

FERNANDO CERQUEIRA PIMENTA JUNIOR

TRANSFORMAÇÕES DE FASE NO ESTADO SÓLIDO DO AÇO  
INOXIDÁVEL SUPERFERRÍTICO 28%Cr-4%Ni-2%Mn-Nb

( DIN W.Nr. 1.4575 )

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

Área de Concentração:

Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Orientador:

Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha

Professor Titular do Departamento de Engenharia

Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da

Universidade de São Paulo.

São Paulo

2001

Dedico este trabalho à minha mulher, Cristina,  
e às minhas filhas, Karina e Bruna.

## Agradecimentos

Agradeço ao meu amigo e orientador, Prof. Dr. Angelo Fernando Padilha, pelo grande empenho que sempre dedicou a este projeto, e pela sua enorme paciência e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio (bolsa de doutoramento) que viabilizou este trabalho.

À FAPESP pela concessão do "Auxílio à Pesquisa" (Processo Nº 99/04441-2), no qual esta tese esteve incluída.

Ao amigo Marcio Ferreira Hupalo pela ajuda sempre presente durante todo o projeto.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, em especial ao Dr. Nelson Batista da Lima pelo auxílio nos trabalhos de textura e difração de raios x e ao amigo Nildemar A. M. Ferreira, pelo auxílio nos trabalhos de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Dr. Wolfgang Klaus Reick pela cooperação científica e pelo apoio nos trabalhos de microscopia eletrônica de transmissão.

Ao Dr. Fulvio Siciliano Jr. e ao Dr. Julio César Dutra pelas discussões sobre recristalização secundária.

Ao Prof. Dr. José Deodoro T. Capocchi pelas sugestões e pela revisão do "abstract".

A colega Priscilla Toschi Gemperle pelo auxílio nos trabalhos de tenacidade à fratura.

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

Transformações de fase no estado sólido do aço inoxidável superferrítico  
28%Cr-4%Ni-2%Mn-Nb (DIN W. Nr. 1.4575)

*Fernando Cerqueira Pimenta Junior*

## ERRATA

Localização no texto	Onde se lê	Leia-se
Página 13, Tabela 2, linha 6, (em branco)		A12
Página 45, última linha	236,0 ±7,9	236,0 ±8,0
Página 64, linha 5	,podem ser realizadas	
Página 66, item 4.2.4	Efeito da fase sigma na tenacidade	Efeito da fase sigma no modo de fratura
Página 89, item 4.4.1	Efeito de alfa linha (α') na tenacidade	Efeito de alfa linha (α') no modo de fratura
Página 89, linha 1	O efeito de alfa linha (α') na tenacidade	O efeito de alfa linha (α') no modo de fratura
Página 89, linha 7	do tipo transgranular trinca e atravessou	do tipo transgranular e a trinca atravessou

Substitua a Tabela 8 da página 60 pela Tabela 8 abaixo:

Tabela 8: Valores de k e B, da equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov, obtidos a partir de medidas de metalografia quantitativa.

Temperatura (°C)	k	B
600	(2,39)*	$1,8 \times 10^{-17}$
650	1,82	$6,6 \times 10^{-12}$
700	1,81	$1,05 \times 10^{-10}$
800	1,21	$1,4 \times 10^{-6}$
850	1,17	$3,3 \times 10^{-6}$
900	1,01	$6,2 \times 10^{-6}$

\* Foi suposta uma fração volumétrica (Fv) máxima de 0,75.

## Sumário

Dedicatória	
Agradecimentos	
Sumário	
Lista de figuras	
Lista de tabelas	
Resumo	
Abstract	
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Os Diagramas de equilíbrio pertinentes	7
1.2 As principais transformações de fase nos aços superferríticos	13
1.2.1 A fase alfa linha ( $\alpha'$ )	14
1.2.2 A fase sigma ( $\sigma$ )	17
1.2.3 A Fase qui ( $\chi$ )	20
1.2.4 Outras fases	22
1.2.5 Diagramas TTT	24
1.3 Estudos de textura em aços ferríticos com ênfase nos inoxidáveis ferríticos	27
2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Materiais	38
3.2 Tratamentos térmicos	38
3.3 Técnicas de análise microestrutural	39
3.3.1 Microscopia óptica	40

40	3.3.2	Microscopia eletrônica de varredura
41	3.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão
42	3.3.4	Difração de raios x
42	3.3.5	Medidas magnéticas (ferritoscópico)
43	3.3.6	Medidas de dureza e microdureza
43	3.3.7	Ensaio de ruptura para estudo de propagação de trincas
45	4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO
45	4.1	Caracterização microestrutural inicial das amostras
52	4.2	Precipitação de fase sigma
52	4.2.1	Locais, morfologias e sequência de precipitação
58	4.2.2	Cinética de precipitação
62	4.2.3	Diagramas TTT
66	4.2.4	Efeito da fase sigma na tenacidade
73	4.2.5	Dissolução da fase sigma
77	4.3	Precipitação de outras fases intermetálicas: Laves e $\chi$
83	4.4	Formação de alfa linha ( $\alpha'$ )
89	4.4.1	Efeito de alfa linha ( $\alpha'$ ) na tenacidade
94	4.4.2	Dissolução de alfa linha ( $\alpha'$ )
97	5.	CONCLUSÕES
100	6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## Lista de figuras

- Figura 1:** Faixas concentração de cromo e de níquel (em porcentagem em peso) dos principais tipos de aços inoxidáveis [3].
- Figura 2:** Faixas concentração de cromo e de carbono dos principais tipos de aços inoxidáveis [3].
- Figura 3:** Curvas tensão *versus* deformação (ensaio de tração) comparativas de vários tipos de aços inoxidáveis e do ferro puro [3].
- Figura 4:** Variação da resistência ao impacto versus temperatura para aços inoxidáveis austeníticos, duplex (ferríticos-austeníticos) e ferríticos [3].
- Figura 5:** Diagrama de equilíbrio Fe-Cr [11].
- Figura 6:** Corte isotérmico a 650°C do diagrama Fe-Cr-Mo [12].
- Figura 7:** Vista tridimensional do diagrama Fe-Cr-Ni [13].
- Figura 8:** Cortes isotérmicos a 1093 e a 816°C do diagrama F-Cr-Ni-Mo para 70% de Fe [14,15].
- Figura 9:** Cortes do diagrama Fe-Cr-Mo para 20%Cr (a), 24%Cr (b) e 28%Cr (c) [51].
- Figura 10:** Diagramas TTT para ligas contendo 20(a), 24(b) e 28%(c) de cromo e 0 (i), 2 (ii) e 3,5% (iii) de molibdênio [57].
- Figura 11:** Efeito do molibdênio na formação das fases sigma ( $\sigma$ ) e qui ( $\chi$ ) no sistema Fe-28%Cr-Mo [10,57].
- Figura 12:** Representação de algumas fibras e orientações no espaço de Euler, nanoatacação de Bunge [58,59].
- Figura 13:** Representação esquemática do mecanismo de “roping”: a) antes da laminação segundo Chao [67]; b) depois da laminação segundo Chao [67]; c) antes da laminação segundo Takechi e co-autores [68]; d) depois da laminação segundo Takechi

e co-autores [68]. CC = "cube-on-corner"; CF = "cube-on-face"; RD = "rolling

direction"; TD = "transversal direction";

**Figura 14:** Corpo de prova utilizado no estudo de fraturas e propagação de trincas [80].

**Figura 15:** Amostra solubilizada a 1050 °C por minutos e resfriada em água. Superfície

de laminação. Microscopia óptica. Ataque V2A-Beize.

**Figura 16:** Difratoograma de raios x da amostra solubilizada a 1050 °C por minutos e

resfriada em água. Superfície de laminação. Radiação Cu K $\alpha$ .

**Figura 17:** Figuras de pólo obtidas utilizando-se um goniômetro de Textura. Com

radiação Mo K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 0,007093$  nm): a) (200) e b) (110).

**Figura 18:** Amostra envelhecida a 800°C por 4 horas (a), 8,5 horas (b), 18,5 horas (c),

26,5 horas (d), 48 horas (e), 64,3 horas (f). Microscopia óptica. Ataque KOH

eletrolítico.

**Figura 19:** Amostras envelhecidas em diferentes temperaturas por cerca de 60 horas:

600°C por 60 horas (a); 700°C por 58 horas (b); 800°C por 64 horas e 900°C por 57

horas. Microscopia óptica. Ataque V2A-Beize.

**Figura 20:** Difratoograma de raios x da amostra envelhecida a 850°C por 94 horas

e 15 minutos e resfriada em água. Superfície de laminação. Radiação Cu K $\alpha$ .

**Figura 21:** Variação da dureza, do magnetismo e da fração volumétrica de fase sigma

para a temperatura de 850°C em função do tempo de precipitação.

**Figura 22:** Variação da fração transformada de fase sigma, determinada a partir de

medidas magnéticas, em função do tempo de precipitação para várias temperaturas.

**Figura 23:** Diagrama TTT para precipitação de fase sigma. As linhas representam 10,

50 e 90% de transformação, obtidas a partir de medidas magnéticas.

**Figura 24:** Diagrama TTT para precipitação de fase sigma. As linhas representam 10,

50 e 90% de transformação, obtidas a partir de metalografia quantitativa.



**Figura 25:** Comparação entre as técnicas de dureza, magnetismo e metalografia quantitativa na determinação de diagramas TTT para precipitação de fase sigma para 10% de transformação (a), 50% de transformação (b) e 90% de transformação (c).

**Figura 26:** Amostra contendo fase sigma (850°C por 94h), ataque V2A, aumento de 200x, microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).

**Figura 27:** Amostra da figura 26 (850°C por 94h), ataque V2A, aumento de 200x, microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).

**Figura 28:** Amostra das figuras 26 e 27 (850°C por 94h), microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura 14).

**Figura 29:** Amostra contendo fase sigma (850°C por 4h), ataque V2A, aumento de 200x, microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).

**Figura 30:** Amostra da figura 29 (850°C por 4h), ataque V2A, aumento de 200x, microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).

**Figura 31:** Amostra das figuras 29 e 30 (850°C por 4h), aumento de 1250x, microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura 14).

**Figura 32:** Influência do teor de níquel na temperatura de transição dúctil-frágil de um aço inoxidável superferítico experimental do tipo 29%Cr-4%Mo-0,5%Nb. Ensaio

realizado em amostras com 2 mm de espessura [9].

**Figura 33:** Micrografias obtidas por microscopia óptica: (a) estado inicial solubilizado (S); (b) S + envelhecimento a 850°C por 94 horas e 15 minutos (P); (c) S + P + recozimento a 935°C por 24 horas; (d) S + P + recozimento a 958°C por 21 horas e 40 minutos; (e) S + P + recozimento a 1014°C por 4 horas; (f) após recozimento a 1040°C por 4 horas.

**Figura 34:** Condições de temperatura e de tempo de recozimento (diagrama TTT) para

as quais ocorreu recristalização secundária em material previamente tratado a 850°C por

94 horas e 15 minutos.

**Figura 35:** Difratoograma de raios x da amostra de fase qui ( $\chi$ ) homogeneizada por 24

horas a 1100°C. Radiação Cu K $\alpha$ .

**Figura 36:** Amostra solubilizada e envelhecida a 850°C por 4h, ataque V2A,

microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados.

**Figura 37:** Espectros de dispersão de energia da matriz (a) e dos precipitados finos

presentes nos contornos de grão (b) da micrografia da figura 36.

**Figura 38:** Variação da dureza Vickers (medida realizada com carga 0,5 kg) com o

tempo de envelhecimento a 475 °C.

**Figura 39:** Diagrama Temperatura-Tempo-Transformação do aço DIN W. Nr. 1,4575

para alfa linha ( $\alpha'$ ) [44,45].

**Figura 40:** Amostra tratada a 475°C por 811h, ataque V2A, aumento de 100x,

microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).

**Figura 41:** Amostra tratada a 475°C por 811h, Microscopia eletrônica de transmissão.

Aumentos originais para um tamanho de fotografia de 60 mm X 90 mm:a) 38.000

vezes; b) 50.000 vezes; c) 88.000 vezes e d) 150.000 vezes.

**Figura 42:** Amostra C (475°C por 811h), ataque V2A, aumento de 50x, microscopia

óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).

**Figura 43:** Amostra C (475°C por 811h), ataque V2A, aumento de 200x, microscopia

óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).

**Figura 44:** Amostra envelhecida a 475°C por 811h, ataque V2A, aumento de 1000x,

microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Vista de topo (plano

X, vide figura 14).

**Figura 45:** Amostra envelhecida a 475°C por 811h, aumento de 300x, microscopia

eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura

14).

**Figura 46:** Amostra envelhecida a 475°C por 811h, aumento de 1000x, microscopia

eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura

14).

**Figura 47:** Amostra envelhecida a 475°C por 811h, aumento de 8000x, microscopia

eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura

14).

**Figura 48:** Amostra envelhecida a 475°C por 811h, aumento de 8000x, microscopia

eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura

14).

**Figura 49:** Variação da dureza Vickers (com carga de 0,5 kg) com o tempo de

tratamento para três temperaturas. Amostra inicialmente tratada a 475°C por 811 horas.

## Lista de tabelas

- Tabela 1:** Algumas composições típicas de aços inoxidáveis ferríticos em porcentagem em peso, extraídas da referência [5].
- Tabela 2:** Principais fases presentes nos aços inoxidáveis ferríticos.
- Tabela 3:** Algumas fibras e orientações importantes (DL = RD = Direção de laminação; DN = ND = Direção normal; DT = TD = Direção transversal)
- Tabela 4:** Composição química, em porcentagem em peso, do aço inoxidável utilizado.
- Tabela 5 :** Comparação entre as intensidades medidas na amostra e as apresentadas no cartão JCPs Nº 6-0696 para o ferro alto puro.
- Tabela 6:** Composição química (em porcentagem em peso) da fase sigma e da matriz ferrítica determinadas por análise por dispersão de energia na amostra envelhecida por 94 horas a 850°C.
- Tabela 7:** Frações volumétricas (FV) percentuais máximas de fase sigma em função da temperatura, determinadas por metalografia quantitativa.
- Tabela 8:** Valores k, da equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov, obtidos a partir de medidas de metalografia quantitativa.
- Tabela 9:** Indexação do difratograma da figura 35 ( $\lambda$  Cu K $\alpha$ 1 = 1,540562 Å;  $\lambda$  Cu K $\alpha$ 2 = 1,544390 Å).
- Tabela 10:** Valores de dureza Vickers de amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo detalhado das modificações microestruturais que ocorrem no aço inoxidável superferrítico DIN X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (Werkstoff-Nr. 1.4575), em uma ampla faixa de temperaturas e com auxílio de numerosas técnicas complementares de análise microestrutural. Após solubilização a 1050°C, foram realizados tratamentos térmicos de recozimento em quatro faixas de temperaturas, com diferentes objetivos: i) tratamentos térmicos para a formação de alfa linha ( $\alpha'$ ), realizados a 475°C; ii) tratamentos térmicos para dissolução de alfa linha ( $\alpha$ ), realizados na faixa de 550 a 650°C; iii) tratamentos térmicos de precipitação de fases intermetálicas, na faixa de 600 a 900 °C e iv) tratamentos térmicos para dissolução de fase sigma ( $\sigma$ ), na faixa de 935 a 1040°C. As principais técnicas experimentais utilizadas foram: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios x para análise cristalográfica de fases, difração de raios x para análise de textura da ferrita, análise por dispersão de energia (no MEV) das fases presentes, análise de microtextura por difração de elétrons retroespalhados (no MEV), medidas de magnetismo com ferritoscópio e medidas de dureza e de microdureza Vickers. A precipitação de fase sigma ( $\sigma$ ) foi estudada detalhadamente e diagramas TTT foram determinados. Uma segunda fase intermetálica, provavelmente a fase de Laves  $Fe_2(Mo,Nb)$ , foi detectada em pequenas quantidades nos contornos de grãos. A presença de fase sigma causou acentuada perda de tenacidade e propagação de trincas foi estudada em corpo de prova especial. A dissolução de sigma

## Resumo

**Transformações de fase no estado sólido de aço inoxidável superferrítico 28%Cr-4%Ni-2%Mo-Nb (DIN W. Nr. 1.4575)**

causou o fenômeno de recristalização secundária em uma estreita faixa de temperaturas. A cinética de formação de alfa linha ( $\alpha'$ ) foi estudada a 475°C até pouco mais de 800 horas. A presença de alfa linha ( $\alpha'$ ) causou acentuada perda de tenacidade e ocorrência de fratura do tipo clivagem. Recozimentos na faixa de 550 a 650°C por 2 a 6 horas restituem grande parte da tenacidade perdida pela formação de alfa linha ( $\alpha'$ ). Finalmente, sugestões para o ajuste da composição do aço estudado foram apresentadas.

A study of solid state phase transformations in a superferritic stainless steel of the type Fe-28%Cr-4%Ni-2.5%Mo-0.3%Nb (DIN W. Nr. 1.4575)

### Abstract

The main objective of the present work is the detailed study of the microstructural modifications that happen in the superferritic stainless steel DIN X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (Werkstoff-Nr. 1.4575), in a wide range of temperatures. Numerous complementary techniques of microstructural analysis have been used. After solution annealing at 1050°C, heat treatments were carried out in four different ranges of temperatures, with various objectives: i) heat treatments at 475°C for the formation of alpha prime ( $\alpha'$ ); ii) heat treatments in the temperature range from 550 to 650°C, for the alpha prime ( $\alpha'$ ) dissolution; iii) heat treatments between 600 and 900°C for intermetallic phases precipitation and iv) heat treatments for sigma phase dissolution, from 935 to 1040°C. The most important experimental techniques used were: optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy, x-rays diffraction phase analysis, x-rays diffraction texture analysis of the ferrite phase, energy dispersive chemical analysis (SEM) of the phases, microtexture analysis by electron back scatter diffraction (EBSD/SEM), magnetic measurements by using a ferritoscope and Vickers hardness and microhardness measurements. The sigma phase precipitation ( $\sigma$ ) was studied in full detail and TTT diagrams were established. An additional intermetallic phase, probably the  $Fe_2(Mo,Nb)$  Laves phase, was detected in small amounts at grain boundaries. The presence of sigma phase caused accentuated loss of toughness and the crack propagation across the microstructure was studied in special designed samples.

The sigma phase dissolution caused the occurrence of secondary recrystallization phenomena in a narrow range of temperatures. The alpha prime ( $\alpha'$ ) formation kinetics was studied at 475°C for about 800 hours. The presence of alpha prime ( $\alpha'$ ) caused accentuated loss of toughness and led to the occurrence of cleavage type fracture. Annealing between 550 and 650°C from 2 to 6 hours restores great part of the toughness lost by the formation of alpha prime ( $\alpha'$ ). Finally, suggestions for the adjustment of the composition of the studied steel are presented.



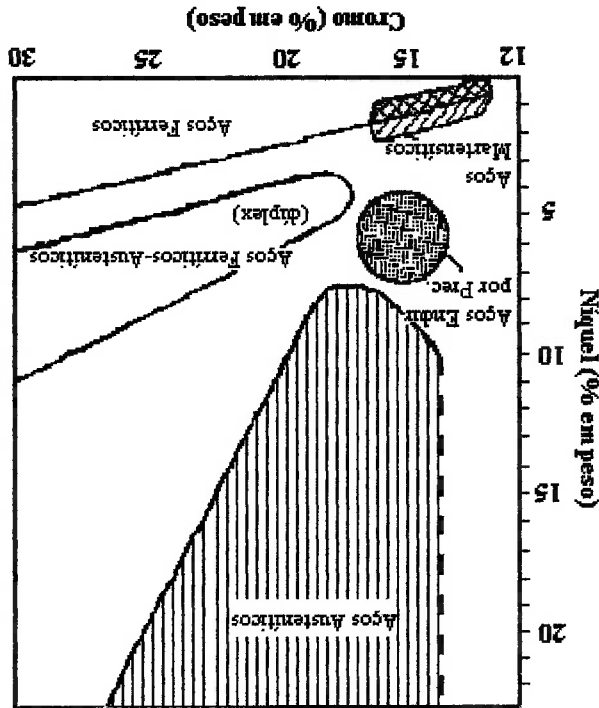
## 1. INTRODUÇÃO

O descobrimento dos principais tipos de aços inoxidáveis (martensíticos, austeníticos e ferríticos) ocorreu [1,2] quase que simultaneamente por volta de 1911/12. Os aços inoxidáveis martensíticos do tipo 12%Cr-0,2%C foram descobertos por H. Brearley em 1912, em Sheffield, na Inglaterra. Os aços inoxidáveis austeníticos foram desenvolvidos em Essen, nos laboratórios da empresa Krupp, que deu entrada no pedido de patente em outubro de 1912. Em setembro de 1911, Christian Dantszen, iniciava nos EUA suas experiências com ligas ferríticas contendo de 14 a 16% Cr e baixo teor de carbono (0,007%  $\leq$  C  $\leq$  0,015%), preparadas utilizando-se cromo e ferro-cromo obtidos por redução aluminotérmica. A produção de cromo e ferro-cromo de baixo teor de carbono, obtidos por redução aluminotérmica, havia sido patenteada na Alemanha por H. Goldschmidt, em 1892. Como veremos mais adiante, o desenvolvimento dos aços inoxidáveis ferríticos sempre esteve condicionado pela obtenção de ligas com baixo teor de intersticiais, especialmente de carbono. As figuras 1 e 2 situam os tipos mais comuns de aços inoxidáveis em função dos teores de cromo, níquel e carbono dos mesmos [3].

É habitual, ao analisar-se a evolução dos aços inoxidáveis ferríticos, classificá-los em gerações [4]. A primeira geração de aços inoxidáveis ferríticos foi desenvolvida nas primeiras décadas do século XX, quando os processos de descarbonação ainda eram muito ineficientes e por esta razão o carbono e, conseqüentemente, o cromo, eram relativamente altos. Os principais representantes desta geração são os aços AISI 430 e AISI 446 (vide tabela 1). Aços desta primeira geração não são totalmente ferríticos em toda faixa de composições e temperaturas [6]. A segunda geração de aços inoxidáveis ferríticos tem carbono e nitrogênio mais baixos e contém elementos fixadores de carbono e nitrogênio, como é o caso do titânio. Além disto, eventualmente em

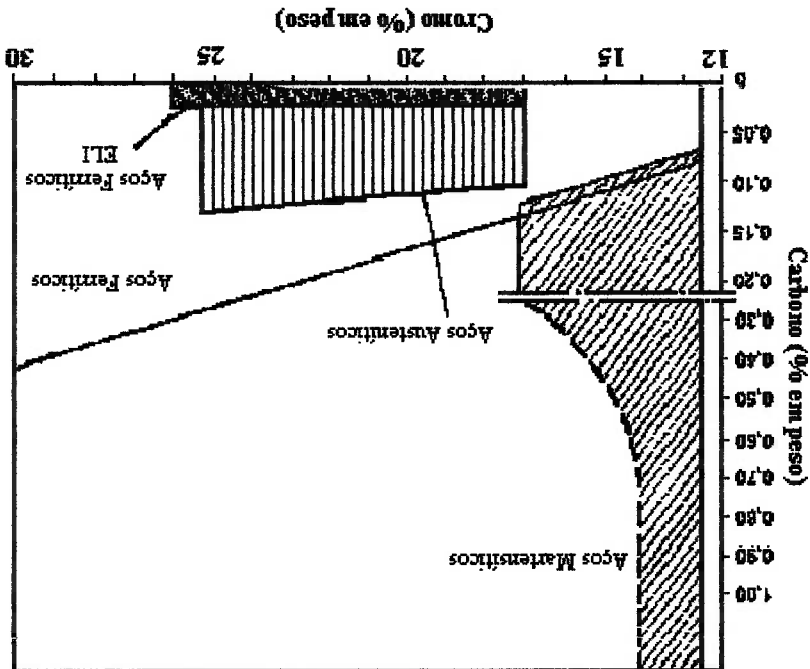
principais tipos de aços inoxidáveis [3].

Figura 1: Faixas concentração de cromo e de níquel (em porcentagem em peso) dos



Por estas razões, esta geração tem microestrutura completamente ferrítica. O aço AISI 409 é um representante típico desta segunda geração. A terceira geração de aços inoxidáveis ferríticos surgiu por volta de 1970 e já usufruiu das técnicas mais eficientes de descarbonuração. Eles apresentam teores de carbono e nitrogênio tipicamente da ordem de 0,02% ou até mais baixos, são estabilizados com titânio ou nióbio e frequentemente contém molibdênio. O representante típico desta geração é o aço AISI 444. O desenvolvimento dos processos metalúrgicos de redução de carbono em larga escala,

principalmente de átomos intersticiais, muito baixo. inoxidáveis [3]. Aços ELI (extra-low-impurity) são aços com teor de impurezas, Figura 2: Faixas concentração de carbono e de cromo e de principais tipos de aços



excesso em solução sólida, é um elemento alfa gênico.

As figuras 3 e 4 compararam as propriedades mecânicas dos diversos grupos de aços inoxidáveis. Na figura 3, pode-se notar que, do ponto de vista de resistência mecânica, os inoxidáveis ferríticos não apresentam características especialmente

Elementos/ Aço	C	Cr	Mo	Ni	Outros Elementos
AISI 430	≤0,12	16,0-18,0	---	≤ 0,75	
AISI 446	≤0,20	23,0-27,0	---	---	N≤0,25
AISI 409	≤0,08	10,6-11,75	---	≤0,5	6xC≤T≤0,75
AISI 444	≤0,025	17,5-19,5	1,75-2,50	≤1,0	Nb+Ti≥0,20+4x(C+N)
AISI 448	≤0,01	28,0-30,0	3,50-4,20	2,00-2,50	C+N≤0,025
W. Nr. 1.4575	≤0,015	26,0-30,0	1,80-2,50	3,00-4,50	12xC≤Nb≤1,20

em peso, extraídas da referência [5].

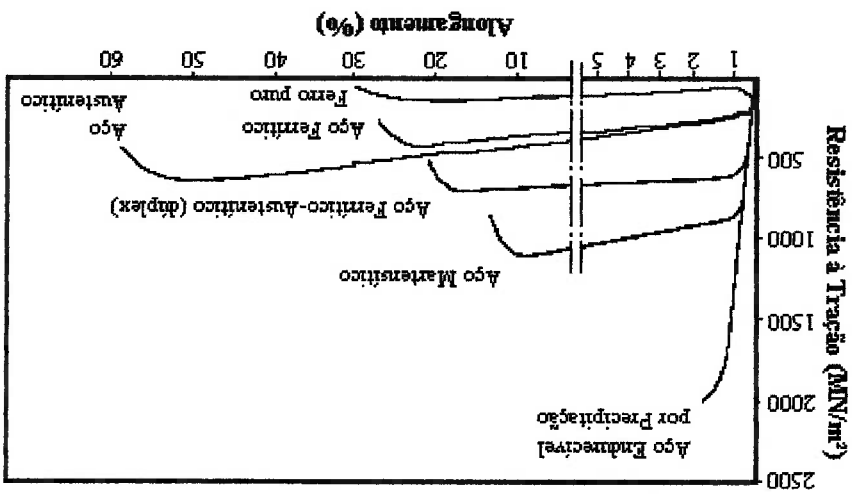
Tabela 1: Algumas composições típicas de aços inoxidáveis ferríticos em porcentagem

geração.

Os aços 28Cr-4Ni-2Mo-Nb e 29Cr-4Mo-2Ni da tabela 1 são representantes típicos desta geração. O principal efeito do níquel é o de melhorar a tenacidade, embora ele também desempenhe papel positivo na resistência à corrosão em condições redutoras e melhore a resistência à corrosão por pites e em frestas [7]. Os valores acima de 25%, assim como as adições de molibdênio (elemento ferritizante forte) levaram ao desenvolvimento dos aços *superferríticos*. Além disto, a combinação de alto cromo, alto molibdênio e baixo carbono, permitiu a adição de níquel, sem que ocorresse a desestabilização da ferrita. O principal efeito do níquel é o de melhorar a tenacidade, embora ele também desempenhe papel positivo na resistência à corrosão em condições redutoras e melhore a resistência à corrosão por pites e em frestas [7]. Os aços 28Cr-4Ni-2Mo-Nb e 29Cr-4Mo-2Ni da tabela 1 são representantes típicos desta geração.

A figura 4 apresenta a variação da resistência ao impacto versus temperatura para aços inoxidáveis austeníticos, duplex (ferríticos-austeníticos) e ferríticos [3]. Pode-se observar na figura 4 que os aços inoxidáveis ferríticos apresentam temperatura de transição frágil-ductil relativamente alta. Deve-se mencionar ainda que a temperatura de transição frágil-ductil depende fortemente do teor de elementos intersticiais, principalmente carbono e nitrogênio, do aço.

tipos de aços inoxidáveis e do ferro puro [3].  
 Figura 3: Curvas tensão versus deformação (ensaio de tração) comparativas de vários



vantajosas. Além disto, a figura 3 não mostra com clareza que os inoxidáveis austeníticos apresentam coeficiente de encruamento significativamente maior que os aços ferríticos. Eles apresentam uma combinação razoável de resistência mecânica e de ductilidade.

