GUILHERME ARRUDA BASSO

ESTUDO DE CASO DA UTILIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM RECUPERADORES DE CALOR NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

São Bernardo do Campo

2021

GUILHERME ARRUDA BASSO

ESTUDO DE CASO DA UTILIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM RECUPERADORES DE CALOR NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais. Orientado pela Prof.ª Dr.ª Daniella Caluscio dos Santos.

São Bernardo do Campo

2021

Arruda Basso, Guilherme.
Estudo de caso da utilização de aços inoxidáveis para aplicação em recuperadores de calor na indústria siderúrgica / Guilherme Arruda Basso. São Bernardo do Campo, 2021.
207 p. : il.

Trabalho de Conclusão de Curso - Centro Universitário FEI.
Orientadora: Prof.ª Dra. Daniella Caluscio dos Santos.

1. aços inoxidáveis. 2. recuperadores de calor. 3. fases deletérias. 4. precipitados. I. Caluscio dos Santos, Daniella, orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Guilherme Arruda Basso

ESTUDO DE CASO DA UTILIZAÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM RECUPERADORES DE CALOR NA INDÚSTRIA SIDERÚRGICA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Comissão julgadora

_____

Prof.ª Dr.ª Daniella Caluscio dos Santos (orientadora)

_____

Eng.º Felipe Beluche Lima

_____

Prof. Dr.Rodrigo Magnabosco

São Bernardo do Campo

2021

Aos meus pais Sérgio e Deise, que sempre me guiaram pelos caminhos certos, me apoiaram e ensinaram a nunca desistir.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, meus pais Sérgio e Deise e avó Aparecida Machado, que me deram a vida, fizeram de mim o que sou hoje com muito amor e sempre estiveram comigo.

À minha cachorra Chiquinha, que me alegrou em momentos difíceis, me deu amor e que sempre guardarei com carinho em meu coração.

À minha orientadora e amiga, Prof ª. Dr ª. Daniella Caluscio dos Santos, por toda a orientação, paciência, compreensão, parceria, amizade e por todos os conselhos ao longo da minha formação.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Magnabosco, por quem tenho grande admiração, pelo apoio e contribuições, por ser um exemplo, e pelos elogios e incentivos ao longo de todo o curso.

A todos os meus amigos especiais, seja de onde forem, que de alguma forma me fizeram rir e me motivaram a seguir em frente.

À empresa Sandvik Materials Technology do Brasil Ind. E Com. Ltda. Pela doação dos tubos de materiais e das fotos dos equipamentos utilizados neste trabalho, e em especial ao engenheiro Felipe Beluche pela oportunidade de unir academia e setor produtivo.

À Renata Caroline Mota Santos pelos dados e gráficos obtidos a partir de seu trabalho de TCC, com as simulações em Dictra®, que ajudaram imensamente neste trabalho, como guias para os tratamentos térmicos e como base de comparação com os resultados experimentais.

Aos colegas da área de transformação termomecânica do LPM (Laboratório de Processos Metalúrgicos) do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo, que se mostraram sempre compreensivos e permitiram que este trabalho fosse finalizado durante o estágio.

A todos os professores e funcionários do Centro Universitário FEI, especialmente do curso de Engenharia de Materiais, que fizeram a diferença no meu caminho, com conselhos e apoio.

A todos que, de alguma forma, me ajudaram, me incentivaram, me apoiaram e contribuíram na minha jornada até aqui.

“Não tenha piedade dos mortos, Harry. Tenha piedade dos vivos e, acima de tudo, dos que vivem sem amor.”

J.K. Rowling

RESUMO

Dentre as aplicações de aços inoxidáveis, existe a fabricação de tubos sem costura para trocadores de calor, como em recuperadores em siderúrgicas. Em uma planta siderúrgica, por exemplo, processos que envolvem temperaturas acima de 500ºC de operação favorecem a corrosão e, por esse motivo, utilizam-se aços inoxidáveis contendo, principalmente, maiores teores de Cr em sua composição química. Entretanto, em altas temperaturas, algumas transformações de fase podem levar à formação de fases deletérias capazes de comprometer o desempenho da liga desenvolvida para tal aplicação.

Dessa forma, a motivação deste trabalho é caracterizar a microestrutura das ligas AISI 446 e 253 MA após tratamentos isotérmicos de 15 dias, 2, 4 e 5 meses, a 600ºC e 700ºC, com foco na formação de fases secundárias, quantificadas por meio análises de imagens de microscopia óptica, utilizando o software Image J. A liga AISI 446 já é utilizada em recuperadores de calor, enquanto a liga 253 MA ainda é estudada para a mesma aplicação. Os materiais foram analisados por microscopia óptica e difração de raios-X

Acredita-se que, em ambas as ligas, as partículas de tamanhos maiores correspondam à fase sigma, enquanto as partículas menores correspondem a carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e nitretos do tipo Cr_2N. Estes últimos, especialmente na liga AISI 446, são encontrados principalmente nos contornos de grãos.

Também foi caracterizada a microestrutura das ligas AISI 446 e AISI 409 após anos de uso, e das ligas AISI 446 e 253 MA como fornecidas. Na liga AISI 446, provavelmente houve formação de sigma, juntamente com carbonetos e nitretos de Cr precipitados em matriz ferrítica. Essas fases secundárias já estavam presentes nessa liga como fornecida, mas em menores frações volumétricas e tamanhos. Por outro ado, a liga 253 MA, como fornecida, aparenta ser completamente austenítica, sem fases secundárias precipitadas. Na liga AISI 409, após anos de operação em recuperador de calor, foram encontrados apenas o que se acredita serem carbonetos (e, possivelmente, nitretos) de Ti em matriz ferrítica.

A 600ºC a formação de fases secundárias foi superior para a liga AISI 446, enquanto a 700ºC, é a liga 253 MA que apresenta mais fases secundárias formadas. Entretanto, as simulações termodinâmicas não se mostraram eficientes na descrição do comportamento de precipitação para as duas ligas, especialmente para a liga 253 MA a 700ºC, pois a quantidade de fases secundárias precipitadas foi mais expressiva que o previsto.

Após 5 meses, acredita-se que, para a liga 253 MA, a formação de fases secundárias atingiu um platô, sem precipitação adicional esperada. De forma contrária, para a liga AISI 446, após 4 meses, foi observada tendência de evolução de precipitação.

A formação de fases secundárias para ambas as ligas foi superior ao esperado e sugerido pela literatura. Após 5 meses, os valores de 19% e 35% foram obtidos para as ligas AISI 446 e 253 MA, respectivamente.

Palavras-chave: aços inoxidáveis, recuperadores de calor, fases deletérias, precipitados.

ABSTRACT

Among the applications of stainless steels, there is the fabrication of seamless tubes for heat exchangers, as in recuperators in steel plants. In a steel plant, for example, processes which involve working temperatures above 500ºC favors corrosion and, for this reason, stainless steels containing, especially, higher levels of Cr in its chemical composition are used. However, in high temperatures, some phase transformations can lead to the formation of detrimental phases capable of compromising the performance of the alloys designed for those applications.

Therefore, the motivation for this work is to characterize the microstructure of AISI 446 and 253 MA alloys after isothermal heat treatments of 15 days, 2, 4 and 5 months, at 600ºC and 700ºC, focusing on the formation of secondary phases, evaluated by contrast, using Image J software. Alloy AISI 446 is already used in recuperators, while 253 MA alloy is still studied for the same application. The materials were analyzed by optical microscopy and X-ray diffraction.

It is believed that, in both alloys, particles of bigger sizes correspond to sigma phase, while the small particles correspond to $M_{23}C_6$ carbides and Cr_2N nitrides. The last ones, especially in AISI 446 alloy, are found mainly in grain boundaries.

It was also characterized the microstructure of AISI 446 and AISI 409 alloys after years of use, and AISI 446 and 253 MA alloys as supplied. In AISI 446 alloy after years of operation in a recuperator, it was found what is believed to be sigma phase, alongside with Cr carbides and nitrides precipitated in ferritic matrix. These secondary phases were already found in this alloy as supplied, but in less volumetric fraction and smaller sizes. On the other hand, 253 MA alloy, as supplied, appears to be completely austenitic, with no secondary phases precipitated. In AISI 409 alloy, after years of operation in a recuperator, it was found only what is believed to be Ti carbides (and, possibly, nitrides) in ferritic matrix.

At 600ºC the formation of secondary phases was higher for AISI 446 alloy, while at 700ºC, 253 MA presents more secondary phases formed. However, thermodynamical simulations were not efficient in describing the precipitation behavior for both alloys, especially for 253 MA alloy at 700ºC, since the amount of secondary phases precipitated were far more expressive than it was predicted.

After 5 months, it is believed that, apparently, for 253 MA alloy, the formation of secondary phases has reached a plateau, with no more precipitation expected. On the other

hand, for AISI 446 alloy, after 4 months, it was observed a tendency for precipitation evolution.

The formation of secondary phases for both alloys was higher than expected and suggested by literature. After 5 months, the values of 19,03±1,53% and 34,98±2,74% were obtained for AISI 446 and 253 MA alloys, respectively.

Key-words: stainless steels, heat recuperators, detrimental phases, precipitates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: típico recuperador de calor de convecção. 27
Figura 2: desenho esquemático de um típico recuperador de calor de convecção. 28
Figura 3: desenho técnico esquemático do funcionamento simplificado de um recuperador de calor, em vista frontal. 29
Figura 4: diagrama de Schaeffler. 39
Figura 5: diagrama de Schaeffler, com as regiões de prováveis defeitos na solda, baseados nas diferentes microestruturas esperadas. 40
Figura 6: diagrama de fases Fe-Cr para ligas binárias de alta pureza com cromo variando de 25 a 76% em átomo. 42
Figura 7: micrografia de chapa de aço inoxidável AISI 347 mostrando a fase sigma coalescida, na forma de plaquetas escuras, e uma região livre de precipitados na superfície. O material foi envelhecido a 760ºC por 8000 horas. 44
Figura 8: diagrama TTT do aço AISI 316 homogeneizado a 1,5h a 1260ºC, e temperado em água antes do envelhecimento. As regiões de estabilidade das fases estão representadas pelas curvas em "c". 44
Figura 9: imagem em MEV mostrando a presença de fase sigma nos contornos de grãos e pontos triplos. Aço UNS S31653 (AISI 316LN). Envelhecimento de 85000 horas a 550ºC. Ataque V2A-Beize. 45
Figura 10: precipitação de fase sigma no aço inoxidável dúplex W. Nr. 1.4462 após envelhecimento a 850ºC por 30 minutos. Legenda: A = austenita; F = ferrita; S = fase sigma. 46
Figura 11: modelo para precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex com nucleação na interface ferrita/austenita e crescimento na ferrita. 47
Figura 12: micrografias de aço AISI 316L solubilizado em água antes da precipitação de fase sigma. Nota-se a presença de ferrita- δ em matriz austenítica. Em (a) imagem obtida via microscopia ótica, ataque V2A-Beize. Em (b), imagem obtida por MEV, ataque água régia. 47
Figura 13: desenho esquemático representando a precipitação de fase sigma em aço inoxidável austenítico contendo ferrita-δ. A sequência das letras indica tempos crescentes. ..47
Figura 14: precipitação de fase sigma em aço inoxidável superferrítico W. Nr. 1.4575 após envelhecimento a 850ºC por 30 horas. 50

Figura 15: formação de fase chi e crescimento de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados. Tratamentos de envelhecimento a: (a) 700ºC por 2 h; (b) 750ºC por 1 h. 52
Figura 16: micrografias de: (a) tubo novo, 800x glyceregia; (b) tubo usado 1, "bright face", 800x glyceria; (c) tubo usado 2, "hidden face", 1000x, KOH eletrolítico. Aço AISI 446. 54
Figura 17: imagens de MEV de: (a) tubo novo, região central, glyceregia, 3000x, (b) tubo usado 1, superfície, "bright face", glyceregia, 2500x e (c) tubo usado 2, superfície, "hidden face", KOH eletrolítico, 1500x. Aço AISI 446. 55
Figura 18: imagens obtidas por difratometria de raios-X de (a) amostra de tubo novo com três picos de FeCr e ferrita e picos de Cr_2C próximos ao pico principal de ferrita, e (b) amostra de tubo usado após a retirada de 0.3 mm de material, com muitos picos de sigma aparentes, próximos ao pico principal de ferrita. 56
Figura 19: micrografias de tubo usado tratado em diferentes temperaturas, todas as amostras da "hidden face": (a) 850ºC, 1h, superfície, NaCN eletrolítico, 400x, (b) 1100ºC, 2h, superfície, glyceregia, 400x, (c) 1200ºC, 2h, superfície, glyceregia, 400x. Aço AISI 446. 56
Figura 20: difratometria de raios-X de amostra de tubo usado tratado a (a) 850ºC por 1 h, e (b) 1200ºC por 2 h. Os picos de austenita aparecem a 1200ºC. Não foi detectada a presença de sigma. 57
Figura 21: micrografias obtidas por microscopia ótica da liga AISI 446. Tubos novos. Aumento de (a) 50x, (b) 100x e (c) 200x. Ataque eletrolítico, reagente 10g KOH, 100 ml de água, tempo de ataque de 35s. 57
Figura 22: imagens de MEV de tubos usados, "hidden face", após tratamentos térmicos: (a) 850ºC, 1h, região central, KOH eletrolítico, 3000x, (b) 900ºC, 2h, região central, KOH eletrolítico, 3500x, (c) 930ºC, 2h, região central, glyceregia, 3000x, (d) 930ºC, região central, glyceregia, 1500x, (e) 1000ºC, 2h, região central, KOH eletrolítico, 2500x e (f) 1100ºC, 2h, região central, glyceregia, 1500x. Aço AISI 446. 58
Figura 23: micrografias obtidas por microscopia ótica da liga AISI 446. Tubos usados. 10 m de altura. Aumento de (a) 50x, (b) 100x e (c) 200x. 58
Figura 24: micrografias obtidas por microscopia ótica da liga AISI 446. ZTA de tubos usados. Aumento de (a) 50x, (b) 100x, (c) 200x e (d) 500x. 59
Figura 25: micrografia da região interna do tubo usado da liga AISI 446, na altura de 10 m. Aumento de 200x. 59
Figura 26: resultados de análises de EDS em tubos usados de aço AISI 446. O ponto D indica a matriz do material, com 22,44%Cr. Os pontos E, F e G indicam a presença de fase sigma

(teores de Cr de 31,4%, 34,4% e 52,39%, respectivamente). No ponto C é indicado carboneto de Cr (teor de Cr acima de 77%). 60
Figura 27: diagrama de Ellingham. 63
Figura 28: típica microestrutura de aço AISI 409 na condição como recebido. Ataque: 50 ml HNO3, 50 HCl e 50 ml de água, 90 segundos. Precipitados de TiC visíveis..... 67
Figura 29: micrografia de placa de 2 mm de aço AISI 409 soldada com aporte térmico de 0,15 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática W..... 67
Figura 30: imagem de MEV de ZTA da chapa de 2 mm de espessura do aço AISI 409 soldado com aporte térmico de 0,25 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática Z modificada. 68
Figura 31: imagem de microscopia ótica da chapa de 4 mm de espessura da liga AISI 409 soldada com aporte térmico de 0,20 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática W..... 69
Figura 32: imagem de microscopia ótica da chapa de 4 mm de espessura da liga AISI 409 soldada com aporte térmico de 0,60 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática W..... 69
Figura 33: ZTA da chapa de 4 mm de espessura da liga AISI 409 soldada com aporte térmico de 0,50 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática Z modificada..... 70
Figura 34: presença de TiC e TiN em grãos de ferrita da liga AISI 409. Aporte térmico de 0,6 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática W..... 70
Figura 35: partícula de M23C6 em vazio entre contornos de grão da liga AISI 409. Aporte térmico de 0,8 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática Z..... 71
Figura 36: temperatura máxima de serviço para alguns aços ferríticos e austeníticos para aplicações em altas temperaturas em atmosfera de ar seco. 73
Figura 37: diagrama de equilíbrio da liga AISI 442. 76
Figura 38: diagrama de equilíbrio para a liga AISI 442, evidenciando as faixas de temperatura de solubilização e do material como comercializado. 77
Figura 39: diagrama de equilíbrio da liga AISI 405. 78
Figura 40: diagrama de equilíbrio para a liga AISI 405, evidenciando as faixas de temperatura de solubilização e do material como comercializado. 79

Figura 41: diagrama de equilíbrio da liga AISI 409. 81
Figura 42: diagrama de equilíbrio da liga AISI 409, evidenciando em vermelho a região de tratamento térmico. 82
Figura 43: composição química em mol da fase FCC_A1#2 para a liga AISI 409. 82
Figura 44: diagrama de equilíbrio da liga AISI 446. 85
Figura 45: diagrama de equilíbrio para a liga AISI 446, evidenciando as faixas de temperatura de solubilização e do material como comercializado. 86
Figura 46: diagrama de equilíbrio da liga 253 MA. 89
Figura 47: diagrama de equilíbrio da liga 253 MA, evidenciando em azul a região da faixa de temperatura de solubilização. 89
Figura 48: diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) para o aço 253 MA, mostrando as curvas de formação de 1% de fase sigma. As figuras nos pontos de medida indicam as porcentagens de fase sigma em volume. 90
Figura 49: imagens obtidas por microscopia óptica das amostras após tratamentos de 650ºC por 3000 h no vácuo em diferentes ligas de aços inoxidáveis ferríticos de alto Cr. Ataque: NaOH. 92
Figura 50: imagens em MEV das amostras das ligas (regiões próximas às superfícies) após tratamentos a 650ºC por 3000 h em vácuo em diferentes ligas de aços inoxidáveis ferríticos de alto Cr. 93
Figura 51: imagens em MEV das amostras das ligas após tratamentos a 650ºC por 3000 h em vácuo em diferentes ligas de aços inoxidáveis ferríticos de alto Cr. 93
Figura 52: perfis das concentrações dos elementos medidos nas ligas investigadas próximo às interfaces ferrita / sigma após tratamentos a 650ºC por 3000 h em vácuo em diferentes ligas de aços inoxidáveis ferríticos de alto Cr. 94
Figura 53: comparação de fração volumétrica de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ em equilíbrio para as diferentes ligas de aços inoxidáveis. 96
Figura 54: comparação da fração volumétrica de fase sigma para as diferentes ligas de aços inoxidáveis. 96
Figura 55: curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ para a liga AISI 442 a 700ºC. 98
Figura 56: curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ para a liga AISI 442 a 650ºC. 98
Figura 57: curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ em diferentes temperaturas para a liga AISI 442 com tempo máximo de 10 dias 99
Figura 58: diagrama TTP para a precipitação de 30%, 50% e 80% de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ para a liga AISI 442. 99

Figura 59: curva sigmoidal de formação de sigma, a 650ºC, para a liga AISI 442. 100
Figura 60: curva sigmoidal de formação sigma para a liga AISI 442 para o tempo máximo de 10 dias. 100
Figura 61: curva sigmoidal de formação de sigma para a liga AISI 442 para o tempo máximo de 50 dias. 101
Figura 62: diagrama TTP para a liga AISI 442, para o início de formação de sigma e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. 101
Figura 63: curva sigmoidal para a formação de carbonetos $M_{23}C_6$, a 700ºC, na liga AISI 405. 102
Figura 64: curvas sigmoidais em diferentes temperaturas para a formação de carbonetos $M_{23}C_6$ na liga AISI 405. 103
Figura 65: curva sigmoidal para a formação de fase sigma, a 700ºC, na liga AISI 446. 104
Figura 66: curvas sigmoidais para formação de sigma no aço AISI 446, em diferentes temperaturas, para tempo máximo de 10 dias. 104
Figura 67: curvas sigmoidais para formação de sigma no aço AISI 446, em diferentes temperaturas, para tempo máximo de 50 dias. 105
Figura 68: curva sigmoidal de formação de sigma a 700°C para a liga AISI 446 com diferentes tamanhos de célula. 106
Figura 69: curva sigmoidal de formação de Sigma a 700°C para a liga AISI 446 para diferentes geometrias. 106
Figura 70: curva sigmoidal para formação de carbonetos $M_{23}C_6$, a 700ºC, na liga 253 MA. 107
Figura 71: curvas para formação de carbonetos $M_{23}C_6$ na liga 253 MA, no tempo máximo de 10 dias. 108
Figura 72: curvas para formação de carbonetos $M_{23}C_6$ na liga 253 MA, no tempo máximo de 10.000 dias. 108
Figura 73: diagrama TTP para a formação de carbonetos $M_{23}C_6$ na liga 253 MA. 109
Figura 74: curva sigmoidal para formação de $M_{23}C_6$ a 700°C para a liga 253 MA para diferentes geometrias. 109
Figura 75: curva sigmoidal de formação de $M_{23}C_6$ a 700°C para a liga 253 MA para diferentes tamanhos de células. 110
Figura 76: curva para formação de sigma em aço 253 MA, a 700ºC, em diferentes tempos máximos. 111
Figura 77: curvas para formação de sigma em aço 253 MA em diferentes temperaturas, para o tempo máximo de 10.000 dias. 111

Figura 78: curva sigmoidal para formação de sigma, a 700°C, para a liga 253 MA para diferentes geometrias. 112
Figura 79: curva sigmoidal para formação de $M_{23}C_6$, a 700°C, para a liga 253 MA para diferentes tamanhos de células. 112
Figura 80: diagrama TTP para início da formação de carbonetos e sigma no aço 253 MA. . 113
Figura 81: curva para formação de carbonetos comparando diferentes ligas, a 700ºC, para o tempo máximo de 10 dias. 114
Figura 82: diagrama TTP para início da formação dos carbonetos em diferentes ligas. 114
Figura 83: diagrama TTP para a formação de carbonetos nas ligas AISI 442 e 253 MA. 115
Figura 84: curva de formação de sigma para as ligas AISI 442, AISI 446 e 253 MA, a 650ºC, no tempo máximo de 50 dias. 116
Figura 85: equipamento após 12 anos de uso em usina siderúrgica, evidenciando uma região de falha. 117
Figura 86: desenho técnico do equipamento, com descrição da quantidade e posições dos tubos de diferentes materiais. 118
Figura 87: recuperador de calor com indicação das regiões de localizações dos tubos de diferentes aços: (a) face frontal; (b) face oposta. 119
Figura 88: imagens das partes do tubo 1 como recebidas. As numerações indicam o pedaço, de região que pode ser vista na Figura 87. 123
Figura 89: imagens das partes do tubo 2 como recebidas. As numerações indicam o pedaço, de região que pode ser vista na Figura 90. 124
Figura 90: imagens das partes do tubo 5 como recebidas. As numerações indicam o pedaço, de região que pode ser vista na Figura 90. 124
Figura 91: imagens das partes do tubo 6 como recebidas. As numerações indicam o pedaço, de região que pode ser vista na Figura 90. 125
Figura 92: tubos sem uso das ligas 253 MA (acima) e AISI 446 (abaixo), como fornecidos, doados pela empresa Sandvik Materials Technology Ind. e Com. Ltda. 125
Figura 93: amostras das ligas 253 MA (a), AISI 446 (b) e de ambas (c) após os cortes. 127
Figura 94: disposição das amostras juntas, em um par (esquerda), e formato final dos pares de amostras na amarração feita (direita). 128
Figura 95: fornos tubulares, do laboratório de materiais do Centro Universitário FEI, utilizados para os tratamentos térmicos de envelhecimento. 130
Figura 96: amostras dos tubos após anos de uso em recuperador de calor, embutidas em resina termofixa. 130

Figura 97: reagentes químicos utilizados para o ataque eletrolítico. Solução aquosa de hidróxido de potássio 10% (esquerda). Equipamento utilizado para a realização de ataque eletrolítico seletivo (direita).....132
Figura 98: microscópios Leica DMLM (esquerda) e Zeiss (direita) utilizados para a captura de imagens por microscopia óptica. 132
Figura 99: fração em volume de fases em equilíbrio em função da temperatura para o aço AISI 442. 134
Figura 100: fração em volume de fases em equilíbrio em função da temperatura para o aço AISI 405. 134
Figura 101: fração em volume de fases em equilíbrio em função da temperatura para o aço AISI 409. 135
Figura 102: fração em volume de fases em equilíbrio em função da temperatura para o aço AISI 446. 135
Figura 103: fração em volume de fases em equilíbrio em função da temperatura para o aço 253MA.....136
Figura 104: micrografia de amostra de aço AISI 446 após anos de uso. Sem ataque. 139
Figura 105: micrografias de amostras de aço AISI 446 após anos de uso. Ataque KOH 10%. Aumentos de (a) 100x e (b) 200x. 140
Figura 106: micrografias de amostras de aço AISI 409 após uso. Sem ataque. Aumentos de (a) 50x, (b) 200x, (c) (d) 500x. 141
Figura 107: micrografias de amostras de AISI 446 como fornecido pelo fabricante, sem uso. Aumentos de (a) 100x, (b) 200x e (c) 500x.....143
Figura 108: micrografias de amostras de 253MA como fornecido pelo fabricante, sem uso. Aumento de 500x. 145
Figura 109: imagens de microscopia ótica da liga AISI 446 em tubos usados de recuperador de calor obtidas (esquerda) pelo autor deste trabalho e (direita) por Porto, Santos e Spim (2006). 200x. 146
Figura 110: resultado de difratometria de raios-X (DRX) para amostra da liga AISI 409 após anos de uso em recuperador de calor. Os picos são identificados com as respectivas fases correspondentes e planos cristalográficos. 147
Figura 111: resultado de difratometria de raios-X (DRX) para amostra da liga AISI 446 após anos de uso em recuperador de calor. Os picos são identificados com as respectivas fases correspondentes e planos cristalográficos. 148

Figura 112: quantificação de fases secundárias em amostra de aço AISI 446 como fornecido, sem tempo em operação. Imagem original (esquerda) e imagem utilizada para quantificação (direita). 151
Figura 113: comparações entre micrografias da liga AISI 446 antes (esquerda) e após (direita) os anos de operação em recuperador de calor. Aumentos de (acima) 100x e (abaixo) 200x. 155
Figura 114: curvas sigmoidais para a formação de sigma em diferentes temperaturas para (acima) liga AISI 446 no tempo máximo de 50 dias e (abaixo) liga 253 MA no tempo máximo de 10000 dias. 158
Figura 115: simulação para formação de fase sigma na temperatura de 650ºC para diferentes ligas, no tempo máximo de 50 dias. 159
Figura 116: micrografias da liga AISI 446 após tratamento isotérmico a 600ºC durante (a) 15 dias, (b) 2 meses, (c) 4 meses e (d) 5 meses. Ataque KOH10%. 200x de aumento. 160
Figura 117: micrografias da liga AISI 446 após tratamento isotérmico a 700ºC durante (a) 15 dias, (b) 2 meses, (c) 4 meses e (d) 5 meses. Ataque KOH10%. 200x de aumento. 162
Figura 118: micrografias da liga 253 MA após tratamento isotérmico a 600ºC durante (a) 15 dias, (b) 2 meses, (c) 4 meses e (d) 5 meses. Ataque KOH10%. 200x de aumento. 164
Figura 119: micrografias da liga 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC durante (a) 15 dias, (b) 2 meses, (c) 4 meses e (d) 5 meses. Ataque KOH10%. 200x de aumento. 166
Figura 120: micrografia das ligas (esquerda) 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC por 5 meses e (direita) AISI 347 após envelhecimento a 760ºC por 8000 horas. 168
Figura 121: micrografias das ligas (esquerda) AISI 446 e (direita) 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC, por 15 dias. Aumentos de (acima) 100x e (abaixo) 200x. 169
Figura 122: micrografias das ligas (esquerda) AISI 446 e (direita) 253 MA após tratamentos isotérmicos a 600ºC, por 2 meses (acima) e 5 meses (abaixo). Aumentos de 200x. 170
Figura 123: micrografias das ligas (esquerda) AISI 446 e (direita) 253 MA após tratamentos isotérmicos a 700ºC, por 15 dias (acima) e 5 meses (abaixo). Aumentos de 200x. 171
Figura 124: micrografias da liga AISI 446 após tratamentos isotérmicos a 600ºC (acima) e 700ºC (abaixo), por 2 meses (esquerda) e 5 meses (direita). Aumentos de 200x. 172
Figura 125: micrografias da liga 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC por (a) 15 dias e (b) 4 meses. Aumentos de 200x 172
Figura 126: micrografias da liga AISI 446 na condição como fornecido (acima, esquerda), após tratamento isotérmico a 700ºC por 5 meses (acima, direita) e após anos de uso em recuperador de calor (abaixo). Aumentos de 200x. 173

Figura 127: resultado de difratometria de raios-X (DRX) para amostra da liga AISI 446 após tratamento isotérmico a 700ºC por 2 meses. Os picos são identificados com as respectivas fases correspondentes e planos cristalográficos. 174
Figura 128: resultado de difratometria de raios-X (DRX) para amostra da liga 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC por 2 meses. Os picos são identificados com as respectivas fases correspondentes e planos cristalográficos. 175
Figura 129: comparação dos resultados de DRX obtidos para a liga AISI 446 após anos de operação em recuperador de calor e após tratamento isotérmico a 700ºC por 2 meses. 175
Figura 130: micrografias da liga AISI 446 tratada a (a) 600ºC e (b) 700ºC por 5 meses. 185
Figura 131: micrografias da liga 253 MA tratada a 700ºC por (a) 15 dias e (b) 2 meses. 185
Figura 132: micrografias da liga 253 MA tratada (a) 600ºC e (b) 700ºC por 5 meses..... 185
Figura 133: micrografias da liga AISI 446 nas condições: (esquerda, acima) como fornecida, após tratamentos isotérmicos a (direita, acima) 600ºC e (abaixo) 700ºC durante 15 dias. 191
Figura 134: esquema das células simuladas para os aços ferríticos com formação de (a) carbonetos e (b) sigma e para os austeníticos com formação de (c) carbonetos e (d) sigma. 193

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: composições dos gases combustíveis usados nos queimadores dos fornos de reaquecimento (unidade: vol.%, exceto H_2S em g/Nm^3).....30
Tabela 2: propriedades comparadas das diferentes famílias de aços inoxidáveis. 33
Tabela 3: composição química do aço AISI 442. 75
Tabela 4: composição química do aço AISI 405. 78
Tabela 5: composição química do aço AISI 409. 80
Tabela 6: composição química (nominal) do aço AISI 446. 84
Tabela 7: composição química (nominal) do aço 253 MA. 88
Tabela 8: composições químicas das diferentes ligas estudadas por Niewolak, et al., 2015. ..91
Tabela 9: composições químicas das fases sigma e chi encontrada nos aços após tratamentos de recozimento a 650ºC por 3000 h.....91
Tabela 10: considerações para os intervalos de temperatura a que estão submetidos os aços nas diferentes regiões do recuperador de calor.....121
Tabela 11: composições químicas (% em massa) de todos os aços para aplicação em recuperador de calor. 126
Tabela 12: tempos de tratamentos térmicos, datas de cada retirada e amostras obtidas; 129
Tabela 13: resultados das quantificações de fases secundárias presentes nas amostras das ligas AISI 446 e AISI 409 após uso em recuperador de calor, e das ligas AISI 446 e 253MA como fornecidas pelo fabricante.....143
Tabela 14: valores das previsões para as porcentagens em volume de carbonetos e sigma esperados nas ligas AISI 446 e 253 MA após cada tratamento térmico, de acordo com as simulações termodinâmicas.....156
Tabela 15: resultados das quantificações de fases secundárias para as ligas AISI 446 e 253 MA após os tratamentos isotérmicos de envelhecimento.....176
Tabela 16: comparação das porcentagens de sigma esperadas na liga ASISI 446 para diferentes tempos e temperaturas por meio das simulações de precipitação e resultados experimentais.....187
Tabela 17: resultados da quantificação de intermetálicos na liga AISI 446 por ferritoscópio, após cada tratamento térmico. 188

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga AISI 446, a 600ºC. 177
Gráfico 2: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga AISI 446, a 700ºC. 178
Gráfico 3: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga AISI 446, em ambas as temperaturas. 179
Gráfico 4: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga 253 MA, a 600ºC. 181
Gráfico 5: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga 253 MA, a 700ºC. 182
Gráfico 6: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga 253 MA, em ambas as temperaturas. 183
Gráfico 7: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para as duas ligas, em ambas as temperaturas. 183
Gráfico 8: comparação entre os resultados obtidos por quantificação de fases secundárias e os resultados esperados a partir das simulações de precipitação, para a liga 253 MA, em ambas temperaturas 184
Gráfico 9: resultados obtidos por ferritoscópio para a porcentagem de intermetálicos presentes nas amostras da liga AISI 446 para as diferentes temperaturas e tempos de tratamentos térmicos de envelhecimento. 190

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 25

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 32

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS 32

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS 34

2.3 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS 34

2.4 EFEITO DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS DE LIGA 36

a. Cromo (Cr) 36

b. Níquel (Ni) 36

c. Molibdênio (Mo) 36

d. Manganês (Mn) 37

e. Silício (Si) 37

f. Carbono (C) 37

g. Nitrogênio (N) 37

h. Titânio (Ti) 37

i. Nióbio (Nb) 38

j. Alumínio (Al) 38

k. Enxofre (S) 38

l. Cério (Ce) 38

2.5 FORMAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS 40

2.5.1 Corrosão e fragilização em altas temperaturas 61

2.5.1.1 Sensitização 64

2.5.1.2 Oxidação 72

2.5.1.3 Sulfetação 73

2.5.1.4 Inclusões não-metálicas 74

2.6 AÇOS PARA APLICAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS 75

2.6.1 AISI 442 75

2.6.2 AISI 405 77

2.6.3 AISI 409 79

2.6.4 AISI 446 83

2.6.5 253 MA 86

2.6.6 Problemas encontrados nos recuperadores de calor 90

2.6.7 Simulações e diagramas para precipitação de sigma e carbonetos 95
2.6.7.1 AISI 442 **..... 97**
2.6.7.2 AISI 405 **..... 102**
2.6.7.3 AISI 446 **..... 103**
2.6.7.4 253 MA **..... 106**
2.6.7.5 Comparações finais **..... 113**
2.7 ESTUDO DE CASO 116

3 METODOLOGIA 122

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 133
4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS 192

5 CONCLUSÕES 198

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 200

REFERÊNCIAS 201

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Aços inoxidáveis são aqueles que apresentam teores mínimos de cromo de 10,5%, o que lhes confere resistência à corrosão quando comparados a outros aços (DOS SANTOS, 2010). São aços de alta-liga que podem ser classificados em três grandes grupos, de acordo com as estruturas cristalinas e fases presentes na microestrutura: aços inoxidáveis austeníticos, ferríticos e martensíticos. A combinação de aços martensíticos e austeníticos forma um quarto grupo conhecido como aços endurecidos por precipitação (AZOM, 2012). Já a combinação de aços ferríticos e austeníticos leva à denominação de aços dúplex.

O teor de Cr (este é o principal elemento, mas existe a contribuição de outros) gera no aço a capacidade de formar uma película superficial aderente, não porosa e autorregenerativa chamada de película passiva, que protege o aço da ação de agentes corrosivos, conferindo a este tipo de aço uma grande resistência à corrosão. Por isso, esses aços recebem a denominação de inoxidáveis. Além disso, é possível melhorar ainda mais a resistência à corrosão pela adição de elementos de liga ao aço, como níquel, molibdênio e nitrogênio (MAGNABOSCO, 2001).

Alguns elementos atuam como estabilizadores da fase ferrita (cromo, silício e molibdênio), e por isso são conhecidos como ferríticos/ferritizantes (ou alfagênicos) e garantem maior ductilidade e tenacidade ao aço, porém, apresentam elevado custo e são suscetíveis a corrosão sob tensão. Já a adição de elementos austeníticos/austenitizantes (ou gamagênicos) ao aço, estabilizadores da fase austenita, garantem imunidade à menor custo, apesar de reduzirem a tenacidade e a ductilidade do aço quando comparados aos ferríticos (MAGNABOSCO, 2001).

Esses materiais são usados em larga escala pelas indústrias petroquímica, de energia e metalúrgica em aplicações envolvendo altas temperaturas. Frequentemente, os aços empregados são os austeníticos da série 300. No entanto, existem muitos processos industriais em que os aços 18/8 (austeníticos com 18%Cr e 8%Ni) convencionais não resistem suficientemente à corrosão em altas temperaturas. Um teor maior de Cr, combinado com a adição de Si, aumenta a resistência a, por exemplo, gases de combustão, e atmosferas carburizantes e sulfitizantes (ANDERSSON e ODELSTAM, 1988).

Além da resistência à corrosão, aços para aplicações em altas temperaturas devem apresentar boa estabilidade estrutural, ou seja, não devem tornar-se frágeis durante operação ou como resultado de uma paralisação da usina. Alta resistência à fluência é outro pré-

requisito em aplicações como tubulações de fornos e trocadores de calor. Os aços da série 300 geralmente apresentam boa estabilidade estrutural e uma resistência à fluência que é suficiente, na maioria dos casos. Teores maiores de elementos como Cr e Si levam a um aumento na resistência a corrosão, mas ao mesmo tempo, aumentam a tendência, em temperaturas relativamente altas, à formação de fases deletérias (ANDERSSON e ODELSTAM, 1988).

A fase sigma é uma das fases deletérias que podem se formar entre 600 e 1000°C, dependendo da composição química do material. Essa fase é rica em Cr e sua formação pode provocar não só redução na tenacidade, mas também na resistência à corrosão. Além de fase sigma, as fases chi, alfa linha e outros compostos como carbonetos e nitretos de Cr podem se formar nesses materiais preferencialmente em contornos de grão, causando efeitos similares, reduzindo resistências mecânica e à corrosão (SEDRIKS, 1996).

Trocadores de calor de altas temperaturas (arbitrariamente, acima de 650ºC) são utilizados em muitos sistemas industriais, em aplicações de processo ou com o objetivo de se atingir maior eficiência (AQUARO e PIEVE, 2006).

Na laminação a quente de placas e tarugos em plantas siderúrgicas, denominam-se recuperadores de calor (ou recuperadores de energia) os equipamentos utilizados para aumentar a eficiência energética durante o pré-aquecimento destas placas. Estes recuperadores são empregados em larga escala para aquecer o ar fornecido aos queimadores dos fornos de reaquecimento. Antes da laminação a quente, placas e tarugos são aquecidos por queimadores em fornos de reaquecimento. O gás de combustão é evacuado do alto-forno por meio de tubos chamados tubos de alto-forno. Os recuperadores de calor são compostos por um conjunto de tubos, localizados entre o forno e o tubo do alto-forno. Dessa forma, o ar frio circula por dentro dos tubos e é aquecido pelo gás de combustão quente que está em contato com a superfície externa do feixe de tubos do recuperador. O ar quente é então enviado até os queimadores, sendo utilizado como oxidante na combustão do gás de combustão. Tubos de recuperadores de calor em seções quentes geralmente apresentam corrosão severa, e a distorção dos tubos ocorre antes do tempo previsto para o tempo de vida do equipamento. Como resultado da formação das camadas de óxidos nos tubos devido à corrosão, a eficiência da troca térmica pode diminuir (SEONG, HWANG e KIM, 2000).

Os custos da energia cada vez mais influenciam no custo da produção e, por isso, deve-se fazer uso da eficiência tecnológica para reduzir os custos de consumo de energia. Nesse contexto, os recuperadores de calor permitem soluções para a redução no consumo de combustíveis com aumento na produtividade dos fornos. Em quase todos os processos que

utilizam combustível como meio de aquecimento em fornos industriais, secadores e incineradores, ao utilizar o calor dos gases residuais para o processo de combustão, os recuperadores de calor podem recuperar até 40% da energia primária. Além de ser bom para o aspecto financeiro da empresa, a utilização de tais equipamentos favorece também o meio ambiente, pois promove reaproveitamento de energia. Tais equipamentos são mais comumente empregados em siderurgia e indústrias metalúrgicas, plantas de alumínio, aplicações especiais, entre outros (GASTEC, 2012).

Existem diferentes tipos de recuperadores de calor e, dentre eles, o recuperador de convecção. Este tipo de recuperador de calor é apresentado na Figura 1. O termo “convecção” diz respeito ao transporte de calor em líquidos ou gases (fluidos) através de fluxos de materiais macroscópicos. Dessa forma, em um recuperador de calor de convecção, uma corrente de ar frio passa no interior de muitos tubos e, do outro lado, passa um fluxo de gases de exaustão quente de tal forma que asseguram rápida remoção do calor do fluido quente. Esse tipo de recuperador de calor pode ser utilizado em todos os tipos de fornos desde que que nenhuma substância agressiva esteja presente nos gases de exaustão. As principais aplicações deste tipo de recuperador são: fornos de laminação, fornos de espera de alumínio, fornos de fusão de alumínio, fornos intermitentes, sistemas de pós-combustão, entre outros (GASTEC, 2012).

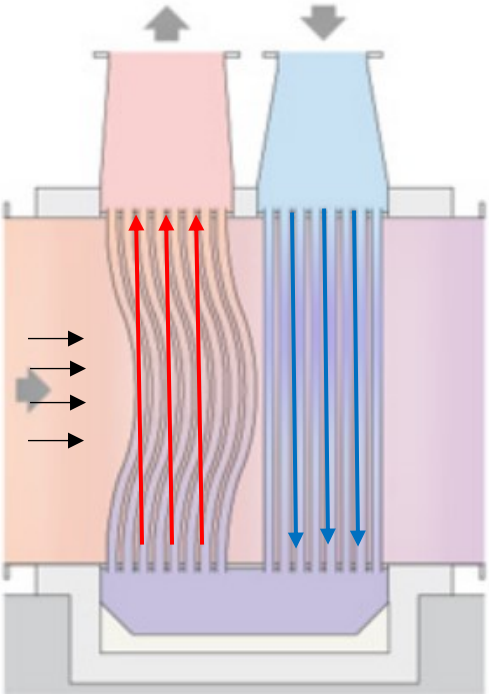
Figura 1: típico recuperador de calor de convecção.

Fonte: GASTEC, 2012.

Recuperadores de energia podem ser adaptados de acordo com as especificações do projeto, utilizando tubos de maneiras e tipos iguais ou diferentes. O fato de que os feixes de tubos podem ser facilmente substituídos faz deste tipo de recuperador (o de convecção) um equipamento de reparação simples. Tal equipamento funciona economicamente à temperatura do gás quente (gases de exaustão) de até 850ºC. A temperatura do ar pré-aquecido pode atingir até os 700ºC (GASTEC, 2012).

O funcionamento básico deste tipo de recuperador de calor será descrito subsequentemente. Ar frio entra pelo conjunto de tubos retos (o fluxo deste ar frio é representado pelas setas azuis na Figura 2) e segue para os tubos encurvados. O fluxo de gases de exaustão (conjunto dos gases que vêm do alto-forno e coqueria), representado pelas setas pretas na Figura 2, em alta temperatura entra em contato com a superfície externa dos tubos encurvados. Ocorre troca térmica devido à alta temperatura dos gases de exaustão, e o calor esquenta o ar dentro dos tubos (que entrou do outro lado, nos tubos retos, como ar frio). Sendo assim, o calor do fluxo de gás quente é reaproveitado para aquecer o ar no interior dos tubos. O ar, agora quente, será utilizado posteriormente na laminação. Este fluxo é representado pelas setas em vermelho na Figura 2. O formato encurvado dos tubos é dessa forma para aumentar a área de troca térmica.

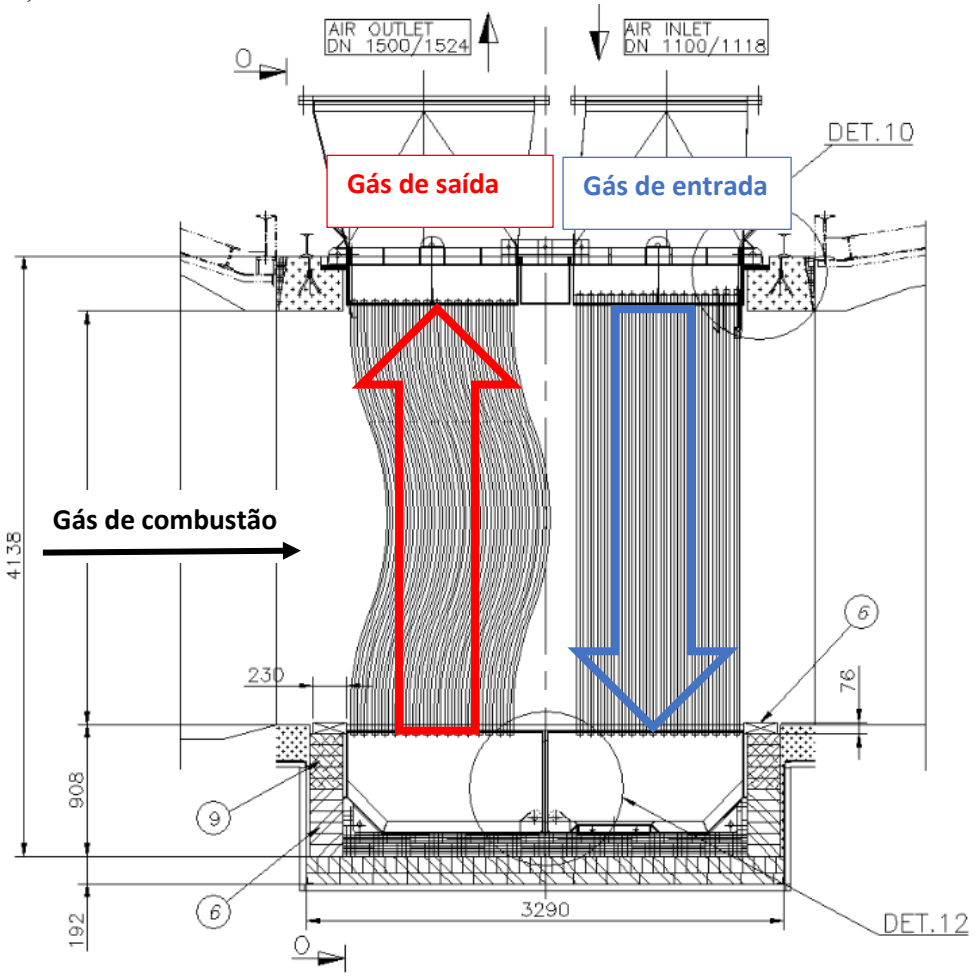
Figura 2: desenho esquemático de um típico recuperador de calor de convecção.



Fonte: Autor, “adaptado de” GASTEC, 2012.

Assim como na Figura 2, na Figura 3 é apresentado esquematicamente e simplificadamente o funcionamento de um recuperador de calor. Novamente, a seta em azul representa o gás de entrada, frio, entrando pelos tubos retos. O gás quente, proveniente da coqueria ou do alto-forno, é representado pela seta em preto, e o contato deste gás com os tubos aquece o gás em seu interior, gerando como resultado o gás de saída, em vermelho, que será utilizado na laminação. Esse funcionamento explica o nome do equipamento, tendo em vista que o calor dos gases de combustão é reaproveitado para aquecer os gases que serão utilizados na laminação posteriormente, como se o calor fosse então "recuperado". Nota-se que os feixes de tubos por onde circula o gás de saída (em seu interior), não são retos e sim ondulados, em "curvas", e isso se justifica de modo a aumentar a área disponível de troca térmica dos tubos, principalmente quando se considera que temperaturas dos gases, tanto no interior quanto no exterior desses tubos, são mais altas nessas regiões do recuperador.

Figura 3: desenho técnico esquemático do funcionamento simplificado de um recuperador de calor, em vista frontal.



Fonte: Autor "adaptado de" imagem cedida pela empresa Sandvik Materials Technology Ind. e Com. Ltda.

A seleção de liga adequada para aplicação no feixe tubular deve ser tal que o material apresente alto coeficiente de transferência de calor aliado a um baixo coeficiente de expansão térmica. Dessa forma, os aços inoxidáveis ferríticos são os comumente empregados nos tubos de trocadores de calor devido à combinação das propriedades relacionadas à transferência de calor e expansão térmica, que é melhor que a encontrada para os aços inoxidáveis austeníticos (SEONG, HWANG e KIM, 2000). O recuperador de calor não deixa de ser um trocador de calor. Sendo assim, o alto coeficiente de transferência térmica aumenta a eficiência e, portanto, o aproveitamento de calor nos processos. Já o baixo coeficiente de expansão térmica é importante na medida em que se procura evitar a deformação dos tubos quando em operação. Por esse motivo, uma melhor combinação das duas propriedades é buscada.

Os gases sujos e quentes, produtos do alto-forno e da coqueria, são, portanto, utilizados para aquecer o ar limpo, que se destina às etapas de laminação. As composições típicas dos gases sujos, ou seja, dos gases combustíveis, usados nos queimadores dos fornos de reaquecimento, são apresentadas na Tabela 1. Estas composições estão sujeitas a variações no que se refere a processos de recuperação de energia em siderúrgicas. Sendo assim, tais gases são utilizados como combustível para fornos de aquecimento e reaquecimento, caldeiras e outros.

Tabela 1: composições dos gases combustíveis usados nos queimadores dos fornos de reaquecimento (unidade: vol.%, exceto H_2S em g/Nm^3).

Gases		CO_2	CO	H_2	N_2	O_2	C_mH_n	CH_4	H_2S
Gás de Aciaria		18,1	56,2	0,8	24,9	-	-	-	-
BFG	Gás de alto forno	20,7	22	3,2	54,1	-	-	-	-
COG	Gás de coqueria	3,1	8,4	56,4	2,3	0,3	2,9	26,6	4,86

Fonte: Adaptado de SEONG, HWANG e KIM, 2000, e SANDVIK, 2018.

Atualmente, trocadores de calor de turbinas de gás operando em temperaturas inferiores a 650ºC, dos tipos recuperador de superfície primária e trocador de calor de placas finas, são fabricados em chapas de aço inoxidável tipo AISI 347 (18Cr-10Ni-1Nb), pois este material garante excelente resistência à oxidação, devido à formação, nesta temperatura, de uma camada fina e aderente de óxido de Cr (Cr_2O_3), um filme formado em uma taxa previsível. Esse filme inibe o transporte de oxigênio até o material, evitando a oxidação excessiva. Para temperaturas acima de 700ºC, instabilidades no filme podem levar a taxas de oxidação elevadas, com possível fratura no material, envolvendo redução nos teores de Cr em

regiões específicas, possivelmente pela formação de fases intermetálicas, levando ao rompimento da camada protetora e tornando o processo de oxidação acelerado. Por esse motivo, para temperaturas acima de 650ºC, outros materiais devem ser selecionados (AQUARO e PIEVE, 2007).

As fases intermetálicas reduzem a tenacidade e a resistência ao impacto dos aços, o que pode ser explicado principalmente pela formação da fase alfa linha (α'), rica em Cr, a 475ºC a partir da ferrita, pela formação de fase sigma e precipitação de nitretos e carbonetos de Cr (BRANDI e PADILHA, 1990; NILSSON, 1992). Além disso, a formação dessas fases pode tornar o aço mais suscetível à corrosão sob tensão e corrosão intergranular (WANG et al., 2013). Entre essas fases, que podem precipitar durante o processo do envelhecimento do aço, a mais notória e deletéria (prejudicial) é a fase sigma (σ), devido à sua fragilidade e devido à sua grande fração volumétrica em que pode estar presente nos aços inoxidáveis (SOLOMON e DEVINE, 1982).

Primeiramente observada em 1927 quando Bain e Griffiths notaram o aparecimento da fase, inicialmente chamada de "B" devido à sua fragilidade ("*brittle phase"*), em uma liga ternária Fe-Cr-Ni, esta fase só foi elucidada com os resultados de raios-X a partir de 1954 em monocristais. Dessa forma, descobriu-se que a fase atualmente denominada de sigma é não magnética à temperatura ambiente, têm caráter intermetálico e estrutura tetragonal (HALL e ALGIE, 1966; DAVIS, 1994).

O objetivo deste trabalho é caracterizar a microestrutura e estudar as transformações de fase, principalmente relativas à precipitação de fases secundárias, envolvendo aços inoxidáveis para utilização em recuperador de calor de siderúrgica. Os aços estudados são AISI 446 e 253 MA, doados pela empresa Sandvik Materials Technology do Brasil Ind. E Com. Ltda. O aço AISI 446 já é utilizado no equipamento atualmente e se estuda a possibilidade da sua substituição pelo 253 MA. Foram estudados os materiais das ligas AISI 446 e 253 MA, submetidas a tratamentos isotérmicos em temperaturas próximas às temperaturas de trabalho dessas ligas no equipamento (600ºC e 700ºC) pelos tempos de 15 dias, 2, 4 e 5 meses. Além disso, são incorporados neste trabalho resultados relativos à iniciação científica realizada por este mesmo autor, em que foram caracterizadas as microestruturas das ligas AISI 446 e AISI 409 na condição após anos em operação em recuperador de calor, e das ligas AISI 446 e 253 MA como fornecidas por fabricante, isto é, sem tempo de uso.

Uma vez obtidos os resultados, é discutida a formação de fases secundárias e a utilização dessas ligas em recuperador de calor.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica deste trabalho é inicialmente apresentada a definição de aços inoxidáveis e suas classificações, e duas destas serão discutidas com maior ênfase: os austeníticos e os ferríticos, tendo em vista que são as classes dos materiais trabalhados e analisados neste trabalho. São apresentados e brevemente discutidos todos os cinco diferentes aços inoxidáveis atualmente utilizados em recuperadores de calor.

Grande importância é dada para a formação de fases intermetálicas e diferentes fenômenos são abordados, como sensitização, oxidação. Por fim, são destacados os principais problemas envolvendo aços para aplicações em altas temperaturas, de ocorrência comum em recuperadores de calor.

2.1 AÇOS INOXIDÁVEIS

Aços inoxidáveis são ligas à base de ferro contendo no mínimo 10,5% de Cr, responsável pela formação de um filme óxido protetor, motivo deste grupo de aços ser chamado de “inoxidáveis” ou resistentes à corrosão. A capacidade de o filme óxido se formar novamente significa que estes aços são resistentes à corrosão, não importando o quanto da superfície é removida. Este caso é diferente de quando aços carbono ou baixa liga são protegidos contra corrosão devido à aplicação de revestimentos metálicos de zinco ou cádmio ou revestimentos orgânicos como as tintas (ATLAS SPECIALTY METALS, 2003).

Ainda que todos os aços inoxidáveis dependam da presença de Cr, outros elementos de liga podem ser também adicionados para elevar propriedades. Dependendo da composição química, a microestrutura pode ser formada pelas fases estáveis austenita ou ferrita, ambas (dúplex), a fase martensita, obtida por têmpera a partir de estrutura austenítica de alta temperatura, ou uma estrutura endurecida pela precipitação de fases secundárias (ATLAS SPECIALTY METALS, 2003). Assim, sabendo que a microestrutura apresenta papel fundamental nas propriedades, os aços inoxidáveis são classificados em categorias dependendo principalmente da microestrutura que apresentam na temperatura ambiente. A classificação tradicional divide os aços inoxidáveis em cinco grupos principais (utilizados em diferentes aplicações): ferríticos, austeníticos, martensíticos, endurecidos por precipitação, e os dúplex (ferrítico-austeníticos). (OUTOKUMPU, 2013). As diferentes categorias dos aços inoxidáveis, e suas características e propriedades principais são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: propriedades comparadas das diferentes famílias de aços inoxidáveis.

Grupo da liga	Ferromagnetismo [1]	Taxa endurecimento por deformação	Resistência à corrosão [2]	Endurecimento	Ductilidade	Resistência em altas temperaturas	Resistência em baixas temperaturas[3]	Soldabilidade
Austeníticos	No geral, não	Muito alta	Alta	Por trabalho a frio	Muito alta	Muito alta	Muito alta	Muito alta
Dúplex	Sim	Média	Muito alta	Não	Baixa	Baixa	Média	Alta
Ferríticos	Sim	Média	Média	Não	Alta	Alta	Baixa	Baixa
Martensíticos	Sim	Média	Média	Têmpera e revenimento	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa
Endurecíveis por precipitação	Sim	Média	Média	Por envelhecimento	Baixa	Baixa	Baixa	Alta

Fonte: Autor, adaptado de ATLAS SPECIALTY METALS, 2003.

[1] Ferromagnetismo. Algumas classes de aços austeníticos podem ser ferromagnéticos quando trabalhados a frio, devido a transformação martensítica induzida por deformação.

[2] Varia significantemente entre as classes de cada grupo. As classes de livre trabalhabilidade apresentam menores resistências a corrosão, classes de maior teor de Mo apresentam resistências a corrosão maiores.

[3] Medida pela dureza ou ductilidade em temperaturas sub-zero. As classes austeníticas mantêm a ductilidade em temperaturas criogênicas.

2.2 AÇOS INOXIDÁVEIS AUSTENÍTICOS

Este grupo de aços inoxidáveis apresenta no mínimo 16% de Cr e 6% de Ni, compreendendo até os aços de alta liga, ou "super-austeníticos", como o 904L e as classes de aços com 6% de Mo (ATLAS SPECIALTY METALS, 2003). Correspondem ao maior grupo dentre os aços inoxidáveis, e podem ser divididos em cinco sub-grupos: Cr-Mn, Cr-Ni, Cr-Ni-Mo, alta performance, e altas temperaturas (OUTOKUMPU, 2013).

São aços que apresentam estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), com altos teores de elementos estabilizadores da austenita (ou com alto níquel equivalente, segundo formulação de *Schaeffer* ou *DeLong*) (SOLOMON e DEVINE, 1982).

Esses aços apresentam a austenita (γ) como fase estável até mesmo em temperatura ambiente. São conhecidos por apresentarem grandes ductilidade e tenacidade, além de boa soldabilidade (ECKENROD e PINNOW, 1984). Em contrapartida, o custo deste tipo de aço é elevado, principalmente devido aos altos teores de Ni. Além disso, os aços austeníticos são suscetíveis a ocorrência de corrosão sob tensão (POTGIETER e CORTIE, 1991).

Os aços austeníticos são conhecidos principalmente pela excelente resistência à corrosão, boas formabilidade e soldabilidade. A boa resistência ao impacto em baixas temperaturas é frequentemente explorada para aplicações de trabalho criogênicas. Estes aços são paramagnéticos como recozidos, devido à microestrutura austenítica que apresentam. Podem ter sua resistência aumentada por trabalho a frio e em alguns casos, após laminação, os aços são revenidos devido à possível presença de martensita e, por isso, nessas condições, podem ser ferromagnéticos (OUTOKUMPU, 2013).

2.3 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS

Os aços ferríticos comuns são aqueles com teores de Cr entre 11,2-19%, mas sem adição, ou em teores muito baixos, de Ni, o que as difere das ligas de aços inoxidáveis austeníticos. Isso torna os aços ferríticos mais estáveis economicamente já que, devido à alta volatilidade no custo do Ni, levando a preços menos variáveis do que outras classes de aços de maiores teores de Ni. Mo é adicionado em alguns aços a fim de melhorar a resistência à corrosão, enquanto o Nb ou o Ti podem ser adicionados para aumentar a soldabilidade. Estes aços são basicamente ligas Fe-Cr com altos teores de outros elementos, além do Cr, estabilizadores de ferrita (ou de alto cromo equivalente) como Mo, Si e Al e são ferromagnéticos devido à microestrutura ferrítica (OUTOKUMPU, 2013). Em temperatura

ambiente, consistem basicamente em uma solução sólida ferrítica (α) rica em Cr com muito pouco C dissolvido. A maioria do C presente nessas ligas aparece na forma de carbonetos de Cr finamente dispersos na matriz (DEMO, 1977; POTGIETER e CORTIE, 1991).

Os aços ferríticos apresentam ductilidade e tenacidade menores que as dos aços austeníticos, além de existirem, naqueles, temperaturas de transição dúctil-frágil (POTGIETER e CORTIE, 1991).

Existem aços ferríticos de maiores resistências em altas temperaturas (800-1150ºC), utilizados principalmente em aplicações com atmosferas sulfetizantes, tendo em vista que o S pode interagir com o Ni em aços austeníticos, o que inviabiliza a sua utilização, e/ou em aplicações para carregamentos de baixas tensões. Esses aços normalmente apresentam teores maiores de C que os ferríticos comuns, a fim de aumentar a resistência ao desgaste, além de teores maiores de Si e Al, para aumentar a resistência à corrosão (OUTOKUMPU, 2013).

Embora conhecida a bastante tempo, esta classe de aços inoxidáveis não foi tão utilizada, como foram os austeníticos e martensíticos, principalmente devido à baixa ductilidade quando comparados aos austeníticos, susceptibilidade à fragilização, sensibilidade ao entalhe e baixa soldabilidade. No entanto, os aços inoxidáveis ferríticos exibem alta resistência ao trincamento sob tensão e excelente resistência à corrosão e oxidação (DEMO, 1977).

A resistência à corrosão dos aços inoxidáveis ferríticos é geralmente mais alta que a dos martensíticos, mas mais baixa quando comparada a dos austeníticos. Os aços inoxidáveis ferríticos não são endurecíveis por têmpera, como também não são os austeníticos, e não são utilizados frequentemente em situações que requeiram resistência ao desgaste, porque podem sofrer mais desgaste quando comparados aos outros aços inoxidáveis. No entanto, a melhora na resistência ao desgaste pode ser obtida a partir da precipitação de fases mais duras (KUZUCU, AKSOY e KORKUT, 1998).

Os aços ferríticos são largamente empregados em processos de manufatura em indústrias químicas e petroquímicas. A maior vantagem desta classe de aços em relação aos austeníticos é a maior resistência à corrosão sob tensão em certos ambientes. No entanto, os aços inoxidáveis ferríticos são suscetíveis aos fenômenos de fragilização relacionados à crescimento de grãos, formação de fase sigma e precipitação de α' (TAVARES, SOUZA, *et al*., 2006).

Ambas as classes de aços inoxidáveis, tanto os ferríticos quanto os austeníticos, podem ser endurecidos por trabalho a frio. No entanto, os aços ferríticos, apresentam menor capacidade de endurecimento, mas ainda podem ser encruados. A resistência em altas

temperaturas dos austeníticos é maior em relação a dos ferríticos, ainda que também seja alta, e a resistência em baixas temperaturas e soldabilidade são ambas baixas para os aços ferríticos e muito altas para os austeníticos. A ductilidade dos aços austeníticos é consideravelmente maior que a dos ferríticos. Além disso, uma diferença clara entre as duas classes é que os ferríticos são ferromagnéticos, enquanto os austeníticos, no geral, não são. Essas propriedades podem ser observadas na Tabela 2 apresentada anteriormente.

2.4 EFEITO DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS DE LIGA

Os diferentes elementos de liga apresentam efeitos variados nos aços inoxidáveis, e por isso são adicionados com diferentes propósitos. A ação combinada dos elementos de liga, tratamentos térmicos e, com alguma relevância, de impurezas, determinam as propriedades das diferentes classes de aços inoxidáveis. Vale notar, entretanto, que os efeitos dos elementos de liga diferem em alguns aspectos entre as diferentes classes de aços inoxidáveis (OUTOKUMPU, 2013).

a. Cromo (Cr)

O mais importante elemento de liga, pois garante a resistência à corrosão básica dos aços inoxidáveis. Todos os aços inoxidáveis apresentam teor mínimo de 10,5% Cr, e a resistência à corrosão aumenta com o aumento desse teor. A presença de Cr também aumenta a resistência à oxidação em altas temperaturas e promove a formação de microestrutura ferrítica (OUTOKUMPU, 2013).

b. Níquel (Ni)

O principal motivo para a adição de níquel é a formação de microestrutura austenítica. Geralmente, essa adição gera aumento na ductilidade e tenacidade. Também reduz a taxa de corrosão no estado ativo, sendo, portanto, vantajosa em ambientes ácidos. Em aços endurecidos por precipitação, este elemento é adicionado para formar compostos intermetálicos que geram aumento na resistência, e em aços martensíticos, gera aumento na soldabilidade (OUTOKUMPU, 2013).

c. Molibdênio (Mo)

O molibdênio, quando adicionado, aumenta significativamente a resistência à corrosão, tanto uniforme quanto localizada, e também pode gerar aumento na resistência. Promove, fortemente, a formação de microestrutura ferrítica. No entanto, a presença de

molibdênio aumenta o risco da formação de fases secundárias em aços inoxidáveis ferríticos, austeníticos e dúplex (OUTOKUMPU, 2013).

d. Manganês (Mn)

O manganês é utilizado comumente em aços inoxidáveis para aumentar a ductilidade. O efeito como estabilizador de ferrita ou austenita varia com a temperatura: em temperaturas baixas é um estabilizador de austenita, enquanto em temperaturas altas é estabilizador de ferrita. Além disso, o manganês aumenta a solubilidade do nitrogênio e, por isso, é utilizado para obter teores maiores de N em aços austeníticos e dúplex. Como formador de austenita, é utilizado como substituto parcial de níquel nos aços inoxidáveis (OUTOKUMPU, 2013).

e. Silício (Si)

O silício promove a formação de microestrutura ferrítica e aumenta a resistência dos aços inoxidáveis. A principal função e vantagem da adição deste elemento é o aumento na resistência à oxidação, tanto em altas temperaturas quanto em soluções fortemente oxidantes em baixas temperaturas (OUTOKUMPU, 2013).

f. Carbono (C)

Elemento fortemente formador de austenita e responsável por aumento significante na resistência mecânica dos aços. No entanto, reduz a resistência à corrosão intergranular causada pela formação de carbonetos (problema menos expressivo atualmente, com a redução gradual nos teores de C nos aços). Em aços inoxidáveis ferríticos, o C reduz fortemente tanto a tenacidade quanto a resistência à corrosão (OUTOKUMPU, 2013).

g. Nitrogênio (N)

Elemento fortemente formador de austenita e que aumenta significativamente a resistência mecânica. Também aumenta a resistência à corrosão localizada, especialmente quando tem ação combinada ao molibdênio. Em aços inoxidáveis ferríticos, o nitrogênio reduz fortemente a tenacidade e resistência à corrosão (OUTOKUMPU, 2013). Além disso, o N é adicionado como formador de nitretos para controle de tamanho de grãos.

h. Titânio (Ti)

Elemento fortemente formador de ferrita, responsável pela formação de carbonetos, contribuindo para redução dos efeitos do C, promovendo ainda mais a formação de estrutura ferrítica (tendo em vista que o C é fortemente formador de austenita). Em aços inoxidáveis austeníticos com elevados teores de C, o Ti é adicionado a fim de aumentar a resistência a corrosão intergranular, por reduzir a chance de sensitização, e propriedades mecânicas em

altas temperaturas. Em aços inoxidáveis ferríticos, é adicionado a fim de aumentar tenacidade, trabalhabilidade e resistência à corrosão (OUTOKUMPU, 2013).

i. Nióbio (Nb)

Apresenta efeitos semelhantes ao Ti, sendo elemento fortemente formador de ferrita e carbonetos. Em aços austeníticos, é adicionado a fim de aumentar a resistência à corrosão intergranular, além de melhorar as propriedades mecânicas em altas temperaturas. Em aços ferríticos, pode ser adicionado a fim de aumentar a tenacidade e resistência à sensitização, minimizando o risco da ocorrência de corrosão intergranular (OUTOKUMPU, 2013).

j. Alumínio (Al)

Utilizado principalmente em classes de aços inoxidáveis resistentes ao calor para aumento da resistência à oxidação, quando adicionado em teores substanciais (OUTOKUMPU, 2013).

k. Enxofre (S)

Adicionado em alguns aços inoxidáveis a fim de facilitar e melhorar a qualidade da usinagem. Nos teores em que é utilizado, reduz levemente a resistência à corrosão, ductilidade, soldabilidade e trabalhabilidade. Teores levemente maiores de enxofre também promovem aumento na soldabilidade dos aços (OUTOKUMPU, 2013).

l. Cério (Ce)

Faz parte do grupo de metais de terras-raras e é adicionado em baixas quantidades, em aços resistentes ao calor, a fim de aumentar a resistência à oxidação em altas temperaturas (OUTOKUMPU, 2013).

Como já foi comentado, os elementos de liga podem ser divididos em estabilizadores de ferrita e austenita. Isso significa que os elementos favorecem a formação de ferrita ou austenita na microestrutura. A capacidade de formação de austenita nos aços é relacionada principalmente ao níquel, enquanto a formação de ferrita se relaciona principalmente ao cromo. Sendo assim, é possível calcular os efeitos de estabilizadores de austenita e ferrita, chamados de Ni e Cr equivalentes, conforme equações (1) e (2) (OUTOKUMPU, 2013).

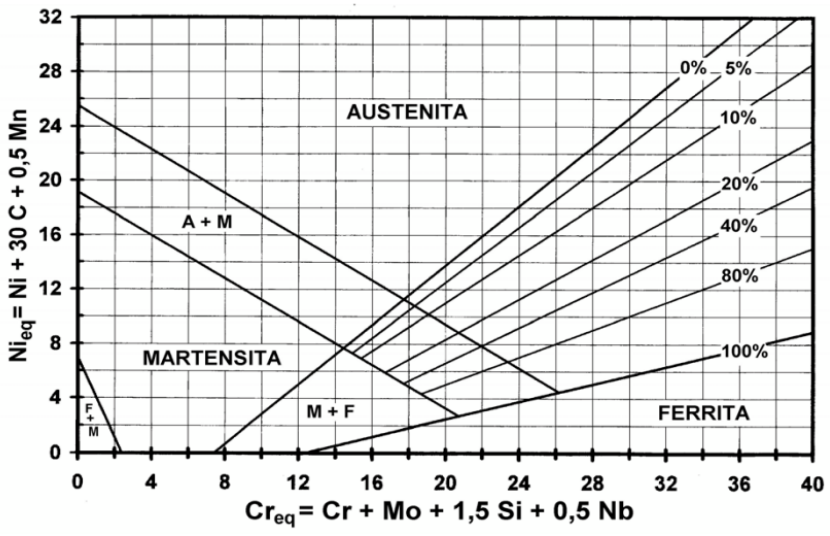
$$\text{Ni equivalente} = \%\text{Ni} + 0{,}5\text{x}\%\text{Mn} + 30\text{x}(\%\text{C} + \%\text{N}) \quad (1)$$

$$\text{Cr equivalente} = \%\text{Cr} + \%\text{Mo} + 1{,}5\text{x}\%\text{Si} + 0{,}5\text{x}\%\text{Nb} \quad (2)$$

O diagrama de Schaeffler apresentado na Figura 4, muito comum em soldagem, é utilizado para prever a microestrutura da zona fundida, e assim, os possíveis problemas envolvidos no processo. Tal utilização não é restrita aos aços inoxidáveis austeníticos, mas também se aplica aos ferríticos e martensíticos. O diagrama é utilizado a partir dos teores de Cr e Ni equivalentes, tendo como base a composição química da solda, e a microestrutura da solda é determinada pela localização do ponto (Cr_{eq}, Ni_{eq}) no diagrama. Em processos que envolvem metais base e adição de composições químicas diferentes, o ponto de solda estará localizado no segmento de reta que liga as composições de metal base e de adição e esta localização depende da diluição da solda (UFMG, 2019).

Observando a Figura 4, verifica-se que, como foi dito, o Cr funciona como estabilizador da ferrita, e por isso, o aumento no Cr equivalente tende a formar microestruturas ferríticas. De forma contrária, o Ni atua como estabilizador da austenita, e o aumento no Ni equivalente tende a resultar em microestruturas austeníticas.

Figura 4: diagrama de Schaeffler.

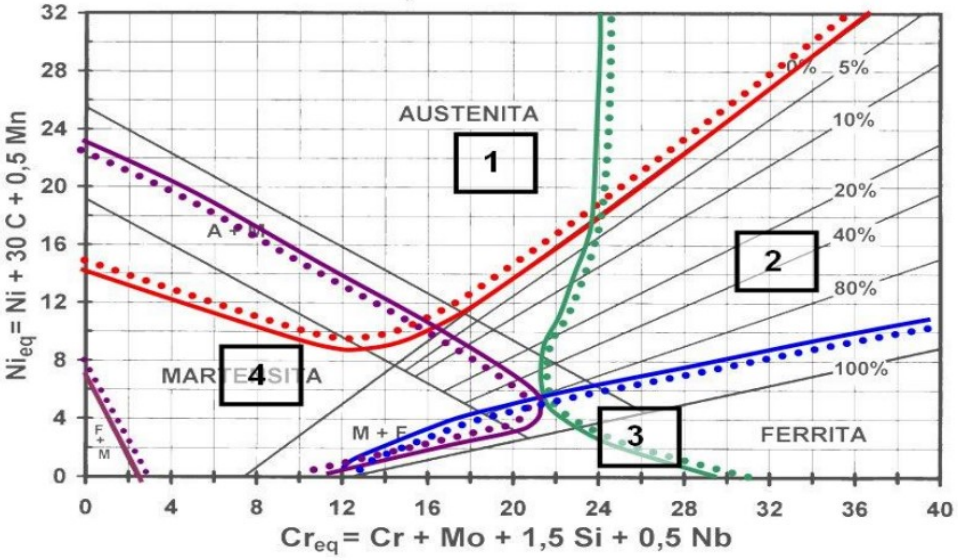


Fonte: UFMG, 2019.

Como foi dito, através das diferentes regiões em que o ponto se encontra no diagrama de Scheffler, pode-se prever a microestrutura da solda e com isso, é possível estimar os prováveis problemas e defeitos na soldagem relacionados à cada região. Na Figura 5, a região 1, aquela de estabilidade de austenita, característica dos aços austenísticos, é a de ocorrência de formação de trincas de solidificação ou perda de ductilidade acima de 1250ºC. Na região 2, caracterizada pela presença de austenita e ferrita (aços inoxidáveis dúplex), pode ocorrer fragilização por formação de fases intermetálicas após aquecimento entre cerca de 450ºC e 900ºC. A região 3, característica dos aços inoxidáveis ferríticos, pode sofrer fragilização por

crescimento de grão. Por fim, a região 4, característica dos aços martensíticos, pode sofrer fragilização e fissuração por formação de martensita, que é, inerentemente, uma fase frágil (PAREDES, 2020).

Figura 5: diagrama de Schaeffler, com as regiões de prováveis defeitos na solda, baseados nas diferentes microestruturas esperadas.



Fonte: PAREDES, 2020.

