 1-14.
4. **Ferrer, L., Pieraggi, B. e Uginet, J.F.** Microstructural Evolution During the Thermomechanical Processing of Alloy 625. [A. do livro] E. A. Loria. *Superalloys 718, 625 and Various Derivatives*. s.l. : The Minerals, Metals and Materials Society, 1991, pp. 217-228.
5. **Sundararaman, M., Mukhopadhyay, P. e Banerjee, S.** Carbide Precipitation in Nickel Base Superalloys 718 and 625 and Their Effect on Mechanical Properties. [A. do livro] E. A. Loria. *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. s.l. : The Minerals, Metals & Materials Society, 1997, pp. 367-378.
6. —. Precipitation of the delta-Ni₃Nb Phase in Two Nickel Base Superalloys. *Metallurgical Transactions A*. 1988, Vol. 19A, pp. 453-465.
7. **Sundararaman, M., Kishore, R. e Mukhopadhyay, P.** Some Aspects of the Heterogeneous Precipitation of the Metastable Gamma" Phase in Alloy 625. [A. do livro] E. A. Loria. *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. s.l. : The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, pp. 405-418.
8. **Yuan, H. e Liu, W.C.** Effect of the delta phase on the hot deformation behavior of Inconel 718. *Materials Science and Engineering A*. 408, 2005, pp. 281–289.
9. **Shankar, V., Rao, K. B. S. e Mannan, S.L.** Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy. *Journal of Nuclear Materials*. 2001, Vol. 288, pp. 222-232.
10. **Floreen, S., Fuchs, G. E. e Yang, W. J.** The Metallurgy of Alloy 625. [A. do livro] E. A. Loria. *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. s.l. : The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, pp. 13-37.
11. **Ferrer, L., Pieraggi, B. e Uginet, J.F.** Thermomechanical Processing Recrystallization, Grain Growth and Precipitation in Alloy 625, Nickel-base Superalloy. *Materials Science Forum*. 1993, Vols. 113-115, pp. 417-422.
12. **Sedriks, A. J.** Corrosion resistance of austenitic Fe-Cr-Ni-Mo alloys in marine environments. *International Metals Reviews*, 1982, Vol.27, NO.6. 1982, Vol. 27, 6, pp. 321-353.
13. **Prohaska, M., et al., et al.** On the substitution of conventional corrosion tests by an electrochemical potentiokinetic reactivation test. *Corrosion Science*. 2010, Vol. 52, pp. 1582-1592.
14. *Time-Temperature-Sensitization and Time-Temperature-Precipitation Behavior of Alloy 625*. **Köhler, M. e Heubner, U.** Houston - Texas - USA : NACE, 1996. The NACE International Conference and Exposition. p. 10. Paper N°427.
15. **Heubner, U. e Köhler, M.** Effect of Carbon Content and Other Variables on Yield Strength, Ductility and Creep Properties of Alloy 625. [A. do livro] E. A. Loria.

Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives. s.l. : The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, pp. 479-488.

16. **Neville, A. e Hodgekiess, T.** Characterisation of high-grade alloy behaviour in severe erosion–corrosion conditions. *Wear*. 1999, Vols. 233-235, pp. 596-607.

17. **ASTM International**,. ASTM Standard G28. *Standard Test Methods for Detecting Susceptibility to Intergranular Corrosion in Wrought, Nickel-Rich, Chromium-Bearing Alloys*. West Conshohocken, PA, USA : s.n., 2008. DOI: 10.1520/G0028-02R08.

18. **Eiselstein, L. H. e Gadbut, J.** *Matrix-Stiffened Alloy*. US 3,160,500 United States, 8 de December de 1964. Patent Application.

19. **Special Metals**. www.specialmetals.com. *INCONEL 625 ALLOY DATASHEET*. [Online] Janeiro de 2006. [Citado em: 15 de Novembro de 2011.] www.specialmetals.com.

20. **ASTM International**. ASTM Standard B446. *Standard Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium Alloy (UNS N06625), Nickel-Chromium-Molybdenum-Silicon Alloy (UNS N06219), and Nickel-Chromium-Molybdenum-Tungsten Alloy (UNS N06650)* Rod and Bar*. West Conshohocken, PA : s.n., 2008. DOI: 10.1520/B0446-03R08E01.