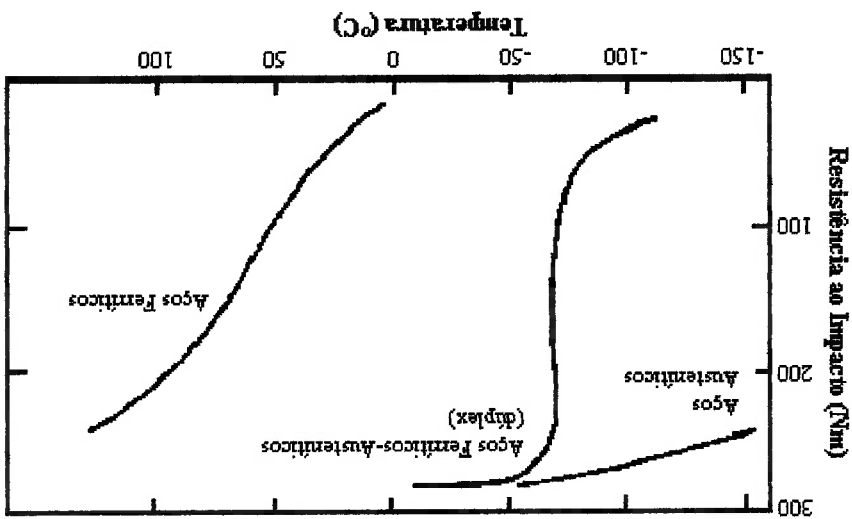
tem algumas consequências negativas quanto à estabilidade microestrutural [4,9,10].  
A presença de altos teores de elementos de liga nos aços inoxidáveis ferríticos

papel e celulose e em instalações de dessalinização.

ions cloreto [8]. Suas maiores aplicações ocorrem na indústria química, petroquímica, à corrosão em frestas ("crevice corrosion") e à corrosão sob tensão em meios contendo corrosão. Eles têm excelentes resistências à corrosão generalizada, à corrosão por pites, selecionados para numerosas aplicações principalmente devido às suas resistências à austeníticos. Os inoxidáveis ferríticos, especialmente os superferríticos, são térmicos e apresentam coeficiente de encurvamento baixo, em comparação com os razoáveis. Além disto, os inoxidáveis ferríticos não são endurecíveis por tratamentos outros tipos de aços inoxidáveis pelas suas propriedades mecânicas, as quais são apenas Do exposto acima, pode-se concluir que os aços ferríticos não se destacam dos

austeníticos, duplex (ferríticos-austeníticos) e ferríticos [3].

Figura 4: Variação da resistência ao impacto versus temperatura para aços inoxidáveis



Os diagramas de fases são de grande valia na previsão das fases presentes nas ligas metálicas. Duas limitações, no entanto, restringem sua utilidade. A primeira delas

### 1.1 Os diagramas de equilíbrio pertinentes

de partida os diagramas de equilíbrio pertinentes.

revisão bibliográfica sobre as transformações de fase mencionadas, tendo como ponto sobre a ocorrência de recristalização secundária neste aço. Em seguida, será feita uma esclarecidos. Além disto, não encontrou-se na literatura nenhum estudo sistemático outro lado, muitos aspectos e mecanismos de precipitação não foram ainda Se por um lado, a ocorrência dessas fases no aço em questão é esperada, por acima mais críticos em um aço ferrítico em comparação com um austenítico.

muito mais rápida na ferrita do que na austenita, torna os fenômenos mencionados A granulação grosseira também está associada com perda de tenacidade. A difusão solubilização, pode causar crescimento exagerado de grão (recristalização secundária). corrosão. Além disto, a dissolução de fases, durante os tratamentos térmicos de fases na microestrutura tem efeitos negativos tanto na tenacidade como na resistência à chamada fragilização de 475 °C, causada pela fase alfa linha ( $\alpha'$ ). A presença dessas fases sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ). Ferritas contendo mais de 18% de cromo são susceptíveis à superferríticos 28Cr-4Ni-2Mo-Nb e 29Cr-4Mo-2Ni, são susceptíveis à precipitação dos Aços com altos teores de cromo e de molibdênio, como é o caso dos aços

é o número alto de componentes presentes nas ligas comerciais. Por exemplo, mesmo o mais simples dos aços contém pelo menos quatro componentes. Já a disponibilidade de diagramas com quatro ou mais componentes é pequena. Outra a limitação é a dificuldade de se atingir o equilíbrio termodinâmico nos sistemas reais, embora os programas de termodinâmica computacional disponíveis podem ajudar suplantando esta limitação. O interesse deste trabalho está centrado nos aços superferríticos, especialmente no aço superferrítico X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (DIN W. Nr. 1.4575), cujo teor de carbono é muito baixo. Portanto, os diagramas de fases mais relevantes neste caso são: Fe-Cr, Fe-Cr-Mo, Fe-Cr-Ni e Fe-Cr-Ni-Mo os quais serão apresentados e discutidos brevemente em seguida. Como a difusão nas ligas ferríticas (CCC) é relativamente rápida, pode-se obter as fases de equilíbrio em tratamentos térmicos com duração factível.

Na figura 5 é apresentado o diagrama de equilíbrio Fe-Cr, onde se pode notar o forte carácter ferritizante (alfagênico) do cromo. Além deste aspecto, nota-se a presença de duas outras fases além da ferrita e da austenita: a fase sigma ( $\sigma$ ) e a fase alfa linha ( $\alpha'$ ). Deve-se ressaltar neste ponto que a utilização do termo "fase" para alfa linha ( $\alpha'$ ) é pouco rigorosa em vista do domo de imiscibilidade exibido no diagrama da figura 5. A fase sigma é um composto intermetálico duro e frágil de estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, contendo 30 átomos na sua célula unitária. A fase alfa linha tem estrutura CCC e é rica em cromo.



Figura 6: Corte isotérmico a 650°C do diagrama Fe-Cr-Mo [12].

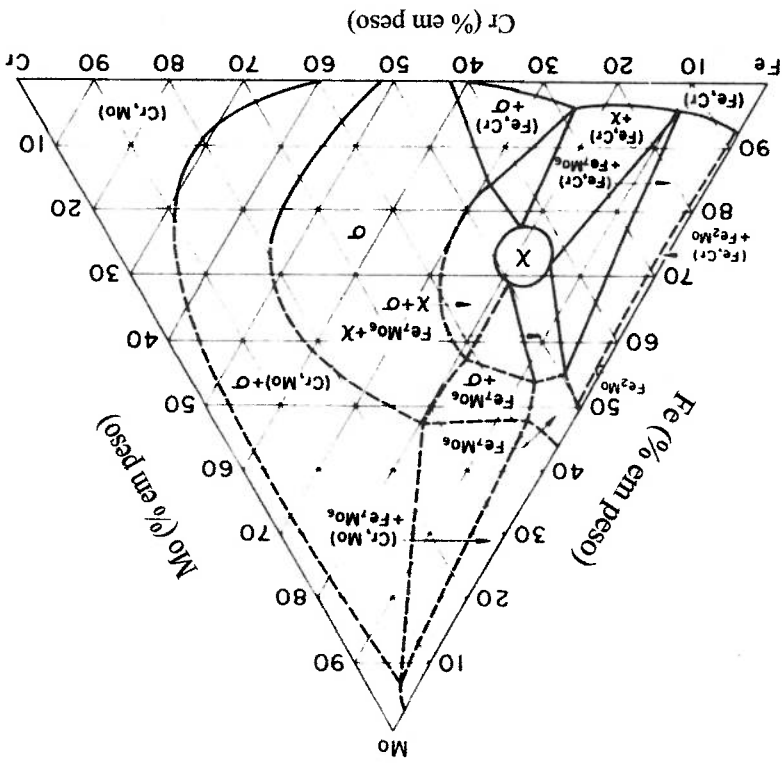


Figura 5: Diagrama de equilíbrio Fe-Cr [11].

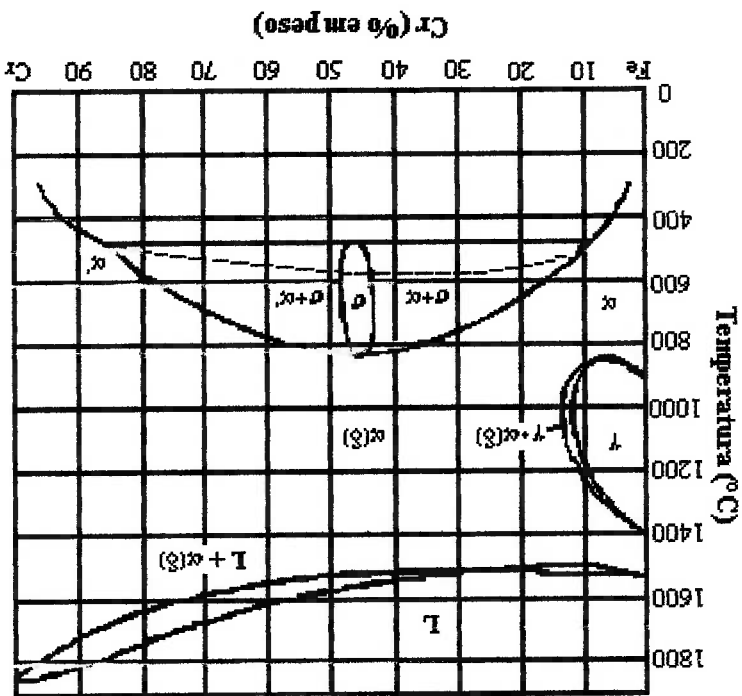
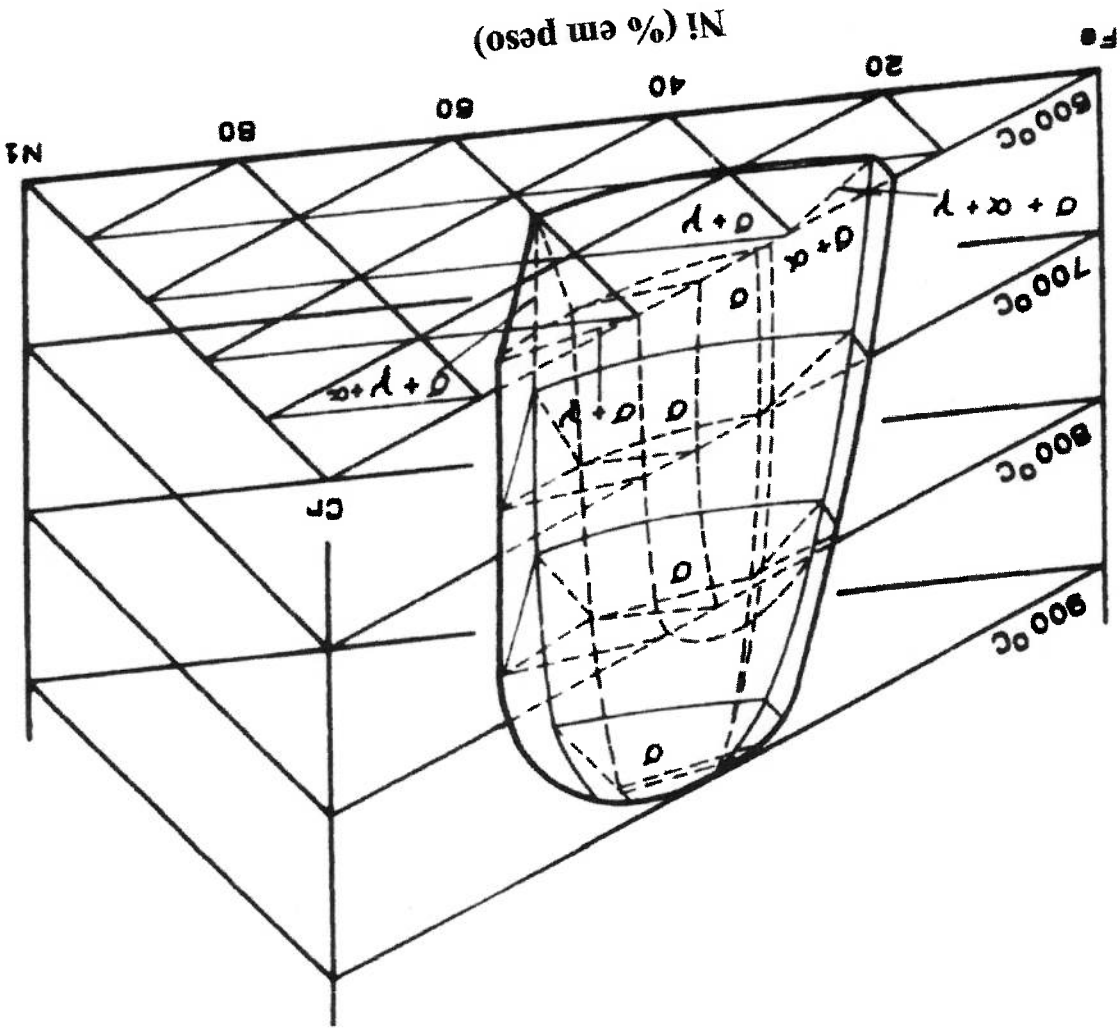


Figura 7: Vista tridimensional do diagrama Fe-Cr-Ni [13].



que a fase sigma não é estável acima de 900°C.

pode notar o forte caracter austenitizante (gamagênico) do níquel. Além disto, nota-se A figura 7 apresenta uma vista tridimensional do diagrama Fe-Cr-Ni, onde se

fase  $\mu$  ( $Fe_7Mo_6$ ) não ocorre.

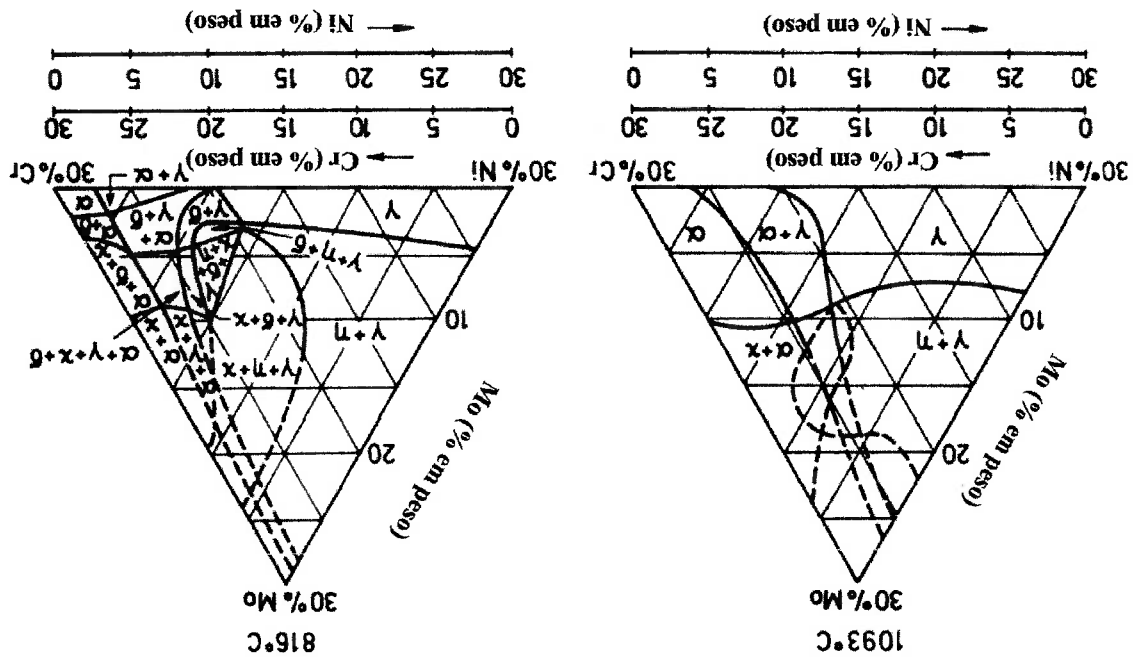
Para os teores de molibdênio encontrados nos aços inoxidáveis ferríticos comerciais, a a fase de Laves  $\eta$  ( $Fe_2Mo$ ), a fase  $\mu$  ( $Fe_7Mo_6$ ) e a fase intermetálica  $\chi$  ( $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ ). amplia o campo de existência da fase sigma e causa o aparecimento de três outras fases: A figura 6 revela que a adição de Mo ao sistema Fe-Cr estabiliza a ferrita,

A figura 8 apresenta cortes isotérmicos do diagrama Fe-Cr-Ni-Mo a 1093 e a 816°C para 70% de ferro. É interessante analisar a posição de uma liga contendo 4% de níquel e 2% de molibdênio, similar ao aço X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (DIN W. Nr. 1.4575), no sistema 70%Fe-Cr-Ni-Mo. Utilizando-se todos os cortes isotérmicos (1204, 1093, 982, 899 e 816°C) disponíveis na referência [14], pode-se concluir que após tratamento térmico de solubilização a 1050°C, esta liga deve ser totalmente ferrítica. Por outro lado, quando tratada termicamente abaixo de 900°C, uma liga contendo 4% de níquel e 2% de molibdênio pode cair dentro tanto do campo bifásico ( $\alpha+\sigma$ ), como dentro do campo trifásico ( $\alpha+\sigma+\gamma$ ). Portanto, enquanto a precipitação de fase sigma é praticamente certa, a formação de austenita durante o envelhecimento do aço X 1 CrNiMoNb 28 4 2 abaixo de 900°C não pode ser descartada. Ainda com auxílio do diagrama da figura 8, pode-se concluir que o teor de molibdênio do aço não é suficiente para propiciar a formação de fases mais ricas em molibdênio tais como  $\chi$ ,  $\eta$  e  $\mu$ , em ordem decrescente de probabilidade. Portanto, a formação de fase  $\chi$  em ligas com menos de 3% de molibdênio e 4% de níquel é pouco provável.

A presença de Mn e Si nos aços inoxidáveis ferríticos, não causa o aparecimento de nenhuma fase extra. O Mn é gamagênico, enquanto o silício é alfa gênico. Por outro lado, a presença de titânio nos aços inoxidáveis causa o aparecimento de três fases: TIC, TIN e  $Ti_4C_{2S_2}$ . A presença de nióbio causa o aparecimento do carbonitrreto Nb(C,N). A presença de carbono mais alto em algumas composições pode acarretar a presença de  $M_{23}C_6$ . A tabela 2 apresenta algumas características das principais fases que ocorrem nos aços inoxidáveis ferríticos.

[14,15].

Figura 8: Cortes isotérmicos a 1093 e a 816°C do diagrama F-Cr-Ni-Mo para 70% de Fe



Neste item serão discutidas as principais transformações de fases que ocorrem nos aços inoxidáveis ferríticos, especialmente naqueles contendo teor de cromo mais alto, como é o caso dos aços superferríticos. Procurar-se-á também, quando existirem

## 1.2 As principais transformações de fase nos aços superferríticos

exemplo,  $Fe_2(Nb, Mo)$ .

inoxidáveis são do tipo  $MgZn_2$ :  $Fe_2Mo$ ,  $Fe_2Nb$  e  $Fe_2Ti$  ou combinação delas, por  $(Cu_2Mg)$  e  $C36 (MgNi_2)$ . As fases de Laves que ocorrem mais frequentemente nos aços Deve-se ressaltar que existem três tipos de fases de Laves: C14 ( $MgZn_2$ ), C15

Fase	Estrutura cristalina	Átomos por célula	Grupo espacial	Strukturbericht	Parâmetros de rede (nm)	Composição
$\alpha/\delta$	CCC	2	$Im\bar{3}m$	A2	$a = 0,28664-$ $0,2910$	$(Fe, Cr, Mo)$ ; Matriz
$\gamma$	CFC	4	$Fm\bar{3}m$	A1	$a = 0,3560-0,3610$	$(Fe, Cr, Ni)$
$\sigma$	TCC	30	$P4_2/mmm$	$D8_6$	$a = 0,87-0,92$ $c = 0,4554-0,48$	$(Fe, Ni)_x(Cr, Mo)_y$
$\alpha'$	CCC	2	$Im\bar{3}m$	(A2)	$a = 0,2872-0,2878$	$(Cr, Fe)$ ; $Cr > 2\%Fe$
$\chi$	CCC	58	$I43m$		$a = 0,881-0,895$	$(Fe, Cr)_{36}Cr_{12}Mo_{10}$
Laves	HC	12	$P6_3/mmc$	C14	$a = 0,473-0,483$ $c = 0,772-0,786$	$Fe_2Mo$ ; $Fe_2Nb$ ; $Fe_2Ti$ ; $Fe_2(Mo, Nb, Ti)$
$M_{23}C_6$	CFC	116	$Fm\bar{3}m$	$D8_4$	$a = 1,057-1,068$	$(Cr, Fe, Mo)_{23}C_6$
MC	CFC	8	$Fm\bar{3}m$	B1	$a = 0,4131-0,4698$	$(Ti, Nb, V, Zr, Mo)C_{1-x}$
MN	CFC	8	$Fm\bar{3}m$	B1	$a = 0,4140-0,4577$	$(Ti, Nb, V, Zr, Mo)N_{1-x}$
$M_4C_2S_2$	HC	8	$P6_3/mmc$	$D0_{19}$	$a = 0,320-0,339$ $c = 1,118-1,210$	$(Ti, Zr)_4C_2S_2$

Tabela 2: Principais fases presentes nos aços inoxidáveis ferríticos.

A fragilização dos aços inoxidáveis ferríticos causada pela exposição por volta de 475°C (800F) é discutida na literatura há mais de meio século [16,17]. Ela é atribuída à ocorrência da fase alfa linha ( $\alpha'$ ) na faixa de 300 a 550°C. Esta fase contém principalmente cromo e ferro, mas é mais rica em cromo do que ferro, conforme mostra o diagrama Fe-Cr da figura 5, tem estrutura CCC e é coerente com a ferrita. A fase  $\alpha'$  tem tamanho reduzido, na faixa de 20 a 200 Å, além de grande resistência ao engrossamento, mesmo para tempos longos de exposição. As suas dimensões reduzidas, ao lado da similaridade entre as amplitudes de espalhamento do cromo e do ferro para raios x e elétrons, dificultam sua observação direta, mesmo por microscopia eletrônica de transmissão e sua análise por difração de elétrons e de raios x. Suas dimensões reduzidas dificultam a determinação de sua composição por técnicas de microanálise química. Por esta razão, a utilização de técnicas especiais, tais como espalhamento de baixo ângulo de nêutrons [22,23] e espectroscopia Mössbauer [18 a 21] são frequentemente utilizadas no seu estudo. Por outro lado, a presença da fase  $\alpha'$  tem efeito acentuado nas propriedades mecânicas e de corrosão. Mudanças significativas nas

## 1.2.1 A fase alfa linha ( $\alpha'$ )

informações disponíveis, focalizar a discussão no aço X 1 CRNiMoNb 28 4 2 (DIN W. Nr. 1.4575). A ocorrência da fase  $\alpha'$  (fragilização de 475°C) e a formação da fase  $\sigma$ , por serem as fases mais frequentemente presentes, receberão atenção especial.

características principais a excelente resistência à corrosão por pites em água do mar. importante lembrar que os aços inoxidáveis superferríticos têm como uma de suas também é sensivelmente diminuída pela presença de  $\alpha'$  [26]. Neste aspecto, é determinada por meio de ensaios de polarização cíclica, em solução de 3,5% NaCl, corrosão em solução fervente de ácido nítrico. A resistência à corrosão por pite, Toraute [16] constataram que a presença de  $\alpha'$  diminuiu acentuadamente a resistência à

A resistência à corrosão também é afetada pela presença de alfa linha. Bandel e do tipo cívagem, na temperatura ambiente.

deformação. A ferrita fragilizada pela presença de  $\alpha'$ , em geral, apresenta fratura frágil a [25] e que as linhas de deformação retilíneas mencionadas são na realidade macias de consideram que a ferrita contendo  $\alpha'$  deforma-se predominantemente por maciação [22 empilhamento, como é o caso dos aços inoxidáveis austeníticos. Alguns autores deformação retilíneas, típicas de ligas com estrutura FCC e baixa energia de defeito de escorregamento a alguns poucos planos. Isto causa o aparecimento de linhas de presença das partículas de  $\alpha'$  dificulta a movimentação de discordâncias restringindo o empilhamento facilitam a ocorrência de escorregamento com desvio. Por outro lado, a sistemas de deslizamento da estrutura CCC e sua alta energia de defeito de alta linha apresenta linhas de deformação curvilíneas ("wavy glide"), pois os numerosos enquanto o alongamento e a resistência ao impacto são diminuídas. A ferrita isenta de

A dureza, o limite de escoamento e o limite de resistência são aumentados,

por volta de 590 °C (1100 F) por 1 hora [17].

Estas mudanças nas propriedades físicas podem ser removidas por meio de recozimento propriedades elétricas, na densidade e na força coerciva também tem sido observadas.

A magnitude do efeito de  $\alpha'$  nas propriedades depende principalmente do teor de cromo da liga e é tanto maior quanto maior for o teor de cromo do aço. Por exemplo, nas ligas contendo de 25 a 30% de cromo, o envelhecimento em temperaturas ao redor de 475°C por tempos longos pode causar a duplicação dos valores de dureza [16,27] e a dureza máxima pode atingir ou até superar o valor de 350 HV. Em uma liga contendo 21% de cromo, o aumento máximo de dureza foi da ordem de 80% e a dureza máxima atingida foi de 298 HV [25]. Já em ligas contendo cerca de 18% de cromo, o incremento máximo de dureza é da ordem de 50% [16,28,29].

Se, por um lado, predomina na literatura um certo consenso sobre os efeitos da precipitação de  $\alpha'$  nas propriedades, por outro lado, existe uma ampla discussão [18-29] sobre se o aparecimento da fase  $\alpha'$  é produto de decomposição espinodal ou se dá por nucleação e crescimento. A ocorrência de alfa linha ( $\alpha'$ ) (e a fragilização de 475°C) é em geral apresentada na forma de um diagrama TTT, cujo nariz das curvas de precipitação encontram-se por volta de 475°C. Esta é uma característica comum às transformações de fase que ocorrem por nucleação e crescimento. Folkhard [30] compara as curvas TTT de formação de alfa linha  $\alpha'$  em diversos aços inoxidáveis ferríticos e duplex. Este autor [30] menciona que em aços contendo apenas 12% de cromo são necessárias 10<sup>5</sup> horas para que o fenômeno se manifeste. A medida que o teor de cromo do aço aumenta, o tempo de incubação é reduzido, ou seja, as curvas TTT do tipo C são deslocadas para tempos mais curtos e o intervalo de temperaturas em que a transformação ocorre é ampliado. A deformação a frio aplicada antes do envelhecimento em aços 18Cr-2Mo tem efeito desprezível na fragilização de 475°C, pelo menos quando o fenômeno foi acompanhado por meio de medidas de dureza,



A fase sigma é provavelmente o composto intermetálico mais estudado. Já em 1907, antes mesmo do descobrimento dos aços inoxidáveis, Tammann e Treischke [32] estudaram o sistema Fe-Cr e conjecturaram sobre a existência de um composto intermetálico na faixa de 30 a 50% em peso de cromo. Em 1927, Bain e Griffiths [33] estudaram o sistema Fe-Cr-Ni e encontraram uma fase dura e frágil, a qual eles denominaram constituinte B, de "brittle". Em 1936, Jett and Foote [34] denominaram-

## 1.2.2 A fase sigma ( $\sigma$ )

resistência ao impacto e ensaio de tração [31]. As evidências de que a formação de  $\alpha'$  ocorre por decomposição espínodal parecem concentrar-se nas ligas contendo mais que 20% de cromo [18,22,23,25]. Em ligas contendo teores de 18 e 14% Cr, existem evidências de que a fragilização da ferrita ocorreu por precipitação de  $\alpha'$  em discordâncias [28,29]. Por outro lado, Kuwano e co-autores [20], utilizando resultados de espectroscopia Mössbauer, sugeriram que a adição de 5% de níquel à liga contendo 28% de cromo causava modificação do modo de precipitação de nucleação e crescimento para espínodal. Finalmente, deve-se destacar que os poucos trabalhos [22,23] realizados no aço X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (DIN W. Nr. 1.4575), apresentam evidências de que a formação de  $\alpha'$  no aço do presente estudo ocorre por decomposição espínodal.

na fase sigma ( $\sigma$ ) e em 1951, Bergmann e Shoemaker [35] determinaram cristalograficamente sua estrutura no sistema Fe-Cr.

A precipitação de fase sigma nos aços inoxidáveis pode ocorrer tanto nos tipos austeníticos, como nos ferríticos e nos ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex[2,4]. A precipitação deste intermetálico Fe-Cr-Mo, de estrutura tetragonal com 30 átomos por célula unitária, causa perda de tenacidade e empobrecimento da matriz em cromo e molibdênio.

Nos aços austeníticos, a precipitação geralmente demanda centenas ou até milhares de horas e as frações volumétricas precipitadas são em geral menores que 5% [2,36]. A precipitação neste caso pode ser representada por uma reação comum de precipitação:  $\gamma \rightleftharpoons \gamma^* + \sigma$ , onde  $\gamma^*$  é uma austenita empobrecida em cromo e molibdênio, em comparação com a austenita original. A precipitação ocorre predominantemente nos contornos de grão, especialmente nas junções triplas.

No caso dos inoxidáveis duplex, a precipitação pode se completar em poucas horas e consumir toda a ferrita da microestrutura [37,38]. A precipitação neste caso pode ser representada por uma reação do tipo eutóide:  $\alpha \rightleftharpoons \gamma^* + \sigma$ , onde  $\gamma^*$  é uma austenita empobrecida em cromo e molibdênio em comparação com a austenita não transformada. A precipitação se inicia nas interfaces  $\alpha/\gamma$  e avança no grão ferrítico.

A quantidade, a velocidade e, provavelmente o modo, de precipitação da fase sigma nos aços inoxidáveis ferríticos depende fortemente da composição do aço, especialmente dos teores de cromo e de molibdênio. Aumento nos teores de cromo e de molibdênio desloca o início de precipitação para tempos mais curtos e temperaturas mais altas. Por exemplo, em aços contendo 18% de cromo, a precipitação de sigma

mostraram que a cinética de precipitação de  $\sigma$  é muito mais rápida que nos inoxidáveis austeníticos, mas mais lenta que nos inoxidáveis duplex. Quanto ao tipo de reação, parece razoável esperar que, se o aço não contém elementos austenitizantes, como o níquel, a reação será do tipo:  $\alpha \Rightarrow \alpha^* + \sigma$ , onde  $\alpha^*$  é uma ferrita empobrecida em cromo e molibdênio, em comparação com a ferrita inicial. Por outro lado, se o aço

Estudos recentes [44-46] no aço X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (DIN W. Nr. 1.4575)

adições de titânio e de zircônio a favorecem.