2.5 FORMAÇÃO DE FASES INTERMETÁLICAS

Quando o assunto são aços, existem muitos problemas relacionados à sua aplicação e trabalho em altas temperaturas e por períodos longos. O fato de serem considerados problemas se deve à perda de propriedades causadas em decorrência de tais efeitos provocados nos aços. Os inoxidáveis, ainda que menos suscetíveis à ocorrência de tais efeitos quando comparados à aços comuns, não são exceção, e sofrem em tais situações.

Se por um lado a presença de elevados teores de elementos de liga nos aços inoxidáveis pode ser vantajosa, promovendo a obtenção de melhores propriedades mecânicas e de resistência à corrosão, por outro, existem consequências negativas relacionadas à estabilidade microestrutural do material. A exposição de aços inoxidáveis, principalmente os austeníticos, ferríticos e dúplex, a elevadas temperaturas, pode causar a precipitação de fases secundárias, como intermetálicos, carbonetos, nitretos e boretos. Na maioria dos casos, a precipitação dessas fases afeta negativamente as propriedades do material, e por isso, sua presença é indesejável (JUNIOR, REICK e PADILHA, 2000).

Na faixa de temperaturas típica de 600-1000ºC, existe a formação, nos aços inoxidáveis, de fases intermetálicas como sigma, chi e Laves. Em comum, todas essas fases apresentam altos teores de Cr e são frágeis. Isso significa que grandes quantidades de precipitação e, portanto, a presença dessas fases nos materiais leva a reduções na tenacidade e resistência a certos tipos de corrosão. A magnitude das perdas de propriedades depende, até certo ponto, de qual das fases está presente (OUTOKUMPU, 2013).

A formação de fases intermetálicas é favorecida pela presença de elementos como silício, molibdênio e tungstênio e se ocorre principalmente a partir da ferrita com elevados teores de elementos de liga. Em aços inoxidáveis ferríticos e dúplex, as fases intermetálicas se formam rapidamente, mas são facilmente dissolvidas por recozimento, enquanto em aços inoxidáveis austeníticos, as classes altamente ligadas são particularmente suscetíveis à formação dessas fases deletérias (OUTOKUMPU, 2013).

Aços inoxidáveis austeníticos de baixos teores de Cr que não contêm molibdênio em sua composição necessitam de muito tempo em temperaturas elevadas para que ocorra a formação das fases intermetálicas e, portanto, são menos sensíveis a precipitações dessas fases. Em todas as classes, as fases intermetálicas podem ser dissolvidas por recozimento para solubilização. Re-revenimento em aços martensíticos ou recozimento e têmpera em aços ferríticos, austeníticos e dúplex podem recuperar a microestrutura. Em aços altamente ligados, podem ser necessários tratamentos relativamente longos em altas temperaturas para que ocorra a dissolução completa das fases intermetálicas (OUTOKUMPU, 2013). Vale ressaltar que os aços em estudo neste trabalho são deste último tipo (altamente ligados).

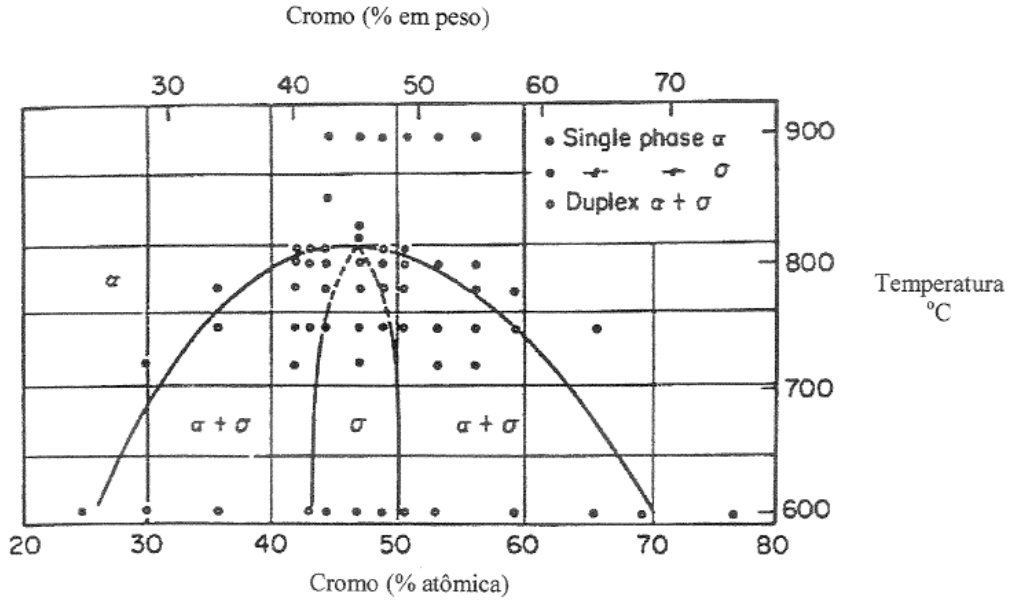
Contudo, a principal fase deletéria, a mais estudada e mais indesejável, encontrada em aços inoxidáveis é a sigma (σ) (JUNIOR, REICK e PADILHA, 2000). A fase sigma se forma nos aços inoxidáveis entre 600ºC e 1000ºC, dependendo da composição química, e além de reduzir substancialmente a tenacidade do material, também compromete sua resistência a corrosão. Isso ocorre porque esta fase deletéria é rica principalmente em cromo e molibdênio (usados para aumentar a resistência à corrosão), e dessa forma, as regiões adjacentes às de formação desta fase ficam empobrecidas (por difusão) nestes elementos e, portanto, mais suscetíveis à corrosão (SOLOMON e DEVINE, 1982; HALL e ALGIE, 1966; BRANDI e PADILHA, 1990; NILSSON, 1992). A precipitação de fase σ nos aços inoxidáveis é uma transformação de fase no estado sólido e, sendo assim, a sua cinética depende basicamente da difusão dos elementos substitucionais formadores dessa fase (Cr, Fe e Mo) (PHILLIPS, 2006). Em 1907, antes mesmo da descoberta dos aços inoxidáveis, Treitschke e Tamman, estudando o sistema Fe-Cr, suspeitaram da existência de um composto na faixa de 30 a 50%

em peso de Cr. Em 1927, Bain e Griffiths, encontraram uma fase dura e frágil no sistema Fe-Cr-Ni, que chamaram de constituinte “B” (B de “*brittle*”, frágil). Em 1936, Jett e Foote deram o nome de fase sigma e em 1951, Bergmann e Shoemaker estudaram com mais detalhes a fase e determinaram a estrutura cristalográfica de sigma no sistema Fe-Cr.

A precipitação de fase sigma, intermetálico Fe-Cr ou Fe-Cr-Mo, nos aços inoxidáveis pode ocorrer tanto em austeníticos, quanto em ferríticos e dúplex (PECKNER e BERNSTEIN, 1977; DAVIS, 1994), causando perdas principalmente de tenacidade pelo empobrecimento da matriz em Cr e Mo (JUNIOR, REICK e PADILHA, 2000).

A fase sigma apresenta elevada dureza (equivalente em alguns casos a 940 HV ou 68 HRC) e grande fragilidade (RAYNOR e RIVLIN, 1988). A estrutura cristalina tetragonal é formada por trinta átomos por célula unitária, relação c/a próxima a 0,52, e é uma fase não magnética à temperatura ambiente (DAVIS, 1994). Essa fase pura ocorre entre 42 e 50% de Cr (Figura 6), enquanto a uma estrutura dúplex sigma/ferrita pode aparecer para aços com teores de Cr variando de 15 a 70%, quando as ligas são expostas a temperaturas entre 500 e 800ºC (COOK e JONES, 1943). Na Figura 6, é apresentado o diagrama de fases Fe-Cr para ligas binárias.

Figura 6: diagrama de fases Fe-Cr para ligas binárias de alta pureza com cromo variando de 25 a 76% em átomo.



Fonte: COOK e JONES, 1943.

Observando a Figura 6, nota-se que a fase sigma se forma quando ligas com 25 a 30% de Cr são aquecidas a 600ºC, após tempos de exposição longos. Em ligas com menos de 20%Cr, a formação desta fase é difícil, mas possível, sob dadas condições, em aços com teores de Cr de 13% (LINK e MARSHALL, 1952). Isso ocorre quando o aço é submetido a

grandes reduções a frio, pois isto aumenta a taxa de precipitação de sigma. A formação de fase sigma causa aumento na dureza e severas reduções na ductilidade e tenacidade, especialmente em temperatura ambiente, e pode comprometer a ductilidade do material, impedindo, muitas vezes, a aplicação convencional do aço (NEWELL, 1946; VITEK e DAVID, 1986, SEDRIKS, 1996). No entanto, na maioria das ligas Fe-Cr, a fase sigma requer centenas de horas para se formar (NEWELL, 1946; SCHWIND, *et al*., 2000). Somente com longos patamares isotérmicos esta fase se forma. Wright (1980) descreve que a fase sigma não se forma prontamente em ligas com menos de 20%Cr e se forma muito lentamente para ligas com teores de Cr acima desse teor. O mesmo autor cita que, para uma liga com 26%Cr, são necessárias 10 horas na temperatura de 650ºC para que a sigma se forme, enquanto para uma liga de maior teor de Cr, igual a 35%, este tempo cai para 15 min.

Em aços inoxidáveis austeníticos, o enriquecimento local em Cr e a formação de ferrita delta (δ) em condições de aquecimento, resfriamento e/ou solidificação são os principais fenômenos que favorecem a precipitação da fase sigma. Além disso, a precipitação de outras fases intermetálicas é importante pois, conforme o caso, pode ou não favorecer a formação de sigma (FERREIRA, 2009). Na Figura 7, é mostrada a presença de fase sigma em aço inoxidável austenítico AISI 347 após envelhecimento a 760°C durante 8000 horas.

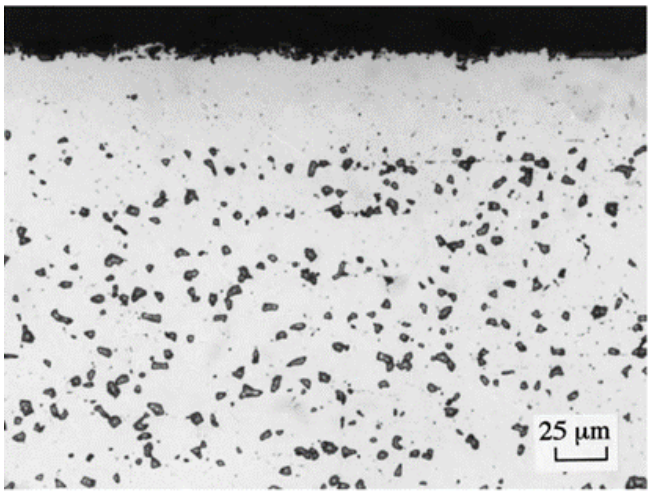
A precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis totalmente austeníticos tem cinética muito lenta, e a formação de precipitados pode levar centenas ou milhares de horas (LAI, 1983; FOLKHARD, 1988). Segundo Padilha e Rios (2002), são três as razões para isso:

a. O carbono e o nitrogênio são insolúveis na fase sigma, e por isso, esta fase precipita após a precipitação de carbonetos e/ou nitretos;
b. A fase sigma possui uma estrutura cristalina complexa (célula unitária com 30 átomos) e, por isso, a formação é mais lenta;
c. Por ser formada por elementos que constituem soluções sólidas substitucionais no aço (menores coeficientes de difusão), requer longos tempos de difusão para formar.

Tavares, *et al*., (2009), estudaram a formação de fase sigma em aço inoxidável austenítico AISI 310, relatando a presença de fase sigma nos contornos de grão em 210 horas nas temperaturas de 600ºC a 700ºC. Em temperaturas maiores, (750-800ºC), ocorre crescimento dos precipitados. Lai (1983), apresentou o diagrama TTT do aço austenítico AISI 316 (Figura 8), que engloba a precipitação de fase sigma, carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, fase chi (χ), e fase de Laves (η). O diagrama permite comparar as cinéticas de formação. Sendo assim,

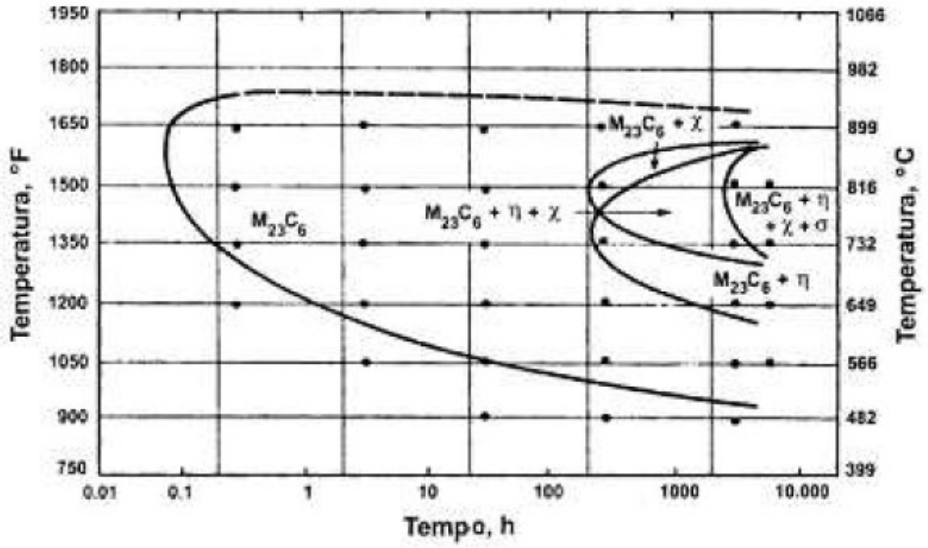
os carbonetos se formam antes de qualquer outra fase secundária. A fase chi (χ) se forma em temperaturas maiores que a fase de Laves (η), enquanto a sigma se forma em tempos superiores a 1000 horas. O mesmo diagrama é utilizado por Folkhard (1988), e Padilha e Rios (2002) para estudo da cinética de precipitação de intermetálicos no aço AISI 316.

Figura 7: micrografia de chapa de aço inoxidável AISI 347 mostrando a fase sigma coalescida, na forma de plaquetas escuras, e uma região livre de precipitados na superfície. O material foi envelhecido a 760ºC por 8000 horas.



Fonte: STRUTT e VECCHIO, 1999.

Figura 8: diagrama TTT do aço AISI 316 homogeneizado a 1,5h a 1260ºC, e temperado em água antes do envelhecimento. As regiões de estabilidade das fases estão representadas pelas curvas em "c".

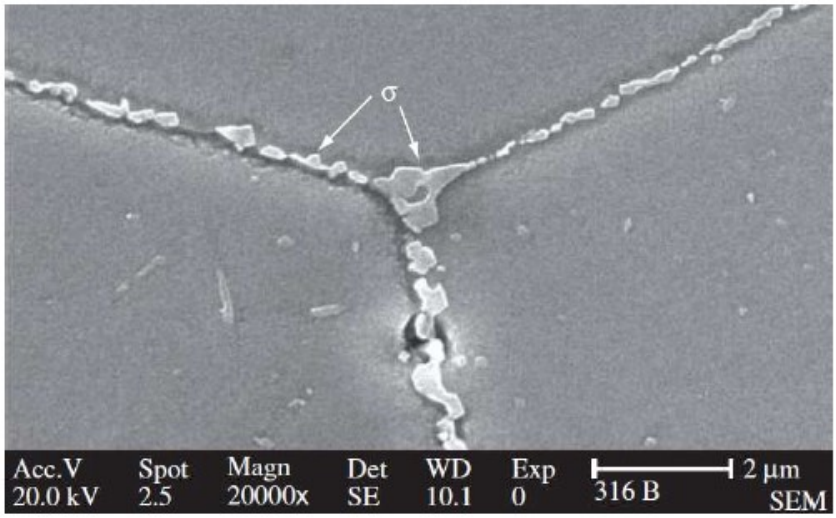


Fonte: LAI, 1983.

Powell, Pilkington e Miller (1988) estudaram a precipitação de intermetálicos em um aço de composição típica 20%Cr/25%Ni estabilizado ao Nb. As principais fases formadas foram a fase G ($Ni_6Nb_6Si_7$), carbonetos e nitretos de Nb e fase sigma. Esta última se formou

nos contornos de grão, precipitando em tempos maiores que 100 horas. Em tempos mais longos (10000 horas), foi verificada a presença de sigma também no interior dos grãos. Já Plaut, *et al*., (2007), estudando a precipitação de fase sigma em aço AISI 316LN submetido a fluência por 85000 horas (carregamento de 150 MPa), a 550ºC, observou a presença de sigma nos contornos de grão, principalmente em pontos triplos, com o início em aproximadamente 80 horas (Figura 9).

Figura 9: imagem em MEV mostrando a presença de fase sigma nos contornos de grãos e pontos triplos. Aço UNS S31653 (AISI 316LN). Envelhecimento de 85000 horas a 550ºC. Ataque V2A-Beize.



Fonte: PLAUT, *et al*., 2007.

Segundo Folkhard (1988), é a difusão do Cr o principal limitador para a temperatura limite de precipitação de fase sigma. Devido também ao alto potencial de difusão do Cr, a precipitação de fase sigma é mais rápida e, portanto, fácil, na ferrita que na austenita. O efeito do C, na formação de carbonetos, é o de "roubar" Cr da matriz, o que pode retardar a formação de sigma. No entanto, a adição de elementos fortemente formadores de carbonetos, como Nb e Ti, pode tornar irrelevante este efeito do C.

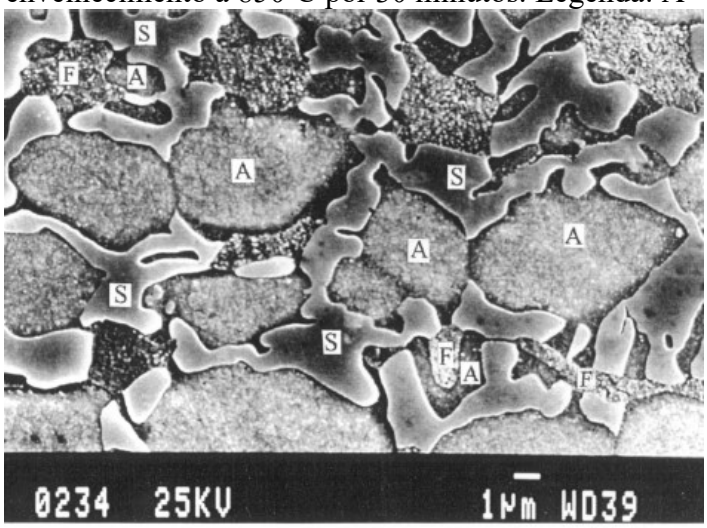
Plaut, *et al*., (2007) e Villanueva, *et al*., (2006) estudaram a formação de fase sigma no aço AISI 316L, com uma quantidade de ferrita-δ, elaborando uma sequência de precipitação. A ferrita-δ aparece de forma alongada e paralela à direção de laminação. Em temperaturas superiores a 550ºC, passa a ocorrer precipitação de fase sigma, com mecanismo diferente do que ocorre em aços completamente austeníticos. A ferrita-δ se decompõe por transformação eutetóide (e não por precipitação contínua): ferrita-δ = fase sigma (σ) + austenita secundária. Segundo Villanueva, *et al*., (2006), isso ocorre porque a ferrita-δ é rica em elementos facilitadores da formação de sigma (Cr, Mo e Si). Além disso, a composição da fase sigma

formada a partir da ferrita é mais rica nesses elementos do que aquela formada a partir da austenita nos contornos de grãos. A formação e presença de ferrita-δ na matriz austenítica de aço AISI 316L é observada na Figura 12. A precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos, na presença de ferrita-δ, pode ser observada esquematicamente na Figura 13.

Em aços austeníticos, a precipitação de sigma geralmente ocorre após centenas ou milhares de horas e em frações volumétricas menores (WEISS e STICKLER, 1972; BARCIK, 1988). Nesses casos, o fenômeno pode ser representado por uma reação de formação a partir da austenita, do tipo: $\gamma \rightarrow \gamma_2 + \sigma$, ou seja, a transformação da austenita original em austenita empobrecida em Cr e eventualmente em Mo (γ_2), em comparação à austenita original, e fase sigma. A precipitação ocorre preferencialmente em contornos de grão e pontos triplos (JUNIOR, REICK e PADILHA, 2000).

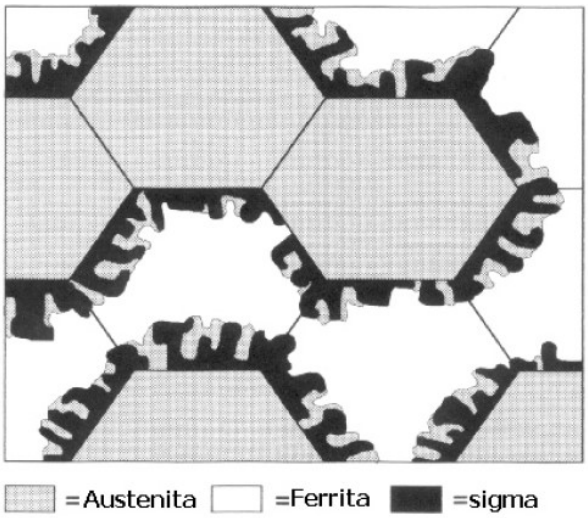
Em aços dúplex, a precipitação pode se completar em poucas horas e consumir toda a ferrita da microestrutura (NORSTROM, PETTERSON e NORDIN, 1981; SCHWAAB, 1983; CORTIE e JACKSON, 1997). O fenômeno é representado por uma reação eutetóide: $\alpha \rightarrow \gamma_2 + \sigma$, em que novamente γ_2 é empobrecida em Cr e Mo em relação à austenita não transformada. A precipitação tem início nos contornos de grão α/γ e avança em direção ao grão ferrítico (JUNIOR, REICK e PADILHA, 2000). A precipitação e presença de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex, além de ferrita e austenita, é observada na Figura 10 para o aço W. Nr. 1.4462, e o mecanismo para tal precipitação é apresentado de forma esquemática na Figura 11.

Figura 10: precipitação de fase sigma no aço inoxidável dúplex W. Nr. 1.4462 após envelhecimento a 850ºC por 30 minutos. Legenda: A = austenita; F = ferrita; S = fase sigma.



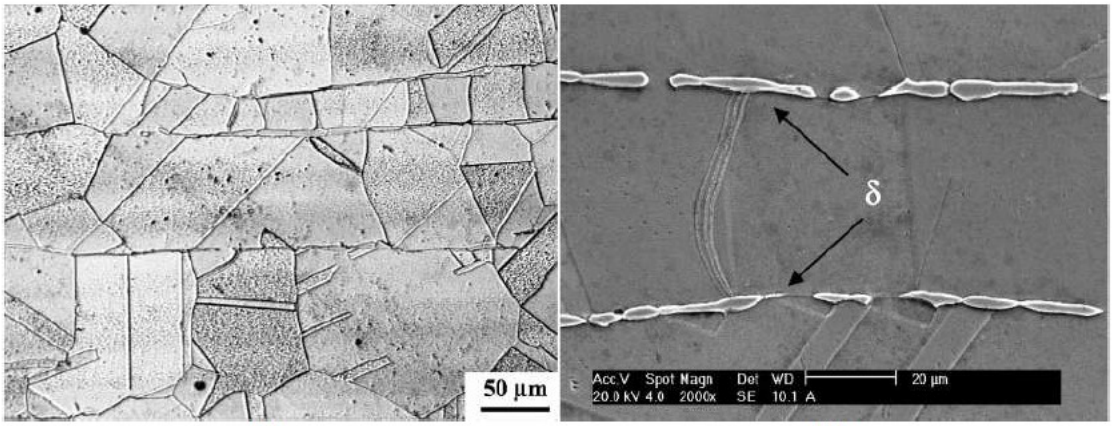
Fonte: JUNIOR, REICK e PADILHA, 2000.

Figura 11: modelo para precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis dúplex com nucleação na interface ferrita/austenita e crescimento na ferrita.



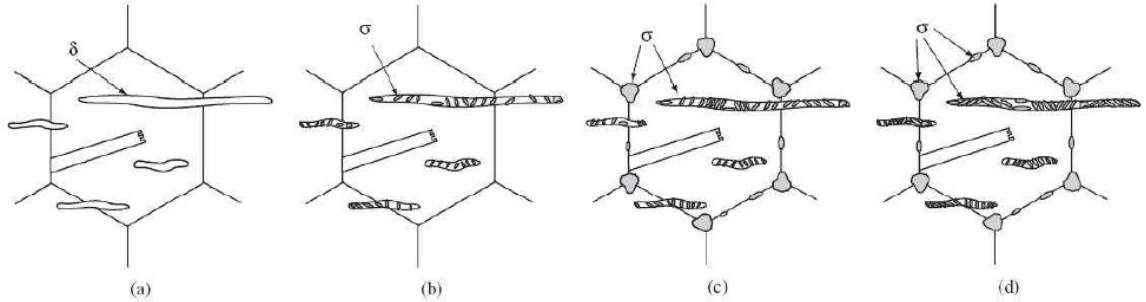
Fonte: REICK, POHL e PADILHA, 1998.

Figura 12: micrografias de aço AISI 316L solubilizado em água antes da precipitação de fase sigma. Nota-se a presença de ferrita- δ em matriz austenítica. Em (a) imagem obtida via microscopia ótica, ataque V2A-Beize. Em (b), imagem obtida por MEV, ataque água régia.



Fonte: VILLANUEVA, *et al*., 2006.

Figura 13: desenho esquemático representando a precipitação de fase sigma em aço inoxidável austenítico contendo ferrita-δ. A sequência das letras indica tempos crescentes.



Fonte: PLAUT, *et al*., 2007.

Folkhard (1988), estudando soldas em aço inoxidável austenítico AISI 308L, relata que a presença de 8% de ferrita neste aço faz com que a precipitação de fase sigma ocorra em tempos menores que 20 minutos, a 800ºC. Partindo de uma estrutura completamente austenítica, este tempo é superior a 30 horas. Para um aço com 24 a 27% de ferrita (α), a precipitação de sigma é muito acelerada, ocorrendo em menos de 10 minutos, tempo muito inferior ao da precipitação em matriz 100% austenítica.

Segundo Padilha e Rios (2002), o início da precipitação de fase sigma pode ser acelerado por deformação a frio nos aços, particularmente se ocorre recristalização durante o recozimento. O aumento na temperatura de recozimento, de forma contrária, atrasa o início da precipitação de sigma, a não ser que tenha se formado ferrita-δ durante o tratamento.

Schwind, *et al*., (2000) exploram um modelo para formação de sigma baseado no crescimento por difusão, utilizando da termodinâmica e da cinética de difusão para avaliar as fases presentes nos aços. A difusão em fase sólida é muito lenta e por isso, é razoável assumir que a difusão de elementos de liga constitui a principal limitação para a velocidade de formação de sigma, que é encontrada preferencialmente nos contornos de grãos, o que é explicado pela maior facilidade de nucleação desta fase em contornos e pela maior difusão nessas regiões, quando comparadas ao interior dos grãos.

Os processos de soldagem e de fundição não são suficientemente lentos nos intervalos de temperatura apropriados para ocorrer a formação de fase sigma em aços inoxidáveis ferríticos, principalmente para os teores de Cr variando entre 15 e 33% (SHORTSLEEVE e NICHOLSON, 1951; THIELSH, 1951). A fase sigma precipita preferencialmente como pequenas ilhas contínuas nos contornos de grãos de ferrita ou a partir de precipitados como carbonetos de Cr. Em certas condições, ocorre ataque preferencial nos contornos, indicando que a presença de sigma é prejudicial para a resistência à corrosão (BAIN e ÁBORN, 1948). Esta fase deletéria, no entanto, para algumas ligas, pode ser eliminada pelo aquecimento por aproximadamente uma hora, em temperaturas acima de 800ºC (THIELSH, 1951). Ligas contendo Ni, Mo e Mn podem necessitar de tempos maiores para dissolução desta fase (GUIMARÃES, 2002).

Sims (1987) verificou que em ligas de Ni, a fase sigma é intimamente relacionada a carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Ao remover átomos de C da rede de $M_{23}C_6$, uma leve mudança nas dimensões interatômicas produziria a estrutura da fase sigma. Como o $M_{23}C_6$ contém o Cr necessário para a formação de fase sigma, tal relação é importante. Existe uma coerência de rede entre a fase sigma e os carbonetos $M_{23}C_6$, fazendo com que frequentemente a fase intermetálica nucleie nos carbonetos deste tipo. Além disso, observa-se que a descarbonetação

de ligas suscetíveis à formação de sigma, na presença de $M_{23}C_6$, pode levar à sua formação nos locais de presença destes carbonetos e que a carbonetação pode levar à dissolução de sigma, o que é importante, pois quando presente na forma de placas ou agulhas, a fase sigma contribui para iniciar uma trinca e facilita a sua propagação.

Outros autores (GREENFIELD e BECK, 1954; DAS, RIDEOUT e BECK, 1952; SULLY, 1951) correlacionaram a ocorrência de sigma com um número Ñv. Cada coeficiente da equação para o cálculo de Ñv é o número Nv característico de um elemento químico e os elementos entre parênteses simbolizam a porcentagem atômica de cada elemento presente. Woodyatt, Sims e Beattie (1966) avaliaram os valores de Ñv para diversas ligas, com teores variados de fase sigma, e constataram que para valores de Ñv menores que 2,5, segundo equação (3), não havia ocorrência de fase sigma, enquanto para valores maiores, tal formação ocorria. Portanto, concluiu que valores de Ñv maiores que 2,5 indicam a ocorrência de fase sigma na liga em equilíbrio.

$$\tilde{N}v = 4{,}66(Cr + Mo) + 3{,}66(Mn) + 2{,}66(Fe) + 1{,}71(Co) + 0{,}61(Ni) \qquad (3)$$

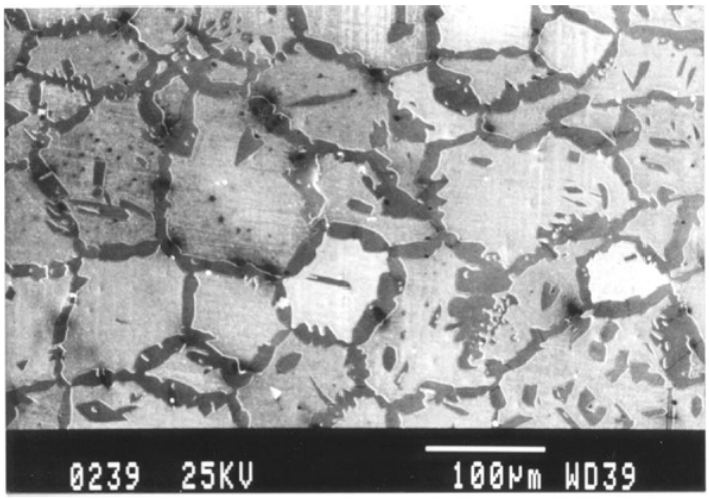
Como já foi dito, fase sigma é rica em elementos estabilizadores de ferrita, principalmente Cr, Mo e Si. Por esse motivo, em aços que apresentam ferrita como uma das fases presentes na matriz, a formação de fase sigma se dá preferencialmente a partir desta fase. Em adição, a difusão de elementos formadores de sigma, principalmente o Cr, é 100 vezes mais rápida na ferrita que na austenita (LANGEBORG, 1991), o que facilita a sua formação (que se dá por difusão). Adições de elementos como tungstênio, vanádio, titânio e nióbio também facilitam a formação de fase sigma (DAVIS, 1994). No geral, precipitação desta fase tem início preferencial nos contornos de grãos ou interfaces entre fases (por exemplo, nos aços dúplex) e é intensificada pela exposição e manutenção do aço, por muitas horas, a temperaturas na faixa de 700 a 900ºC (SEDRIKS, 1996).

Já em aços ferríticos, a precipitação de fase sigma é menos estudada que nos aços austeníticos e dúplex. A precipitação em aço superferrítico é mais rápida que em austeníticos, porém mais lenta que no dúplex (REICK, 1993; REICK, POHL e PADILHA, 1995; REICK, POHL e PADILHA, 1998; BRANDIS, KIESHEYER e LENNARTZ, 1975). Quanto à reação, se o aço não contém elementos austenitizantes, como Ni e N, a reação será do tipo: $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \sigma$, em que α_2 é uma ferrita empobrecida em Cr e Mo, em relação à ferrita original. Se houver a presença de elementos como Ni e N em quantidades suficientes, a reação pode ser do tipo eutetóide: $\alpha \rightarrow \gamma + \sigma$ (JUNIOR, REICK e PADILHA, 2000).

Junior, Reick e Padilha (2000) estudaram e compararam a cinética e o modo de precipitação de fase sigma em um aço inoxidável totalmente ferrítico e outro dúplex. Os autores descrevem que a temperatura para a precipitação de sigma é maior no aço dúplex que no superferrítico. Concluíram ainda que a precipitação de sigma, que ocorreu em ambos os aços, foi cerca de duas ordens de grandeza mais rápida no aço dúplex que no superferrítico.

Após diferentes tratamentos de envelhecimento, os autores observam que, no aço superferrítico a precipitação de sigma ocorre pela reação tradicional ($\alpha \rightarrow \alpha_2 + \sigma$), diretamente da ferrita, sem formação de austenita, com início nos pontos triplos e avançando totalmente nos contornos de grão. Com o aumento no tempo de exposição, se observou a precipitação de sigma no interior dos grãos de ferrita. A precipitação de fase sigma em aço inoxidável superferrítico, após tratamento de envelhecimento, pode ser observada na Figura 14.

Figura 14: precipitação de fase sigma em aço inoxidável superferrítico W. Nr. 1.4575 após envelhecimento a 850ºC por 30 horas.



Fonte: JUNIOR, REICK e PADILHA, 2000.

No aço dúplex a formação de sigma ocorreu, como esperado, por meio de nucleação e crescimento a partir da ferrita, segundo a reação: $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \sigma$ e consumiu praticamente toda a ferrita do aço. Esta transformação é cooperativa e com distâncias de difusão menores. A precipitação tem, também conforme esperado, nas interfaces α/γ e avança sobre os grãos ferríticos. Os autores não observaram a precipitação de sigma dentro da austenita original (JUNIOR, REICK e PADILHA, 2000).

Junior, Reick e Padilha (2000) não detectaram, em nenhum dos dois aços estudados, a formação de fase chi (χ), e isso se deve principalmente aos baixos teores de Mo dos aços e aos tempos de envelhecimento insuficientes (até 100 horas) (BRANDIS, KIESHEYER e LENNARTZ, 1975). Os autores observam ainda que no aço superferrítico a recristalização

ocorreu antes da precipitação, e causou refino de grão e aumento na quantidade de locais de precipitação, enquanto no aço dúplex ocorreu, na ferrita, interação entre recristalização e precipitação, em temperaturas abaixo de 815ºC.

A fase sigma, apesar de ser a mais relevante e comentada, não é a única fase deletéria que se forma no durante envelhecimento dos aços inoxidáveis. Na mesma faixa de temperaturas (600ºC a 1000ºC) também se formam as fases chi (χ) e nitretos metálicos, principalmente os nitretos de cromo. Ambas as fases, apesar de se formarem em frações volumétricas menores que a fase sigma, possuem o mesmo comportamento deletério, justamente por também provocar um empobrecimento em cromo nas regiões vizinhas à sua formação (NILSSON, 1992; WESSMAN et al., 2010). Além de sigma, as fases deletérias de presença mais comum nos aços inoxidáveis são: fase chi (χ), fase de Laves (η), além de carbonetos e nitretos (FERREIRA, 2009).

A fase chi (χ) tem estrutura cúbica e estequiometria $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ ou $Fe_{35}Ni_3Cr_{13}Ti_7$, e apresenta faixa de temperaturas de precipitação mais estreita e mais alta que a sigma, variando entre 550 e 900ºC, dependendo principalmente do teor de Mo do aço. A composição dessa fase é similar à de sigma, mas ao contrário desta, a fase chi pode dissolver o C. Por esse motivo, a fase chi já foi classificada como um carboneto do tipo $M_{18}C$ (PADILHA e RIOS, 2002).

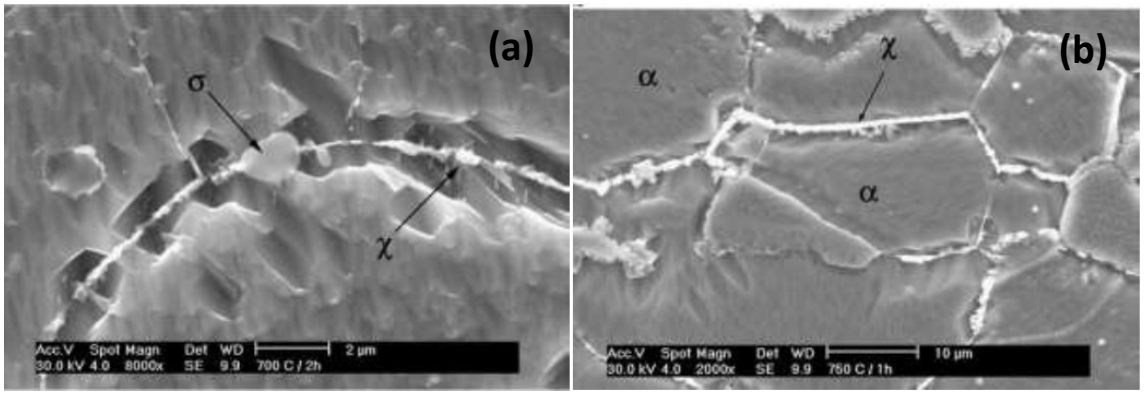
A fase chi (χ) precipita principalmente nos contornos de grão, contornos de maclas incoerentes com a matriz e discordâncias (em deformação a frio) e geralmente essa precipitação ocorre antes da formação de fase sigma, devido à capacidade da fase chi em dissolver carbono e de apresentar fácil nucleação. Ainda que menos estudada, quando comparada à fase sigma, a fase chi (χ) também fragiliza o aço (SONG, BAKER e MCPHERSON, 1996; PADILHA e RIOS, 2002).

Segundo Calliari, Zanesco e Ramous (2006), em aços inoxidáveis dúplex, a nucleação de fase sigma ocorre preferencialmente em pontos triplos da ferrita, que podem atuar como núcleos heterogêneos. Estudando o aço UNS S31803, os autores observam a formação de fase chi após 10 min de envelhecimento a 850ºC, ocorrendo anteriormente à formação de sigma, que só é observada após 20 min de envelhecimento. Os autores ainda sugerem a possibilidade de formação de fase chi em sigma.

Escriba, *et al.* (2009), estudando o mesmo aço inoxidável dúplex, observam a presença de sigma na interface ferrita/ferrita após 1 h de envelhecimento a 750ºC a após 2 h a 700ºC, e também apontam que tal formação ocorre posteriormente à formação de fase chi em ambas as temperaturas. Os autores ainda afirmam que a fase chi é consumida para a formação de fase

sigma. Tal formação de fase chi em aço inoxidável dúplex UNS S31803 pode ser observada na Figura 15.

Figura 15: formação de fase chi e crescimento de fase sigma em aço inoxidável dúplex UNS S31803 envelhecido. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados. Tratamentos de envelhecimento a: (a) 700ºC por 2 h; (b) 750ºC por 1 h.



Fonte: ESCRIBA et al., 2009.

As fases de Laves (η) são formadas basicamente por dois elementos químicos e são caracterizadas pela estrutura hexagonal compacta e estequiometria A_2B. As mais comuns são: Fe_2Mo, Fe_2Nb e Fe_2Ti, ou uma combinação de três fases, como Fe_2(Mo, Nb, Ti) (PADILHA e RIOS, 2002). Estas fases são estáveis em temperaturas abaixo de 815ºC e a estabilidade depende principalmente dos teores dos elementos Mo, Nb e Ti. Segundo Padilha e Rios (2002), o excesso de apenas 0,07% em peso de Nb em relação à estequiometria necessária à formação de carbonetos de Nb, pode levar à formação de Fe_2Nb em recozimentos longos.

Tendo em vista que a solubilidade de elementos intersticiais na ferrita é baixa, os aços inoxidáveis ferríticos podem sofrer a precipitação de carbonetos de Cr, nitretos ou até boretos durante resfriamento após recozimento, causando reduções tanto na tenacidade quanto na resistência à corrosão. Este tipo de precipitação pode ser eliminada (ou minimizada) pela redução dos teores de carbono e nitrogênio nestes aços, até níveis muito baixos, e ao mesmo tempo, pela estabilização do aço, devido à adição de elementos como titânio ou nióbio (OUTOKUMPU, 2013).

Em aços inoxidáveis austeníticos, a precipitação de carbonetos e nitretos ocorre na faixa de temperaturas de 550-800ºC. A formação de precipitados ricos em Cr ocorre preferencialmente nos contornos de grãos, podendo provocar corrosão intergranular e, em casos mais graves, redução na tenacidade. Este tipo de precipitação já foi um problema em aços inoxidáveis austeníticos, devido à ocorrência de sensitização após a solda e o risco de problemas de soldagem como "*weld decay*" e "*knife-line attack*", sendo este último um tipo de corrosão intergranular. No entanto, atualmente este tipo de problema raramente ocorre,

tendo em vista os menores teores de carbono em aços modernos, a não ser que estes sejam submetidos a tratamentos térmicos extremos. Nitretos e carbonetos também podem precipitar em contornos entre fases, interfaces, em aços inoxidáveis dúplex, como resultado de tratamentos térmicos na mesma faixa de temperaturas. Adicionalmente, aglomerados muito finos de nitretos podem se formar dentro da fase ferrítica se houver tempo insuficiente durante o resfriamento para que ocorra a repartição do nitrogênio para a austenita (OUTOKUMPU, 2013).

Em aços inoxidáveis austeníticos, devido à baixa solubilidade do C na austenita, em condições adequadas, ocorre a precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ (de estrutura CCC) onde M representa Cr, Fe, Mo ou Ni ou de carbonetos do tipo MC, onde M representa o Ti, Nb e/ou V. Ainda que menos comuns, outros carbonetos que podem se formar são: M_6C e M_7C_3 (PADILHA e RIOS, 2002).

Os locais de preferencial precipitação dos carbonetos são os contornos de grão, seguidos por contornos de macla, e discordâncias. A precipitação dos carbonetos também pode ser favorecida pelas altas temperaturas de solubilização, e por deformação a frio (FOLKHARD, 1988).

Normalmente, a precipitação dos carbonetos ocorre antes do que a precipitação de fases intermetálicas, devido à alta difusividade intersticial do C. Geralmente, a precipitação dos carbonetos ocorre entre 650 e 750ºC, e em poucos minutos. No entanto, a presença de fases intermetálicas já precipitadas dificulta a formação dos carbonetos, devido ao efeito de empobrecimento em Cr e Mo que a formação dessas fases causa na matriz. Na maioria dos casos, a presença dos carbonetos é indesejável, pois está relacionada ao fenômeno de sensitização, favorecendo a ocorrência de corrosão intergranular. No entanto, a sua presença pode ser positiva, aumentando a resistência à fluência devido à maior dificuldade que promove no escorregamento dos grãos (FERREIRA, 2009).

Em aços altamente ligados, é possível que ocorra a formação de nitretos complexos como fase pi (π), fase eta (η), como fases precipitadas. No entanto, os precipitados mais comuns ainda são o carboneto do tipo $M_{23}C_6$ e o nitreto do tipo M_2N (OUTOKUMPU, 2013).

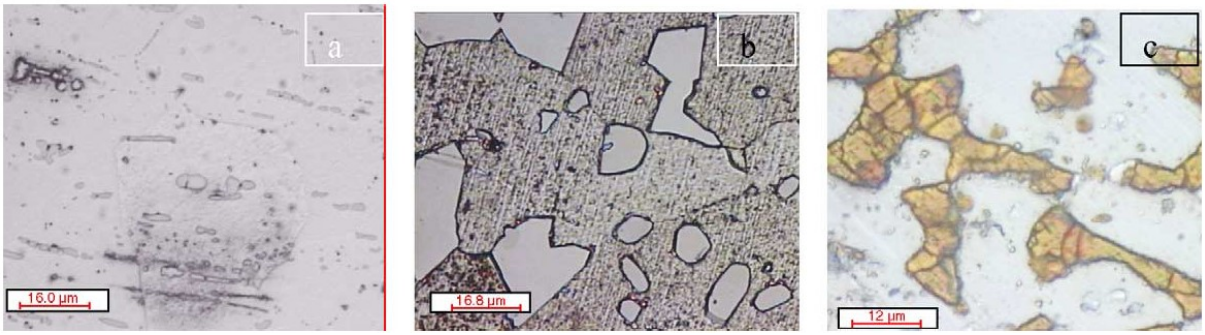
Em aços inoxidáveis austeníticos, os nitretos podem aparecer de duas formas: (a) nitretos primários do tipo MN (M podendo ser Zr, Ti, Nb e V) formados em aços estabilizados contendo quantidades residuais de N (0,1% em peso); e (b) nitretos secundários do tipo M_2N (M podendo ser Cr, Fe), que precipita nos aços inoxidáveis contendo teores de nitrogênio na ordem de 0,1 a 0,9% em peso (PADILHA e RIOS, 2002).

A estrutura cristalina dos nitretos primários, do tipo MN, é a mesma dos carbonetos do tipo MC. No entanto, aqueles são mais estáveis que estes e normalmente não se dissolvem durante solubilização. Os nitretos também podem dissolver alguns elementos da matriz, como Fe, Cr e Ni. Os nitretos podem precipitar em contornos de grãos, dentro dos grãos e nas discordâncias (FERREIRA, 2009).

O empobrecimento em N na matriz provocado pela precipitação de nitretos pode desestabilizar a austenita, favorecendo a formação de ferrita (α) e, por isso, a presença dos nitretos nos aços inoxidáveis austeníticos é, na maioria das vezes, prejudicial (FERREIRA, 2009).

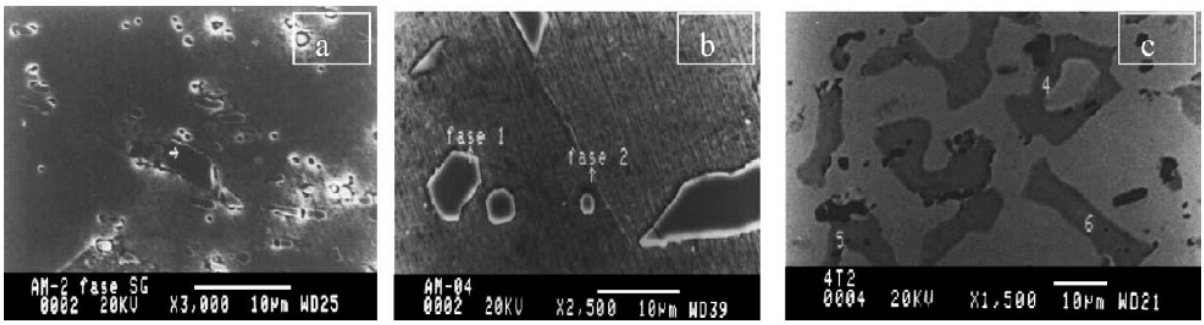
Guimarães e Mei (2004), trabalhando com a liga AISI 446 em tubulação de fornos em indústria petroquímica, identificam a formação de sigma e carbonetos de cromo em até 108 h de envelhecimento a 850°C. As análises foram feitas para tubos de recuperadores de energia similares aos utilizados neste trabalho, e foram estudados em condições como recebido e após utilização, para comparação. Os autores mostram que a microestrutura dos tubos novos, sem uso, é formada por matriz ferrítica com pequenos carbonetos. Nas amostras de tubos novos também se verificou a presença de partículas de sigma, confirmada pela composição química, com 51,8%Cr. Depois do uso, o a fração volumétrica e o tamanho dos precipitados aumentaram significantemente. Os autores reportam ainda que a formação de fase sigma é mais acentuada em algumas regiões dos tubos. Micrografias dos tubos novos e das diferentes regiões de tubos usados são apresentadas na Figura 16. As imagens de MEV, da mesma forma, são apresentadas na Figura 17.

Figura 16: micrografias de: (a) tubo novo, 800x glyceregia; (b) tubo usado 1, "bright face", 800x glyceria; (c) tubo usado 2, "hidden face", 1000x, KOH eletrolítico. Aço AISI 446.



Fonte: GUIMARÃES e MEI, 2004.

Figura 17: imagens de MEV de: (a) tubo novo, região central, glyceregia, 3000x, (b) tubo usado 1, superfície, "bright face", glyceregia, 2500x e (c) tubo usado 2, superfície, "hidden face", KOH eletrolítico, 1500x. Aço AISI 446.



Fonte: GUIMARÃES e MEI, 2004.

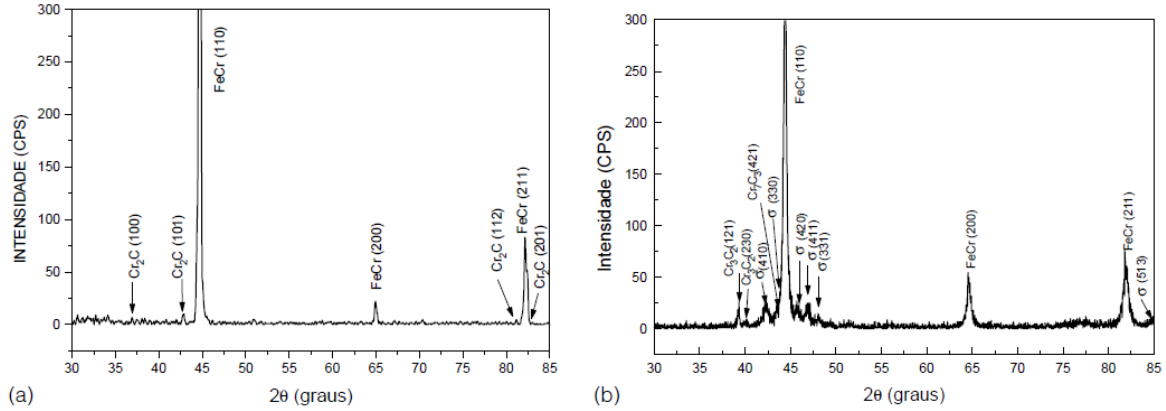
Na amostra de tubos novos, os autores verificaram, por EDS, a presença de sigma e carbonetos CrV (denominação utilizada pelos autores para descrever carbonetos de morfologia redonda, com mais de 79%Cr e 1,4%V). Vale notar que sempre o teor de Cr nos carbonetos é superior ao teor de Cr na fase sigma. Por DRX, resultados observados na Figura 18, os autores provam que as amostras de tubos novos são formados por ferrita e carbonetos do tipo Cr_2C. Já nos tubos após uso, na "*bright face*" existe a presença e carbonetos de Cr e CrV, sem sigma, e na "*hidden face*" existe a presença tanto de sigma (partículas longas e cinzas) quanto de carbonetos de Cr (partículas pretas). Tratamentos térmicos de solubilização em diferentes temperaturas e tempos foram conduzidos nos tubos usados, a fim de recuperar a microestrutura, com a dissolução de sigma e carbonetos. Os resultados são apresentados na Figura 19.

Após os tratamentos térmicos, os autores notaram que nas temperaturas de 850ºC, estão presentes sigma e precipitados de Cr. A partir dos 900ºC passa a ocorrer a dissolução de sigma, mas nada ocorre com os precipitados. Próximo a 1000ºC, já não existe mais sigma, mas os precipitados continuam na microestrutura e com o aumento de temperatura, passa a ocorrer crescimento dos grãos e desses precipitados, até que, em temperaturas próximas a 1300ºC, ocorre a dissolução dos precipitados.

Na Figura 22 (a) se observa a presença de fase sigma (o teor de Cr igual a 38% comprova isso). Na Figura 22 (b) se observa região similar à da Figura 22 (a) (seta A), mas a composição química é a mesma da matriz, sendo que nos pontos pretos o teor de Cr é igual a 29%, indicando que nessa região está ocorrendo início de dissolução de sigma. Nas Figura 22 (c) e (d), mostra-se a mesma região com ampliações diferentes, onde se notam partículas de sigma nos estágios finais de dissolução. Na Figura 22 (e) se observam apenas carbonetos, o carboneto indicado pela seta "b" apresenta, em sua composição, 79%Cr e 1,7%V. O carboneto C3 apresenta 65%Cr e 1,0%V, e o carboneto indicado por "d" apresenta 75%Cr e

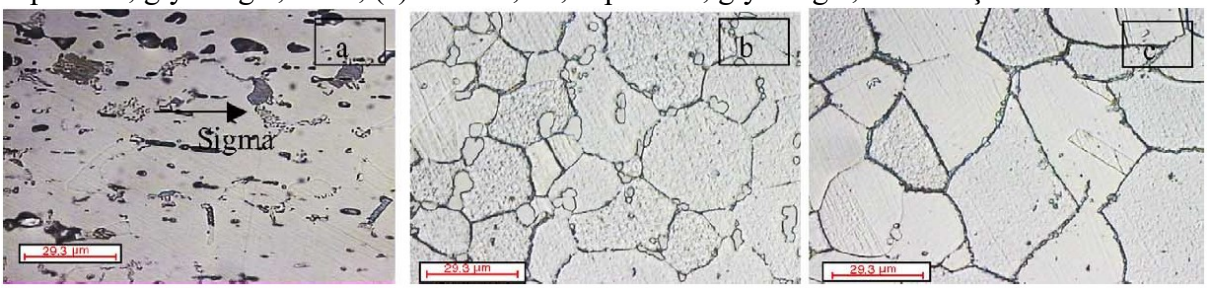
0,2%V. Na Figura 22 (f), o carboneto indicado por “b” apresenta 70%Cr (GUIMARÃES e MEI, 2004).

Figura 18: imagens obtidas por difratometria de raios-X de (a) amostra de tubo novo com três picos de FeCr e ferrita e picos de Cr_2C próximos ao pico principal de ferrita, e (b) amostra de tubo usado após a retirada de 0.3 mm de material, com muitos picos de sigma aparentes, próximos ao pico principal de ferrita.



Fonte: GUIMARÃES e MEI, 2004.

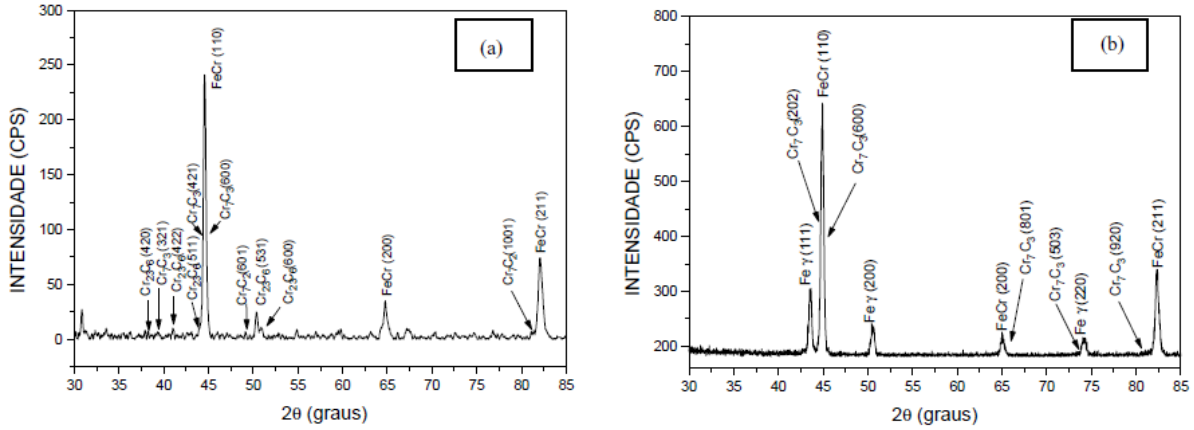
Figura 19: micrografias de tubo usado tratado em diferentes temperaturas, todas as amostras da "hidden face": (a) 850ºC, 1h, superfície, NaCN eletrolítico, 400x, (b) 1100ºC, 2h, superfície, glyceregia, 400x, (c) 1200ºC, 2h, superfície, glyceregia, 400x. Aço AISI 446.



Fonte: GUIMARÃES e MEI, 2004.

Os resultados de difração de raios-X obtidos pelos autores apontam para a presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, sem a presença de sigma, nas amostras solubilizadas a 850ºC por 1h. Os resultados também indicam a presença de austenita nas amostras tratadas a 1200ºC por 2h. As imagens obtidas por difratometria de raios-X podem ser observadas na Figura 20. Além disso, nesta última amostra, os resultados de difração de raios-X indicam a presença de carbonetos do tipo $Cr_{23}C_6$ e C_7C_3, atribuídos à precipitação durante o resfriamento, tendo em vista que a temperatura de 1200ºC é alta o suficiente para a completa dissolução dos precipitados (GUIMARÃES e MEI, 2004). Os resultados apresentados deixam evidente a tendência de nucleação de fase sigma e de precipitados (principalmente os carbonetos, de diferentes tipos) nos contornos de grãos.

Figura 20: difratometria de raios-X de amostra de tubo usado tratado a (a) 850ºC por 1 h, e (b) 1200ºC por 2 h. Os picos de austenita aparecem a 1200ºC. Não foi detectada a presença de sigma.

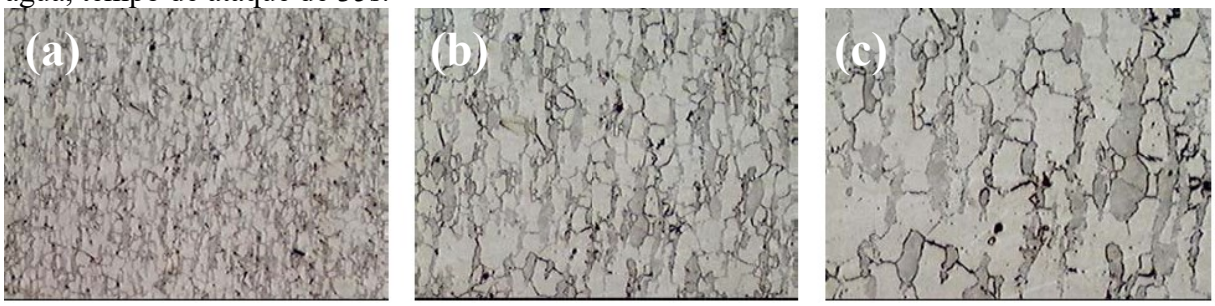


Fonte: GUIMARÃES e MEI, 2004.

Porto, Santos e Spim (2006) também estudaram a liga AISI 446, em projeto semelhante ao de Guimarães e Mei (2004), com o mesmo equipamento e da mesma empresa petroquímica. Neste estudo, a liga AISI 446 era utilizada em forno de radiação, em processo para produção de óleo e gás a partir do Xisto. Os tubos sofriam deformações e falhas e eram, eventualmente, substituídos por novos. Sendo assim, os autores, a fim de compreender as alterações ocorridas nas propriedades do material devido à exposição às condições de trabalho, analisaram os tubos da liga AISI 446 utilizados no forno entre 1997 e 2002.

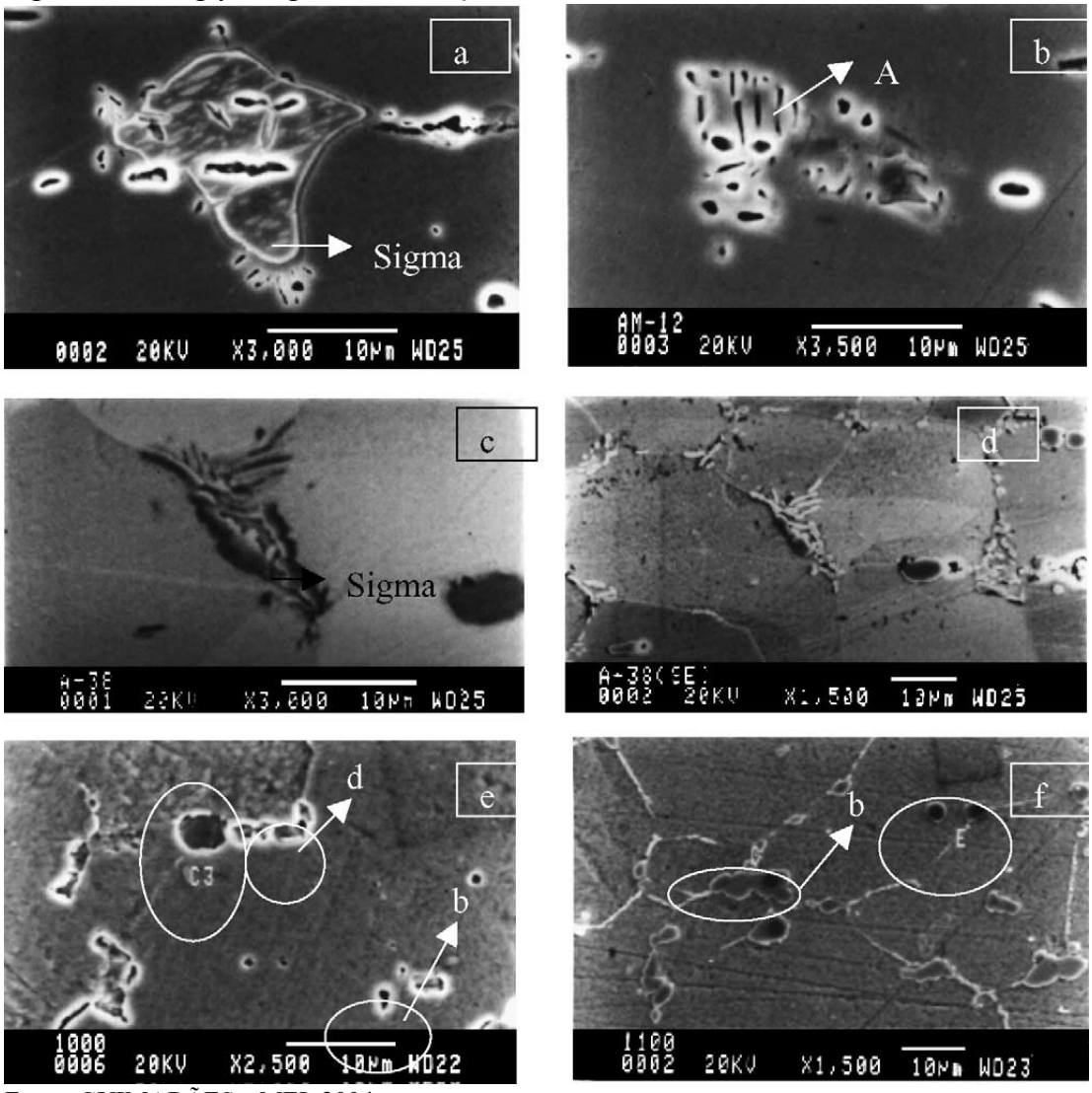
Os autores observam, a partir da análise de tubos novos, que a matriz é ferrítica, com a presença de precipitados arredondados distribuídos ao longo da amostra. Tal microestrutura é apresentada nas imagens da Figura 21. Analisando os tubos usados, retirados em 2002, nas regiões de maiores temperaturas e deformações envolvidas, os autores verificam a presença de fases prejudiciais, tais como sigma e carbonetos. A precipitação das fases se deu preferencialmente nos contornos de grão, onde houve ataque preferencial. As micrografias dos tubos usados são apresentadas na Figura 23.

Figura 21: micrografias obtidas por microscopia ótica da liga AISI 446. Tubos novos. Aumento de (a) 50x, (b) 100x e (c) 200x. Ataque eletrolítico, reagente 10g KOH, 100 ml de água, tempo de ataque de 35s.



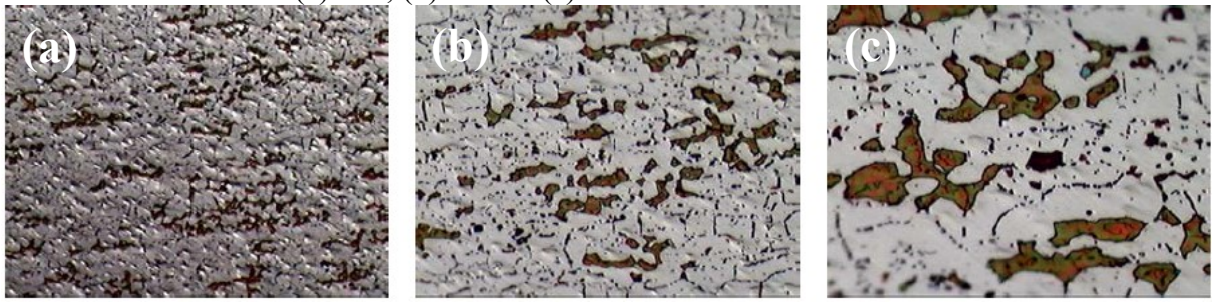
Fonte: Autor “adaptado de” PORTO, SANTOS e SPIM, 2006

Figura 22: imagens de MEV de tubos usados, "hidden face", após tratamentos térmicos: (a) 850ºC, 1h, região central, KOH eletrolítico, 3000x, (b) 900ºC, 2h, região central, KOH eletrolítico, 3500x, (c) 930ºC, 2h, região central, glyceregia, 3000x, (d) 930ºC, região central, glyceregia, 1500x, (e) 1000ºC, 2h, região central, KOH eletrolítico, 2500x e (f) 1100ºC, 2h, região central, glyceregia, 1500x. Aço AISI 446.



Fonte: GUIMARÃES e MEI, 2004.

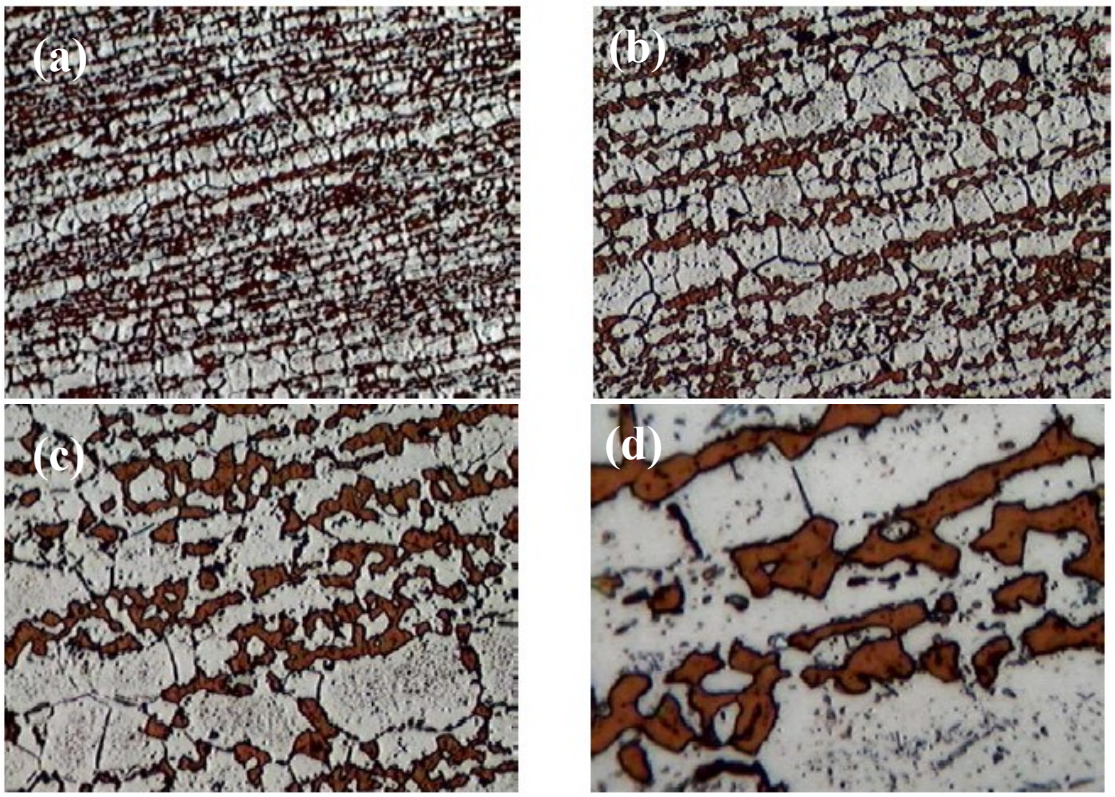
Figura 23: micrografias obtidas por microscopia ótica da liga AISI 446. Tubos usados. 10 m de altura. Aumento de (a) 50x, (b) 100x e (c) 200x.



Fonte: Autor “adaptado de” PORTO, SANTOS e SPIM, 2006.

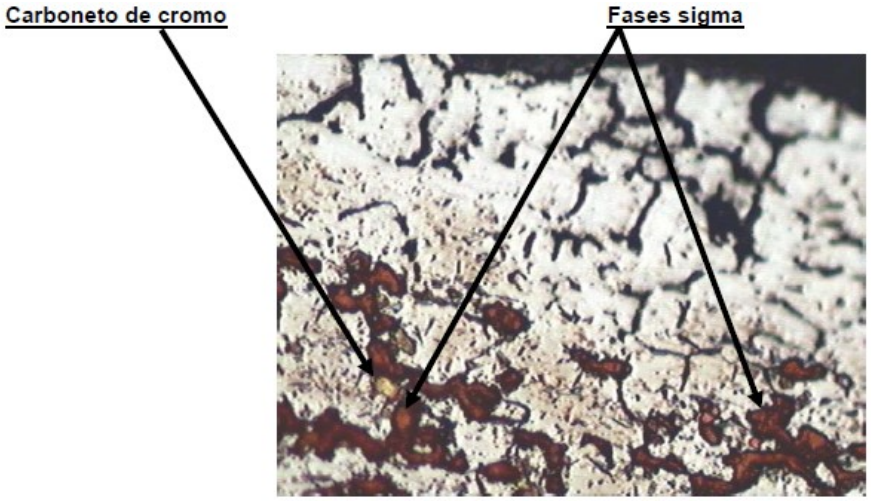
Os autores descrevem que o processo de soldagem não afetou negativamente a amostra com precipitação de carbonetos ou outras fases, o que causaria fragilização na região soldada, pois o material após o processo de soldagem se apresenta semelhante à matriz original. Nos tubos usados, a região de solda apresenta grande quantidade de precipitados e fases deletérias, assim como as regiões não afetadas por soldagem, apresentadas na Figura 24.

Figura 24: micrografias obtidas por microscopia ótica da liga AISI 446. ZTA de tubos usados. Aumento de (a) 50x, (b) 100x, (c) 200x e (d) 500x.



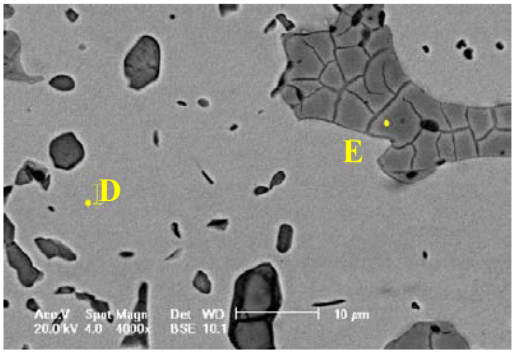
Fonte: Autor, adaptado de PORTO, SANTOS e SPIM, 2006.

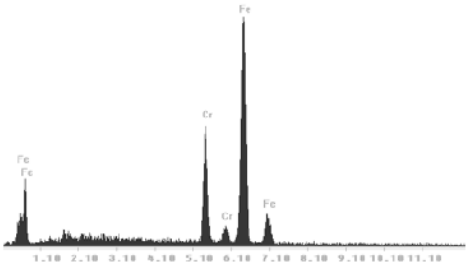
Figura 25: micrografia da região interna do tubo usado da liga AISI 446, na altura de 10 m. Aumento de 200x.



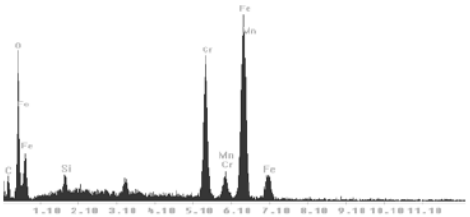
Fonte: PORTO, SANTOS e SPIM, 2006.

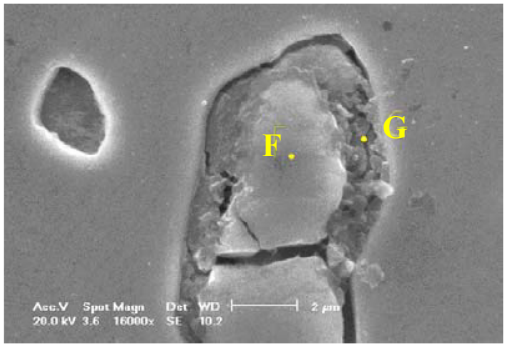
Figura 26: resultados de análises de EDS em tubos usados de aço AISI 446. O ponto D indica a matriz do material, com 22,44%Cr. Os pontos E, F e G indicam a presença de fase sigma (teores de Cr de 31,4%, 34,4% e 52,39%, respectivamente). No ponto C é indicado carboneto de Cr (teor de Cr acima de 77%).