21. —. ASTM Standard B564. *Standard Specification for Nickel Alloy Forgings*. West Conshohocken, PA : s.n., 2011. DOI: 10.1520/B0564.

22. **Farina, A.B.** *AMS Houston Seminar Chapter HPHT – Fev. 2014*. Pesquisa e Desenvolvimento, Villares Metals S/A. Sumaré - SP - Brasil : s.n., 2014. p. 11, Relatório Técnico Interno. RT RD 420/14.

23. **Eiselstein, H. L.** *Age Hardenable Nickel Alloy*. US 3,046,108 United States, 24 de July de 1962.

24. **Eiselstein, H. L. e Hosier, James C.** *Corrosion Resistant Nickel-Chromium-Iron Alloy*. US 3,607,243 United States, 21 de September de 1970. Patent Application.

25. **Eiselstein, Herbert L.** *Age Hardenable Nickel-Iron Alloy for Cryogenic Service*. US 3,514,284 United States, 26 de May de 1970. Patent Application.

26. **Eiselstein, Herbert L. e Lingenfelter, Allen, C.** *High Temperatura Nickel-Base Alloys*. US 4,153,455 United States, 8 de May de 1979. Patent Application.

27. **Eiselstein, Herbert L., et al., et al.** *Corrosion Resistant High-Strength Nickel-Base Alloy*. US 4,788,036 United States, 29 de November de 1988. Patent Application.

28. **Eiselstein, Herbert, L., Clatworthy, Edward F. e Smith, Darrel, F.** *Matrix-Stiffened Heat and Corrosion Resistant Alloy*. US 4,026,699 Unites States, 31 de May de 1977. Patent Application.

29. **Eiselstein, Herbert, L., Hosier, James, C. e Scarberry, Ralph, C.** *Nickel-Iron-Chromium Alloy Wrought Products*. US 3,930,904 Unites States, 6 de January de 1976. Patent Application.

30. **Eiselstein, Herbert, L., Clatworthy, Edward F. e Smith, Darrell F.** *Matrix-Stiffened and Corrosion Resistant Wrought Products*. US 4,058,416 United States, 15 de November de 1977. Patent Application.

31. **American Society of Mechanical Engineers**. ASME Standard SB 446. *Specification for Nickel-Chromium-Molybdenum-Columbium Alloy (UNS N06625) Rod and Bar*. New York : s.n., 2008.

32. —. ASME Standard SB 564. *EN-SB-564 Specification for Nickel Alloy Forgings*. New York : s.n., 2008.

33. **SAE**. SAE/AMS 5666G Standard. *Nickel Alloy, Corrosion and Heat-Resistant, Bars, Forgings, Extrusions, and Rings, 62Ni - 21.5Cr - 9.0Mo - 3.65 (Cb [Nb] +Ta), Annealed*. 2013.