[43] que enquanto as adições de alumínio e de nióbio dificultam a formação de sigma, formação destas duas fases [42]. No aço superferítico Fe-39Cr-2Mo-2Ni foi constatado adições forem suficientemente altas. O cobre também tem efeito retardador na sigma e qui são atrasadas por adições de alumínio e podem ser até eliminadas se as previamente precipitadas. Nana e Cortie [42] constataram que as precipitações das fases (816°C) e tratamentos térmicos a 1900 F (1038°C) causavam dissolução das fases exposição. A temperatura de máxima precipitação situava-se por volta de 1500 F (qui) nos contornos de grão na faixa de 1300 F (704°C) a 1700 F (927°C), após 1 hora de 28Cr-4Mo e Fe-28Cr-4Mo-2Ni. Ele detectou a precipitação de fase sigma (e de fase microestrutura e as propriedades, especialmente a resistência à corrosão, nas ligas Fe-discutida no próximo item (1.2.3). Streicher [41] estudou as relações entre a A adição de molibdênio pode causar também a precipitação da fase qui ( $\chi$ ), que será molibdênio [10], grandes quantidades de sigma precipitam em poucos minutos a 900°C. em apenas 200 horas [40]. Enquanto, em aço contendo 28% de cromo e 5% de contendo 17% de cromo e 2% de molibdênio, a precipitação de sigma ocorre a 600°C ocorre por volta de 550°C e demanda de 1000 a 10.000 horas [39]. Já em um aço

A ocorrência de fase qui ( $\chi$ ) nos aços inoxidáveis ferríticos está condicionada a um teor mínimo de molibdênio, conforme ilustram os diagramas da figura 9. Por exemplo, por volta de 600 °C, cerca de 2% em peso de molibdênio são em princípio suficientes para a formação de fase qui ( $\chi$ ). Por outro lado, o mesmo trabalho [51] destaca que a 700°C, 10000 horas de envelhecimento são insuficientes para que o equilíbrio seja atingido. Portanto, é muito provável que em muitos trabalhos nos quais a presença da fase qui ( $\chi$ ) não foi mencionada, o tempo de envelhecimento não tenha sido

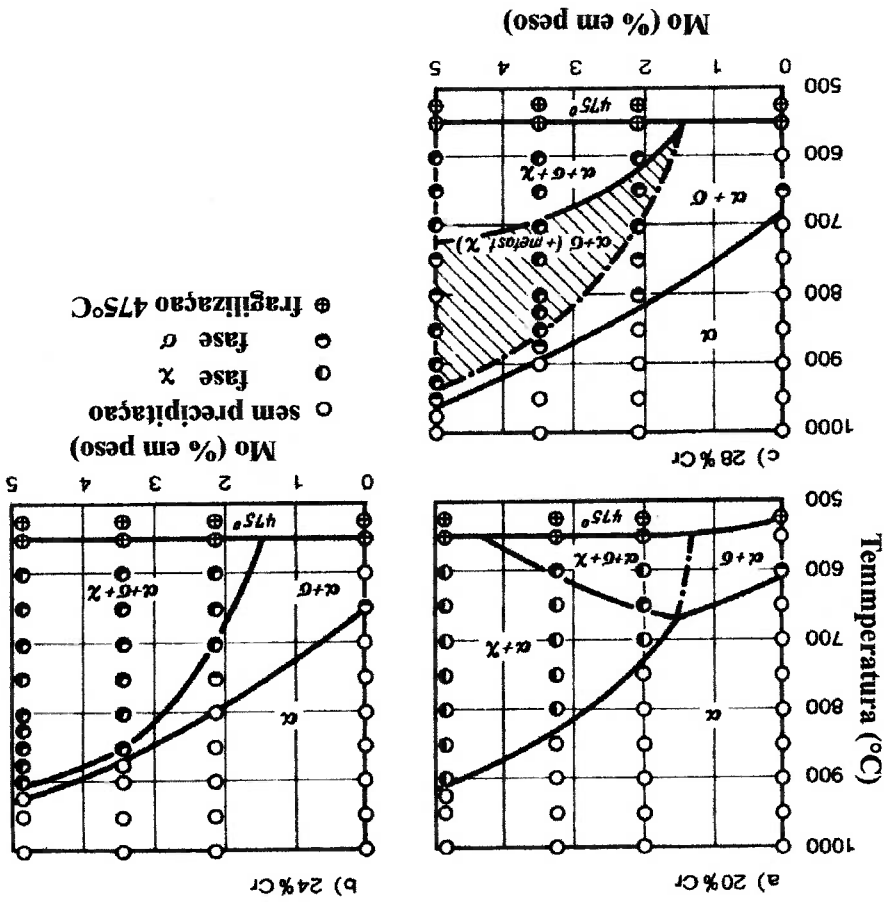
A fase qui ( $\chi$ ), a exemplo da fase sigma, também pode ocorrer nos aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e duplex (ferríticos-austeníticos) e a sua precipitação estão associados efeitos negativos nas propriedades. Enquanto a fase sigma está presente no sistema binário Fe-Cr, a fase qui aparece apenas no ternário Fe-Cr-Mo e nos quaternários Fe-Cr-Ni-Mo e Fe-Cr-Ni-Ti [48-50]. Ainda em comparação com a fase sigma, a fase qui ( $\chi$ ) é mais rica em molibdênio e mais pobre em cromo [10].

A fase qui ( $\chi$ ) foi identificada pela primeira vez por Andrews [47] em 1949, em resíduos extraídos de aço Cr-Ni-Mo. Posteriormente, Kasper [48] sintetizou a fase qui ( $\chi$ ) com composição  $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$  e estudou detalhadamente sua estrutura cristalina.

### 1.2.3 A fase qui ( $\chi$ )

um dos aspectos que deverá ser abordado e discutido no presente trabalho. contém níquel, a reação poderá, em princípio, ser do tipo eutetóide:  $\alpha \Rightarrow \gamma + \sigma$ . Este é

Figura 9: Cortes do diagrama Fe-Cr-Mo para 20%Cr (a), 24%Cr (b) e 28%Cr (c) [51].



abordado e discutido no presente trabalho.

CrNiMoNb 28 4 2 (DIN W. Nr. 1.4575) é um aspecto complexo que deverá ser do tempo de envelhecimento. A ocorrência ou não de fase qui ( $\chi$ ) no aço X 1 não só do teor de molibdênio do aço, mas também do teor de cromo e da temperatura e sigma. Em síntese, a presença de fase qui ( $\chi$ ) nos aços inoxidáveis ferríticos depende envelhecimento, por exemplo, 5000 horas a 800°C, transforma-se totalmente em fase temperaturas mais altas. Isto é, ela precipita, mas após tempos longos de mencionar que nas ligas contendo 28%Cr, a fase qui é metaestável em uma faixa de suficiente para atingir o equilíbrio. Ainda com referência à figura 9, é interessante

A corrosão intergranular é um fenômeno muito menos importante nos aços inoxidáveis ferríticos do que nos aços austeníticos. Várias razões podem contribuir para esta diferença de comportamento: i) a difusão na ferrita é cerca de duas ordens de grandeza mais rápida do que na austenita, reduzindo as possibilidades e ocorrência de gradientes de composição; ii) o teor de carbono dos aços inoxidáveis ferríticos é em geral mantido em níveis mais baixos do que o dos aços inoxidáveis austeníticos, devido ao seu efeito muito negativo na tenacidade; iii) alguns aços inoxidáveis ferríticos, tais como os superferríticos, apresentam teores de cromo alto, acima de 25%. A precipitação de carbonetos em contornos de grãos e o consequente empobrecimento em cromo das vizinhanças do contorno é o mecanismo preferido para explicar a corrosão intergranular dos aços ferríticos [52]. O carboneto formado é o  $M_{23}C_6$  [53,54]. Bäuml [53] comparou em um diagrama TTT o comportamento de corrosão intergranular de dois aços inoxidáveis contendo teores similares de carbono e de cromo, sendo um deles (ferrítico) isento de níquel e outro (austenítico) contendo 8% de níquel. A região de corrosão intergranular do aço ferrítico era deslocada para tempos mais curtos e temperaturas mais baixas, em comparação com o austenítico. A precipitação de  $M_{23}C_6$  ocorre tão rapidamente nos aços inoxidáveis ferríticos, tornando-se inevitável para algumas composições, espessuras e processos.

Se os teores de titânio e nióbio utilizados estiverem muito acima dos previstos pelas equações (1) e (2), pode ocorrer a precipitação de fase de Laves do tipo  $Fe_2M$  ( $M = Ti, Nb$  e  $Mo$ ). Sawatani e co-autores [55] pesquisaram um aço contendo 0,008% de C, 0,0079% de N, 18,64% de Cr, 1,97 % de Mo, 0,32% de Ti e 0,30% de Nb, e detectaram a presença de partículas finas da fase de Laves ( $Fe, Cr$ )<sub>2</sub>( $Mo, Ti, Nb$ ), após envelhecimento a 700°C.

partículas finas secundárias.

Nb(C,N), que pode estar presente tanto como partículas primárias grossas como zircônio tem o mesmo efeito que o titânio. A presença de nióbio causa a presença de o carboneto pode apresentar-se tanto como fase primária como fase secundária. O fases primárias e formam-se durante a solidificação, pois são compostos muito estáveis, aparecimento de três fases:  $Ti_4C_2S_2$ ,  $TiN$  e  $TiC$ . Enquanto o carbosulfeto e o nitreto são A presença de titânio nos aços inoxidáveis causa invariavelmente o Onde os teores de Ti, Nb, C e N são dados em % em peso.

$$Ti = 0,15 + 3,7 (C+N) \quad \text{(equação 1)}$$

$$Nb = 7 (C+N) \quad \text{(equação 2)}$$

de nióbio utilizados devem obedecer as relações (1) e (2), respectivamente:

As adições de titânio e/ou de nióbio como estabilizadores também são comuns nos aços inoxidáveis ferríticos. Segundo Steigerwald e Dundas [7], os teores de titânio e

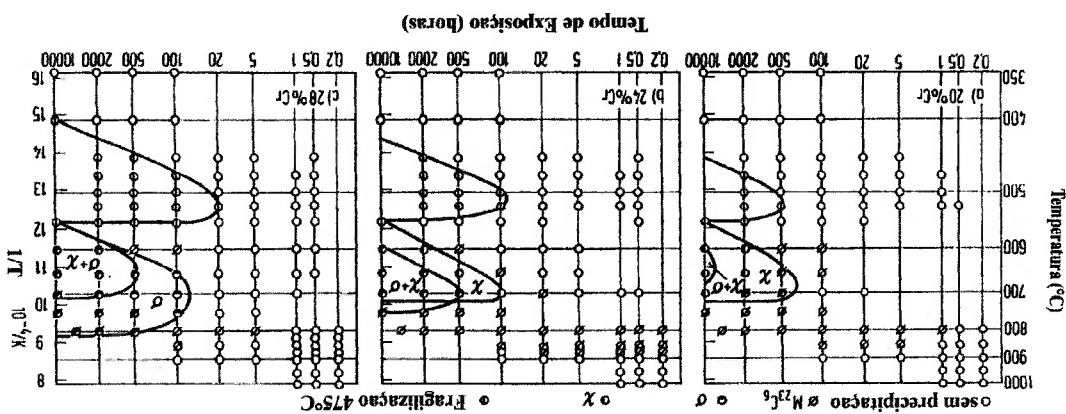
## 1.2.5 Diagramas TTT

Os diagramas TTT são utilizados há mais de sessenta anos para balizar os tratamentos térmicos dos aços, especialmente dos aços carbono [56]. Os aços inoxidáveis ferríticos são normalmente utilizados após o tratamento térmico de solubilização. Portanto, os diagramas TTT nesta classe de aços têm como função principal representar a competição entre a precipitação das diversas fases. Além disto, nos diagramas TTT para aços inoxidáveis são em geral representadas apenas as curvas com forma de C para início de precipitação.

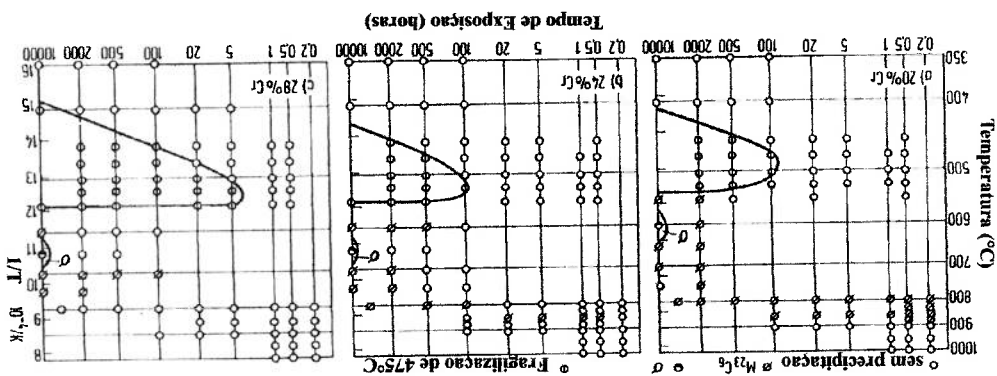
Na figura 10 são apresentados diagramas TTT para ligas contendo 20, 24 e 28% de cromo e 0, 2 e 3,5% de molibdênio [57]. Esta figura possibilita várias comparações interessantes. Nas ligas isentas de molibdênio, pode-se observar o acentuado efeito do cromo no aparecimento de alta linha ( $\alpha'$ ). O efeito do molibdênio na formação de alta linha ( $\alpha'$ ) não se manifestou de forma clara. A curva em C para alta linha ( $\alpha'$ ) foi traçada a partir dos valores obtidos no ensaio de impacto e representa a fronteira a partir da qual os valores de energia absorvida caem abaixo de 50 J. No caso das fases  $\sigma$  e  $\chi$ , as curvas em C representam a fronteira a partir da qual estas fases podiam ser observadas por microscopia óptica com 500 vezes de aumento. O efeito do molibdênio como promotor da formação das fases sigma ( $\sigma$ ) e  $\chi$  ( $\chi$ ) fica muito claro comparando-se os diversos diagramas, conforme mostra a figura 11. É interessante mencionar, que na maioria dos casos o aparecimento da fase  $\chi$  ( $\chi$ ) precede o aparecimento de sigma



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

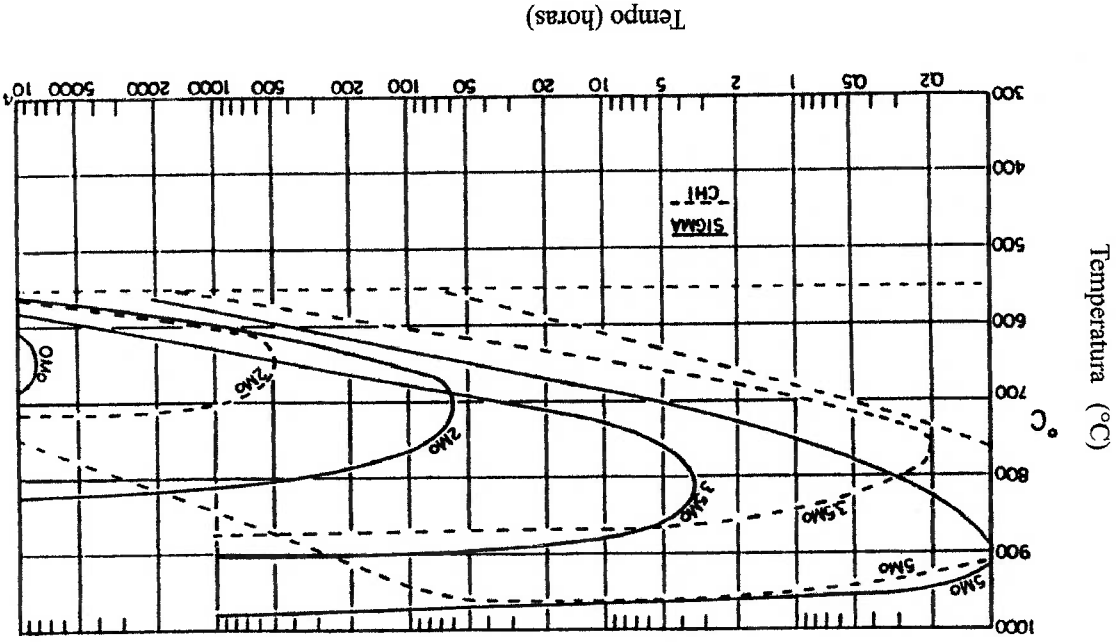


i) 0% de molibdênio para 20, 24 e 28%Cr, respectivamente.



(σ). A exceção é representada pela liga Fe-28%Cr-2%Mo, que é justamente a liga que tem composição mais próxima à do aço X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (DIN W. Nr. 1.4575).

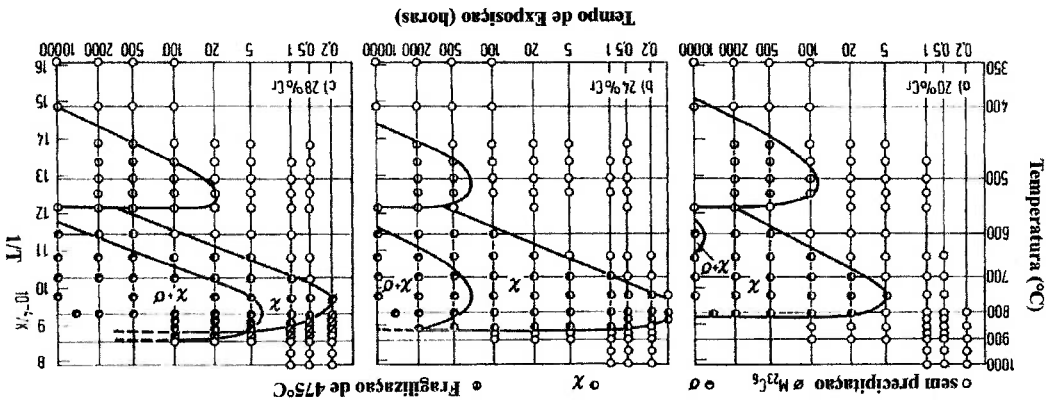
Figura 11: Efeito do molibdênio na formação das fases das fases de sigma ( $\sigma$ ) e chi ( $\chi$ ) no sistema



(ii) e 3,5% (iii) de molibdênio [57].

Figura 10: Diagramas TTT para ligas contendo 20(a), 24(b) e 28%(c) de cromo e 0 (i), 2

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



• Fragilização de 475°C

•  $\chi$

• sem precipitação  $\sigma$   $M_{23}C_6$

### 1.3 Texturas em agos ferríticos, com ênfase nos inoxidáveis ferríticos

A textura cristalográfica faz parte da caracterização microestrutural dos materiais e ganha continuamente importância. Produtos planos, especialmente chapas para estampagem, têm atualmente, para a maioria das aplicações, suas texturas controladas. Duas classes de agos ferríticos têm, desde há muitas décadas, suas texturas estudadas e controladas: os agos baixo carbono para estampagem e os agos ao silício para motores e transformadores. Em geral, a textura destes materiais é controlada nos estágios de laminação a frio e de recozimento.

A textura de laminação a frio do ferro e dos agos baixo carbono é relativamente independente da composição e das variáveis de processo. Cinco componentes têm sido utilizados para descrever as texturas resultantes de agos baixo carbono laminados a frio:  $\{111\}\langle 112 \rangle$ ;  $\{111\}\langle 123 \rangle$ ;  $\{001\}\langle 110 \rangle$ ;  $\{112\}\langle 110 \rangle$  e  $\{111\}\langle 110 \rangle$ . Com o advento, das funções de distribuição de orientação (em inglês, ODF: "Orientation Distribution Functions") tornou-se frequente a descrição de texturas no espaço de Euler, conforme ilustra a figura 12 e tabela 3.



As texturas de laminação a frio dos aços baixo carbono podem ser bem descritas por meio do uso das fibras  $\alpha$  e  $\gamma$  [60-62]. A densidade de orientação ao longo da fibra  $\alpha$  aumenta gradualmente com a deformação até 70% de redução em espessura, mas com o incremento da deformação, os componentes  $\{112\}$  e  $\{111\}$   $\langle 110 \rangle$  tornam-se mais proeminentes. Por outro lado, a fibra  $\gamma$  permanece relativamente constante até reduções de 80% e a partir daí o componente  $\{111\}$   $\langle 110 \rangle$  se fortalece [60-62].

As texturas de recristalização dos aços de baixo teor de carbono dependem fortemente do grau de redução a frio [61-63]. Para baixas reduções, a indesejável textura de Goss,  $\{110\}$   $\langle 001 \rangle$ , aparece junto com a textura desejada, isto é, plano  $\{111\}$  paralelo à superfície da chapa, centrada no componente  $\{111\}$   $\langle 112 \rangle$ . Para reduções mais altas até 90%, a textura  $\{111\}$   $\langle 112 \rangle$  se fortalece. Acima de 90% de redução, componentes indesejáveis do tipo  $\{100\}$  voltam a aparecer. Portanto, existe para os aços baixo carbono para estampagem um grau de redução ótimo, que propicia uma relação  $\{111\}$ : $\{100\}$  máxima de planos paralelos à superfície da chapa.

No caso dos aços ao silício de grão orientado, GO, com cerca de 3% de Si, em peso, a textura desejada é a de Goss,  $\{110\}$   $\langle 001 \rangle$ , a qual propicia uma magnetização mais fácil. Esta textura é obtida por ciclos mais complexos de processamento que os utilizados para os aços baixo carbono para estampagem [63] e é resultado de crescimento exagerado de grãos (recristalização secundária).

Em seguida discute-se a textura dos aços inoxidáveis ferríticos. Lewis e Pickering [64] estudaram as texturas de aços inoxidáveis ferríticos com teores de cromo na faixa de 17 a 25% e constataram que a textura de laminação a frio era pouco sensível à composição química. Esses mesmos autores constataram que, para baixas reduções

Goss sofreram rotação para {001} <110> ou {111} <112>.

espessura da tira, especialmente na região central. Os grãos superficiais com textura internas. A deformação a frio tornou a fibra  $\alpha$  predominante ao longo de toda a predominava a textura de Goss, a fibra  $\alpha$  tornava-se mais importantes nas camadas mais considerável variação de textura ao longo da espessura. Enquanto na superfície empregada foi de 90%. Segundo Raabe, as tiras laminadas a quente apresentaram recozimento a 1300 K. A laminação a frio foi realizada em laboratório e a redução produzidas industrialmente por lingotamento contínuo seguido de laminação a quente e carbono entre 0,01 e 0,02%. Todas as corridas pesquisadas neste estudo foram composições de aços inoxidáveis ferríticos, com cromo na faixa de 10,5 a 16,5% e Trabalho mais recente de Raabe [66] sumarizou os resultados de 16

reduções mais elevadas.

componente {112} <110> estava presente após 85% de redução e era fortalecido para muito fraco para 70% de redução, era eliminado para reduções mais altas. O enfraquecido pelo aumento do grau de redução. O componente {011} <100>, que era que o componente {111} <112> era reforçado e o componente {001} <110> era Por outro lado, Davison [65] trabalhando com aços 18%Cr – 2% Mo constatou

{112} <110>.

componente principal era {011} <110>, acompanhado do componente minoritário um reforço do componente {100} <011>. Para a máxima redução utilizada (95%), o do componente {111} <112> pelos componentes {111} <110> e {112} <110>, além de também estava presente. O aumento do grau de redução para 75% causou a substituição (35%) o componente predominante era {111} <112>, mas a componente {001} <110>

O assunto *textura de agos inoxidáveis ferríticos* têm recebido significativa atenção nas últimas quatro décadas. Ainda na década de 1960/70, procurou-se estabelecer relações entre a textura cristalográfica e determinados defeitos superficiais em agos ferríticos contendo 17% de cromo [67-69]; uma abordagem que prevaleceu nas décadas subsequentes [70] e permanece atual [71]. Estes defeitos superficiais denominados em inglês “ridging”, ou “toping”, ou ainda “ribbing”, são ondulações,

{111} <112>

que nucleação da recristalização estimulada por partículas favorecia o componente contendo sub-grãos. Finalmente, deve-se mencionar que Lewis e Pickering constataram deformação perda importância em detrimento da nucleação em regiões recuperadas, enquanto o componente {111} fortalecia-se, pois a nucleação nas bandas de <001>. Com o aumento do grau de redução, o componente {110} perda importância, <011>, enquanto a nucleação nas bandas de deformação levava a texturas do tipo {110} deformação. A nucleação nos contornos pré-existentes produzia textura do tipo {100} recristalização ocorria predominantemente nos contornos de grãos e bandas de componente remanescente {110} <001>. Para 35% de redução, a nucleação da <001>, que era substituída após laminação a frio pelo componente {111} <112> e pelo redução a frio. A textura predominante na tira laminada a quente era do tipo {110} predominantes de nucleação da recristalização, que por sua vez, dependem do grau de mostrou que a textura de recristalização depende essencialmente dos locais componentes {111} <011> e {111} <112>. O trabalho de Lewis e Pickering [64] inoxidáveis ferríticos é do tipo “cube-on-corner” (CC), com predominância dos De acordo com Chao [67], a principal textura em chapas recozidas de agos

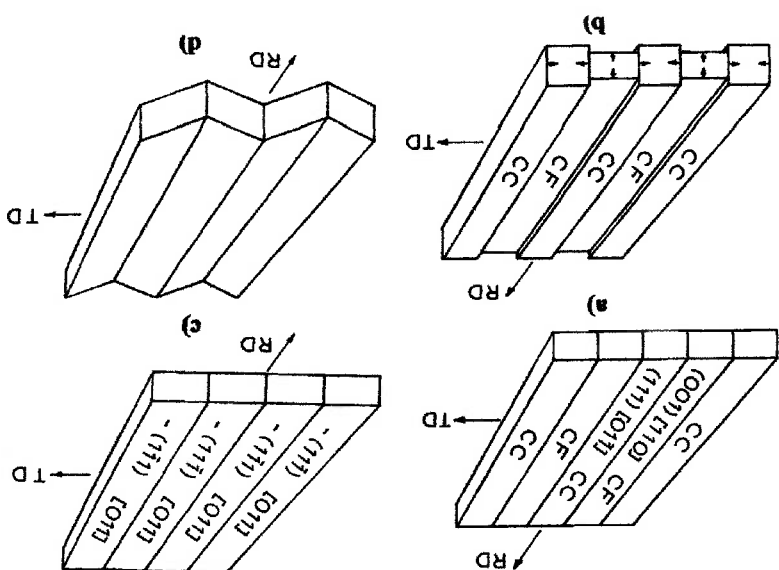
enrugamentos ou nervuras observados nas superfícies de chapas após laminação a frio e/ou estampagem. Este tipo de defeito, visível a olho nu, se estende sobre toda a superfície da chapa, na direção de laminação, tem uma largura de 1 a 2 milímetros e obriga os usuários a introduzir etapas de polimento superficial após a conformação mecânica. A figura 13 apresenta os dois principais mecanismos propostos para explicar a formação de “roping” durante a deformação. O mecanismo proposto por Chao [67] supõe a presença regiões alternadas com texturas do tipo “cube-on-face (CF)”, (100) [011], e do tipo “cube-on-corner (CC)”, (111) [0 11], antes da deformação (vide figura 13a). Segundo este autor, usando argumentos da teoria de plasticidade dos cristais, durante a conformação as regiões (“clustering” ou “banding”) com textura do tipo CF contraem-se na direção perpendicular ao plano da chapa, enquanto as regiões com textura do tipo CC, apresentam pouca ou nenhuma contração nesta direção, mas sim compressão na direção perpendicular à direção de contração das regiões CF (vide figura 13b).



Na década de 1990, devido à importância do lingotamento contínuo de aços inoxidáveis, apareceram muitos estudos relacionando a textura de aços inoxidáveis ferríticos com as condições de extração de calor durante a solidificação [72 a 74]. Além [011].

Takechi e co-autores [68] também pressupõem a presença de ondulações na secção transversal da chapa (vide figura 13d) após a deformação. Este mecanismo preferencial e usam a teoria de plasticidade para justificar a presença de ondulações na

Figura 13: Representação esquemática do mecanismo de "rolling": a) antes da laminação segundo Chao [67]; b) depois da laminação segundo Chao [67]; c) antes da laminação segundo Takechi e co-autores [68]; d) depois da laminação segundo Takechi e co-autores [68]. CC = "cube-on-corner"; CF = "cube-on-face"; RD = "rolling direction"; TD = "transversal direction".



dos dois aspectos mencionados, deve-se ressaltar que as relações entre textura e estampabilidade também têm recebido contínua atenção [64,65,75-77] e permanece um tema atual.

## 2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

O Brasil já dispõe de uma indústria de equipamentos relativamente competitiva. Os projetos atuais de equipamentos frequentemente especificam, em geral por exigência das matrizes estrangeiras de seus clientes, materiais resistentes à corrosão e resistentes a altas temperaturas que não são produzidos no país. Exemplos típicos são os aços inoxidáveis duplex e super-duplex, os aços inoxidáveis superferríticos e as superligas. A produção desses materiais no país exige a disponibilidade de equipamentos modernos, o domínio da complexa tecnologia de processamento e, principalmente, um volume considerável de pedidos que justifiquem o investimento. Como o número e a geometria (chapas, tubos, barras e outros perfis) de ligas especificadas nos diferentes projetos são em geral muito diversificadas e a tonelagem necessária pequena, a maioria desses materiais acaba sendo importada. Por outro lado, esses materiais são frequentemente usados, soldados e tratados termicamente no país. De uma forma aparentemente paradoxal, o conhecimento e domínio da metalurgia física dessas ligas especiais acaba sendo mais urgente para o país do que suas tecnologias de obtenção e processamento.

Conforme foi mencionado anteriormente, os aços inoxidáveis superferríticos são relativamente pouco estudados, em comparação com outros tipos de aços inoxidáveis, tais como os austeníticos, ferríticos e martensíticos tradicionais. Eles são menos estudados até mesmo que os inoxidáveis endurecíveis por precipitação e que os ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex.

precipitação da fase de Laves  $Fe_2(Mo, Nb)$ ; iv) determinação de diagramas TTT para as (ou não) e características da precipitação da fase  $\chi$ ; iii) ocorrência ou não da de formação (precipitação ou decomposição eutóide) da fase  $\sigma$ ; ii) ocorrência e mecanismos das transformações de fase serão estudados tais como: i) tipo de reação numerosas técnicas complementares de análise microestrutural. Várias particularidades (Werkstoff-Nr. 1.4575) em uma ampla faixa de temperaturas e com auxílio de modificações microestruturais que ocorrem no aço DIN X 1 CrNiMoNb 28 4 2

O objetivo principal e geral do presente trabalho é estudar detalhadamente as

material é essencial para otimizar suas propriedades e as condições de utilização.