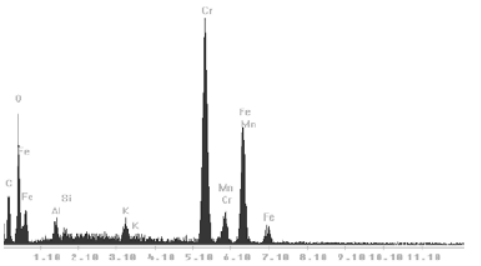




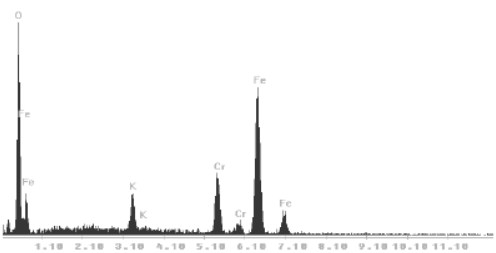
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CrK	22.44	23.71	0.2586	0.9983	0.9914	1.1643
FeK	77.56	76.29	0.7473	1.0004	0.9632	1.0000
CrK	31.40	32.96	0.3513	0.9985	0.9924	1.1289
FeK	68.60	67.04	0.6513	1.0005	0.9489	1.0000

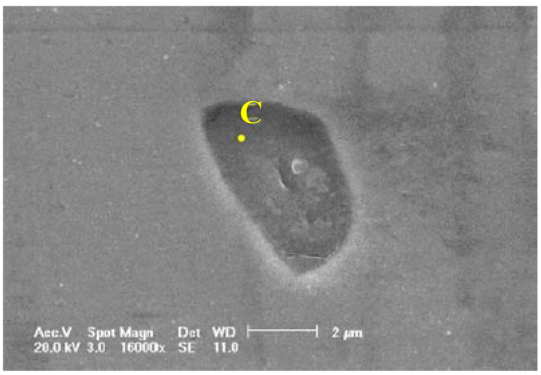


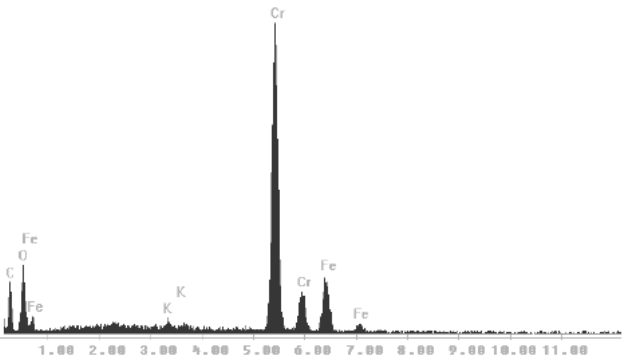




Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	9.58	22.95	0.0249	1.1197	0.2323	1.0005
SiK	0.47	0.49	0.0027	1.0537	0.5393	1.0017
K K	1.23	0.90	0.0118	1.0049	0.9321	1.0297
CrK	34.40	19.03	0.3421	0.9365	1.0023	1.0595
MnK	0.92	0.48	0.0085	0.9196	1.0060	1.0000
FeK	30.04	15.48	0.2674	0.9371	0.9500	1.0000
CrK	52.39	54.17	0.5578	0.9990	0.9947	1.0714
FeK	47.61	45.83	0.4366	1.0009	0.9164	1.0000







Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
CrK	77.05	78.29	0.7897	0.9995	0.9974	1.0281
FeK	22.95	21.71	0.2021	1.0013	0.8797	1.0000

Fonte: PORTO, SANTOS e SPIM, 2006.

Porto, Santos e Spim (2006) também verificaram a região interna dos tubos, apresentada na Figura 25, que apresenta ataque corrosivo promovido pelo gás envolvido no processo, rico em H_2S. Novamente, as autores notam ataque corrosivo intergranular intenso, em que o contorno de grão é corroído preferencialmente em relação à matriz.

Através de análises por EDS, os autores comprovaram a presença de fase sigma nos contornos de grão, com teores de 31,4%, 34,4% e 52,39% de Cr, nos pontos E, F e G nas imagens apresentadas na Figura 26 (sendo que a matriz apresenta 22,44%Cr, no ponto D). Também foram identificados os carbonetos de Cr nos contornos de grão, com teores de Cr acima de 77%, correspondente ao ponto C na última imagem da Figura 26. Estas regiões, nos contornos de grão, apresentaram corrosão preferencial.

2.5.1 Corrosão e fragilização em altas temperaturas

Além da corrosão eletroquímica, em soluções aquosas, os aços inoxidáveis também podem sofrer com a corrosão e oxidação em altas temperaturas, quando o metal é exposto a atmosferas quentes contendo oxigênio, enxofre, halogênios, entre outros, que reagem com o material (OUTOKUMPU, 2013).

Os aços inoxidáveis usados para aplicações em altas temperaturas dependem da formação de uma camada protetora de óxido na superfície. O ambiente deve ser oxidante, para que possa haver a formação dessa camada, composta por óxidos de um ou mais elementos de liga presentes no aço. Vale observar que o ambiente é classificado como oxidante ou redutor sempre em relação ao Fe, tendo em vista que uma atmosfera classificada como redutora (pois tem poder redutor em relação ao Fe) pode oxidar elementos como Al e Si, e até o Cr (OUTOKUMPU, 2013). Isso pode ser entendido a partir da observação do diagrama de Ellingham, apresentado na Figura 27.

O diagrama de Ellingham pode ser utilizado para prever o efeito oxidante e redutor da adição ou presença de elementos em relação a outros, em determinada atmosfera. Sendo assim, metais que formam óxidos estáveis podem ser redutores de óxidos menos estáveis. No diagrama de Ellingham, quanto mais abaixo estiver a curva com a reação de oxidação do elemento, tal elemento tem poder redutor em relação aos elementos de curvas acima. Isso ocorre pois, quanto mais abaixo se encontra a curva com a reação de oxidação do elemento, mais exotérmicas são essas reações (tendo em vista que tais reações, reduções metalotérmicas são, em geral, exotérmicas) o ΔG da reação é mais negativo, indicando maior espontaneidade.

Redutores metálicos comuns são Al, Si, Mg e Ca, pois as curvas de oxidação correspondentes a esses elementos encontram-se abaixo das curvas de oxidação do Fe.

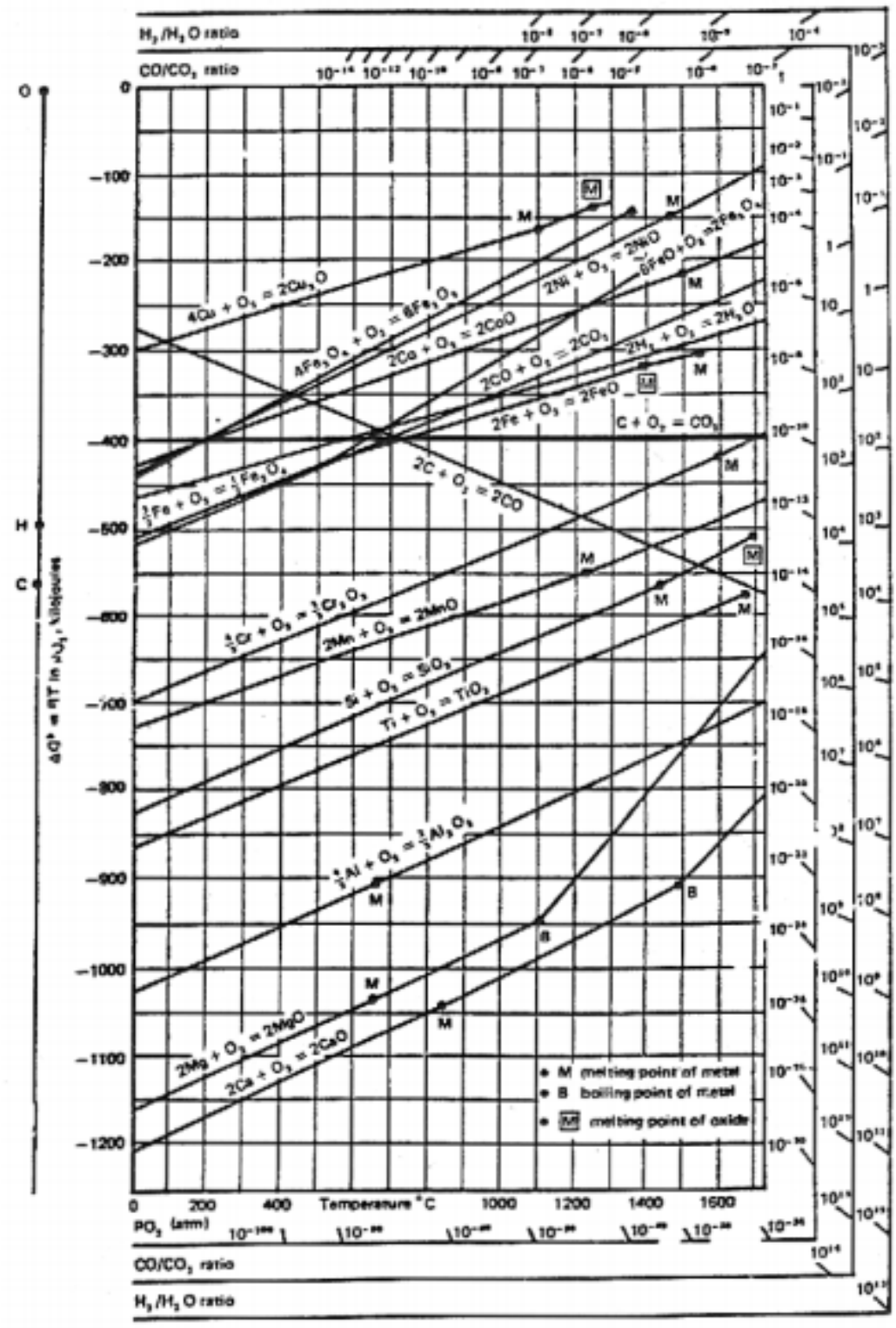
A corrosão, quando em temperaturas altas, próximas a 1000ºC, além de facilitada, se relaciona com outro fenômeno: a fragilização em altas temperaturas. Isso ocorre principalmente pois as duas são causadas pelo mesmo motivo: o empobrecimento em Cr nas regiões vizinhas àquelas em que ocorre precipitação de carbonetos e nitretos de Cr, principalmente próximas aos contornos de grão.

Aços inoxidáveis ferríticos com altos teores de C e N, quando aquecidos acima de 950ºC e resfriados até a temperatura ambiente podem apresentar severa fragilização e ligeira redução na resistência à corrosão, caracterizada por ataque intergranular. Tais efeitos se dão principalmente em processos de soldagem, tratamentos térmicos acima de 950ºC e fundição (DEMO, 1977). Tais fatores fazem com que a fragilização em altas temperaturas seja o pior dos efeitos que ocorrem em aços inoxidáveis ferríticos de alto Cr, tendo em vista que as operações de soldagem, tratamento térmico e fundição são necessárias para um material de construção e podem causar severas perdas em ductilidade e resistência à corrosão (GUIMARÃES, 2002).

Davis, Deverell e Nichol (1980) mostraram que a adição de Nb em aços inoxidáveis ferríticos aumenta a resistência à corrosão intergranular. Segundo os autores, a susceptibilidade dos aços inoxidáveis ferríticos à corrosão intergranular depende de: meio corrosivo, composição química do aço (principalmente C, N, Nb e Ti) e histórico térmico do aço.

Estudos feitos nos anos de 1960-1970 (BAERLECKEN, FISHER e LORENZ, 1961; DEMO, 1971) indicam que tal fragilização em ligas de teores médios de C e N aquecidas em temperaturas acima de 950ºC e aquecidas até temperatura ambiente ocorre devido ao empobrecimento de Cr nas regiões vizinhas aos locais de precipitação de carbonetos e nitretos de Cr, formados após solubilização total do C e do N e resfriamento até a temperatura ambiente. Demo (1971) mostrou que amostras de aço AISI 446 tratadas a 1100ºC por 30 min apresentavam baixa resistência à corrosão após têmpera em água ou resfriamento ao ar. Porém, quando as amostras eram resfriadas lentamente (2,5ºC/min) até os 850ºC (após mantido o patamar a 1100ºC) e então resfriadas em água, a resistência à corrosão era boa e equivalente à do material recozido. Bond (1969) mostra que a corrosão intergranular nos aços inoxidáveis ferríticos é causada pelo empobrecimento em Cr em áreas vizinhas às regiões de precipitação de carbonetos e nitretos ricos em Cr.

Figura 27: diagrama de Ellingham.



Fonte: USP, 2020.

Sendo assim, Bond (1969) e Demo (1971) mostraram que os aços inoxidáveis ferríticos podem ser submetidos a altas temperaturas de tratamentos sem que ocorra perda de resistência à corrosão, desde que sejam mantidos baixos os teores de C e N, caso em que a resposta do material ao tratamento térmico é semelhante à dos aços inoxidáveis austeníticos.

2.5.1.1 Sensitização

Segundo Kim, *et al*., (2009), sensitização, que causa corrosão intergranular, pode ocorrer nos aços AISI 409, envelhecidas na faixa de temperaturas de 400-600ºC, especialmente após soldagem. Kim, *et al*., (2010), também descobriu que teores de Cr maiores podem minimizar a extensão da corrosão intergranular, mas não a previnem.

Durante o recozimento de ligas de aços inoxidáveis estabilizados ao Ti na faixa de temperaturas entre 700 e 750ºC, a maioria do C e Ti precipitam homogeneamente na matriz na forma de carbonetos de Ti de alta estabilidade (TiC), nitretos de Ti (TiN) ou carbo-nitretos (TiCN). Isso inibe a precipitação de carbonetos de Cr, que provocam a sensitização, graças à maior afinidade do C pelo Ti, quando comparado ao Cr, além do fato que a precipitação de carbonetos de Ti demanda energia menor do que a nucleação de carbonetos de Cr. Esse fenômeno estabiliza o aço contra a corrosão intergranular causada pela sensitização (FOLKHARD, 1988).

A teoria mais largamente aceita atualmente é da sensitização devido ao empobrecimento em Cr causada pela precipitação de carbonetos ricos em Cr. Segundo esse modelo, carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ou $(Fe,Cr)_{23}C_6$ precipitam nos contornos de grãos, em interfaces em que a energia necessária para a nucleação dos precipitados é menor. No geral, carbonetos ricos em Cr do tipo $M_{23}C_6$ precipitam na ferrita na faixa de temperaturas de 550-850ºC. Como já foi comentado, isso resulta em um empobrecimento de Cr na matriz diretamente adjacente aos contornos de grão onde os precipitados se formam. O aço, então, se torna suscetível à corrosão intergranular quando o teor de Cr na matriz próxima aos contornos de grão cai para valores abaixo do necessário para a passivação (na ordem de 11,5%Cr). Isso reduz a resistência à corrosão do aço nas vizinhanças dos contornos de grão, onde pode ocorrer ataque severo se o material for exposto a ambientes corrosivos (KIM, *et al*., 2009; KIM, *et al*., 2010; FOLKHARD, 1988; LESLIE, 1983; GROBLER, 1987; TULING, 2001; GREEFF, 2005).

A solubilidade do C na ferrita é menor que na austenita, devido à estrutura cristalina CCC daquela, que é menos densa (menor fator de empacotamento, igual a 0,68) e com mais interstícios que a estrutura CFC da austenita, mais densa (maior fator de empacotamento, igual a 0,74), tendo em vista que a solubilidade está relacionada com a distorção da estrutura cristalina (tamanho e forma dos interstícios). Como consequência, a difusão do C é mais rápida na ferrita que na austenita, e isso faz com que a sensitização ocorra mais facilmente e rapidamente nos aços inoxidáveis ferríticos (FOLKHARD, 1988; GREEFF, 2005).

Devido às altas taxas de difusão do C na ferrita, carbonetos se formam rapidamente durante o recozimento. Na condição como fornecido (completamente recozido), portanto, os aços ferríticos contêm carbonetos, mas não há sensitização, devido à difusão do Cr para regiões empobrecidas neste elemento durante tratamento térmico. Esses aços podem sofrer re-sensitização quando aquecidos em temperaturas acima das necessárias para dissolução dos carbonetos (±950ºC), seguido de rápido resfriamento para prevenir a difusão do C.

A redução dos teores de C para menos de 0,01% não previne a ocorrência de sensitização em aços inoxidáveis austeníticos e, por isso, são adicionados elementos estabilizadores, principalmente Ti e Nb. Esses elementos são adicionados em quantidades suficientes para que se combinem com a maioria das formas de C nos aços, e minimizem a formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, mas também reduzem as temperaturas de dissolução desses carbonetos (LO, SHEK e LAI, 2009).

Durante o recozimento, os aços inoxidáveis ferríticos estabilizados ao Ti como o AISI 409, formam carbonetos de Ti (TiC), que são estáveis em altas temperaturas. A precipitação de TiC requer menos energia (força motriz) do que a de $M_{23}C_6$ e, portanto, o Ti atua como um agente de estabilização contra sensitização. O excesso de C é consumido na matriz ferrítica supersaturada pela precipitação de TiC em temperaturas acima da faixa de precipitação de $M_{23}C_6$ e, consequentemente, não existe C disponível para formar carbonetos de Cr em temperaturas mais baixas (MESSLER Jr., 2004).

No aço AISI 409, completamente ferrítico, a sensitização durante a soldagem ocorre nas regiões de grãos grosseiros diretamente adjacentes à linha de fusão. A não-presença de austenita e a baixa solubilidade do C na ferrita faz com que a matriz ferrítica fique supersaturada em C. Por esse motivo, carbonetos ricos em Cr precipitam extensivamente nos contornos de grão nos estágios iniciais de resfriamento após a soldagem, principalmente na zona termicamente afetada de alta temperatura. O ciclo térmico rápido envolvido na soldagem de baixo aporte térmico não permite a difusão de Cr de volta para as regiões empobrecidas (o que ocorre em soldagem de mais alto aporte térmico, em que existe tempo para que o Cr do interior dos grãos migre para as regiões empobrecidas, até que os teores de Cr nessas regiões fiquem novamente acima do necessário para a passivação, formando a camada protetora de Cr_2O_3, minimizando os efeitos negativos da sensitização) e, assim, na ZTA se forma uma rede contínua sensitizada de contornos de grão ferrita-ferrita. As regiões empobrecidas em Cr ou sensitizadas sofrem dissolução anódica em ambientes corrosivos, que resulta na corrosão intergranular, sendo que, na presença de tensões operacionais ou residuais, este tipo de ataque corrosivo é usualmente iniciado como corrosão por pites (WILLIAMS e BARBARO, 2005;

DU TOIT, VAN ROOYEN e SMITH, 2005; VAN WARMELO, NOLAN e NORRISH, 2007; GREEFF e DU TOIT, 2006).

Kaltenhauser (1971) sugeriu um valor superior a 9,4 para a relação Ti/C, como forma de reduzir a sensitização em teste acelerado com ácido nítrico, para o aço inoxidável ferrítico AISI 409. Ogwu e Davies (1997) testaram diversas combinações de elementos e concluíram que os elementos mais efetivos para estabilização dos aços ferríticos contra a sensitização foram Ti, Nb,e Zr. O vanádio não apresentou grande efetividade, e o tântalo é muito caro.

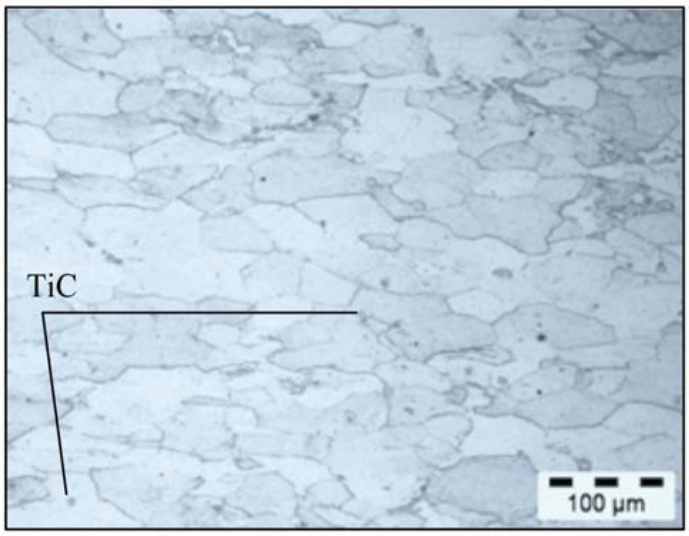
Aços austeníticos sofrem sensitização se permanecerem na faixa de 400 a 800ºC e são recuperados por tratamentos acima de 950ºC para dissolver os carbonetos. Nesse caso, no entanto, o resfriamento deve ser feito de modo que a reprecipitação dos carbonetos seja evitada. Já os aços ferríticos fundidos ao ar apresentam sensitização quando aquecidos acima de 950ºC e são restaurados por um recozimento na faixa de 700 a 850ºC (GUIMARÃES, 2002). No entanto, vale ressaltar que os mecanismos são diferentes. O recozimento poderia ser feito nos aços austeníticos, de modo a promover recuperação, como ocorre nos ferríticos. No entanto, tendo em vista que a difusão dos elementos, principalmente o Cr, é mais lenta nos aços austeníticos, o tempo necessário para a recuperação da região empobrecida nos elementos seria muito longo, o que, nos aços ferríticos, ocorre mais rapidamente.

Van Niekerk e Du Toit (2011) estudaram a sensitização em soldagem de baixo aporte térmico na liga AISI 409. A investigação se deu em duas chapas de diferentes espessuras (2 e 4 mm) pois, segundo os autores, o comportamento de sensitização depende tanto da espessura das chapas quanto da composição química. Foi realizada a soldagem GTAW ("*gas tungsten arc welding*"), com eletrodo de polaridade negativa, e aporte térmico de 0,1-0,25 KJ/mm e 0,1-1,0 KJ/mm para as chapas de 2 e 4 mm, respectivamente.

Os autores comprovam, por microscopia ótica observada na Figura 28, a presença de precipitados do tipo TiC no material como recebido, antes da soldagem. Na Figura 29, é revelada a presença de precipitados de carbonetos de Cr intergranulares mais próximos ao cordão de solda ("*weld bead*"). Os carbonetos de Cr são indicados pelos contornos de grão escuros onde os carbonetos foram atacados (e dissolvidos) (VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011).

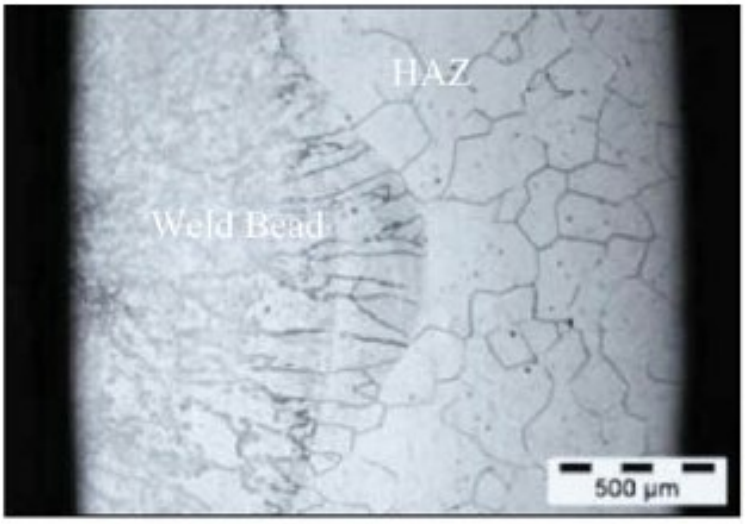
Na Figura 30 se observam extensos vazios entre os grãos. É evidente que as áreas adjacentes aos contornos de grãos sofreram empobrecimento em Cr, devido à precipitação de carbonetos intergranularmente. Nas regiões em que o teor de Cr caiu abaixo da concentração necessária para passivação, ocorreu dissolução anódica (VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011).

Figura 28: típica microestrutura de aço AISI 409 na condição como recebido. Ataque: 50 ml HNO3, 50 HCl e 50 ml de água, 90 segundos. Precipitados de TiC visíveis.



Fonte: VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011.

Figura 29: micrografia de placa de 2 mm de aço AISI 409 soldada com aporte térmico de 0,15 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática W.



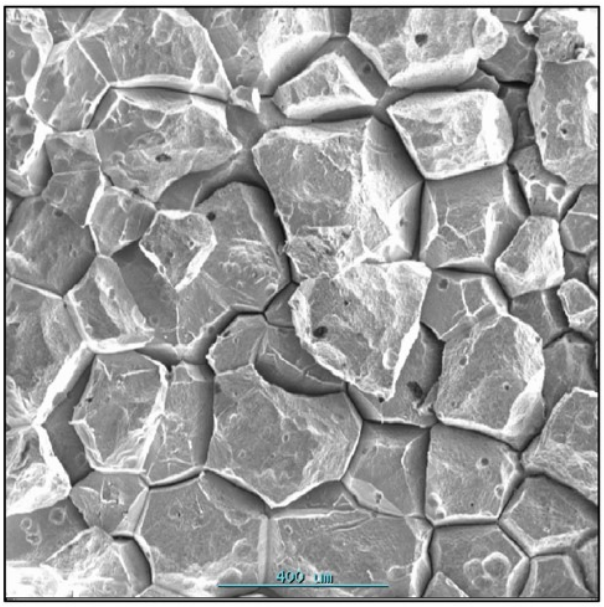
Fonte: VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011.

Na soldagem das chapas de 4 mm de espessura, utilizando a prática W da norma ASTM A763-93 para identificação de sensitização, não há precipitação de carbonetos de Cr para aporte térmico de 0,1 KJ/mm. Na faixa de 0,2-0,9 KJ/mm de aporte térmico, ocorre precipitação de carbonetos de Cr nas zonas termicamente afetadas (ZTA) (VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011). Para as chapas de mesma espessura, utilizando a utilizando a prática Z modificada da norma ASTM A763-93 para identificação de sensitização, os autores observam, em alguns casos, novamente os vazios entre os grãos nas regiões adjacentes

àquelas em que houve empobrecimento em Cr nos contornos de grão, para teores abaixo do necessário para a passivação (VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011).

Simulações realizadas pelos autores indicam que a liga AISI 409, contendo 11,4% de Cr solidifica, a partir da linha *liquidus*, como ferrita e TiN e, em temperaturas mais baixas ocorre a precipitação de TiC. Essa estrutura se mantém estável em temperatura ambiente e, em condições de equilíbrio, este aço contém Ti o suficiente para prevenir a sensitização e, portanto, não ocorreria a precipitação de carbonetos de Cr. No entanto, no resfriamento fora de equilíbrio que ocorre no ciclo térmico de soldagem, o resfriamento é muito rápido para que ocorra, de forma efetiva, a estabilização pelo Ti e, portanto, pode ocorrer a precipitação dos carbonetos de Cr, devido a essa inefetiva estabilização com Ti (VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011).

Figura 30: imagem de MEV de ZTA da chapa de 2 mm de espessura do aço AISI 409 soldado com aporte térmico de 0,25 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática Z modificada.

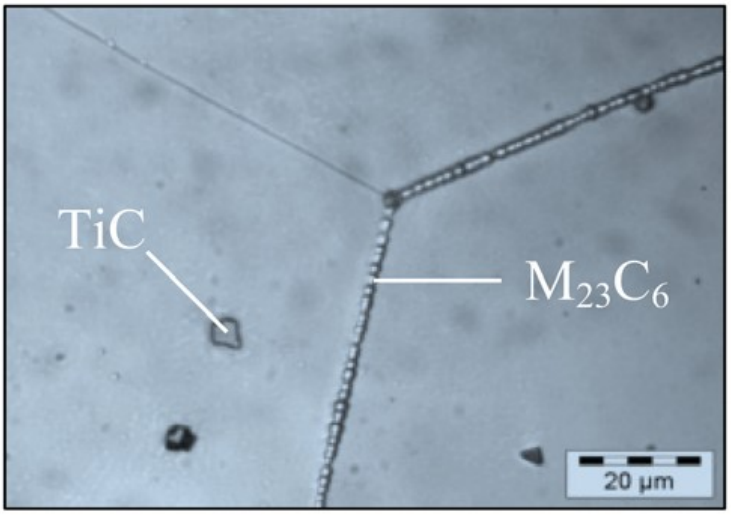


Fonte: VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011.

Na Figura 31, após processo de soldagem na liga AISI 409, se observa a presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, de tamanho pequeno, precipitados nos contornos de grão ferríticos e de carbonetos TiC precipitados no interior dos grãos. Vale observar a morfologia facetada deste carboneto. Na Figura 32, em processo de soldagem envolvendo aporte térmico maior, a presença dos mesmos precipitados é notada. Na Figura 30, Figura 33 e Figura 35 nota-se corrosão intergranular, pela observação de vazios entre os grãos. Portanto, a presença de carbonetos $M_{23}C_6$ em contornos de grão pode levar ao empobrecimento das regiões adjacentes, principalmente em Cr, facilitando a ocorrência de corrosão intergranular.

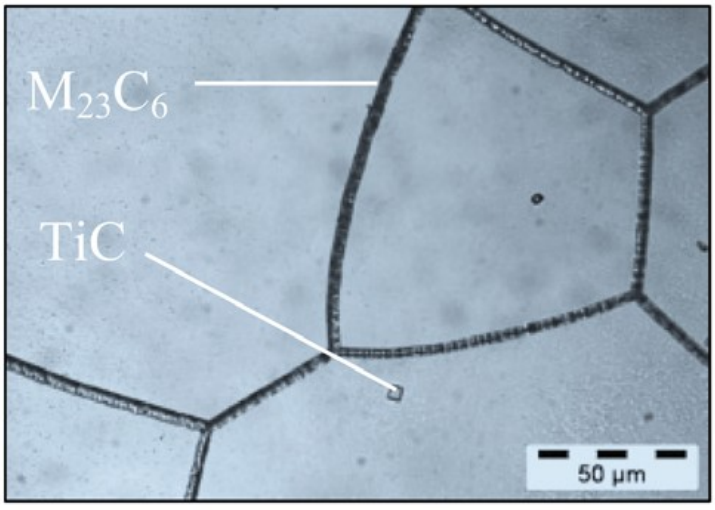
Na Figura 34, os autores indicam a presença tanto de carbonetos quanto de nitretos de Ti, TiC e TiN, respectivamente, na liga AISI 409 após processo de soldagem. A distinção entre os dois tipos de precipitados é notada pela morfologia: enquanto os carbonetos de Ti se apresentam como partículas amareladas e de morfologia facetada, os nitretos de Ti são mais escuros e esféricos, presentes principalmente no interior dos carbonetos de Ti. Dessa forma, é possível que os nitretos de Tu tenham precipitado e atuado como pontos para nucleação heterogênea dos carbonetos de Ti, sendo que estes precipitados apresentam relação de orientação cristalográfica entre si.

Figura 31: imagem de microscopia ótica da chapa de 4 mm de espessura da liga AISI 409 soldada com aporte térmico de 0,20 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática W.



Fonte: VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011.

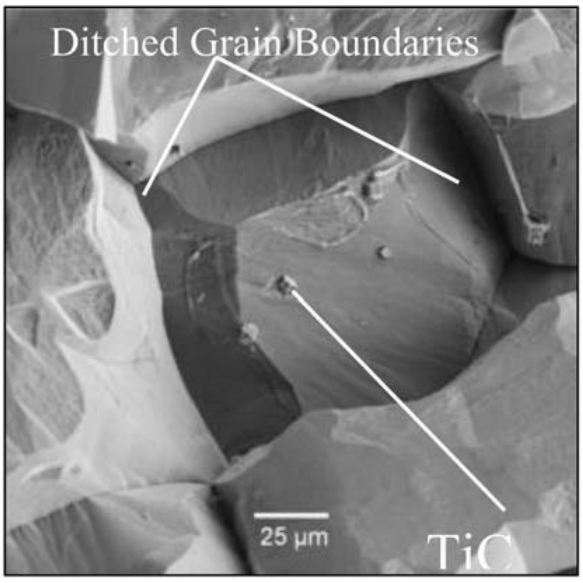
Figura 32: imagem de microscopia ótica da chapa de 4 mm de espessura da liga AISI 409 soldada com aporte térmico de 0,60 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática W.



Fonte: VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011.

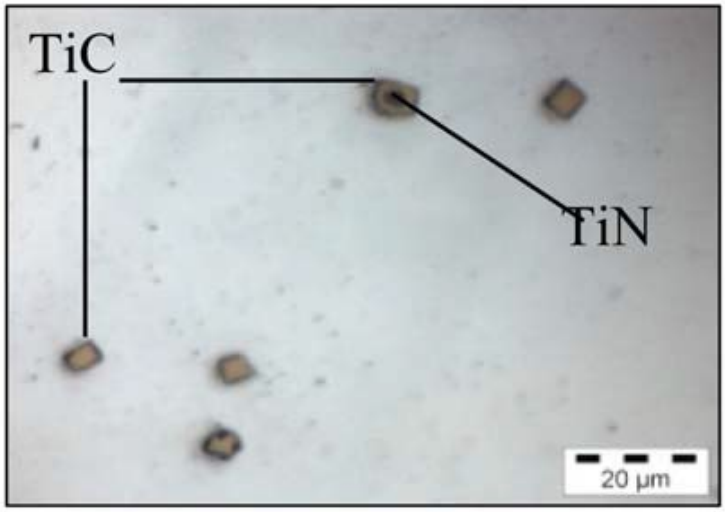
Van Niekerk e Du Toit (2011) ainda afirmam que, na medida em que o aporte térmico aumenta, a taxa de resfriamento diminui. Isso faz com que o tempo na faixa de temperaturas de precipitação de TiC seja maior e, portanto, menos $M_{23}C_6$ se forma no resfriamento. Além disso, a menor taxa de resfriamento também faz com que exista mais tempo para que o Cr possa retornar às regiões adjacentes aos contornos de grão, empobrecidas em Cr, e que, dessa forma, os teores de Cr sejam novamente maiores que o necessário para a passivação.

Figura 33: ZTA da chapa de 4 mm de espessura da liga AISI 409 soldada com aporte térmico de 0,50 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática Z modificada.



Fonte: VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011.

Figura 34: presença de TiC e TiN em grãos de ferrita da liga AISI 409. Aporte térmico de 0,6 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática W.



Fonte: VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011.

Van Niekerk e Du Toit (2011), concluíram, portanto, ao estudar a sensitização da liga AISI 409, após soldagem com baixo aporte térmico, que ocorre precipitação de carbonetos de Cr do tipo $M_{23}C_6$ nos contornos na zona termicamente afetada (ZTA), com consequente empobrecimento de Cr nas regiões adjacentes aos contornos durante a soldagem. Na chapa de 2 mm de espessura a sensitização ocorreu na faixa de 0,1 até acima de 0,25 KJ/mm de aporte térmico, e na chapa de 4 mm de espessura essa faixa foi de 0,2 a 0,9 KJ/mm. A estabilização com Ti foi ineficiente devido à rápida taxa de resfriamento na faixa de temperaturas em que ocorre a precipitação de TiC. A presença de N foi prejudicial, tendo em vista que ocorre consumo do Ti para a formação de TiN, reduzindo a quantidade de Ti disponível para formar TiC durante o rápido resfriamento na soldagem. Concluíram ainda que o recozimento por 5 minutos a 725ºC não reduz a sensitização nas chapas soldadas, e que a resistência à corrosão por pite é menor na região sensitizada, na zona termicamente afetada (ZTA) adjacente à linha de fusão na solda.

Figura 35: partícula de M23C6 em vazio entre contornos de grão da liga AISI 409. Aporte térmico de 0,8 KJ/mm. Procedimentos para o teste de sensitização adotados segundo a norma ASTM A 763-93, prática Z.

Fonte: VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011.

Em aços inoxidáveis martensíticos, ferríticos ou dúplex tratados termicamente ou utilizados em temperaturas na faixa 300-500ºC, pode ocorrer uma séria redução na tenacidade. Isso ocorre em ligas contendo entre 15 e 75% de Cr e a causa desta fragilização é a decomposição espinodal da matriz em duas fases de estrutura cúbica de corpo centrado, α e α'. A primeira é rica em ferro enquanto a segunda é rica em cromo. Esse fenômeno

normalmente pode ser revertido por recozimento em temperaturas acima de 550ºC (OUTOKUMPU, 2013).

2.5.1.2 Oxidação

Os aços inoxidáveis são resistentes aos processos de oxidação devido ao filme de Cr_2O_3 formado em sua superfície, que, além disso, confere resistência aos compostos de enxofre. A resistência à oxidação, portanto, deve ser maior quanto maior for o teor de Cr na liga, e a presença de Mo auxilia no ganho desta propriedade (GUIMARÃES, 2002).

Quando aços inoxidáveis são expostos a ambientes oxidantes em elevadas temperaturas, uma camada de óxido é formada na superfície, e funciona como um obstáculo ou barreira entre o metal e o gás. Uma camada densa e bem aderente será mais protetora, atrasando a oxidação, enquanto uma camada com poros e fissuras será menos protetora, podendo inclusive acelerar o processo. O cromo aumenta a resistência à oxidação dos aços inoxidáveis devido à formação de uma camada de Cr_2O_3 na superfície. Quando o teor de Cr é aumentado de 0 para 27%, a temperatura máxima de serviço do aço aumenta de 500ºC para 1150ºC, sendo que para temperaturas acima de 1000ºC, o óxido de alumínio é mais protetor que o óxido de cromo. A adição de silício aumenta significativamente a resistência à oxidação, mas torna o filme protetor mais frágil, fazendo com que possa haver ruptura devido a aplicações de tensões ou devido à presença de tensões residuais causadas por variações de temperaturas. Pequenas adições de metais de terras-raras podem contribuir para a formação de filmes de maiores aderência e tenacidade, gerando aumento em propriedades como resistência à oxidação em aplicações que envolvem ciclos, erosão-corrosão, entre outros, importantes quando o material estará sujeito a variações de temperatura ou deformações mecânicas (OUTOKUMPU, 2013).

Apesar de a maioria dos óxidos serem benéficos, devido à proteção já mencionada, existem alguns elementos que causam a formação de óxidos nos estados líquido ou gasoso, levando à ocorrência de oxidação catastrófica. Este fenômeno ocorre geralmente na faixa de temperaturas de 640-950ºC na presença de elementos que geram óxidos que sofrem fusão ou que formam eutéticos com o óxido de cromo (Cr_2O_3). Por isso, elementos como Mo e W devem ser evitados para aços destinados a serviço em temperaturas acima de 750ºC, pois tendem a formar óxidos de baixos pontos de fusão ou eutéticos óxido-óxido. A presença de vanádio também pode ser prejudicial, levando à oxidação catastrófica devido à formação de óxidos líquidos, como o V_2O_5, que funde na temperatura de 690ºC (OUTOKUMPU, 2013).

A presença de vapor de água na atmosfera reduz a resistência à oxidação, reduzindo a máxima temperatura de serviço dos aços em 50-150ºC, dependendo do teor e da taxa de fluxo de vapor de água. A formação de todos os óxidos de cromo protetores é afetada pela presença de vapor de água na atmosfera, ainda em temperaturas relativamente baixas. Na presença de vapor de água, ocorre evaporação de compostos de cromo, o que leva à falta de cromo na matriz do aço. Abaixo de uma concentração crítica de cromo, os filmes de óxidos de cromo já não se formam, não se recuperam, e, em substituição, ocorre a formação de um filme não protetor de óxido de ferro, resultando em oxidação catastrófica (OUTOKUMPU, 2013).

Observando a Figura 36 apresentada a seguir, nota-se que estão presentes alguns aços a serem estudados neste trabalho. O aço AISI 442 (EN 1.4742), ferrítico, apresenta temperatura máxima de serviço sugerida igual a 1000ºC. O aço AISI 405 (EN 1.4724), ferrítico, apresenta temperatura máxima de serviço sugerida igual a 850ºC. Por fim, o 253 MA, austenítico, com a temperatura máxima de serviço sugerida igual a 1150ºC.

Figura 36: temperatura máxima de serviço para alguns aços ferríticos e austeníticos para aplicações em altas temperaturas em atmosfera de ar seco.

	Steel designation			Typical chemical composition, % by wt.						Max. service temp.
	Outokumpu	EN	ASTM	C	N	Cr	Ni	Si	Others	°C
Ferritics	4713	1.4713	-	0.06		6.5		0.8	0.8Al	800
	4724	1.4724	-	0.07		12.5		1.0	0.9Al	850
	4736	1.4736	-	0.02		17.5			1.8Al, Ti	1000
	4742	1.4742	-	0.07		17.5		1.0	1.0Al	1000
	4762	1.4762	-	0.08		23.5		1.0	1.5Al	1150
Austenitics	4948	1.4948	304H	0.05		18.1	8.3			800
	4878	1.4878	321H	0.05		17.3	9.1		Ti	850
	153 MA™	1.4818	S30415	0.05	0.15	18.5	9.5	1.3	Ce	1050
	4833	1.4833	309S	0.06		22.3	12.6			1000
	4828	1.4828	-	0.04		20	12	2.0		1000
	253 MA®	1.4835	S30815	0.09	0.17	21	11	1.6	Ce	1150
	4845	1.4845	310S	0.05		25	20			1050
	4841	1.4841	314	0.07		24.5	19.5	2.0		1150

Fonte: OUTOKUMPU, 2013.

2.5.1.3 Sulfetação

A presença de diferentes teores de componentes de enxofre e seus derivados é comum e frequente nos gases de combustão e alguns gases de processos industriais. A sulfetação é similar à oxidação. No entanto, os sulfetos apresentam pontos de fusão menores, quando comparados aos óxidos correspondentes. Como resultado, existe o risco de formação de produtos de corrosão líquidos. O níquel merece atenção especial, pois tende a formar componentes níquel-enxofre de baixos pontos de fusão, resultando em rápida deterioração da liga. Além disso, os filmes de sulfetos são, geralmente, muito menos protetores quando

comparados aos filmes óxidos, levando a taxas de corrosão superiores. A fim de evitar a formação dos componentes níquel-enxofre, é recomendada a seleção de materiais sem níquel em sua composição para aplicações em ambientes redutores com enxofre, como alguns aços inoxidáveis ferríticos para altas temperaturas, ao invés dos austeníticos (OUTOKUMPU, 2013).

Em ambientes oxidantes/sulfetizantes, quando o filme ou camada protetora se forma, a resistência à corrosão é determinada pela proteção dessa camada. Quando o filme óxido começa a se quebrar ou é rompido, o gás penetra na camada protetora entra em contato com o metal. Nessas atmosferas, a temperatura máxima de serviço é menor do que aquela ao ar e é determinada pelo balanço entre a proteção do filme e a reação de corrosão. Em condições em que é difícil formar este filme protetor (ambientes redutores), a resistência à corrosão é consideravelmente menor e depende principalmente da composição química. Nesses casos, aços de altos teores de Cr e baixos (ou nulos) teores de Ni são mais vantajosos (OUTOKUMPU, 2013).

Os processos de corrosão em que o enxofre está envolvido são chamados de "corrosão por compostos de enxofre". Haycock (1970) mostrou que a formação de filmes óxidos em meios contendo H_2S acarreta na formação de camadas múltiplas de produtos de corrosão, onde os metais que formam sulfetos mais estáveis ficam concentrados nas camadas mais internas, próximas à superfície metálica.

Zelouf e Simkovich (1970) realizaram estudos sobre a corrosão por compostos de enxofre ("*sulfidation*") em ligas Fe-Cr entre 500 e 800ºC, em atmosferas contendo H_2S/H_2, e verificaram que, abaixo de certa razão de H_2S/H_2, apenas sulfetos de Cr são formados, e acima desta razão, além dos sulfetos de Cr, também são formados sulfetos de Fe. Até um teor de 25% de Cr, ocorre aumento na resistência à corrosão para a temperatura de trabalho de 540ºC e razão H_2S/H_2 de até 0,005; acima deste teor, ocorre estabilização.

2.5.1.4 Inclusões não-metálicas

Todos os aços contêm certa quantidade de inclusões não-metálicas. Essas são partículas pequenas na escala micrométrica (ou menor) que podem se apresentar isoladas ou na forma de faixas paralelas à direção de laminação. Inclusões de óxidos são resultado do processo de desoxidação empregado e podem conter principalmente elementos como Al, Si e/ou Ca. Sulfetos tipicamente contém Mn em sua composição, adicionado para combinar com o enxofre residual no aço (e reduzir seus efeitos prejudiciais). Tais inclusões podem ser

vantajosas, no entanto, com o devido controle de composições, para a fabricação de aços de mais alta usinabilidade, facilitando a quebra dos cavacos (OUTOKUMPU, 2013).

2.6 AÇOS PARA APLICAÇÃO EM ALTAS TEMPERATURAS

Na sequência é feita revisão da literatura que aborda a utilização de diferentes materiais para aplicação em altas temperaturas. Serão abordados os materiais que já constituem o recuperador de calor a ser estudado no trabalho, bem como a liga de aço inoxidável austenítico 253 MA, que ainda não é empregada, mas é estudada para tal aplicação.

Vale ressaltar que são escassos os trabalhos com os diagramas TTP dos aços estudados, que servem como base para a avaliação do tempo e temperatura para a precipitação de fases e carbonetos. Também não é o objetivo deste trabalho a elaboração de tais diagramas.

2.6.1 AISI 442

O aço inoxidável ferrítico AISI 442 (UNS S44200), de composição química apresentada na Tabela 3, é utilizado principalmente pela alta resistência à corrosão em ambientes sulfetantes e à incrustração de óxidos em elevadas temperaturas (DAVIS, 1994; SANDVIK, 2019). Esse material é largamente empregado para a fabricação de produtos forjados e, entre os aços inoxidáveis forjados, o AISI 442 é conhecido por conter um grande teor de Cr (MAKEITFROM, 2020). É um dos mais utilizados das classes de endurecimento por precipitação nas indústrias. A aplicação desse material é sugerida para temperaturas de até 1000°C. Entretanto, entre 400 a 550°C deve-se evitar a utilização desse material, devido à ocorrência, nesta faixa de temperaturas, de fragilização, conhecida como “fragilização a 475°C”, relacionada à formação de fase alfa linha, rica em Cr e deletéria para o material. Também entre 550 e 700°C pode haver a formação de fase sigma, que é dissolvida acima de 900°C (SANDVIK, 2019; SEDRIKS, 1996).

Tabela 3: composição química do aço AISI 442.

Aço	Sigla UNS	%C, máx	%Mn, máx	%P, máx	%S, máx	%Si, máx	%Cr	%Ni, máx
442	S44200	0,20	1,00	0,040	0,040	1,00	18,0-23,0	0,60

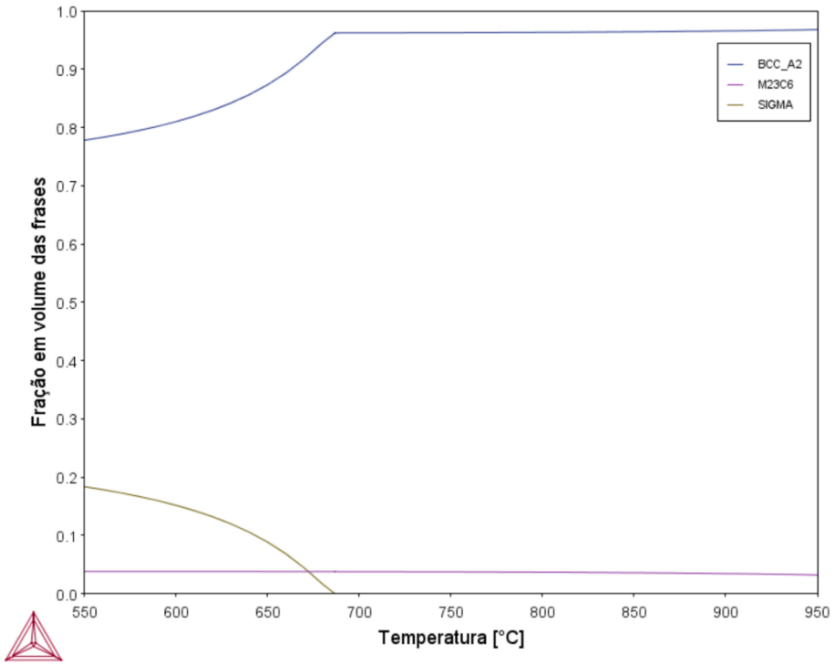
Fonte: Autor, adaptado de ASTM A 176-99, 1999.

Santos (2021), em estudo de caso feito em paralelo a este trabalho, estudou os mesmos materiais destinados à aplicação em recuperadores de calor. No entanto, a autora se dedicou à

realização e discussão de simulações termodinâmicas desses materiais para a previsão da estabilidade e do tempo necessário para a formação desses compostos. Sendo assim, foram obtidos diferentes diagramas, que serão apresentados neste trabalho para os diferentes materiais, cada um na sua seção respectiva. A autora buscou estudar a precipitação de fase sigma e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ nos diferentes materiais, a partir de simulações no Dictra®, módulo integrante do software ThermoCalc®. Neste capítulo da revisão bibliográfica, serão apresentados apenas os diagramas de equilíbrio obtidos pela autora para os diferentes materiais, os resultados das simulações para precipitação de fases secundárias serão apresentados em capítulos posteriores.

Sendo assim, na Figura 37 é apresentado gráfico de fração em volume das fases em função da temperatura em condições de equilíbrio para a liga AISI 442. A autora observa que, na faixa de temperaturas estudada existe a presença de fase BCC_A2 (ferrita), fase sigma e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Nota-se ainda aumento na fração de ferrita entre 550ºC e 680ºC, relacionado à dissolução da fase sigma. A presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ ocorre ao longo de toda a faixa de temperaturas apresentada e a fração em volume se mantém em torno de 0,035.

Figura 37: diagrama de equilíbrio da liga AISI 442.

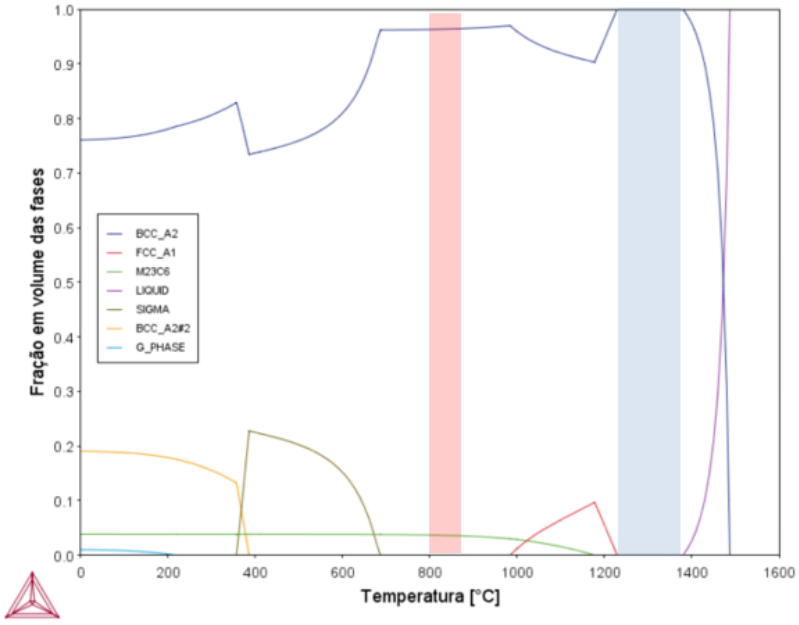


Fonte: SANTOS, 2021.

Na Figura 38, é apresentado o diagrama de equilíbrio para a liga AISI 442 evidenciando duas regiões: a região em azul indica a faixa de temperaturas de solubilização

do material, enquanto a região em vermelho (800-860ºC) indica a faixa de temperaturas de tratamento térmico recomendadas no *datasheet*, ou seja, condição na qual o material é comercializado. Neste diagrama, que compreende maior faixa de temperaturas, é possível notar a presença de fase α' (BCC_A2#2) em temperaturas abaixo de 400ºC. A autora nota também a formação de austenita (FCC_A1) em temperaturas acima de 1000ºC, motivo pelo qual o fabricante recomenda o uso em temperaturas inferiores a este valor. Sendo assim, observa-se que o material solubilizado deve apresentar somente ferrita na microestrutura, enquanto na condição tratado termicamente (como é fornecido para uso), espera-se encontrar ferrita + carbonetos do tipo $M_{23}C_6$.

Figura 38: diagrama de equilíbrio para a liga AISI 442, evidenciando as faixas de temperatura de solubilização e do material como comercializado.



Fonte: SANTOS, 2021.

2.6.2 AISI 405

Outro aço que é utilizado para aplicações em altas temperaturas é o AISI 405 (UNS S40500), de composição química apresentada na Tabela 4. Esse material contém uma pequena adição de Al (0,2%) que restringe a formação de austenita em tais temperaturas. Essa característica favorece a utilização do aço para aplicações que requerem alta resistência mecânica, à corrosão e oxidação requeridas em temperaturas acima de 649°C (COVARRUBIAS e PARAMO, 2010). Embora seu teor de Cr seja reduzido em relação ao aço AISI 442, se reporta na literatura a possibilidade de formação de carbonetos e a formação

de fase alfa linha entre 370 e 480°C quando exposto a essa temperatura por tempos elevados em utilização (KHAN e SALAM, 2009).

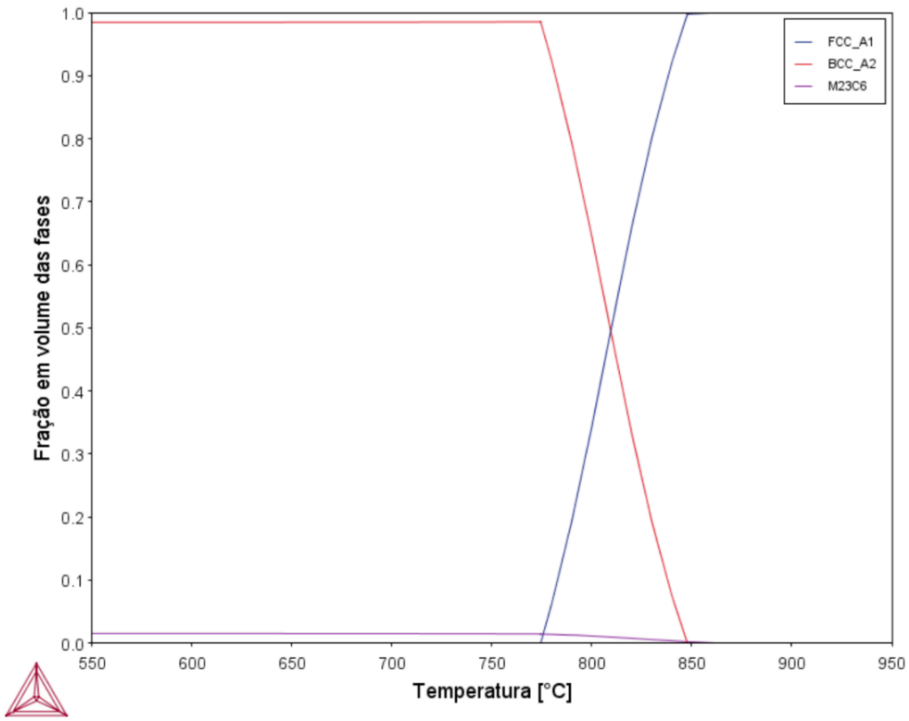
Tabela 4: composição química do aço AISI 405.

Aço	Sigla UNS	%C, máx	%Mn, máx	%P, máx	%S, máx	%Si, máx	%Ni, máx	%Cr	%Al
405	S40500	0,08	1,00	0,040	0,030	1,00	0,50	11,5-14,5	0,10-0,30

Fonte: Autor, adaptado de ASTM A 176-99, 1999.

Na Figura 39, Santos (2021) observa, para a liga AISI 405, a presença das fases FCC_A1 (austenita), BCC_A2 (ferrita) e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e descreve o início da formação de austenita a 774ºC, atingindo os 100% em volume em 865ºC, sendo essa também a temperatura de dissolução de carbonetos $M_{23}C_6$, que mantinha fração em volume constante e igual a 1,5% de 550ºC até 850ºC.

Figura 39: diagrama de equilíbrio da liga AISI 405.



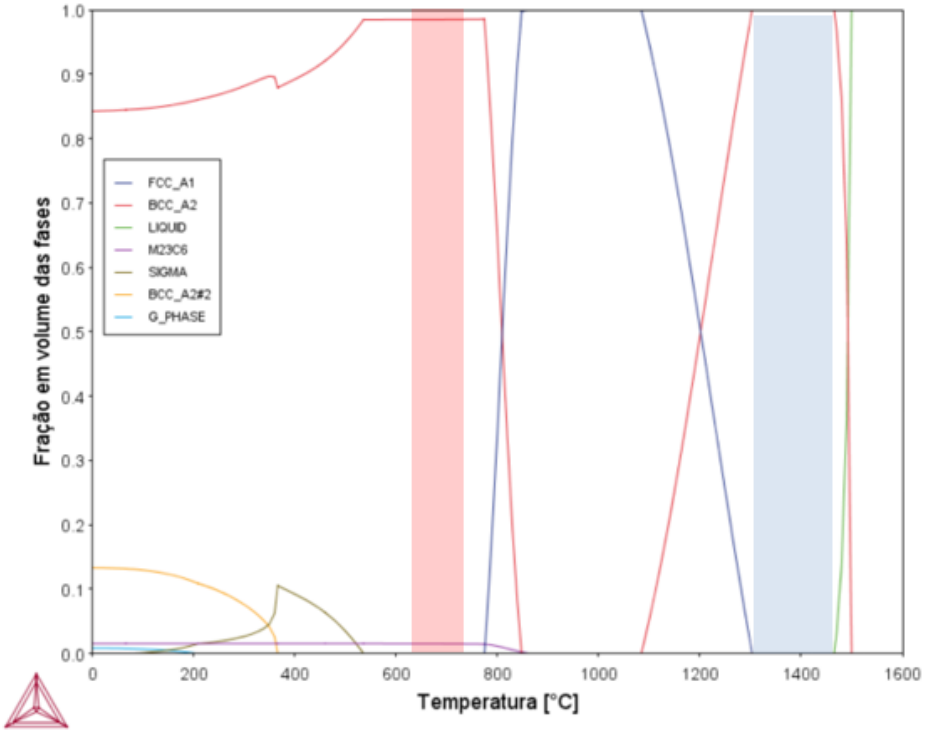
Fonte: SANTOS, 2021.

Na Figura 40, é apresentado gráfico para a mesma liga, em uma faixa maior de temperaturas. Assim como foi feito para o aço AISI 442, a região em azul indica a faixa de temperatura de solubilização e a região em vermelho a faixa de temperatura de tratamento térmico comum no aço, na condição como é fornecido para uso. A autora observa o *loop* de

austenita, e observa a formação de α' em temperaturas inferiores aos 400ºC, assim como a presença de outras fases deletérias.

Sendo assim, observa-se que o material na condição de solubilizado deve apresentar apenas ferrita na sua microestrutura, enquanto a presença de pequena fração em volume de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, além da ferrita, já é esperada no material na condição como é fornecido para uso. A autora observa ainda que a temperatura de início de formação de fase sigma no aço é baixa, podendo acarretar erros no Dictra® e, por isso, apenas a precipitação de carbonetos foi simulada, e será apresentada em capítulos futuros.

Figura 40: diagrama de equilíbrio para a liga AISI 405, evidenciando as faixas de temperatura de solubilização e do material como comercializado.



Fonte: SANTOS, 2021.

2.6.3 AISI 409

O aço inoxidável ferrítico AISI 409 (UNS S40900) apresenta baixo teor de C, teor de Cr entre 10,5 a 12%, estabilizado ao Ti, tipicamente fornecido na condição como recozido, como se observa na Tabela 5. Assim como em outros aços inoxidáveis, os teores de C e N são mantidos no mínimo, a fim de aumentar a tenacidade, minimizar a sensitização e manter a estrutura ferrítica (COLUMBUS, 2010; LESLIE, 1983). Este aço também é um dos materiais passíveis de serem utilizados para altas temperaturas já que apresenta boa resistência à

corrosão e baixo custo, sendo empregado principalmente em conversores catalíticos na exaustão de gases automotivos devido à boa resistência à corrosão, preço moderado, e a suposição de que apresenta boa resistência à sensitização durante ciclos térmicos (VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011).

A sensitização, pela formação de carbonetos, é possível nessa liga em temperaturas entre 550 e 850°C, mas que são dissolvidos acima de 950°C. Embora os teores de C sejam baixos, a formação de carbonetos ($M_{23}C_6$) é possível nesses materiais. Para reduzir esse efeito, é feita a adição de Ti e Nb nesses materiais para a combinação desses elementos com o C, reduzindo a formação de carbonetos de cromo, e favorecendo a formação de carbonetos de titânio e nióbio, que são menos deletérios em relação aos carbonetos de cromo do ponto de vista de sensitização, principalmente em condições de soldagem (VAN NIEKERK e DU TOIT, 2011).

Tabela 5: composição química do aço AISI 409.

Aço	Sigla UNS	%C, máx	%Mn, máx	%P, máx	%S, máx	%Si, máx	%Ni, máx	%Cr	%N	%Ti, máx
409	S40900	0,08	1,00	0,045	0,030	1,00	0,50	10,5-11,7	6xC mín	0,75

Fonte: Autor, adaptado de ASTM A268/A268M-10R, 2016.

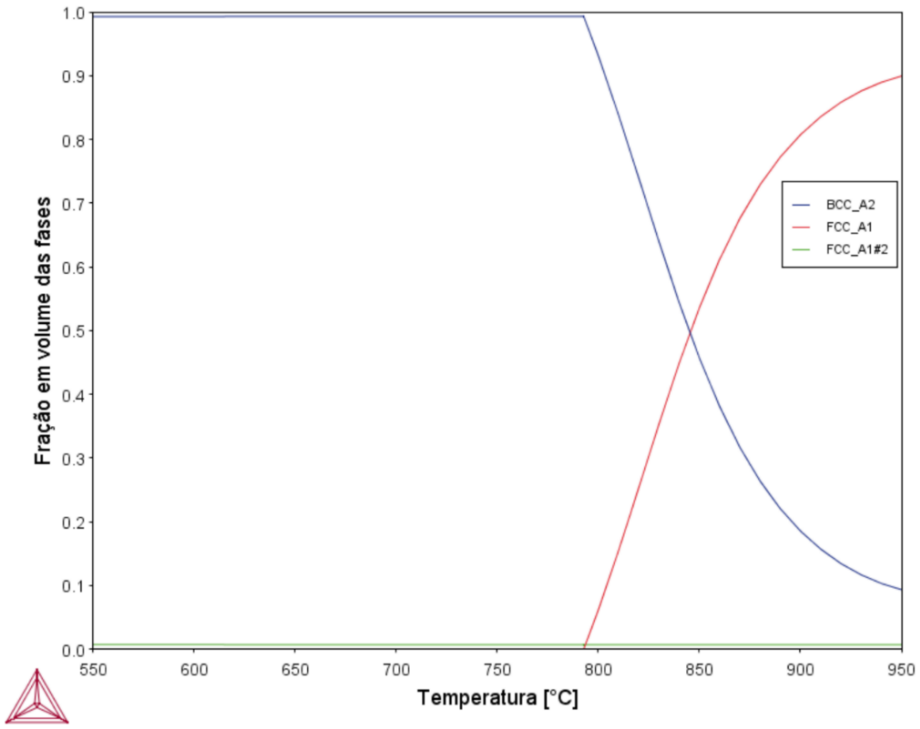
Na Figura 41, é apresentado o diagrama de equilíbrio da liga AISI 409, obtido por Santos (2021). Nele, a autora nota a presença de ferrita (BCC_A2), austenita (FCC_A1), e carbonetos (FCC_A1#2) para a faixa de temperaturas de 550ºC a 950ºC. Nota-se que a partir de 792ºC a fração em volume de ferrita passa a diminuir e a austenita começa a formar, até atingir aproximadamente 90% em volume à 950ºC. Assim como nos aços mencionados anteriormente, existe a formação de α’ em temperaturas abaixo de 400ºC, além de outras fases. Na Figura 42, em vermelho, é destacada a região, com a faixa de temperaturas, de tratamento térmico do material para fornecimento.

A autora observa a presença de carbonetos, representados pela fase FCC_A1#2 no ThermoCalc® ao longo de toda a faixa de temperaturas analisada. Com os resultados apresentados na Figura 43, se observa que tais precipitados são formados principalmente pelos elementos C e Ti, em teores aproximadamente constantes ao longo de toda a faixa de temperaturas abordada, e o Cr se mantém praticamente nulo. Sendo assim, se conclui que tais precipitados são carbonetos de titânio, do tipo TiC. Portanto, não existe precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ prevista para essa liga, pois o Ti foi suficiente para estabilização do

C. Este resultado ganha força quando se sabe que a energia livre associada ao TiC é inferior quando comparada à do carboneto $Cr_{23}C_6$ (VAN NIEKERK; DU TOIT, 2011).

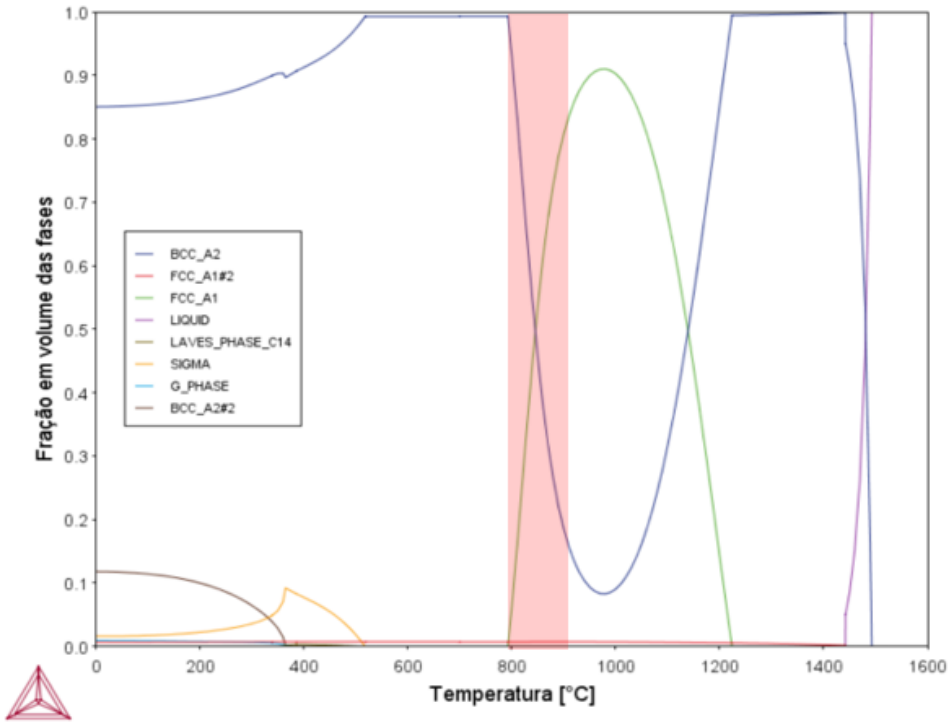
Segundo a autora, a não precipitação de carbonetos de Cr se deu pela composição química inserida no software para simulação, que respeita a relação estequiométrica entre Ti e C. No trabalho de Van Niekerk e Du Toit (2011), pode ser que isso não seja verdadeiro, tendo sido respeitada a faixa de teores de elementos segundo a norma de produção do aço e, sendo assim, o possível maior teor de carbono no aço possibilitou a formação de $Cr_{23}C_6$.

Figura 41: diagrama de equilíbrio da liga AISI 409.



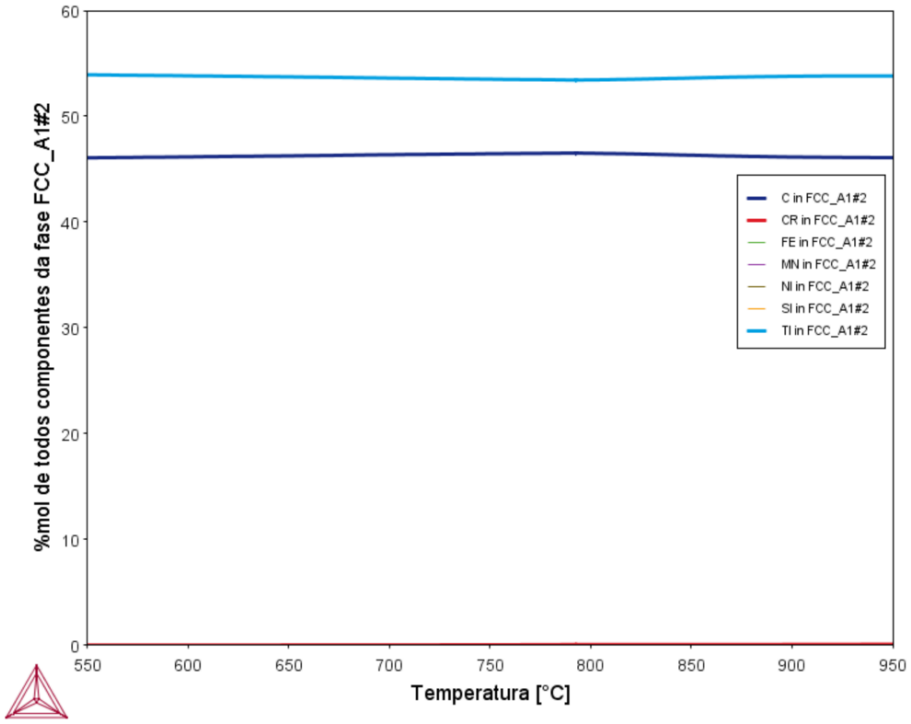
Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 42: diagrama de equilíbrio da liga AISI 409, evidenciando em vermelho a região de tratamento térmico.



Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 43: composição química em mol da fase FCC_A1#2 para a liga AISI 409.



Fonte: SANTOS, 2021.

2.6.4 AISI 446

Outro aço utilizado para aplicações em alta temperatura é o UNS S44600, de composição química apresentada na Tabela 6. Este é um aço ferrítico, resistente ao calor e rico em Cr. Caracteriza-se por apresentar boa resistência a gases sulfurosos redutores e oxidação ao ar, boa resistência à corrosão em cinzas de óleos, e boa resistência à cobre, chumbo e estanho líquidos. Como já foi dito, o aço UNS S44600 é altamente resistente à oxidação em ar, tanto em condições de serviço constantes quanto cíclicas, sendo que a temperatura de serviço em ar não deve exceder os 1100ºC. O aço em questão pode ser utilizado em temperaturas acima de 1100ºC, mas, nesses casos deve ser feito um ajuste na resistência à fluência em altas temperaturas, a fim de se evitar distorções e deformações no material. Este aço é utilizado principalmente nas seguintes aplicações: recuperadores em metalúrgicas, proteção de tubos de termopares, bicos de injeção, tubos para fornos do tipo mufla para recozimento contínuo, entre outros (SANDVIK, 2019).

O aço AISI 446 contém 23-27%Cr, o maior teor de Cr dentre os aços ferríticos comercialmente disponíveis. Devido ao alto teor de Cr, pode haver a presença de fase sigma após certos tratamentos térmicos (SMITH, 1950).

O alto teor de Cr e a não presença de Ni em sua composição fazem com que o aço em questão apresente grande resistência a atmosferas sulfetantes e sais. Em alguns gases sulfurosos, especialmente aqueles com pressões de oxigênio baixas (atmosferas redutoras), o aço AISI 446 apresenta resistência à corrosão consideravelmente maior que a dos aços austeníticos (SANDVIK, 2019). Esta liga apresenta propriedades que a tornam comercialmente atrativa. Quando aquecida, apresenta excelente resistência à corrosão em uma variedade de meios corrosivos, não sofre com trincas por corrosão sob tensão em ambientes com cloretos, e apresenta custo relativamente baixo. No entanto, sua resistência à corrosão e ductilidade são severamente reduzidas com a exposição a altas temperaturas como nos processos de soldagem. Sendo assim, é muito menos utilizado como material de construção do que as ligas austeníticas, que apresentam Cr e Ni em suas composições (DEMO, 1977). Em situações em que a resistência à corrosão dos aços inoxidáveis austeníticos é baixa em função do ambiente ou problemas relacionados à temperatura de utilização, a opção por um aço inoxidável ferrítico pode ser a melhor alternativa (SOUZA FILHO, PAIVA e GOULART, 1998; SOUZA FILHO e GOULART, 1998).

Temperaturas entre 400-550ºC devem ser evitadas para este aço, mesmo que por curtos períodos, seja o aço em serviço ou apenas sendo mantido nessa faixa de temperaturas. Neste intervalo de temperaturas pode ocorrer fragilização severa do aço (“fragilização a

475ºC"). A fragilização também pode ocorrer como resultado da formação de fase sigma após serviço prolongado na faixa de temperaturas entre 550-750ºC (SANDVIK, 2019). O maior teor de Cr, apesar de aumentar a resistência à corrosão, faz com que também seja maior a tendência à formação de fases frágeis, principalmente a fase sigma. Por esse motivo, este aço geralmente não é utilizado para aplicações em que resistência à fluência é requerida, pois para este aço, é muito baixa (ANDERSSON & ODELSTAM, 1988).

Tabela 6: composição química (nominal) do aço AISI 446.

Aço	Sigla UNS	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%N
446	S44600	≤0,20	0,5	0,8	≤0,030	≤0,015	26,5	0,2

Fonte: Autor, adaptado de SANDVIK, 2019.

Guimarães e Mei (2004) buscaram estudar a tubulação de um forno de indústria petroquímica, em contato com gás rico em H_2S e hidrocarbonetos, trabalhando na faixa de temperaturas de 200-800ºC. O aço estudado foi a liga AISI 446. Foram analisadas amostras de material novo e de tubos que sofreram (ou quase) falha. Os autores observam que nos tubos em uso ocorre tanto carbonatação quanto sulfetação, e isso se deve à composição química do gás e da temperatura de trabalho dos tubos.

Os autores concluem que duas fases precipitam durante o uso dos tubos: carbonetos de Cr na superfície na "*bright face*" (região em contato com as chamas dos queimadores, que atingem temperaturas mais altas) e fase sigma no "*hidden face*" (região oposta às chamas, de temperaturas mais baixas). A diferença de temperatura entre as regiões pode chegar a 120ºC. Nas regiões centrais dos tubos, não importa de qual lado se analise, ocorre a precipitação de sigma e carbonetos. Os autores concluem ainda que a dissolução de fase sigma é possível e se completa com tratamentos de 4 h a 900ºC ou 2 h a 950ºC. A temperatura para dissolução dos carbonetos é mais alta, próximo de 1200ºC.