34. —. SAE/AMS 5837G Standard. *Nickel Alloy, Corrosion and Heat-Resistant, Welding Wire, 62Ni - 21.5Cr - 9.0Mo - 3.7Cb(Nb)*. 2006.
35. **International Organization for Standardization**. ISO Standard 9723. *Nickel and nickel alloy bars*. 2010.
36. —. ISO Standard 9724. *Nickel and nickel alloy wire and drawing stock*. 2010.
37. —. ISO Standard 9725. *Nickel and nickel alloy forgings*. 2011.
38. **VdTÜV**. VdTÜV-Kennblatt für Schweißzusätze 499. *E Ni 6625 NiCr 22 Mo 9 Nb nach ISO 14172*. Köln : s.n., 2011.
39. **British Standard**. BS 3076NA21. *Specification for nickel and nickel alloys: bar*. 2013. ISBN 0 580 17551 0.
40. —. BS EN 10095:1999. *Heat resisting steels and nickel alloys* . 2004. ISBN 0 580 32358 7 .
41. **DIN**. DIN 17752:2002-09 . *Stangen aus Nickel und Nickel-Knetlegierung - Eigenschaften*. 2002.
42. —. DIN 17753:2002-09. *Drähte aus Nickel und Nickel-Knetlegierungen - Eigenschaften*. 2002.
43. —. DIN 17754:2002-09. *Drähte aus Nickel und Nickel-Knetlegierungen - Eigenschaften*. 2002.
44. **NACE International**. NACE MR0175/ISO 15156-1:2001(E). *Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing Environments in oil and gas production*. 2001. ISBN 1-57590-1765.
45. **NACE**. *NACE MR 0175 - Part 3*. s.l. : NACE-ISO-ANSI, 2009. p. 79, Standard. ISO 15156-3:2009.
46. **ASTM International**. ASTM Standard G48. *Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution*. West Conshohocken, PA, USA : s.n., 2011. DOI: 10.1520/G0048-11.
47. **Mathew, M. D., Parameswaran, P. e Bhanu Sankara Rao, K.** Microstructural changes in Alloy 625 during high temperature creep. *Materials Characterization*. 2008, Vol. 59, pp. 508-513.
48. **Rai, S. K., et al., et al.** Characterization of microstructures in Inconel 625 using X-ray diffraction peak broadening and lattice parameters measurements. *Scripta Materialia*. 2004, Vol. 51, pp. 59-63.
49. **McCoy, S. A., Puckett, B. C. e Hibner, E. L.** High Performance Age-Hardenable Nickel Alloys Solve Problems in Sour Oil and Gas Service. *Eletrônica*. [Artigo: www.specialmetals.com.br]. 2013.
50. **Tan, L., et al., et al.** Corrosion behavior of Ni-base alloys for advanced high temperature water-cooled nuclear plants. *Corrosion Science*. 2008, Vol. 50, pp. 3056–3062.
51. **Kim, H., Mitton, D.B. e Latanision, R.M.** Corrosion behavior of Ni-base alloys in aqueous HCl solution of pH 2 at high temperature and pressure. *Corrosion Science*. 2010, Vol. 52, pp. 801-809.
52. **Ganesan, P., Renteria, C. M. e Crum, J. R.** Versatile Corrosion Resistance of Inconel alloy 625 in Various Aqueous and Chemical Processing Environments. [A. do livro] E. A. Loria. *Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives*. s.l. : The Minetel, Metals and Materials Society, 1991, pp. 663-680.
53. **Prohaska, M.; Wernig, T.; Mori, G.; Tischler, G.; Grill, R.** Possibilities and limitations of replacing a conventional corrosion test with an electrochemical potentiokinetic reactivation method using the example of alloy 625. *Unileoben*. [Online] 20 de Novembro de 2013. [Citado em: 27 de Janeiro de 2014.]

https://online.unileoben.ac.at/mu_online/voe_main2.showMask?pPersonNr=150395&pCurrPk=19457&pVtKbz=VPW&pStatus=A&pSiteNr=1004600..

54. **Mathew, M. D., et al., et al.** Ball indentation studies on the effect of aging on mechanical behavior of alloy 625. *Materials Science and Engineering A*. 1999, Vol. A264, pp. 159-166.

55. **Walter, M. e Tatschl, A.** Processing of Rolling Technologies for Alloy 718. [A. do livro] E. A. Loria. *Superalloys 718, 625 and Derivatives*. s.l. : The Minerals, Metals and Materials Society, 2005, pp. 111-121.

56. **ASTM International.** ASTM Standard E8. *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials [Metric]*. West Conshohocken, PA : s.n., 2008. DOI: 10.1520/E0008_E0008M.

57. —. ASTM Standard A370. *Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products*. West Conshohocken, PA : s.n., 2012. DOI: 10.1520/A0370-12A.

58. —. ASTM Standard E112. *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size*. West Conshohocken, PA : ASTM International, 2004.

59. **Siqueira, R. N. C.** *Modelagem termodinâmica de escórias contendo TiO₂: modelo quasi-químico modificado de Kapoor-Frohberg-Gaye*. Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia, PUC-Rio. Rio de Janeiro - RJ : s.n., 2005. p. 271, Dissertação de Mestrado.