O conhecimento detalhado das transformações microestruturais que ocorrem no

à corrosão do material.

precipitação compromete tanto a tenacidade (fragilidade de 475 °C) como a resistência baixas, na faixa de 300 a 550°C, pode ocorrer a precipitação de fase  $\alpha'$ . Esta comprometer as propriedades mecânicas e de corrosão do aço. Em temperaturas mais níbio. A precipitação de fases intermetálicas, em particular de fase  $\sigma$ , pode podem ocorrer precipitação de fase  $\sigma$  e eventualmente de fase  $\chi$  e de carbonetos de afetada durante a soldagem. Em temperaturas intermediárias, na faixa de 600 a 900°C, térmicos de solubilização (por volta de 1000°C) como para a zona termicamente de fase que ocorrem nesta faixa de temperaturas é relevante tanto para os tratamentos geralmente associados com a dissolução de fases. O conhecimento das transformações de 900 a 1300°C, podem ocorrer crescimento de grão e recristalização secundária faixas de temperaturas nesta classe de inoxidáveis. Em temperaturas mais altas, na faixa

Por outro lado, várias transformações de fases podem ocorrer em diferentes

fases presentes e v) mecanismos de fratura causados pela precipitação de fase sigma ( $\sigma$ ) e por alfa linha ( $\alpha'$ ). Algumas determinações de textura cristalográfica também serão realizadas e os resultados comparados com as texturas de aços ferríticos (inoxidáveis ou não) tradicionais.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos o material utilizado, os tratamentos térmicos aos quais ele foi submetido e as principais técnicas de análise microestrutural e ensaios que foram utilizados.

#### 3.1 Materiais

O material principal utilizado na pesquisa estava na forma de chapa laminada com espessura final de 4,95 mm. A sua composição química, em porcentagem em peso, está apresentada na tabela 4, em seguida.

Tabela 4: Composição química, em porcentagem em peso, do aço inoxidável utilizado.

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

Além do aço da tabela 4, material principal da pesquisa, foi preparada uma liga com a composição nominal da fase qui ( $\chi$ ):  $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ . Esta liga foi preparada na forma de botões de cerca de 10 g, a partir de ferro, cromo e molibdênio puros. Ela foi fundida e refundida (visando obter homogeneidade de composição) em forno de

eletrodo não consumível de tungstênio, em base de cobre refrigerada, sob atmosfera de argônio.

### 3.2 Tratamentos térmicos

Inicialmente, as amostras de aço foram solubilizadas a 1050°C por 30 minutos e resfriadas em água. Em seguida, foram realizados tratamentos térmicos de recozimento em três faixas de temperaturas, com diferentes objetivos, conforme descrito abaixo:

i) tratamentos térmicos de solubilização, crescimento de grão e recristalização secundária, na faixa de 900 a 1200 °C;

ii) tratamentos térmicos de precipitação de fase sigma ( $\sigma$ ) e/ou qui ( $\chi$ ), na faixa de 600 a 900 °C e

iii) tratamentos térmicos para a formação da fase alfa linha ( $\alpha'$ ), na faixa de 300 a 550°C

Todos os tratamentos térmicos foram realizados ao ar em fornos de aquecimento resistivo dos tipos mufla e poço, dependendo da faixa de temperatura.

### 3.3 Técnicas de análise microestrutural

Várias técnicas complementares de análise microestrutural foram utilizadas, com maior ou menor ênfase, dependendo das transformações de fase em estudo.

### 3.3.1 Microscopia óptica

Após lixamento até lixa # 1000 e polimento em diamante, até diamante 1 µm, as amostras foram atacadas metalograficamente e observadas no microscópio óptico. Foram utilizados os seguintes ataques metalográficos:

a) KOH, 20% em volume, ataque eletrolítico, 2,5 V, 15 a 60 segundos.

b) V2A-Beize: 100 ml de HCl, 10 ml de HNO<sub>3</sub>, 100 ml de H<sub>2</sub>O e 0,3 ml de

Sparbeize, ataque químico, 55 a 70 °C, de 15 a 60 segundos.

Enquanto o ataque a) é um ataque metalográfico específico para revelar a fase sigma, o ataque b) é um ataque geral para revelar a microestrutura de aços inoxidáveis.

Foram realizadas determinações de fragão volumétrica de fase sigma por

metalografia quantitativa. O método utilizado foi o de contagem de pontos incidentes na

fase desejada (P<sub>p</sub>).

### 3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram observadas no microscópio eletrônico de varredura (MEV)

após polimento e ataque metalográficos. Para observação das microestruturas foram utilizadas imagens de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. Para

observação das superfícies de fratura foram utilizados elétrons secundários. Para análise

química dos elementos metálicos das fases foi utilizada a análise por dispersão de

energia, acoplada ao MEV. No decorrer do trabalho foram utilizados vários



A preparação de lâminas finas para análise por microscopia eletrônica de transmissão envolveu as seguintes etapas: corte com disco de diamante, pré-afinamento mecânico, estampagem de discos de 3 mm de diâmetro e afinamento eletrolítico final. Lâminas com espessura de cerca de 500 µm foram cortadas com serra de disco de diamante de baixa velocidade modelo ISOMET da empresa Bühler. Em seguida foi realizada uma etapa de pré-afinamento mecânico por lixamento em lixa de grana 1000, até a espessura de cerca de 200 µm. Após esta etapa foram estampados discos de 3 mm de diâmetro. Esses discos foram submetidos a afinamento eletrolítico final com jato duplo em equipamento modelo TENUPOL da empresa Struers. Utilizou-se o eletrolito A7 da Struers na temperatura de 12°C.

### 3.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão

microscópios eletrônicos de varredura, sendo que os mais utilizados foram os modelos Stereoscan 240 da Cambridge Instruments, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, e o XL-30 da Philips, Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais do IPEN-CNEN/SP. Foi utilizado também o microscópio XL-30 do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, ao qual estava acoplado um acessório de difração de elétrons retroespalhados (EBSD) da marca TSL. Este equipamento foi utilizado em estudos de microtextura e mesotextura [78].

As medidas com ferritoscópio são baseadas no método de indução magnética não requerem uma preparação especial de superfície. Superfícies planas, com espessura maior que 3 mm e com acabamento de conformação mecânica são adequadas. A

### 3.3.5 Medidas magnéticas (ferritoscópio)

Foram realizadas também medições de textura por difração de raios x [79], com a determinação de figuras de distribuição de orientação (em inglês, ODF: "Orientation Distribution Functions"). Para estas medições, foi utilizado um goniômetro de textura da Rigaku, com radiação Mo K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 0,07093$  nm).

As análises por difração de raios x foram realizadas em superfície polida, utilizando um difratômetro modelo PW 1710 da Philips, com radiação Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 0,15405$  nm). As amostras para difratometria de raios x foram polidas até diamante 1  $\mu$ m.

### 3.3.4 Difração de raios x

O microscópio utilizado nas análises foi o modelo CM20, da marca Philips, com 200 kV, pertencente ao Institut für Werkstoffe, da Fakultät für Maschinenbau, Ruhr-Universität Bochum, Alemanha.

A fragilização causada pelas fases sigma ( $\sigma$ ) e alfa linha ( $\alpha'$ ) foi estudada com auxílio do corpo de prova da figura 14. A face X do corpo de prova era inicialmente polida e atacada metalograficamente. Em seguida, a face Y era comprimida na morsa até a fratura. Este tipo de corpo de prova permite [80] tanto o estudo da superfície de fratura usando o MEV, como a observação na superfície X dos caminhos preferidos pelas fissuras.

### **3.3.7 Ensaios de ruptura para estudo de propagação de trincas**

As medidas de dureza Vickers foram realizadas, com cargas de 0,5 e 1 kg, em corpos de prova metalográficos polidos e atacados.

### **3.3.6 Medidas de dureza e de microdureza**

maioria das medidas foi realizada em superfície polida. O equipamento utilizado foi o modelo Permascope® M11 D da empresa Fischer. Este equipamento tem limite de detecção de 0,1 % de ferrita.

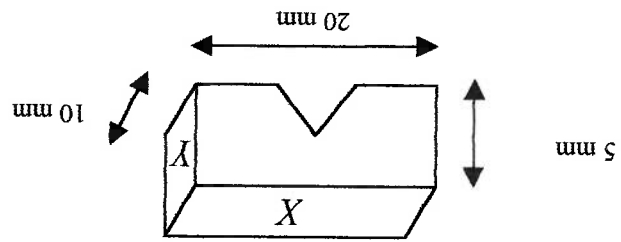


Figura 14: Corpo de prova utilizado no estudo de fraturas e propagação de trincas [80].

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados foram subdivididos nos itens apresentados em seguida e serão apresentados nesta sequência: caracterização microestrutural inicial das amostras, precipitação de fase sigma, precipitação de outras fases intermetálicas e formação de alta linha.

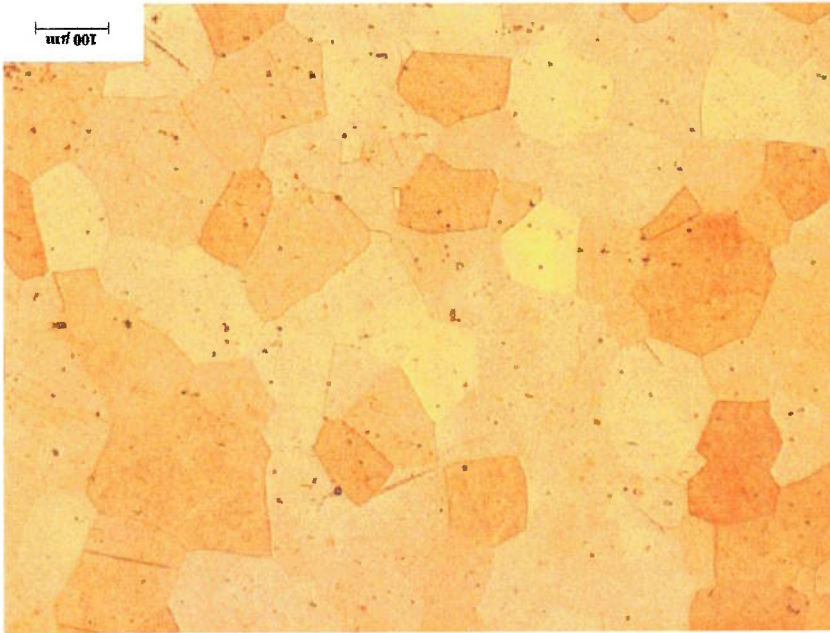
### 4.1 Caracterização microestrutural inicial das amostras

As chapas no estado como recebido foram inicialmente solubilizadas a 1050 °C por 30 minutos e resfriadas em água. Após este recozimento, a microestrutura da chapa exibia a presença de grãos equiaxiais, conforme ilustra a micrografia da figura 15. O tamanho de grão desta amostra foi determinado com auxílio do método da contagem do número de interseções com uma linha teste. Os grãos, em sua grande maioria, eram maiores que 100 µm e menores que 150 µm.

A dureza Vickers desta amostra, medida com a carga de 0,5 kg, apresentou o seguinte valor:  $236,0 \pm 7,9 \text{ kg/mm}^2$ .

A figura 16 apresenta o difratograma de raios x da amostra solubilizada. Além da estrutura completamente ferrítica, com parâmetro de rede 0,2879 nm pode-se observar presença de orientação preferencial dos grãos (textura cristalográfica).

Figura 15: Amostra solubilizada a 1050 °C por minutos e resfriada em água. Superfície de laminação. Microscopia óptica. Ataque V2A-Beize.



Uma medida qualitativa (ou tendência) da textura cristalográfica pode ser obtida, comparando-se as intensidades medidas na amostra com as intensidades apresentadas no cartão JCPDS Nº 6-0696, para o ferro alfa puro, praticamente isento de textura (vide tabela 5).

Figura 16: Difratoograma de raios x da amostra solubilizada a 1050 °C por 30 minutos e resfriada em água. Superfície de laminação. Radiação Cu K $\alpha$ .

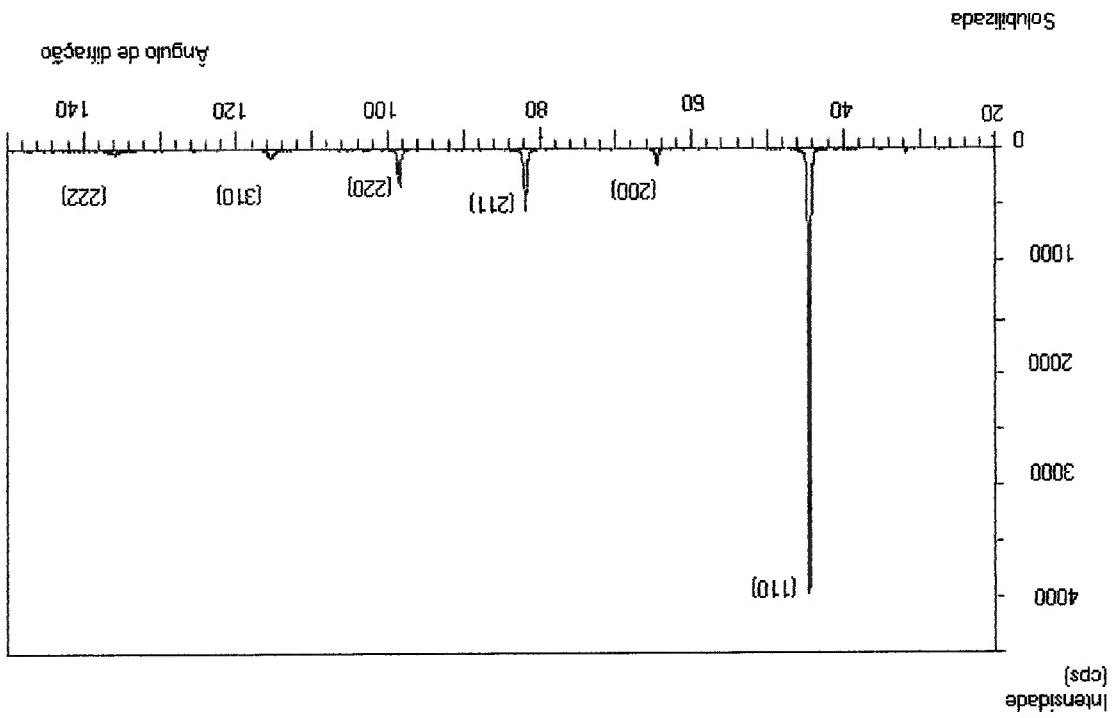


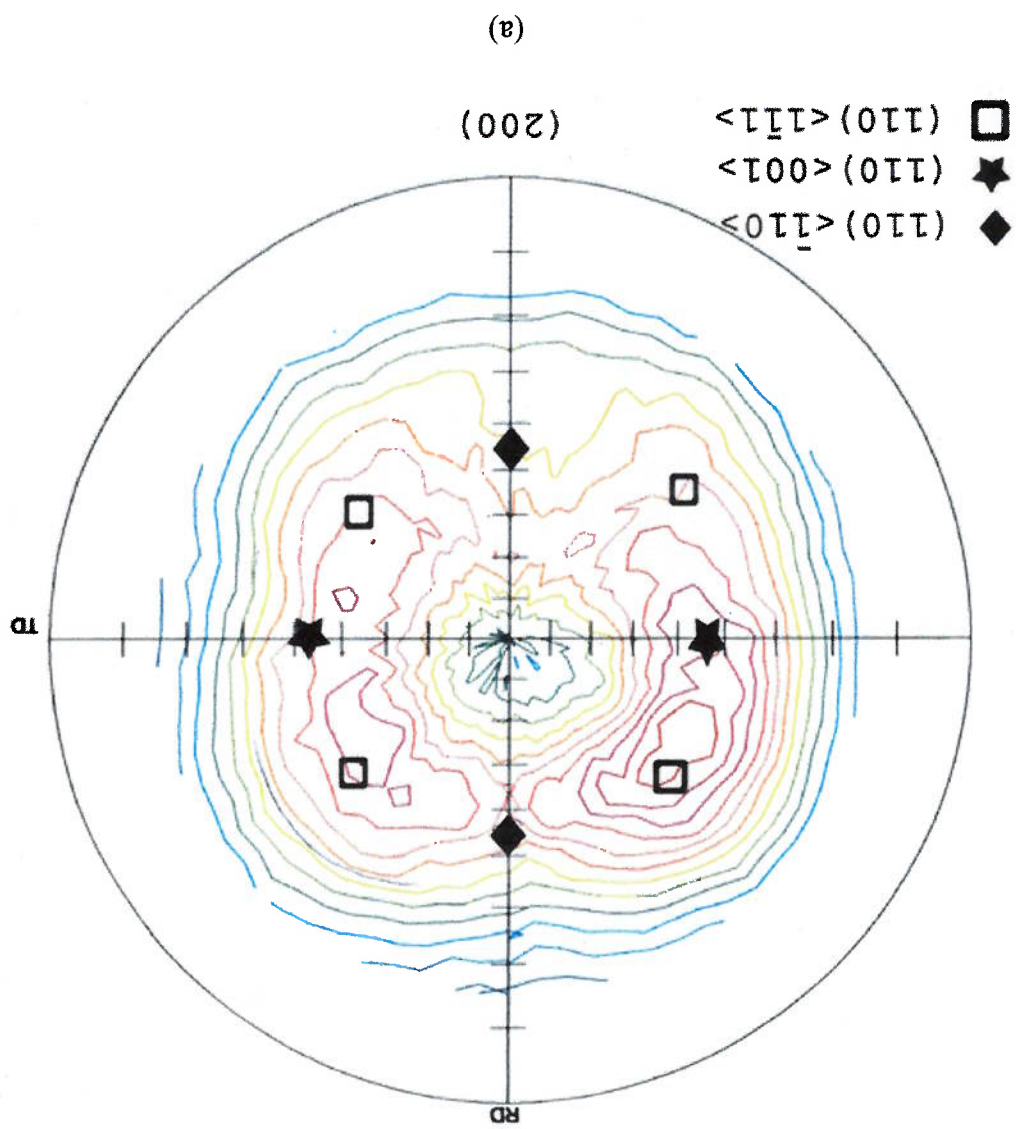
Tabela 5 : Comparação entre as intensidades medidas na amostra e as apresentadas no cartão JCPS Nº 6-0696 para o ferro alta puro.

(hkl)	2 $\theta$	d (nm) (Este trabalho)	Intensidade (Este trabalho)	Intensidades (JCPS Nº6- 0696)
(110)	44,480	0,20352	100%	100%
(200)	64,580	0,14419	4%	19%
(211)	81,790	0,11766	13%	30%
(220)K $\alpha_1$	98,330	0,10181	8%	9%
(220)K $\alpha_2$	98,670	0,10180	5%	
(310)	115,395	0,09113	2%	12%
(222) K $\alpha_1$	135,905	0,08310	1%	6%
(222) K $\alpha_2$	136,655	0,08310	1%	

A análise das intensidades da tabela 5 revela um reforço relativo dos planos (110) e um enfraquecimento dos planos (200), (211) e (310). Deve-se, no entanto destacar que uma avaliação precisa da textura deve ser feita por meio da determinação das figuras de polo e de funções de distribuição de orientação (FDO), em um goniômetro de textura.

A figura 17 apresenta as figuras de polo (200) e (110).

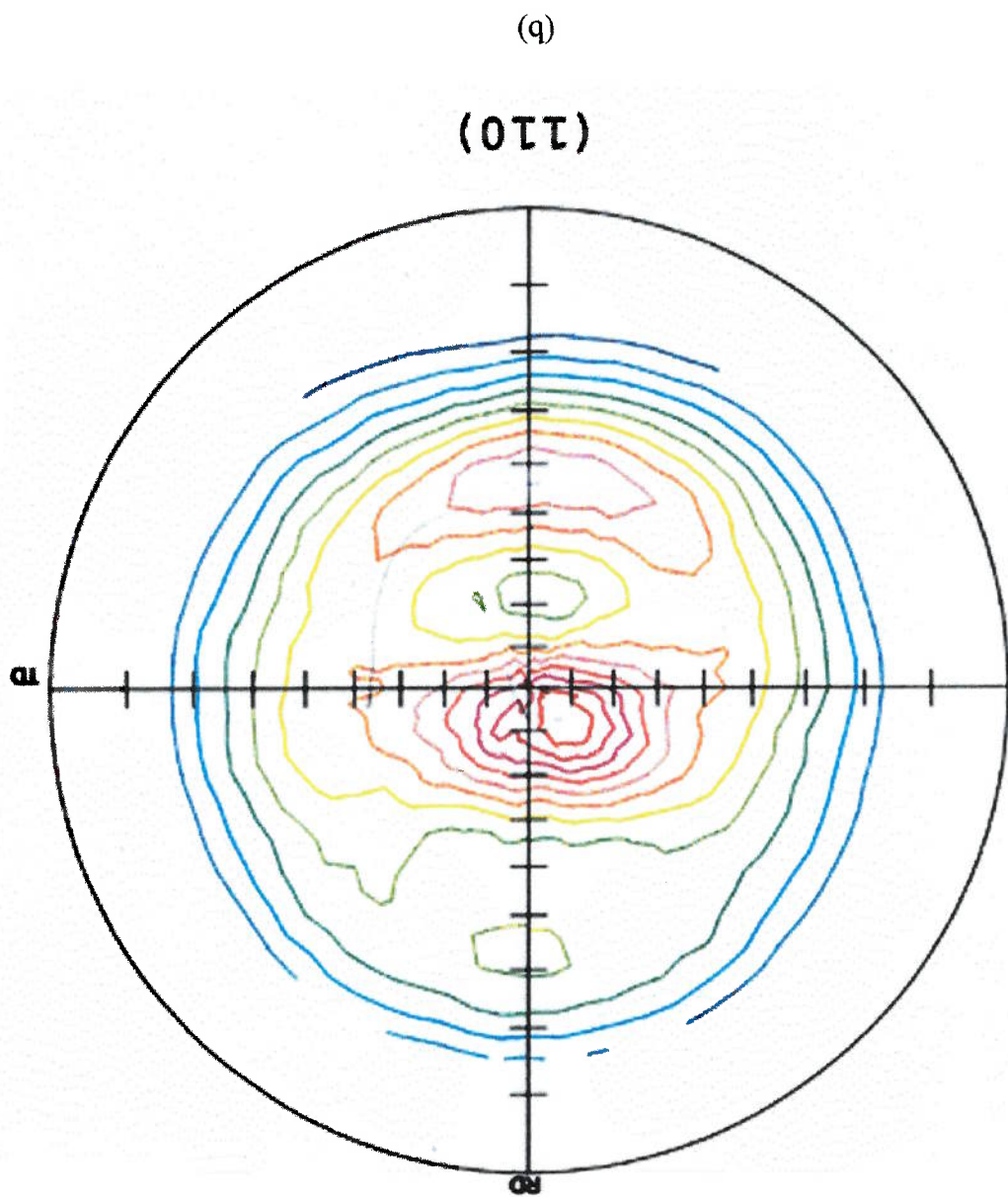




A análise global das figuras de pólo da figura 17 mostra que a amostra apresenta textura fraca, porém presente. A componente mais forte encontrada foi  $(110) <001>$ , além de duas outras componentes mais fracas com intensidades semelhantes:

Mo K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 0,007093$  nm): (a) (200) e (b) (110).

Figura 17: Figuras de pólo obtidas utilizando-se um goniômetro de textura com radiação



(110) >  $\bar{1}10$  > e (110) <  $\bar{1}11$  >. Portanto, a fraca textura de recristalização presente é do tipo Goss, que é indesejável nos aços ferríticos de baixo teor de carbono para estampagem e é gerada quando o material é recozido após baixas reduções a frio [61-63]. Segundo Lewis e Pickering [64], a textura predominante em tiras laminadas a quente de aços inoxidáveis ferríticos é do tipo {110} <001>. Ainda segundo estes autores [64], esta textura é produzida por nucleação da recristalização em bandas de deformação.

Foram realizadas também algumas determinações de FDO em função da profundidade, a partir da superfície da amostra. Estas medidas mostraram um reforço da fibra {111} à medida que superfície é desbastada (desbaste mecânico seguido de polimento eletrolítico).

Finalmente, deve-se mencionar que a textura encontrada, do tipo “cube-on-edge (CE)”, não é favorável à ocorrência de defeitos denominados em inglês “ridging”, ou “toping” ou ainda “ribbing”, que são ondulações, enrugamentos ou nervuras observados nas superfícies de chapas após laminação a frio e/ou estampagem [67,68].

#### 4.2 Precipitação de fase sigma

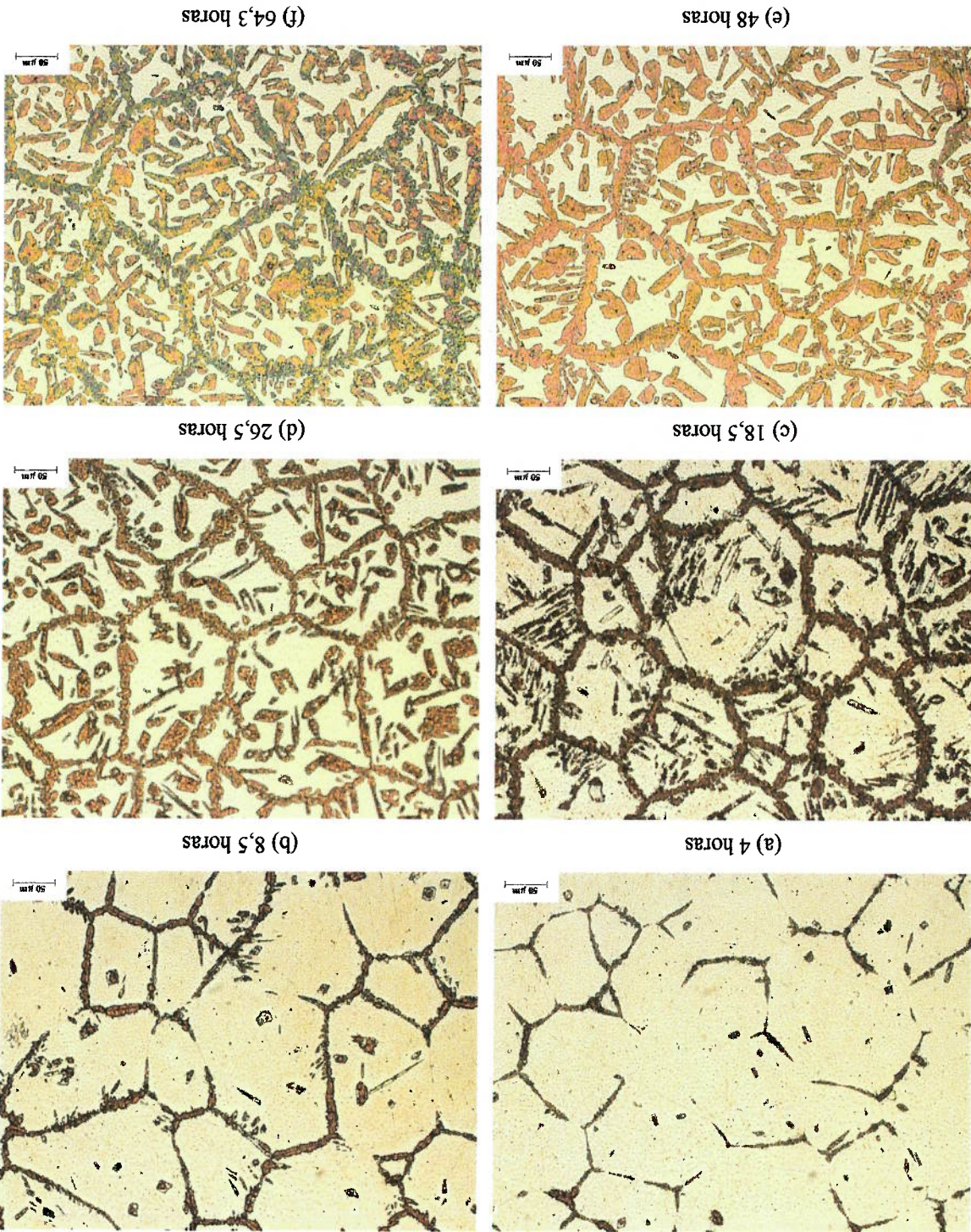
A fase sigma foi, ao lado de alta linha, a principal fase a precipitar no aço DIN W. Nr. 1.4575, tanto pela quantidade precipitada como pelas modificações causadas nas propriedades. No item (4.2.1) serão inicialmente apresentadas séries de micrografias ilustrando a sequência, as morfologias e os locais de precipitação. As determinações referentes à composição e a estrutura cristalina da fase sigma também serão apresentadas neste item. Em seguida (4.2.2) serão apresentados os resultados de cinética de precipitação e os diagramas TTT (4.2.3). Finalmente, serão apresentados resultados referentes ao efeito da fase sigma na tenacidade do aço (4.2.4) e à dissolução da fase sigma (4.2.5).

#### 4.2.1 Locais, morfologias e sequência de precipitação

Em todas temperaturas estudadas a precipitação da fase sigma inicia-se nos contornos de grãos, especialmente nos "pontos" triplôs. Logo ocorre uma saturação destes locais de precipitação e então a precipitação no interior dos grãos progride. Por outro lado, é importante mencionar que a precipitação no interior dos grãos esta presente desde o início da precipitação, mas ela só progride substancialmente após a saturação dos contornos. As micrografias da figura 18 ilustram a sequência de precipitação a 800°C. É interessante mencionar também que as partículas de fase sigma precipitadas no interior dos grãos eram mais facetadas que as precipitadas nos contornos, as quais eram mais arredondadas.

eletrolítico.