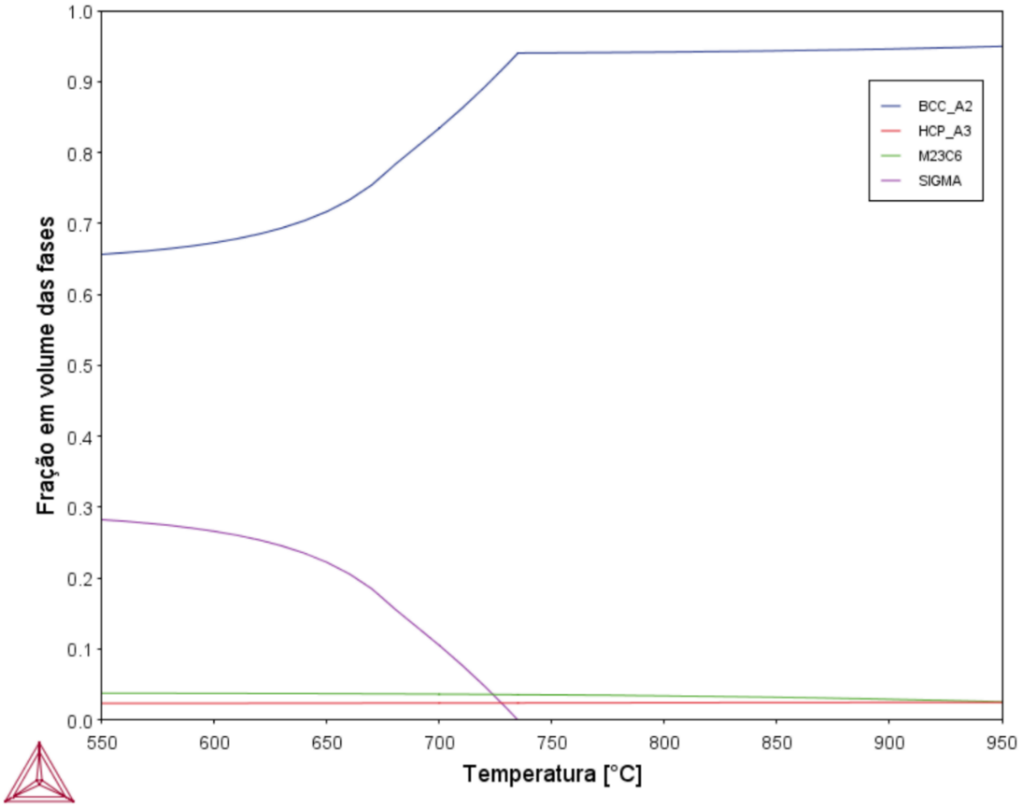
Na Figura 44, é apresentado o diagrama de equilíbrio da liga AISI 446, obtido por Santos (2021). Nele, a autora observa a presença de ferrita (BCC_A2), nitretos (HCP_A3#2), carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e fase sigma.

A autora observa o aumento no teor de ferrita entre 550ºC e 730ºC e atribui tal fenômeno à dissolução de fase sigma. Além disso, atribui a formação de nitretos, que se apresentam em menos que 5% em volume ao longo de toda a faixa de temperaturas analisada, pela composição química da liga, com 0,2%N. Na Figura 45, em que uma maior faixa de

temperaturas é analisada e são evidenciadas as regiões de solubilização e tratamento térmico do material como comercializado, a autora nota a formação de fase α' (BCC_A2#2) até 475ºC, esperada para aços ferríticos e explica a recomendação do fabricante para utilização da liga em temperaturas abaixo dos 1100ºC, pois próximo a tal temperatura existe a formação de austenita (FCC_A1).

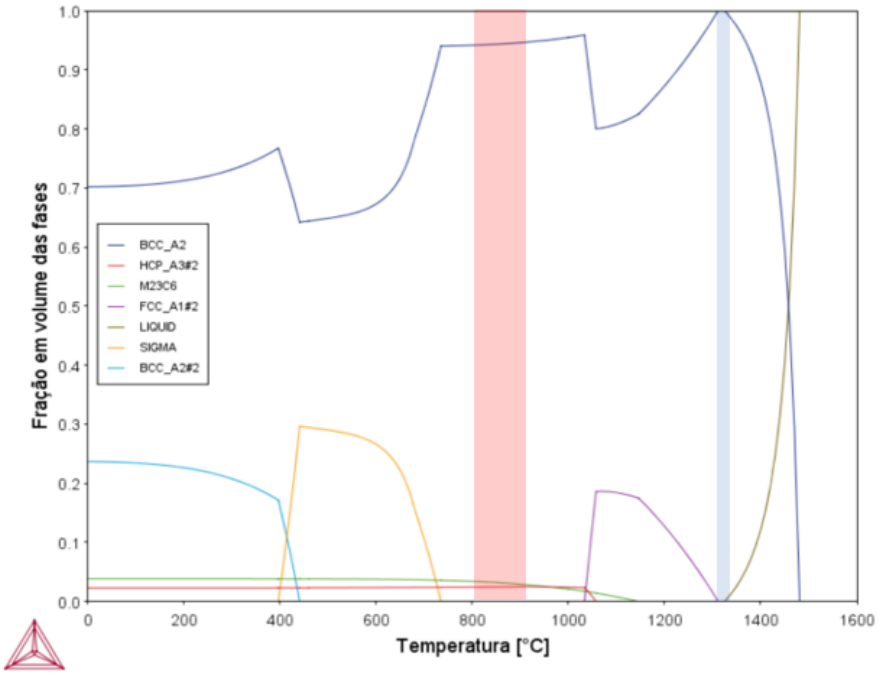
Observando as condições da liga como solubilizada e como tratada termicamente (como é vendida), na Figura 45, nota-se que no primeiro caso é esperado que a microestrutura seja formada por 100% de ferrita, enquanto na condição da liga tratada termicamente para fornecimento, espera-se a presença, além da ferrita, de nitretos e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ em baixas frações em volume.

Figura 44: diagrama de equilíbrio da liga AISI 446.



Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 45: diagrama de equilíbrio para a liga AISI 446, evidenciando as faixas de temperatura de solubilização e do material como comercializado.



Fonte: SANTOS, 2021.

2.6.5 253 MA

O aço 253 MA (UNS S30815), também chamado de aço 21Cr/11Ni, de composição química apresentada na Tabela 7, é mais uma opção para aços utilizados em altas temperaturas. A combinação da excelente resistência à corrosão e a boa resistência à carburização em constante presença de gases carburizantes, além da resistência à fluência e grande estabilidade estrutural (estes dois fatores fazem com que este aço possa substituir aços inoxidáveis de maior teor de Cr) tornam o aço UNS S30815 atrativo para utilização em uma série de aplicações. Algumas delas são: tubos para recuperadores e trocadores de calor em metalúrgicas, tubos para indústrias de vidro e cimento, tubos de reatores para estireno, entre outras (SANDVIK, 2017).

Este aço apresenta estabilidade estrutural muito boa, graças à adição de N em sua composição já que este elemento estabiliza a fase austenita e, além disso, faz com que apresente elevada resistência à fluência. Por fim, a adição deste mesmo elemento também apresenta importante papel ao reduzir a tendência de formação de fase sigma. Entretanto, um teor de carbono mais elevado pode levar à formação de carbonetos de Cr. Mesmo assim, é considerado um material de excelente resistência à oxidação, o que se deve principalmente à combinação de silício e cério, além de outros metais de terras raras (ANDERSSON &

ODELSTAM, 1988). O maior teor de Si resulta em uma resistência à oxidação aproximadamente igual à do aço AISI 310S e do 446 (acima de 1100ºC) com menor teor de Cr do que o necessário nestes outros (ANDERSSON & ODELSTAM, 1988). Além disso, o aço 253 MA também é muito resistente à corrosão em outras atmosferas, principalmente contendo enxofre e componentes agressivos, pois a camada de óxido altamente protetora formada possibilita o uso deste aço em tais condições (SANDVIK, 2017).

Em comparação aos aços inoxidáveis austeníticos comuns, o 253 MA apresenta maiores teores de carbono e nitrogênio, que conferem maior resistência na temperatura ambiente. A elevada resistência à corrosão se deve principalmente à adição de maiores teores de silício e outros metais de terras raras (SEGERBÄCK, IVARSSON e JOHANSSON, 1995).

A maioria das ligas utilizadas em altas temperaturas sofrem de uma desvantagem comum: a fragilização quando trabalhados em temperaturas na faixa de 550-850ºC, que gera como resultados reduções na tenacidade e ductilidade na temperatura ambiente, mas não necessariamente e na mesma extensão, nas temperaturas de serviço. Para muitas ligas, essa fragilização é causada pela precipitação da fase intermetálica sigma. No aço 253 MA os teores de carbono e nitrogênio são mais altos do que o necessário para causar endurecimento, e isso é feito com o propósito de reduzir a quantidade de sigma formada. Ao invés disso, em faixas de temperatura intermediárias, ocorre a precipitação de carbonetos e nitretos e como resultado, ocorre aumento da sensibilidade à entalhes e redução da resistência ao impacto em temperatura ambiente. No entanto, a presença dos carbonetos e nitretos é menos prejudicial do que a fase sigma, fazendo com que o material ainda apresente ductilidade aceitável quando submetido a baixas taxas de deformação (SEGERBÄCK, IVARSSON e JOHANSSON, 1995).

O aço em questão, apesar da grande resistência à oxidação e fluência, apresenta pequena susceptibilidade à fragilização induzida por hidrogênio quando em operação contínua em temperaturas na faixa de 600-850ºC (OUTOKUMPU, 2020). O teor baixo de Ni desses materiais garante vantagem de operação, devido à resistência à corrosão em atmosferas redutoras com sulfeto, quando comparado à aços e ligas com teores de Ni mais elevados (AZOM, 2001). A adição de elementos como Si, N e Ce garante maior estabilidade da camada de óxido, o que explica a maior resistência à corrosão e a resistência em altas temperaturas.

Tabela 7: composição química (nominal) do aço 253 MA.

Aço	Sigla UNS	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%N	%Ce*[4]
253MA	S30815	0,08	1,6	≤0,8	≤0,040	≤0,030	21	11	0,17	0,05

Fonte: Autor, adaptado de SANDVIK, 2017.

Na Figura 46, é apresentado o diagrama de equilíbrio da liga 253 MA, obtido por Santos (2021). Nele, a autora observa a presença de austenita (FCC_A1), nitretos do tipo Cr_2N (HCP_A3#2), carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, ferrita (BCC_A2) e fase sigma.

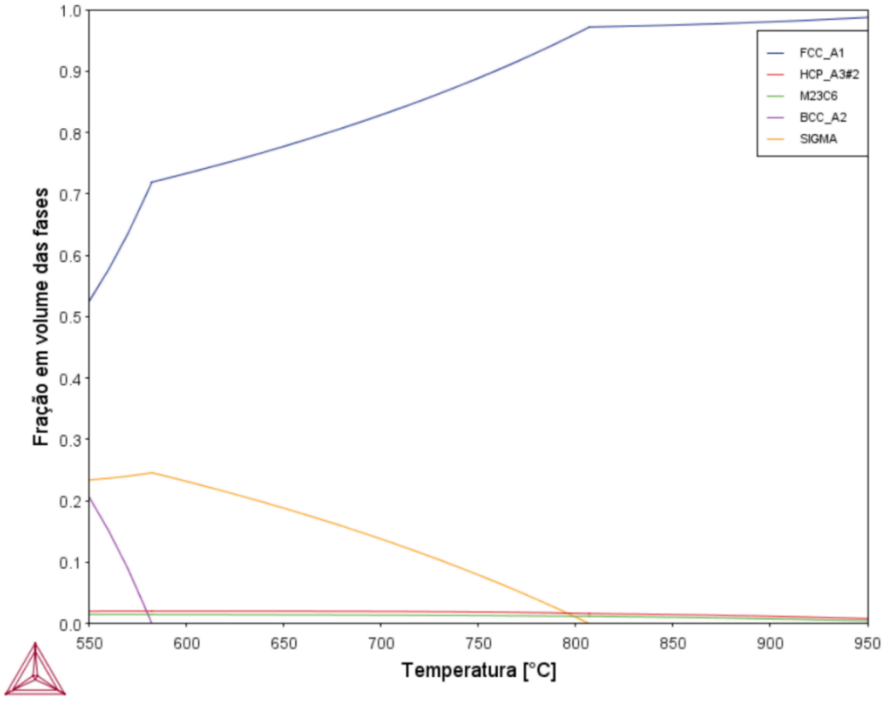
Ao contrário das outras ligas, a 253 MA é a única de aço inoxidável austenítico, evidenciada pela maior presença de austenita. No entanto, como mostra a Figura 47, é possível a formação de ferrita para temperaturas abaixo dos 600ºC e acima dos 1300ºC. Se observa a presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e nitretos do tipo Cr_2N, em porcentagens em volume baixas, próximas aos 2%, desde a temperatura ambiente até aproximadamente 800ºC, em que se inicia a dissolução de ambos, que se completa em aproximadamente 1000ºC.

Para a liga 253 MA, segundo Santos (2021), a faixa de temperaturas de solubilização da liga é a mesma faixa para tratamentos térmicos realizados no material para comercialização. Sendo assim, se realiza o recozimento com resfriamento rápido entre 1050ºC e 1150ºC (sendo a região em azul evidenciada na Figura 47), que coincide com a região de solubilização desta liga. Sendo assim, na microestrutura espera-se encontrar 100% de austenita.

Durante aquecimento, verifica-se a formação de fases deletérias, principalmente fase sigma. Como mostra a Figura 48, em tratamentos de envelhecimento a 800ºC, se identifica o início da formação de fase sigma (1%) em aproximadamente 1800 horas (SANDVIK, 2017). Apesar disso, considera-se que, em comparação a outros aços, o 253 MA apresente boa resistência à formação de fase sigma.

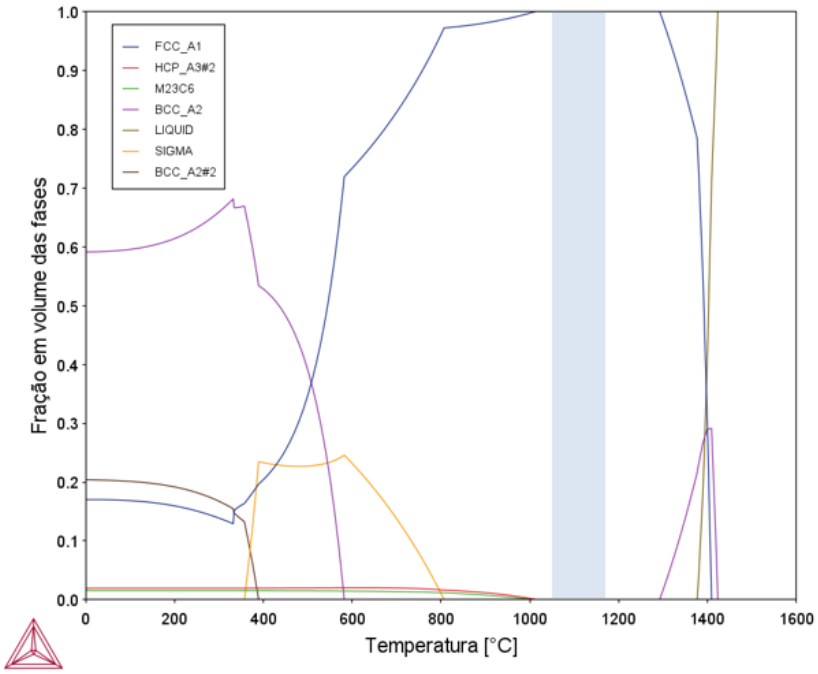
[4] O Ce é adicionado na forma de "*mischmetal*", uma miscelânia de terras-raras, contendo aproximadamente 50% Ce, além de outros metais.

Figura 46: diagrama de equilíbrio da liga 253 MA.



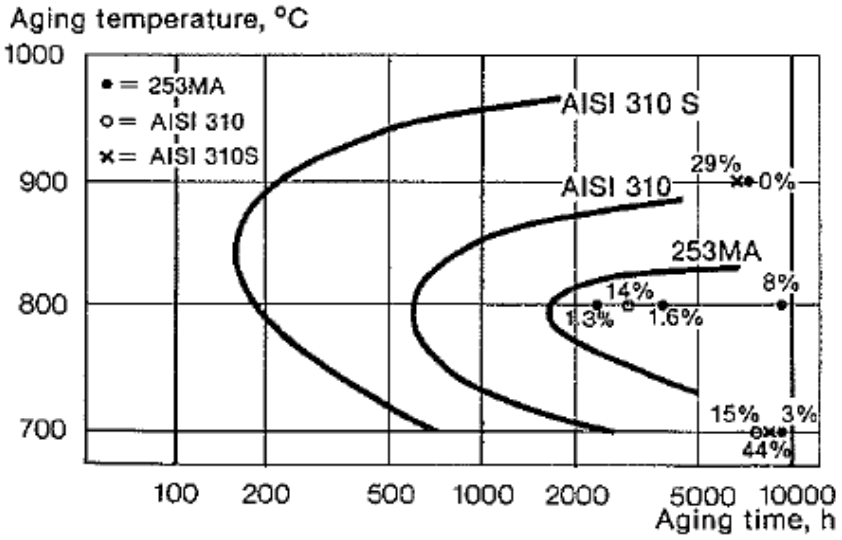
Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 47: diagrama de equilíbrio da liga 253 MA, evidenciando em azul a região da faixa de temperatura de solubilização.



Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 48: diagrama Tempo-Temperatura-Transformação (TTT) para o aço 253 MA, mostrando as curvas de formação de 1% de fase sigma. As figuras nos pontos de medida indicam as porcentagens de fase sigma em volume.



Fonte: ANDERSSON e ODELSTAM, 1988, p. 3.

2.6.6 Problemas encontrados nos recuperadores de calor

Nenhum dos trabalhos mencionados e comentados a seguir apresentam simulações de equilíbrio para previsão da formação de fases deletérias nos materiais investigados, sendo compostos exclusivamente por dados experimentais.

Andersson e Odelstam (1998) mostram a formação de fases intermetálicas somente num aço austenítico 253MA próximo de 2000 h de envelhecimento a 800°C e atribuem esse comportamento à adição de nitrogênio, que retarda a formação dessas fases. Entretanto, não cita a formação de nitretos de cromo, que também podem ser considerados para esse trabalho.

Niewolak, *et al*. (2015), reportaram a formação de fase sigma em aços ferríticos de alto cromo e ressaltam que o aumento no teor de cromo, favorece a formação de fases deletérias. Fase sigma foi encontrada após 3000h de envelhecimento isotérmico a 650°C. Os autores estudaram 4 diferentes ligas. As composições das ligas são dadas na Tabela 8. As composições químicas das fases sigma (σ) e chi (χ) encontradas nos aços após recozimento a 650ºC por 3000 h são apresentadas na Tabela 9.

Segundo os autores, na liga binária, não foi possível a distinção de fase sigma, formada em quantidades muito pequenas, utilizando microscopia óptica. Ao contrário da liga binária, em todas as ligas ternárias, a formação de fase sigma pôde ser observada por microscopia óptica. A formação de fase sigma se deu preferencialmente nos contornos de grão ferríticos. Na liga Fe-30%Cr-2%Mo, também houve formação de fase sigma no interior dos grãos de ferrita.

Tabela 8: composições químicas das diferentes ligas estudadas por Niewolak, et al., 2015.

Composição nominal	Fe	Cr	Mn	Mo	W	Ni	Si	C	N	O	S
	% em peso							ppm em peso			
Fe-30Cr	69,4	29,9	<0,005	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<10	<10	183	<10
Fe-30Cr-2Mn	68,5	30,7	1,78	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<10	<10	182	<10
Fe-30Cr-2Mo	69,3	30,6	<0,005	1,99	<0,01	0,085	<0,01	<10	<10	133	<10
Fe-30Cr-2W	68,8	30,5	<0,005	<0,01	2,11	<0,01	0,023	<10	<10	146	<10

Fonte: NIEWOLAK, et al., 2015.

Tabela 9: composições químicas das fases sigma e chi encontrada nos aços após tratamentos de recozimento a 650ºC por 3000 h.

Composição nominal	Composição da fase σ em % atômica					Composição da fase χ em % atômica				
	Fe	Cr	Mo	Mn	W	Fe	Cr	Mo	Mn	W
Fe-30Cr	58,5	41,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe-30Cr-2Mn	56,9	41,9	-	1,2	-	-	-	-	-	-
Fe-30Cr-2Mo	58,2	39	2,8	-	-	56,5	30,9	12,6	-	-
Fe-30Cr-2W	58,1	40,6	-	-	1,3	49,8	30,1	-	-	20,1

Fonte: NIEWOLAK, et al., 2015.

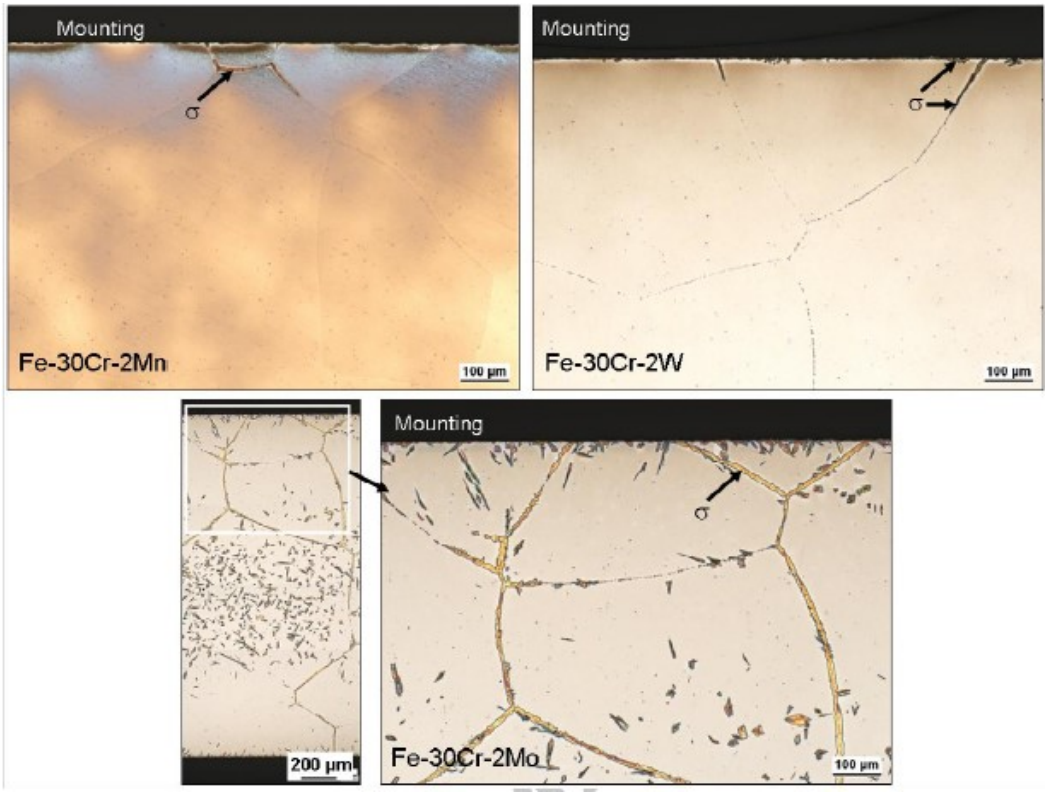
As investigações dos autores comprovam que houve formação de fase sigma em todas as ligas. Na liga binária Fe-30%Cr, no entanto, a formação de fase sigma se limitou a pequenas regiões próximas a superfícies. Já nas ligas ternárias, ocorreu a formação de uma terceira fase, rica em Mo e W. Os precipitados muito pequenos foram identificados como sendo de fase chi (χ), formados quase que exclusivamente nos contornos de grãos de ferrita.

Em todas as ligas investigadas, houve empobrecimento em Cr nas regiões da matriz ferrítica próximos aos precipitados de fase sigma. Nas ligas ternárias Fe-30Cr-2Mo e Fe-30Cr-2W também houve empobrecimento, nas mesmas regiões, em Mo e W, respectivamente, elementos que enriqueceram a fase sigma. Para a liga ternária Fe-30Cr-2Mn não houve enriquecimento em Mn da fase sigma. Nessa liga, a concentração de Mn cai

continuamente na ferrita em direção a sigma. Para todas as ligas, não houve gradiente de concentração de elementos dentro da fase sigma. Para 3 das 4 ligas analisadas, Fe-30Cr, Fe-30Cr-2Mo e Fe-30Cr-2W, as concentrações de Cr na matriz ferrítica na interface ferrita/sigma eram iguais a aproximadamente 27 at.%. Para a liga Fe-30Cr-2Mn, este valor foi igual a 29% (NIEWOLAK, et al., 2015).

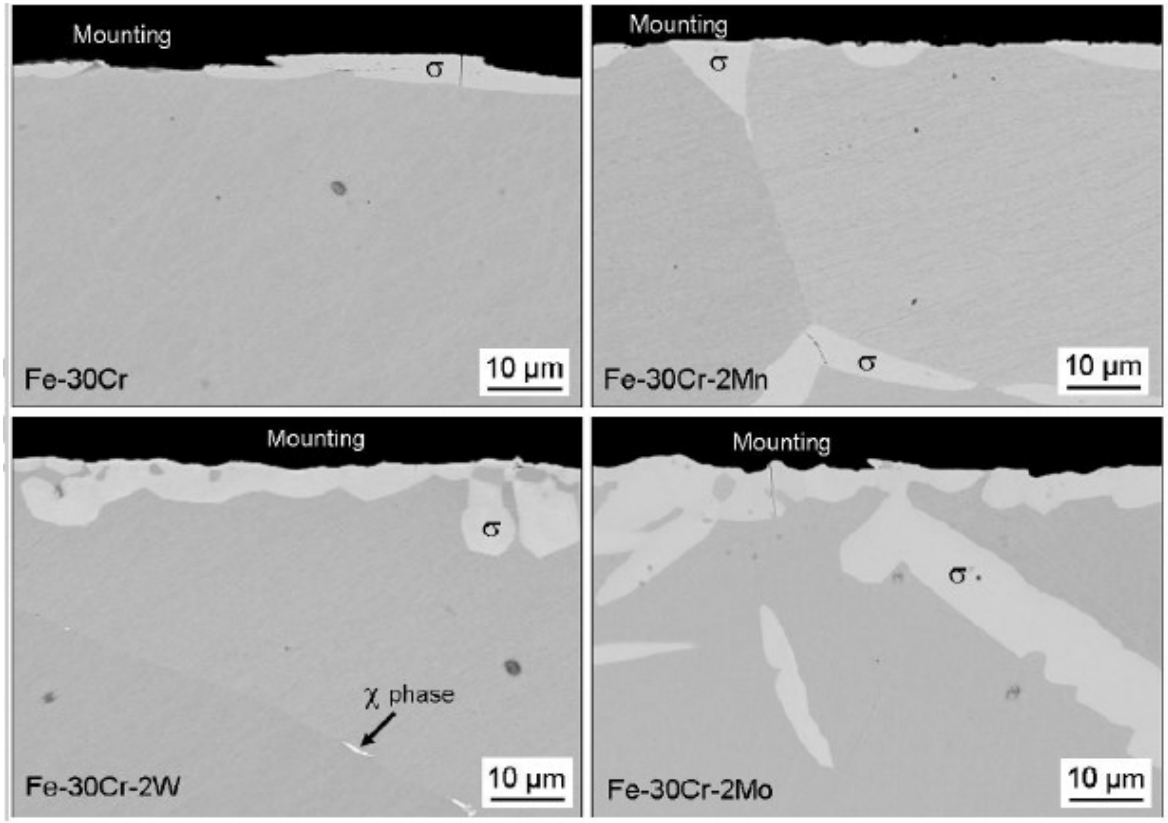
Os resultados obtidos pelos autores para as diferentes ligas estudadas após os tratamentos térmicos a 650ºC por 3000 horas são apresentados em microscopia óptica na Figura 49, e em MEV nas Figura 50 e Figura 51. Na Figura 52, são mostrados os perfis de concentração, obtidos pelos autores, de alguns elementos na interface ferrita/sigma dos diferentes aços inoxidáveis de alto teor de Cr, após os tratamentos térmicos previamente descritos.

Figura 49: imagens obtidas por microscopia óptica das amostras após tratamentos de 650ºC por 3000 h no vácuo em diferentes ligas de aços inoxidáveis ferríticos de alto Cr. Ataque: NaOH.



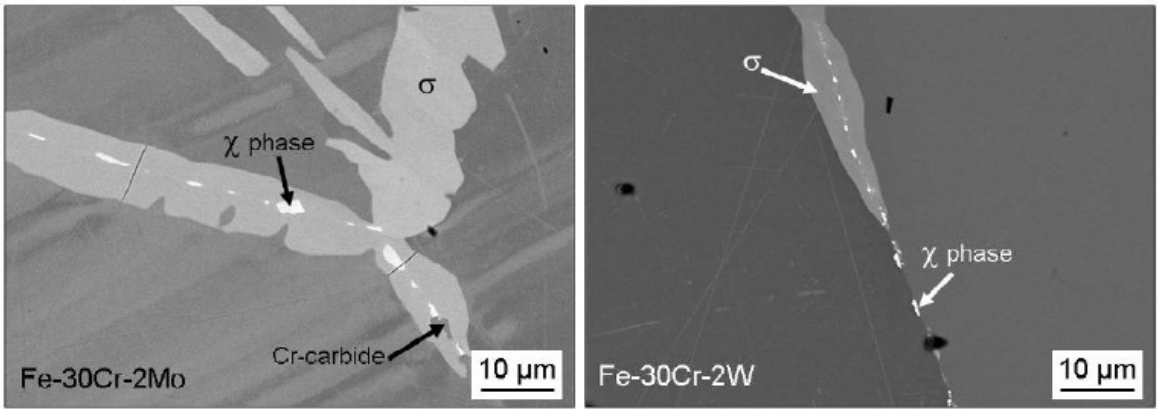
Fonte: NIEWOLAK, et al., 2015.

Figura 50: imagens em MEV das amostras das ligas (regiões próximas às superfícies) após tratamentos a 650ºC por 3000 h em vácuo em diferentes ligas de aços inoxidáveis ferríticos de alto Cr.



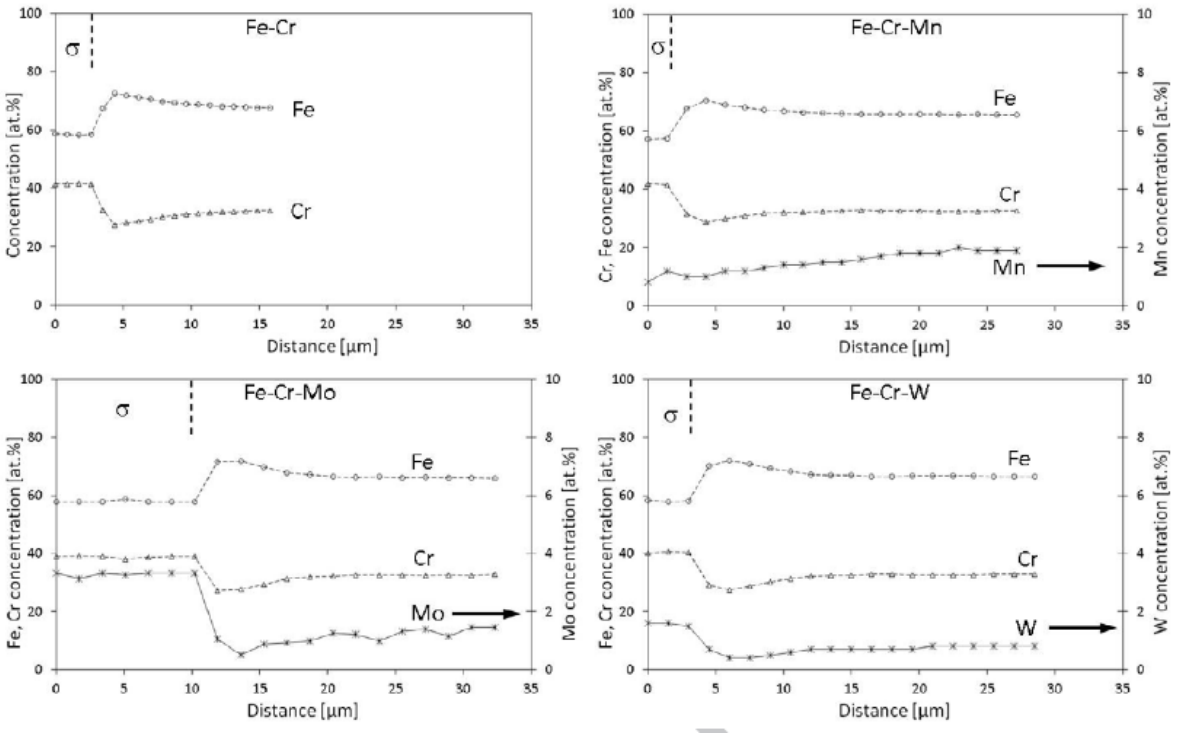
Fonte: NIEWOLAK, et al., 2015.

Figura 51: imagens em MEV das amostras das ligas após tratamentos a 650ºC por 3000 h em vácuo em diferentes ligas de aços inoxidáveis ferríticos de alto Cr.



Fonte: NIEWOLAK, et al., 2015.

Figura 52: perfis das concentrações dos elementos medidos nas ligas investigadas próximo às interfaces ferrita / sigma após tratamentos a 650ºC por 3000 h em vácuo em diferentes ligas de aços inoxidáveis ferríticos de alto Cr.



Fonte: NIEWOLAK, et al., 2015.

Os autores concluem que a presença de tungstênio e especialmente de molibdênio promovem a formação de fase sigma. Em todas as ligas investigadas, a formação dos precipitados se deu por nucleação heterogênea e crescimento, sendo este controlado pela difusão na ferrita. Nas ligas binária Fe-Cr e ternária Fe-Cr-Mn a formação de sigma se deu praticamente apenas em superfícies livres, principalmente nos contornos de grãos de ferrita. A liga Fe-30Cr-2Mo apresenta extensa formação de fase sigma não apenas nas superfícies livres, mas também nos contornos de grãos ferríticos internos e até mesmo no interior dos grãos de ferrita. A liga Fe-30Cr-2W foi intermediária, em que a quantidade de sigma formada foi menor que nas ligas Fe-30Cr e Fe-30Cr-2Mn, mas menor que na liga Fe-30Cr-2Mo. Ainda segundo os autores, aparentemente, a redução na energia livre decorrente da nucleação de fase sigma é substancialmente maior para as ligas contendo Mo e W do que para a liga binária. O efeito de estabilização causado pela adição de Mo e W na formação de fase sigma está relacionado ao aumento no teor de Cr na matriz, tendo em vista que ambos os elementos se mostraram como substitutos efetivos para o Cr na fase sigma. Por outro lado, o Mn substitui o Fe na fase sigma (e não o Cr) e, por isso, não apresenta o mesmo efeito de estabilização.

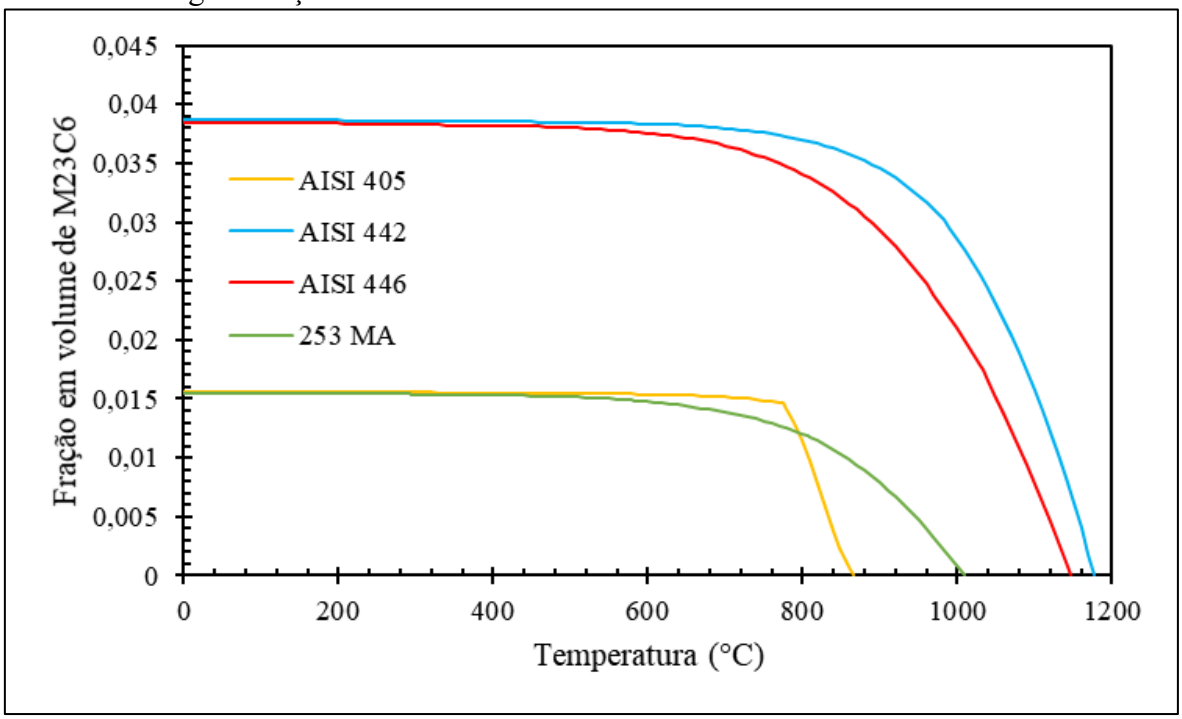
2.6.7 Simulações e diagramas para precipitação de sigma e carbonetos

Neste capítulo, são apresentados e brevemente discutidos os resultados obtidos por Santos (2021) com as simulações no Dictra®, módulo integrante do software ThermoCalc®, usando a base de dados termodinâmicos TCFE9 e a base cinética MOBFE4, ou seja, simulações difusivas, para precipitação de sigma e carbonetos. O trabalho de Santos (2021), foi realizado com os mesmos materiais estudados e abordados neste trabalho, e para estudo de caso em aplicação no mesmo equipamento. A autora utilizou softwares termodinâmicos a fim de estudar a precipitação de fase sigma e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ nos aços AISI 409, AISI 405, AISI 442, AISI 446 e 253 MA. No entanto, nenhuma simulação, para a precipitação de nenhuma fase pôde ser realizada para a liga AISI 409, seja por não ser possível, a fase não ser de presença prevista na liga, erro no software ou porque já se espera a fase formada nas quantidades de equilíbrio para o material como fornecido por fabricante. Pelos mesmos motivos, não existem dados de sigma, carbonetos e nitretos para todas as ligas. Grande parte dos diagramas obtidos por Santos (2021) será utilizada neste trabalho como base para a realização dos tratamentos térmicos em laboratório, e por isso a sua apresentação é importante. Ainda assim, não serão todos os dados obtidos pela autora que serão aqui apresentados, apenas aqueles de relevância para a discussão neste trabalho.

Os diagramas pra as fases em equilíbrio em diferentes temperaturas obtidos por Santos (2021) para cada um dos aços estudados já foram apresentados no nos itens anteriores desta seção 2.6 da revisão bibliográfica, sendo cada item referente a uma das ligas. Sendo assim, aqui serão abordados os resultados relativos às precipitações de fase sigma e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ nos diferentes aços. Sendo assim, a partir dos diagramas de equilíbrio previamente apresentados, a autora plotou em gráficos únicos os resultados, em equilíbrio, para todos os aços, de modo a facilitar a sua comparação. Os resultados são apresentados nas Figura 53 e Figura 54. É importante notar que os resultados apresentados nestas figuras são relativos a situações de equilíbrio, ou seja, como o nome já diz, admitem que o equilíbrio do sistema foi alcançado. No entanto, apenas com tais resultados nada é possível afirmar sobre a cinética de formação dessas fases, apenas sobre o volume de cada fase presente no equilíbrio.

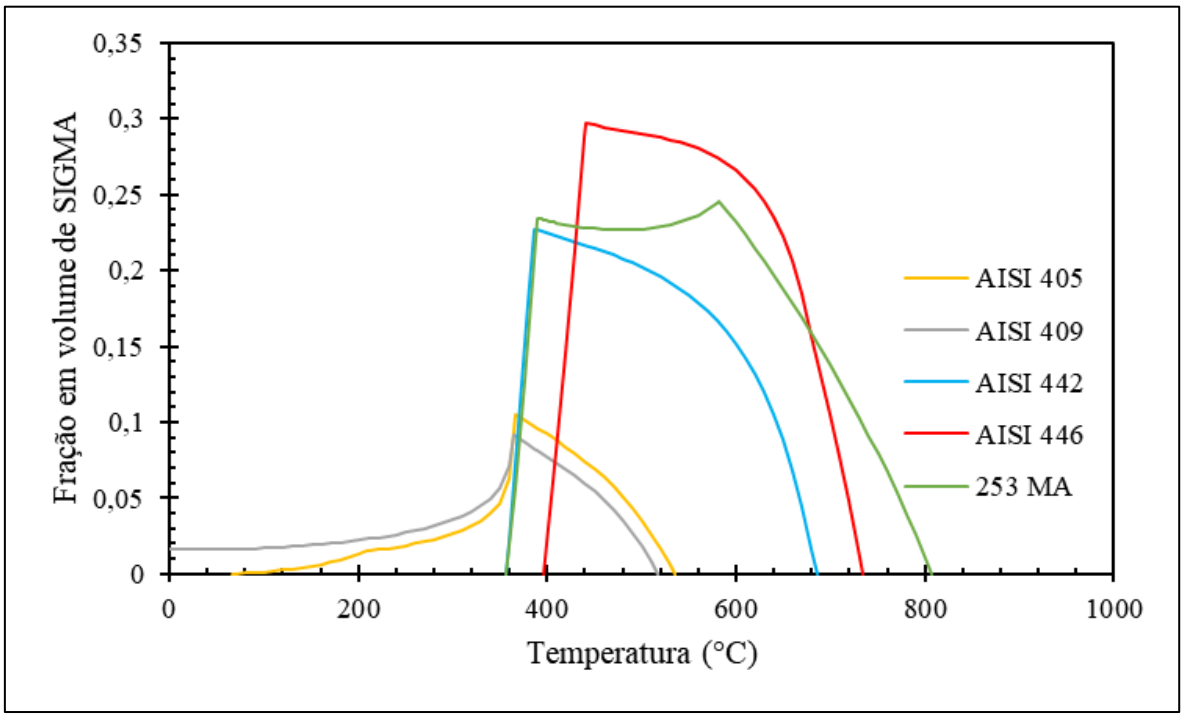
Uma observação importante a se fazer é que, como descrito no trabalho de Santos (2021), simulações de equilíbrio no software ThermoCalc® em temperaturas abaixo de 400ºC não tem precisão na base de dados. Dessa forma, para avaliar as frações de fases secundárias formadas, o ideal é utilizar dados das simulações apenas em temperaturas acima de 400ºC.

Figura 53: comparação de fração volumétrica de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ em equilíbrio para as diferentes ligas de aços inoxidáveis.



Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 54: comparação da fração volumétrica de fase sigma para as diferentes ligas de aços inoxidáveis.



Fonte: SANTOS, 2021.

Na Figura 53, não se observa a presença do aço AISI 409, tendo em vista que não foi prevista a presença de $M_{23}C_6$ em equilíbrio para este aço, apenas carbonetos do tipo TiC. Observando os resultados para carbonetos, nota-se que os aços AISI 442 e AISI 446 apresentam volume muito maior destes, quando comparados aos outros aços, o que é esperado e pode ser explicado pelo maior teor de C nestes aços (0,2%). De forma contrária, os aços AISI 405 e 253 MA apresentam menores frações em volume de carbonetos, devido aos menores teores de C (0,08%).

Observando a Figura 54, e sabendo que, como já foi abordado anteriormente nesta revisão, a fase sigma é rica em Cr e demais elementos estabilizadores de ferrita, nota-se que, como esperado, as ligas de maiores teores de Cr são aquelas em que se observa a maior fração em volume de fase sigma formada em equilíbrio. De forma contrária, as ligas de menores teores de Cr, formam menos fase sigma em equilíbrio.

A autora menciona a impossibilidade de simular todos os aços para ambos os objetivos de análise: precipitação de fase sigma e precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Isso ocorre devido a algumas faixas de temperatura, que tornam impossível tais simulações (principalmente temperaturas muito baixas, em que a cinética é muito dificultada). Por exemplo, não houve resultados de simulações para o aço AISI 409, tanto para os carbonetos quanto para sigma, as simulações não puderam ser realizadas com resultados plausíveis e, por isso, não existem resultados a serem apresentados para este aço. Além disso, como já foi abordado, alguns dos aços estudados neste trabalho e no trabalho de Santos (2021), como a liga AISI 446, já são comercializados com carbonetos precipitados em sua microestrutura e, uma vez que os carbonetos já se encontram precipitados, não é possível e não faz sentido simular o início de tal precipitação.

Dessa forma, são aqui abordadas e brevemente discutidas algumas simulações relevantes para este trabalho feitas por Santos (2021) para cada uma das ligas. A autora discutiu muitos aspectos como a geometria das partículas das fases formadas e o tamanho da célula computacional. Após discussão de simulações, foi constatada pela autora a influência dessas variáveis, ou seja, a geometria e o tamanho da partícula considerada exercem influência sobre a cinética de precipitação das fases. No entanto, isso não será abordado ou discutido neste trabalho, pois não é o objetivo.

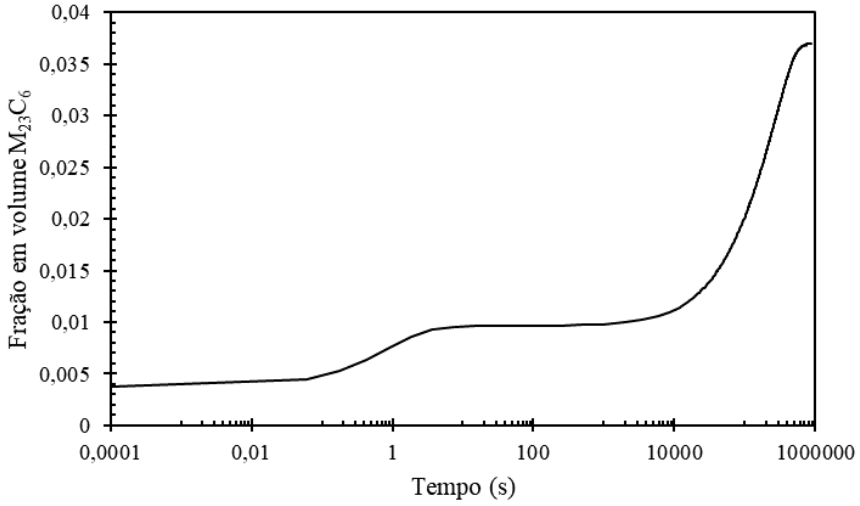
2.6.7.1 AISI 442

Iniciando com o aço AISI 442, a autora buscou simular as temperaturas de utilização do material no recuperador de calor, a 700ºC. O tempo de simulação máximo foi de 10 dias, e

a precipitação teve fim com 3,5% de volume de precipitados do tipo $M_{23}C_6$, observando que a cinética fica mais rápida após os 10.000 segundos. O resultado pode ser observado na Figura 55. A autora, a partir de dados de simulações dos teores de elementos no carboneto, conclui também que se trata de um carboneto rico em Cr, possivelmente do tipo $Cr_xFe_yC_6$[*5].

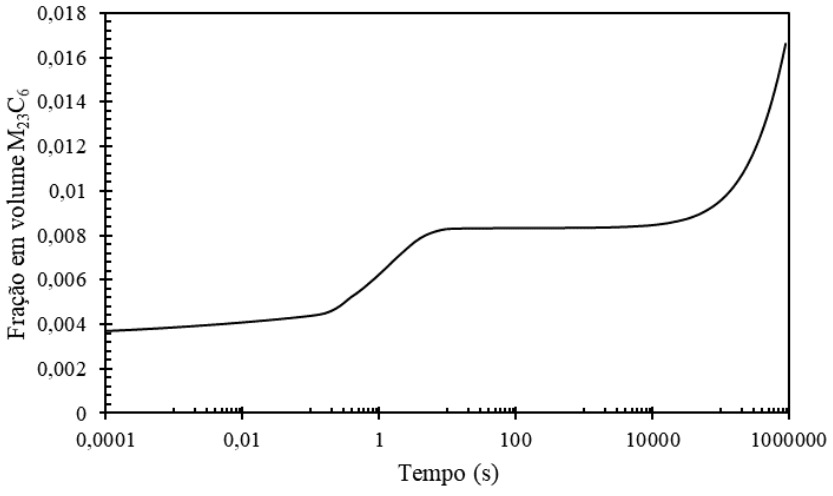
A autora também simulou temperaturas mais baixas, e constatou que a cinética de precipitação, como esperado, é mais lenta, não se atingindo o fim da precipitação de carbonetos para o tempo de 10 dias (Figura 57).

Figura 55: curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ para a liga AISI 442 a 700ºC.



Fonte: SANTOS, 2021.

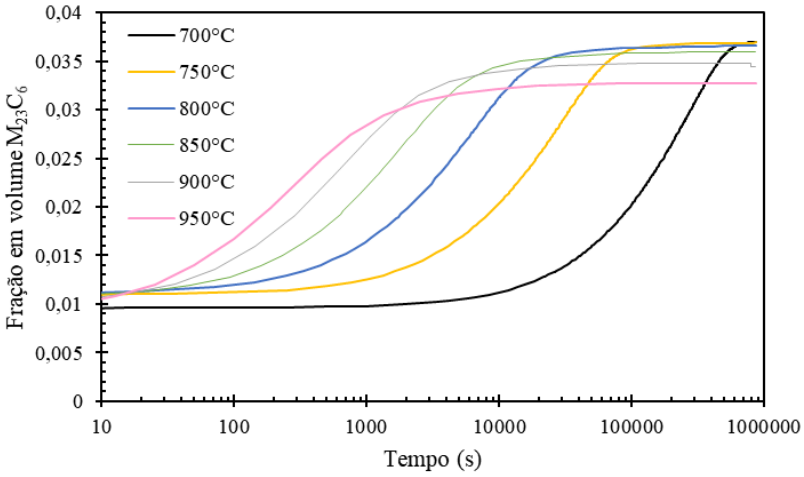
Figura 56: curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ para a liga AISI 442 a 650ºC.



Fonte: SANTOS, 2021.

[5] O carboneto $Cr_xFe_yC_6$ pode ser simplificado para $M_{23}C_6$, em que M corresponde a Cr e Fe e x+y=23.

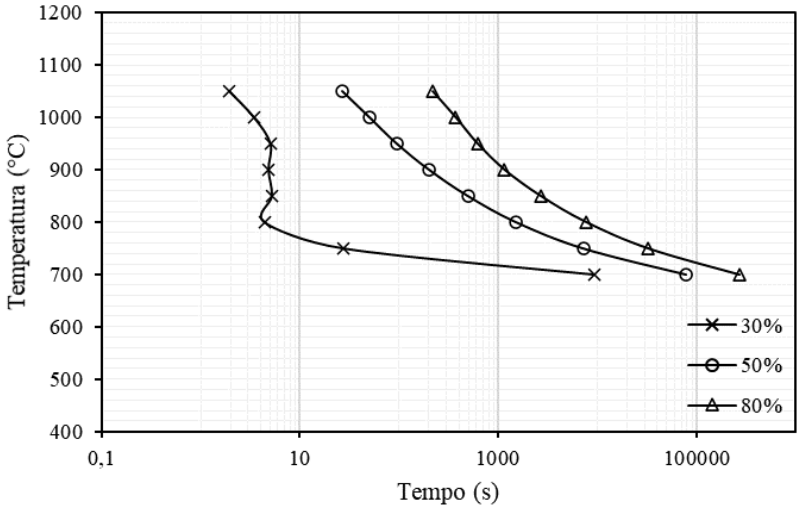
Figura 57: curva sigmoidal de $M_{23}C_6$ em diferentes temperaturas para a liga AISI 442 com tempo máximo de 10 dias



Fonte: SANTOS, 2021.

A autora observa que quando as temperaturas são mais baixas, a fração de $M_{23}C_6$ é superior, como esperado pelos diagramas de equilíbrio. Além disso, observa-se que em temperaturas mais altas a cinética que precipitação é mais rápida, o que é esperado tendo em vista a difusão mais fácil dos elementos. Na Figura 58, é apresentado o digrama TTP obtido pela autora para a liga AISI 442. A autora observa que para os 50% e 80% de formação de carbonetos, novamente, quanto maior é a temperatura, mais rápida é a cinética de precipitação. No entanto, observa o formato em "c" para a curva dos 30% de formação de carbonetos.

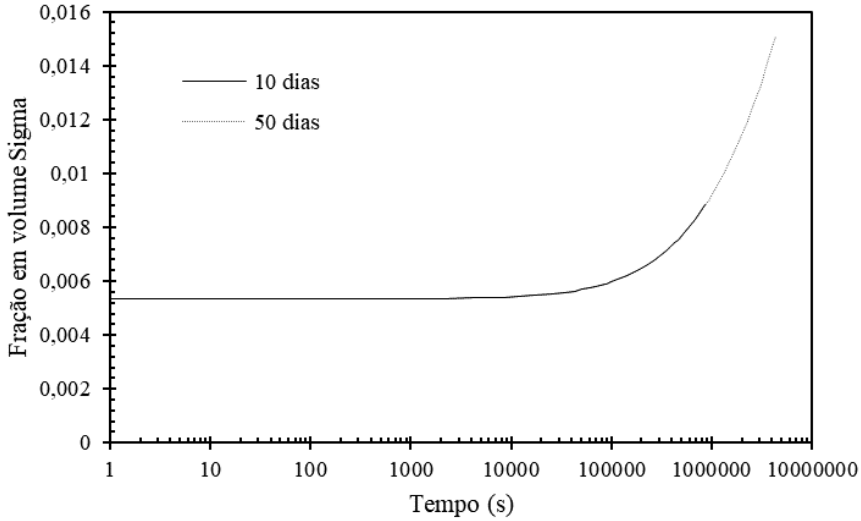
Figura 58: diagrama TTP para a precipitação de 30%, 50% e 80% de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ para a liga AISI 442.



Fonte: SANTOS, 2021.

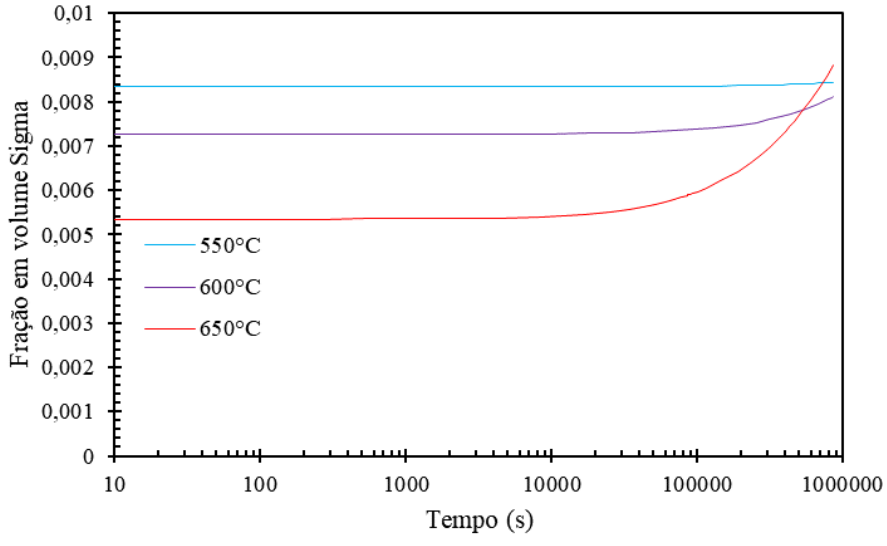
Na Figura 59 a Figura 61, são apresentadas as simulações feitas pela autora para simular a precipitação de fase sigma em diferentes temperaturas e por tempos máximos diferentes. A autora observa que a 650ºC, mesmo após 50 dias, a fração formada de sigma foi de apenas 0,015 enquanto o previsto termodinamicamente aponta para 0,089, ou seja, a cinética de formação de sigma, como apontado pela literatura, é muito mais lenta quando comparada à de formação de carbonetos. Em todos os casos, a autora observa que mesmo para os 50 dias, a formação de sigma não foi completa.

Figura 59: curva sigmoidal de formação de sigma, a 650ºC, para a liga AISI 442.



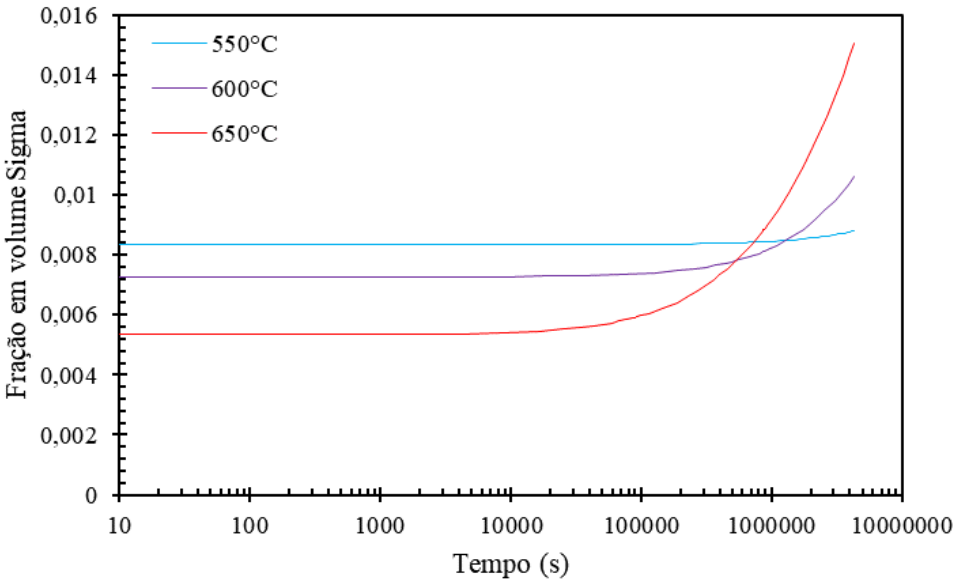
Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 60: curva sigmoidal de formação sigma para a liga AISI 442 para o tempo máximo de 10 dias.



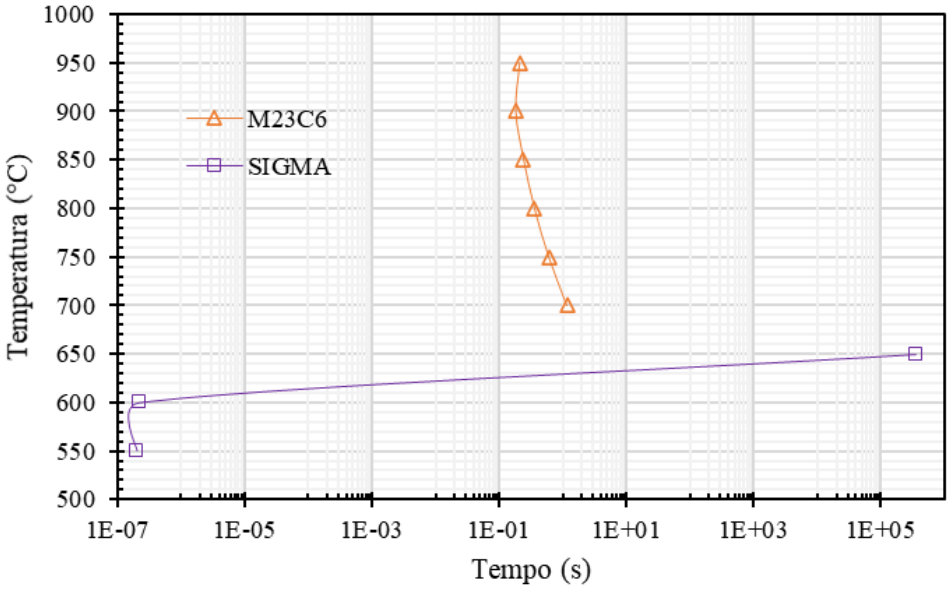
Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 61: curva sigmoidal de formação de sigma para a liga AISI 442 para o tempo máximo de 50 dias.



Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 62: diagrama TTP para a liga AISI 442, para o início de formação de sigma e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$.



Fonte: SANTOS, 2021.

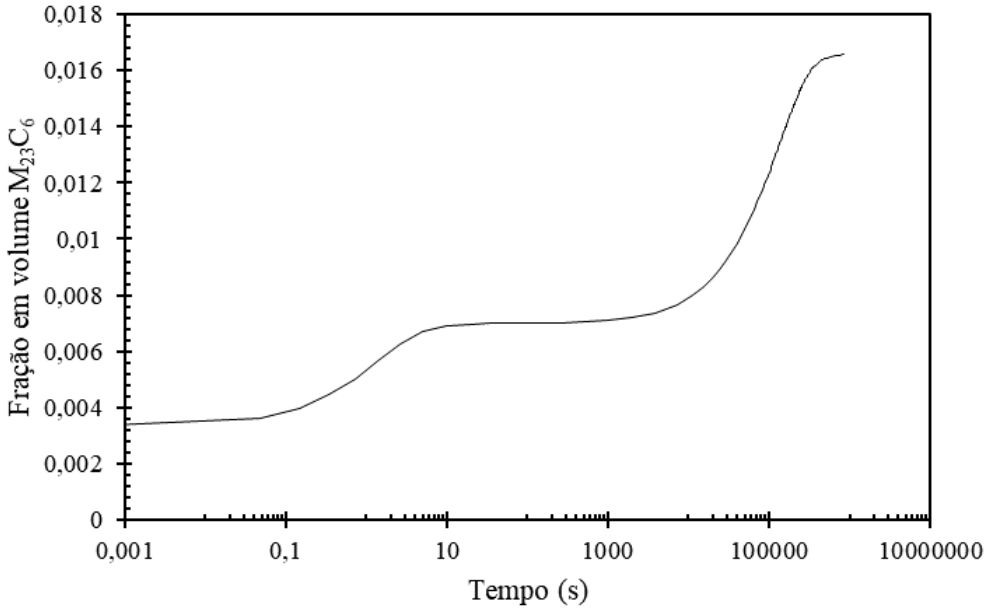
A Figura 62 apresenta o TTP construído por Santos (2021) para o início da precipitação de fase sigma e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ na liga AISI 442. A autora conclui que a sigma apresenta maior velocidade de início de formação, quando comparada aos carbonetos para temperaturas inferiores aos 600ºC, mas isso muda com aumento de temperatura. Além

disso, como não foi atingida a formação completa de sigma, não se pode afirmar nada sobre a manutenção desse comportamento. No entanto, é importante ressaltar que é necessário cuidado ao utilizar a Figura 62, pois, segundo observado por Santos (2021), a formação dos precipitados ocorre anteriormente à precipitação de fase sigma e, portanto, ao contrário do que se observa Figura 62, não deve haver início de precipitação de sigma antes da formação dos carbonetos $M_{23}C_6$.

2.6.7.2 AISI 405

Para o aço AISI 405, não foi possível simular a formação de fase sigma, pois as temperaturas envolvidas eram muito baixas, o que torna a cinética de precipitação muito lenta, impossibilitando a simulação. Sendo assim, apenas a precipitação de carbonetos foi estudada. Na Figura 63, a 700ºC, para o tempo máximo de 10 dias, a precipitação teve fim com o máximo de aproximadamente 1,6% de carbonetos formados. A autora conclui que, assim como na liga AISI 442, os carbonetos formados são ricos em Cr, possivelmente do tipo $Cr_xFe_yC_6$[*6].

Figura 63: curva sigmoidal para a formação de carbonetos $M_{23}C_6$, a 700ºC, na liga AISI 405.

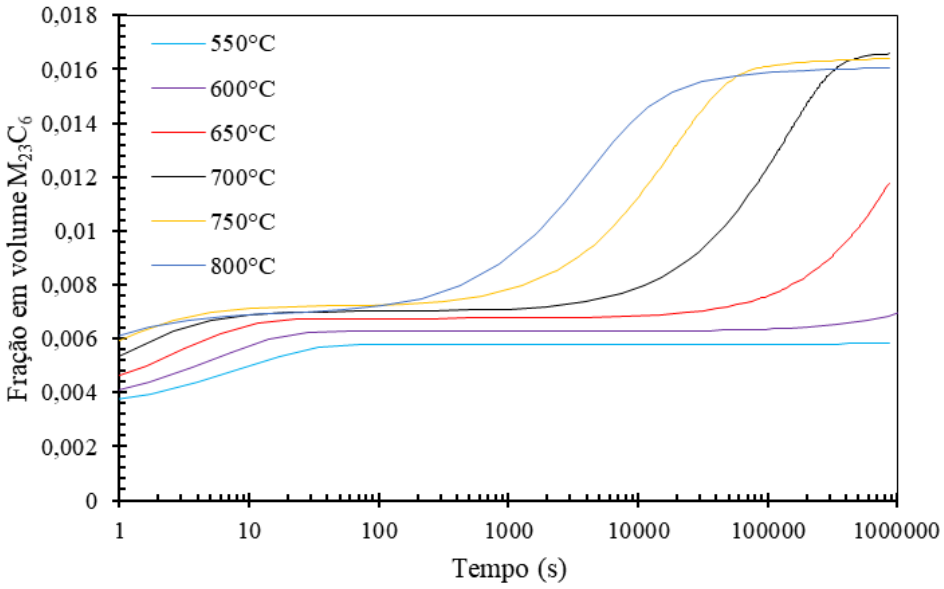


Fonte: SANTOS, 2021.

[6] O carboneto $Cr_xFe_yC_6$ pode ser simplificado para $M_{23}C_6$, em que M corresponde a Cr e Fe e x+y=23.

A autora também simulou outras temperaturas, e o resultado é apresentado na Figura 64. Em temperaturas acima de 700ºC, nota-se que foi atingido o fim da precipitação de carbonetos, tendo em vista que a curva atinge um platô, estabiliza. Novamente, isso indica que o aumento na temperatura leva influencia diretamente na cinética de precipitação, que fica mais rápida. A autora afirma que na temperatura de 650ºC, mesmo com 30 dias ainda não é atingido o fim da precipitação.

Figura 64: curvas sigmoidais em diferentes temperaturas para a formação de carbonetos $M_{23}C_6$ na liga AISI 405.



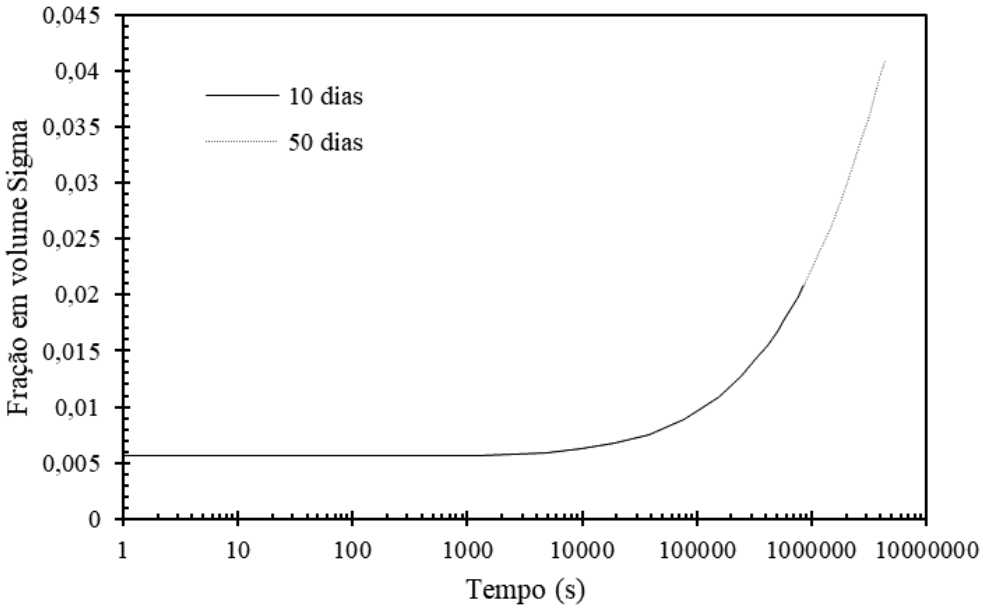
Fonte: SANTOS, 2021.

2.6.7.3 AISI 446

Santos (2021) estudou, para a liga AISI 446, apenas a precipitação de fase sigma. Dessa forma, na Figura 65 é apresentada a curva sigmoidal, a 700ºC, para a formação de sigma, nos tempos máximos de 10 e 50 dias.

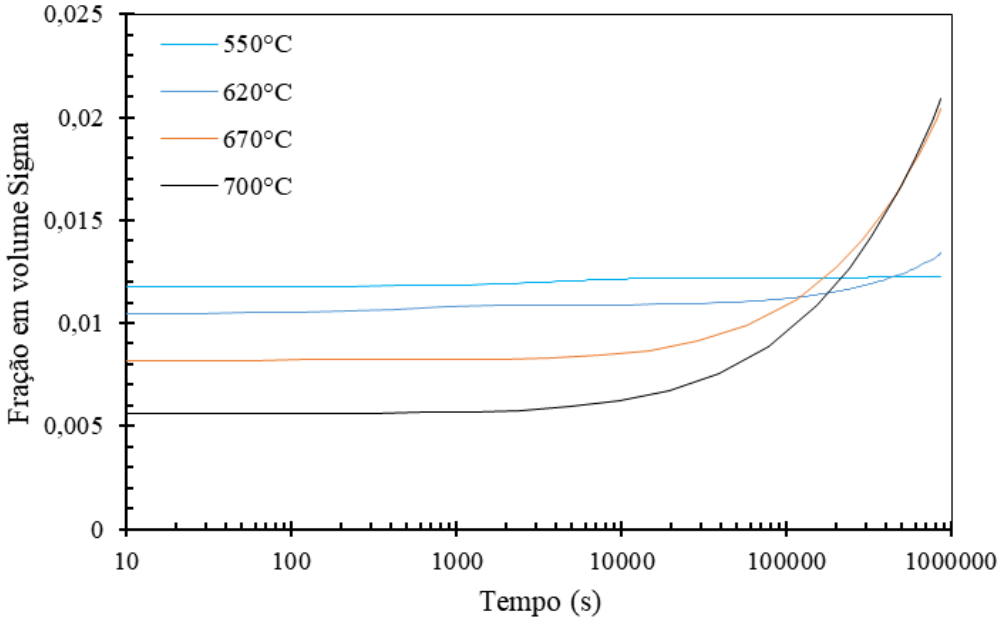
Além da temperatura de 700ºC, simulações foram feitas em outras temperaturas. Na Figura 66, são apresentados os resultados com tempo máximo de 10 dias, enquanto na Figura 67, o tempo máximo considerado foi de 50 dias. Segundo a autora, a cinética de formação de sigma é muito lenta para a liga AISI 446, o que pode ser considerado positivo para sua aplicação em altas temperaturas, no recuperador de calor. Para a temperatura de 700ºC, em que a cinética é mais rápida, o ThermoCalc® apontou a formação de aproximadamente 0,11 em fração volumétrica de sigma, enquanto os resultados para a formação de sigma no Dictra® após 50 dias apontam para a formação de apenas 0,04 em fração volumétrica.

Figura 65: curva sigmoidal para a formação de fase sigma, a 700ºC, na liga AISI 446.



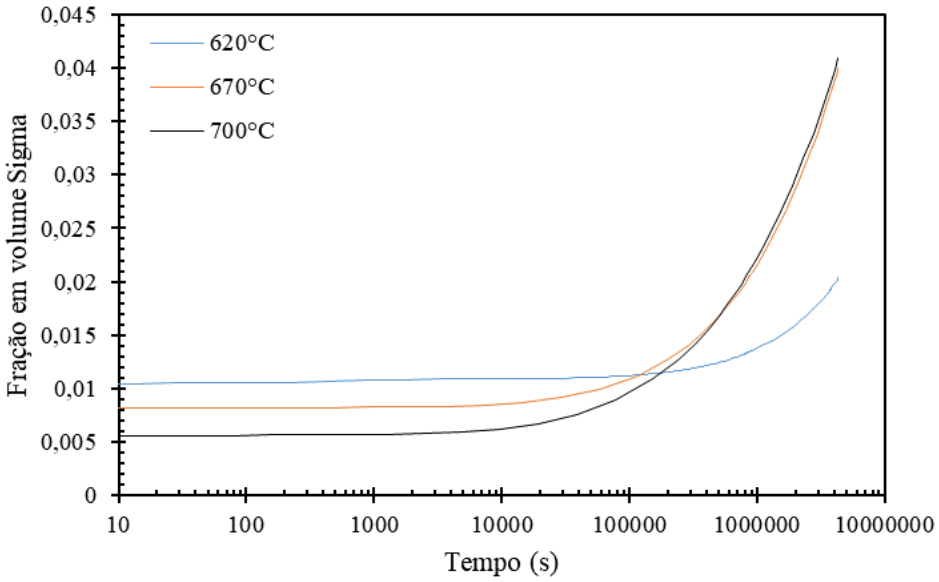
Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 66: curvas sigmoidais para formação de sigma no aço AISI 446, em diferentes temperaturas, para tempo máximo de 10 dias.



Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 67: curvas sigmoidais para formação de sigma no aço AISI 446, em diferentes temperaturas, para tempo máximo de 50 dias.



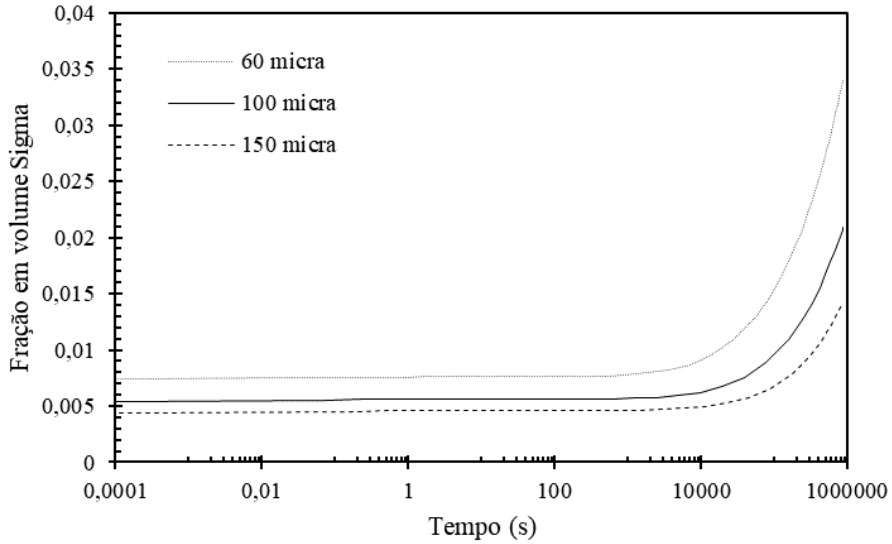
Fonte: SANTOS, 2021.

Ainda que, como já foi dito, não serão discutidas a fundo as influências de variáveis como a geometria e tamanho da partícula de fase precipitada consideradas. Entretanto, é importante apontar tais fatores. Como se observa na Figura 68, a diminuição no tamanho da célula leva a um aumento na fração volumétrica precipitada, enquanto na Figura 69, nota-se que o comportamento da sigmoidal é o mesmo quando se considera a geometria plana ou a geometria esférica, mas existe alteração cinética, pois a precipitação com a geometria esférica é significativamente mais rápida.