Figura 18: Amostras envelhecidas a 80°C por 4 horas (a), 8,5 horas (b), 18,5 horas (c), 26,5 horas (d), 48 horas (e), 64,3 horas (f). Microscopia óptica. Ataque KOH

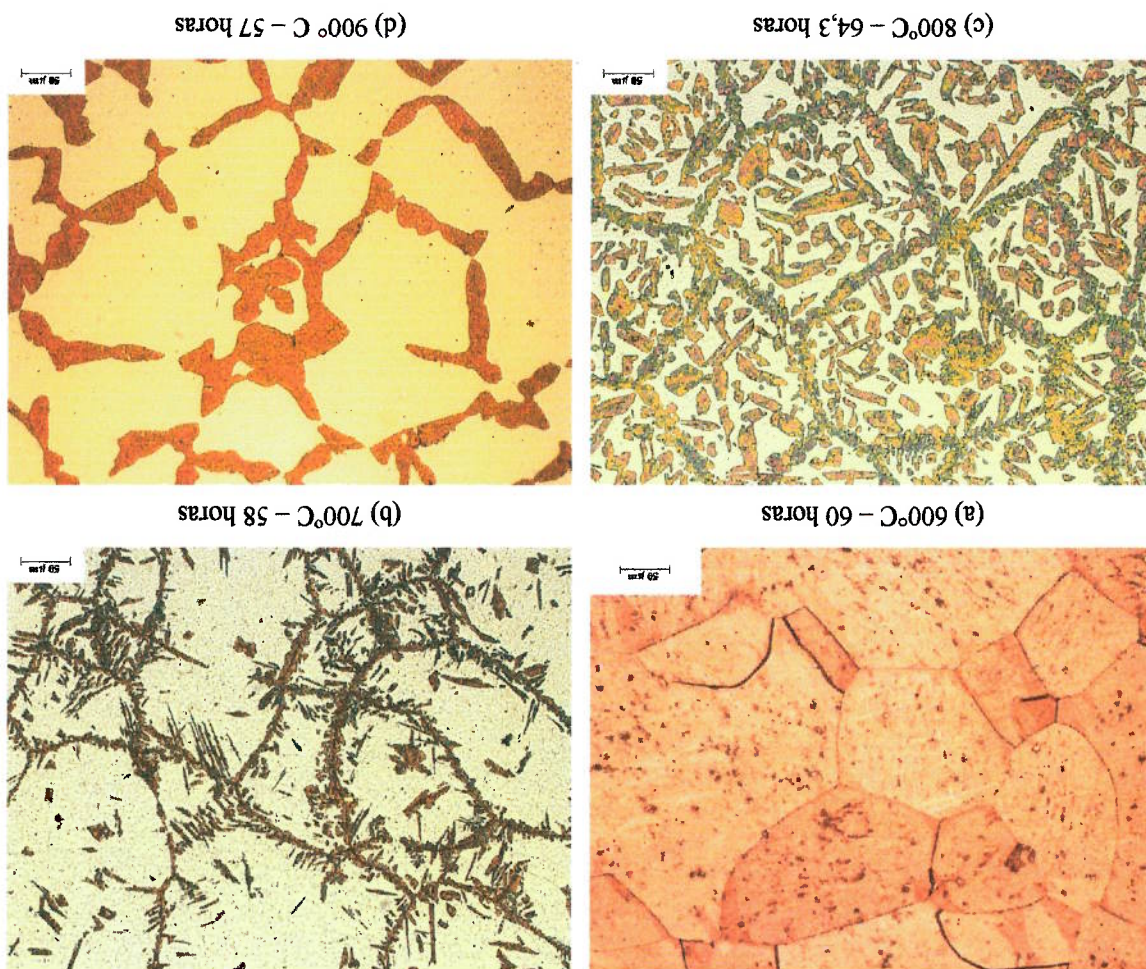


A temperatura de precipitação teve efeito significativo na morfologia e na distribuição das fases, conforme ilustram as micrografias da figura 19. Nesta figura são comparadas as microestruturas de amostras envelhecidas por cerca de 60 horas em quatro temperaturas diferentes: 600, 700, 800 e 900°C. Enquanto a 600°C a precipitação ainda praticamente esta se iniciando, a 800°C a precipitação esta praticamente terminada. Observa-se também que o aumento da temperatura de precipitação esta associado com morfologias mais arredondadas e precipitação nos contornos (Figura 19 d; 900°C), enquanto que para temperaturas mais baixas (Figura 19 b; 700°C) partículas mais facetadas e com morfologia de agulhas, especialmente no interior dos grãos, são frequentes.

A fase sigma, quando precipita nos aços, é invariavelmente considerada uma fase incoerente com a matriz, seja ela austenítica ou ferrítica. A nucleação preferencial de sigma nos contornos de grão e especialmente nos pontos tripos é uma evidência disto. Por outro lado, a precipitação de fase sigma relativamente cedo (em comparação com a precipitação nos contornos) no interior dos grãos, assim como as presenças de morfologias facetadas e agulhas são evidências de relações de orientação favoráveis energeticamente entre a ferrita e a fase sigma.

A figura 20 apresenta o difratograma de raios x de uma amostra envelhecida contendo fase sigma. Os parâmetros de rede determinados para a fase sigma foram  $a = 0,88021$  nm e  $c = 0,4583$  nm, enquanto o parâmetro da ferrita foi  $a = 0,2876$  nm, isto é, levemente inferior ao parâmetro da ferrita no estado solubilizado.

Figura 19: Amostras envelhecidas em diferentes temperaturas por cerca de 60 horas: 600°C por 60 horas (a); 700°C por 58 horas (b); 800°C por 64 horas (c) e 900°C por 57 horas (d). Microscopia óptica. Ataque V2A-Beize.



Fase	Fe	Cr	Ni	Mo	Si
Sigma	56,75 ± 0,45	33,65 ± 0,27	3,61 ± 0,22	5,06 ± 0,22	0,58 ± 0,06
Matriz	64,02 ± 0,47	29,92 ± 0,26	3,78 ± 0,22	2,70 ± 0,19	0,35 ± 0,06

94 horas a 850°C.

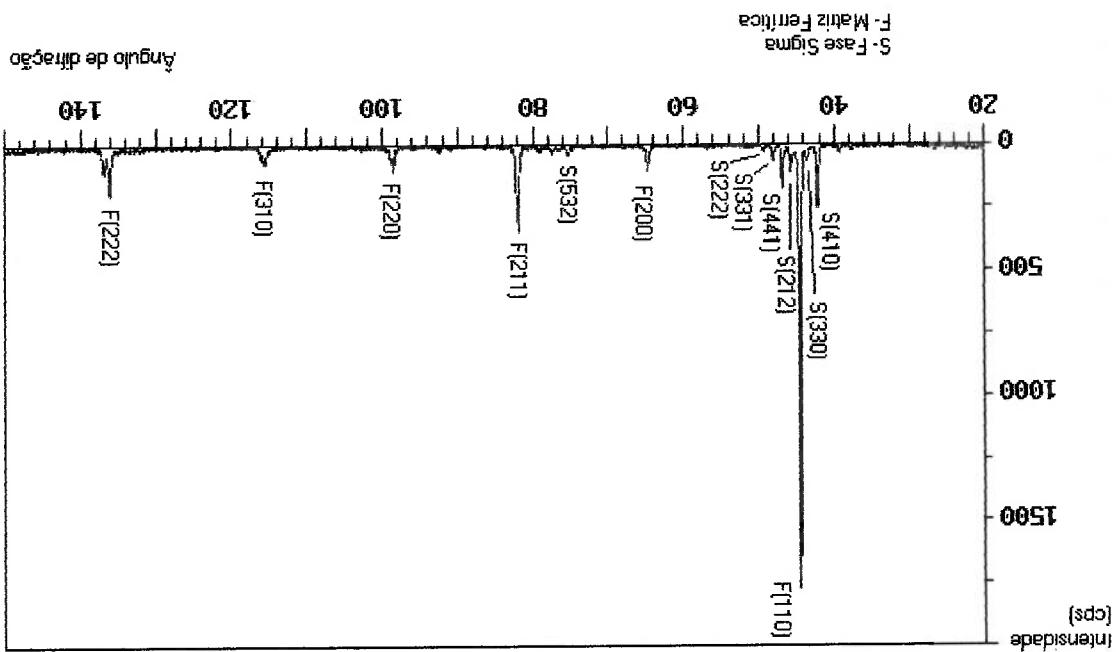
Tabela 6: Composição química (em porcentagem em peso) da fase sigma e da matriz ferrítica determinadas por análise por dispersão de energia na amostra envelhecida por

análise por dispersão de energia na amostra envelhecida por 94 horas a 850°C.

A tabela 6 apresenta as composições da matriz e da fase sigma determinadas por

e 15 minutos e resfriada em água. Superfície de laminação. Radiação Cu K $\alpha$ .

Figura 20: Difractograma de raios x da amostra envelhecida a 850°C por 94 horas





Analisando-se os valores da tabela 6 pode-se observar que a fase sigma é mais rica em cromo, molibdênio e silício e mais pobre em níquel e em ferro que a matriz. Por outro lado, é interessante observar que a composição da fase sigma não difere muito da composição da matriz. É interessante mencionar que a composição química da fase sigma (Fe=55%; Cr=29%; Mo=11% e Ni=5%) em um aço inoxidável austenítico do tipo AISI 316L [2,36] não difere substancialmente da composição da fase sigma encontrada no presente trabalho. Isto significa que a principal implicação do alto teor de cromo (e baixo teor de níquel) do aço superferrítico é na quantidade de fase sigma formada e não na sua composição. A diferença no teor de molibdênio da fase sigma observada quando se compara o aço AISI 316L [2,36] com o aço do presente trabalho também pode ser atribuída à quantidade muito maior de sigma formada no aço superferrítico.

#### 4.2.2 Cinética de precipitação

A cinética de precipitação da fase sigma foi estudada nas temperaturas de 600, 650, 700, 800, 850 e 900°C. Os tempos de exposição variaram de temperatura para temperatura, desde poucos minutos até várias centenas de horas. Um primeiro aspecto que chama a atenção neste aço é a quantidade precipitada de fase sigma. Nas temperaturas de 650 e 700°C, para tempos longos de envelhecimento, a fração volumétrica percentual ultrapassou 70%, conforme ilustra a tabela 7. No item anterior, foi mostrado que as composições do aço, da fase sigma e da matriz são muito próximas e, portanto, a propensão à precipitação de fase sigma neste material é esperada.

Tabela 7: Frações volumétricas (FV) percentuais máximas de fase sigma em função da temperatura, determinadas por metalografia quantitativa.

Temperatura (°C)	Tempo	Fração Volumétrica (%)
900	167 h.	31,2
850	76 h. e 25 min.	49,1
800	64 h. e 18 min.	61,9
700	169 h.	73,8
650	566 h. e 30 min.	75,2
600	1558 h. e 40 min.	(20,8)*

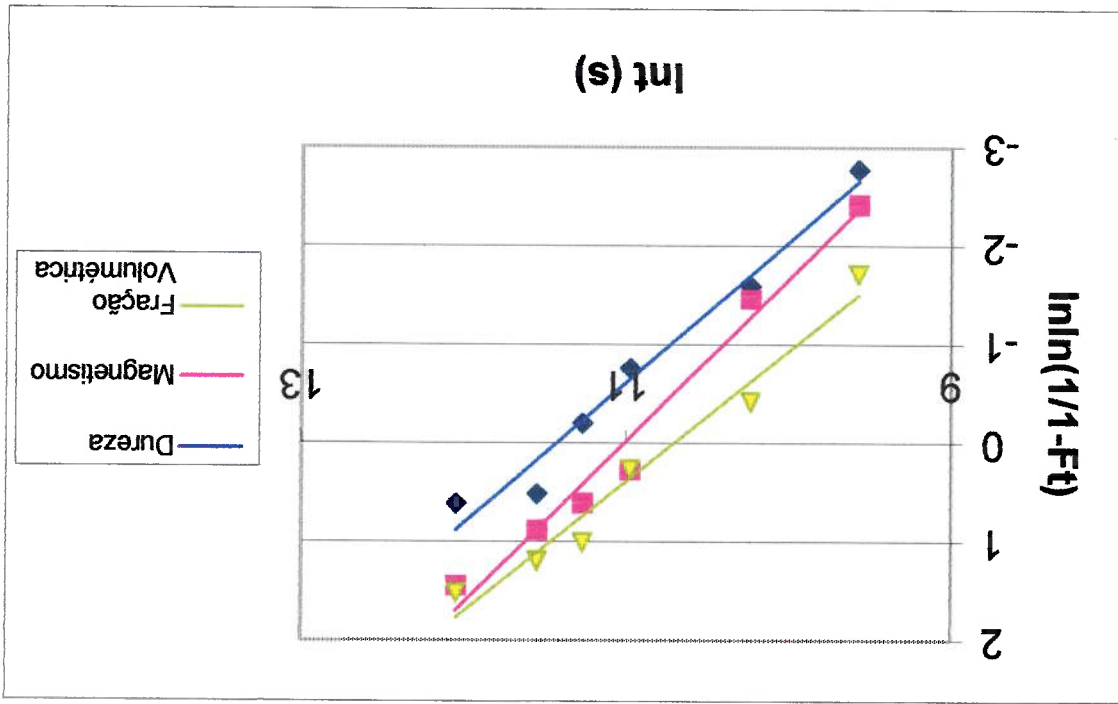
\* O equilíbrio não foi atingido

Mehl-Avrami-Kolmogorov [81-85]:

Estas medidas foram então convertidas em fração transformada e lançadas em gráfico em escala conveniente para avaliação cinética por meio da equação de Johnson-

para a temperatura de 850°C em função do tempo de precipitação.

Figura 21: Variação da dureza, do magnetismo e da fração volumétrica de fase sigma



fase sigma para a temperatura de 850°C.

A cinética de precipitação foi acompanhada por três técnicas: medidas de microdureza, medidas de magnetismo e determinações diretas de fração volumétrica por metalografia quantitativa. A figura 21 apresenta, como exemplo, em um mesmo gráfico, as curvas de variação de dureza, variação de magnetismo e de fração volumétrica de

A tabela 8, mostra uma tendência clara de diminuição de  $k$  com o aumento da temperatura. Por outro lado, uma associação clara e inequívoca entre os valores de  $k$  e os mecanismos envolvidos não é uma tarefa trivial, pois o expoente  $k$  é função da variação das velocidades de nucleação e de crescimento com o tempo e da geometria do crescimento (tridimensional, bidimensional ou unidimensional). Uma complicação

\* Foi suposta uma fração volumétrica (FV) máxima de 0,75.

Temperatura (°C)	$k$
900	1,01
850	1,17
800	1,21
700	1,81
650	1,82
600	(2,39)*

de medidas de metalografia quantitativa.

Tabela 8: Valores  $k$ , da equação de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov, obtidos a partir

quantitativa, em várias temperaturas.

A tabela 8 apresenta os valores de  $k$ , obtidos a partir de medidas de metalografia

Onde  $Ft$  é a fração transformada;  $t$  é o tempo de envelhecimento;  $B$  e  $k$  são constantes.

$$(1-Ft) = \exp(-Bt^k)$$

adicional na discussão dos valores do expoente  $k$  é sua possível variação durante a

transformação.

A figura 22 apresenta a evolução da fração transformada determinada por

metalografia para várias temperaturas.

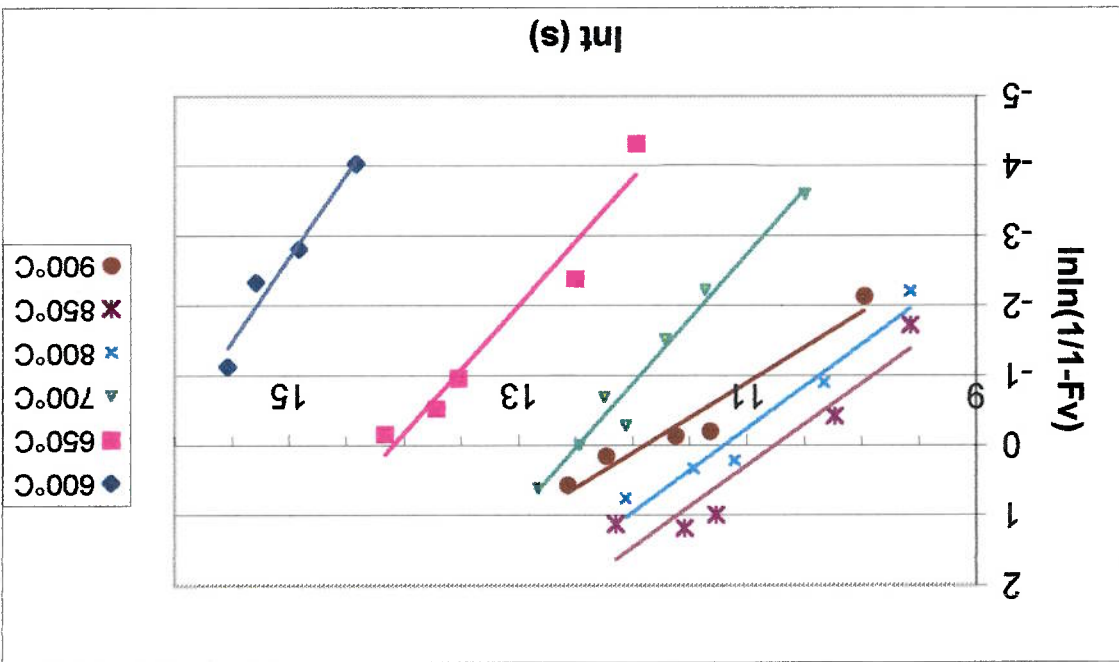


Figura 22: Variação fração transformada de fase sigma, determinada por metalografia quantitativa, em função do tempo de precipitação para várias temperaturas.

#### 4.2.3 Diagramas TTT

As medidas de fração transformada em função do tempo, realizadas em várias temperaturas foram então convertidas em diagramas TTT (Tempo-Temperatura-Transformação). As figuras 23 e 24 apresentam os diagramas TTT obtidos para precipitação de fase sigma a partir de medidas magnéticas e por metalografia quantitativa, respectivamente.

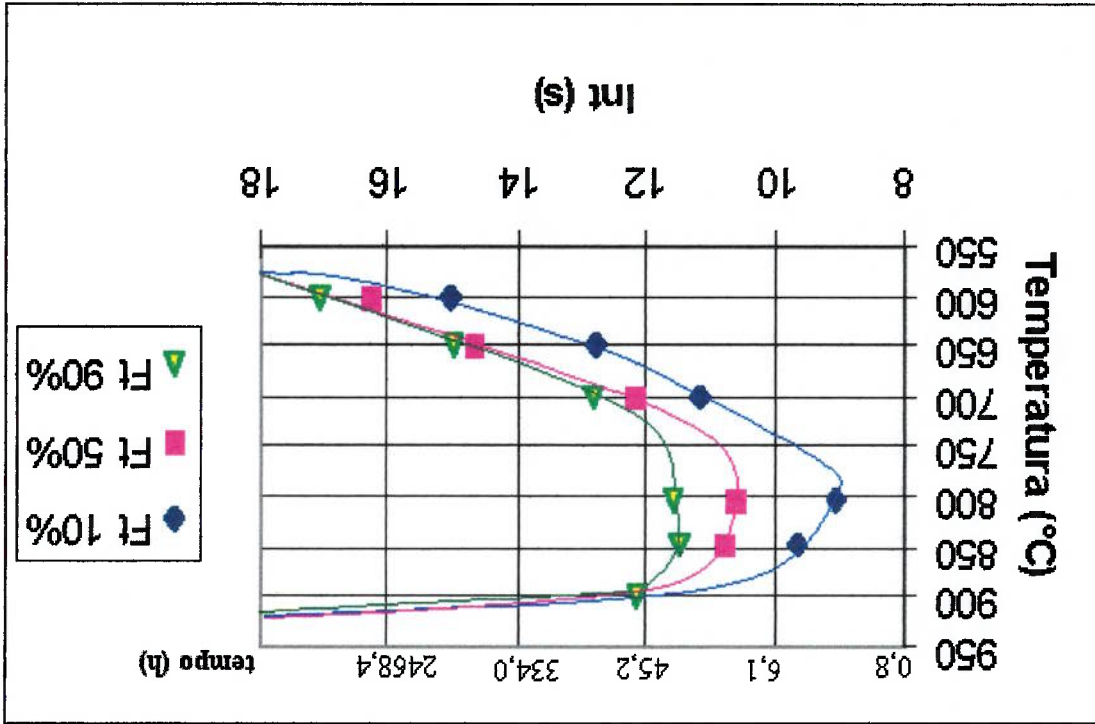


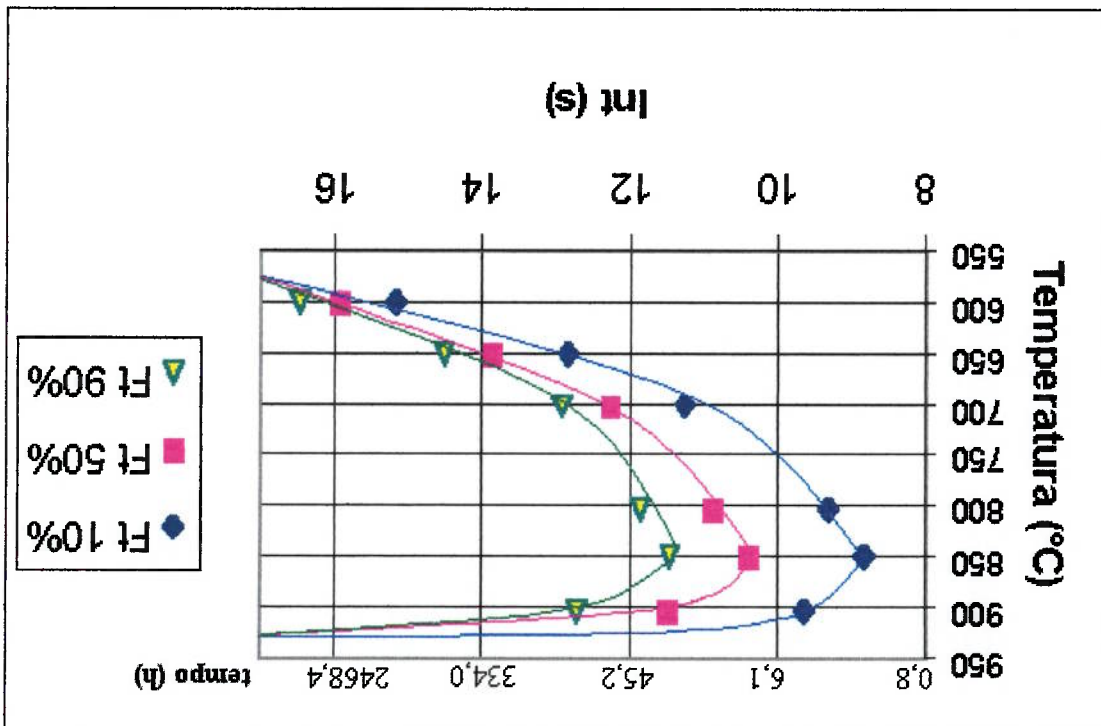
Figura 23: Diagrama TTT para precipitação de fase sigma. As linhas representam 10, 50 e 90% de transformação, obtidas a partir de medidas magnéticas.

mais rápida.

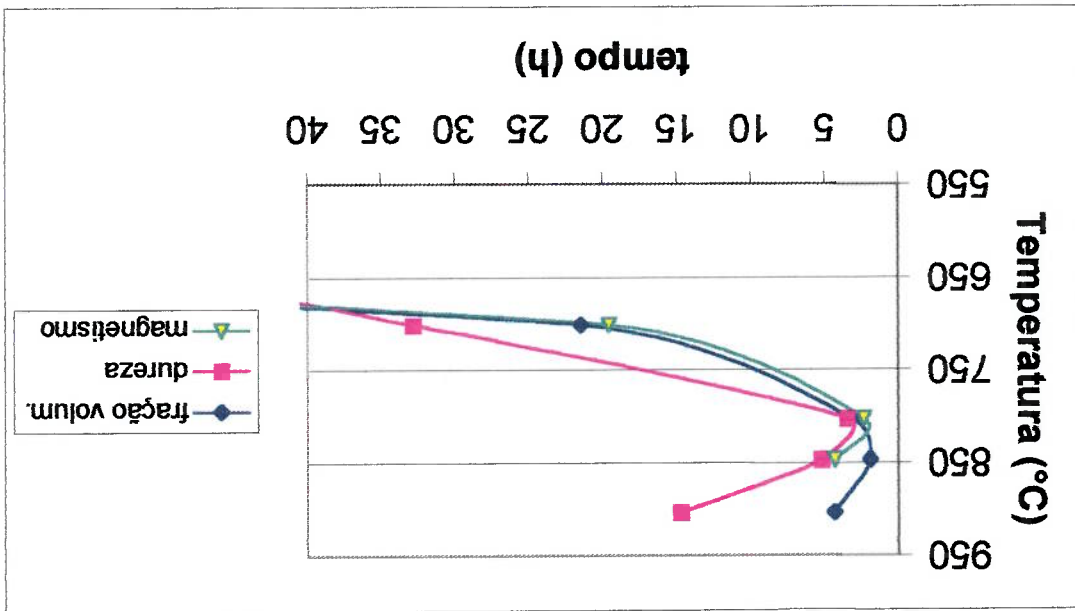
É interessante mencionar que a cinética de precipitação de fase sigma ( $\sigma$ ) no aço superferrítico é muito mais rápida que a precipitação desta fase nos inoxidáveis austeníticos [36], porém mais lenta que a precipitação de sigma nos aços inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex [37,44-46]. A precipitação muito mais lenta nos aços austeníticos deve-se à difusão muito mais lenta nesta estrutura cristalina. Por outro lado, a precipitação de sigma nos aços duplex ocorre na fase ferrítica, porém o modo de transformação é cooperativo do tipo eutóide e por isto a transformação é

metálografia quantitativa.

Figura 24: Diagrama TTT para precipitação de fase sigma. As linhas representam 10, 50 e 90% de transformação, obtidas a partir de medidas de fração volumétrica por



(a)

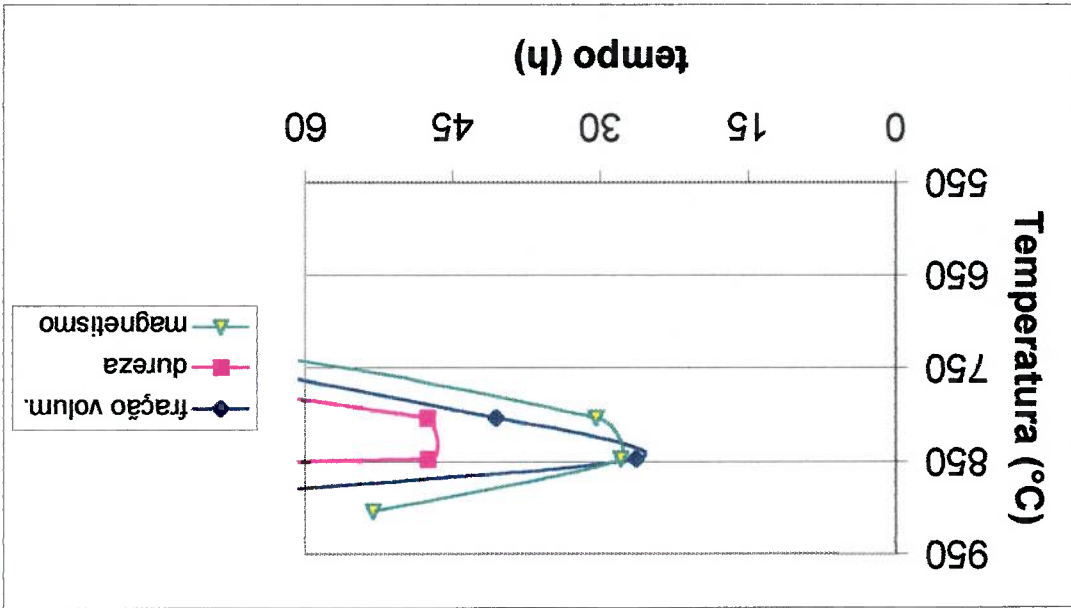


As medidas de dureza e de metalografia quantitativa apresentaram comportamento muito similar ao obtido a partir das medidas magnéticas. A figura 25 apresenta uma comparação entre as três técnicas utilizadas, para 10%, 50% e 90% de fragão transformada porcentual. Como as medidas magnéticas são mais rápidas, mais sensíveis, mais numerosas, podendo ser realizadas em um número maior de posições (mais representativas) e, além disto, não são destrutivas.

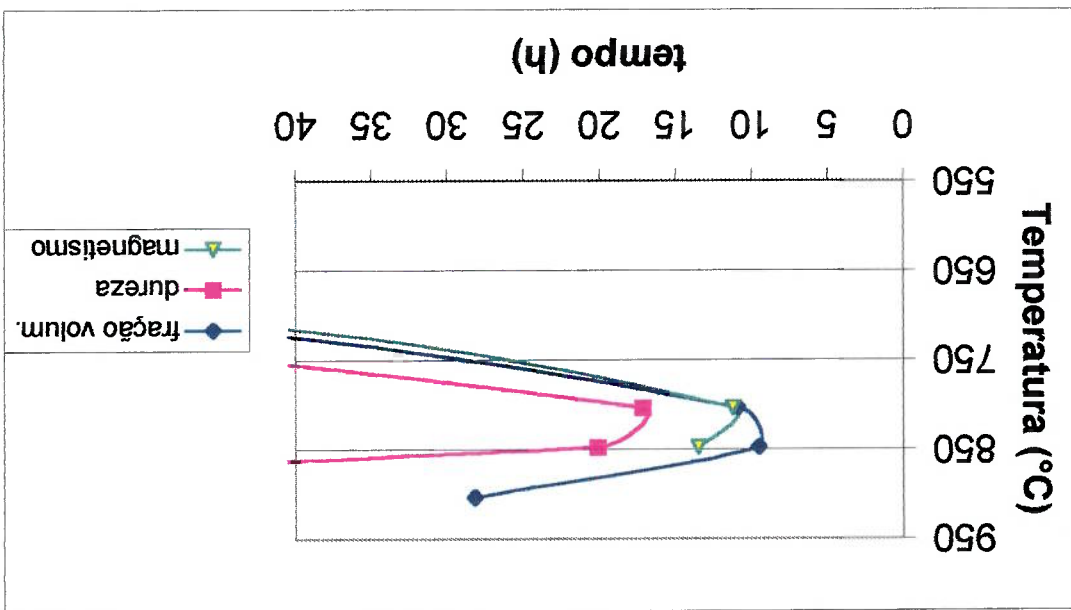


Figura 25: Comparação entre as técnicas de dureza, magnetismo e metalografia quantitativa na determinação de diagramas TTT para precipitação de fase sigma para 10% de transformação (a), 50% de transformação (b) e 90% de transformação (c).

(c)



(b)



#### 4.2.4 Efeito da fase sigma na tenacidade

Corpos de prova entalhados (vide figura 14) foram fraturados por flexão na temperatura ambiente, em ensaios não normalizados. As fraturas foram analisadas com auxílio de microscopia eletrônica de varredura. As linhas de deformação, próximas da região da fratura, também foram analisadas e forneceram informações relevantes. Conforme resultados apresentados em itens anteriores, a fase sigma precipitou-se predominantemente nos contornos de grão (vide micrografia da figura 26). Após a saturação destes locais, ocorreu precipitação no interior dos grãos.



Figura 26: Amostra contendo fase sigma (850°C por 94h), ataque V2A, aumento de 200x, microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).

As micrografias da figura 28 mostram a superfície de fratura da amostra das figuras 26 e 27. Como a fratura ocorreu predominantemente ao longo da fase sigma, estas imagens são essencialmente da fratura da fase sigma.

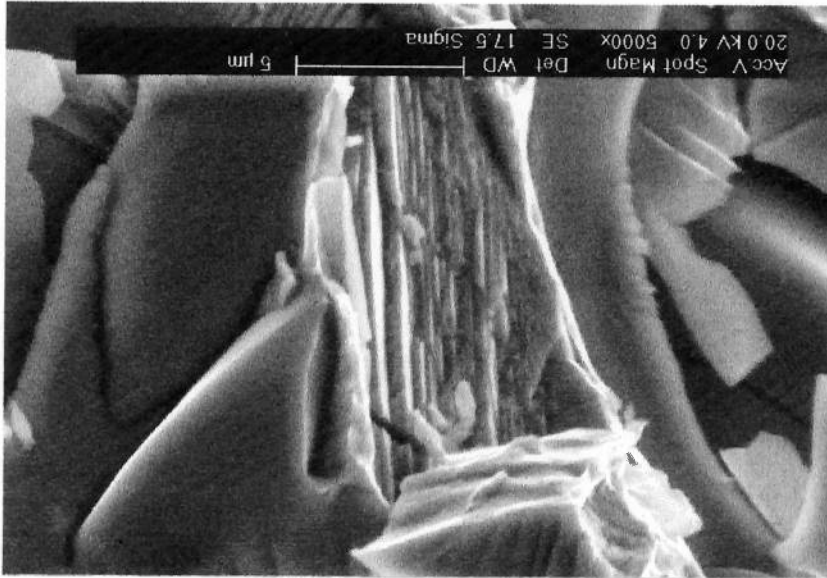
Figura 27: Amostra da figura 26 (850°C por 94h), ataque V2A, aumento de 200x, microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 12).



A fratura nas amostras contendo fase sigma como fase continua nos contornos de grão foi intergranular (vide micrografia da figura 27) e frágil (vide fractografias da figura 28). Não foram observadas linhas de deformação nas vizinhanças da fratura, indicando que a deformação plástica nas vizinhanças da fratura, caso tenha ocorrido, foi muito pequena.

Figura 28: Amostra das figuras 26 e 27 (850°C por 94h), microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura 14).

b) Aumento 5000X



a) Aumento 1000X

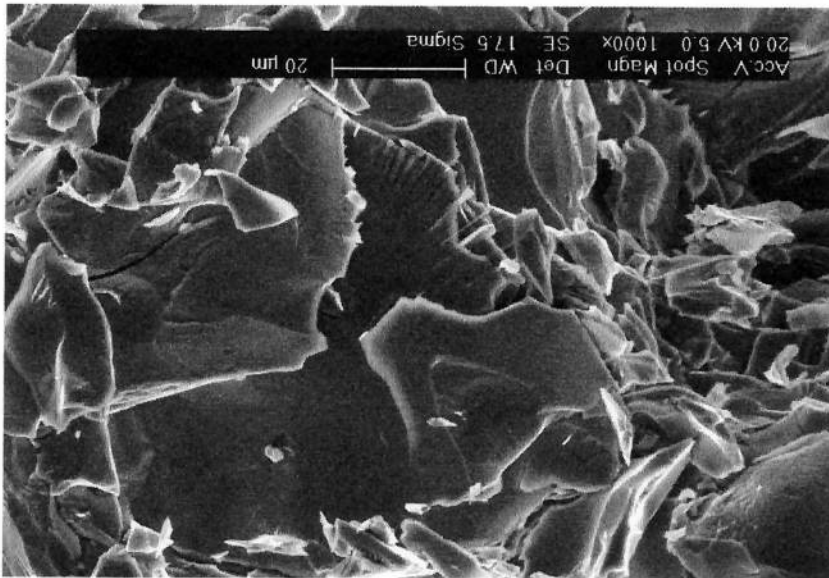
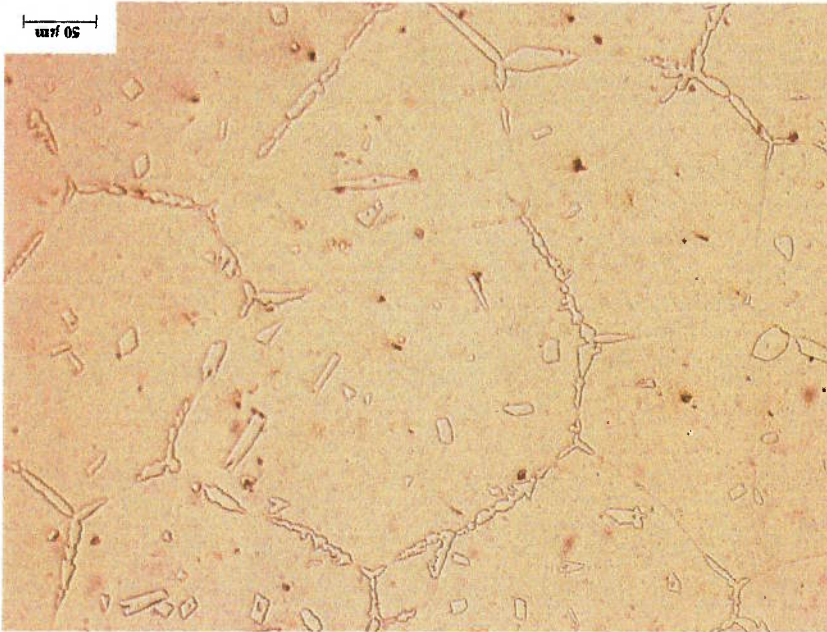


Figura 29: Amostra contendo fase sigma (850°C por 4h), ataque V2A, aumento de 200x, microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).



As amostras contendo fase sigma em menor quantidade e que não formava uma rede contínua (vide micrografia da figura 29) apresentou fratura mista (vide micrografia da figura 30 e fractografia da figura 31), isto é, fratura frágil da fase sigma e fratura dúctil alveolar (“dimples”) da ferrita. Neste caso, foram observadas linhas de deformação curvilíneas (“wavy glide”) na ferrita, nas vizinhanças da fratura (vide micrografia da figura 30).

14).

Figura 31: Amostra das figuras 29 e 30 (850°C por 4h), aumento de 1250x, microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura

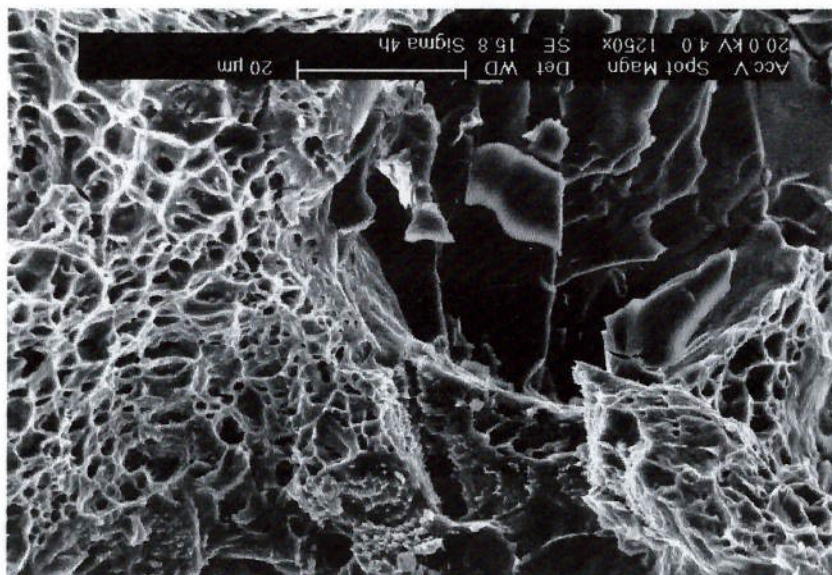
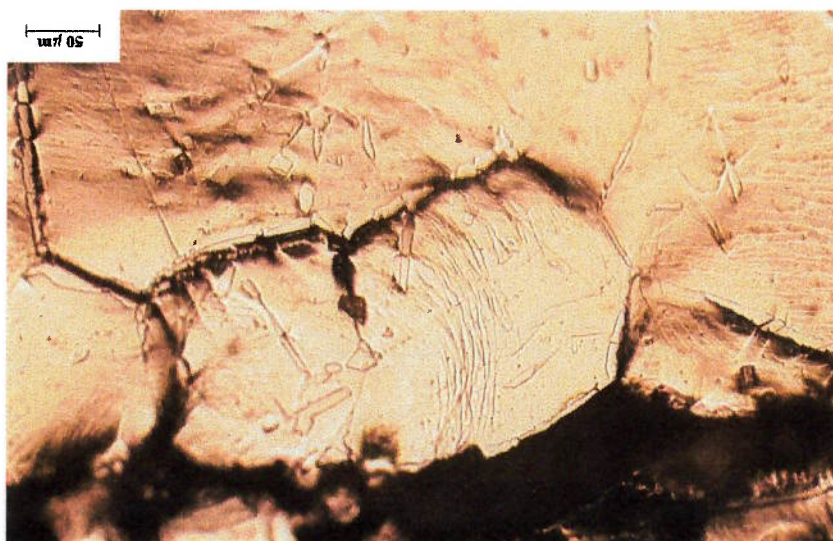


Figura 30: Amostra da figura 29 (850°C por 4h), ataque V2A, aumento de 200x, microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).



A resistência ao impacto dos aços inoxidáveis superferríticos está intimamente relacionada com os teores de cromo e de molibdênio, portanto, com a propensão à formação de fase sigma. Por outro lado, a presença desses elementos em solução sólida é essencial para conferir ao aço elevadas resistências à corrosão por pites e à corrosão em frestas. Uma maneira de melhorar a tenacidade é a adição de níquel. Além de melhorar a tenacidade, o níquel pode dificultar a formação de fase sigma. A figura 32 apresenta a influência do teor de níquel na temperatura de transição dúctil-frágil de chapas com 2 mm de espessura [9] de um aço inoxidável superferrítico experimental do tipo 29%Cr-4%Mo-0,5%Nb.

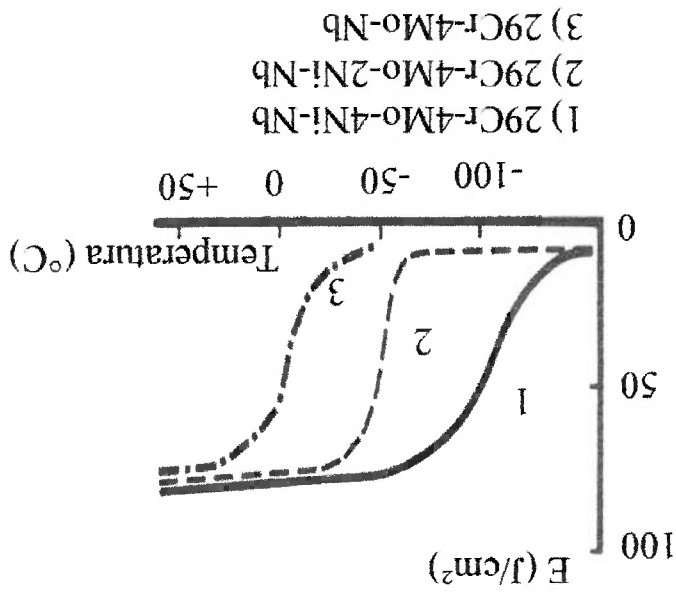


Figura 32: Influência do teor de níquel na temperatura de transição dúctil-frágil de um aço inoxidável superferrítico experimental do tipo 29%Cr-4%Mo-0,5%Nb. Ensaio realizado em amostras com 2 mm de espessura [9].

A comparação entre as composições do aço 1) da figura 32 com a composição do aço pesquisado no presente trabalho (28%Cr-2,5%Mo-4%Ni-0,3%Nb) sugere que as

resistências à corrosão por pites e à corrosão em frestas do aço aqui estudado pode ser incrementada com o aumento dos seus teores de cromo e molibdênio, mantendo-se baixa a temperatura de transição dúctil-frágil.

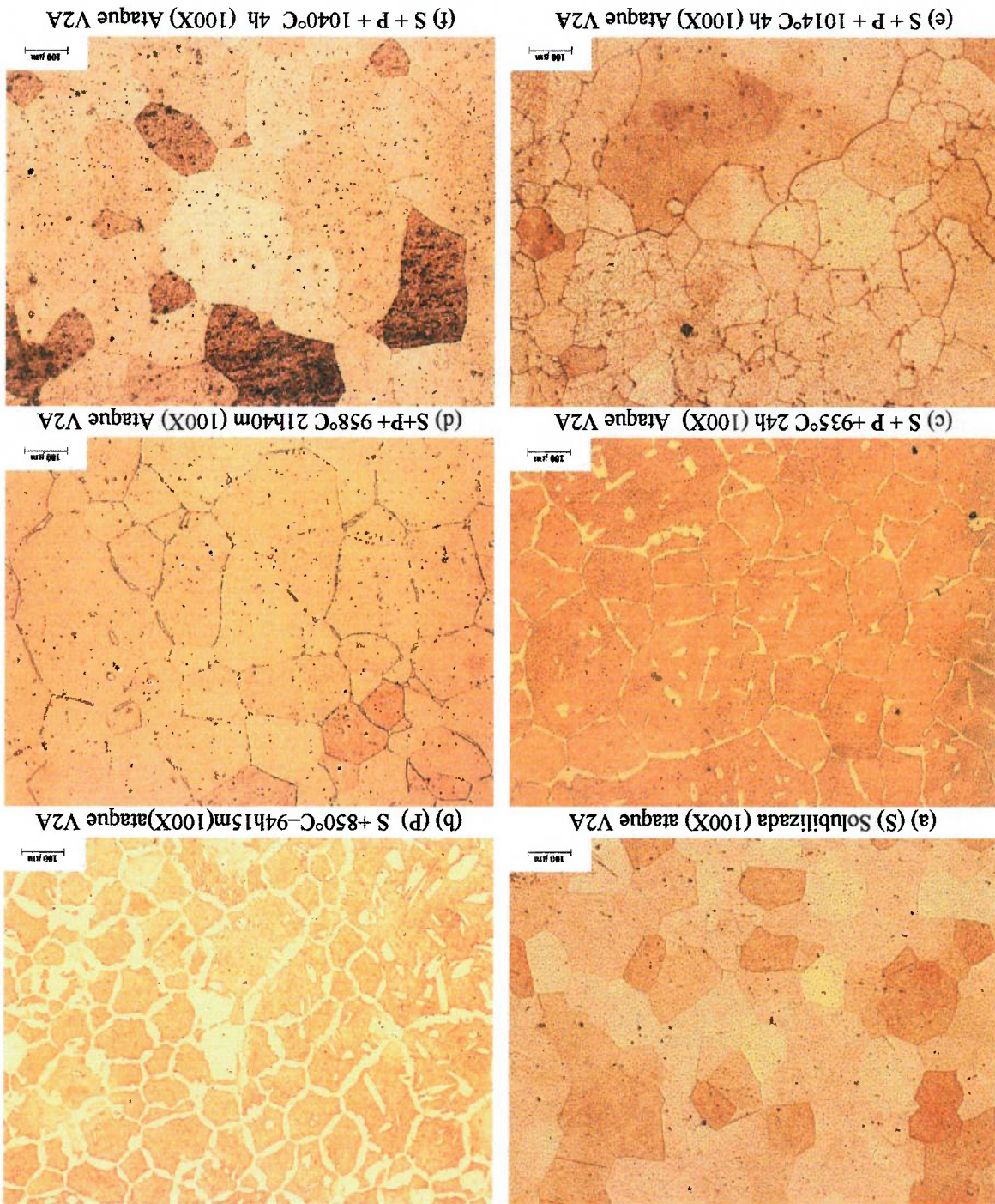


#### 4.2.5 Dissolução da fase sigma

Para a realização das experiências de dissolução da fase sigma, foi escolhido como estado de partida uma microestrutura contendo grande quantidade precipitada de fase sigma, resultado de tratamento de precipitação a 850°C por quase 100 horas (vide micrografia da figura 33b). A fração volumétrica percentual de fase sigma nesta amostra era 49,1%. Foram realizados tratamentos térmicos visando a dissolução de fase sigma a 935°C (por 24 horas), 958°C (por 22 horas), 990°C (por 4 horas), 1014°C (por 1 hora, 4 horas e 5,5 horas) e a 1040°C (por 4 horas). Os tratamentos térmicos de dissolução realizados abaixo de 1000°C causaram dissolução apenas parcial (vide micrografias das figuras 33c e 33d). A 1014°C ocorre dissolução praticamente completa. Nesta temperatura foram encontradas evidências claras de recristalização secundária (vide micrografia da figura 33e). A 1040°C a dissolução é completa (vide micrografia da figura 33f) e não foram encontradas evidências de recristalização secundária. Na figura 34, as condições de temperatura e de tempo de recozimento para as quais ocorreu recristalização secundária, são apresentadas na forma de um diagrama TTT.

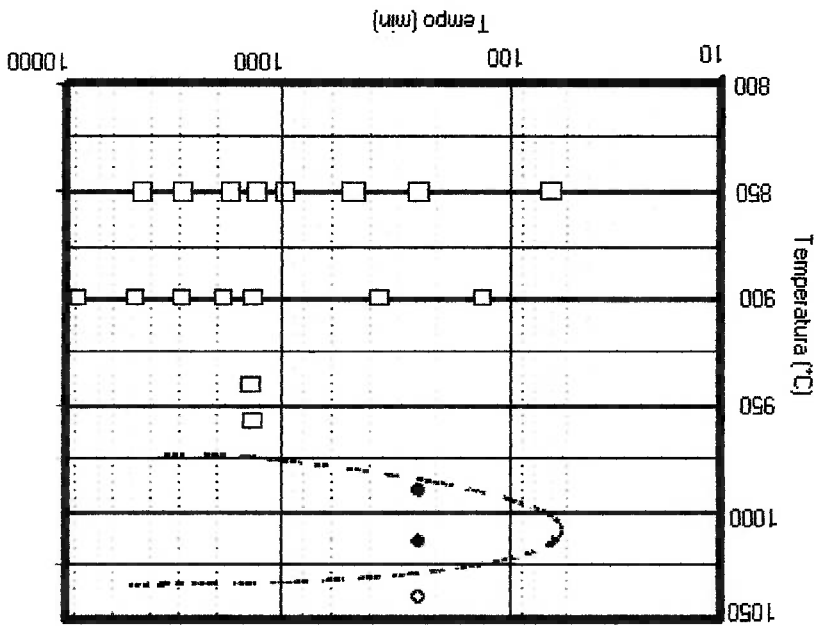
por 4 horas.

Figura 33: Micrografias obtidas por microscopia óptica: (a) estado inicial solubilizado (S); (b) S + envelhecimento a 850°C por 94 horas e 15 minutos (P); (c) S + P + recozimento a 935°C por 24 horas; (d) S + P + recozimento a 958°C por 21 horas e 40 minutos; (e) S + P + recozimento a 1014°C por 4 horas; (f) após recozimento a 1040°C por 4 horas.



Conforme esperado, a fração volumétrica de sigma diminui com o aumento de temperatura de tratamento térmico. A temperatura superior de estabilidade da fase sigma neste aço situa-se por volta de 960°C. No sistema binário Fe-Cr, a temperatura superior de estabilidade da fase sigma situa-se por volta de 820°C, conforme pode ser observado na figura 5 [11]. No diagrama ternário Fe-Cr-Ni, a temperatura superior de estabilidade da fase sigma situa-se por volta de 900°C, conforme pode ser observado na figura 7 [13]. Esta diferença de cerca de 80°C na temperatura superior de estabilidade da

Figura 34: Condições de temperatura e de tempo de recozimento (diagrama TTT) para as quais ocorreu recristalização secundária em material previamente tratado a 850°C por 94 horas e 15 minutos. (□) Sem crescimento de grão; (○) sem recristalização secundária e (●) com recristalização secundária.



fase sigma é significativa e pode ser atribuída à presença de molibdênio [14], já que os tempos de tratamento térmico de solubilização foram superiores a 20 horas.

A recristalização secundária ou crescimento descontínuo de grão ocorre em sistemas ou situações em que o crescimento normal ou contínuo de grão é dificultado [86]. Dentre os fatores que restringem o crescimento normal de grãos, tais como átomos de soluto em solução sólida, dispersões de partículas, textura forte e restrições ao movimento dos contornos em chapas finas, apenas os três últimos podem induzir a recristalização secundária [86]. Os casos mais frequentes de recristalização secundária ocorrem em ligas contendo partículas de segunda fase que restringem o crescimento normal de grão. Quando a força restritiva das partículas à migração dos contornos é diminuída, por coalescimento ou dissolução das mesmas, e alguns poucos contornos são liberados, alguns poucos grãos migram e consomem seus vizinhos. O presente trabalho mostra que durante a dissolução existe uma faixa intermediária de temperaturas em que a recristalização secundária ocorre. Em temperaturas abaixo do limite inferior desta faixa, as partículas impedem o movimento dos contornos, e para temperaturas acima do limite superior, muitos contornos são liberados simultaneamente e o crescimento de grão que ocorre é normal. Recristalização secundária ocorre em uma faixa de temperaturas também foi encontrada durante a solubilização de aço inoxidável austenítico contendo partículas [87].

#### 4.3 Precipitação de outras fases intermetálicas: Laves e qui ( $\chi$ )

Conforme foi descrito no capítulo 4.2, a presença de fase sigma pode ser detectada em uma ampla faixa de tempos e temperaturas de envelhecimento. Por outro lado, as tentativas de detecção de outras fases intermetálicas, tais como qui ( $\chi$ ) e de Laves, mostraram-se infrutíferas desde o início do trabalho. Visando superar esta dificuldade, a faixa de tempos e temperaturas de envelhecimento foi ampliada. Por exemplo, a 600°C, foram realizados tratamentos térmicos com durações entre 1 hora e 1558 horas, a 650°C, entre 1 hora e 566 horas, a 700°C, entre 1 hora e 169 horas, a 800°C, entre 1 hora e 64 horas, 850°C, entre 1 hora e 76 horas e a 900°C, entre 1 hora e 167 horas. Em nenhuma amostra foi detectada a presença de qualquer outra fase intermetálica. Para facilitar, a identificação da fase qui ( $\chi$ ) por difração de raios x foi preparada uma amostra desta fase, conforme descrito no item 3.1. Após sua fusão, o botão de composto intermetálico apresentou pequeno ferromagnetismo (cerca 0,7%), detectado com auxílio do ferritoscópio. Em seguida, a amostra foi homogeneizada por 24 horas a 1100°C, e o ferromagnetismo desapareceu. Na figura 35 é apresentado o difratograma de raios x da fase qui ( $\chi$ ) e na tabela 9 é apresentada a indexação do difratograma. A dureza Vickers da fase qui ( $\chi$ ), medida com carga de 1 kg foi cerca de 800 HV.

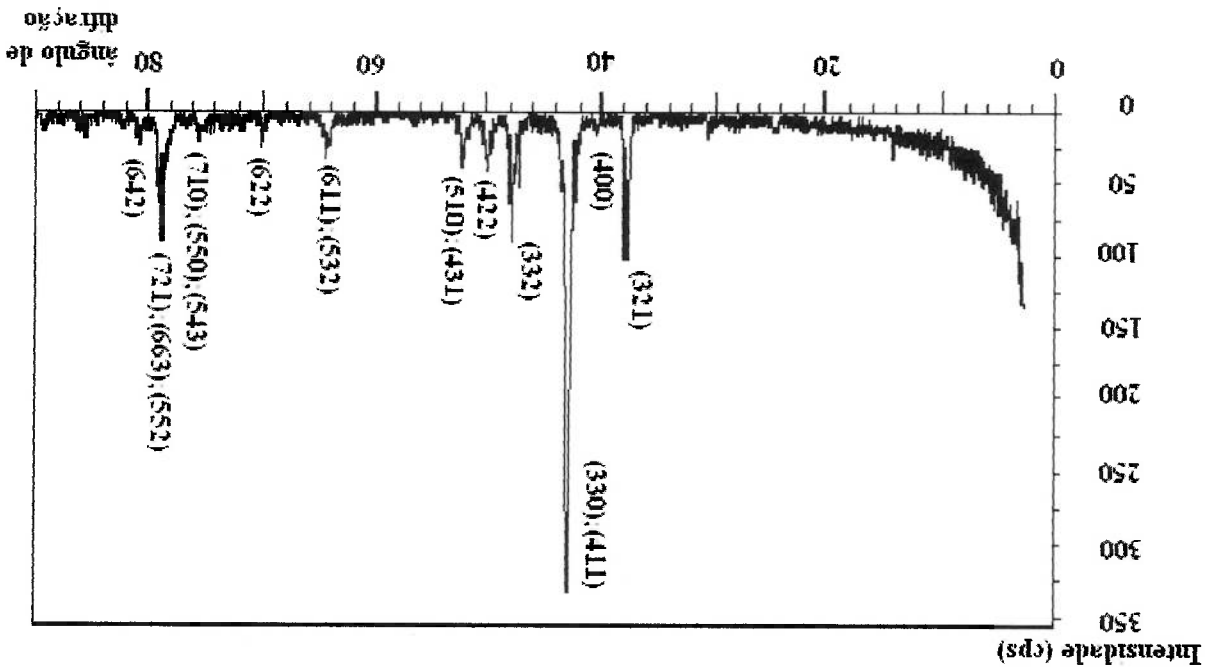
$2\theta$	d (Å)	d (Å)	$I/I_0$	(hkl)	$a_0$ (Å)
37,8100	2,3774		29	(321)	8,8954
40,5100	2,2250		3	(400)	8,8999
42,9900	2,1022		100	(411);(330)	8,9188
47,0600	1,9294		13		
47,9150	1,8970		26	(332)	8,8977
50,1400	1,8179		9	(422)	8,9058
52,3950	1,7448		9	(510);(431)	8,8968
64,0650	1,4523		5		
64,5400	1,4427		6	(611);(532)	8,8934
70,0600	1,3419		4	(622)	8,9011
75,4500	1,2589		3	(710);(550);(543)	8,9018
78,9450	1,2117		25	(721);(633);(552)	8,9041
79,1950	(1,2085)		16	(721);(633);(552)	8,9027
80,6700	1,1901		8	(642)	8,9059

1,544390 Å).

Tabela 9: Indexação do difratograma da figura 35 ( $\lambda$  Cu  $k\alpha_1 = 1,540562$  Å;  $\lambda$  Cu  $k\alpha_2 =$

horas a 1100°C. Radiação Cu  $k\alpha$ .

Figura 35: Difratograma de raios x da amostra de fase qui (X) homogeneizada por 24

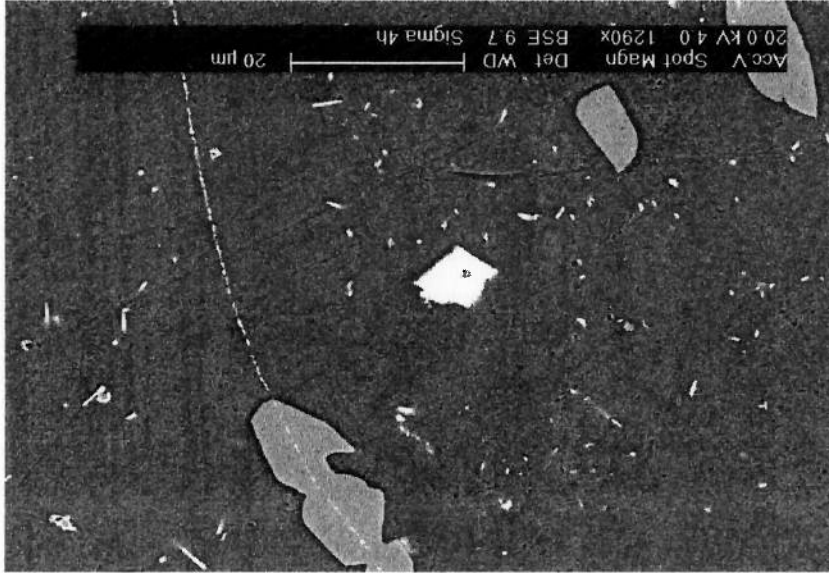


Com referência à fase de Laves, julgou-se desnecessária a sua sintetização, visto que ela é facilmente identificada pelas altas concentrações de molibdênio e/ou nióbio que apresenta, sendo inclusive facilmente diferenciada de outros compostos intermetálicos, tais como fase sigma ( $\sigma$ ) e fase qui ( $\chi$ ), nas imagens com elétrons retroespalhados no microscópio eletrônico de varredura.