Comparando os resultados apresentados na Figura 66 e Figura 67 com aqueles mostrados na Figura 68 e Figura 69, nota-se que aqueles foram obtidos considerando geometria de partícula esférica e de tamanho igual a 100 μm. Ainda que no trabalho de Santos (2021) sejam apresentados resultados considerando diferentes geometrias e tamanhos de célula, este é o padrão que será utilizado em todo este trabalho, geometria esférica de tamanho igual a 100 μm, inclusive para fins de comparação com os resultados experimentais, de frações volumétricas de fases secundárias, que serão apresentados posteriormente.

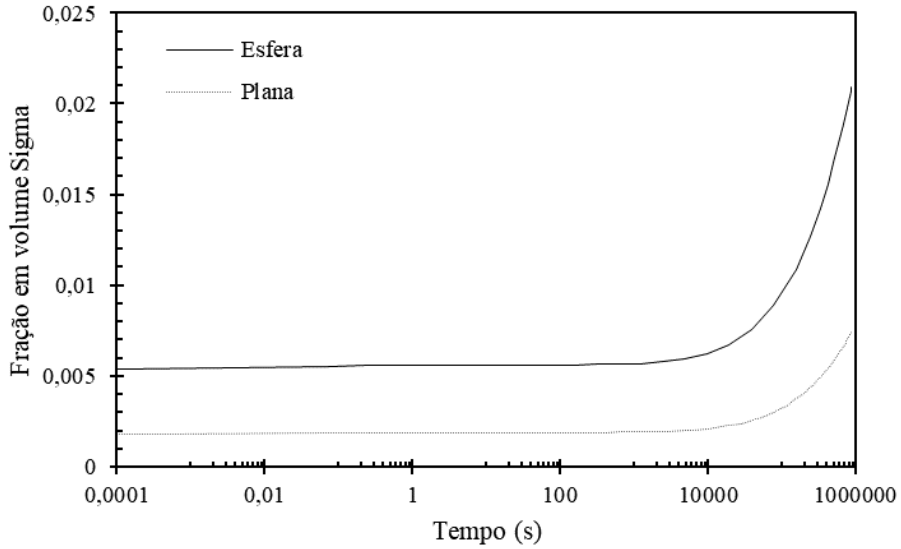
Além disso, uma observação que se faz necessária é que deve-se tomar cuidado ao utilizar as previsões para os tempos de formação de fase sigma resultantes do trabalho de Santos (2021), nos diagramas TTP (como o apresentado na Figura 80, para a liga 253 MA), pois, como a própria autora descreve, tais tempos para formação de fase sigma se dariam apenas após a completa formação de carbonetos, ou seja, não são fenômenos que ocorrem ao mesmo tempo, de forma paralela.

Figura 68: curva sigmoidal de formação de sigma a 700°C para a liga AISI 446 com diferentes tamanhos de célula.



Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 69: curva sigmoidal de formação de Sigma a 700°C para a liga AISI 446 para diferentes geometrias.



Fonte: SANTOS, 2021.

2.6.7.4 253 MA

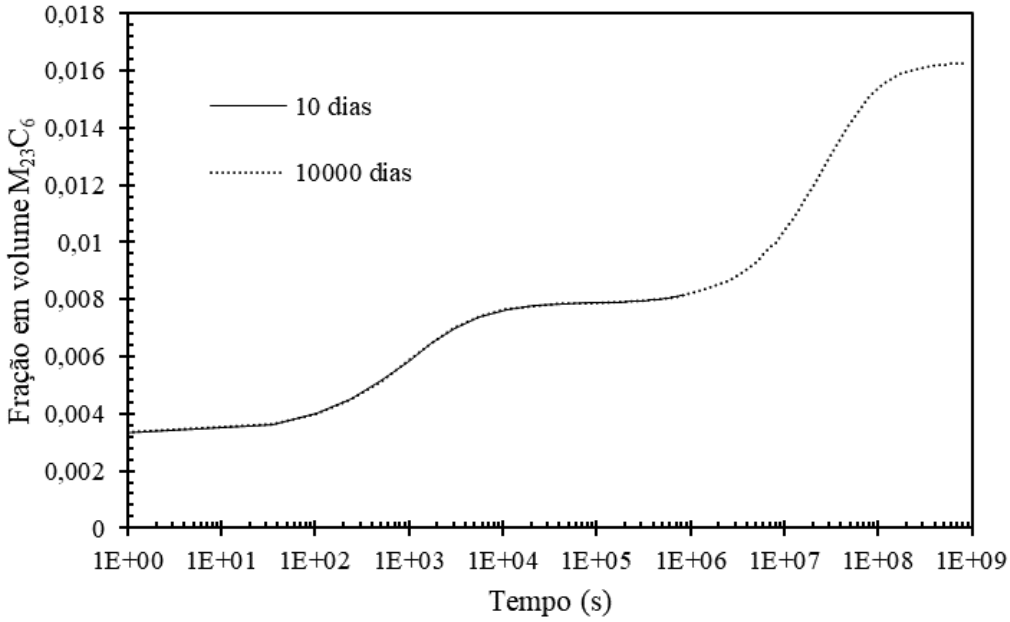
Para o aço AISI 253 MA, vale lembrar que as faixas de temperatura de solubilização e tratamento térmico para comercialização são as mesmas, em outras palavras, o aço é comercializado na condição como solubilizado. Santos (2021) descreve que para tal aço foi desconsiderado o elemento N na composição, devido a problemas associados à base de dados do software. Foi dito que a consequência disso é a formação de sigma e sua presença em temperaturas mais altas, pois sem o N não se formam os nitretos, e mais Cr fica disponível na

austenita. Para os carbonetos, a desconsideração de N não gerou mudanças significativas. A curva sigmoidal para formação de carbonetos $M_{23}C_6$ a 700ºC pode ser observada na Figura 70.

O aumento na quantidade de Cr e C nas simulações da autora indica que existe formação de $M_{23}C_6$. Simulações foram também realizadas em diferentes temperaturas, no tempo máximo de 10 dias (Figura 71) e 10.000 dias (Figura 72). A autora descreve que para o tempo máximo de 10.000 dias, apenas a 700ºC foi possível completar a formação de carbonetos, atingindo o platô. Já para o máximo de 10 dias, mesmo para 950ºC a formação não foi completa, o que só ocorreu, segundo a autora, em 1.157 dias (1e8 segundos).

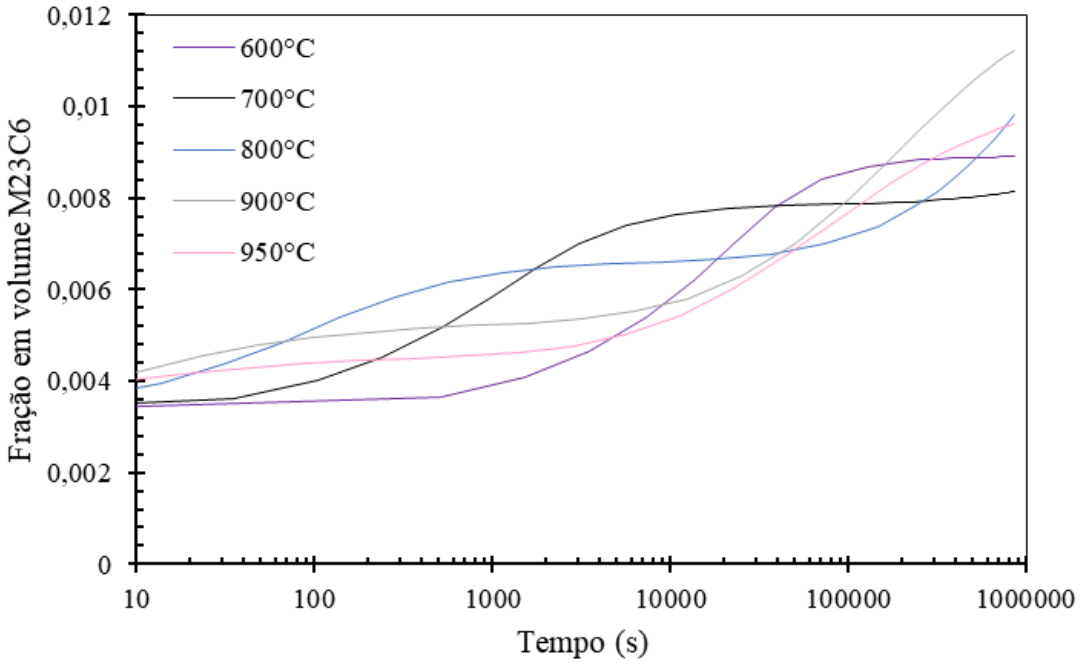
Na Figura 73, é apresentado o diagrama TTP para a precipitação dos carbonetos no aço 253 MA elaborado pela autora. No geral, o comportamento indica que, como esperado, o aumento na temperatura leva a uma cinética de precipitação mais rápida.

Figura 70: curva sigmoidal para formação de carbonetos $M_{23}C_6$, a 700ºC, na liga 253 MA.



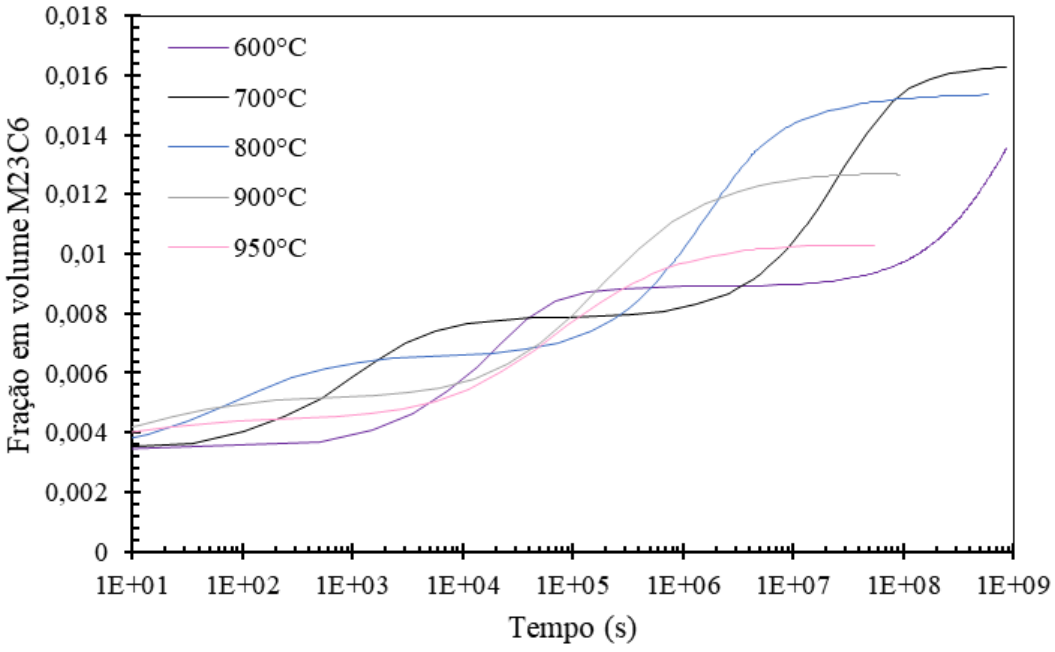
Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 71: curvas para formação de carbonetos $M_{23}C_6$ na liga 253 MA, no tempo máximo de 10 dias.



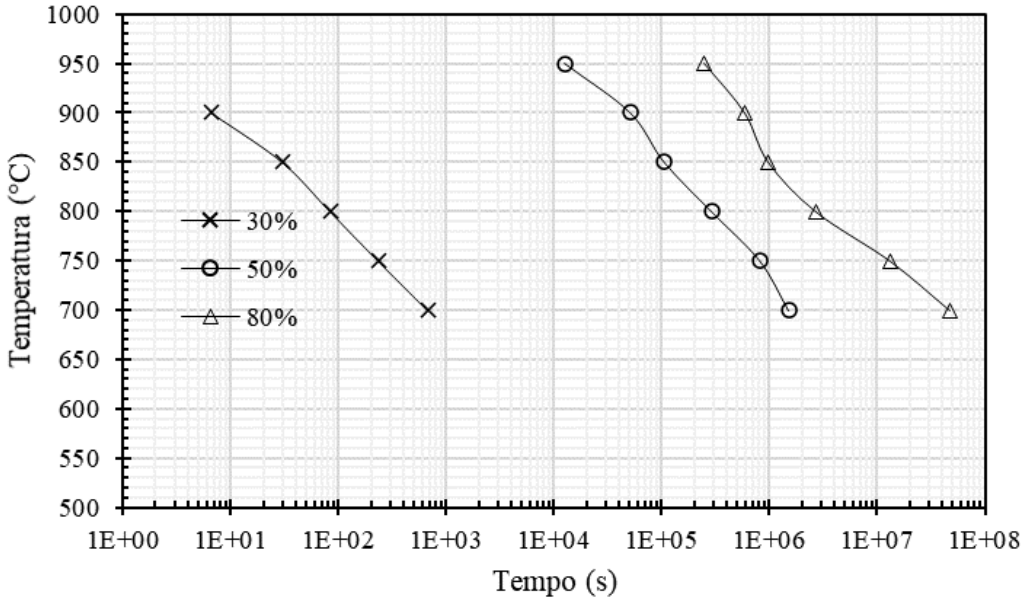
Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 72: curvas para formação de carbonetos $M_{23}C_6$ na liga 253 MA, no tempo máximo de 10.000 dias.



Fonte: SANTOS, 2021.

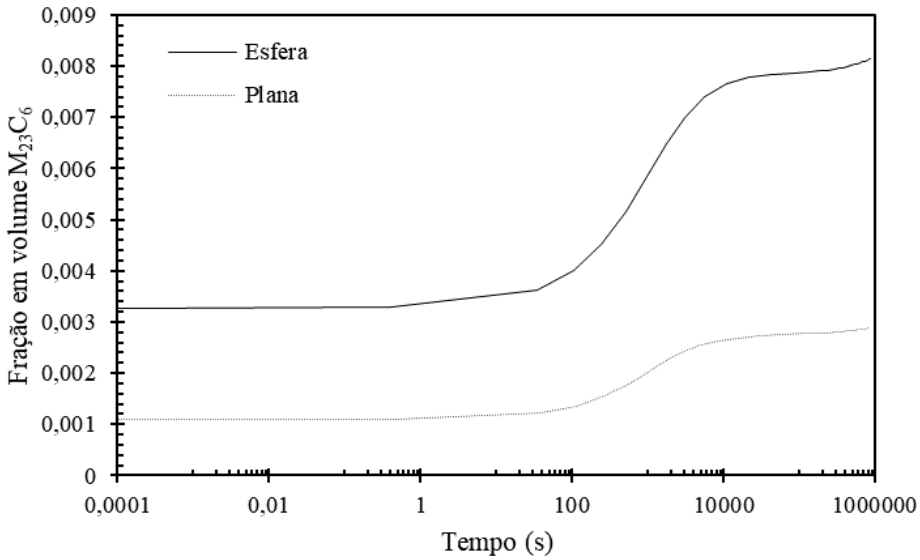
Figura 73: diagrama TTP para a formação de carbonetos $M_{23}C_6$ na liga 253 MA.



Fonte: SANTOS, 2021.

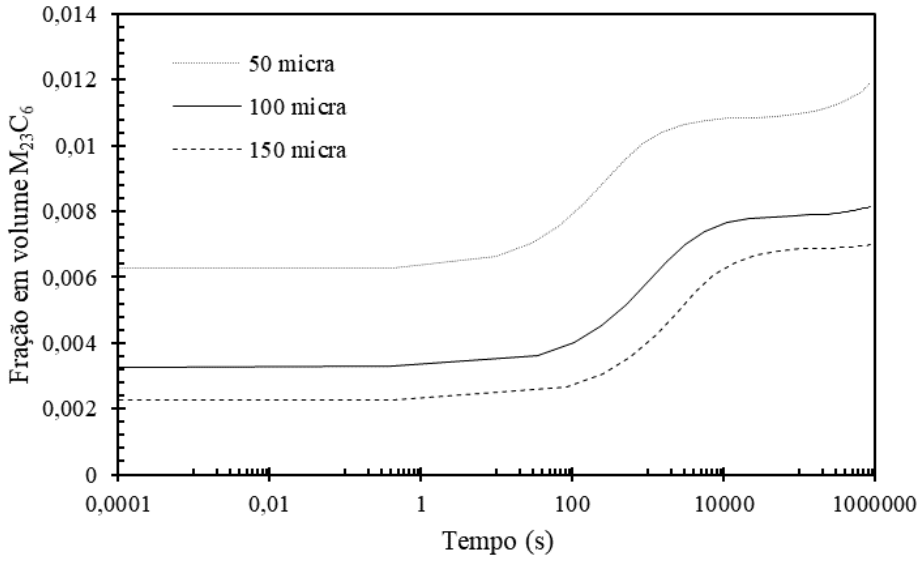
Os resultados obtidos pela autora também constatam que considerando a geometria das partículas como esférica leva a uma fração precipitada maior do que a obtida para geometria plana. Também foi discutido que o menor tamanho de célula considerado leva a uma cinética mais rápida de precipitação, apesar de o perfil ser o mesmo. Os resultados são apresentados na Figura 74 e Figura 75.

Figura 74: curva sigmoidal para formação de $M_{23}C_6$ a 700°C para a liga 253 MA para diferentes geometrias.



Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 75: curva sigmoidal de formação de $M_{23}C_6$ a 700°C para a liga 253 MA para diferentes tamanhos de células.

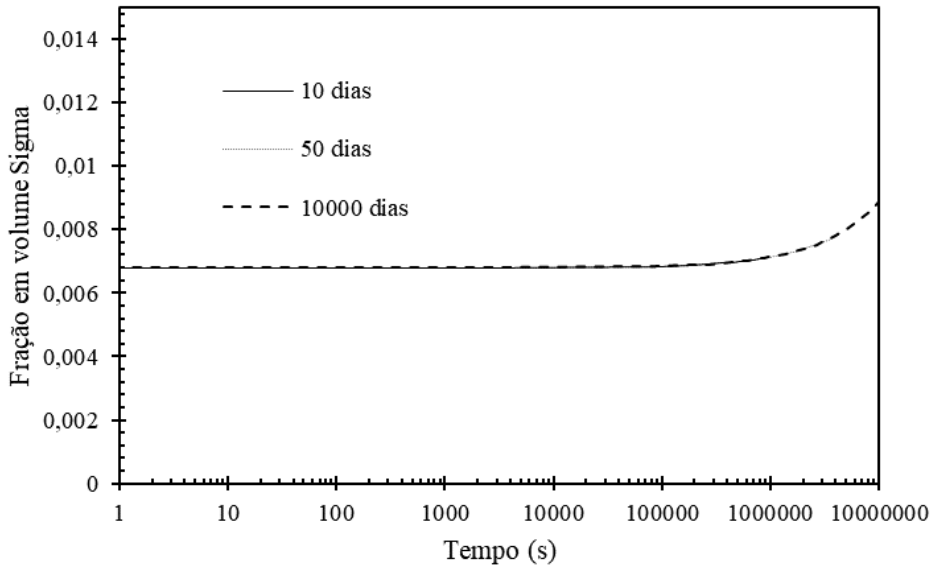


Fonte: SANTOS, 2021.

Para as simulações de precipitação de sigma, a autora descreve que, devido a problemas na base de dados, foi desconsiderada a presença de C e N na composição química da austenita, mas como a fração de sigma é muito superior à de carbonetos, pode-se assumir que a presença ou não destes elementos não influencia fortemente a formação de sigma. Os resultados obtidos para a formação de sigma a 700ºC até o tempo máximo de 10.000 dias são apresentados na Figura 76. Outras temperaturas foram simuladas, com tempo máximo de 10.000 dias (Figura 77) e os resultados indicam que mesmo com este longo tempo, não se atingiu o fim da formação de sigma, indicando cinética muito lenta. No entanto, como esperado, em temperaturas maiores a fração de sigma formada foi maior, devido à cinética mais rápida.

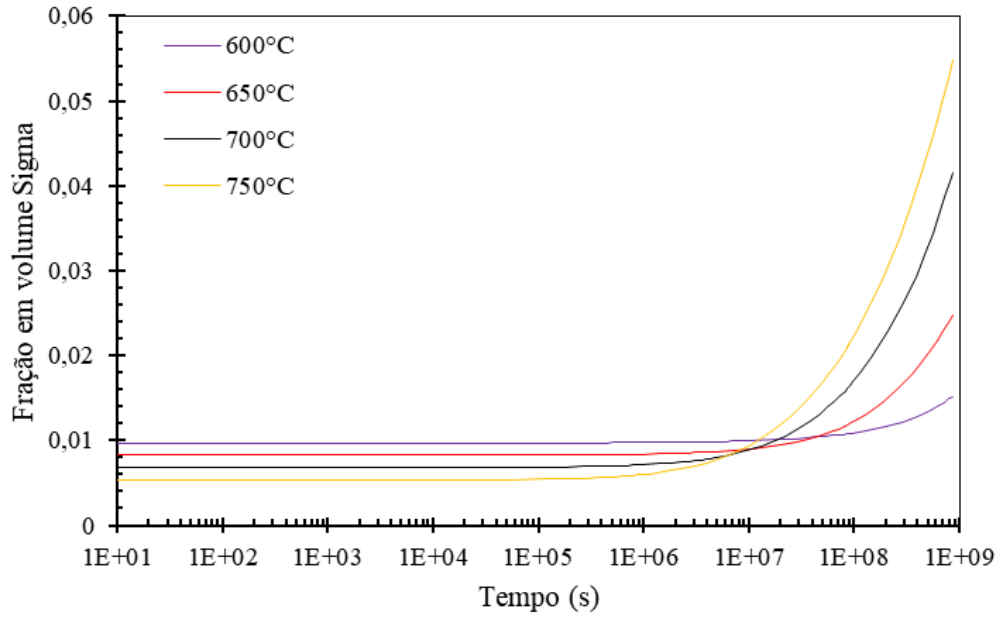
Alterando os parâmetros de simulação, tamanho e geometria da célula, novamente verifica-se sua influência na cinética de precipitação. Sendo assim, com geometria esférica e tamanho menor de célula a precipitação é favorecida, como se observa na Figura 78 e Figura 79.

Figura 76: curva para formação de sigma em aço 253 MA, a 700ºC, em diferentes tempos máximos.



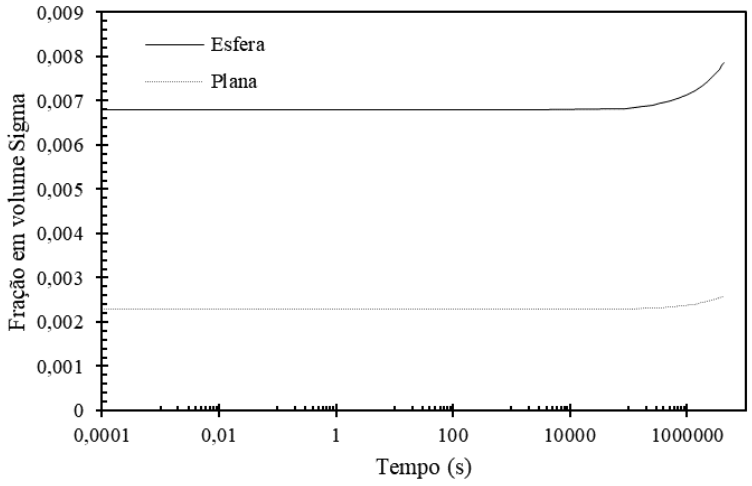
Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 77: curvas para formação de sigma em aço 253 MA em diferentes temperaturas, para o tempo máximo de 10.000 dias.



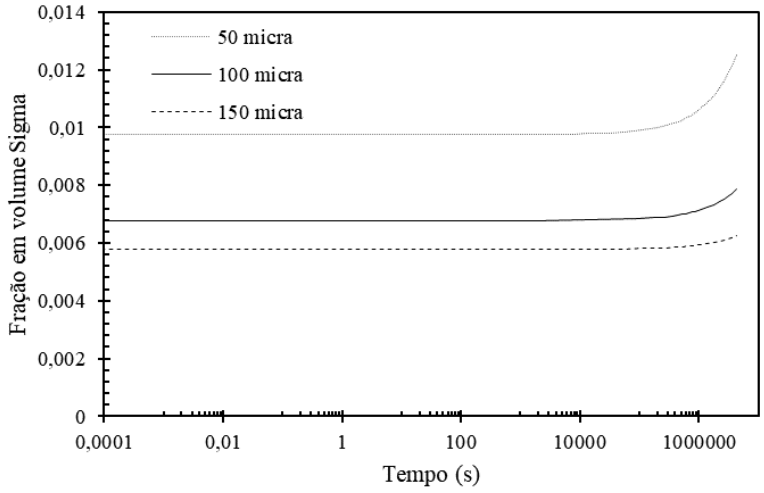
Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 78: curva sigmoidal para formação de sigma, a 700°C, para a liga 253 MA para diferentes geometrias.



Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 79: curva sigmoidal para formação de $M_{23}C_6$, a 700°C, para a liga 253 MA para diferentes tamanhos de células.

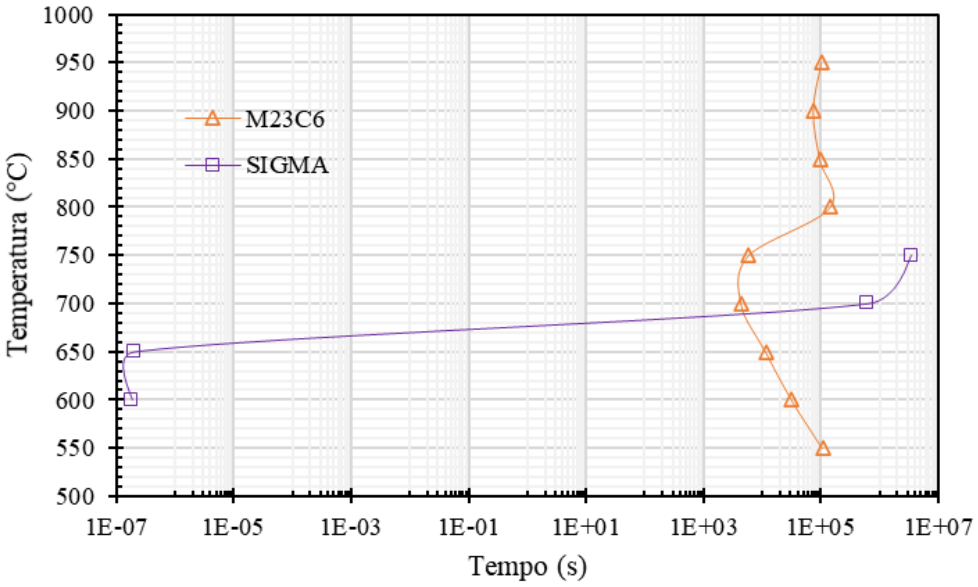


Fonte: SANTOS, 2021.

A autora também obteve o diagrama TTP para início de formação de fase sigma e carbonetos no aço 253 MA (Figura 80). Os resultados indicam que para temperaturas inferiores a 650ºC o início de precipitação de sigma ocorre antes que o de carbonetos, o que se inverte em temperaturas maiores. No entanto, não se pode afirmar que tal comportamento se mantém para maiores porcentagens formadas. Andersson e Odelstam (1988) obtiveram o valor de 3% de sigma formada após 10.000 horas a 700ºC, enquanto no trabalho de Santos (2021), o tempo para início de formação de sigma nesta temperatura é significativamente menor, igual a 2e+5 segundos. Além disso, novamente, é preciso ter cuidado ao utilizar os resultados obtidos por Santos (2021) apresentados na Figura 80, pois como já foi mencionado,

a autora descreve que, na realidade, a formação de fase sigma só deve iniciar após a precipitação dos carbonetos.

Figura 80: diagrama TTP para início da formação de carbonetos e sigma no aço 253 MA.



Fonte: SANTOS, 2021.

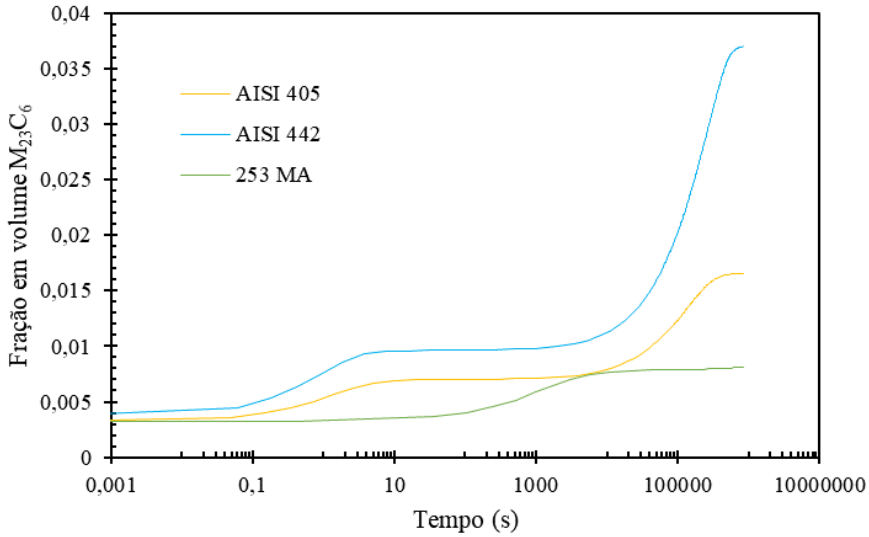
2.6.7.5 Comparações finais

Nesta seção de capítulo, são apresentados e brevemente discutidos os resultados obtidos por Santos (2021) ao comparar a cinética de precipitação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e fase sigma para os diferentes materiais abordados neste trabalho. Na Figura 81, obtida pela autora, se observam as curvas de formação de carbonetos para as ligas AISI 405, AISI 442 e 253 MA, a 700ºC, no tempo máximo de 10 dias. Nota-se que o melhor comportamento é do aço 253 MA, pois a cinética de formação de carbonetos é mais lenta. Enquanto nos 10 dias as curvas atingem o platô para as ligas AISI 405 e 442, para o 253 MA isso só ocorre para tempos de até 10.000 dias.

A autora também obteve o TTP para início de formação de carbonetos para diferentes ligas, comparando AISI 405, AISI 442 e 253 MA, apresentado na Figura 82. Como se nota, para temperaturas superiores a 660ºC, a cinética mais lenta se dá para o 253 MA, enquanto para temperaturas inferiores a 660ºC, a cinética mais lenta ocorre para o AISI 405. Em qualquer temperatura analisada, a cinética mais rápida para formação de carbonetos ocorre para a liga AISI 442. No entanto, como apontado pela autora, não se pode dizer que este seria a pior escolha de material para aplicação no recuperador de calor, pois existem outros fatores que influenciam no comportamento e desempenho do material, como por exemplo, o teor de

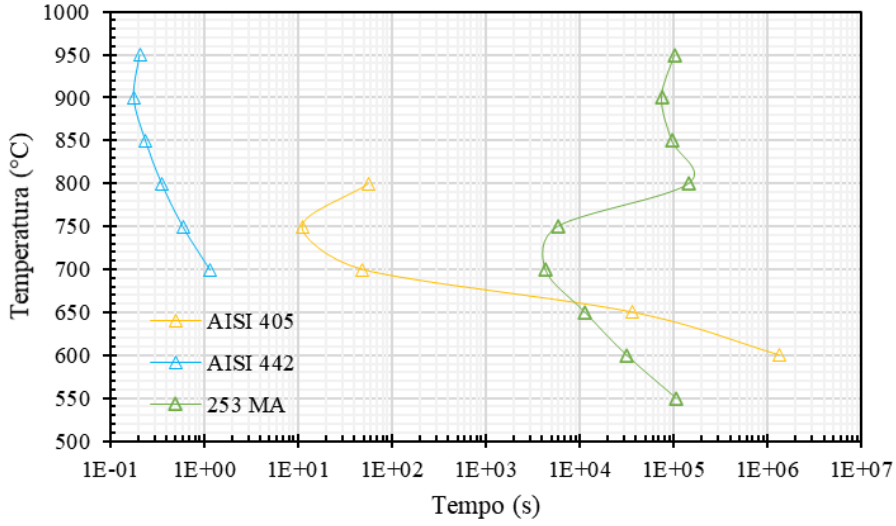
Cr na liga. A autora também obteve o TTP para a formação de 50% e 80% em volume de carbonetos, comparando as ligas AISI 442 e 253 MA, apresentado na Figura 83. Como se nota, a cinética de formação de carbonetos é mais lenta para o aço 253 MA (tanto para os 50% quanto para os 80% em volume de carbonetos), sendo preferível a sua utilização, ao invés da liga AISI 442.

Figura 81: curva para formação de carbonetos comparando diferentes ligas, a 700ºC, para o tempo máximo de 10 dias.



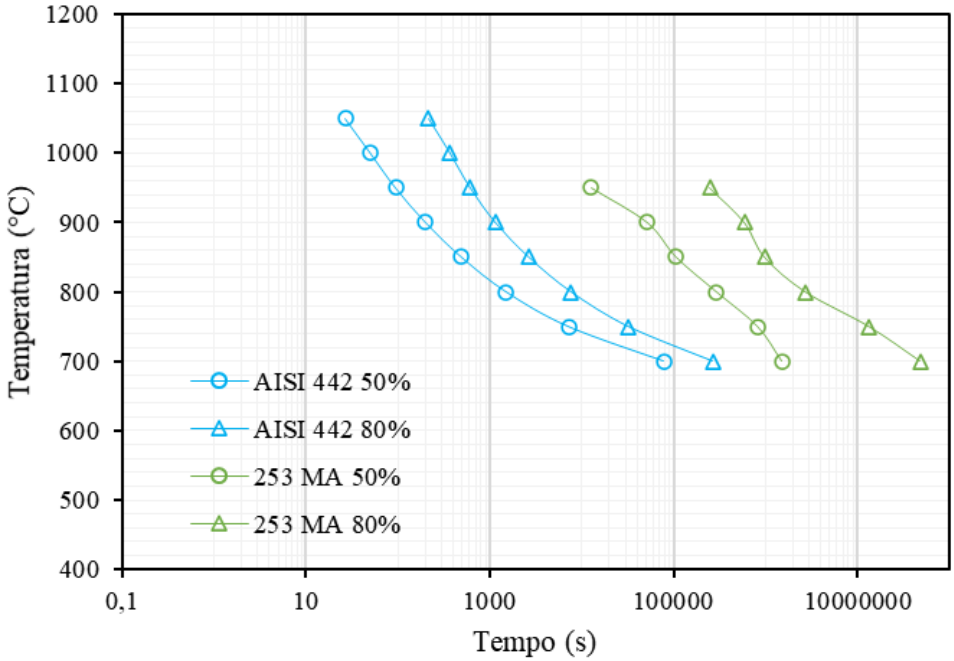
Fonte: SANTOS, 2021.

Figura 82: diagrama TTP para início da formação dos carbonetos em diferentes ligas.



Fonte: SANTOS, 2021.

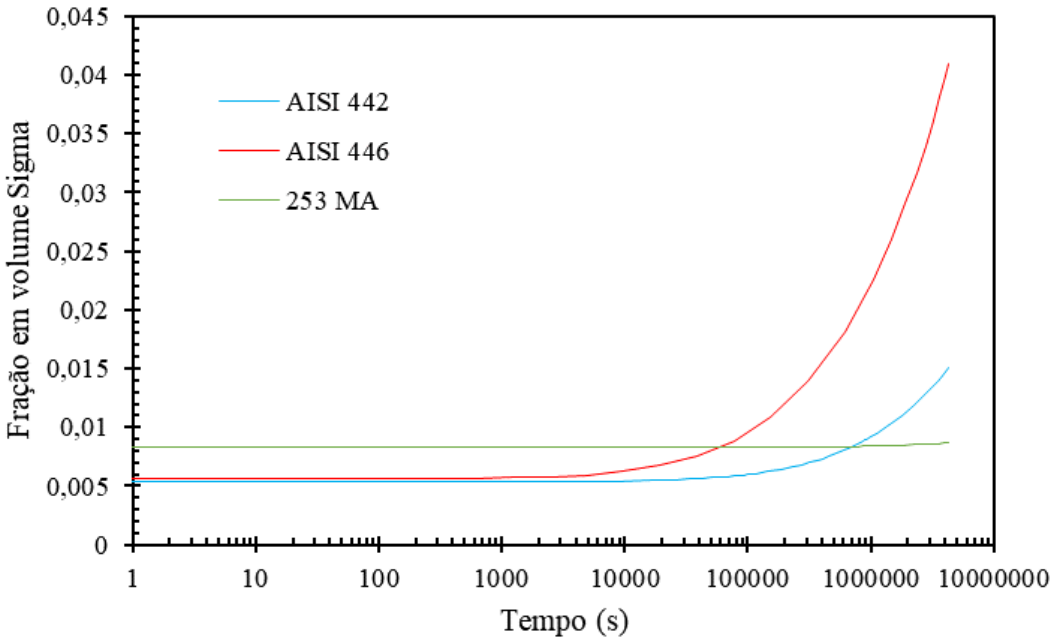
Figura 83: diagrama TTP para a formação de carbonetos nas ligas AISI 442 e 253 MA.



Fonte: SANTOS, 2021.

A autora também realizou a análise comparativa para a formação de sigma entre as ligas AISI 442, AISI 446 e 253 MA, a 650ºC, no tempo máximo de 50 dias. Os resultados, apresentados na Figura 84, indicam que a liga 253 MA apresenta melhor comportamento, devido à cinética mais lenta de formação de sigma quando comparada às ligas AISI 442 e AISI 446, ainda que a fração volumétrica máxima formada em equilíbrio de sigma para a liga 253 MA seja maior que a fração formada para a liga AISI 442, e menor que para a liga AISI 446 (Figura 54). Este comportamento é esperado, pois a precipitação de fase sigma é muito mais lenta nos aços inoxidáveis austeníticos do que é nos ferríticos, com centenas ou até milhares de horas necessárias para ocorrer a formação de pequenas frações volumétricas desta fase (SEDRIKS, 1996; JUNIOR, REICK e PADILHA, 2000).

Figura 84: curva de formação de sigma para as ligas AISI 442, AISI 446 e 253 MA, a 650ºC, no tempo máximo de 50 dias.



Fonte: SANTOS, 2021.

2.7 ESTUDO DE CASO

Neste capítulo é apresentado o estudo de caso, que levou à realização de trabalho de iniciação científica e motivou também o desenvolvimento deste trabalho de conclusão de curso.

Como abordado anteriormente, a aplicação das ligas apresentadas e discutidas neste trabalho é para operação em recuperador de calor de siderúrgica, na forma de fileiras de tubos. O equipamento (recuperador de calor), foi colocado em operação em 2006, originalmente com as ligas AISI 405, AISI 409 e AISI 442 em fileiras de tubos em diferentes regiões do equipamento. Em 2011, houve falha em um dos componentes e posterior substituição da liga AISI 442 pela liga AISI 446, utilizada até os dias atuais. Os outros materiais continuam em operação no equipamento desde 2006. Uma região de falha pode ser observada na Figura 85.

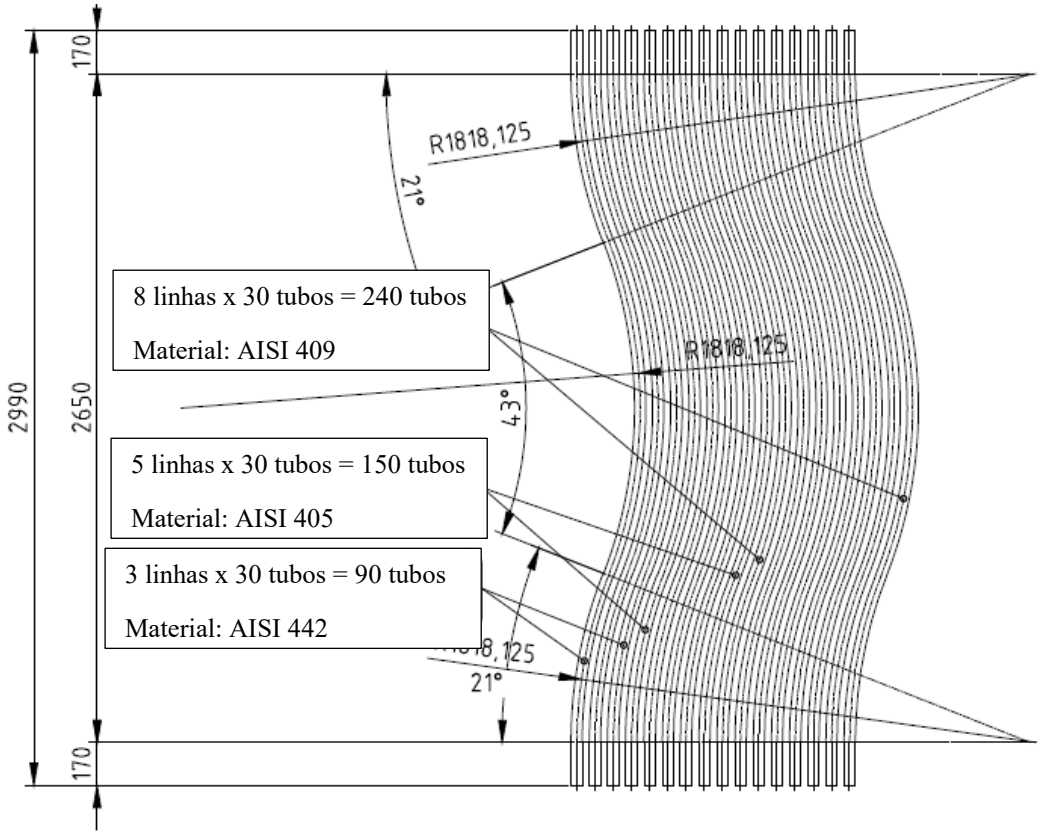
Vale ressaltar que, devido à ocorrência de falha após os anos de uso, se justifica a importância e por isso, preocupação com a correta seleção de material para aplicação neste tipo de equipamento, de modo a aumentar o tempo de serviço ou a vida útil dos materiais em operação no recuperador.

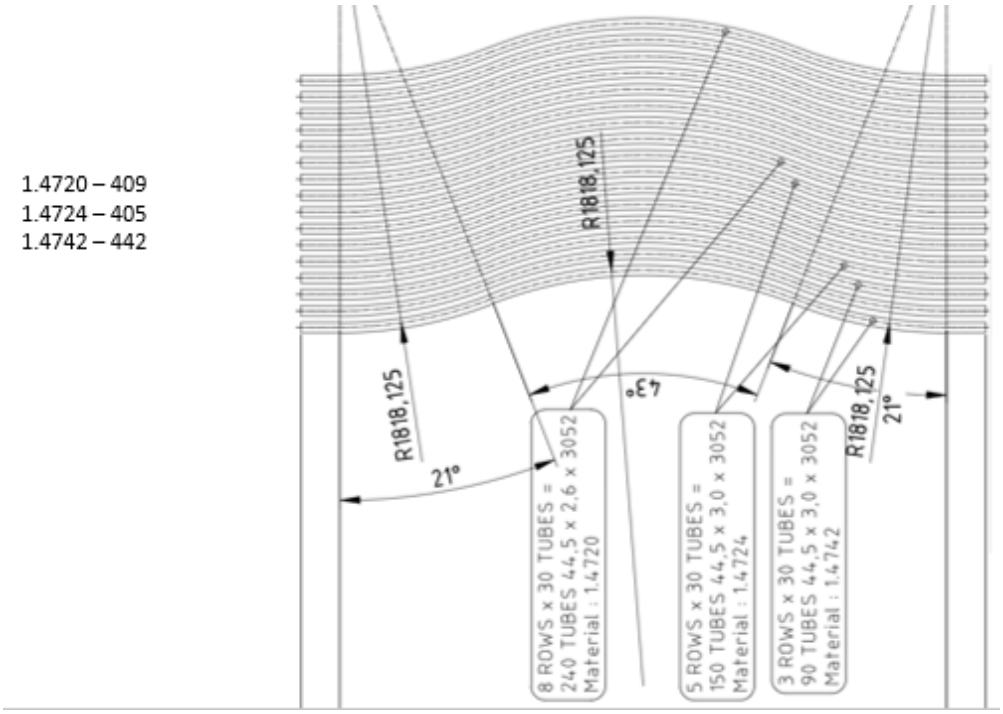
Figura 85: equipamento após 12 anos de uso em usina siderúrgica, evidenciando uma região de falha.

Fonte: imagem cedida pela empresa Sandvik Materials Technology Ind. e Com. Ltda.

A disposição dos tubos em desenho técnico do equipamento pode ser observada na Figura 86 e no equipamento real na Figura 87. Nesta figura se observam diferentes regiões demarcadas em vermelho. Os materiais dos tubos 2 e 6, tubos 1 e 5, e tubos 3 e 7 se referem aos mesmos feixes de tubos, do mesmo equipamento, mas em laterais diferentes e, portanto, correspondem, os pares, aos mesmos materiais. Esta informação foi confirmada pela siderúrgica, onde o recuperador é utilizado. Sendo assim, as regiões correspondentes aos tubos 2 e 6 são compostas por fileiras de tubos de aço AISI 409 (DIN 1.4720). As regiões correspondentes aos tubos 1 e 5 são compostas por fileiras de tubos de aço AISI 442 (DIN 1.4742), posteriormente trocados por AISI 446, conforme especificações de projeto. Como se observa, os pedaços 1, 2 e 3 correspondem a regiões diferentes no comprimento, dos mesmos tubos. As regiões de tubos 3 e 7 correspondem à aço-carbono e, ligas que não são objeto de estudo deste trabalho, pois não são ligas de aços inoxidáveis.

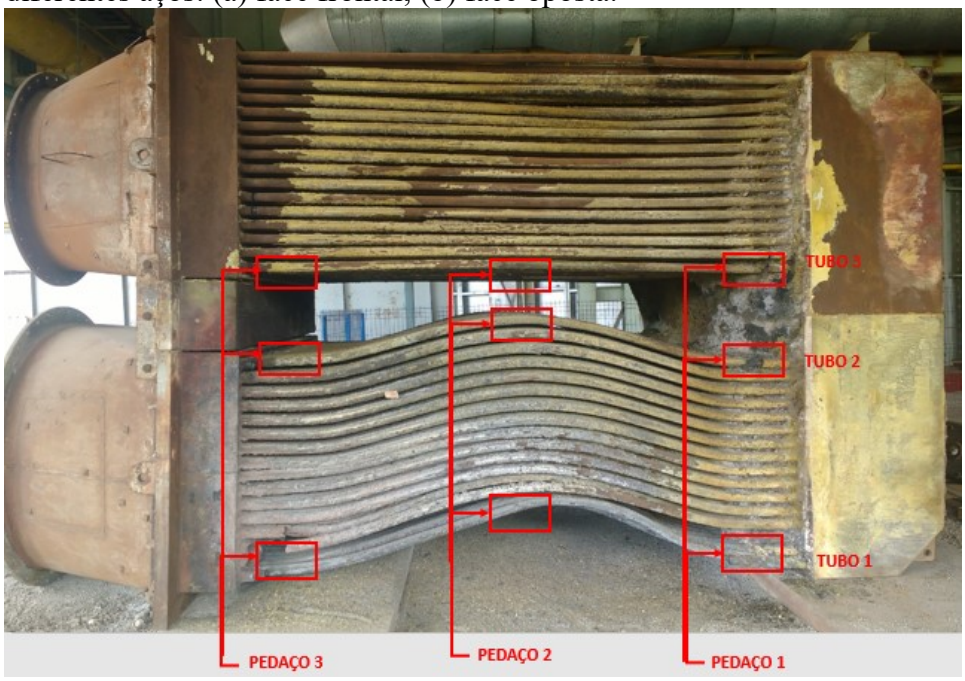
Figura 86: desenho técnico do equipamento, com descrição da quantidade e posições dos tubos de diferentes materiais.



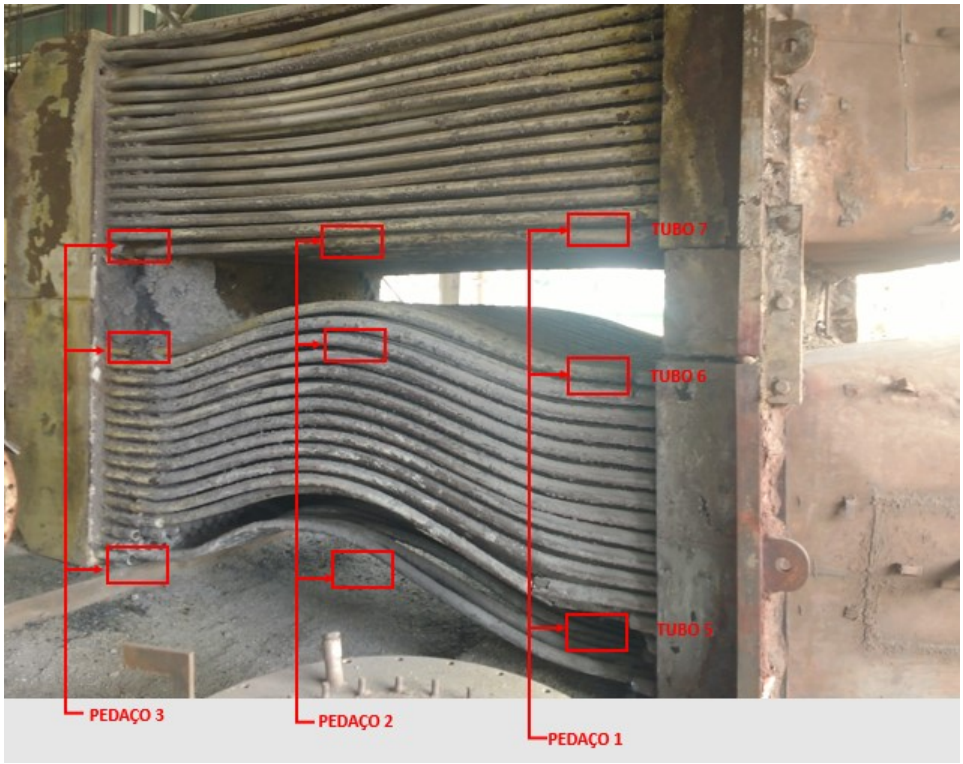


Fonte: imagem cedida pela empresa Sandvik Materials Technology Ind. e Com. Ltda.

Figura 87: recuperador de calor com indicação das regiões de localizações dos tubos de diferentes aços: (a) face frontal; (b) face oposta.



(a)



(b)

Fonte: imagem cedida pela empresa Sandvik Materials Technology Ind. e Com. Ltda.

Quanto às temperaturas, será utilizada como base a situação de operação que envolve a maior faixa de temperaturas e, ao mesmo tempo, a que envolve as maiores temperaturas

atingidas pelo metal, configurando a situação normal mais crítica de operação. Neste caso, utiliza-se no recuperador uma mistura de gases GN + BFG, sendo este o gás de combustão. A temperatura de entrada deste gás no equipamento é igual a 866ºC e a temperatura de saída é igual a 524ºC. Este é o gás que se origina da coqueria/alto-forno, e entra em contato com a superfície externa dos tubos. Já o ar, que circula no interior dos tubos (e que será aquecido, para ser aproveitado na laminação), apresenta temperatura de entrada de 20ºC, e a temperatura de saída igual a 540ºC. Nessas condições, segundo as informações recebidas pela empresa, o intervalo de temperaturas no metal (ou seja, a temperatura dos tubos) varia de 271ºC até 701ºC. Essa condição é normal de operação, padrão, e, portanto, estas são as temperaturas consideradas neste trabalho, principalmente a temperatura máxima. Isso significa que, para este trabalho, não será considerada uma condição anormal, em que pode ocorrer tamponamento ou superaquecimento dos tubos, pois estas seriam condições especiais, que fogem à normalidade de operação.

Sendo assim, é conhecido o intervalo de temperaturas de operação dos tubos no recuperador. No entanto, não foi informada a temperatura atingida pelos diferentes feixes de tubos nas diferentes regiões, ou seja, não se sabe a temperatura de cada material em operação no recuperador, até porque essas temperaturas não são constantes. O que se sabe é que não existe um controle de temperatura muito preciso e eficiente (o que de fato não seria possível, considerando a larga faixa de temperaturas em que o equipamento opera e a qual está submetido). Por esse motivo, a fim de definir tais temperaturas, que serão importantes para análises futuras, algumas considerações serão feitas e explicadas. Observando as Figura 86 e Figura 87 e comparando com o esquema apresentado na Figura 3, nota-se que a região dos tubos 1 e 5, compostas pela liga AISI 442, é aquela diretamente em contato inicial com o gás de combustão na entrada, em alta temperatura, e, por isso, considera-se que este material é aquele que opera em situação mais crítica, em que o metal atinge maiores temperaturas. Seguindo o mesmo raciocínio e considerando que, devido à troca de calor, a temperatura do gás de combustão vai diminuindo na medida em que este circula por e atravessa o equipamento, a temperatura dos tubos de AISI 405 deve ser menor que a dos tubos de AISI 442 (atualmente, AISI 446), porém maior que a dos tubos de AISI 409. Por fim, as temperaturas a que estão submetidos os tubos de aço-carbono são as menores, pois a temperatura do gás de combustão, após circular pelas fileiras de tubos de AISI 442, AISI 405 e AISI 409, é muito menor. Além disso, nessa região existe a entrada de ar frio, a 20ºC, circulando no interior dos tubos. Considerou-se o intervalo de 20ºC a 701ºC para todas as regiões de tubos do equipamento, incluindo os tubos de aço-carbono. Além disso, assumiu-se

que o intervalo de temperaturas ao qual os feixes de aço-carbono estão submetidos é maior, enquanto o intervalo de temperaturas ao longo dos tubos de todos os aços inoxidáveis é menor. Dessa forma, os intervalos de temperaturas considerados para cada uma das regiões, com tipos de aços diferentes, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: considerações para os intervalos de temperatura a que estão submetidos os aços nas diferentes regiões do recuperador de calor.

Regiões	**Materiais**	**Faixa de temperaturas (ºC)**
Tubos 3 e 7	Aço-carbono ST37	20-550
Tubos 2 e 6	AISI 409	550-600
---	AISI 405	600-650
Tubos 1 e 5	AISI 446 Substituiu AISI 442	650-701

Fonte: Autor.

Vale ressaltar que os intervalos de temperatura mostrados na Tabela 10 podem não ser respeitados durante todo o tempo de operação do equipamento. Em outras palavras, estas são as faixas de temperaturas em que as regiões do equipamento operam normalmente, isto é, as temperaturas às quais os materiais estão submetidos na maior parte do tempo. No entanto, isso não significa que em momento algum ao longo dos anos de operação as temperaturas não foram diferentes, mais baixas ou mais altas do que as sugeridas na Tabela 10. Portanto, é importante lembrar que nesse estudo de caso os materiais não estão submetidos a temperaturas constantes ao longo de todo o tempo em operação, sendo os tratamentos térmicos de envelhecimento realizados neste trabalho com as ligas AISI 446 e 253 MA foram sempre isotérmicos. Isso foi feito tendo em vista a impossibilidade de reproduzir, em laboratório, as variações de temperatura às quais os materiais estão sujeitos em operação (além do que estas não são bem conhecidas), além do interesse que existe, por parte do autor, na observação de resultados obtidos com tratamentos isotérmicos de envelhecimento nos materiais.

3 METODOLOGIA

Foram fornecidas para análise 18 partes de tubos após anos em operação em recuperador de calor de usina siderúrgica, como mostram as indicações em vermelho na Figura 87. Sendo assim, são 18 pedaços de tubos, de 3 materiais diferentes. No entanto, o aço-carbono não foi analisado ou sequer apresentado (o que exclui os tubos 3 e 7, partes 1, 2 e 3 de cada um). Portanto, restam 12 amostras para análise, das ligas AISI 446 e AISI 409. Imagens das partes dos tubos como fornecidas são mostradas na Figura 88 a Figura 91. O diâmetro externo destes tubos é de, aproximadamente, 4,5 cm. Vale notar que a coloração das partes do tubo 1 na Figura 88 parecem mais escuras, mas na realidade isso ocorre, pois, as fotografias, neste caso, foram obtidas com os tubos úmidos.

Os tubos de aços 253 MA e AISI 446 como fornecidos, ou seja, sem tempo de uso foram obtidos como doação pela empresa Sandvik Materials Technology Ind. e Com. Ltda. As partes dos tubos doadas e disponibilizadas para análise neste trabalho podem ser vistas na Figura 92, sendo que as dimensões são diferentes e facilmente distinguíveis visualmente: o tubo de maior espessura e menor diâmetro (comumente para tubos se usa “OD”, do inglês “*outside/outer diameter*”, ou seja, diâmetro externo, especificado em polegadas), aproximadamente igual a 2,5 cm, é da liga 253 MA, enquanto o tubo de menor espessura e maior diâmetro externo, aproximadamente igual a 4,5 cm, é da liga AISI 446. As composições químicas (% em massa) de todos os aços para aplicação em recuperador de calor são apresentadas na Tabela 11.

Foi informado pelo fabricante que, aqui no Brasil, as ligas 253 MA e AISI 446 são as únicas ligas refratárias disponíveis para estudo neste trabalho de conclusão de curso e, portanto, os procedimentos experimentais e obtenção de resultados após os tratamentos isotérmicos de envelhecimento se limitarão a estes materiais.

O aço AISI 446 é utilizado atualmente em recuperador de calor de usina siderúrgica, nas regiões de mais altas temperaturas. Já o aço 253 MA, apesar de ser utilizado para aplicações em altas temperaturas, ainda não está em operação neste tipo de equipamento e, sendo assim, tal possiblidade de aplicação é avaliada neste trabalho, inclusive para possível substituição da liga AISI 446. No entanto, vale ressaltar que, segundo a Sandvik Materials Technology Ind. e Com. Ltda., não existem registros de venda de AISI 446 para utilização em tal equipamento diretamente com a siderúrgica, mas ainda existe a possibilidade de a transição ter sido feita por terceiros, indiretamente. Acredita-se que isso não vá interferir no desempenho do material, afinal se trata da mesma liga, mas fica como observação para a posterior

comparação das condições da liga AISI 446 como fornecida e desta liga após os anos em operação no recuperador de calor.

Figura 88: imagens das partes do tubo 1 como recebidas. As numerações indicam o pedaço, de região que pode ser vista na Figura 87.

Fonte: Autor

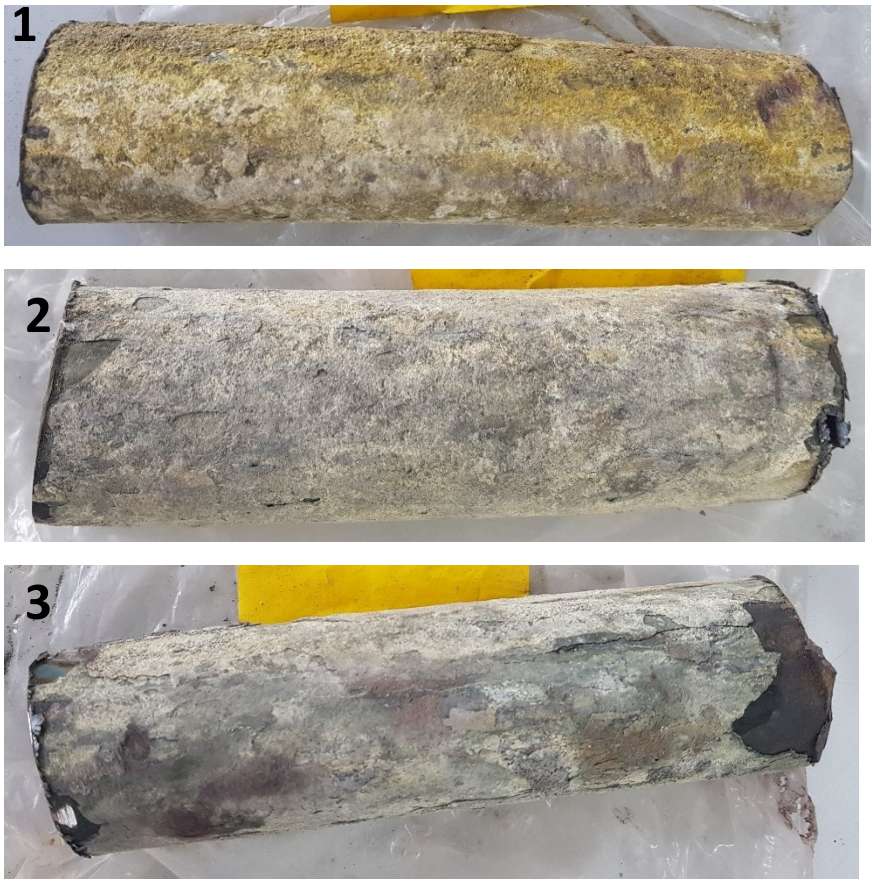
Figura 89: imagens das partes do tubo 2 como recebidas. As numerações indicam o pedaço, de região que pode ser vista na Figura 90.

Fonte: Autor.

Figura 90: imagens das partes do tubo 5 como recebidas. As numerações indicam o pedaço, de região que pode ser vista na Figura 90.

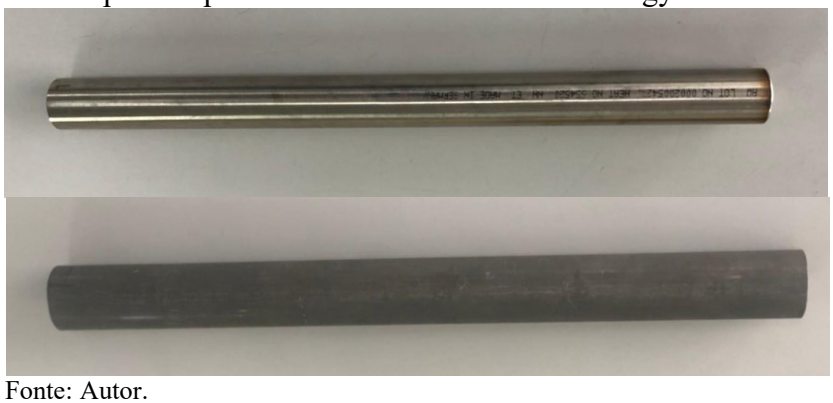
Fonte: Autor.

Figura 91: imagens das partes do tubo 6 como recebidas. As numerações indicam o pedaço, de região que pode ser vista na Figura 90.



Fonte: Autor.

Figura 92: tubos sem uso das ligas 253 MA (acima) e AISI 446 (abaixo), como fornecidos, doados pela empresa Sandvik Materials Technology Ind. e Com. Ltda.



Fonte: Autor.

Tabela 11: composições químicas (% em massa) de todos os aços para aplicação em recuperador de calor.

Liga	Cr	Ni	Mn	N	C	Si	Ti	P	S	Al	Ce[7]
AISI 405 (UNS S40500)	11,5-14,5	≤0,5	≤1,0	-	≤0,08	≤1,0	-	≤0,04	≤0,03	0,10-0,30	-
AISI 409 (UNS S40900)	10,5-11,7	≤0,5	≤1,0	6 x $C_{mín}$	≤0,08	≤1,0	≤0,75	≤0,045	≤0,03	-	-
AISI 442 (UNS S44200)	18-23	0,6	≤1,0	-	≤0,20	1,0	-	≤0,04	≤0,04	-	-
253 MA (UNS S30815)	21	11	≤0,8	0,17	0,08	1,6	-	≤0,04	≤0,03	-	0,05
AISI 446 (UNS S44600)	26,5	-	0,8	0,2	≤0,2	≤1,0	-	≤0,03	≤0,015	-	-

Fonte: ASTM A268/A268M-10R, 2016; ASTM A176, 1999; SANDVIK, 2019 e SANDVIK, 2017.

Foram realizadas simulações termodinâmicas utilizando software ThermoCalc® com a base de dados TCFE9, disponível no Centro Universitário FEI, para previsão das fases em equilíbrio nas temperaturas entre 0ºC e 1000ºC, que compreende a faixa de temperaturas de operação do equipamento, que, como já foi apresentado, na condição de maior variação é de 271ºC até 701ºC (temperatura no metal). A obtenção de tais simulações é essencial para que seja possível a comparação dos resultados teóricos aos experimentais, obtidos em laboratório. No entanto, ressalta-se novamente o cuidado necessário ao utilizar dados de simulações no software ThermoCalc® obtidos em temperaturas abaixo dos 400ºC, devido à imprecisão relacionada à base de dados. Dessa forma, valores de porcentagens de fase sigma formada em temperaturas inferiores a 400ºC podem conter erros.

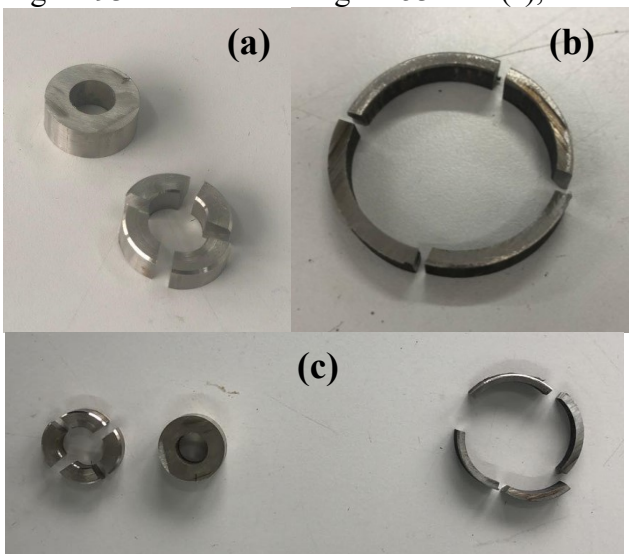
Uma vez obtidos os tubos, foram feitos cortes inicialmente na seção transversal, de modo a obter uma tira de seção circular. Depois novos cortes foram realizados na seção longitudinal desta tira, de modo a ser obter amostras menores, em formato aproximado de "meia-lua" (Figura 93). Esse foi o formato final das amostras.

Após os cortes e obtenção das amostras, algumas das amostras foram destinadas à análise de difratometria de raios X em equipamento difratômetro de raios X Shimadzu XRD-7000 do CDMatM-FEI realizadas com radiação de Cu-Kα e monocromador de Ni, varrendo-se

[7] O Ce é adicionado na forma de "*mischmetal"*, uma mistura de terras-raras em forma metálica, contendo 50% em Ce, sendo o restante principalmente lantânio e neodímio.

ângulos de difração 35°< 2θ <120°, a velocidade de 1°/min e amostragem a cada 0,04°. A fonte de raios-X foi excitada a 30 kV e 30 mA. Para a obtenção dos resultados dessa pesquisa foram realizadas análises em DRX para as amostras das ligas AISI 409 e AISI 446 após os anos de operação em recuperador de calor (desde 2006 e 2011, respectivamente), e também das ligas AISI 446 e 253 MA após 2 meses de tratamento isotérmico a 700ºC, a fim de ser possível a identificação das fases secundárias presentes nos materiais. Esta condição de tratamentos térmicos foi escolhida para as análises por difratometria de raios-X tendo em vista a quantidade relevante, que será apresentada e discutida posteriormente, de fases secundárias formadas nos materiais. Foi necessária a remoção das camadas de óxidos presentes nos materiais por meio de lixamento até 80 *mesh* nos materiais, com acabamento até 220 *mesh*, para que fossem possíveis as análises por DRX.

Figura 93: amostras das ligas 253 MA (a), AISI 446 (b) e de ambas (c) após os cortes.



Fonte: Autor.

Para a realização dos tratamentos isotérmicos de envelhecimento, as amostras foram separadas em pares, uma amostra de cada material, e presas juntas em uma amarração, de forma a facilitar a retirada das amostras dos fornos após cada tempo de tratamento finalizado. O resultado de tal procedimento é mostrado na Figura 94.

Figura 94: disposição das amostras juntas, em um par (esquerda), e formato final dos pares de amostras na amarração feita (direita).

Fonte: Autor.

As temperaturas de tratamentos térmicos de envelhecimento foram definidas tendo como base principalmente os diagramas de equilíbrio para as duas ligas e as temperaturas de operação dos materiais no recuperador de calor. Com os diagramas de equilíbrio e comparações realizados por Santos (2021) apresentados e discutidos anteriormente, principalmente na seção 2.6.7 da revisão bibliográfica deste trabalho, além dos diagramas elaborados pelo autor deste trabalho, semelhantes aos resultados de Santos (2021), que são apresentados posteriormente, foram definidas duas temperaturas para a realização dos tratamentos térmicos: 600ºC e 700ºC. A primeira temperatura foi escolhida pois é próxima das temperaturas em que existe a maior fração de fase sigma e carbonetos em equilíbrio na microestrutura de ambos os materiais. Já a temperatura de 700ºC foi escolhida pois é mais próxima à temperatura máxima dos materiais quando em operação no recuperador, pois, como já foi visto, o aço AISI 446 é atualmente utilizado na região de maior temperatura no recuperador, a primeira que entra em contato com o gás de combustão quente, e atinge a temperatura máxima de 701ºC no metal, segundo as informações. O aço 253 MA, apensar de ainda não utilizado, é estudado para aplicação na mesma região em que atualmente é empregado o AISI 446, possivelmente para substituir este e, portanto, trabalharia, em operação, nas mesmas condições que o AISI 446.

Quanto aos tempos de tratamentos, optou-se por realizar diferentes tempos de tratamentos nas amostras dos dois materiais, com o objetivo de investigar a evolução na precipitação de fases secundárias e as alterações na microestrutura dos materiais. Dessa forma, foram definidos 4 tempos de tratamentos isotérmicos: 15 dias, 2 meses, 4 meses e 5 meses de envelhecimento.

Dessa forma, para este projeto foram utilizados dois fornos tubulares, mostrados na Figura 95, mantidos a temperaturas constantes ao longo de todo o tempo de tratamento. Um forno foi programado para 600ºC e outro para 700ºC. É importante notar que os tratamentos de envelhecimento foram realizados sob vácuo, a fim de evitar oxidação excessiva das amostras, tendo em vista principalmente os longos tempos de tratamentos. Além disso, a realização dos tratamentos sob vácuo permitiu que as variáveis analisadas fossem exclusivamente as composições químicas das duas ligas e os parâmetros dos tratamentos térmicos (tempos e temperaturas). Os fornos foram carregados com as amostras, organizadas em pares (uma amostra de cada material) como mostra a Figura 94. Ao todo foram cortadas 16 amostras, 8 de cada material, organizadas em 8 pares, sendo que 4 destes foram carregados em cada forno. Em cada retirada foram 4 novas amostras disponíveis para análise, uma de cada material, em 2 temperaturas diferentes, para dado tempo de envelhecimento. As amostras foram todas carregadas nos fornos no dia 07/05/2021. Na Tabela 12, são apresentados os tempos de tratamentos térmicos, as datas em que foram realizadas cada uma das retiradas e as amostras obtidas após cada uma.

Tabela 12: tempos de tratamentos térmicos, datas de cada retirada e amostras obtidas;

Tempo de tratamento térmico	Data de retirada	Amostras obtidas
15 dias	21/05/2021	• AISI 446, 600ºC, 15 dias; • 253 MA, 600ºC, 15 dias; • AISI 446, 700ºC, 15 dias; • 253 MA, 700ºC, 15 dias;
2 meses	07/07/2021	• AISI 446, 600ºC, 2 meses; • 253 MA, 600ºC, 2 meses; • AISI 446, 700ºC, 2 meses; • 253 MA, 700ºC, 2 meses;
4 meses	10/09/2021	• AISI 446, 600ºC, 4 meses; • 253 MA, 600ºC, 4 meses; • AISI 446, 700ºC, 4 meses; • 253 MA, 700ºC, 4 meses;
5 meses	15/10/2021	• AISI 446, 600ºC, 5 meses; • 253 MA, 600ºC, 5 meses; • AISI 446, 700ºC, 5 meses; • 253 MA, 700ºC, 5 meses;

Fonte: Autor.

Figura 95: fornos tubulares, do laboratório de materiais do Centro Universitário FEI, utilizados para os tratamentos térmicos de envelhecimento.

Fonte: Autor.

Após cada uma das retiradas de amostras, foi feito o resfriamento rápido em água. As amostras foram embutidas em resina termofixa de cura a quente (baquelite), gerando corpos-de-prova metalográficos onde a superfície de observação corresponde à seção transversal dos tubos. Amostras dos materiais já utilizados em recuperador de calor podem ser observadas, após embutimento em resina termofixa, na Figura 96.

As amostras foram devidamente indicadas com os tempos e temperaturas de tratamentos térmicos. Após os tratamentos térmicos, as amostras das ligas AISI 446 e 253 MA são facilmente distinguíveis entre si, devido às diferentes dimensões (espessura e diâmetro) dos tubos dos materiais. Os corpos de prova metalográficos foram lixados até 600 *mesh* e em seguida polidos com pasta de diamante até acabamento de 1 μm.

Figura 96: amostras dos tubos após anos de uso em recuperador de calor, embutidas em resina termofixa.

Fonte: Autor.

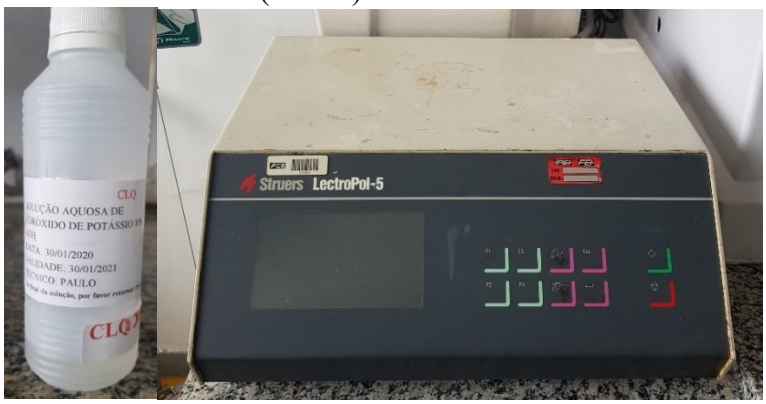
A revelação da microestrutura se deu a partir da utilização de ataque eletrolítico seletivo com solução aquosa de 10% de hidróxido de potássio, a 2 Vcc de diferença de potencial durante um minuto, para a identificação de fases intermetálicas ricas em cromo. O reagente químico e o equipamento utilizado (Struers Lectropol) para ataque eletrolítico seletivo são apresentados na Figura 97.