Em trabalho anterior [51], foi verificado que no sistema Fe-Cr-Mo, a adição de 2% em peso de Mo em uma liga contendo 28% em peso de Cr causa a precipitação de fase qui ( $\chi$ ) a 600°C. A fase qui ( $\chi$ ) também foi encontrada [57] em ligas ternárias à base de ferro contendo 2% de Mo e 20, 24 e 28% em peso de Cr. Por exemplo, na liga Fe-28%Cr-2%Mo, após 500 horas a 650°C foi constatada [57] a presença de fase qui ( $\chi$ ). No aço do presente trabalho, não foi detectada a presença de fase qui ( $\chi$ ) após exposição a 650°C por 566 horas. A maior resistência à formação de fase qui ( $\chi$ ) no aço do presente trabalho pode ser atribuída à presença de níquel no aço DIN W. Nr. 1.4575. Conforme ilustra o diagrama de fases Fe-Cr-Ni-Mo da figura 8, o aumento do teor de níquel estabiliza a austenita e dificulta a formação das fases sigma ( $\sigma$ ) e qui ( $\chi$ ). Streicher [41] constatou a presença de grande quantidade ("targe amount") de fase qui ( $\chi$ ) nas ligas Fe-28%Cr-4%Mo e Fe-28%Cr-4%Mo-2%Ni. Nana e Cortie [42] também mencionam a presença das fases sigma e qui na liga Fe-29%Cr-4%Mo-1,5%Ni. Além disto, a precipitação anterior de fase sigma empobrece a matriz em molibdênio e em cromo e a enriquece em níquel, diminuindo ainda mais a propensão à formação de fase qui ( $\chi$ ). Independentemente da questão, se a fase qui ( $\chi$ ) precipita ou não para tempos de exposição mais longos do que os estudados neste trabalho, certamente a eventual presença e os eventuais efeitos deletérios desta fase nas propriedades mecânicas e de corrosão do aço DIN W. Nr. 1.4575 não são críticas.

microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados.

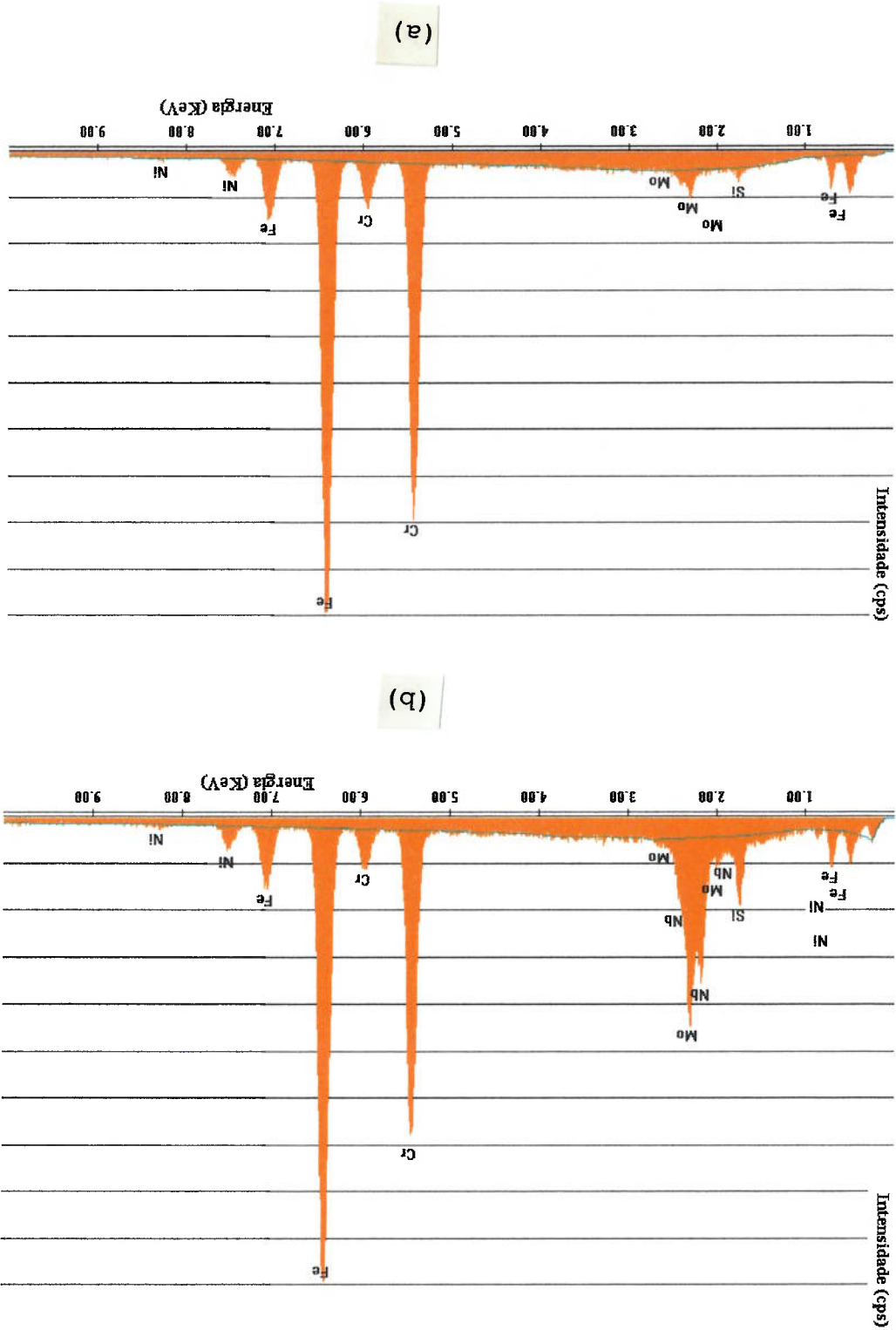
Figura 36: Amostra solubilizada e envelhecida a 850°C por 4h, ataque V2A,



Em amostras envelhecidas a 850°C foi detectada a presença de uma fase finamente distribuída nos contornos de grãos, conforme ilustra a micrografia da figura 36. A determinação da composição química destas partículas com auxílio de análise de raios x por dispersão de energia foi dificultada pelas dimensões reduzidas das partículas, as quais eram menores que 0,5 μm. Portanto, a análise dessas partículas era sempre influenciada pelos raios x da matriz adjacente. A comparação entre os espectros da partícula e da matriz (vide figura 37), revela que as partículas são mais ricas em Nb, Mo e Si e mais pobres em Fe e Cr que a matriz. Este resultado sugere tratar-se de fase de Laves do tipo  $Fe_2M$  ( $M = Mo, Nb, Si$ ). A análise da micrografia da figura 36 indica que a precipitação da fase de Laves precedeu a precipitação da fase sigma. A partícula clara, grande e facetada, presente no interior do grão da direita na figura 36, foi analisada e apresentou como principal elemento metálico o Zr.



Figura 37: Espectros de dispersão de energia da matriz (a) e dos precipitados finos presentes nos contornos de grão (b) da micrografia da figura 36.



Conforme foi mencionado no capítulo 1 (item 1.2.4), Sawatani e co-autores [55] pesquisaram um aço contendo 0,008% de C, 0,0079% de N, 18,64% de Cr, 1,97 % de Mo, 0,32% de Ti e 0,30% de Nb, e detectaram, por difração de elétrons no microscópio eletrônico de transmissão, a presença de partículas finas da fase de Laves  $(\text{Fe,Cr})_2(\text{Mo,Ti,Nb})$ , após envelhecimento a 700°C. A formação de pequena quantidade de fase de Laves no presente trabalho é justificável. O aço do presente trabalho contém teor de Cr muito mais alto do que o do aço pesquisado por Sawatani e co-autores [55]. No aço DIN W. Nr. 1.4575 ocorre a precipitação de grande quantidade de fase sigma, empobrecendo a matriz em molibdênio, que é formador de fase de Laves.

#### 4.4 Formação de alta linha ( $\alpha'$ )

A formação de alta linha ( $\alpha'$ ) a 475°C foi acompanhada com auxílio de medidas de dureza, conforme ilustra a curva da figura 38. Foram realizados tratamentos térmicos com durações entre 2 e 811 horas.

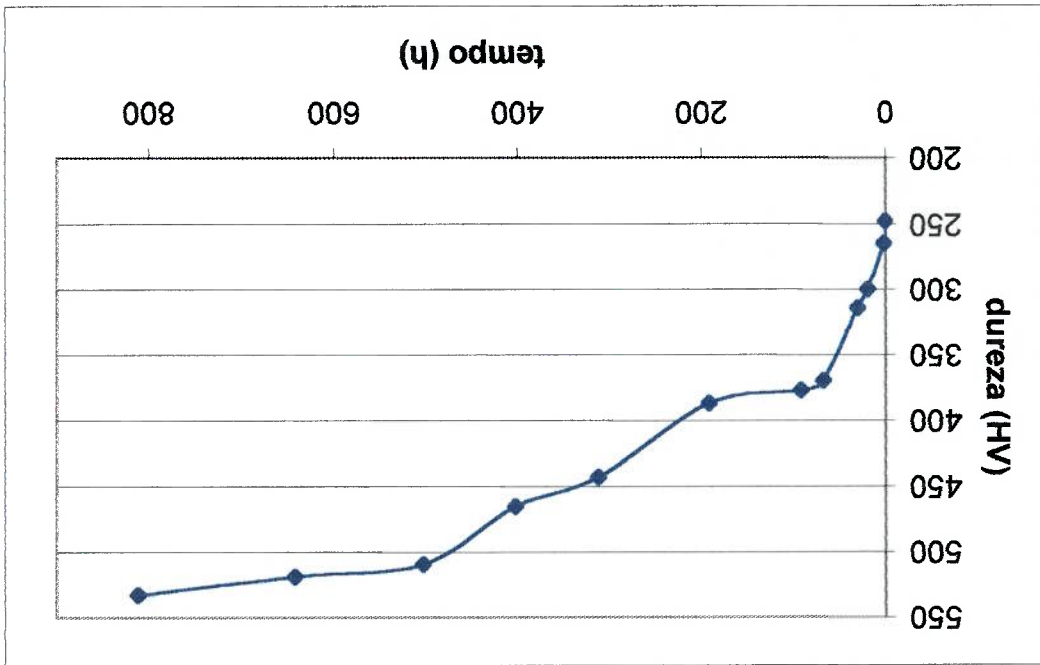


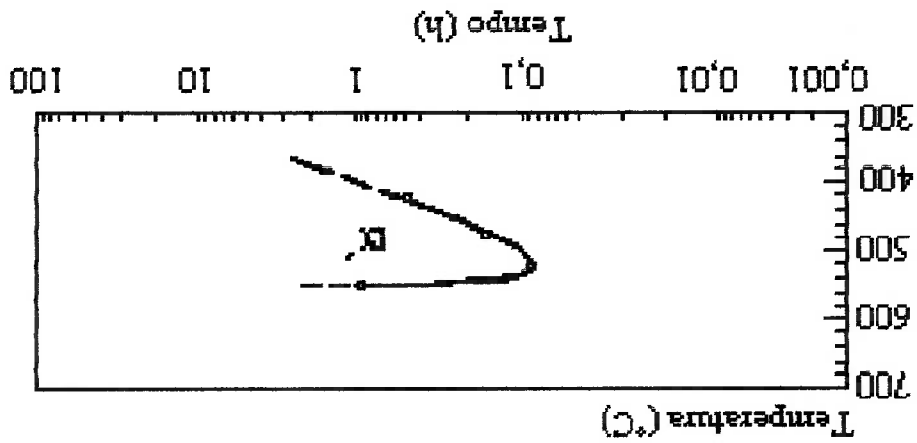
Figura 38: Variação da dureza Vickers (medida realizada com carga 0,5 kg) com o tempo de envelhecimento a 475 °C.

A figura 38 mostra que o aumento de dureza causado por tratamentos térmicos de envelhecimento a 475 °C é bastante acentuado. A dureza inicial da amostra é cerca de 250 HV, atinge o valor de 300 HV em cerca de 20 horas e duplica em cerca de 500

Não foi possível detectar, com auxílio do ferritoscópio, mudanças no comportamento magnético das amostras envelhecidas a 475°C. Em princípio, a formação de alfa linha ( $\alpha'$ ) não é possível de ser acompanhada por microscopia óptica, pois as partículas formadas são muito menores que a resolução desta técnica (vide micrografia da figura 40). Por outro lado, como a resistência à corrosão por pite da ferrita diminui com a presença de alfa linha [26] algum tipo de

para alfa linha ( $\alpha'$ ) [44,45].

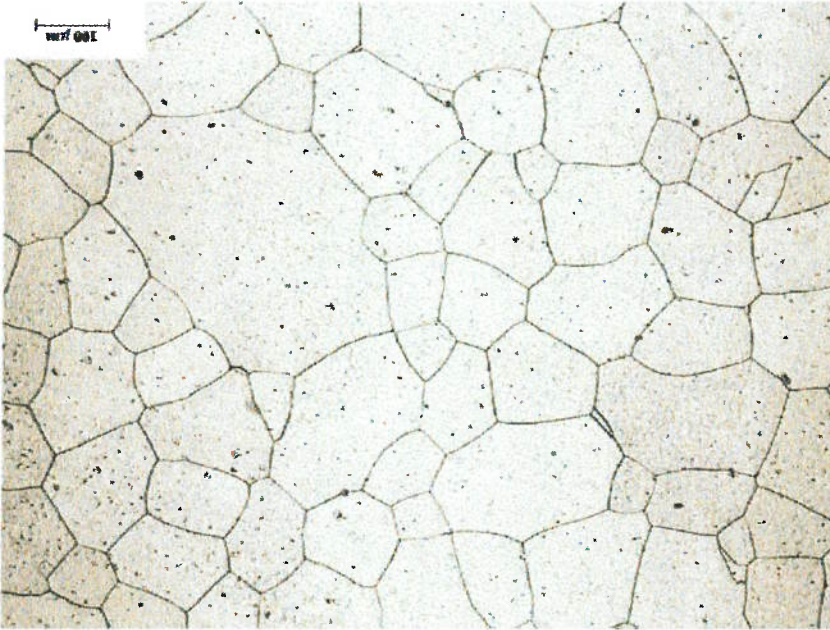
Figura 39: Diagrama Temperatura-Tempo-Transformação do aço DIN W. Nr. 1,4575



mas cerca de 50°C acima, por volta de 525°C. interessante da figura 39 é que o nariz da curva TTT neste aço não se situa em 475°C, mas cerca de 50°C acima, por volta de 525°C. Outro aspecto (na mesma corrida) ocorre nos primeiros minutos de tratamento. O diagrama TTT da figura 39 mostra que o aparecimento de alfa linha ( $\alpha'$ ) neste

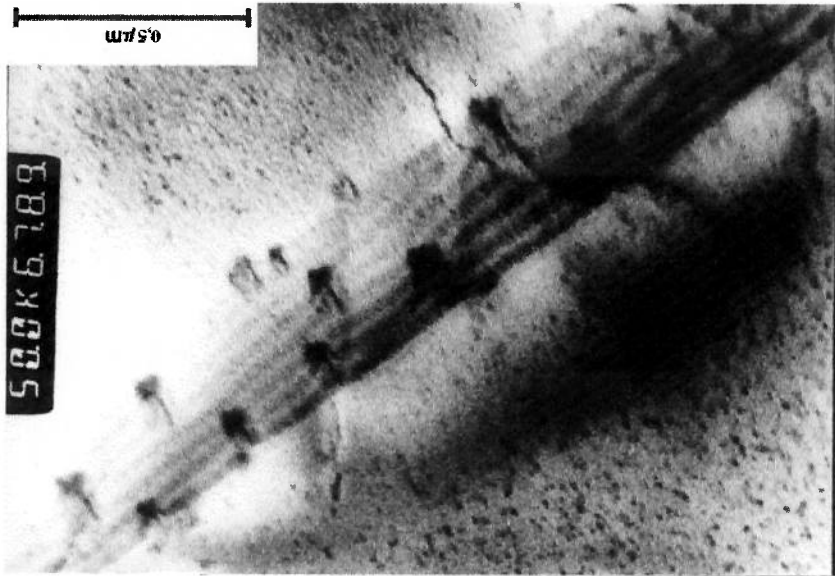
Somente foi possível observar neste trabalho, com auxílio de microscopia eletrônica de transmissão com aumentos na faixa de 38.000 a 150.000 vezes, a presença de partículas de alfa linha ( $\alpha$ ), em amostras envelhecidas por tempos muito longos, como a amostra tratada a 475°C por 811 horas. A figura 41 apresenta micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de amostra envelhecida a 475°C por 811 horas. Nessas micrografias pode-se observar que as partículas coalescidas de alfa linha são bastante finas, com diâmetro médio na faixa de 50 a 300 Å. Pode-se observar também algumas evidências de alfa linha nos contornos de grão, assim como de uma zona empobrecida ("denuded zone") de alfa linha nas vizinhanças do contorno.

Figura 40: Amostra tratada a 475°C por 811h, ataque V2A, aumento de 100x, microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).

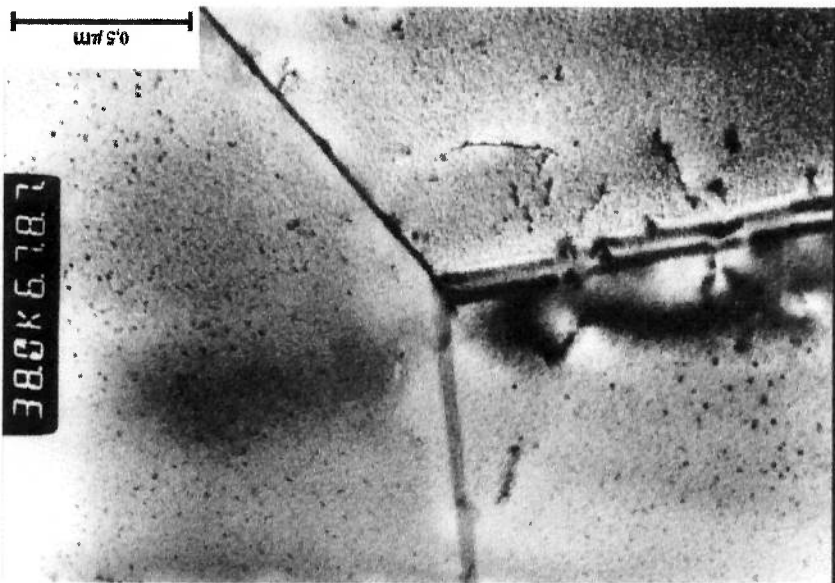


efeito metalográfico era esperado, o qual não pode ser observado com o ataque metalográfico utilizado.

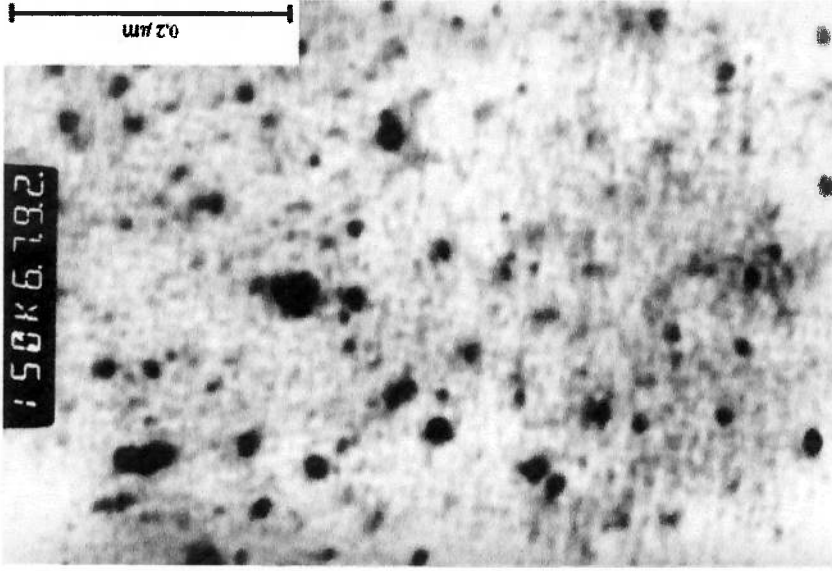
(q)



(a)



(d)



(c)

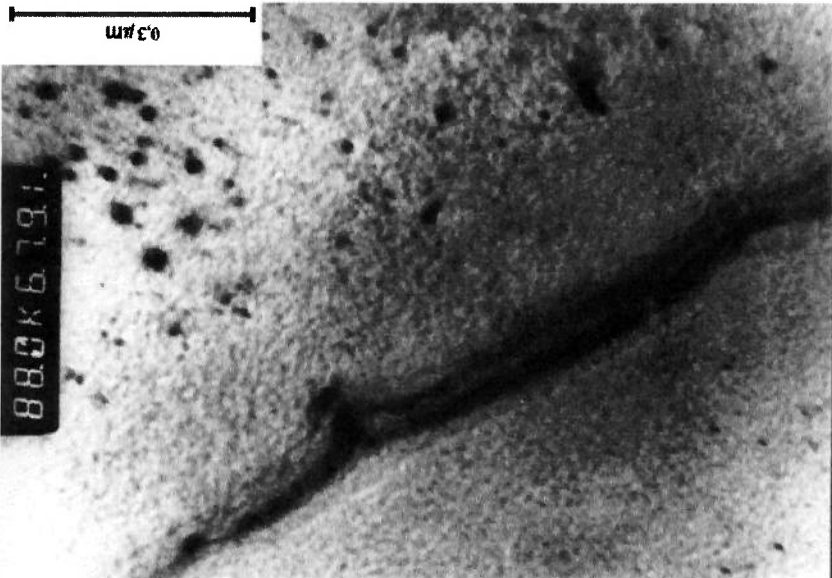
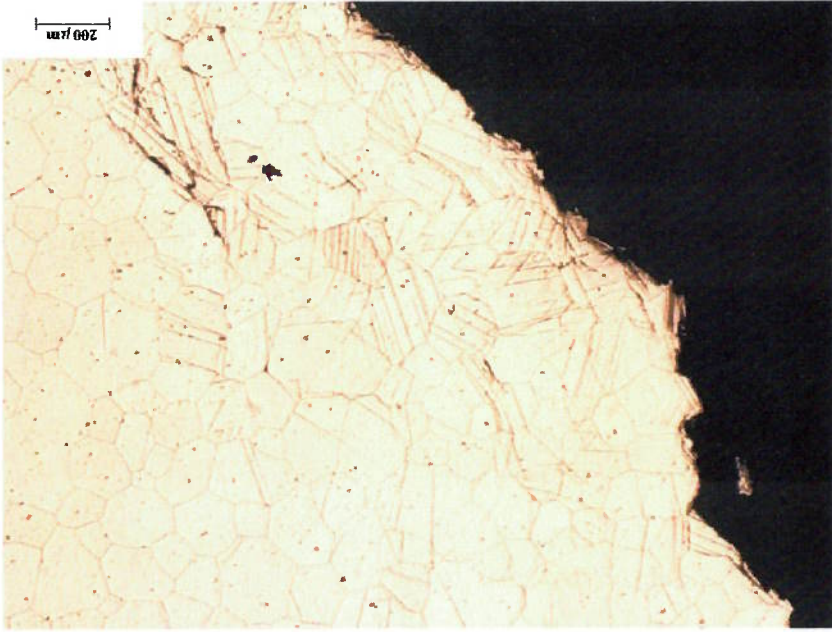


Figura 41: Amostra tratada a 475°C por 811h, Microscopia eletrônica de transmissão. Aumentos originais para um tamanho de fotografia de 60 mm X 90 mm: a) 38.000 vezes; b) 50.000 vezes; c) 88.000 vezes e d) 150.000 vezes.

A presença de alfa linha ( $\alpha'$ ) não causou nenhuma alteração no difratograma de raios x, em comparação com a amostra solubilizada. Em geral, a presença de partículas finas e coerentes causa alterações nas figuras de difração de elétrons da matriz, assim como alargamento dos picos de difração de raios x. A principal justificativa para a ausência de alterações nas figuras de difração é que os valores de amplitude de espalhamento, tanto para elétrons como para raios x, do ferro e do cromo são praticamente idênticos, pois os números atômicos destes dois elementos ( $Fe = 26$ ;  $Cr = 24$ ) são muito próximos. Por outro lado, as amplitudes de espalhamento para nêutrons do ferro e do cromo são suficientemente diferentes para que os efeitos da presença de alfa linha possam ser acompanhados por difração de nêutrons [22,23]. Enquanto as amplitudes de espalhamento, para raios x e para elétrons, do ferro e do cromo, diferem apenas de cerca de 10%, para nêutrons, a amplitude de espalhamento do ferro é cerca de três vezes a do cromo. Outra técnica adequada para acompanhar a formação de alfa linha ( $\alpha'$ ) é a espectroscopia Mössbauer [18-21].



Figura 42: Amostra envelhecida a 475°C por 811h, ataque V2A, aumento de 50x, microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).



O efeito de alfa linha ( $\alpha'$ ) na tenacidade foi pesquisado detalhadamente na amostra submetida ao tratamento térmico de envelhecimento a 475 °C por 811 horas. A fragilização causada por alfa linha ( $\alpha'$ ) foi estudada com auxílio do corpo de prova da figura 14. A face X do corpo de prova era inicialmente polida e atacada metalograficamente. Em seguida, a face Y era comprimida na morsa até a fratura. As micrografias das figuras 42 e 43, obtidas por microscopia óptica, mostram que a fratura foi do tipo transgranular trínca e atravessou os grãos de ferrita. Também se pode observar linhas de deformação retílineas próximas da região da fratura.

#### 4.4.1 Efeito de alfa linha ( $\alpha'$ ) na tenacidade

X, vide figura 14).

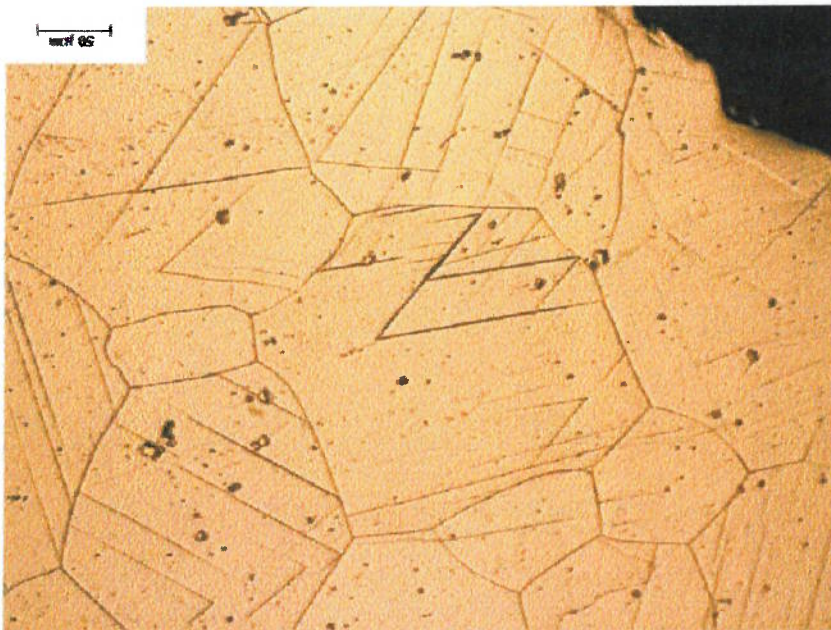
microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados. Vista de topo (plano

Figura 44: Amostra envelhecida a 475°C por 811h, ataque V2A, aumento de 1000x,



microscopia óptica. Vista de topo (plano X, vide figura 14).

Figura 43: Amostra envelhecida a 475°C por 811h, ataque V2A, aumento de 200x,

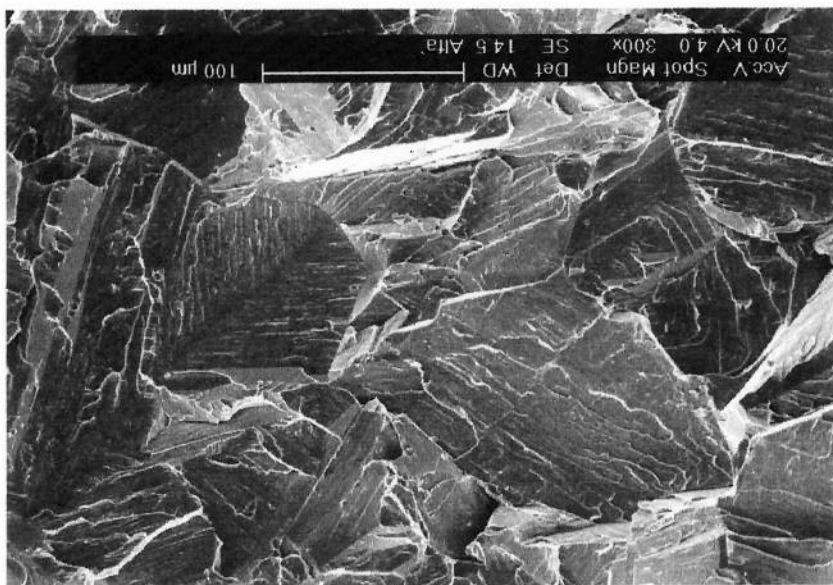


degraus e linguas nas facetas de clivagem.

A figura 45 mostra os aspectos típicos de uma fratura por clivagem como os

14).

Figura 45: Amostra envelhecida a 475°C por 811h, aumento de 300x, microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura



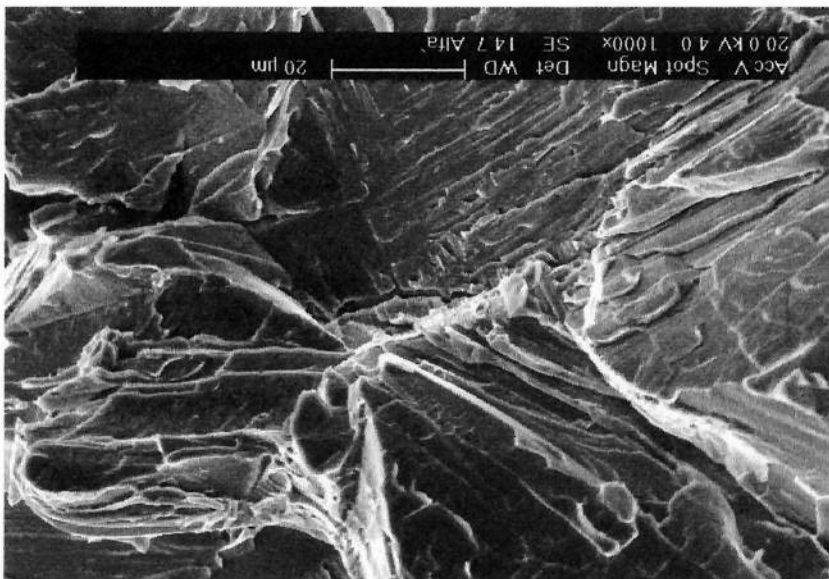
A micrografia da figura 44, obtida por microscopia eletrônica de varredura, mostra uma região próxima da fratura contendo uma inclusão, a qual também sofreu fraturas. Utilizando-se o recurso de microanálise (análise por dispersão de energia), foi possível identificar a presença predominante do elemento zircônio nesta inclusão.

fratura frágil.

A figura 46 apresenta os mesmos aspectos que a figura 45, tais como a configuração de degraus e linguas nas facetas de clivagem da fratura transgranular. A figura 47, detalhe da figura 46, mostra uma trinca em bifurcação, típica da

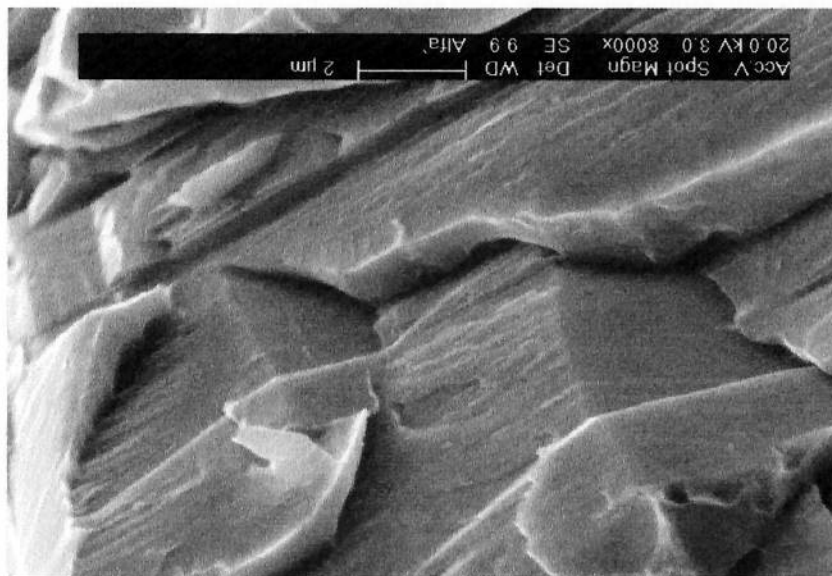
14).

Figura 46: Amostra envelhecida a 475°C por 811h, aumento de 1000x, microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura



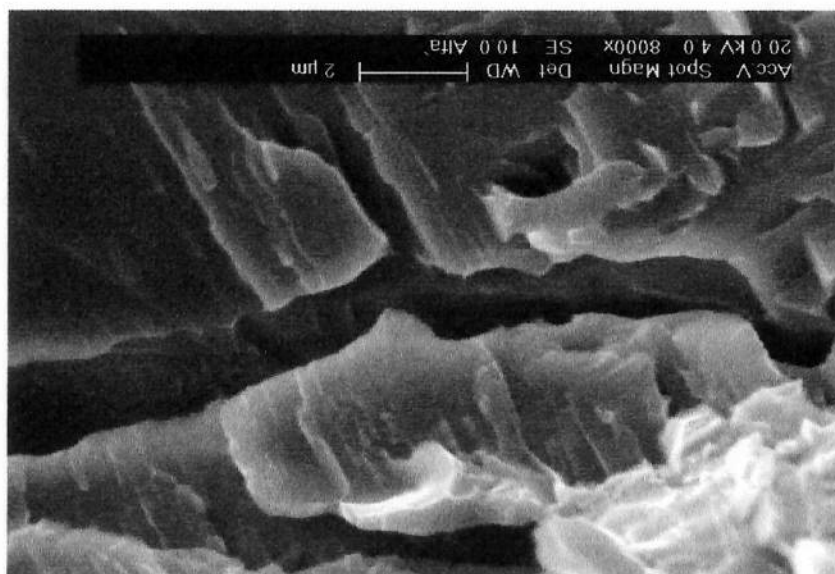
14).

Figura 48: Amostra envelhecida a 475°C por 811h, aumento de 8000x, microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura



14).

Figura 47: Amostra envelhecida a 475°C por 811h, aumento de 8000x, microscopia eletrônica de varredura com elétrons secundários. Vista frontal (plano Y, vide figura

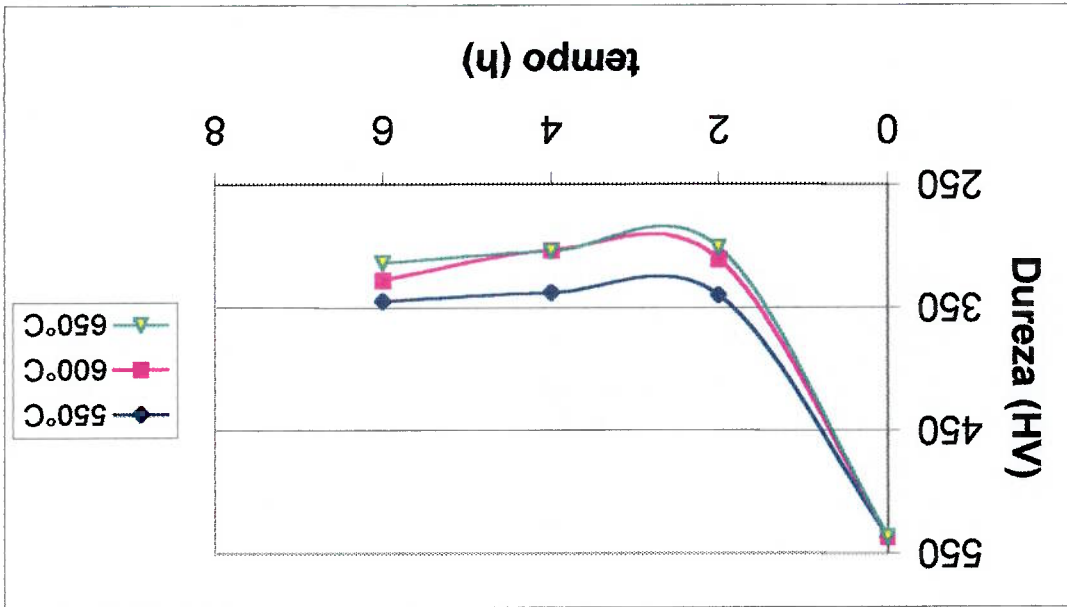


As experiências de dissolução de alfa linha ( $\alpha'$ ) foram realizadas em amostras que, antes dos tratamentos térmicos de dissolução, foram submetidas a tratamento térmico para precipitação de alfa linha, por 811 horas a 475°C. Os valores de dureza Vickers de amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos são apresentados na tabela 10. Pode-se observar na tabela 10 que, embora as amostras expostas a 550, 600 e 650°C por 2 horas tenham amolecido substancialmente a amostra endurecida pelo tratamento de 811 horas a 475°C, as durezas após os tratamentos térmicos de dissolução situam-se entre 20 e 40% acima da dureza do estado solubilizado.

#### 4.4.2 Dissolução de alfa linha ( $\alpha'$ )

A figura 48 mostra com detalhes os degraus em uma faceta de clivagem. A presença de linhas de deformação retílineas (e não de "wavy glide") e de fratura por clivagem na temperatura ambiente não é um comportamento habitual da ferrita e os dois eventos estão certamente relacionados com a presença de alfa linha ( $\alpha'$ ).

Figura 49: Variação da dureza Vickers (com carga de 0,5 kg) com o tempo de tratamento para três temperaturas. Amostra inicialmente tratada a 475°C por 811 horas.



A figura 49 dá uma ideia da cinética de dissolução de alta linha ( $\alpha'$ ).

Amostra	Dureza Vickers (carga 0,5 kg)
Solubilizada a 1050°C por 30 minutos (S)	248 ± 7,3
S + Tratada a 475°C por 2 horas	264,8 ± 6,5
S + Tratada a 475°C por 30,3 horas	314,3 ± 14,6
S + Tratada a 475°C por 811 horas (P)	537 ± 11,9 (~50 HRC)
S + P + 550°C por 2 horas	339,6 ± 8,5
S + P + 600°C por 2 horas	310,4 ± 7,5
S + P + 650°C por 2 horas	300,7 ± 8,9

Tabela 10: Valores de dureza Vickers de amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

Os experimentos desta secção indicam que é possível restaurar as propriedades do material fragilizado por meio de tratamentos térmicos relativamente simples. É interessante mencionar que os valores de dureza após tratamentos na faixa de 550 a 650°C não foram restaurados totalmente até o nível de dureza do material solubilizado. Uma explicação para este fato exigiria uma pesquisa específica com auxílio das técnicas de microscopia eletrônica de transmissão, difração de nêutrons e espectroscopia Mössbauer. O uso das técnicas mencionadas acima permitiria verificar se de fato ocorreu dissolução ou coalescimento de alta linha ( $\alpha'$ ), ou ainda os dois fenómenos.



## 5. CONCLUSÕES

A análise da literatura, as experiências realizadas neste trabalho e suas análises e discussão permitem as seguintes conclusões sobre as transformações de fases no estado sólido do aço inoxidável superferrítico DIN X 1 CrNiMoNb 28 4 2 (Werkstoff-Nr. 1.4575):

1) Na faixa de temperaturas entre 600 e 900°C ocorreu copiosa precipitação de fase sigma ( $\sigma$ ). A máxima fração volumétrica porcentual de fase sigma encontrada foi de cerca de 70%. A precipitação ocorreu tanto nos contornos de grão como no interior nos grãos. Abaixo de 700°C a sua morfologia era predominantemente facetada, na forma de agulhas, enquanto para temperatura mais altas a sua morfologia era arredondada.

2) A cinética de precipitação de fase sigma e os diagramas TTT correspondentes foram determinados a partir de medidas por microscopia óptica, medidas de microdureza e medidas magnéticas (ferritoscópio). As medidas magnéticas mostraram-se tão sensíveis quanto as determinações por metalografia quantitativa, são porém mais fáceis e rápidas de serem realizadas e a técnica não é destrutiva.

3) A precipitação de fase sigma tornou o aço extremamente frágil, especialmente nas situações em que os contornos de grão estavam totalmente recobertos da fase

ocorrência de fratura do tipo clivagem na ferrita.

7) A presença de alfa linha tornou o aço extremamente frágil, ocasionando a

horas de envelhecimento.

alfa linha, por microscopia eletrônica de transmissão, só foi possível após 800 o incremento de dureza superava 10%. Por outro lado, a observação direta de curtos de envelhecimento a 475°C. Por exemplo, após 1 hora nesta temperatura, 6) A presença de alfa linha ( $\alpha'$ ) foi detectada por técnicas indiretas já para tempos

precipitação da fase sigma.

envelhecimentos na faixa de 600 a 900°C. A sua precipitação precedeu a Laves  $Fe_2(Mo,Nb)$  foram detectadas nos contornos de grão após foi detectada neste trabalho. Por outro lado, pequenas quantidades da fase de. 5) A fase qui ( $\chi$ ), prevista nas análises dos diagramas de fases correspondentes, não

total, mas não ocorreu recristalização secundária.

fase sigma e ocorrência de recristalização secundária. A 1040°C, a dissolução foi grão. Os recozimentos realizados a 990 e a 1014°C causaram dissolução total da dissolução foi quase total, mas não se completou e não houve crescimento de também a ocorrência de recristalização secundária. Até cerca de 960°C, a 1040°C, causaram dissolução da mesma e, em temperaturas intermediárias, 4) Recozimentos de amostras contendo fase sigma, realizados na faixa de 935 a

fase sigma.

intermetálica. A propagação das trincas ocorre preferencialmente ao longo da

- 8) Recozimentos de amostras contendo alfa linha, realizados na faixa de 550 a 650°C, causaram restituição (amolhecimento) parcial da dureza, devido à sua provável dissolução.
- 9) Tendo como base a revisão bibliográfica realizada e os resultados de precipitação de fases intermetálicas obtidos no presente trabalho, pode-se afirmar que:
- i) é desejável e possível trabalhar próximo do limite superior da faixa (26,0 a 30%) de cromo;
  - ii) é desejável e possível trabalhar próximo do limite superior da faixa (1,8 a 2,5%) de molibdênio e até estende-la para 3%;
  - iii) é desejável e possível deslocar a faixa de composições de níquel dos atuais 3,0 a 4,5% para 3,5 a 5,0%.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. F. PADILHA: Algumas observações sobre o descobrimento e o desenvolvimento dos aços inoxidáveis. *Anais do I Seminário Brasileiro sobre Aços Inoxidáveis*, pp. 3-15, ABM, São Paulo, 1989.
2. A. F. PADILHA e L. C. GUEDES: *Aços Inoxidáveis Austeníticos*. p. 11-16, Hemus Editora Limitada, São Paulo, 1994.
3. R. KIESSLING: 31<sup>st</sup> Hatfield memorial lecture: stainless steels-materials in competition. *Metals Technology*, vol. 11, pp. 169-180, 1984.
4. J. R. DAVIS (Ed.): Metallurgy and properties of wrought stainless steels. In: *ASM Specialty Handbook: Stainless Steels*. pp. 13-65, ASM International, Ohio, USA, 1994.
5. C. W. WEGST: *Stahlschüssel*. 17<sup>a</sup> edição, Marbach, Alemanha, 1995.
6. B. BAROUX: The 17%Cr ferritic stainless steels. In: *Stainless Steels*. P. Lacombe, B. Baroux and G. Beranger (Eds.), pp. 507-534, les éditions de physique, France, 1993.

7. R. F. STEIGERWALD, H. J. DUNDAS, R. D. REDMOND and R. M. DAVISON: The physical metallurgy of Fe-Cr-Mo ferritic stainless steels. In: *Stainless Steel '77*, R. Q. Barr (Editor), London, pp. 57-76, Climax Molybdenum Company, London, England, 1978.
8. C. M. RÖSSEL: Development of a cast, cathodically modified superferritic stainless steel for sulphuric acid applications. In: *Stainless Steel World 1999 Conference*, Book 2, pp.655-665, KCI Publishing BV, The Hague, The Netherlands, 1999.
9. J. C. BAVAY: The high chromium and molybdenum ferritic stainless steels. In: *Stainless Steels*. P. Lacombe, B. Baroux and G. Beranger (Eds.), pp. 537-547, les éditions de physique, France, 1993.
10. R. D. CAMPBELL: Ferritic stainless steel welding metallurgy. *Key Engineering Materials*, Vols. 69 & 70, pp. 167-216, 1992.
11. V. G. RIVLIN and G. V. RAYNOR: Phase equilibria in iron-ternary alloys. I. Critical evaluation of constitution of chromium-iron-nickel system. *International Metallurgical Reviews*, vol. 25, 1980, pp. 21-38, 1980.
12. METALS HANDBOOK 8<sup>TH</sup> EDITION: *Metallography, Structures and Phase Diagrams*, vol. 8, ASM International, Ohio, USA, p.421, 1973.

13. H.-J. ECKSTEIN: *Korrosionbeständige Stähle*, pp. 18-26, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1990.
14. C. J. BECHTOLDT and H. C. VACHER: Phase-diagram study of alloys in the iron-chromium-molybdenum-nickel system. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 58, pp. 7-19, 1957.
15. E. FOLKHARD: *Welding metallurgy of stainless steels*. pp. 27-29, Springer-Verlag, Wien, 1988.
16. G. BANDEL und W. TOFAUTE: Die Versprödung von hochlegierten Chromstählen im Temperaturgebiet um 500°. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, vol. 14, pp. 307-319, 1942.
17. R. M. FISHER, E. J. DULLIS and K. G. CARROLL: Identification of the precipitate accompanying 885°F embrittlement in chromium steels. *Transactions of The Metallurgical Society of AIME (Journal of Metals)*, vol. 197, pp. 690-695, 1953.
18. D. CHANDRA and L. H. SCHWARTZ: Mössbauer effect study of the 475 °C decomposition of Fe-Cr. *Metallurgical Transactions*, vol. 2, pp. 511-519, 1971.
19. H. D. SOLOMON and L. M. LEVINSON: Mössbauer effect study of 475°C embrittlement of duplex and ferritic stainless steels. *Acta Metallurgica*, vol. 26, pp. 429-442, 1978.

20. H. KUWANO, Y. ISHIKAWA, T. YOSHIMURA and Y. HAMAGUCHI: Characterization of the spinodal decomposition of Fe-Cr alloys by Mössbauer spectroscopy. *Hypertfine Interactions*, vol. 69, pp. 501-504, 1991.
21. H. R. REICHEMBERG, S. D. BRANDI e A.F. PADILHA: Utilização da espectroscopia Mössbauer no estudo da formação da fase  $\alpha'$  em aços inoxidáveis duplex. *Anais do 48º Congresso Anual da ABM*, vol. 2, pp.477-487, 1994.
22. M. ANGLADA, J. RODRIGUEZ and A. ISALGUE: Influence of the plastic strain amplitude on the stability of the spinodal microstructure in the cyclic deformation of a Fe-28Cr-2Mo-4Ni-Nb alloy. *Scripta Metallurgica*, vol. 23, pp. 1633-1638, 1989.
23. A. ISALGUE, M. ANGLADA, J. RODRIGUEZ-CARVAJAL and A. DE GEYER: Study of the spinodal decomposition of na Fe-28Cr-2Mo-4Ni-Nb alloy by small-angle neutron scattering. *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 4977-4980, 1990.
24. M. J. MARCINKOWSKI, R. M. FISCHER and A. SZIRMAE: Effect of 500°C aging on the deformation behaviour of an iron-chromium alloy. *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*, vol. 230, pp. 676-689, 1964.

25. M. J. BLACKBURN and J. NUTTING: Metallography of an iron-21% chromium alloy subject to 475°C embrittlement. *Journal of The Iron and Steel Institute*, vol. 202, pp. 610-613, 1964.
26. M. M. URA, A. F. PADILHA e N. ALONSO: Influência da fase alfa linha ( $\alpha$ ) sobre a resistência à corrosão por pite em aços inoxidáveis duplex. *Anais do 49º Congresso Anual da ABM*, vol. 8, pp. 337-349, 1995.
27. H. D. NEWEL: Properties and characteristics of 27% chromium-iron. *Metal Progress*, vol. 50, pp. 997-1006, 1016-1028, 1946.
28. P. J. GROBNER: The 885 °F (475 °C) embrittlement of ferritic stainless steels. *Metallurgical Transactions*, vol. 4A, pp. 251-260, 1973.
29. P. JACOBSSON, Y. BERGSTRÖM and B. ARONSSON: Kinetics and hardening mechanism of 475°C embrittlement in 18Cr-2Mo ferritic steels. *Metallurgical Transactions*, vol. 6A, pp. 1577-1580, 1975.
30. E. FOLKHARD: *Welding metallurgy of stainless steels*. pp. 140-143, Springer-Verlag, Wien, 1988.
31. P. J. GROBNER and R. F. STEIGERWALD: Effect of cold work on the 885F (475) embrittlement of 18Cr-2Mo ferritic stainless steels. *Journal of Metals (The Metallurgical Society of AIME)*, vol. 29, pp. 17-23, 1977.



32. W. TREITSCHKE und G. TAMMANN: Über die Legierungen des Eisens mit Chrom. *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, vol. 55, pp. 402-411, 1907.
33. E. C. BAIN and W. E. GRIFFITHS: Introduction to the iron-chromium-nickel alloys. *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*, vol. 75, pp. 166-211, 1927.
34. E. R. JETT and F. FOOTE: The Fe-Cr alloy system. *Metals and Alloys*, vol. 7, pp. 207-210, 1936.
35. G. BERGMAN and D. P. SHOEMAKER: The space group of the  $\sigma$ -FeCr crystal structure. *Journal of Chemical Physics*, vol. 19, pp. 515-515, 1951.
36. B. WEISS and R. STICKLER: Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. *Metallurgical Transactions*, vol. 3, pp. 851-866, 1972.
37. S. D. BRANDI e A. F. PADILHA: Precipitação de fase sigma em agos inoxidáveis ferríticos-austeníticos com microestrutura duplex. In: *II Seminário Brasileiro sobre Agos Inoxidáveis*, ABM, São Paulo, pag. 135-152, 1990.
38. M. B. CORTIE and E. M. JACKSON: Simulation of the precipitation of sigma phase in duplex stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 28A, pag. 2477-2484, 1997.

39. K. BUNGGARDT, H. BORCHERS und D. KOLSCH: Untersuchung der Bildung der Sigmaphase in ferritischen Chromstählen mit unterschiedlichen Gehalten an Silizium und Aluminium. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, vol. 34, pp. 465-476, 1963.
40. A. BÄUMEL: Vergleichende Untersuchung nichtrostender Chrom- und Chrom-Nickel-Stähle auf interkristalline Korrosion in siedender Salpetersäure und Kupfersulfat-Schwefelsäure-Lösung. *Stahl und Eisen*, vol. 84, pp. 798-807, 1964.
41. M. A. STREICHER: Microstructures and some properties of Fe-28%Cr-4%Mo alloys. *Corrosion-NACE*, vol. 30, pp. 115-124, 1974.
42. S. NANA and M. B. CORTIE: Retardation of intermetallic phase formation in experimental superferritic stainless steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27A, pp. 2436-2444, 1996.
43. P. PREMACHANDRA, M. B. CORTIE and R. H. ERIC: Effect of stabilising elements on formation of  $\sigma$  phase in experimental ferritic stainless steels containing 39%Cr. *Materials Science and Technology*, vol. 8, pp. 437-442, 1992.
44. W. K. REICK: Kaltumformung und Rekristallisation eines rostbeständigen ferritisch-austenitischen Duplex-Stahles. *Tese de Doutorado*, Ruhr-Universität Bochum, Alemanha, 1993.

45. W. REICK, M. POHL and A. F. PADILHA: Recrystallization of duplex stainless steels. In: *49<sup>o</sup> Congresso Internacional de Tecnologia Metalurgica e de Materiais*, ABM, São Paulo, vol. 8, pp. 327-336, 1995.
46. A. F. PADILHA, W. REICK and F. C. PIMENTA jr: Untersuchung zum Vergleich der Sigmaphasenausscheidung in einem rostfreien Superferrit und einem Duplex-Stahl. *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 92, pp. 351-354, 2001.
47. K. W. ANDREWS: A new intermetallic phase in alloy steels. *Nature*, vol. 164, pp. 1015-1015, 1949.
48. J. S. KASPER: The ordering of atoms in the chi-phase of the iron-chromium-molybdenum system. *Acta Metallurgica*, vol. 2, pp. 456-461, 1954.
49. H. HUGHES and D. T. LEWELYN:  $\chi$  phase in the Fe-Cr-Ni-Ti system. *Journal of The Iron and Steel Institute*, vol. 192, pp. 170-170, 1959.
50. I. C. I. OKAFOR and O. N. CARLSON: Equilibrium studies on chi phase-strengthened ferritic alloy. *Metallurgical Transactions A*, vol. 9A, pp. 1651-1657, 1978.
51. H. KIESHEYER and H. BRANDIS: Untersuchung von Phasengleichgewichten in Dreistoffsystem Eisen-Chrom-Molybdän im festen Zustand. *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 67, pp. 258-263, 1976.

52. A. PAUL BOND: Mechanisms of intergranular corrosion in ferritic stainless steels. *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*, vol. 245, pp. 2127-2134, 1969.
53. A. BÄUMEL: Korrosion in der Wärmeinflubzone geschweißter chemisch beständiger Stähle und Legierungen und ihre Verhütung. *Werkstoffe und Korrosion*, vol. 26, pp. 433-443, 1973.
54. T. SHEPARD and P. RICHARDS: Structural and substructural observations during thermomechanical processing of two ferritic stainless steels. *Journal of Materials Science*, vol. 22, pp. 1642-1650, 1987.
55. T. SAWATANI, S. MINAMINO and H. MORIKAWA: Effect of Laves phase on the properties of Ti and Nb stabilized low C, N-19%Cr-2%Mo stainless steels. *Transactions ISIJ*, vol. 22, pp. 172-180, 1982.
56. E. S. DAVENPORT and E. C. BAIN: Transformation of austenite at constant subcritical temperatures. *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*, vol. 90, pp. 117-154, 1930.
57. H. BRANDIS, H. KIESHEYER und G. LENNARTZ: Mechanisch-technologische Eigenschaften und Auscheidungsverhalten hochreiner ferritischer Stähle mit 20 bis 28% Cr und bis zu % Mo. *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, vol. 46, pp. 799-804, 1975.

58. H. J. BUNGE: *Mathematical methods of texture analysis*. Akademie Verlag, Berlin, 1969.

59. H. J. BUNGE: *Texture analysis in materials science*. Butterworth, London, 1982.

60. F. J. HUMPHREYS and M. HATHERLY: *Recrystallization and related annealing phenomena*. pp. 49-52, Pergamon Press, Oxford, 1996.

61. H. B. HUTCHINSON: Development and control of annealing textures in low-carbon steels. *International Metals Reviews*, vol. 29, pp. 25-42, 1984.

62. R. K. RAY, J. J. JONAS and R. E. HOOK: Cold rolling and annealing textures in low carbon and extra low carbon steels. *International Metals Reviews*, vol. 39, pp. 129-172, 1994.

63. F. J. HUMPHREYS and M. HATHERLY: *Recrystallization and related annealing phenomena*. pp. 398-412, Pergamon Press, Oxford, 1996.

64. D. B. LEWIS and F. B. PICKERING: Development of recrystallization textures in ferritic stainless steels and their relationship to formability. *Material Technology*, vol. 10, pp. 264-273, 1983.

65. R. M. DAVISON: Formability of low-interstitial 18 pct Cr – 2 pct Mo ferritic stainless steel. *Metallurgical Transactions*, vol. 5, pp. 2287-2294, 1974.

66. D. RAABE: On the influence of the chromium content on the evolution of rolling textures in ferritic stainless steels. *Journal of Materials Science*, vol. 31, pp. 3839-3845, 1996.
67. H-C. CHAO: The mechanism of ridging in ferritic stainless steels. *Transactions of ASM (Transactions Quarterly)*, vol. 60, pp. 37-50, 1967.
68. H. TAKECHI, H. KATO, T. SUNAMI and T. NAKAYAMA: The mechanism of ridging formation in 17% chromium stainless steel sheets. *Transactions of the Japan Institute of Metals (Trans. JIM)*, vol. 8, pp. 233-239, 1967.
69. R. N. WRIGHT: Anisotropic plastic flow in ferritic stainless steels and the "roping" phenomenon. *Metallurgical Transactions*, vol. 3, pp. 83-91, 1972.
70. T. SHEPARD and P. RICHARDS: Roping phenomena in ferritic stainless steels. *Materials Science and Technology*, vol. 2, pp. 693-699, 1986.
71. M. BROCHU, T. YOKOTA and S. SATOH: Analysis of grain colonies in type 430 ferritic stainless steels by electron back scattering diffraction (EBSD). *ISIJ International*, vol. 37, pp. 872-877, 1997.
72. N. TSUJI, K. TSUZAKI and T. MAKI: Effect of initial orientation on the recrystallization behavior of solidified columnar crystals in a 19% chromium ferritic stainless steel. *ISIJ International*, vol. 33, pp. 783-792, 1993.

73. D. RAABE, F. REHER, K. LÜCKE and M. HÖLSCHER: Textures of strip cast Fe16%Cr. *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 29, pp. 113-116, 1993.
74. J. A. JIMENEZ, G. FROMMEYER, M. TORRALBA and O. A. RUANO: Relationship between microstructure and texture in Fe-25%Cr-5%Al ribbons produced by planar flow casting. *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 33, pp. 1027-1031, 1995.
75. L. M. MATHIJS and R. F. VISSER: Textures in stainless steel. *Stainless Steel*, vol. 28, pp. 8-9, 1992.
76. M. HÖLSCHER and L. STABWASSER: Influence of hotband annealing on texture and formability of cold rolled X6Cr17 ferritic stainless steel. *Metallurgical Science and Technology (Italy)*, vol. 12, pp. 48-54, 1994.
77. I. A. FRANSON and Y. XU: Stainless steel for automotive exhaust systems. *Advanced Materials and Processes*, vol. 145, pp. 18-19, 1994.
78. A. F. PADILHA: Utilização da técnica de difração de elétrons retroespalhados na caracterização microestrutural dos materiais. *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP*, BT/PMT/9903, 16 páginas, São Paulo, 1999.
79. H.-J. BUNGE and K. H. PUCH: Principles of texture goniometer measurements. *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 75, pp. 124-132, 1984.

80. P. T. GEMPERLE: Efeito das fases sigma ( $\sigma$ ) e alta linha ( $\alpha'$ ) na fratura de um aço inoxidável superferítico. *Trabalho de Formatura*, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP, 2000.

81. W. A. JOHNSON and R. F. MEHL: Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions of The Metallurgical Society of AIME*, vol. 135, pp. 416-441, 1939.

82. M. AVRAMI: Kinetics of phase change I. *Journal of Chemical Physics*, vol. 7, pp. 1103-1112, 1939.

83. M. AVRAMI: Kinetics of phase change II. *Journal of Chemical Physics*, vol. 8, pp. 212-224, 1940.

84. M. AVRAMI: Kinetics of phase change III. *Journal of Chemical Physics*, vol. 9, pp. 177-184, 1941.

85. A. N. KOLMOGOROV: Sobre a teoria estatística da cristalização de metais. *Izv. Akademii Nauk SSSR Ser. Matemat.*, vol. 1 pp. 355-359, 1937 (tradução em Português gentilmente cedida pelo Prof. Dr. J. A. Cintra).

86. A. F. PADILHA e F. SICILIANO Jr: *Encruamento, recristalização, crescimento de grão e textura*. Capítulo 5: Crescimento de grão e recristalização secundária. pp. 48-62, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), Segunda Edição, São Paulo, 1996.



87. A. F. PADILHA, J. C. DUTRA and V. RANDLE: Interaction between precipitation, normal grain growth, and secondary recrystallization in austenitic stainless steel containing particles. *Materials Science and Technology*, vol. 15, pp. 1009-1014, 1999.