As frações volumétricas de fases secundárias foram obtidas por meio de metalografia quantitativa, por microscopia óptica utilizando os microscópios Leica DMLM e Zeiss do Laboratório de Materiais da FEI, apresentados na Figura 98, para posterior análise de imagens utilizando o software Image J. Em tal software, a quantificação é feita a partir do contraste de cores nas micrografias. Dessa forma, as fases secundárias ficam escuras, enquanto a matriz permanece clara. Para obter o resultado da quantificação, são avaliados e contabilizados, no mínimo, 20 campos por amostra. Vale notar que a quantificação retorna como resultado a porcentagem de fases secundárias na amostra, não sendo possível, por esse método, distinguir entre fase sigma, carbonetos e nitretos, por exemplo.

Para a liga AISI 446 também foi utilizado ferritoscópio FISCHER modelo MP30 para quantificação de ferrita. Foram realizadas medidas para todas as amostras disponíveis da liga AISI 446. Sabe-se que a fase sigma, carbonetos e nitretos são não ferromagnéticos. Sendo assim, supondo que a microestrutura desta liga, como será apresentado adiante, seja formada apenas por essas fases secundárias, além da matriz ferrítica, o registro em ferritoscópio deve retornar apenas a porcentagem de ferrita presente na amostra. Dessa forma, o restante (para completar os 100%) deve corresponder às fases secundárias, presentes no material em cada uma das condições analisadas. Foram realizadas 20 medidas por amostra, e os resultados obtidos são as médias entre os valores.

O mesmo procedimento, desde a retirada do forno até a caracterização final e análise quantitativa foi repetido para todas as amostras, independente da temperatura ou tempo de tratamento térmico. Dessa forma, foram obtidos resultados que indicam a evolução da formação de fases secundárias nos materiais para as duas temperaturas estudadas e para os diferentes tempos de tratamentos térmicos propostos. Assim, baseado nesses resultados, pode ser feita uma discussão que leva em conta a utilização dos materiais nos recuperadores de calor.

Figura 97: reagentes químicos utilizados para o ataque eletrolítico. Solução aquosa de hidróxido de potássio 10% (esquerda). Equipamento utilizado para a realização de ataque eletrolítico seletivo (direita).



Fonte: Autor.

Figura 98: microscópios Leica DMLM (esquerda) e Zeiss (direita) utilizados para a captura de imagens por microscopia óptica.

Fonte: Autor.

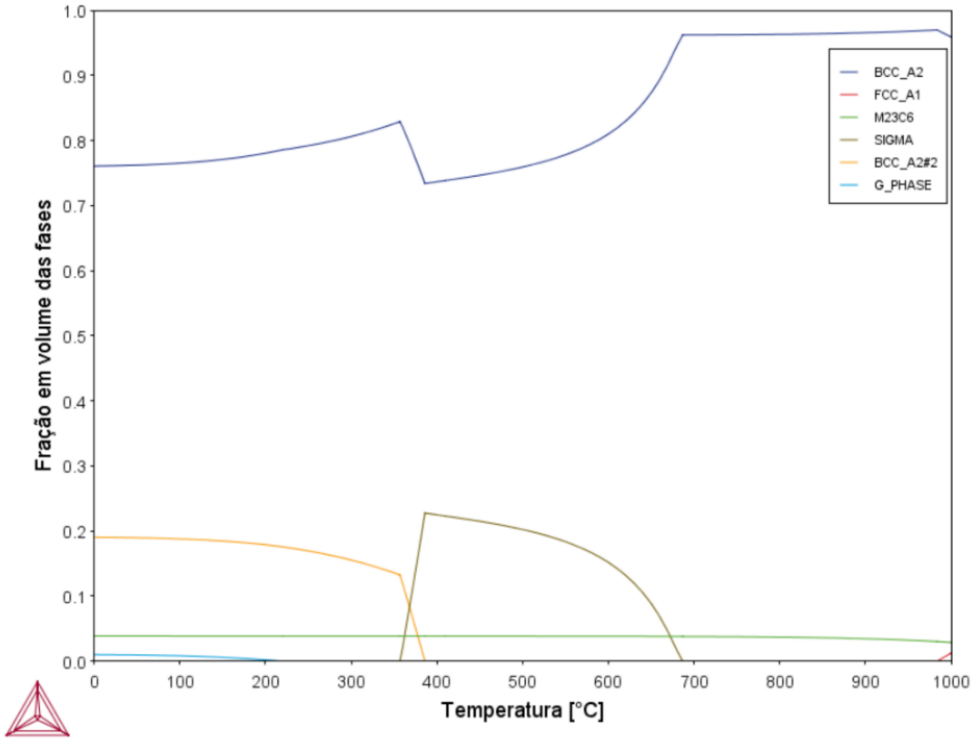
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como foi dito anteriormente, em projeto de iniciação científica, iniciado 6 meses antes do início do presente trabalho de conclusão de curso, realizado por este mesmo autor, estudando os aços já utilizados em recuperador de calor, o escopo consistiu na caracterização microestrutural, com identificação das fases formadas, e análise quantitativa dessas fases, após os anos de operação no recuperador em usina siderúrgica: o aço AISI 409 desde 2006 e o aço AISI 446 desde 2011. Além disso, no trabalho de iniciação científica foram caracterizadas amostras das ligas AISI 446 e 253 MA como produzidas pelo fabricante, sem qualquer tempo de uso. Os principais resultados e discussões decorrentes deste trabalho serão aqui apresentados, pois são de grande valia para essa discussão, principalmente para a liga AISI 446, que é o material em comum nos trabalhos de iniciação científica e de conclusão de curso. Dessa forma, os resultados e discussões decorrentes do trabalho de iniciação científica e deste trabalho de conclusão de curso são complementares e serão apresentados nesta seção do trabalho de forma conjunta, o que faz mais sentido, de modo a facilitar as análises realizadas.

Foram estudadas amostras de materiais de tubos dos recuperadores de calor que estavam em operação em indústria siderúrgica, obtidos a partir de manutenções realizadas em janeiro de 2020 para análise de falha. Nesses tubos, foram evidenciadas regiões oxidadas e, segundo o fabricante, os materiais sofreram corrosão agressiva devido ao ponto de orvalho na região próxima à região soldada. Amostras dessas regiões foram cedidas para estudo, com tubos dos materiais sendo obtidos como doação das empresas Sandvik Materials Technology Ind. e Com. Ltda. e Gerdau Aço Minas S/A, de materiais utilizados nos recuperadores da usina siderúrgica de Ouro Branco em Minas Gerais. Sendo assim, foram recebidos conjuntos dos diferentes pedaços de variadas regiões, como mostrado na Figura 87, dos aços AISI 446, AISI 409 e aço-carbono ST37, mas este último não foi analisado.

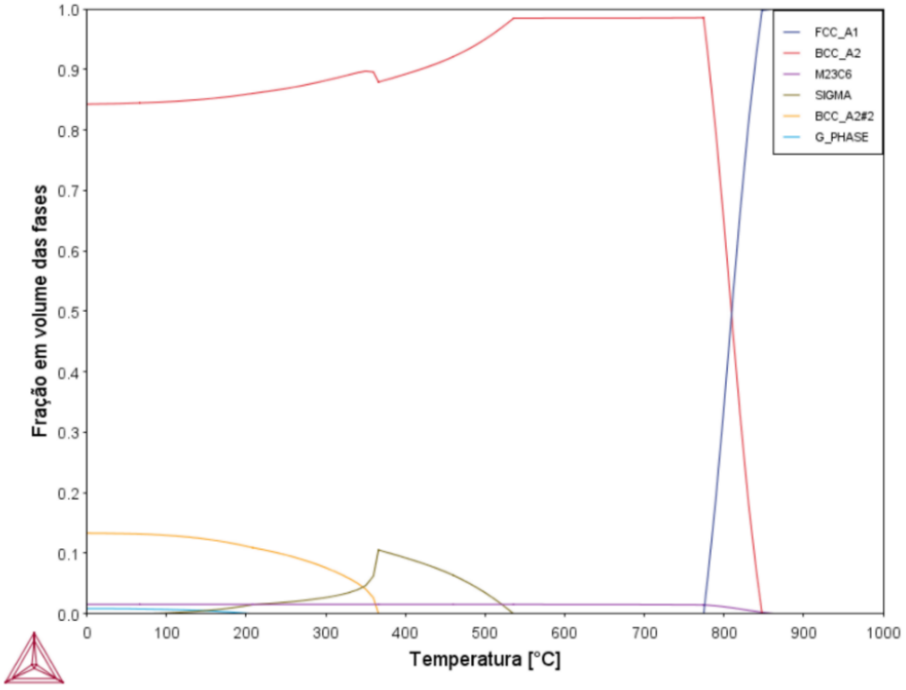
O projeto teve início com a obtenção de simulação termodinâmica, em que são apresentadas as frações em volume das diferentes fases no intervalo de temperaturas de interesse para as cinco ligas de aços inoxidáveis destinadas à aplicação em recuperador de calor. Tal intervalo foi utilizado de 0ºC a 1000ºC, mas vale ressaltar que, como se observa na Tabela 10, a faixa de maior interesse para este trabalho varia de 550ºC a 700ºC, pois é esta a faixa de temperaturas considerada para os materiais em operação no equipamento. Os resultados das simulações, realizadas no software ThermoCalc® com a base de dados TCFE9, são apresentados na Figura 99 a Figura 103.

Figura 99: fração em volume de fases em equilíbrio em função da temperatura para o aço AISI 442.



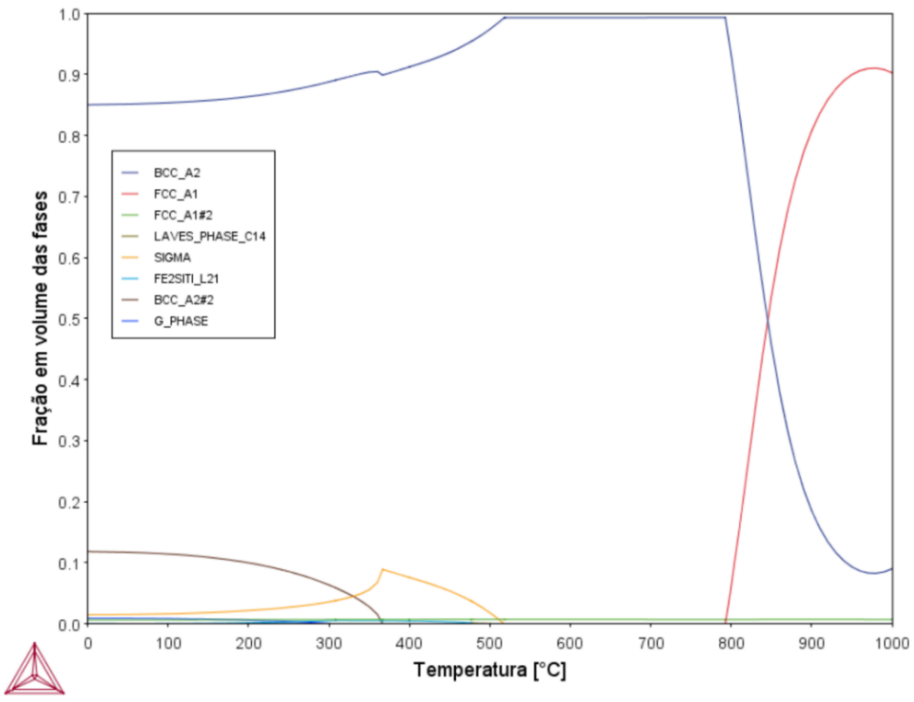
Fonte: Autor.

Figura 100: fração em volume de fases em equilíbrio em função da temperatura para o aço AISI 405.



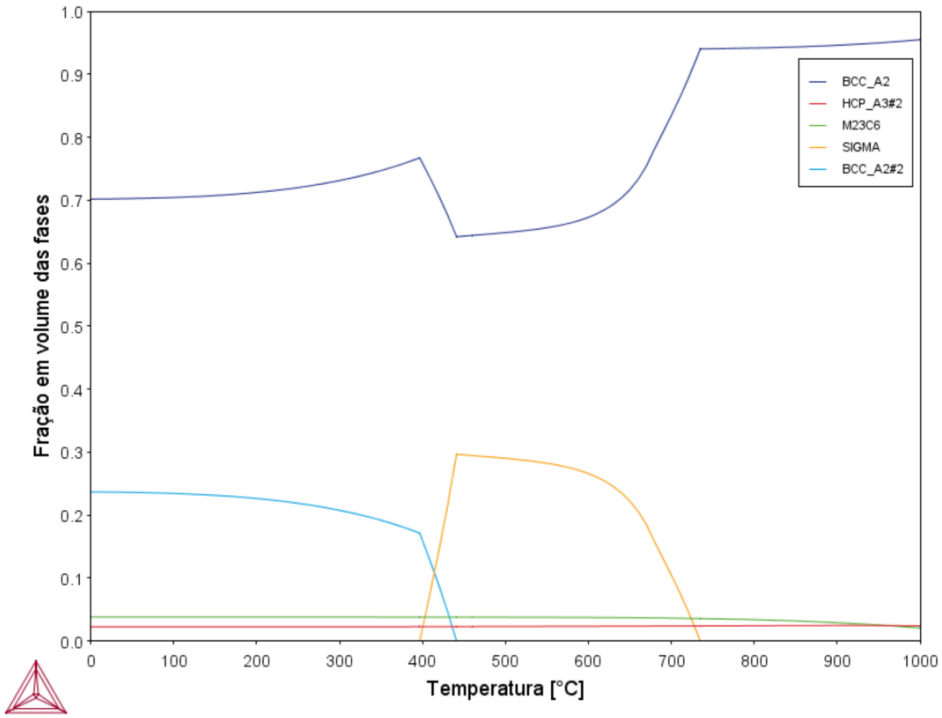
Fonte: Autor.

Figura 101: fração em volume de fases em equilíbrio em função da temperatura para o aço AISI 409.



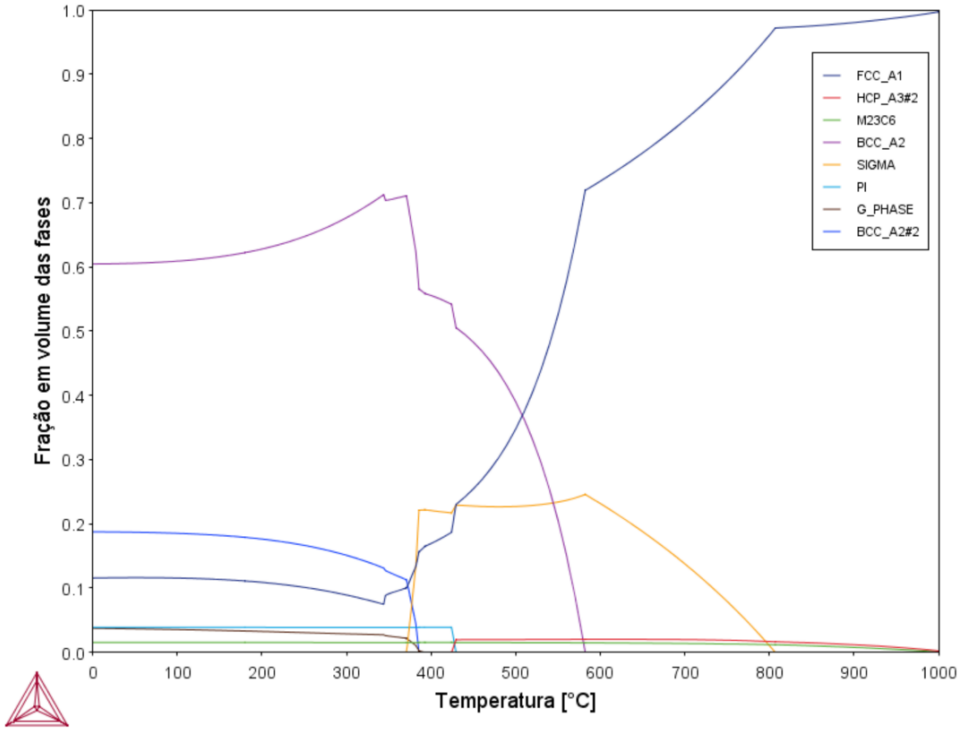
Fonte: Autor.

Figura 102: fração em volume de fases em equilíbrio em função da temperatura para o aço AISI 446.



Fonte: Autor.

Figura 103: fração em volume de fases em equilíbrio em função da temperatura para o aço 253MA.



Fonte: Autor.

Como se observa, os resultados para os gráficos de frações de fases (em volume) em função da temperatura são muito semelhantes e concordam com os gráficos obtidos por Santos (2021), apresentados na seção 2.6 deste trabalho, para as diferentes ligas. As diferenças entre os trabalhos residem basicamente nos intervalos de temperatura considerados para as simulações e obtenção dos gráficos e no fato de Santos (2021), para obtenção dos diagramas, ter desconsiderado algumas fases formadas.

Dessa forma, observando a Figura 99, referente à liga AISI 442 notou-se que em altas temperaturas (entre 550ºC e 700ºC), devem coexistir na microestrutura, em equilíbrio, ferrita (BCC_A2), fase sigma e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Nota-se ainda a presença de α' em temperaturas abaixo dos 400ºC. Verifica-se que entre 350ºC e 400ºC existe redução na fração volumétrica de ferrita ao mesmo tempo em que ocorre formação de sigma. De forma contrária, entre 400ºC e 700ºC ocorre redução na fração volumétrica de sigma, ao mesmo tempo em que a fração de ferrita aumenta e, quando já não existe sigma em equilíbrio (próximo aos 700ºC), a fração volumétrica de ferrita é máxima. Isso reforça a teoria de a fase sigma se formar principalmente a partir da ferrita (em aços que apresentam essa fase) e, por isso, na medida em que sigma é dissolvida, a ferrita é formada novamente.

Observando a Figura 100, referente à liga AISI 405, notou-se a coexistência, em equilíbrio, em altas temperaturas, principalmente de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e ferrita (BCC_A2). Novamente, em temperaturas abaixo de 400ºC se observa a formação de α' e a provável transformação de ferrita em sigma e, portanto, a dissolução desta fase acarreta o aumento na fração em volume de ferrita. Nota-se que, apesar do aço ser ferrítico, em temperaturas acima de 700ºC existe a formação de austenita em equilíbrio (devido aos mecanismos de difusão e distribuição dos elementos de liga, o que altera a estabilidade das fases no sistema). Isso explica o motivo de o fabricante recomendar a utilização deste material em temperaturas abaixo dos 700ºC.

Observando a Figura 101, referente à liga AISI 409, notou-se que, em altas temperaturas, em equilíbrio, estão presentes no material ferrita (BCC_A2) e uma fase identificada no ThermoCalc® como FCC_A1#2. Santos (2021) também identificou a presença desta fase, e concluiu, a partir da composição química da fase, observada na Figura 43, rica em C e Ti, se tratar de carboneto de Ti, do tipo TiC. Vale ressaltar que, dentre as ligas estudadas, a AISI 409 é a única que contém Ti em sua composição química (Tabela 11). Da mesma forma como ocorre com a liga AISI 405, nota-se que, apesar de a liga AISI 409 ser ferrítica, em temperaturas acima dos 800ºC existe a formação de austenita em equilíbrio. Por isso, o fabricante recomenda a utilização deste material em temperaturas inferiores aos 800ºC.

Observando a Figura 102, referente à liga AISI 446, notou-se a presença, em equilíbrio, em altas temperaturas de ferrita (BCC_A2), fase sigma, carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, e uma fase identificada no ThermoCalc® como HCP_A3#2. Sendo esta última, muito provavelmente, um nitreto de Cr do tipo Cr_2N. Novamente, nota-se a presença de α' em temperaturas mais baixas e, também, a relação entre formação e dissolução de sigma e redução e aumento nas frações volumétricas de ferrita, respectivamente.

Observando a Figura 103, referente à liga 253 MA, considerando temperaturas próximas aos 700ºC (temperatura em que este material estaria em operação, assim como o AISI 446, na região de maior temperatura no recuperador de calor) notou-se a presença, em equilíbrio, de austenita (FCC_A1), fase sigma, carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e nitretos (HCP_A3#2). Pela sigla de identificação desta fase no software nota-se que a estrutura cristalina é hexagonal compacta ("HCP", do inglês *"hexagonal close-packed*"). Da mesma forma, identifica-se BCC_A2 como ferrita, de estrutura cúbica de corpo centrado ("BCC", do inglês "*body centered cubic*") e FCC_A1 como austenita, de estrutura cúbica de face centrada ("FCC", do inglês "*face centered cubic*"). Novamente, existe a formação de α' em temperaturas mais baixas. Nota-se que, apesar de a liga 253 MA ser austenítica, em

temperaturas inferiores aos 600ºC existe a presença de ferrita em equilíbrio. Por isso, a recomendação do fabricante é de utilização deste material em temperaturas superiores aos 600ºC.

Na Figura 53, obtida por Santos (2021), nota-se que a fração volumétrica máxima em equilíbrio de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ formada é maior para as ligas AISI 442 e AISI 446, atingindo aproximadamente 3,8% (em volume). Este resultado faz sentido, quando se observa que estas duas ligas apresentam teor de carbono máximo igual a 0,2% (em massa) na composição química (Tabela 11). Por outro lado, a fração volumétrica máxima de carbonetos formada nas ligas AISI 405 e 253 MA é menor, igual a aproximadamente 1,5%, tendo em vista o menor teor de carbono nessas ligas (máximo de 0,08% em massa).

Na Figura 54, se observa que as ligas 253 MA, AISI 442 e AISI 446 são as que apresentam, em equilíbrio, os maiores valores máximos para frações volumétricas de sigma formadas (sendo a desta última liga a maior). Já para as ligas AISI 405 e AISI 409, a fração máxima de sigma formada em equilíbrio é menor. Isso faz sentido quando se sabe que a fase sigma é rica em Cr, e se observa, na Tabela 11, que as ligas 253 MA, AISI 442 e AISI 446 são aquelas de maiores teores de Cr na composição química (o teor de Cr na liga AISI 446 é maior, o que explica a maior formação de sigma em equilíbrio). No entanto, é importante ressaltar que não se pode afirmar, baseado nessas observações, que as ligas AISI 405 e AISI 409 são as melhores para utilização em altas temperaturas, quando comparadas às demais, por conta das menores quantidades máximas de sigma formadas em equilíbrio. Isso não pode ser afirmado pois não existem dados sobre a cinética de formação desta fase.

Notou-se que o perfil de formação de sigma, além das temperaturas de formação e dissolução, é semelhante para as ligas AISI 409 e AISI 405, e o mesmo ocorre para as ligas AISI 442 e AISI 446 (tais semelhanças também são observadas para a formação dos carbonetos). O perfil e faixa de temperaturas para o aço 253 MA fazem com que este se assemelhe mais às ligas AISI 442 e AISI 446. Este comportamento é esperado, tendo em vista as composições químicas próximas, observadas na Tabela 11, das ligas AISI 405 e AISI 409 e das ligas AISI 442 e AISI 446.

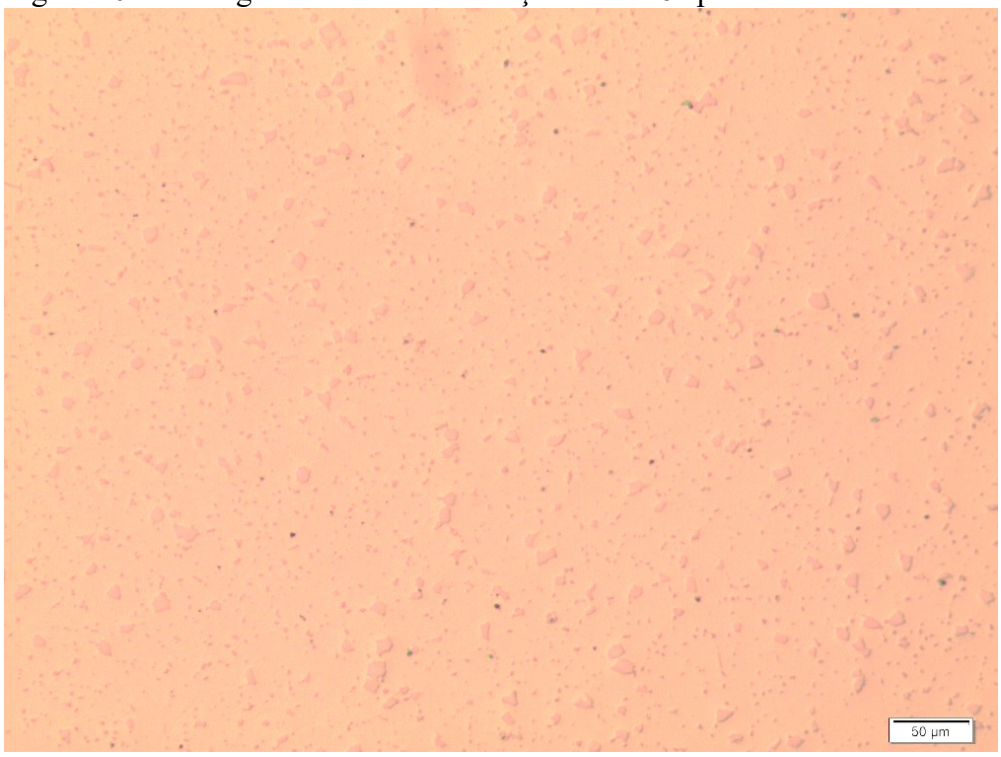
Os resultados de microscopia óptica dos materiais dos tubos usados das amostras de aços AISI 409 e AISI 446 são apresentados na Figura 104 a Figura 106.

Os resultados indicaram que partes retiradas de posições distintas nos mesmos tubos apresentam a mesma microestrutura, ou seja, concluiu-se que a microestrutura se mantém ao longo do comprimento dos tubos, para o mesmo material. Isso indica homogeneidade térmica nos tubos das ligas AISI 409 e AISI 446 durante operação em recuperador de calor. Por esse

motivo, ainda que tenham sido caracterizadas diferentes amostras de diferentes regiões dos tubos, de acordo com a Figura 87, nas legendas das micrografias, da Figura 104 a Figura 106, essas informações foram omitidas, sendo especificados apenas os materiais relativos a cada micrografia observada.

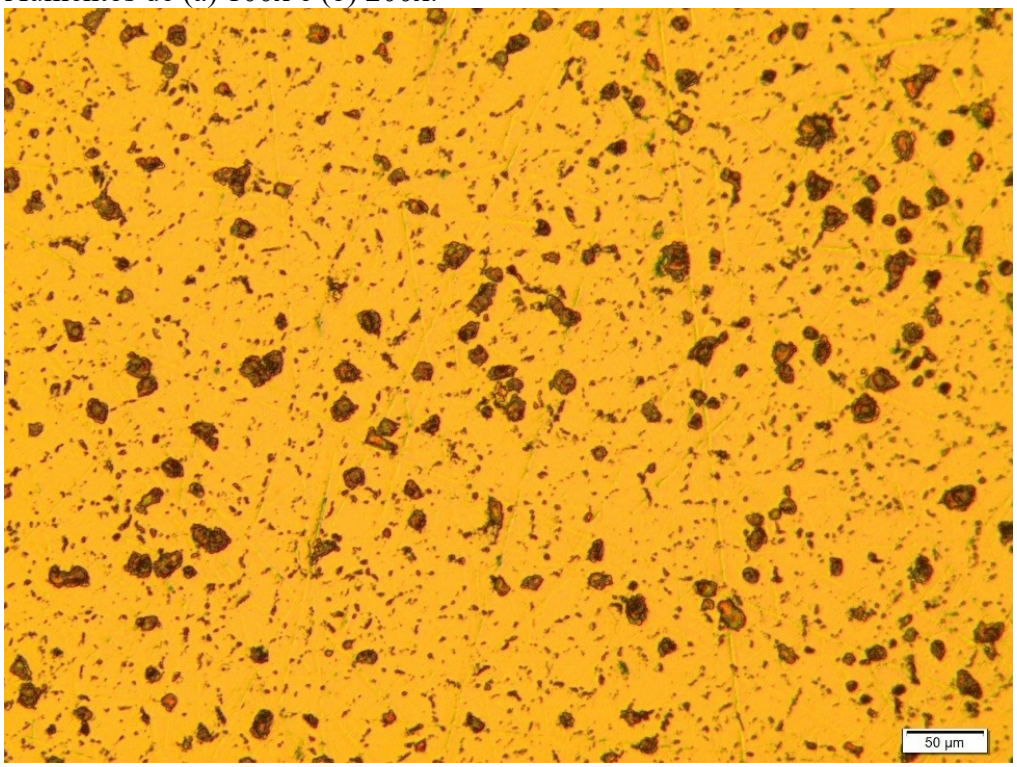
Observando os resultados obtidos nessas micrografias (Figura 104 a Figura 106) e comparando com os resultados apresentados na Figura 101 e Figura 102 para as ligas AISI 409 e AISI 446, respectivamente, conclui que a microestrutura da liga AISI 409 é composta por carbonetos de Ti do tipo TiC (e possivelmente nitretos do tipo TiN) em matriz ferrítica. Enquanto isso, a microestrutura da liga AISI 446 é composta por sigma, carbonetos e nitretos precipitados em matriz ferrítica.

Figura 104: micrografia de amostra de aço AISI 446 após anos de uso. Sem ataque.

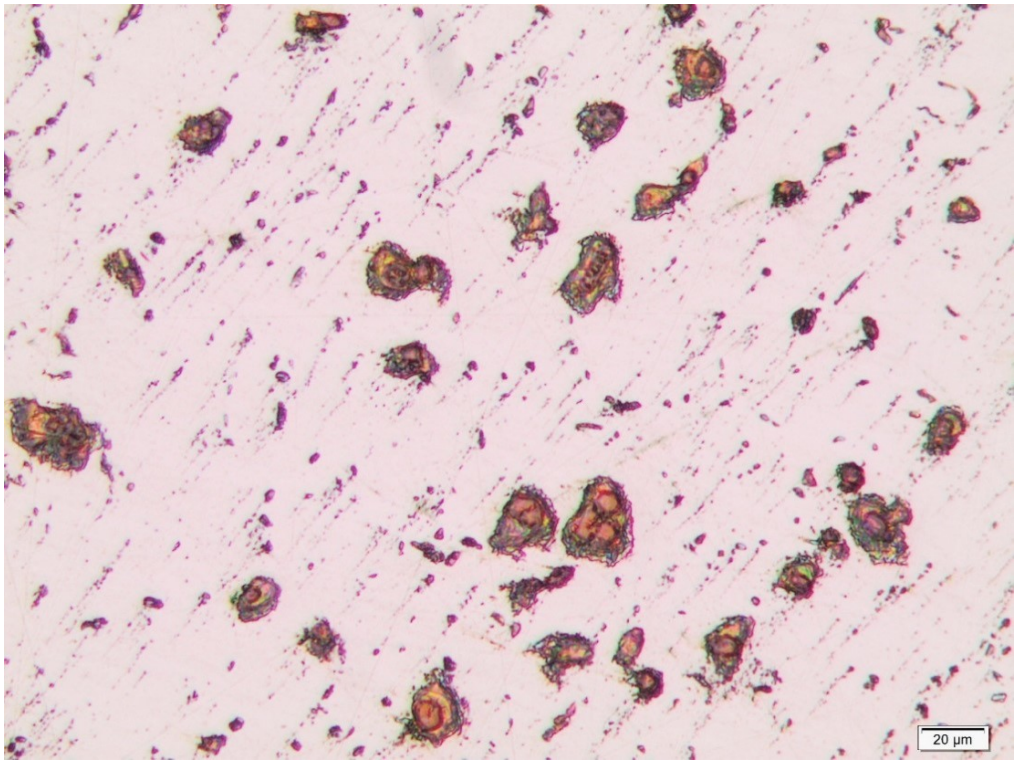


Fonte: Autor.

Figura 105: micrografias de amostras de aço AISI 446 após anos de uso. Ataque KOH 10%. Aumentos de (a) 100x e (b) 200x.



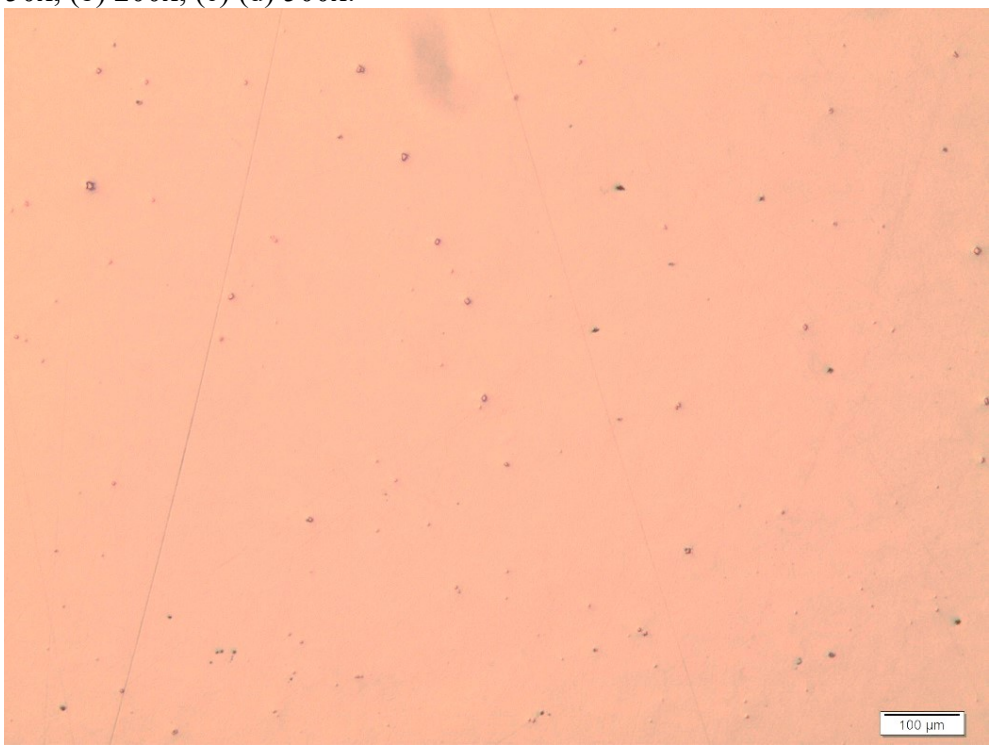
(a)



(b)

Fonte: Autor.

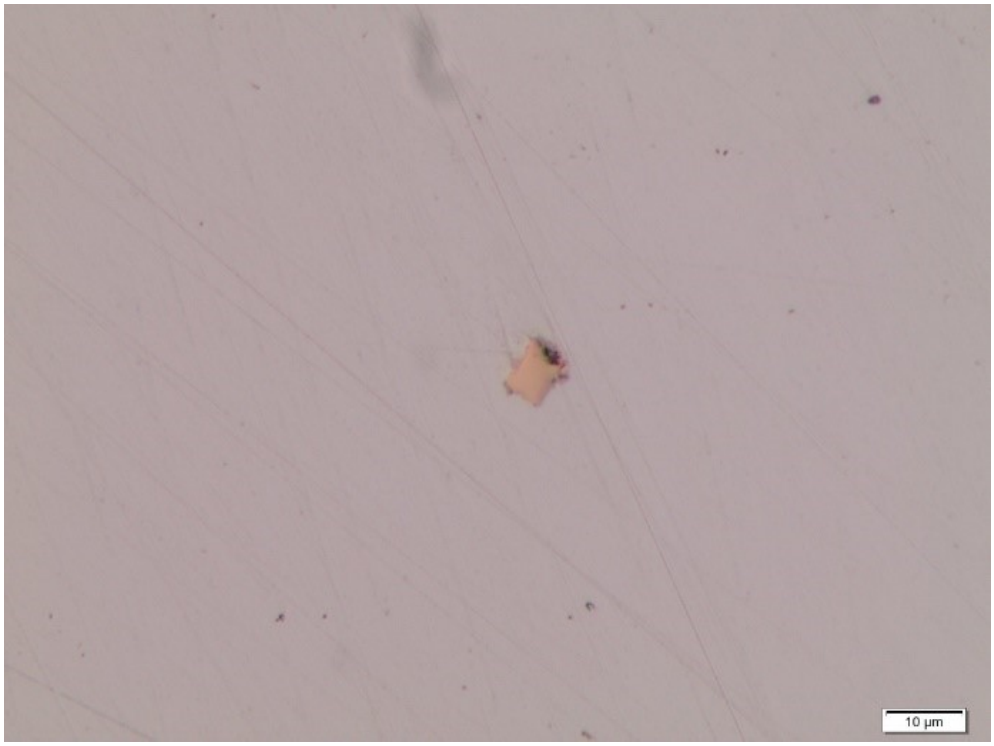
Figura 106: micrografias de amostras de aço AISI 409 após uso. Sem ataque. Aumentos de (a) 50x, (b) 200x, (c) (d) 500x.



(a)

(b)

Figura 106: continuação.



(c)

(d)

Fonte: Autor.

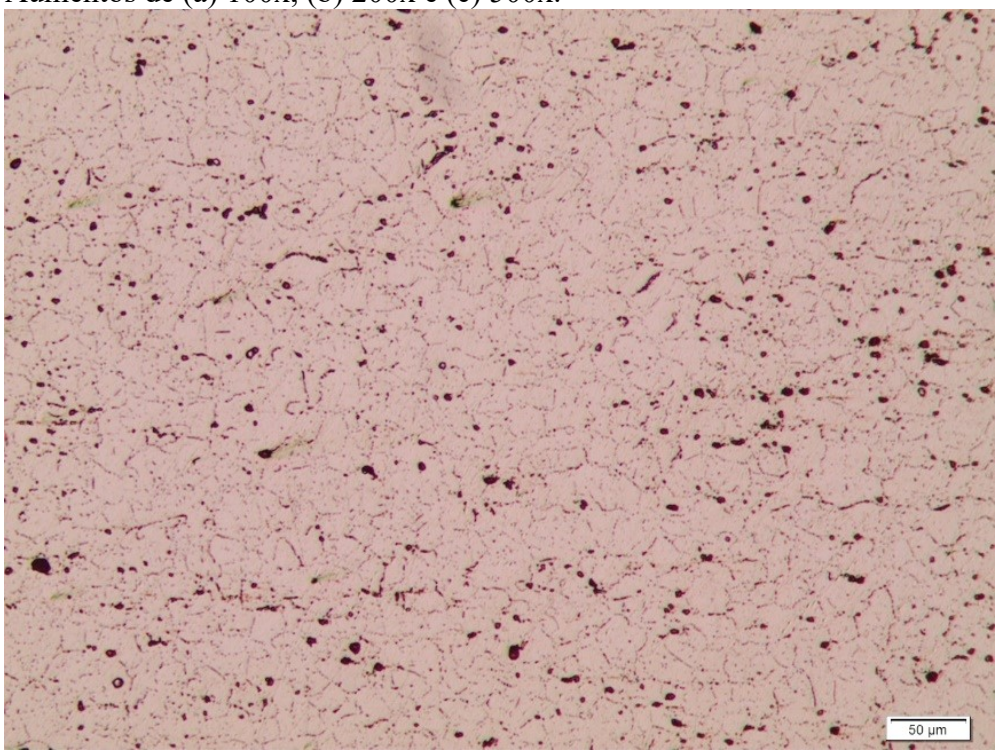
Da mesma forma, foram obtidas micrografias das ligas AISI 446 e 253 MA como fornecidas, ou seja, como produzidas pelo fabricante, sem qualquer tempo de serviço ou operação. Essas imagens permitem avaliar a condição inicial das ligas, sem uso, especialmente para a liga AISI 446, para a qual existem amostras tanto antes quanto após operação em recuperador de calor. Tais resultados são apresentados na Figura 107 e Figura 108. Os resultados de quantificação de fases intermetálicas foram obtidos por meio do software Image J, conforme metodologia deste trabalho, são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13: resultados das quantificações de fases secundárias presentes nas amostras das ligas AISI 446 e AISI 409 após uso em recuperador de calor, e das ligas AISI 446 e 253MA como fornecidas pelo fabricante.

Aço	Condição	Fases secundárias (%)	Desvio padrão (%)
AISI 446	Após uso, pedaço 3, tubo 1	11,21	2,60
AISI 446	Após uso, pedaço 3, tubo 5	13,75	1,42
AISI 409	Após uso, pedaço 3, tubo 2	0,17	0,04
AISI 446	Como fornecido, sem uso	6,74	1,33
253 MA	Como fornecido, sem uso	---	---

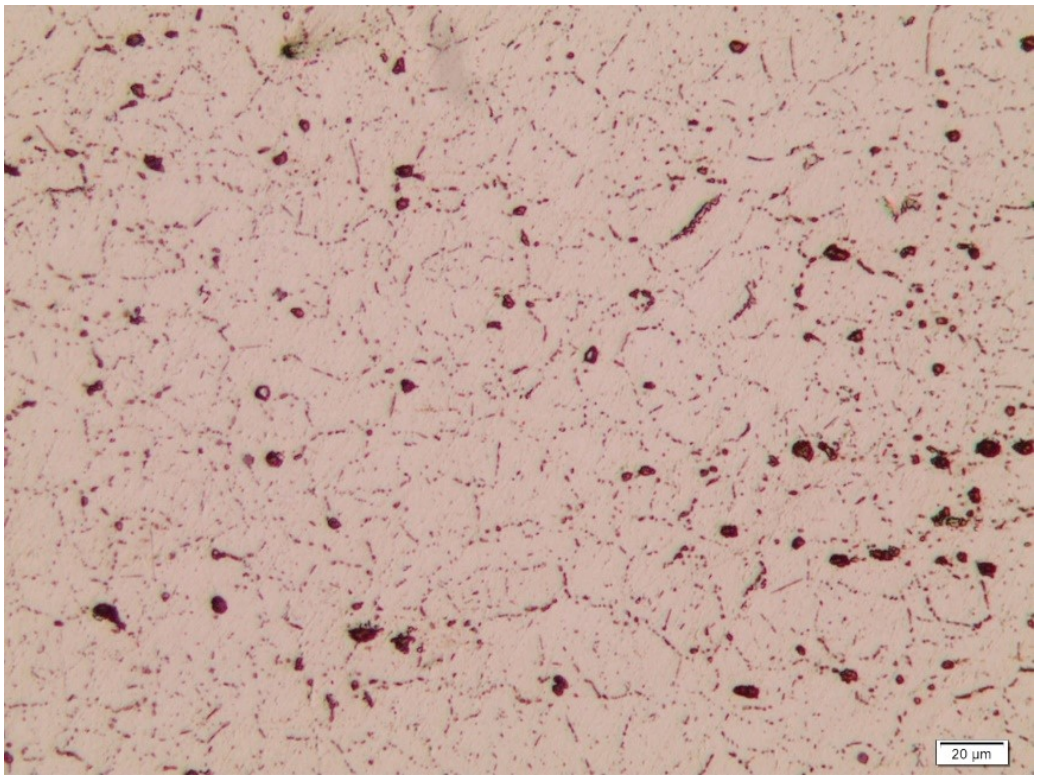
Fonte: Autor.

Figura 107: micrografias de amostras de AISI 446 como fornecido pelo fabricante, sem uso. Aumentos de (a) 100x, (b) 200x e (c) 500x.

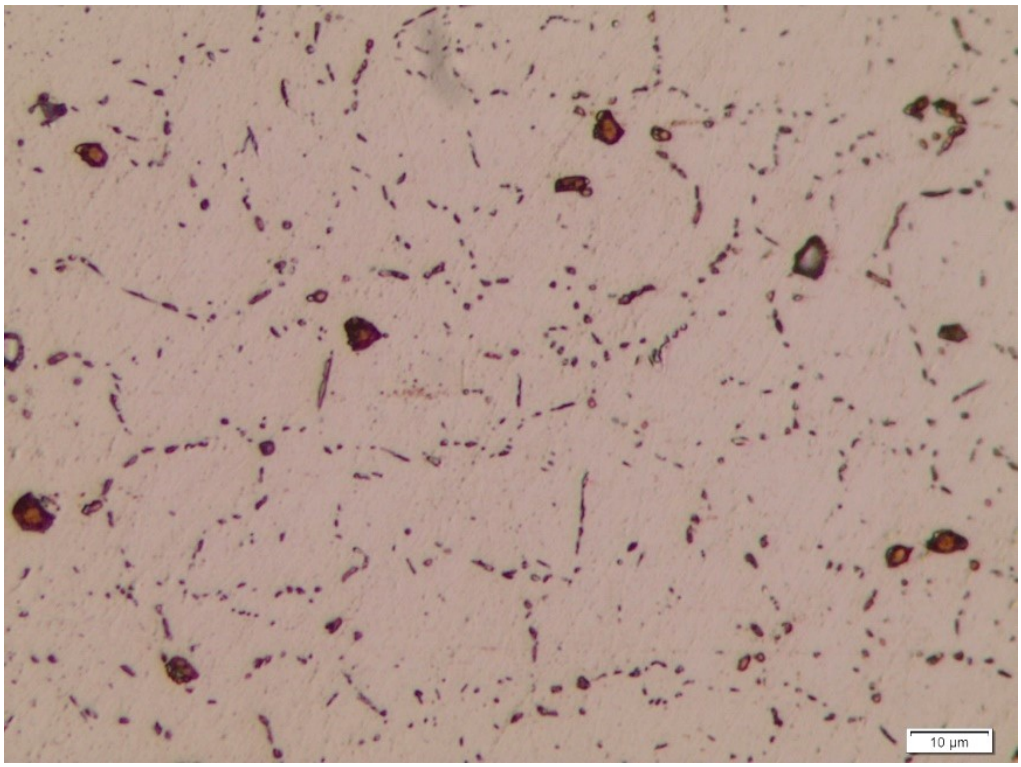


(a)

Figura 107: continuação.



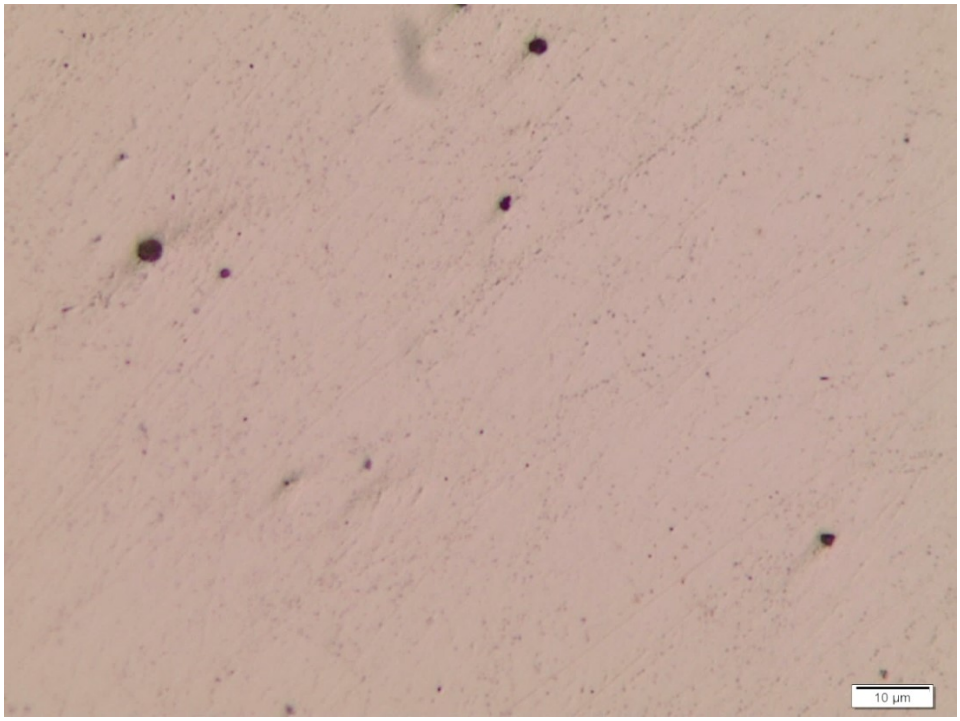
(b)



(c)

Fonte: Autor.

Figura 108: micrografias de amostras de 253MA como fornecido pelo fabricante, sem uso. Aumento de 500x.



Fonte: Autor.

Como se observa na Tabela 13, as porcentagens, em volume, obtidas para as fases secundárias na liga AISI 409 são muito baixas, o que dificulta as análises em DRX para esta liga (o mesmo pode acontecer caso as frações de carbonetos e nitretos, e não das fases secundárias totais, sejam baixas na liga AISI 446, como é previsto pela Figura 102).

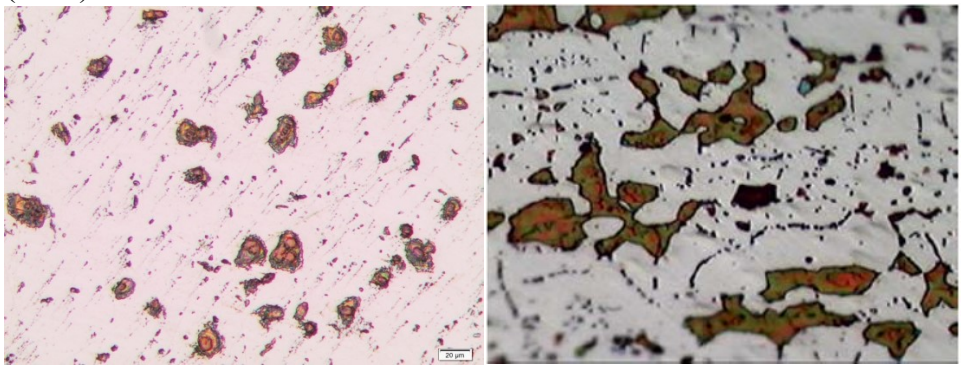
No aço AISI 446 após anos de uso em recuperador de calor, acredita-se que exista a presença de sigma, carbonetos e nitretos precipitados (em matriz ferrítica), sendo que o ataque KOH 10% revelou estas fases, que ficam escuras, como se observa na Figura 105. Na Figura 104, sem ataque, é mais fácil a observação de partículas pequenas e coloridas, provavelmente, portanto, carbonetos e nitretos.

Acredita-se que os carbonetos e nitretos no aço AISI 446 sejam de Cr. Essa sugestão é reforçada ao perceber, na Tabela 11, que tal aço, dentre os abordados neste trabalho, é aquele de maior teor de Cr em sua composição química, com 26,5% em massa e, portanto, é esperada a presença de carbonetos de Cr na microestrutura. Tal sugestão também é apoiada pela literatura. Como foi mostrado anteriormente, Guimarães e Mei (2004) estudando tubos de aço AISI 446 utilizados em indústria petroquímica reportam, nos tubos novos, a presença de carbonetos de Cr do tipo Cr_2C e ferrita na microestrutura, além da presença de sigma (51,8%Cr). Os autores reportam que, após uso, houve aumento significativo no tamanho e

fração volumétrica de precipitados. Assim como neste trabalho, os autores reportam que as partículas maiores correspondem a sigma, enquanto as menores são carbonetos. Já nos tubos usados os autores identificam, na *"bright face"* (ou "face clara") a presença de carbonetos de Cr e do tipo CrV (precipitados de Cr e V), sem fase sigma. Os autores ainda afirmam, após os tratamentos de envelhecimento, que a dissolução dos precipitados só ocorre em temperaturas próximas aos 1300ºC, temperaturas essas muito superiores às temperaturas de trabalho dos tubos, mesmo na situação mais crítica, que não chegam a 800ºC. Porto, Santos e Spim (2006), estudando tubos também de aço AISI 446 em tubos de equipamento semelhante ao dos estudos de Guimarães e Mei (2004), para uso em indústria petroquímica, relataram, também, a presença de carbonetos de Cr, precipitados redondos, além de sigma, na microestrutura deste aço. Na Figura 25 verifica-se que os autores observam a presença, ao mesmo tempo, de carbonetos de Cr e fase sigma precipitados no material após uso. Na Figura 109, comparando a liga AISI 446 após uso em equipamento para este trabalho e no trabalho de Porto, Santos e Spim (2006), nota-se a presença, apesar da diferença no tamanho das fases, de partículas maiores (sigma) e partículas menores (carbonetos), sendo que estas últimas acompanham os contornos de grãos. Niewolak (2015), estudando aços inoxidáveis ferríticos de altos teores de Cr também encontra precipitados após envelhecimento de liga Fe-30Cr-2Mo a 650ºC por 3000 horas, como mostra a Figura 51. Segundo Padilha e Rios (2002), nitretos secundários do tipo M_2N (M podendo ser Cr, Fe), precipitam nos aços inoxidáveis contendo teores de nitrogênio na ordem de 0,1 a 0,9% em peso.

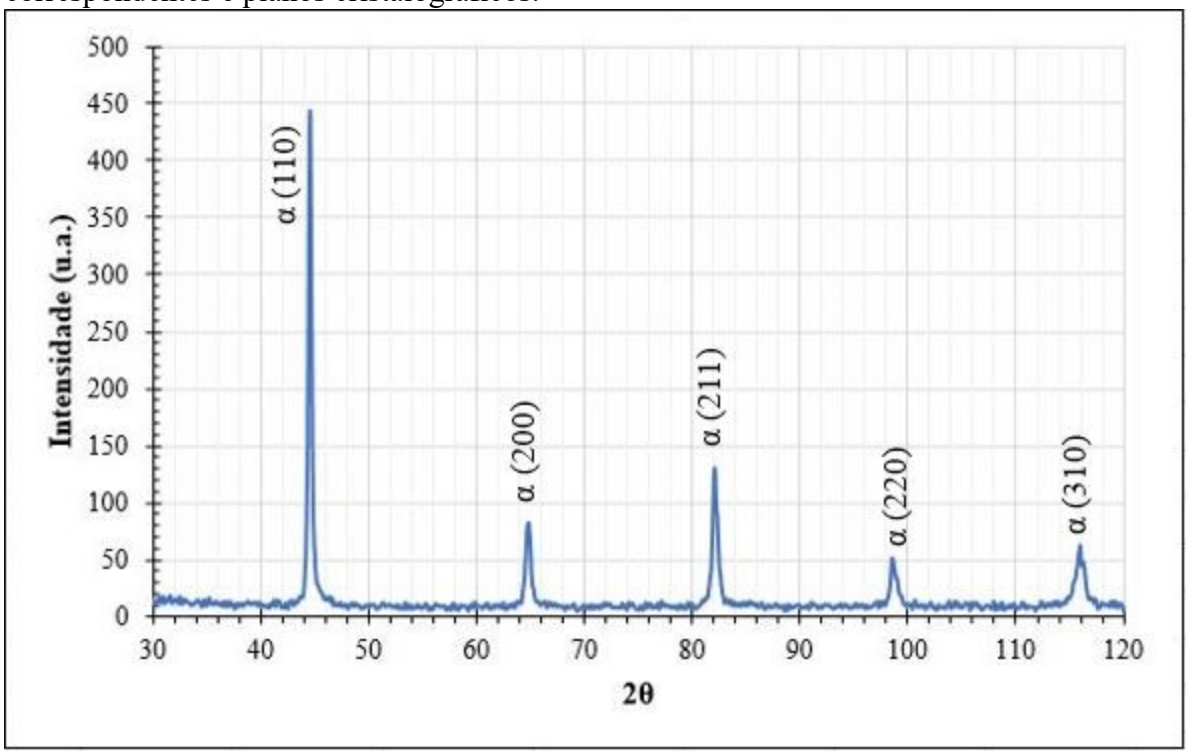
Foram obtidos resultados em difração de raios-X (DRX) dos aços AISI 446 e AISI 409 após operação em usina siderúrgica, a fim de identificar os tipos de fases secundárias (e matriz) presentes nas amostras dos aços em estudo. Tais resultados são apresentados na Figura 110 e Figura 111 para as ligas AISI 409 e AISI 446, respectivamente.

Figura 109: imagens de microscopia ótica da liga AISI 446 em tubos usados de recuperador de calor obtidas (esquerda) pelo autor deste trabalho e (direita) por Porto, Santos e Spim (2006). 200x.



Fonte: Autor, "adaptado de" PORTO, SANTOS e SPIM, 2006.

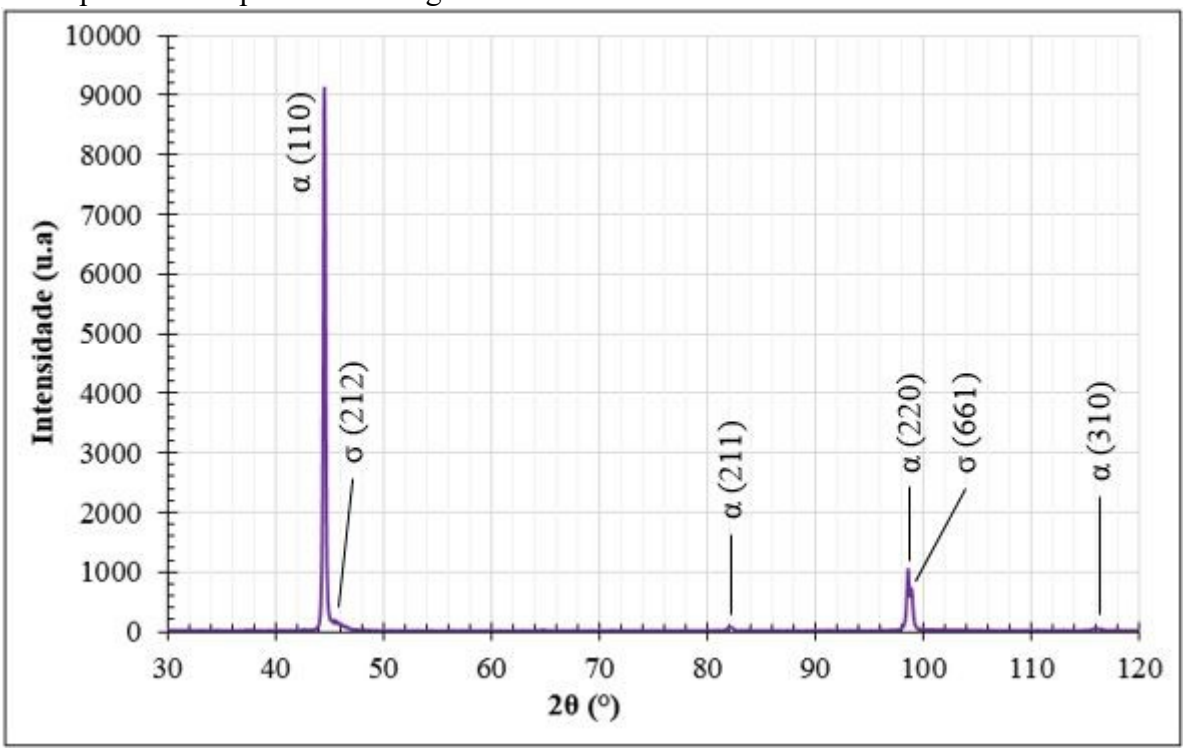
Figura 110: resultado de difratometria de raios-X (DRX) para amostra da liga AISI 409 após anos de uso em recuperador de calor. Os picos são identificados com as respectivas fases correspondentes e planos cristalográficos.



Fonte: Autor.

Na Figura 110, se observa que, pela análise em DRX, foram identificados picos referentes apenas à ferrita no aço AISI 409. Essa ferrita corresponde à matriz, tendo em vista que se trata de um aço inoxidável ferrítico. Não foi detectada, por DRX, a presença de fases secundárias como os carbonetos ou nitretos de Ti. Ainda que tais precipitados estejam presentes na liga, como mostram as micrografias da Figura 106, a porcentagem volumétrica baixa de 0,17±0,04%, segundo Tabela 13, explica o motivo de não ser observada a presença dessas fases nas análises por DRX. Como já foi comentado anteriormente, é difícil identificar os picos em DRX de fases em quantidades inferiores a 5% em volume no material. Além da baixa fração precipitada, o tamanho diminuto destes precipitados dificultam sua identificação por DRX. No entanto, tal resultado mostra que nenhum outro precipitado, além dos carbonetos e nitretos de Ti, está presente nesta liga, de matriz ferrítica.

Figura 111: resultado de difratometria de raios-X (DRX) para amostra da liga AISI 446 após anos de uso em recuperador de calor. Os picos são identificados com as respectivas fases correspondentes e planos cristalográficos.



Fonte: Autor.

Na Figura 111, os resultados das análises em DRX indicam a presença de fase sigma precipitada em matriz ferrítica, tendo em vista que a liga AISI 446 também é ferrítica. Baseado nos resultados das quantificações, apresentados na Tabela 13, e das micrografias, apresentadas na Figura 102, acredita-se que a porcentagem em volume de fase sigma precipitada no material não deve ser superior a 8%. Mesmo que não seja tão elevada, esta porcentagem foi suficiente para que os picos pudessem ser identificados em DRX, confirmando a presença de sigma no material. Por outro lado, ainda que, pelo que se acredite, exista a presença de carbonetos de Cr, do tipo $Cr_{23}C_6$, e possivelmente de nitretos de Cr, como aponta a Figura 102, estas fases não foram verificadas no material por DRX. No entanto, mais uma vez, isso se deve à presença destas fases em porcentagens volumétricas baixas, inferiores a 5% em volume e pelo tamanho diminuto de fases como carbonetos e nitretos presentes nos materiais, ambos fatores que contribuem para a redução na intensidade dos picos difratados, o que explica a não detecção dessas fases secundárias por DRX.

A liga AISI 446 é fornecida após tratamentos térmicos realizados entre 800ºC e 900ºC aproximadamente e, por isso, o esperado seria encontrar na microestrutura baixas frações volumétricas de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e nitretos (provavelmente nitretos de Cr, do tipo Cr_2N) já precipitados, em porcentagens volumétricas de 3,20% e 2,46% respectivamente, em

matriz ferrítica. Apesar disso, como foi observado, é possível que exista a presença de fase sigma nesta liga como fornecida, conforme se observa pela morfologia das fases nas micrografias da Figura 105 e nos resultados de difração de raios X da Figura 111.

Sendo assim, observando os resultados apresentados na Tabela 13, de 11,21±2,60% e 13,75±1,42% de fases secundárias presentes na liga AISI 446 após operação em recuperador de calor desde 2011, e comparando com o resultado previsto para o equilíbrio, observado na Figura 102, se considerou que, aparentemente, a situação de equilíbrio foi atingida, ou pelo menos que se chegou muito próximo de ser. Os resultados obtidos por Santos (2021) reforçam esse argumento, na medida em que a autora encontrou o valor de 16,57% de fases secundárias em equilíbrio para esta liga na temperatura de 700ºC, sendo 10,53% de sigma, 3,65% de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e 2,40% de nitretos.

O mesmo comportamento é observado para a liga AISI 409, na qual a quantificação, resultado apresentado na Tabela 13, retornou 0,17±0,04% em volume de fases secundárias presentes na liga, após operação em recuperador de calor desde 2006, valor esse que concorda com o resultado previsto para o equilíbrio, observado na Figura 101, que apontam para a presença apenas de carbonetos do tipo TiC em equilíbrio em matriz ferrítica para as temperaturas de operação observadas na Tabela 10 para este material. Santos (2021) encontrou o valor de 0,72% de fase FCC_A1#2 em equilíbrio, para a temperatura de 600ºC. Ainda que maior que os 0,17±0,04% encontrados por meio da quantificação, 0,72% ainda é um valor muito baixo para porcentagem (em volume) de precipitados. Vale lembrar que pequenas variações são esperadas durante a quantificação, tendo em vista que está é feita por imagens (por contraste entre as fases), ou seja, existe também um erro associado. Além disso, podem existir na microestrutura inclusões que, pelo método de quantificação utilizado, são também contabilizadas como fases secundárias. Dessa forma, até 2020, os 14 anos em operação para a liga AISI 409, em temperaturas próximas aos 600ºC, e os 9 anos em operação para a liga AISI 446, em temperaturas próximas aos 700ºC, foram aparentemente suficientes para que fosse atingida a situação de equilíbrio para formação das fases secundárias, ou, principalmente para a liga AISI 446, situação muito próxima de tal.

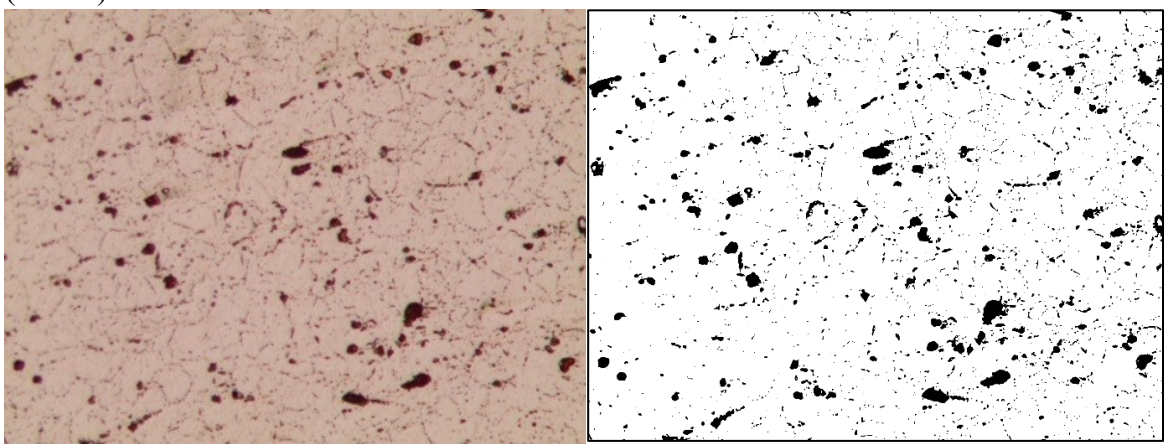
No entanto, como já foi observado na seção 2.6 da revisão bibliográfica deste trabalho, a partir dos resultados obtidos por Santos (2021), nota-se que, para os aços AISI 409 e AISI 446, a presença de carbonetos do tipo TiC já é prevista em fração de equilíbrio para a liga AISI 409 nas temperaturas de tratamento térmico no material como fornecido para uso, antes de operação em recuperador de calor. Da mesma forma, se nota que a presença de carbonetos e nitretos na liga AISI 446 já é prevista nas frações de equilíbrio no material como fornecido,

tendo em vista a faixa de temperaturas em que o material é tratado termicamente. Dessa forma, é possível que as microestruturas destes materiais antes de início de operação em recuperador de calor não sejam completamente ferríticas, ou seja, já existam carbonetos e nitretos precipitados e, sendo assim, não se pode afirmar que precipitação de fases nas quantidades observadas na Tabela 13 se deu completamente e necessariamente durante os anos de operação destes materiais em recuperador de calor.

A partir da observação das micrografias apresentadas na Figura 105 e dos dados obtidos por quantificação de fases apresentados na Tabela 13, nota-se que a possibilidade levantada no parágrafo anterior, ao menos para a liga AISI 446, se verifica como verdadeira, pois esta liga na condição como fornecida já apresenta fases secundárias precipitadas na microestrutura, mais precisamente 6,74±1,33% em volume. Na Figura 112 é apresentado o método para quantificação de fases secundárias no software Image J, reproduzido na quantificação de fases em todas as amostras deste trabalho.

Esses resultados indicam, portanto, que o material como fornecido para uso pelo fabricante, a liga AISI 446, não é 100% ferrítico, o que já era esperado, de acordo com o apresentado na seção 2.6 deste trabalho. O resultado obtido por quantificação de fases faz sentido quando relacionado com os resultados de Santos (2021), que obteve os valores de 3,20% em volume de carbonetos ($M_{23}C_6$) e 2,46% em volume de nitretos, totalizando 5,67% de fases secundárias totais precipitadas em equilíbrio para a temperatura de 850ºC. Sendo assim, não deve existir sigma precipitada na liga AISI 446, no material como fornecido pelo fabricante, ao contrário da condição após os anos de uso em recuperador de calor, em temperaturas de aproximadamente 700ºC, em que devem estar presentes na microestrutura sigma, carbonetos e nitretos, totalizando 16,57%, de acordo com os resultados de Santos (2021), de fases secundárias em equilíbrio. Por outro lado, como já comentado, a morfologia das fases secundárias observada nas micrografias da Figura 105 não é semelhante à de, apenas, carbonetos do tipo $M_{23}C_6$. Acredita-se que estes possam ser as partículas menores, mas também se observam partículas maiores de fases secundárias, possivelmente pequenas frações de sigma já precipitada.

Figura 112: quantificação de fases secundárias em amostra de aço AISI 446 como fornecido, sem tempo em operação. Imagem original (esquerda) e imagem utilizada para quantificação (direita).



Fonte: Autor.

Dessa forma, sabendo que na condição do material como fornecido existe um volume de 6,74±1,33% de fases intermetálicas precipitadas e no material após 9 anos de operação em recuperador de usina siderúrgica foi identificada porcentagem, em volume, de aproximadamente 12,48% (média entre 11,21% e 13,75%, valores obtidos para fases secundárias em duas quantificações da mesma liga) de fases secundárias precipitadas, nota-se que o material sem uso já apresenta aproximadamente metade da porcentagem em volume de fases secundárias precipitada na microestrutura (considerando o valor obtido após os anos de uso como aproximadamente igual ao valor de equilíbrio esperado), e ao longo dos 9 anos de uso precipita o restante, em valores próximos a 7%.

Com base no que foi apresentado e discutido na seção 2.6 deste trabalho, conclui-se que, ao longo dos anos em operação, não deve haver a precipitação de mais carbonetos ou nitretos, que já se encontram em quantidades de equilíbrio no material como fornecido. Dessa forma, é possível que apenas sigma precipite durante os anos de uso em recuperador de calor. Essa afirmação está de acordo com os estudos de Ferreira (2009), segundo os quais a precipitação dos carbonetos ocorre antes do que a precipitação outras de fases intermetálicas, devido à alta difusividade intersticial do C, fortemente influenciada pelo teor deste elemento na liga. No entanto, ainda que não seja prevista, é importante ressaltar que não se pode excluir a possibilidade de existir sigma precipitada em baixas frações volumétricas já no material como fornecido.

Tendo em vista os valores obtidos para as fases secundárias na liga AISI 446, com a precipitação de 7% (aproximadamente) em volume de fases secundárias em 9 anos, pode-se afirmar que a cinética de precipitação é lenta. Vale ressaltar que o fato de já existirem fases secundárias precipitadas no material antes do início da operação em altas temperaturas (ainda

que, como já foi dito, as temperaturas em operação não são constantes) altera a cinética de precipitação de fases, na medida em que ocorre mudança na composição de regiões do material.

Observando os resultados apresentados nas micrografias da Figura 105 e Figura 107 nota-se, com ainda mais clareza no material como fornecido pelo fabricante, pequenos precipitados que parecem acompanhar os contornos de grão ferríticos. Acredita-se que estes precipitados sejam $M_{23}C_6$. Tais precipitados não são esperados para a liga AISI 409, como se observa na Figura 101. No entanto, Van Niekerk e Du Toit (2011), ao estudar a sensitização da liga AISI 409 em processos de soldagem de baixo aporte térmico, identificaram, além da presença de carbonetos do tipo TiC e nitretos do tipo TiN (já esperados e que concordam com este trabalho), grande presença de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ principalmente ao longo dos contornos de grãos. A presença destes precipitados, tanto os carbonetos e nitretos de Ti quanto $M_{23}C_6$, pode ser observada na Figura 31, Figura 32 e Figura 34. Tal carboneto, do tipo $M_{23}C_6$, é de presença esperada em equilíbrio no aço AISI 446, como mostra a Figura 102, sendo que a sua fração em volume é praticamente constante, se mantendo em aproximadamente 3,8% ao longo de todo o intervalo de temperaturas analisado.

Para a liga AISI 409, ao contrário da AISI 446, não existem amostras do material como fornecido, isto é, sem tempo de operação em recuperador de calor. Dessa forma, não é possível saber se as fases secundárias observadas na Figura 101, que se sugere que sejam carbonetos de Ti, TiC, já estão presentes no material como fornecido, ou se precipitam totalmente durante o os anos de uso.

Além disso, não existe a informação do tempo de tratamentos térmicos aos quais os materiais são submetidos durante fabricação, apenas as faixas de temperatura desses tratamentos, e, portanto, não se pode afirmar também que tais tempos são suficientes para que ocorra a completa precipitação de carbonetos e nitretos, nas frações esperadas em equilíbrio. Isso se diz, pois acredita-se que dificilmente os tempos seriam longos o suficiente para tal precipitação completa. Pode ser que o tempo seja suficiente, no entanto, para precipitação parcial de carbonetos e nitretos, em frações menores que as previstas em equilíbrio.

Assumindo que os tempos são suficientemente longos para que ocorra a completa precipitação de carbonetos e nitretos nas quantidades previstas por equilíbrio na liga AISI 409, nos tratamentos térmicos realizados para produção das ligas, pode-se dizer que, possivelmente, de acordo com os resultados, não haveria, durante os 14 anos de utilização da liga AISI 409, precipitação de fase alguma, pois a microestrutura é de fase ferrítica com precipitados de carbonetos de Ti, TiC, que já estariam presentes no material antes do uso.

Já na liga 253 MA, candidata a substituir as ligas de aços inoxidáveis atualmente empregadas em recuperadores de calor, principalmente a AISI 446, na Figura 103, observa-se que não existem fases secundárias presentes no material. Os pontos e partículas escuros observados nas micrografias (Figura 108) são, pelo que se acredita, inclusões não-metálicas. Essa suposição ganha força quando se percebe que a morfologia dessas partículas é muito diferente da observada para as fases secundárias identificadas nas ligas AISI 446 e ainda mais diferentes que os precipitados de Ti encontrados na liga AISI 409. Além disso, como apresentado na seção 2.6 deste trabalho, para o aço inoxidável austenítico 253 MA, o material como fornecido é tratado termicamente na mesma faixa de temperaturas de solubilização, entre 1000 e 1200ºC, e, por isso, deve ser austenítico, sendo que, de fato, não é esperada a presença de nenhuma fase secundária em equilíbrio precipitada na microestrutura deste material.

Sabe-se que as normas que envolvem aços inoxidáveis na forma de tubos, como a ASTM A176 (1999) e a ASTM A268 (2016), permitem certa flexibilidade de composição e fabricação, de modo que, em alguns casos, é possível se observar a presença de ferrita na liga 253 MA como fornecida. No entanto, neste trabalho, tal presença de ferrita não foi verificada.

Segundo o fabricante, uma grande preocupação quando se trata de aços para operação em recuperadores de calor em altas temperaturas, é a resistência à fluência. Isso se justifica pelo fluxo de gases constante no equipamento em diferentes temperaturas. Dessa forma, uma das causas mais prováveis que pode levar à falha de feixes de tubos de diferentes ligas em operação nesse tipo de equipamento em usina siderúrgica é justamente a fluência. É sabido que existe forte relação entre o tamanho dos grãos e a resistência à fluência, em que o tamanho médio dos grãos exerce forte influência nesta propriedade mecânica: em condições em que a fluência é relacionada à difusão, quanto menor o tamanho de grãos mais rápido é o transporte de massa, provocando deformação permanente, ou seja, mais fácil é o deslizamento pelos contornos de grãos. Sendo assim, ainda que os aços inoxidáveis já sejam, em geral, materiais de elevada resistência à fluência, o tamanho de grãos maior melhora ainda mais essa propriedade, que pode ser vital para os aços inoxidáveis em operação nos recuperadores de calor. A fratura por fluência é, preferencialmente, intergranular. Outras formas de melhorar a resistência à fluência (em alguns casos, às custas de piorar outras propriedades) são utilizar peças monocristalinas ou com solidificação unidirecional, ou ainda com endurecimento por solução sólida. A presença de fases secundárias também pode melhorar a resistência à fluência, na medida em que pode diminuir a mobilidade de discordâncias, dificultando assim, a deformação. Esta última forma de gerar ganho (ou minimizar perda) na resistência à

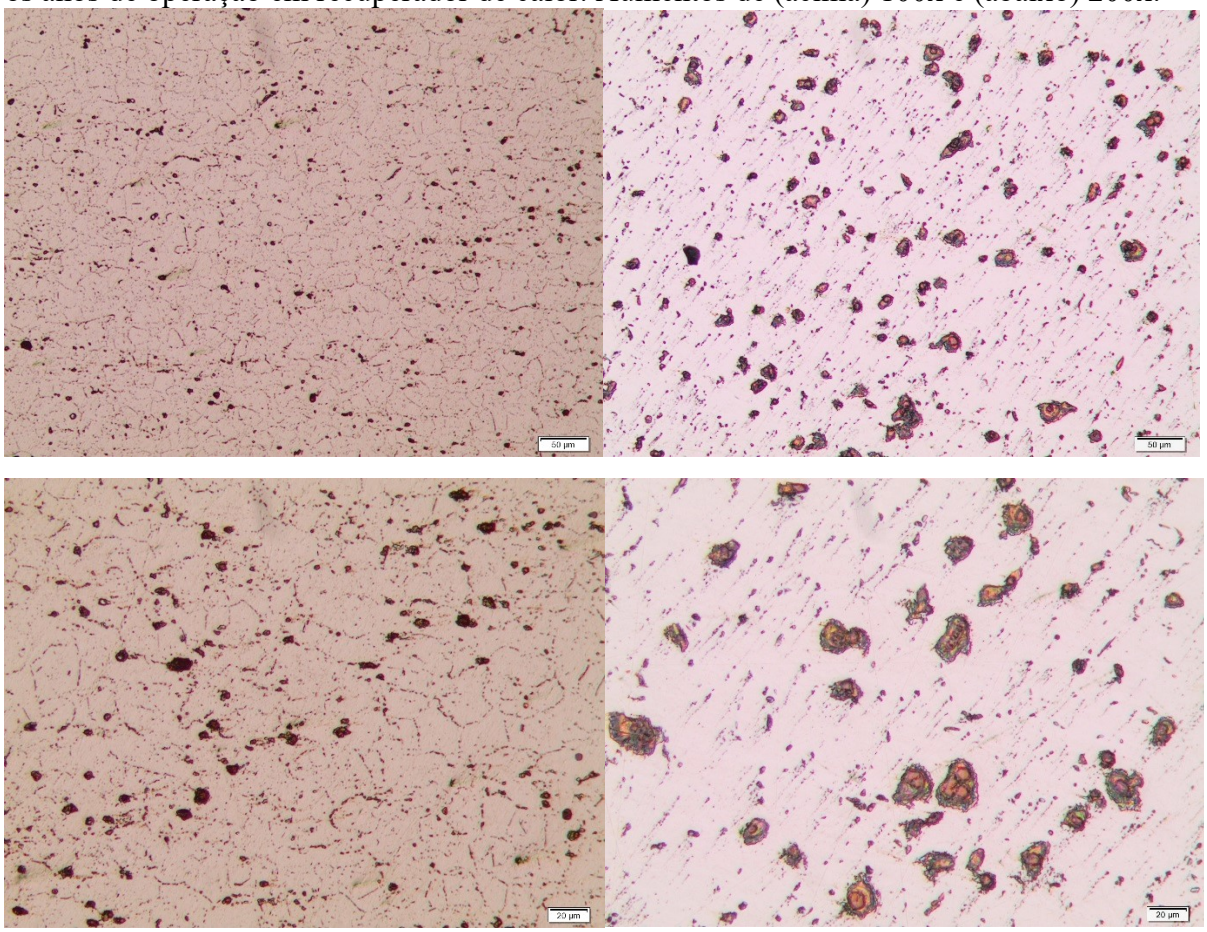
fluência pode ser explorado para os aços inoxidáveis estudados neste trabalho, ou outras ligas semelhantes, tendo em vista que se verifica nestes materiais a presença de fases secundárias.

Na Figura 113 são colocadas lado a lado as micrografias com as microestruturas da liga AISI 446 antes e após os anos de operação em recuperador de calor de usina siderúrgica, a fim de fazer uma breve comparação de tamanho de fases secundárias nas duas condições.

Muito embora o ataque utilizado não revele diretamente os contornos de grão da estrutura, se pode observar que, no material como fornecido, os precipitados (provavelmente carbonetos de cromo) decoram essas regiões, propiciando, nesta condição, uma avaliação qualitativa do tamanho de grão. Além disso, o crescimento e coalescimento de fases secundárias pode ser observado. Sendo assim, na Figura 113 se observam resultados interessantes: nota-se que o tamanho das fases secundárias precipitadas na microestrutura, ou seja, tamanho de partículas, é maior nas amostras da liga AISI 446 após os anos de operação em recuperador de calor, quando comparada à liga como fornecida, indicando não apenas crescimento mas, também, coalescimento dos precipitados presentes no material.

Neste projeto de conclusão de curso foram realizados tratamentos isotérmicos nas ligas de aços inoxidáveis AISI 446 e 253 MA. Os tratamentos foram conduzidos por 15 dias, 2 meses, 4 meses e 5 meses, nas temperaturas de 600ºC e 700ºC, para ambas as ligas. Foi feita a caracterização com análise microestrutural após cada tempo de tratamento planejado.

Figura 113: comparações entre micrografias da liga AISI 446 antes (esquerda) e após (direita) os anos de operação em recuperador de calor. Aumentos de (acima) 100x e (abaixo) 200x.



Fonte: Autor.

Foram realizados tratamentos isotérmicos em amostras de aços das ligas AISI 446 e 253 MA (a partir da condição inicial das amostras como fornecidas por fabricante, ou seja, sem qualquer tempo de uso). As temperaturas foram escolhidas da seguinte forma: 600ºC é uma temperatura comum (de modo a possibilitar tratamentos simultâneos nas duas ligas) próxima da máxima formação de fase sigma em equilíbrio; e 700ºC foi escolhida pois se aproxima das temperaturas máximas de operação das ligas AISI 446 e 253 MA no recuperador de calor, tendo em vista que ambas as ligas são estudadas para utilização na mesma região.

Os resultados das previsões para as fases secundárias presentes nas ligas AISI 446 e 253 MA após cada tratamento térmico, tendo como base as simulações realizadas por Santos (2021) no Dictra® apresentadas na seção 2.6.7 da revisão bibliográfica deste trabalho, são mostradas na Tabela 14, e serão importantes para futuras comparações.

Tabela 14: valores das previsões para as porcentagens em volume de carbonetos e sigma esperados nas ligas AISI 446 e 253 MA após cada tratamento térmico, de acordo com as simulações termodinâmicas.

	% em volume de fases secundárias previstas por simulação		
Amostra (material, temperatura e tempo de tratamento)	carbonetos	Sigma	Fases secundárias
AISI 446, 600ºC, 15 dias	-	1,43	-
AISI 446, 600ºC, 2 meses	-	2,1	-
AISI 446, 600ºC, 4 meses	-	-	-
AISI 446, 600ºC, 5 meses	-	-	-
AISI 446, 700ºC, 15 dias	-	2,4	-
AISI 446, 700ºC, 2 meses	-	4,2	-
AISI 446, 700ºC, 4 meses	-	-	-
AISI 446, 700ºC, 5 meses	-	-	-
253 MA, 600ºC, 15 dias	0,89	0,97	1,86
253 MA, 600ºC, 2 meses	0,89	0,98	1,87
253 MA, 600ºC, 4 meses	0,9	0,99	1,89
253 MA, 600ºC, 5 meses	0,9	0,99	1,89
253 MA, 700ºC, 15 dias	0,8	0,72	1,52
253 MA, 700ºC, 2 meses	0,9	0,8	1,7
253 MA, 700ºC, 4 meses	1,0	0,9	1,9
253 MA, 700ºC, 5 meses	1,1	0,93	2,03

Fonte: Autor “adaptado de” SANTOS, 2021.

Como não foram simuladas as cinéticas para formação de nitretos, mesmo na liga 253 MA, em que é prevista a formação de nitretos no material, estes foram aqui desconsiderados (existem dados de simulações apenas para a formação de carbonetos do tipo $M_{23}C_6$ e fase sigma). Essa desconsideração pode justificar pequenas diferenças entre os resultados esperados por simulação e os dados empíricos para as quantidades de fases secundárias, tendo

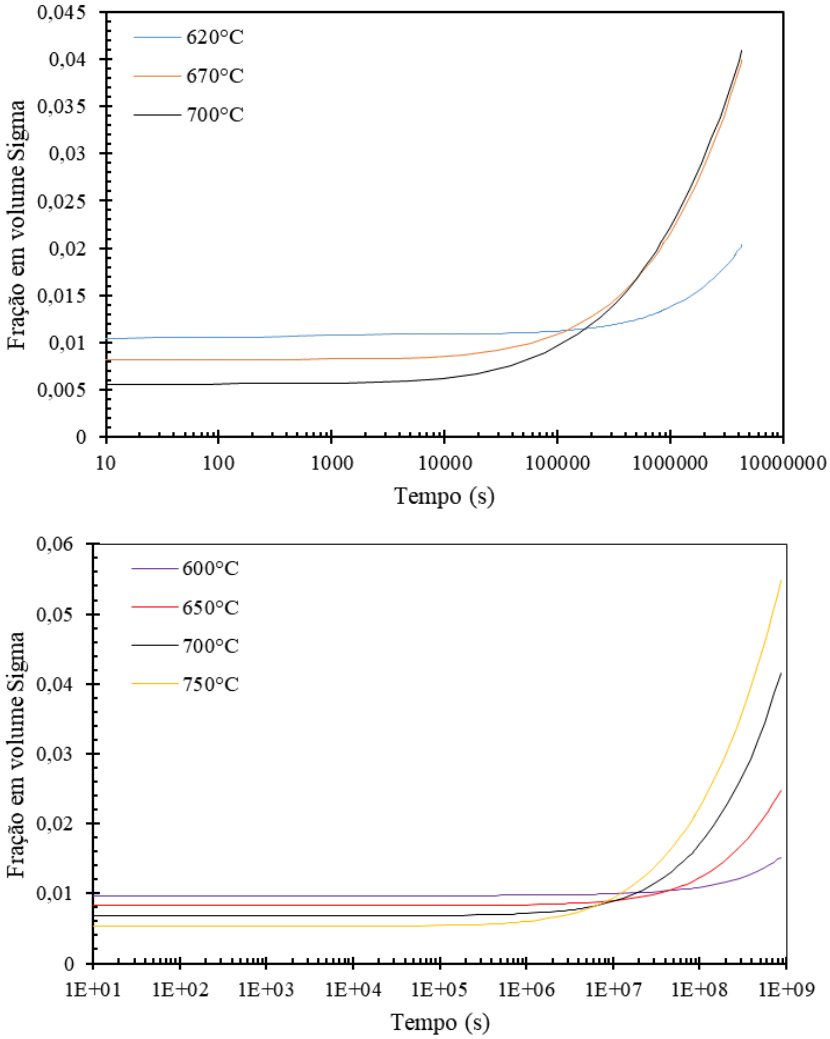
em vista que a formação de nitretos é esperada em equilíbrio para ambas as ligas (AISI 446 e 253 MA) como se observa na Figura 102 e Figura 103. Tais simulações não foram realizadas, segundo Santos (2021), devido às dificuldades de se trabalhar com a inclusão do elemento N na base de dados, que provocou erros.

Os resultados observados na Tabela 14 para as fases secundárias previstas após cada tempo de tratamento na liga 253 MA foram obtidos a partir da soma das quantidades previstas de fase sigma e carbonetos do tipo $M_{23}C_6$, fases que existem dados das simulações de precipitação, a partir dos resultados obtidos por Santos (2021). Além disso, não existem dados de simulações para precipitação de carbonetos na liga AISI 446, pois sua presença em equilíbrio já é esperada no material como fornecido. Por fim, para esta liga, as simulações mais longas realizadas foram as de 50 dias. Para 2 meses de tratamentos, baseado nos resultados obtidos por Santos (2021), foi feita uma aproximação para valores de fases secundárias ligeiramente superiores àqueles obtidos para os 50 dias, tendo em vista a cinética de precipitação muito lenta prevista, a fim de ser possível obter os resultados apresentados na Tabela 14. Para tempos ainda mais longos, preferiu-se não utilizar previsão alguma.

O que se nota a partir dos valores apresentados na Tabela 14 é que para qualquer tempo e temperatura de tratamento, as porcentagens volumétricas de fases secundárias presentes nos materiais indicadas pelas simulações termodinâmicas são muito baixas (o que pode dificultar as análises por DRX) indicando cinética muito lenta.

Observando a Figura 114, ao resgatar resultados de Santos (2021) previamente apresentados na seção 2.6.7 da revisão bibliográfica deste trabalho, para os diferentes materiais, nota-se um padrão interessante: em tempos menores, as maiores frações volumétricas de fase sigma presentes se dão para as menores temperaturas e, com o aumento no tempo, a fração precipitada passa a ser maior nas maiores temperaturas. Provavelmente em baixas temperaturas, o potencial termodinâmico para precipitação é maior e, por isso, em pouco tempo de tratamento precipitam partículas menores e em maior quantidade quando comparada à situação em maior temperatura. No entanto, em baixas temperaturas a difusão é mais difícil e, por isso, o crescimento e formação das fases, que depende de difusão, é dificultado, mais lento. Enquanto isso, em temperaturas maiores, o potencial termodinâmico para precipitação é menor, mas a difusão é facilitada pela temperatura e, com o passar do tempo durante o tratamento, a formação e crescimento das fases é facilitada, quando comparada à situação em menor temperatura.

Figura 114: curvas sigmoidais para a formação de sigma em diferentes temperaturas para (acima) liga AISI 446 no tempo máximo de 50 dias e (abaixo) liga 253 MA no tempo máximo de 10000 dias.



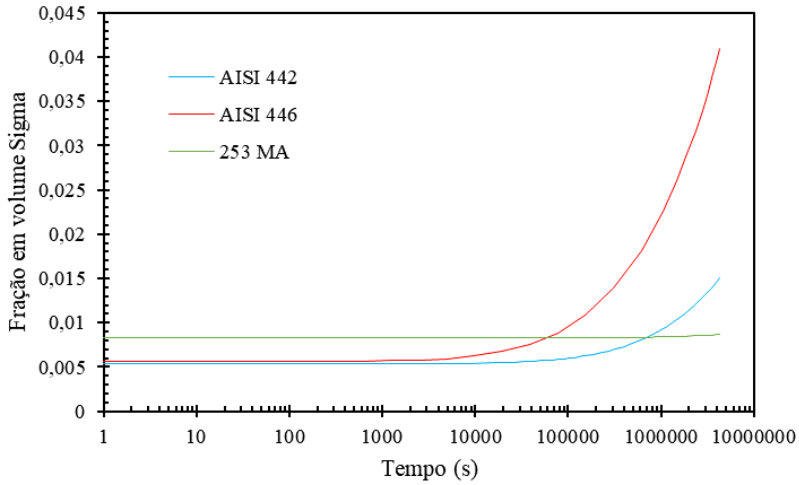
Fonte: SANTOS, 2021.

Na Figura 115, novamente um resultado resgatado da seção 2.6.7 da revisão bibliográfica deste trabalho, é comparada a formação de sigma, em relação ao tempo, para as ligas AISI 442, AISI 446 e 253 MA na temperatura de 650ºC. Observa-se que a cinética de formação de sigma é mais lenta para a liga 253 MA, quando se compara com a AISI 446. Observando os resultados previstos para os tempos de tratamentos apontados nos parágrafos anteriores, pode-se dizer que é esperado que o mesmo ocorra nas temperaturas de 600ºC e 700ºC. Quanto aos carbonetos, não pode ser feita por simulações a comparação entre os materiais, pois, a cinética de formação de carbonetos não foi possível de ser simulada para a liga AISI 446. Santos (2021) justifica isso pois nesta liga já é prevista a presença destes

precipitados em equilíbrio no material após tratamento térmico de fornecedor, não ocorrendo, portanto, precipitação posterior.

Sendo assim, tendo como base somente os resultados das simulações termodinâmicas, a previsão é a de que o material mais indicado para uso nos recuperadores de calor seja a liga 253 MA, quando comparada à liga AISI 446. Além do fato de esperar-se que a cinética de precipitação de fases secundárias seja mais lenta para a liga 253 MA, observando, espera-se também que as frações volumétricas de fase sigma (e outras fases secundárias) formadas em equilíbrio nesta liga, nas temperaturas analisadas, sejam menores que os valores para a liga AISI 446, desconsiderando, neste caso, a cinética de formação da fase.

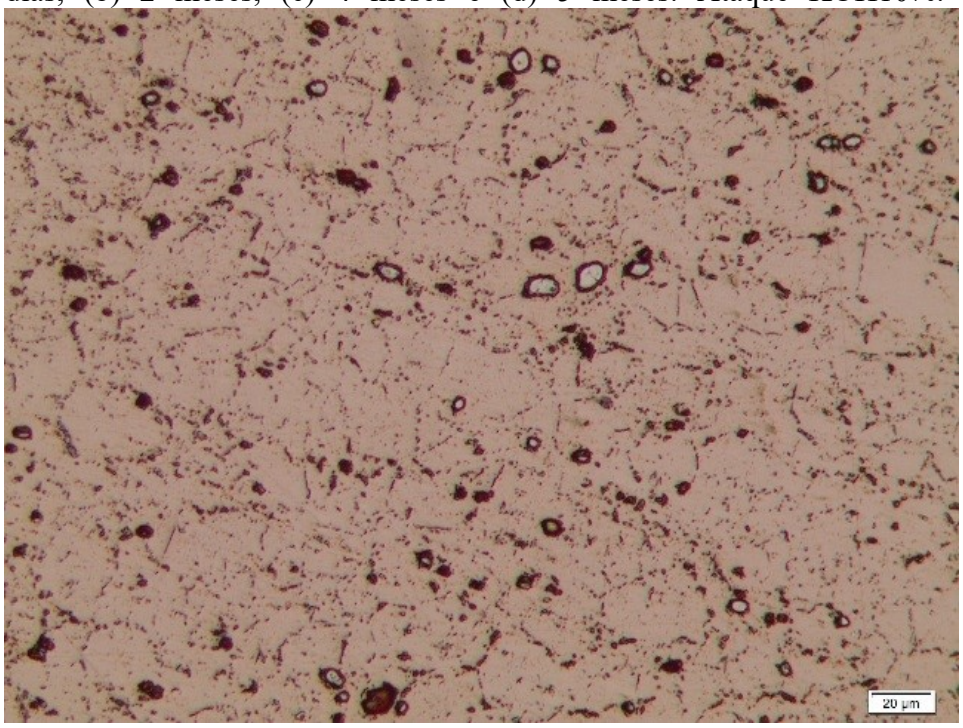
Figura 115: simulação para formação de fase sigma na temperatura de 650ºC para diferentes ligas, no tempo máximo de 50 dias.



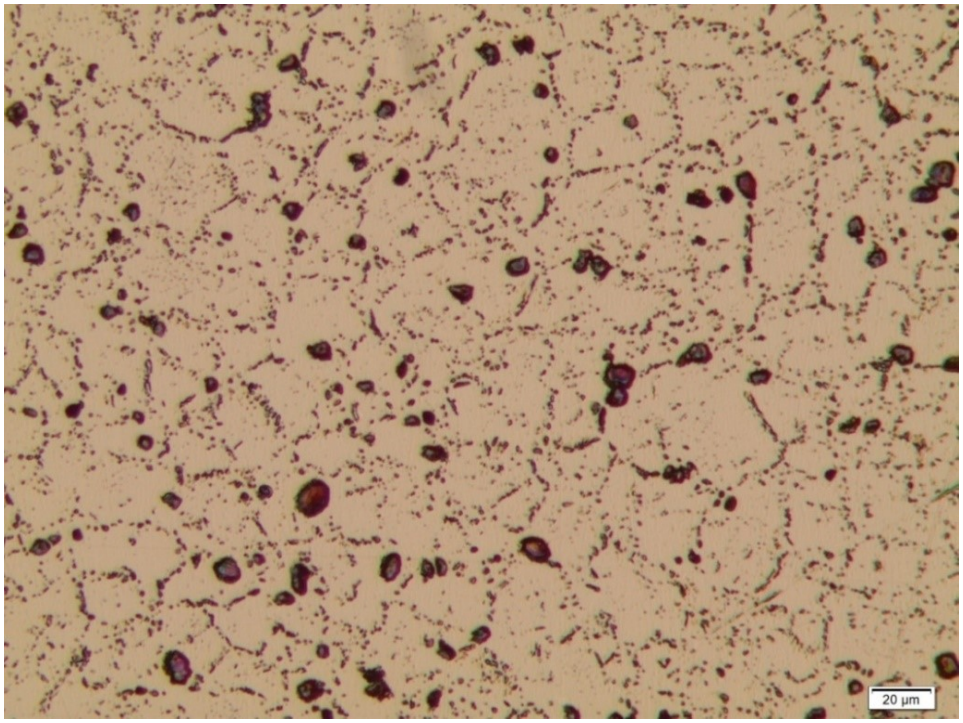
Fonte: SANTOS, 2021.

As retiradas de amostras dos fornos foram realizadas nas datas apresentadas na Tabela 12, e as micrografias dos materiais tratados nas diferentes temperaturas e tempos são apresentadas na Figura 116 a Figura 119.

Figura 116: micrografias da liga AISI 446 após tratamento isotérmico a 600ºC durante (a) 15 dias, (b) 2 meses, (c) 4 meses e (d) 5 meses. Ataque KOH10%. 200x de aumento.

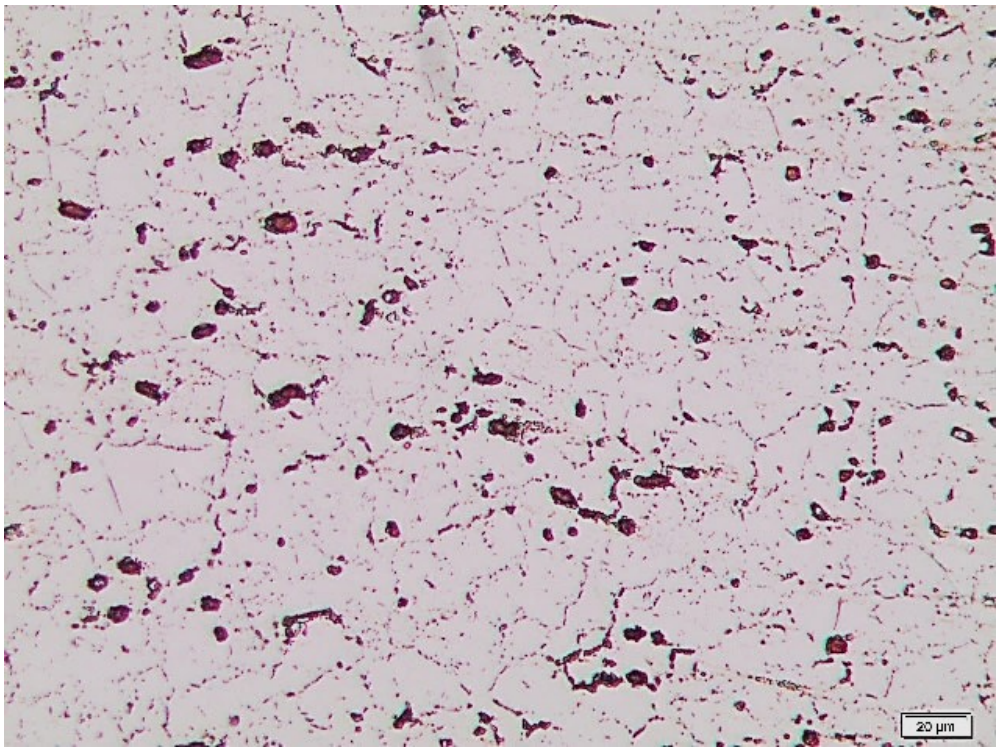


(a)

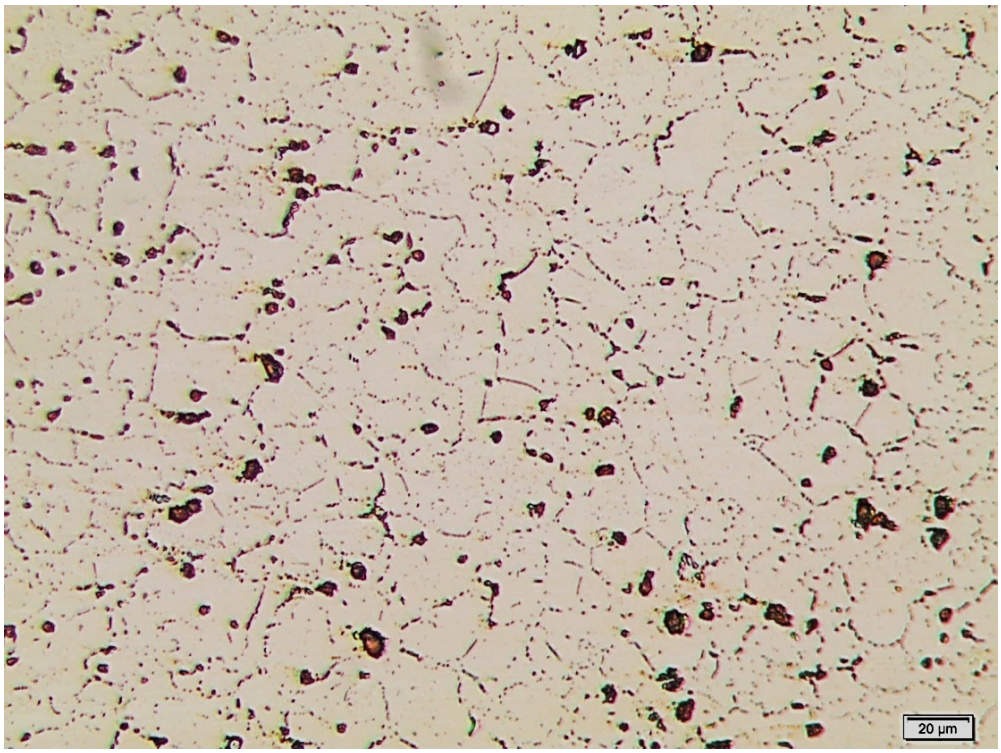


(b)

Figura 116: continuação.



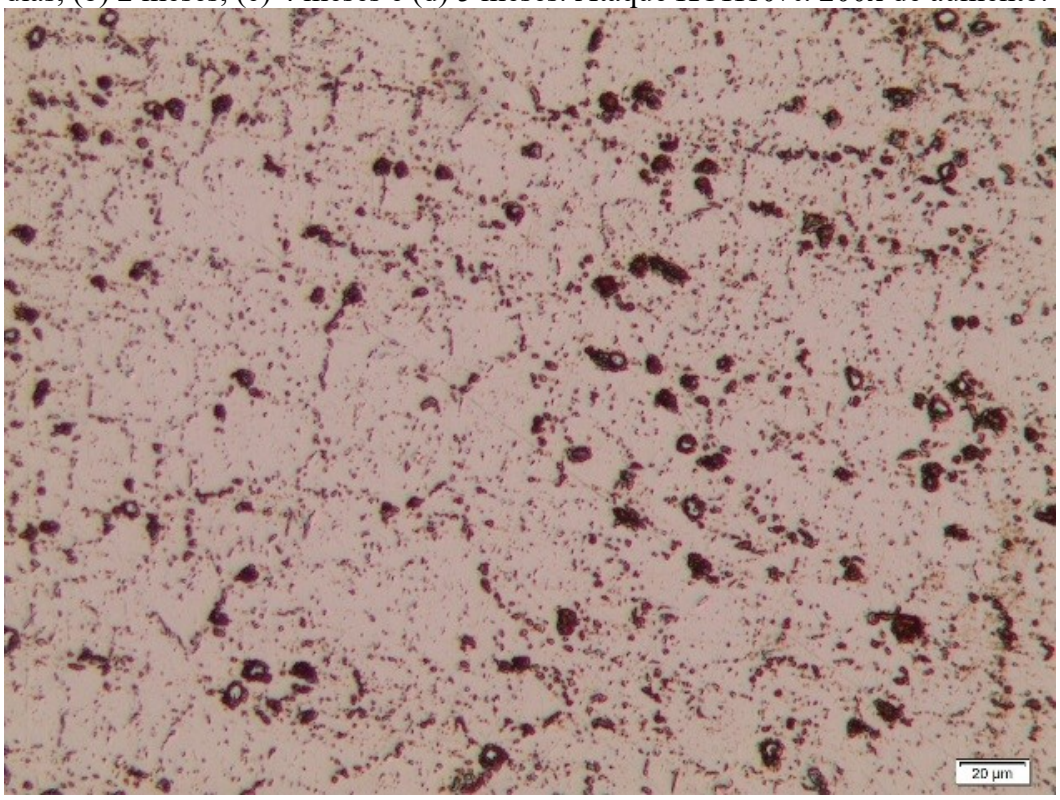
(c)



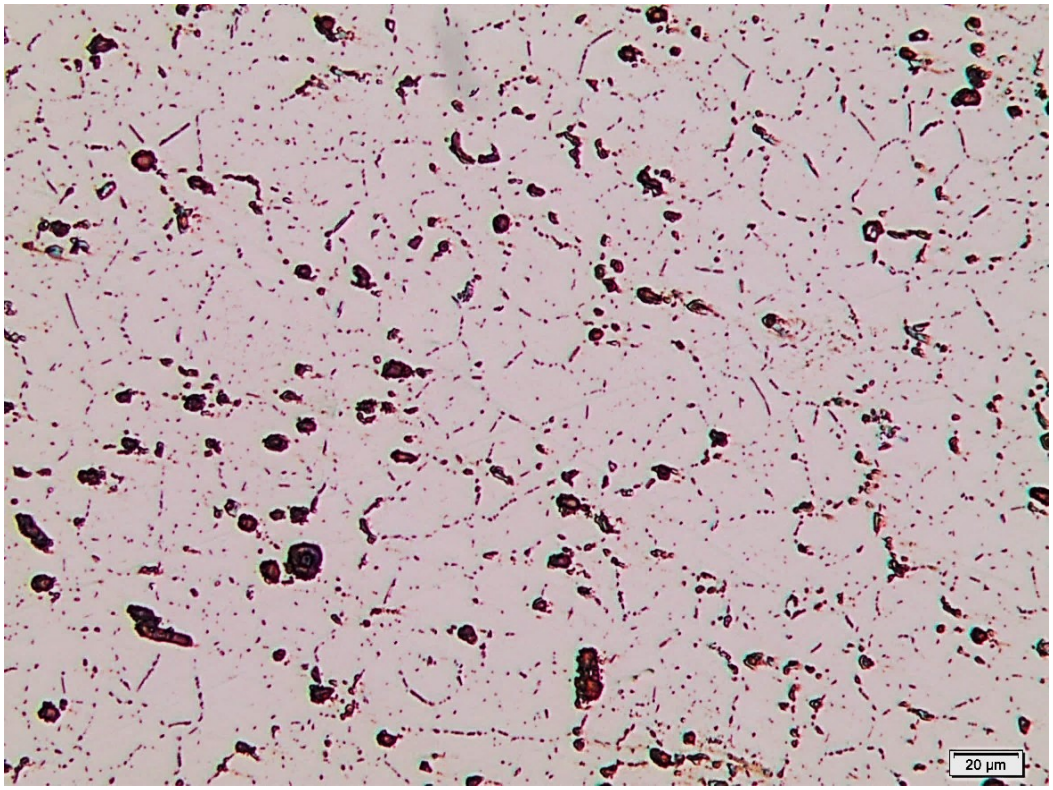
(d)

Fonte: Autor.

Figura 117: micrografias da liga AISI 446 após tratamento isotérmico a 700ºC durante (a) 15 dias, (b) 2 meses, (c) 4 meses e (d) 5 meses. Ataque KOH10%. 200x de aumento.

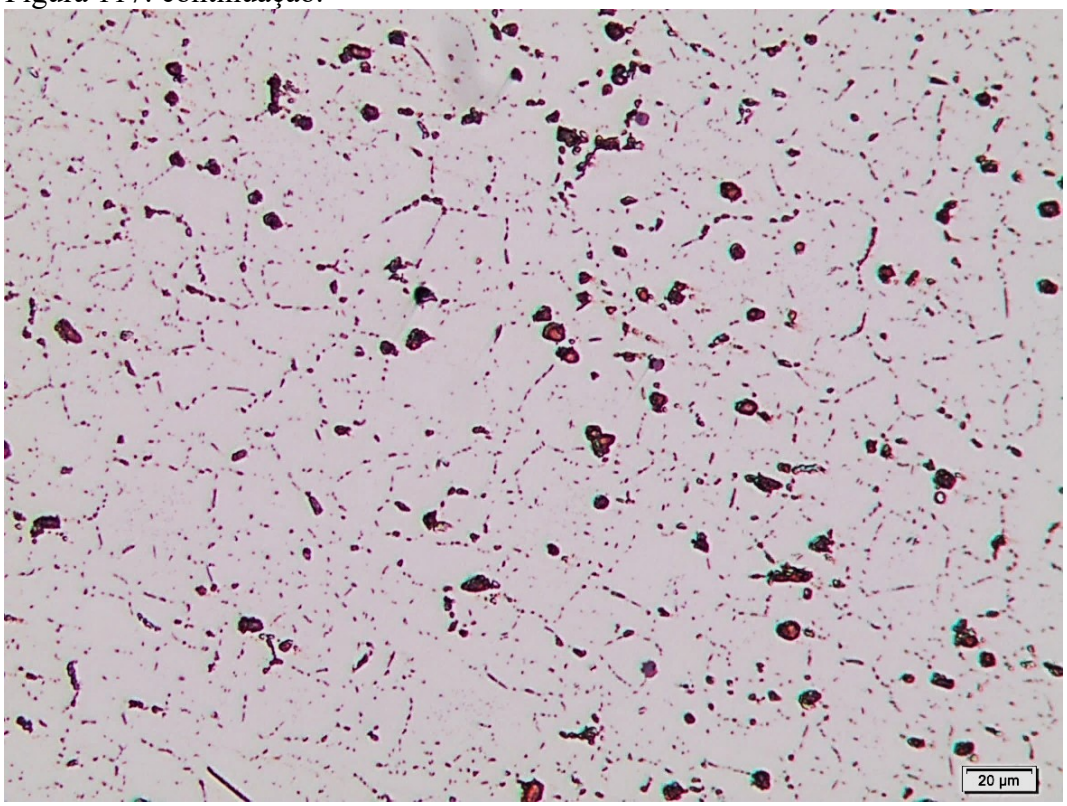


(a)

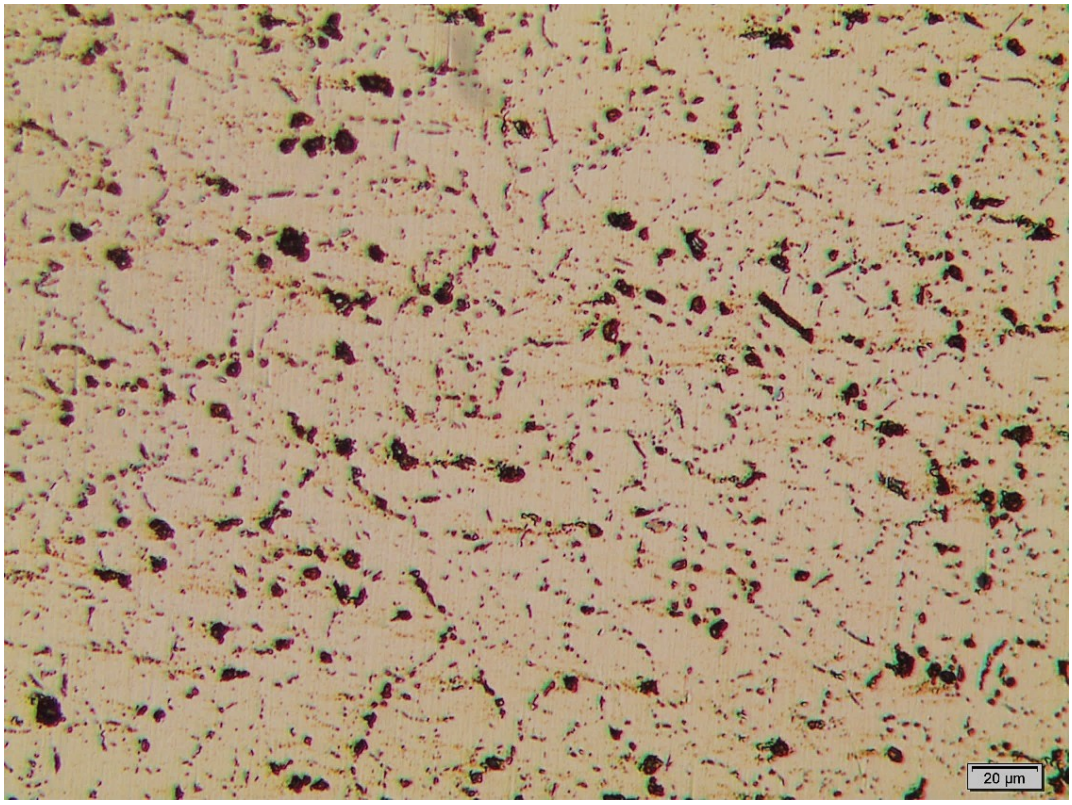


(b)

Figura 117: continuação.



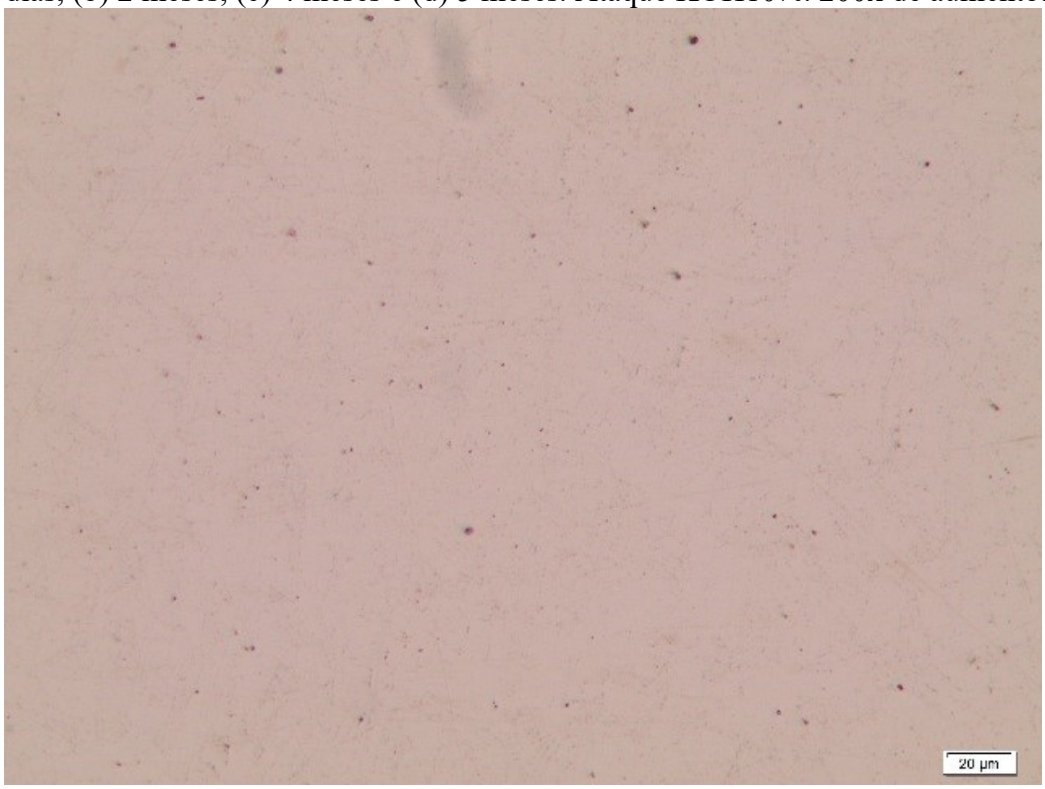
(c)



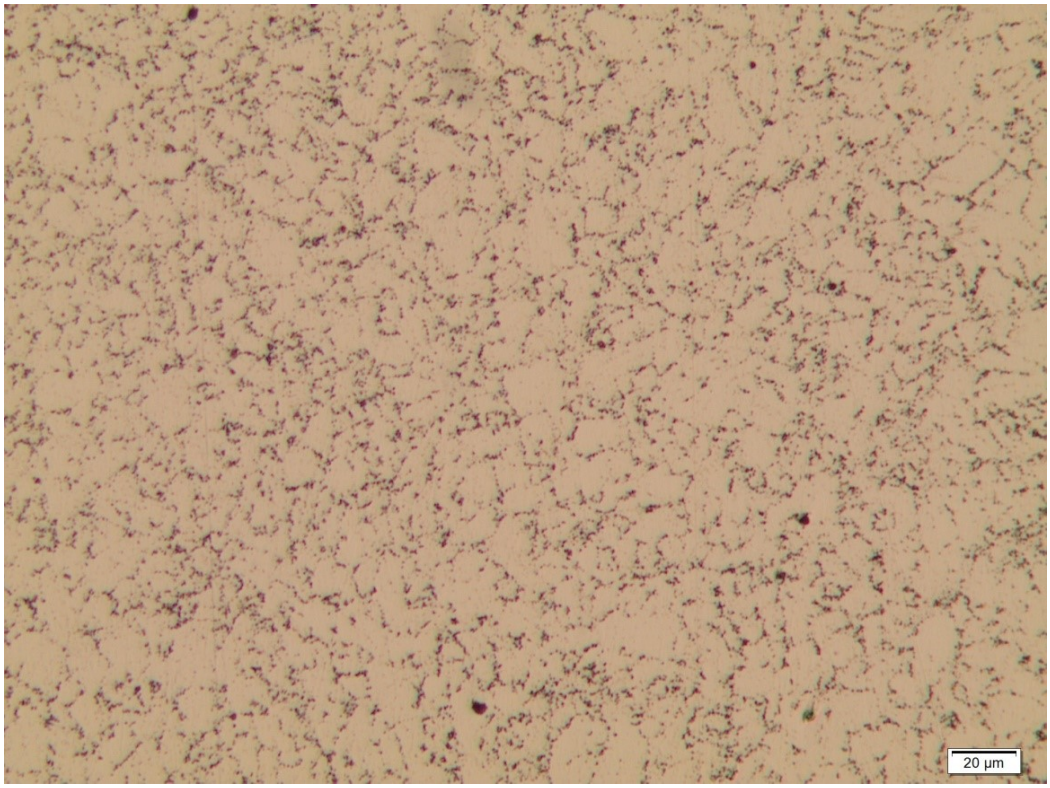
(d)

Fonte: Autor.

Figura 118: micrografias da liga 253 MA após tratamento isotérmico a 600ºC durante (a) 15 dias, (b) 2 meses, (c) 4 meses e (d) 5 meses. Ataque KOH10%. 200x de aumento.

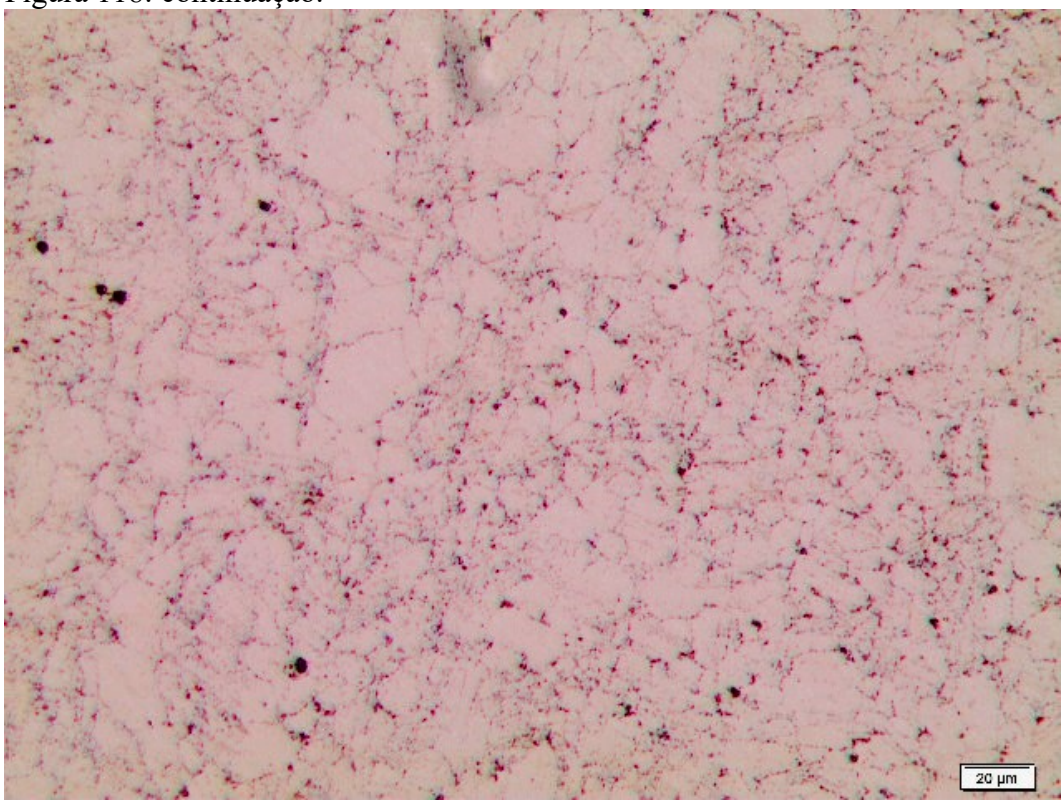


(a)

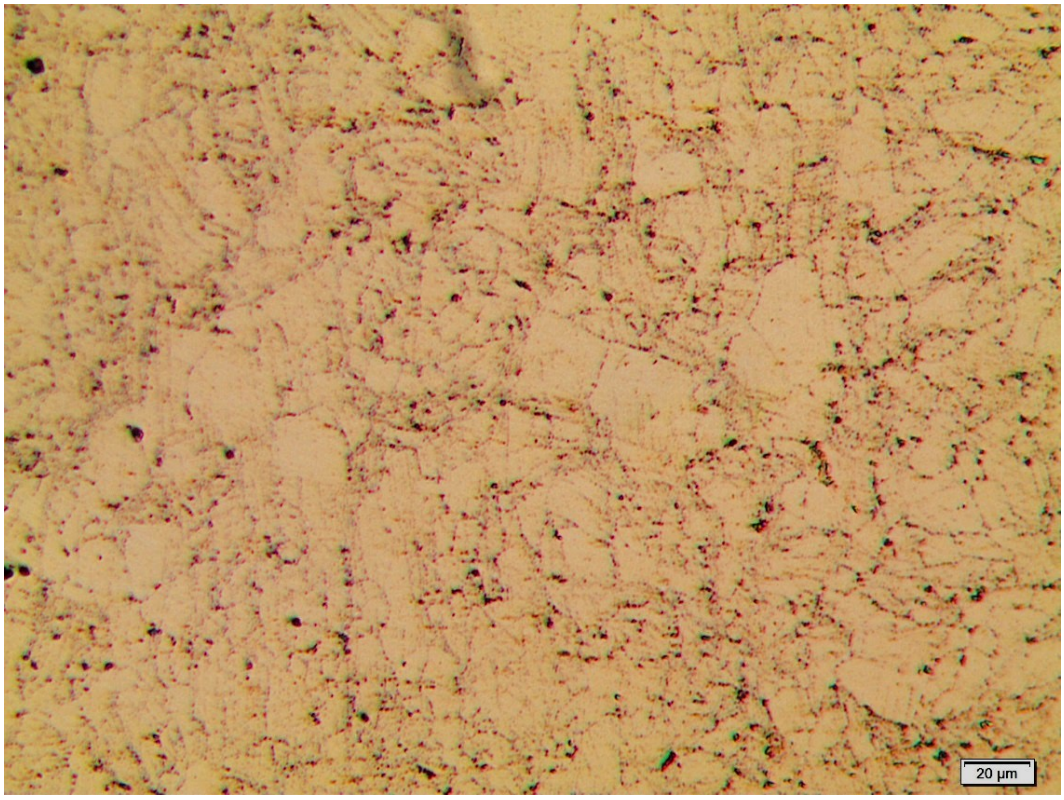


(b)

Figura 118: continuação.



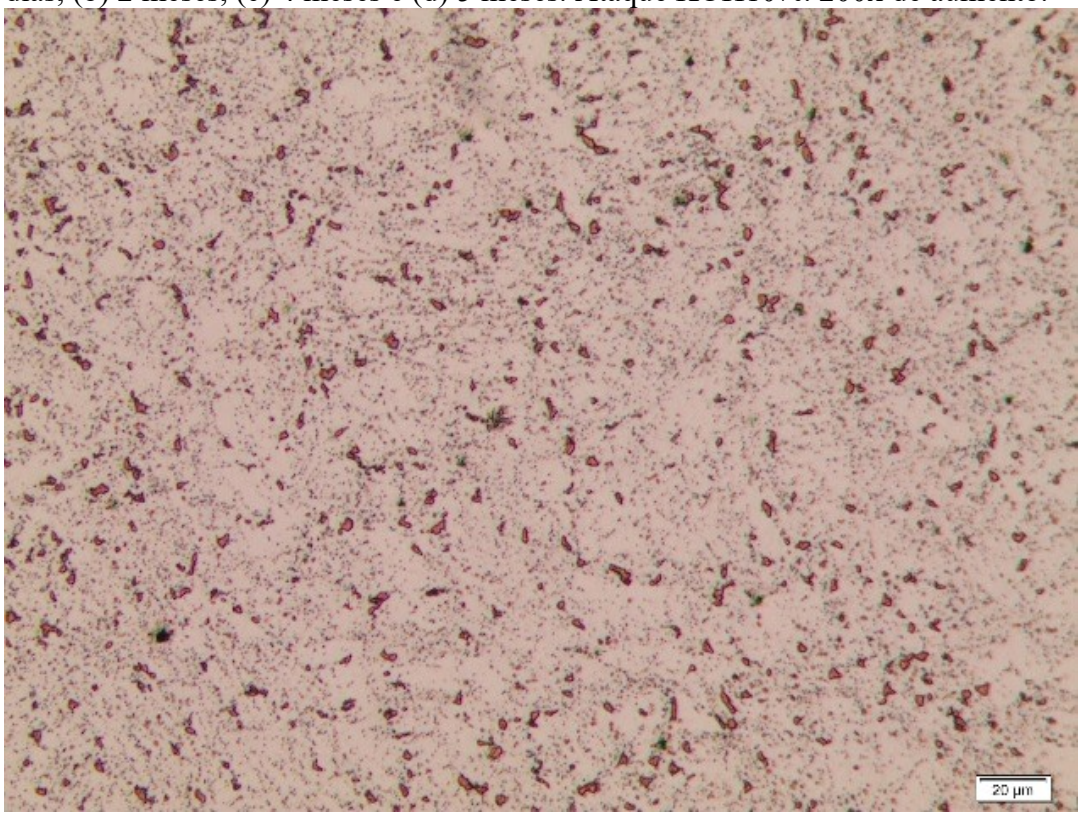
(c)



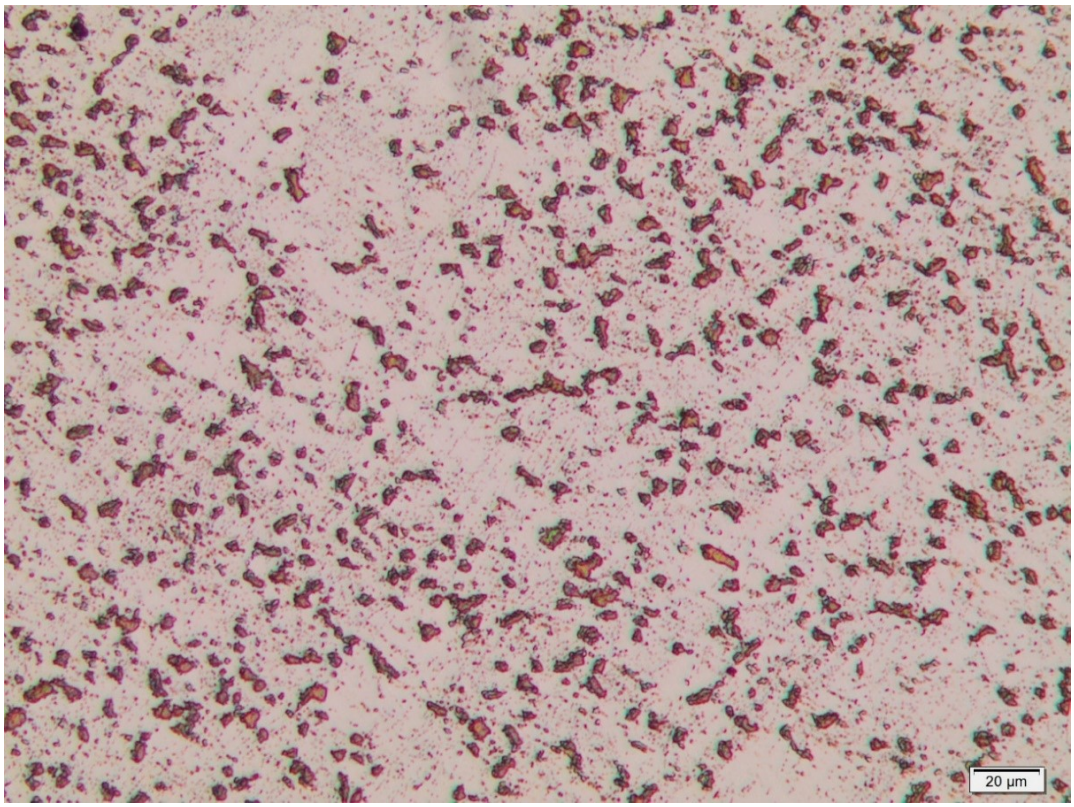
(d)

Fonte: Autor.

Figura 119: micrografias da liga 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC durante (a) 15 dias, (b) 2 meses, (c) 4 meses e (d) 5 meses. Ataque KOH10%. 200x de aumento.

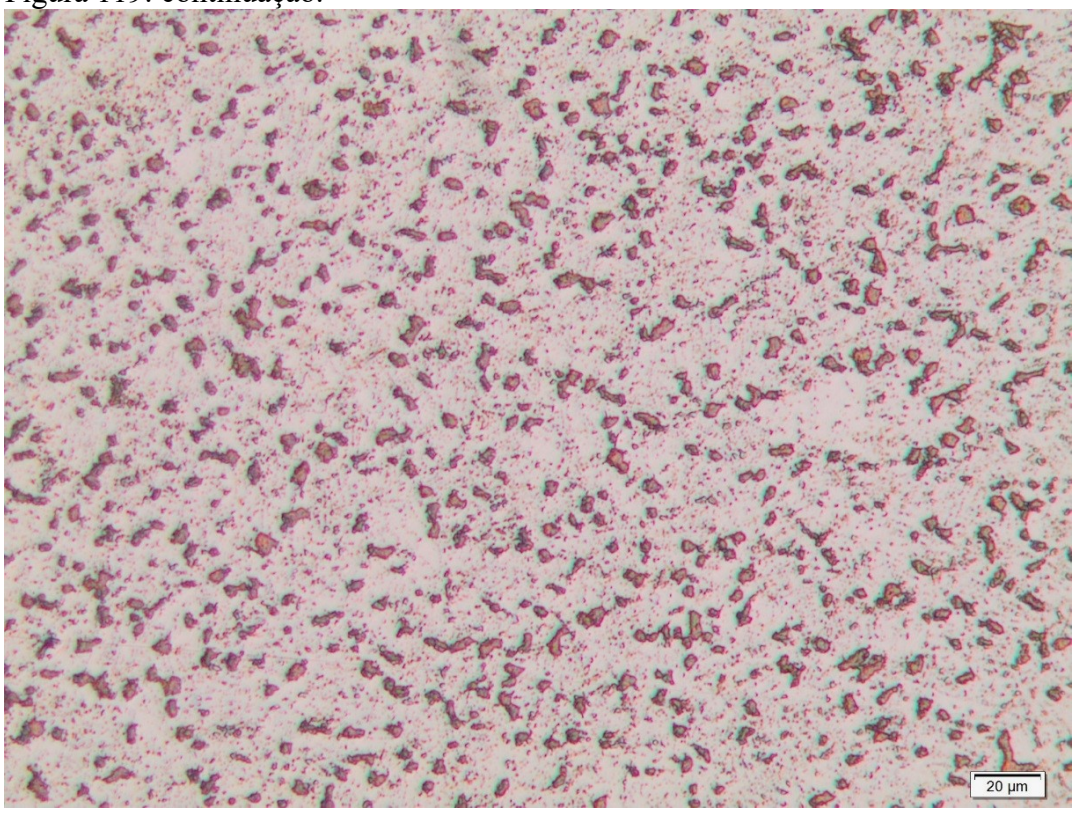


(a)

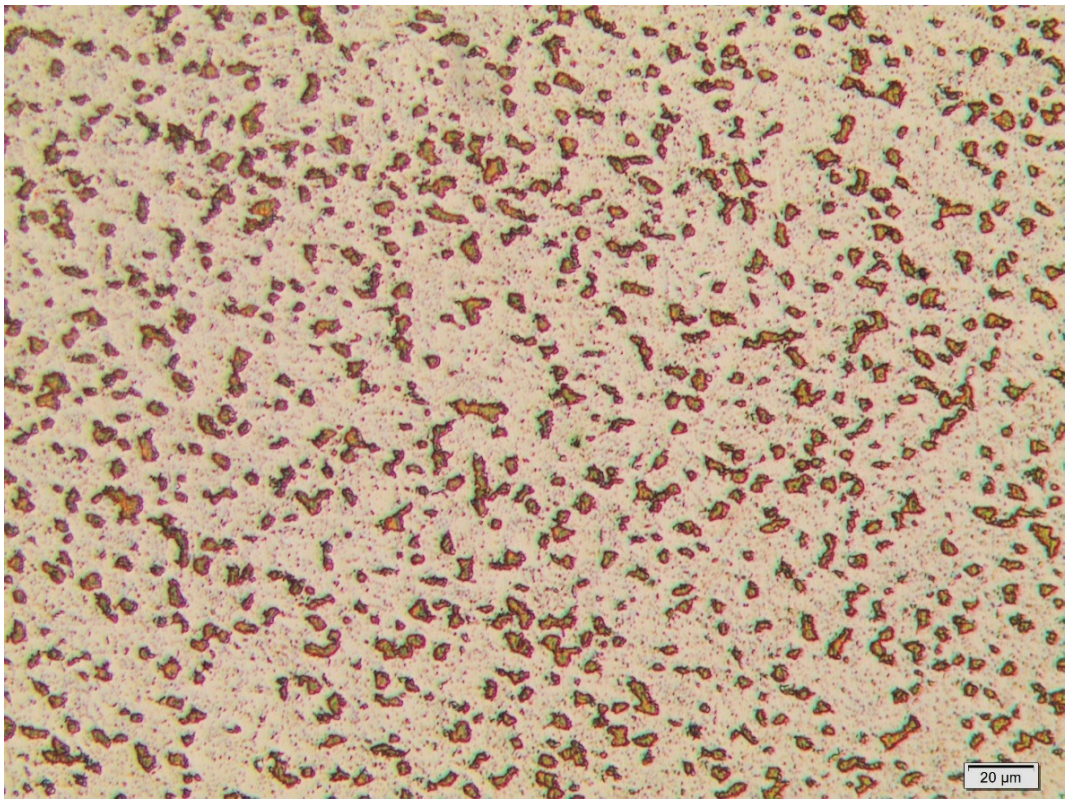


(b)

Figura 119: continuação.



(c)



(d)

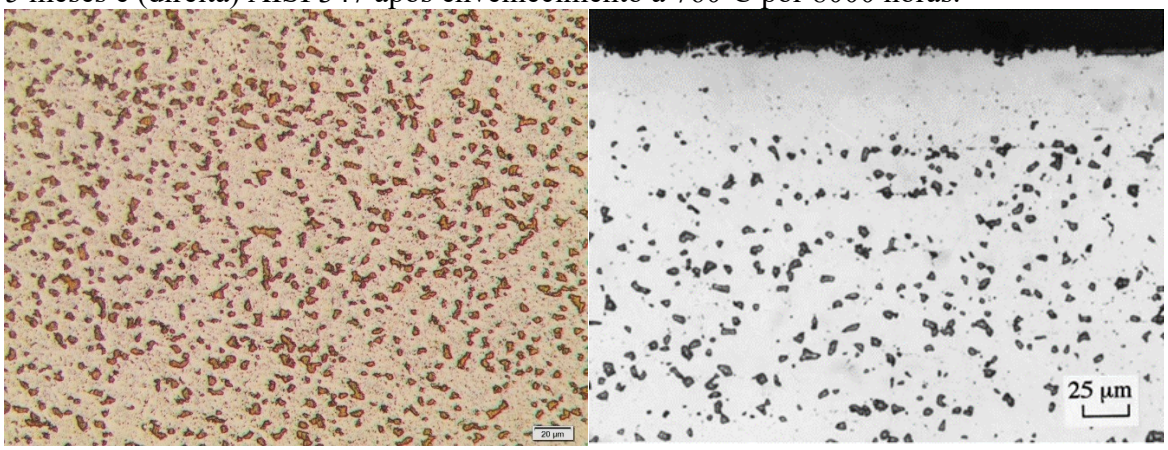
Fonte: Autor.

Na Figura 116 a Figura 119, da mesma forma que ocorre para as microestruturas das ligas após os anos de uso e como fornecidas, acredita-se que as partículas maiores correspondam à fase sigma para ambas as ligas, enquanto as partículas menores devem corresponder à carbonetos do tipo $Cr_{23}C_6$ e nitretos do tipo Cr_2N. Em algumas amostras, por exemplo as da liga AISI 446 tratadas a 700ºC por 2 e 4 meses (Figura 117), nota-se que as partículas menores decoram os contornos de grão. Esse fenômeno relacionado à localização dos precipitados nos contornos de grão é mais evidente na liga AISI 446 que na liga 253 MA.

Para a liga AISI 446 o valor de $\tilde{N}v$ calculado, segundo equação (3), tendo como base a composição química apresentada na Tabela 11, foi de 3,16, enquanto para a liga 253 MA, o valor foi de 2,81. Como ambos os valores são superiores ao 2,5 indicado por Woodyatt, Sims e Beattie (1966), segundo esse critério, a formação e presença de fase sigma em ambas as ligas é esperada.

Na Figura 120 são comparados os resultados obtidos neste trabalho para a liga 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC durante 5 meses e os obtidos por Strutt e Vecchio (1999) em liga, também austenítica, AISI 347 após envelhecimento a 760ºC durante 8000 horas (aproximadamente 11 meses). Nota-se que a morfologia das partículas maiores, sigma, são semelhantes: partículas coalescidas na forma de plaquetas escuras. Dessa forma, é reforçada a possibilidade de, como sugerido, as partículas maiores corresponderem de fato à fase sigma. Esta morfologia de sigma como plaquetas é mais acentuada na liga austenítica, quando comparada à liga AISI 446, ferrítica.

Figura 120: micrografia das ligas (esquerda) 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC por 5 meses e (direita) AISI 347 após envelhecimento a 760ºC por 8000 horas.

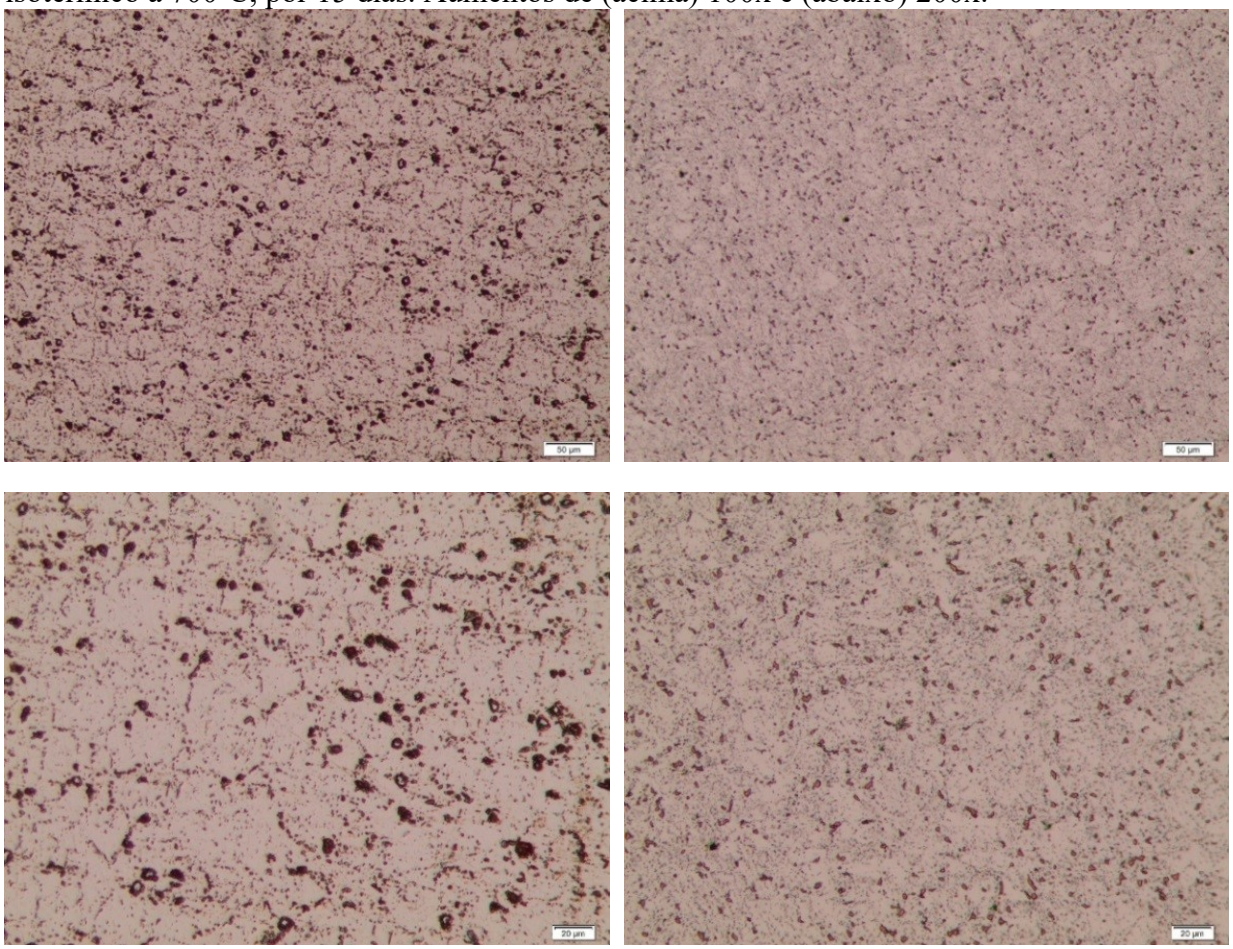


Fonte: Autor, “adaptado de” STRUTT e VECCHIO, 1999.

Na Figura 121 a Figura 126, as micrografias são apresentadas lado a lado de modo a facilitar a comparação, principalmente a fim de se observar a presença de fases secundárias,

seu tamanho e fração volumétrica, observando aumento no tamanho dos precipitados e o coalescimento de partículas, para os diferentes tempos e temperaturas de tratamentos térmicos realizados.

Figura 121: micrografias das ligas (esquerda) AISI 446 e (direita) 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC, por 15 dias. Aumentos de (acima) 100x e (abaixo) 200x.



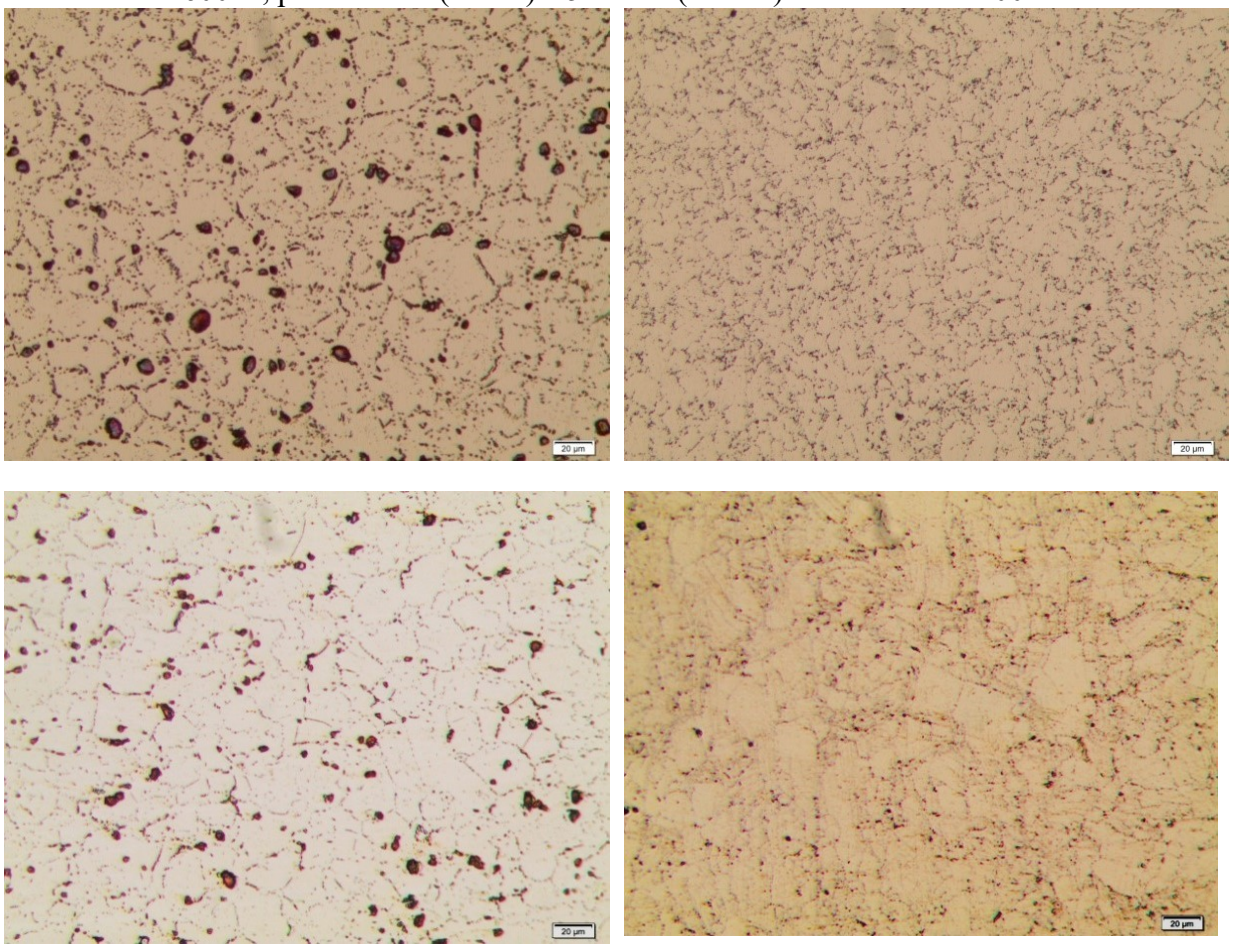
Fonte: Autor.

Na Figura 121, comparando as ligas para o tratamento isotérmico a 700ºC pelo tempo de 15 dias, nota-se que o tamanho dos precipitados das fases secundárias na liga 253 MA é menor que o tamanho dessas fases na liga AISI 446. No entanto, vale observar que uma parte das fases secundárias já estava presente na liga AISI 446 no material como fornecido, antes da realização dos tratamentos isotérmicos, enquanto na liga 253 MA essas fases foram formadas durante o tratamento, tendo em vista que o material de partida não apresenta tais fases precipitadas.

Na Figura 122 se nota que esta diferença no tamanho dos precipitados das fases secundárias, em que o tamanho das fases é maior na liga AISI 446, quando comparada à liga

253 MA, também é observada para a temperatura de 600ºC e se percebe que tal aspecto se mantém, para esta temperatura, desde tempos mais curtos até os 5 meses de tratamentos.

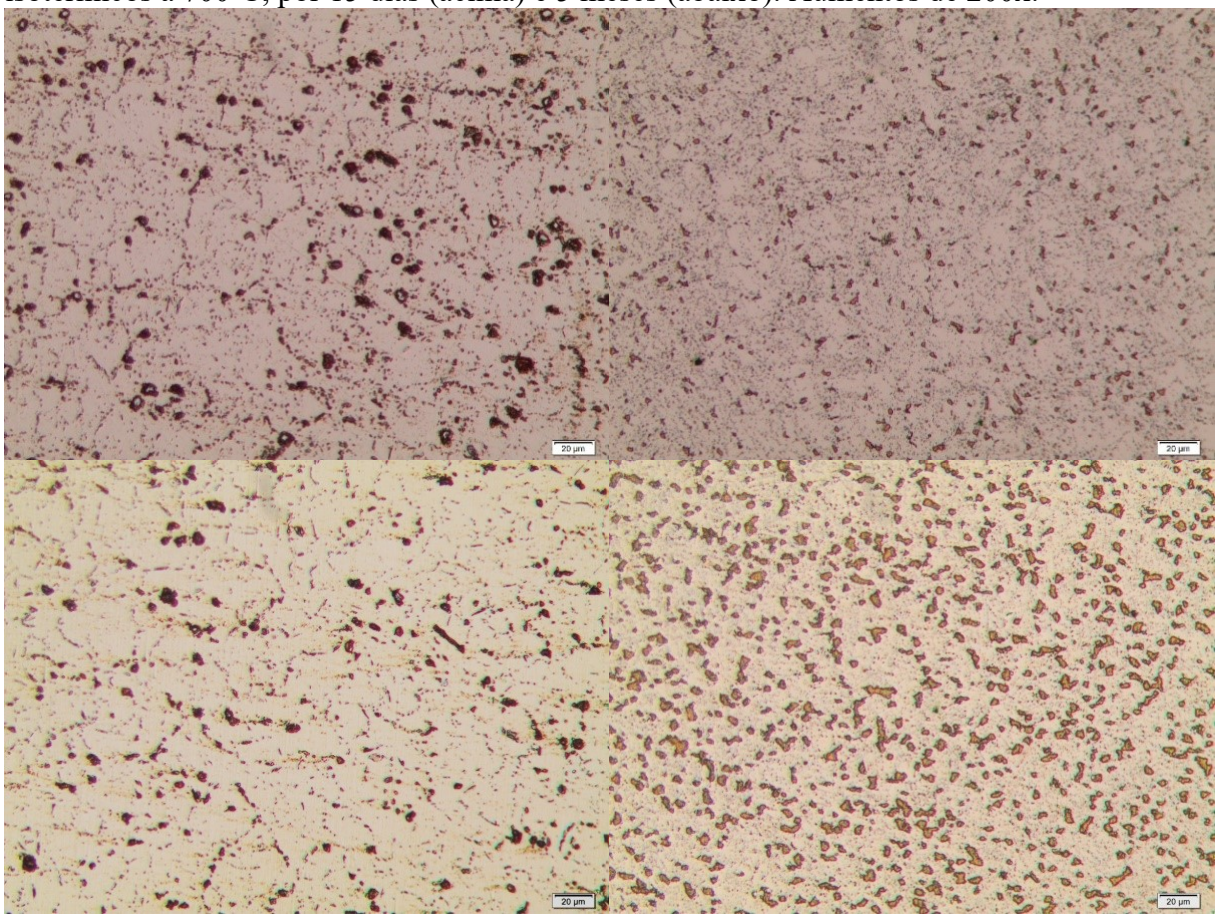
Figura 122: micrografias das ligas (esquerda) AISI 446 e (direita) 253 MA após tratamentos isotérmicos a 600ºC, por 2 meses (acima) e 5 meses (abaixo). Aumentos de 200x.



Fonte: Autor

Na Figura 123, se percebe que, diferente do que ocorre a 600ºC, para 700ºC esta diferença é menor, entre as ligas, com aumento no tempo dos tratamentos. Sendo assim, se observa que com 15 dias de tratamento, o tamanho dos precipitados das fases secundárias é significativamente maior na liga AISI 446, mas com o aumento no tempo de tratamento, a 700ºC para 5 meses, não se observa grande diferença no tamanho dos precipitados nas duas ligas. Entretanto, faz-se necessário o estudo e a medição das frações volumétricas das fases. Sendo assim, levanta-se a possibilidade de o aumento no tamanho das fases secundárias ser mais rápido na liga 253 MA que na liga AISI 446. Isso pode ser explicado, possivelmente, pelo fato de já existirem, na liga AISI 446 como fornecida, antes dos tratamentos, fases secundárias precipitadas, o que altera a cinética de nucleação e crescimento posterior de precipitados.

Figura 123: micrografias das ligas (esquerda) AISI 446 e (direita) 253 MA após tratamentos isotérmicos a 700ºC, por 15 dias (acima) e 5 meses (abaixo). Aumentos de 200x.

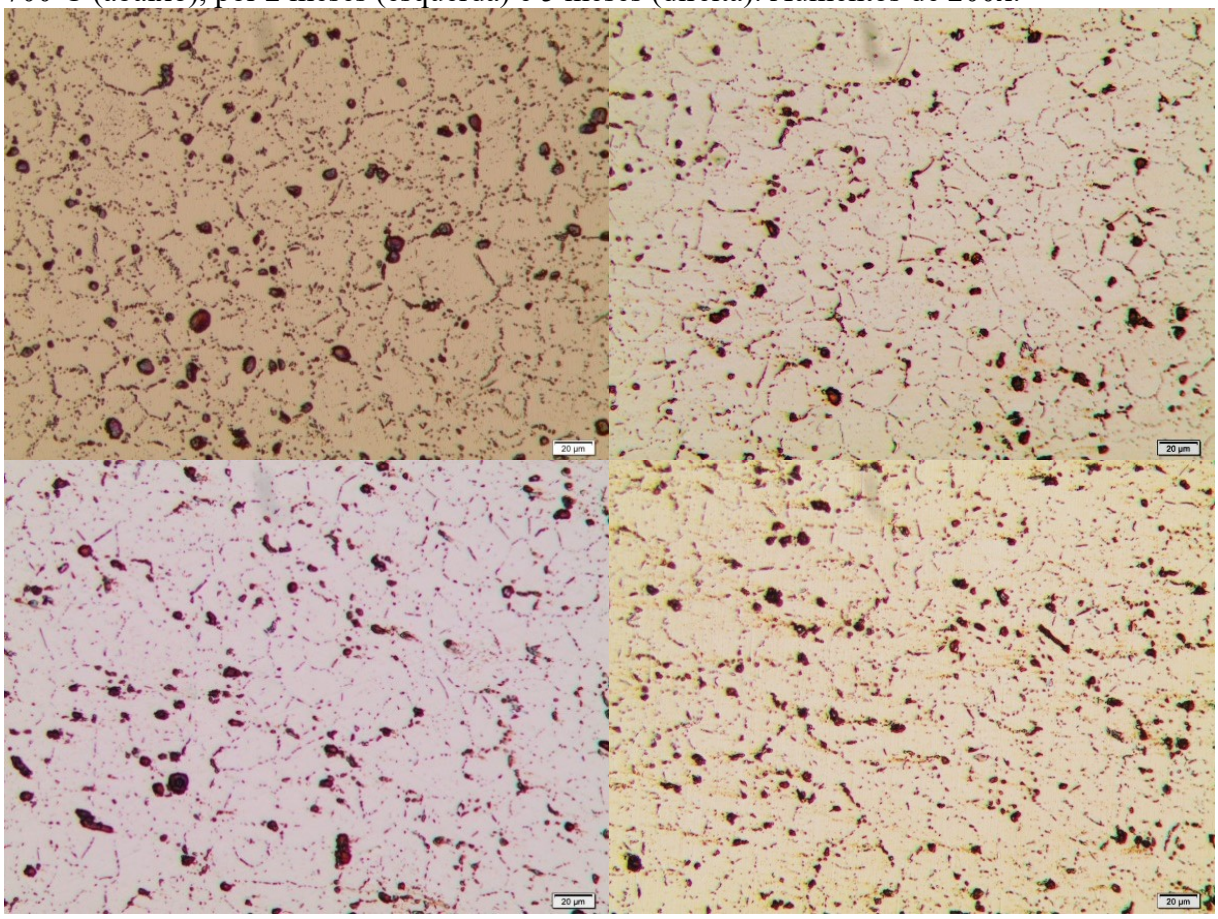


Fonte: Autor.

Na Figura 124, nota-se que não existe grande diferença no tamanho dos precipitados fases secundárias na liga AISI 446 tanto para a temperatura de 600ºC quanto para a temperatura de 700ºC ao comparar 2 meses e 5 meses de tratamentos de envelhecimento. Isso indica que não houve crescimento expressivo de fases secundárias ao longo dos tempos de tratamentos. Possivelmente, essa observação está relacionada, mais uma vez, ao fato de já existirem fases secundárias precipitadas na liga AISI 446 antes do início dos tratamentos térmicos.

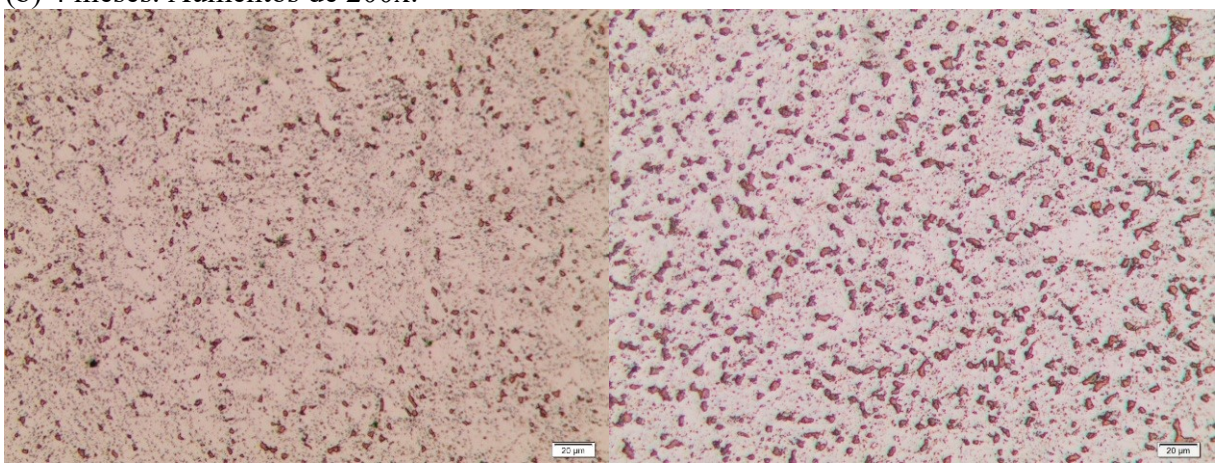
Na Figura 125, se observa ligeiro aumento no tamanho dos precipitados das fases secundárias presentes na liga 253 MA com o aumento de 15 dias para 4 meses de tratamento isotérmico a 700°C, além do notável aumento na fração volumétrica de fases precipitadas.

Figura 124: micrografias da liga AISI 446 após tratamentos isotérmicos a 600ºC (acima) e 700ºC (abaixo), por 2 meses (esquerda) e 5 meses (direita). Aumentos de 200x.



Fonte: Autor.

Figura 125: micrografias da liga 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC por (a) 15 dias e (b) 4 meses. Aumentos de 200x.



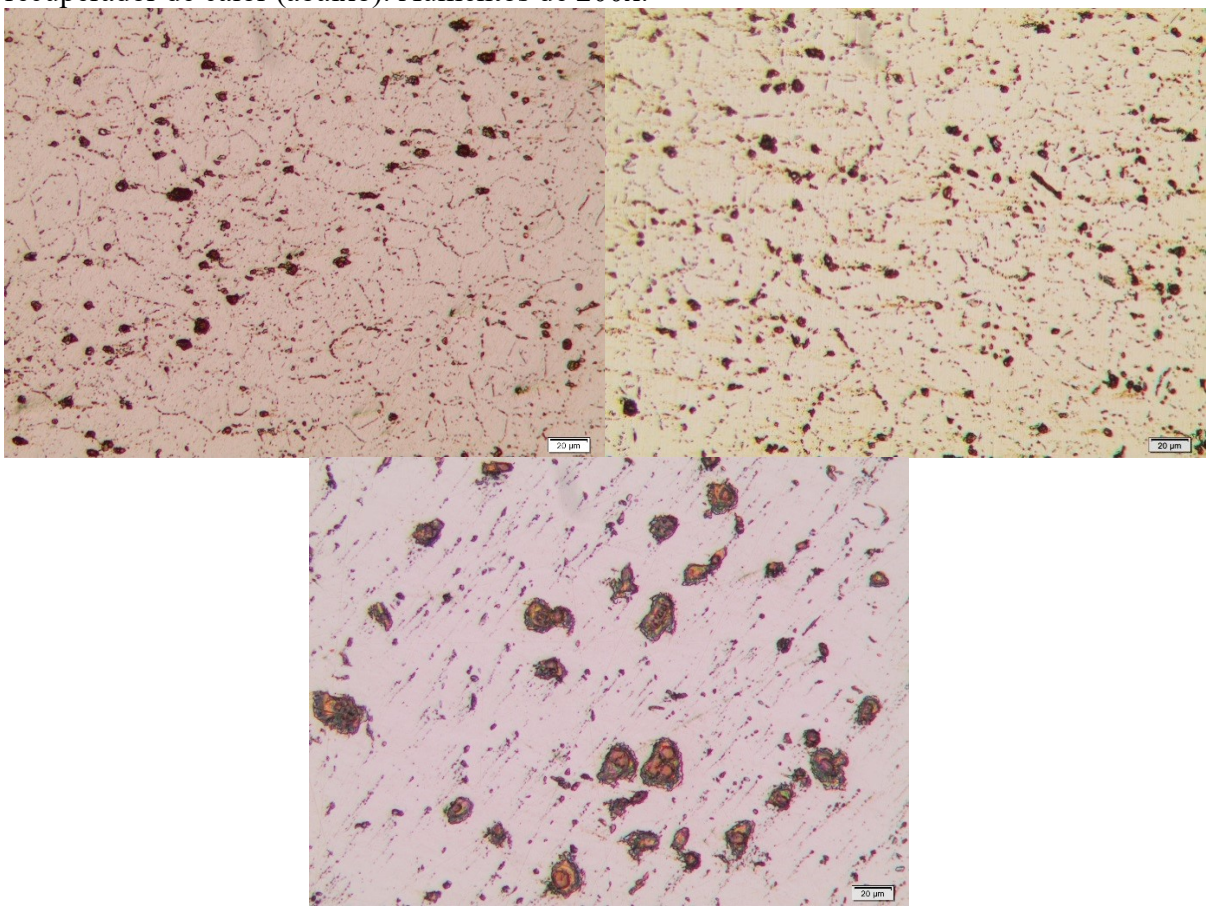
(a) (b)

Fonte: Autor.

Na Figura 126 nota-se que não se observa crescimento das fases secundárias no período de 5 meses de tratamento isotérmico a 700°C, ao comparar a liga AISI 446 nas condições como fornecido por fabricante e após o tratamento de envelhecimento. O aumento no tamanho das fases secundárias é observado, no entanto, e de forma muito expressiva, quando se compara as micrografias anteriores ao material após os anos de uso em recuperador de calor. Isso indica que tal crescimento de fases secundárias ocorre apenas após 5 meses em altas temperaturas, para longos tempos, e não antes disso.

A fim de identificar as fases presentes nas amostras das ligas AISI 446 e 253 MA pós-tratamentos térmicos, foram realizadas análises em difratometria de raios X. Foram realizadas análises nas amostras para 2 meses de tratamentos isotérmicos a 700ºC. Os resultados são apresentados, para as ligas AISI 446 e 253 MA, na Figura 127 e Figura 128, respectivamente.

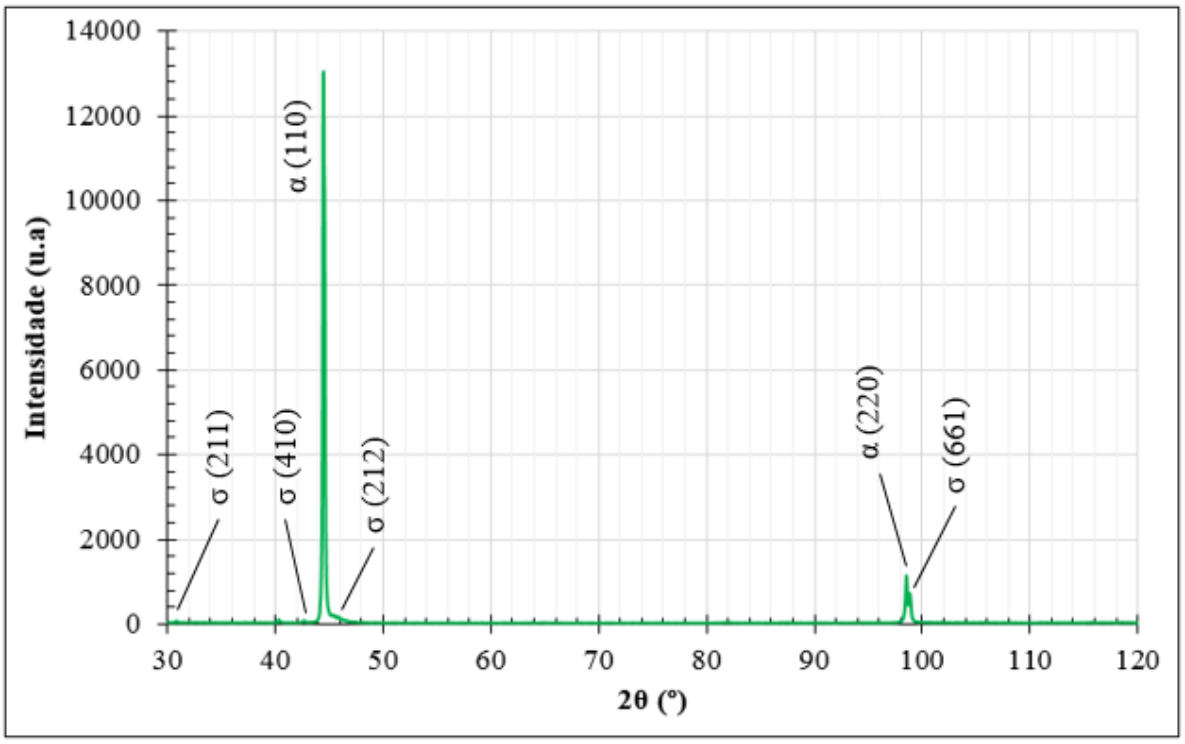
Figura 126: micrografias da liga AISI 446 na condição como fornecido (acima, esquerda), após tratamento isotérmico a 700ºC por 5 meses (acima, direita) e após anos de uso em recuperador de calor (abaixo). Aumentos de 200x.



Fonte: Autor.

Como se observa na Figura 127, na amostra da liga AISI 446 após tratamento isotérmico a 700ºC por 2 meses, foram identificados picos de difração que indicam a presença de ferrita e fase sigma no material. Assim como na Figura 111, foram identificados apenas os picos dessas duas fases (ferrita e sigma). A comparação entre os dois resultados de DRX obtidos para esta liga é apresentada na Figura 129. Nesta figura, as linhas tracejadas indicam picos encontrados nos dois difratogramas. Ainda que a presença de carbonetos e nitretos, provavelmente dos tipos $M_{23}C_6$ e Cr_2N, seja esperada neste material, devido à baixa fração precipitada, os picos não são identificados por DRX.

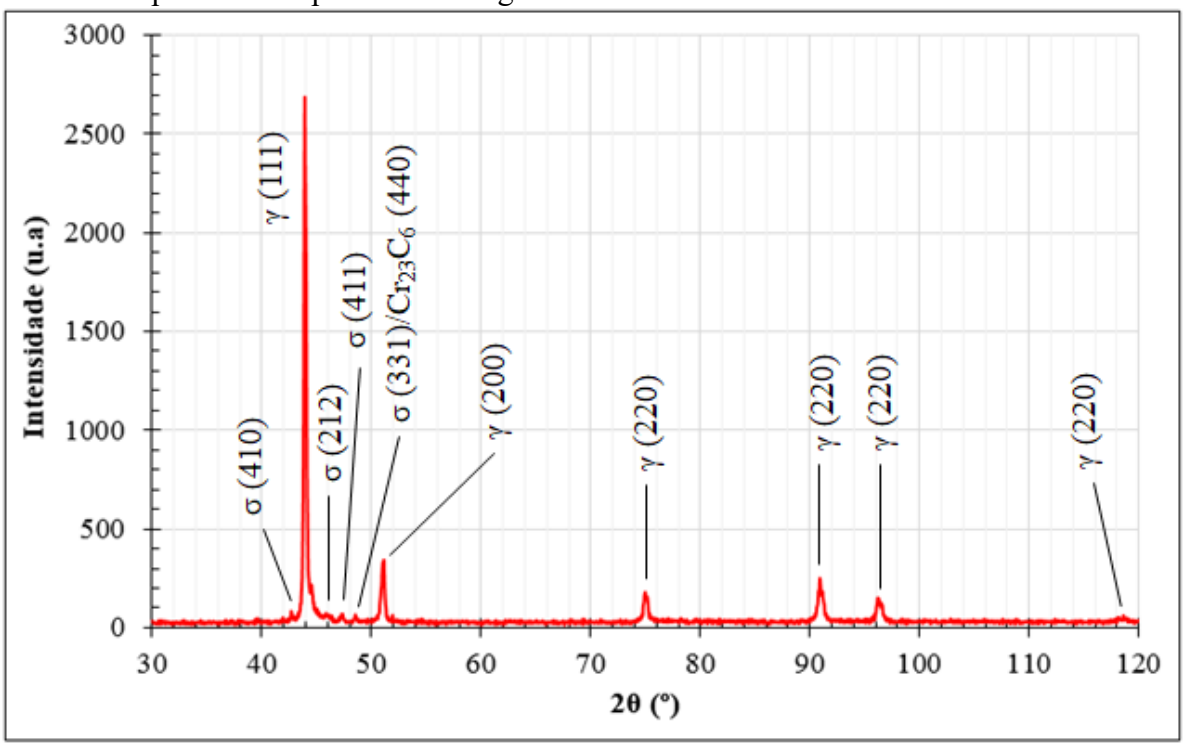
Figura 127: resultado de difratometria de raios-X (DRX) para amostra da liga AISI 446 após tratamento isotérmico a 700ºC por 2 meses. Os picos são identificados com as respectivas fases correspondentes e planos cristalográficos.



Fonte: Autor.

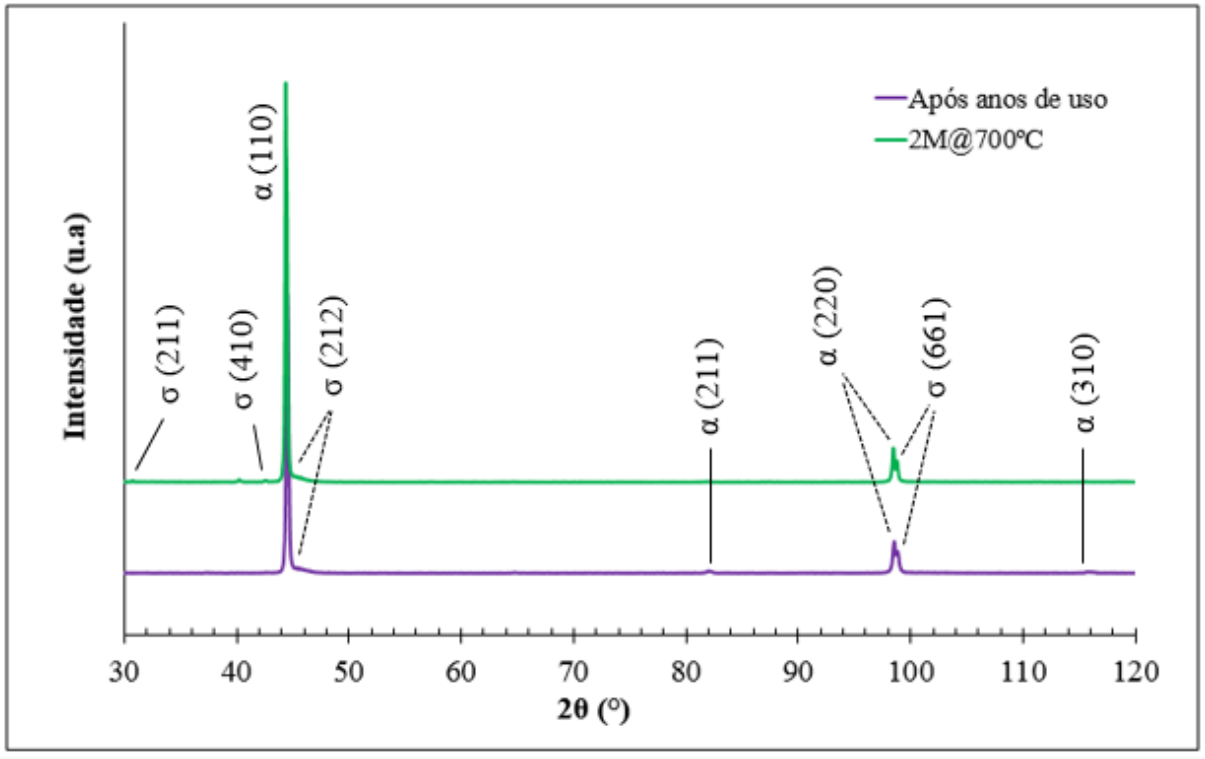
Como se observa na Figura 128, na amostra da liga 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC por 2 meses, foram identificados picos de difração que indicam a presença de austenita, sigma e possivelmente carbonetos do tipo $Cr_{23}C_6$. A presença deste tipo de carboneto é esperada neste material, no entanto, como se observa no difratograma, os picos são coincidentes com picos de fase sigma. Novamente, devido à fração volumétrica e tamanho dos precipitados, não foi possível, por DRX, a identificação de nitretos na liga 253 MA, ainda que sua presença seja esperada em equilíbrio na temperatura de 700ºC.

Figura 128: resultado de difratometria de raios-X (DRX) para amostra da liga 253 MA após tratamento isotérmico a 700ºC por 2 meses. Os picos são identificados com as respectivas fases correspondentes e planos cristalográficos.



Fonte: Autor.

Figura 129: comparação dos resultados de DRX obtidos para a liga AISI 446 após anos de operação em recuperador de calor e após tratamento isotérmico a 700ºC por 2 meses.



Fonte: Autor.

A quantificação de fases secundárias foi feita no software Image J de acordo com o que foi descrito na metodologia deste trabalho, semelhante ao que é apresentado na Figura 112. Foram quantificadas as fases secundárias presentes nas amostras em ambas as temperaturas (600ºC e 700ºC) e para os quatro tempos de tratamentos isotérmicos realizados. Os resultados das quantificações de fases são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15: resultados das quantificações de fases secundárias para as ligas AISI 446 e 253 MA após os tratamentos isotérmicos de envelhecimento.

Liga	Temperatura de tratamento	Tempo de tratamento	Fases secundárias (%)	Desvio padrão (%)
AISI 446	600ºC	15 dias	14,03	±3,58
		2 meses	13,47	±2,75
		4 meses	13,93	±1,65
		5 meses	16,80	±1,34
	700ºC	15 dias	13,10	±2,59
		2 meses	13,03	±1,42
		4 meses	13,75	±1,27
		5 meses	19,03	±1,53
253 MA	600ºC	15 dias	Não precipitou	-
		2 meses	10,02	±2,15
		4 meses	7,62	±1,07
		5 meses	10,50	±1,60
	700ºC	15 dias	16,73	±3,32
		2 meses	36,22	±2,60
		4 meses	34,92	±2,44
		5 meses	34,98	±2,74

Fonte: Autor.

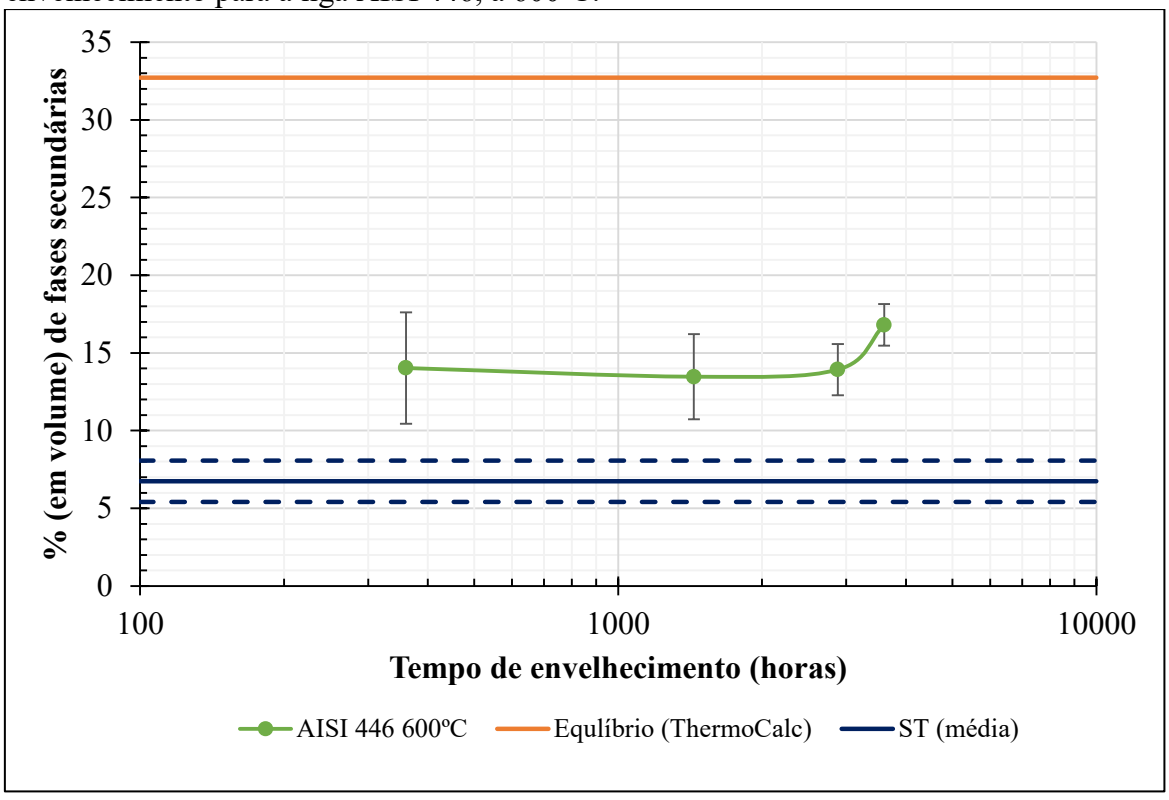
A partir dos resultados observados nas Tabela 13 e Tabela 15 foram criados os Gráfico 1 ao Gráfico 7. A fim de facilitar a leitura destes gráficos, observa-se que 100, 1000 e 10000 horas correspondem a, aproximadamente, 4, 42 e 417 dias, respectivamente. Os pontos nos gráficos correspondem, em ordem crescente de tempo, a 15 dias, 2, 4 e 5 meses de tratamentos térmicos. Ainda para a elaboração destes gráficos, foram utilizados os valores de equilíbrio previstos para as fases secundárias nos diferentes materiais nas duas temperaturas

dos tratamentos e obtidos por simulação termodinâmica. Os valores foram de 32,72% e 16,57%, para a liga AISI 446, e 26,67% e 17,16% para a liga 253 MA, nas temperaturas de 600ºC e 700ºC, respectivamente.

O Gráfico 8 foi criado utilizando os valores observados nas Tabela 14 e Tabela 15 a fim de tornar a possível a comparação entre os resultados experimentais obtidos a partir da quantificação de fases secundárias nas amostras e os resultados extraídos das simulações termodinâmicas de precipitação de fases realizadas por Santos (2021) no Dictra®, módulo integrante do ThermoCalc®.

No Gráfico 1 ao Gráfico 3, na legenda, "ST (média)" corresponde aos valores obtidos, por quantificação de fases no Image J, para as fases secundárias nas ligas como fornecidas, ou seja, sem tempo de uso. As linhas tracejadas nestes gráficos indicam os limites superior e inferior dos valores obtidos para as fases secundárias, considerando os desvios padrão somados e subtraídos, respectivamente, aos valores médios obtidos. Tais valores não existem para a liga 253 MA pois não foi identificada a presença de fases secundárias precipitadas no material como fornecido.

Gráfico 1: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga AISI 446, a 600ºC.

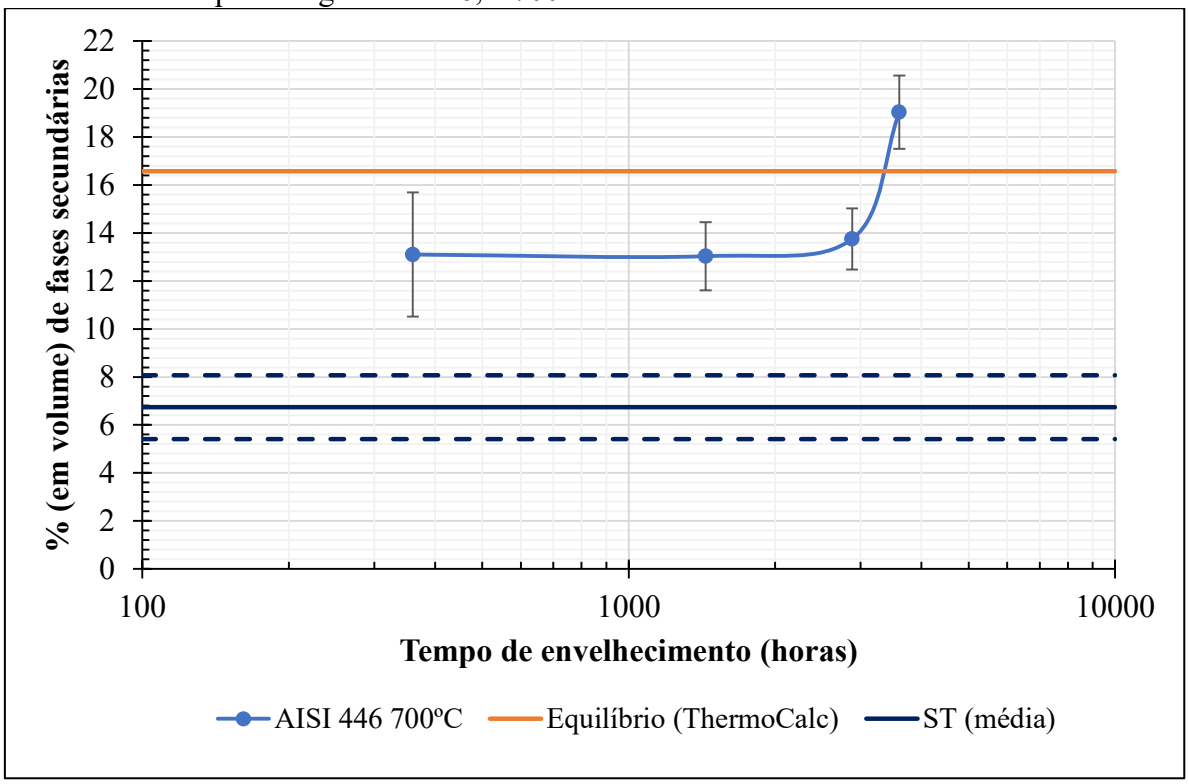


Fonte: Autor.

Observando a Tabela 15 e o Gráfico 1, nota-se que com 15 dias de tratamento térmico a porcentagem de fases secundárias na liga AISI 446 é superior àquela encontrada no material como fornecido. Observando os valores, nota-se que houve precipitação de aproximadamente 7,3% de fases secundárias em 15 dias. A partir deste ponto, não se observam grandes variações na quantidade de fases secundárias até os 4 meses de tratamento térmico, sendo que, após, é notada precipitação até os 5 meses, com a porcentagem alcançando os 16,8±1,34%.

Observando a Tabela 15 e o Gráfico 2, nota-se que o comportamento para precipitação de fases secundárias na liga AISI 446 a 700ºC é semelhante ao comportamento a 600ºC. A principal diferença se dá para tempos maiores que 4 meses de tratamentos, em que a cinética de precipitação se mostra mais rápida a 700ºC que a 600ºC, o que é esperado, tendo em vista a difusão facilitada em maiores temperaturas.

Gráfico 2: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga AISI 446, a 700ºC.

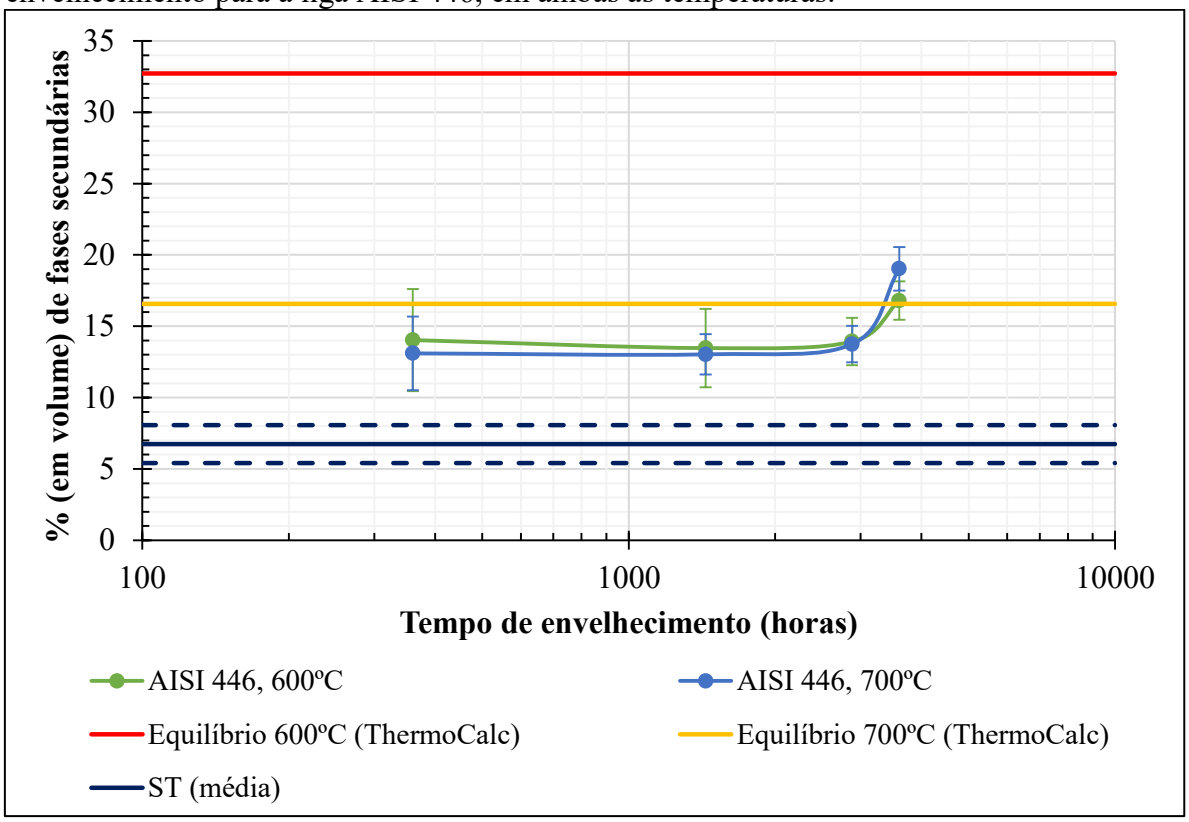


Fonte: Autor.

O Gráfico 3 facilita a comparação de precipitação de fases secundárias da liga AISI 446 nas duas temperaturas. Como se observa, as curvas obtidas para esta liga nas duas temperaturas são próximas, o que indica que, para os tempos de tratamentos realizados, até 5 meses, esta liga não sofre grande influência da temperatura. No entanto, se observa que para tempos de tratamentos maiores que 4 meses, considerando os desvios das medidas, a

quantidade de fases secundárias precipitadas na amostra após 5 meses é maior que na temperatura de 700ºC, como se observa na Tabela 15 e na Figura 130. Na realidade, este comportamento foi comentado por Santos (2021) e apresentado anteriormente neste trabalho: em tempos menores a fração precipitada de fases secundárias tende a ser maior para as temperaturas mais baixas, devido ao maior potencial termodinâmico para precipitação. A medida em que os tempos aumentam, a difusão passa a ser o fenômeno dominante, principalmente para o crescimento de fases secundárias e, por isso, o comportamento se inverte, e maior fração de fases secundárias passa a estar presente na amostra tratada em maiores temperaturas.

Gráfico 3: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga AISI 446, em ambas as temperaturas.



Fonte: Autor.

Dessa forma, se observa que, para a liga AISI 446, após os 15 dias de tratamentos isotérmicos, em ambas as temperaturas, não ocorrem grandes alterações na quantidade de fases secundárias precipitadas, onde se atinge um patamar, que termina com 4 meses de tratamento, tempo a partir do qual a porcentagem de fases secundárias passa a crescer. Sendo assim, não existe como prever o comportamento para essa liga, em ambas as temperaturas, após os 5 meses de tratamentos isotérmicos, pois tais tempos não foram avaliados.

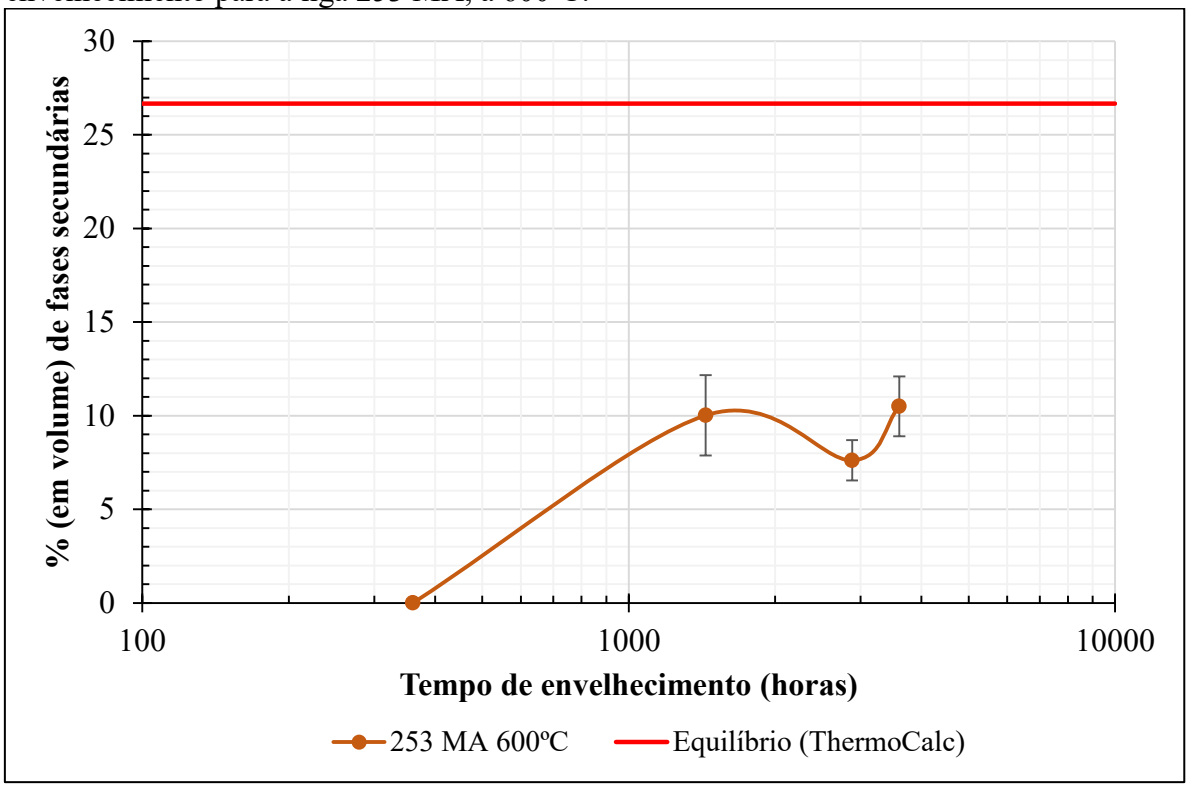
Observando o Gráfico 3, presume-se que a tendência é que ainda ocorra, para tempos superiores, aumento nas porcentagens de fases secundárias precipitadas, pois se observa que ao final dos 5 meses não foi obtido um platô para a precipitação.

Outra observação interessante decorre da comparação das porcentagens obtidas após os 5 meses de tratamentos isotérmicos nas duas temperaturas é que enquanto a 600ºC a porcentagem de 16,8% está ainda muito distante do equilíbrio previsto para esta temperatura, em que se espera a presença de 32,72% de fases secundárias, para a temperatura de 700ºC, a quantidade obtida de 19,03% já supera o valor esperado de equilíbrio para esta temperatura, obtido no ThermoCalc® (Figura 102) e pelos dados de Santos (2021), igual a 16,57%. Sendo assim, o esperado é que, para tempos maiores de tratamentos, ainda ocorra grande precipitação (em volume) de fases secundárias na temperatura de 600ºC, enquanto na temperatura de 700ºC, não deveria mais ocorrer precipitação, pois o equilíbrio já teria sido atingido, o que não se comprova pelo formato na curva, que, como já comentado, não indica a formação de um platô após os 5 meses de tratamentos para a formação de fases secundárias.

Um aspecto de interessante que foi observado é que a porcentagem de fases secundárias encontradas na liga AISI 446 após anos de operação em usina siderúrgica (13,75±1,42%) foi menor que as porcentagens obtidas de fases secundárias para esta liga após 5 meses de tratamentos térmicos, tanto na temperatura de 600ºC (16,8±1,34%) quanto na temperatura de 700ºC (19,03±1,53%). O valor encontrado foi mais próximo das porcentagens de fases secundárias nos períodos de 15 dias a 4 meses, para ambas as temperaturas. Esse resultado indica que, possivelmente, as temperaturas reais nos tubos da liga AISI 446 quando em operação eram mais baixas, na maior parte do tempo, que 600ºC ou 700ºC.

Observando a Tabela 15 e o Gráfico 4 nota-se que, para a liga 253 MA, mesmo após 15 dias de tratamento térmico a 600ºC, não foi evidenciada precipitação de fases secundárias na matriz austenítica. Já com 2 meses de tratamento, essa quantidade subiu para 10,02±2,15%. A partir dos 2 meses de tratamento, até os 5 meses, considerando os desvios padrão envolvidos nas medidas, levanta-se a possibilidade de que as quantidades de fases secundárias precipitadas não tenham variado consideravelmente, ou seja, não foi observada evolução (ou dissolução) expressiva na precipitação de fases secundárias. Entretanto, observando a Figura 103 e baseado nos resultados de Santos (2021), espera-se que a porcentagem de fases secundárias nesta liga na temperatura de 600ºC seja de 26,67%, indicando que, após os 5 meses ainda se estaria distante da condição de equilíbrio. Isso indica que, após os 2 meses de tratamento isotérmico a 600ºC, possivelmente, a cinética de precipitação para esta liga se torna bastante lenta.

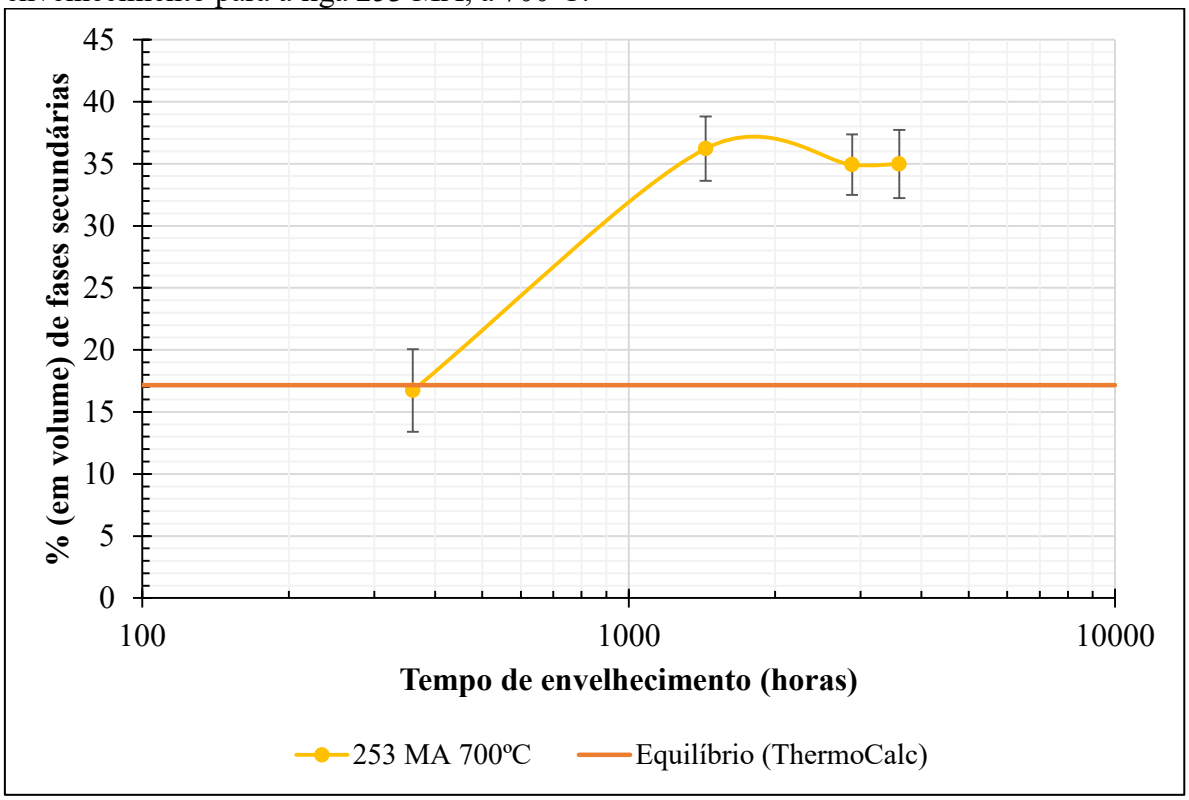
Gráfico 4: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga 253 MA, a 600ºC.



Fonte: Autor.

Observando o Gráfico 5, nota-se que, após os 15 dias de tratamento térmico na temperatura de 700ºC houve a formação de 16,73±3,32% de fases secundárias, tendo em vista que a amostra de partida, sem tempo de tratamento, não apresentou fases secundárias precipitadas em matriz austenítica. Com o aumento no tempo de tratamento, a 700ºC, de 15 dias para 2 meses, se observa um aumento muito expressivo (e inesperado) na porcentagem de fases secundárias presentes no material, indicando grande evolução na precipitação dessas fases, subindo dos 16,73±3,32% para 36,22±2,60%. Isso é mostrado na Figura 131, principalmente considerando o aumento na quantidade de partículas maiores, que se acredita que correspondam à fase sigma. A partir dos dois meses de tratamento isotérmico, não se observam grandes variações nas quantidades de fases secundárias, sempre próximas aos 35%, indicando que, possivelmente, foi atingido um patamar para formação de fases secundárias nesta temperatura, uma condição de equilíbrio.

Gráfico 5: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga 253 MA, a 700ºC.

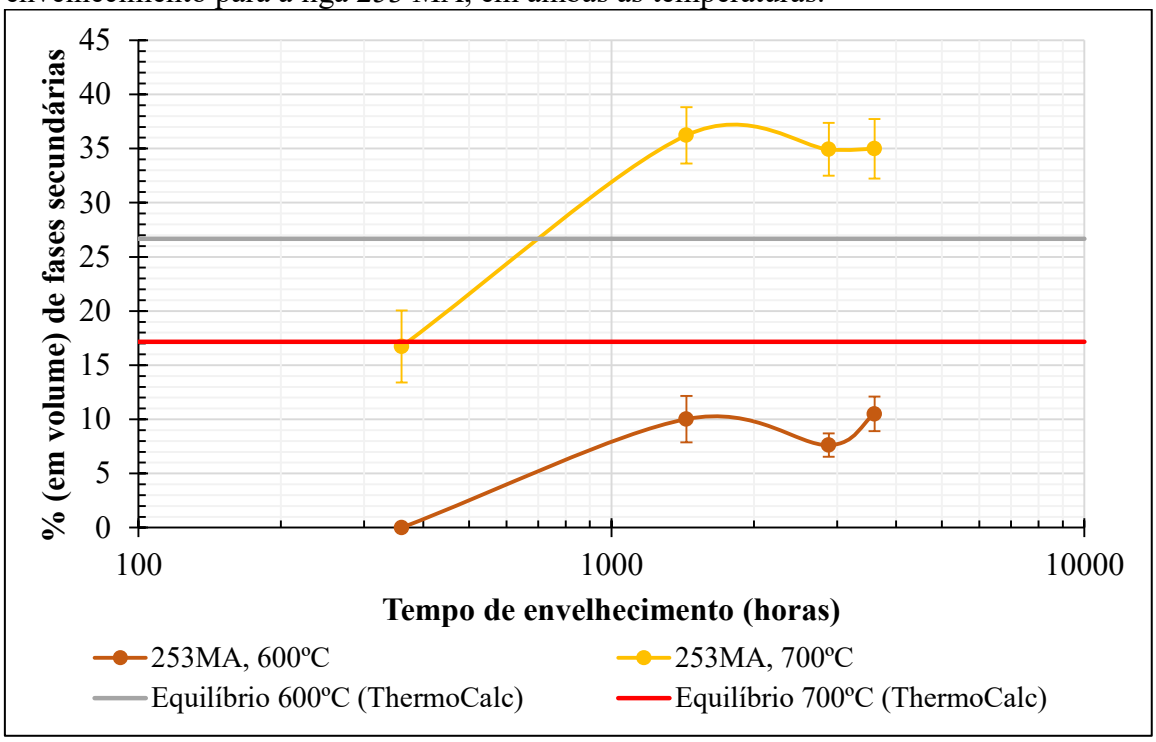


Fonte: Autor.

Observando o Gráfico 6, uma observação importante a se fazer diz respeito à comparação das porcentagens de fases secundárias obtidas para a liga 253 MA por quantificação e aquelas esperadas em equilíbrio para as duas temperaturas. Da mesma forma como ocorre com a liga AISI 446, a 600ºC, até mesmo para os 5 meses de tratamento isotérmico a porcentagem de fases secundárias encontrada (10,5±1,6%) é significativamente inferior àquela esperada em equilíbrio (26,67%). Isso indica que, possivelmente, ainda deve ocorrer precipitação de fases secundárias, mesmo que com uma cinética muito lenta. Ao contrário, se observa que na temperatura de 700ºC, com 15 dias de tratamento já se havia atingido praticamente a quantidade esperada para as fases precipitadas em equilíbrio nesta temperatura (17,16%). Para tempos maiores de tratamentos, as quantidades de fases secundárias obtidas por quantificação de fases foram quase 20% superiores à quantidade esperada em equilíbrio para esta temperatura. Uma observação é que, nota-se para ambas as temperaturas, entre os tempos de 2 e 4 meses, um leve aumento inicial na porcentagem de fases secundárias. Depois, atinge-se um máximo e, em seguida, se observa queda. No entanto, vale ressaltar que tal queda foi resultado da aproximação da curva utilizada para construção dos gráficos. Sendo assim, especialmente quando são considerados os desvios das medidas,

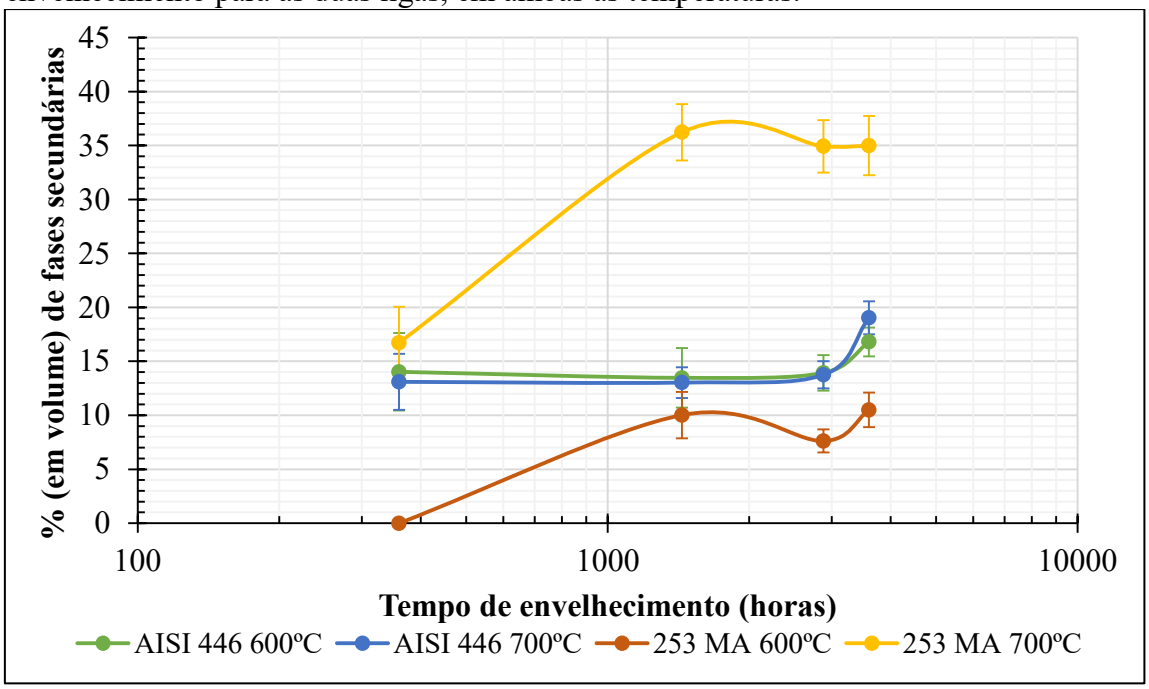
apresentados nos gráficos, não é possível dizer que ocorre dissolução de precipitados. Na realidade, o provável é que este fenômeno não ocorra, apenas que as frações volumétricas de fases secundárias se mantenham de 2 a 5 meses, tendo em vista os resultados obtidos.

Gráfico 6: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para a liga 253 MA, em ambas as temperaturas.



Fonte: Autor.

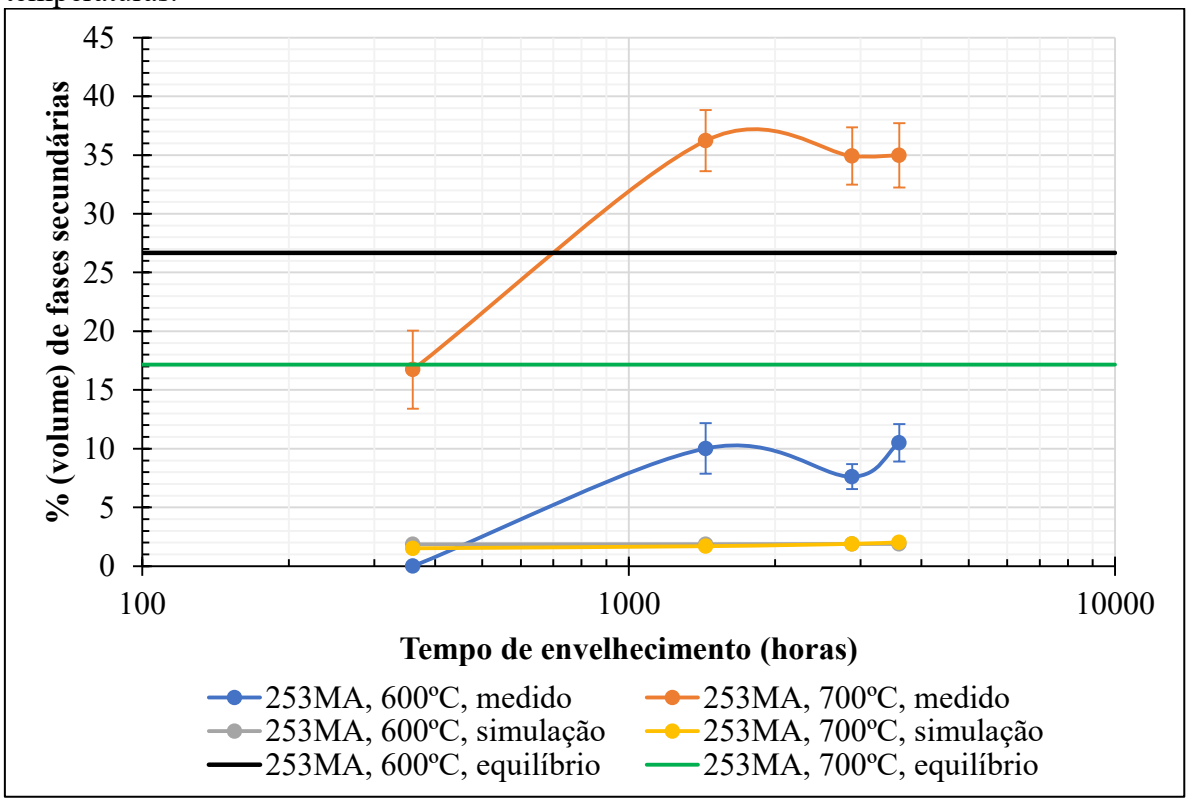
Gráfico 7: porcentagem (em volume) de fases secundárias em função do tempo de envelhecimento para as duas ligas, em ambas as temperaturas.



Fonte: Autor.

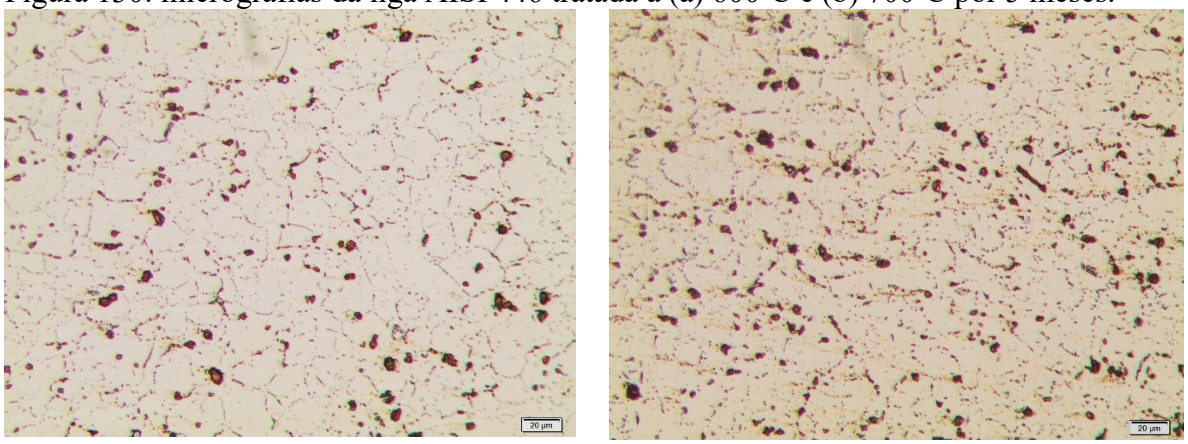
Observando o Gráfico 7, comparando o comportamento das duas ligas para as duas temperaturas estudadas, nota-se claramente que a liga AISI 446, no tempo analisado, sofreu menos influência da temperatura que a liga 253 MA. Isso quer dizer que as curvas obtidas para 600ºC e 700ºC na liga AISI 446 são mais próximas entre si que tais curvas para a liga 253 MA. Para a liga 253 MA, ainda que o formato das curvas a 600ºC e 700ºC sejam relativamente semelhantes, as porcentagens de fases secundárias são significativamente diferentes, e a cinética a 700ºC se mostrou superior, algo que, para a liga AISI 446 só ocorreu para tempos de tratamento superiores aos 4 meses e, ainda assim, em intensidade menor. A liga 253 MA portanto apresenta comportamento muito mais sensível à temperatura, no que diz respeito à precipitação de fases secundárias, que a liga AISI 446, pois um aumento em 100ºC na temperatura de tratamento elevou muito a cinética de formação dessas fases. Prova disso, além dos resultados observados na Tabela 15 e Gráfico 7, são as Figura 130 a Figura 132, em que se observa que a diferença na quantidade de fases secundárias precipitadas, comparando 600ºC e 700ºC, é muito maior na liga 253 MA, quando comparada à AISI 446.

Gráfico 8: comparação entre os resultados obtidos por quantificação de fases secundárias e os resultados esperados a partir das simulações de precipitação, para a liga 253 MA, em ambas temperaturas.



Fonte: Autor.

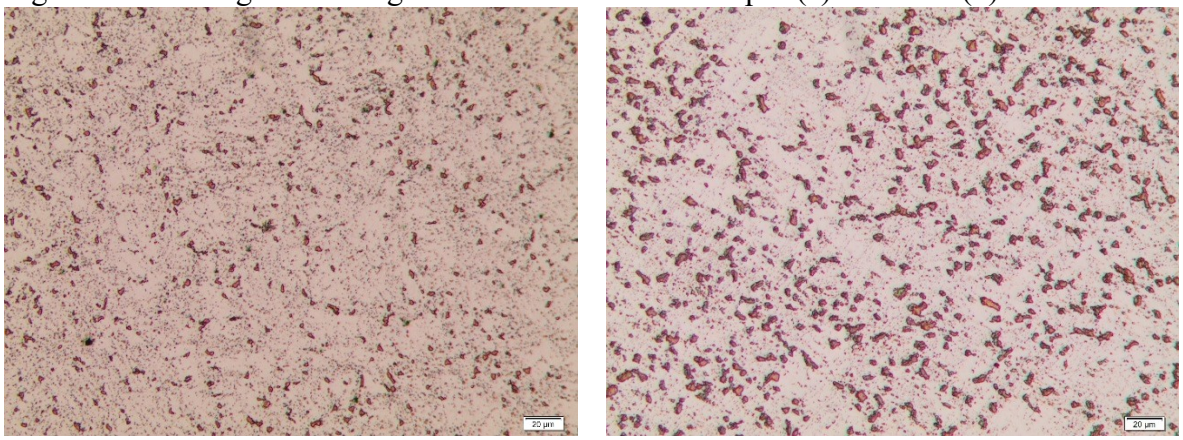
Figura 130: micrografias da liga AISI 446 tratada a (a) 600ºC e (b) 700ºC por 5 meses.



(a) (b)

Fonte: Autor.

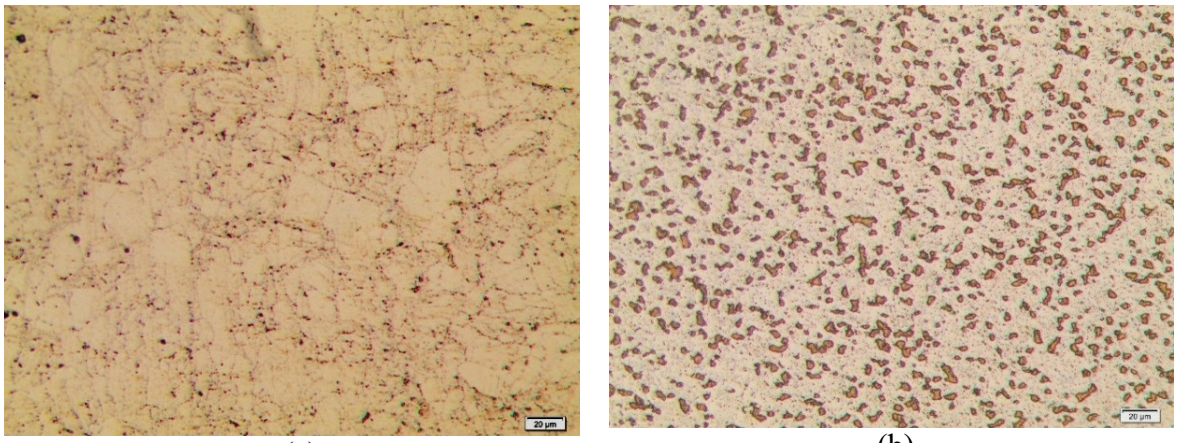
Figura 131: micrografias da liga 253 MA tratada a 700ºC por (a) 15 dias e (b) 2 meses.



(a) (b)

Fonte: Autor.

Figura 132: micrografias da liga 253 MA tratada (a) 600ºC e (b) 700ºC por 5 meses.



(a) (b)

Fonte: Autor.

Ainda comparando os comportamentos das duas ligas (Gráfico 7) nota-se que estes são bem diferentes: enquanto na liga AISI 446 a porcentagem de fases secundárias se manteve aproximadamente constante até os 4 meses de tratamentos e, a partir deste tempo, foi observado aumento, com subida nas curvas, na liga 253 MA, para ambas as temperaturas se observou o aumento expressivo (maior ainda a 700ºC, o que indica cinética superior neste temperatura, como esperado) na quantidade de fases secundárias com aumento no tempo de tratamento de 15 dias para 2 meses e, após isso, não houve grandes variações nas quantidades de fases secundárias até o fim dos tratamentos, com 5 meses.

Dessa forma, pela tendência das curvas ao final dos 5 meses de tratamentos isotérmicos que, é que ainda possa ocorrer aumento na porcentagem de fases secundárias, com evolução na precipitação, para a liga AISI 446, enquanto para a liga 253 MA, foi possivelmente atingido o equilíbrio, para ambas as temperaturas. No entanto, não é possível afirmar que tais suposições são verdadeiras, tendo em vista que, neste trabalho, não foram realizados tratamentos térmicos mais longos que 5 meses e, portanto, o comportamento das ligas para tempos superiores a isto não pode ser garantido, apenas sugerido.

O que se observa também a partir do Gráfico 7 é que a evolução na precipitação de fases secundárias na temperatura de 600ºC foram mais lentas para a liga 253 MA pois, para quaisquer um dos tempos de tratamentos, a porcentagem de fases secundárias presentes nesta liga, a 600ºC são sempre inferiores àquelas obtidas para a liga AISI 446. Por outro lado, na temperatura de 700ºC o oposto é observado, ou seja, para quaisquer um dos tempos de tratamentos a porcentagem de fases secundárias presentes na liga 253 MA é superior à porcentagem presente na liga AISI 446. Em 2 e 4 meses de tratamento, principalmente, essa diferença chega a ser maior que 20%.

Observando por fim o Gráfico 8, em conjunto com os valores apresentados na Tabela 14 e Tabela 15, podem ser feitas comparações entre as quantidades de fases secundárias previstas a partir das simulações no Dictra® e aquelas obtidas experimentalmente, por meio das quantificações após os tratamentos térmicos realizados. Observando a Tabela 14, nota-se que não foi possível obter valores previstos para as fases secundárias na liga AISI 446, pois não foi simulada a precipitação de carbonetos, apenas de sigma. Por esse motivo, tal liga não foi incluída no Gráfico 8. Dessa forma, na Tabela 16 são comparados os valores esperados para sigma após os tratamentos isotérmicos de 2 e 4 meses, observados na Tabela 14, e a porcentagem de sigma esperada na liga AISI 446 após os tratamentos térmicos. A partir da quantificação de fases realizada no software Image J, são quantificadas as fases secundárias em conjunto, não sendo possível, portanto, obter apenas as porcentagens de sigma nas

amostras. No entanto, segundo Santos (2021), é esperada a presença de carbonetos e nitretos já precipitados em matriz ferrítica nesta liga nas frações de equilíbrio no material tratado termicamente como fornecido. Dessa forma, considerando que no valor de 6,74±1,33% de fases secundárias obtido para a liga AISI 446 como fornecida já estão precipitados tais carbonetos e nitretos em equilíbrio, não deve haver precipitação de tais fases durante os tratamentos térmicos posteriores, apenas a formação de sigma. Seguindo essa suposição, a diferença entre os valores obtidos para as porcentagens secundárias presentes nas amostras da liga AISI 446 após cada tratamento térmico e os 6,74±1,33% presentes no material como fornecido deve resultar na quantidade apenas de sigma precipitada durante cada tempo de tratamento térmico (vale lembrar não existem dados das simulações para os tempos de 4 e 5 meses).

Tabela 16: comparação das porcentagens de sigma esperadas na liga ASISI 446 para diferentes tempos e temperaturas por meio das simulações de precipitação e resultados experimentais.

Liga e condições	**% sigma prevista (Dictra)**	**% fases secundárias média (quantificação)**	**% fases secundárias no material como fornecido (média)**	**% sigma resultante**
AISI 446, 600ºC, 15 dias	1,43	14,03	6,74	7,29
AISI 446, 600ºC, 2 meses	2,1	13,47	6,74	6,73
AISI 446, 700ºC, 15 dias	2,4	13,1	6,74	6,36
AISI 446, 700ºC, 2 meses	4,2	13,03	6,74	6,29

Fonte: Autor.

Nota-se que, considerando a formação de sigma para ambas as temperaturas, as porcentagens de sigma precipitada durante os tratamentos térmicos são superiores àquelas previstas pelas simulações de precipitação. Isso indica que a cinética de precipitação é, na realidade, mais rápida que aquela esperada por meio das simulações computacionais.

No Gráfico 8, se observa que para a liga 253 MA, com exceção do resultado obtido a 600ºC após 15 dias de tratamento (em que não foi identificada precipitação), todos os outros resultados indicam porcentagens de fases secundárias precipitadas superiores àquelas previstas por meio das simulações computacionais de precipitação (Tabela 14), em ambas as temperaturas. Este resultado é ainda maior para os tratamentos mais longos (4 e 5 meses) na temperatura de 700ºC, em que as porcentagens obtidas por quantificação de fases nas amostras são superiores às previstas pelas simulações em mais de 30%.

Além disso, se observa que os comportamentos das curvas a 600ºC e 700ºC são praticamente idênticos nas simulações computacionais, ou seja, as curvas para as duas temperaturas são praticamente coincidentes, o que não se verifica para os resultados experimentais, em que, como já foi comentado, se observa uma grande diferença na cinética e porcentagem de fases secundárias formadas quando se comparam as temperaturas de 600ºC e 700ºC, que são maiores na temperatura mais alta.

Observando principalmente os resultados apresentados nos Gráfico 3 e Gráfico 6, nota-se que, para ambas as ligas, a 600ºC, as porcentagens obtidas experimentalmente, por quantificação, não ultrapassaram os valores de equilíbrio previsto pelas simulações. Ao contrário, para ambas as ligas, a 700ºC os valores encontrados experimentalmente superaram os valores de fases secundárias previstas em equilíbrio para esta temperatura. No entanto, se observa que, enquanto para a liga AISI 446 a 700ºC, após 5 meses de tratamento, a porcentagem de fases secundárias superou apenas em 2,46% o valor de equilíbrio, para a liga 253 MA, nesta mesma temperatura, o valor de equilíbrio previsto foi superado em 17,82%. Por isso (dentre outros fatores) sugere-se que as simulações de precipitação para a liga AISI 446, ferrítica, ainda que consideravelmente diferentes, foram mais próximas dos resultados experimentais obtidos do que as para a liga 253 MA, austenítica, principalmente para a temperatura mais alta, de 700ºC.

Na Tabela 17 são apresentados os valores obtidos por ferritoscópio, utilizados para a construção do Gráfico 9, para determinação da quantidade de fases magnéticas nas amostras. Por esse motivo, só é um método válido para as amostras da liga AISI 446, tendo em vista que a liga 253 MA é austenítica. O objetivo de utilizar este método é poder comparar e, se possível, validar de outra forma os resultados obtidos a partir da quantificação de fases por Image J.

Tabela 17: resultados da quantificação de intermetálicos na liga AISI 446 por ferritoscópio, após cada tratamento térmico.

	600ºC	700ºC	600ºC	700ºC
Tempo (horas)	**%intermetálicos**		**Desvio (%)**	
0	18,3	18,3	3,7	3,7
360	18,3	16,6	1,6	4,1
1440	10	8,6	3	1,6
2880	7,4	7,5	3,7	2,3
3600	11,4	9	3	3,2

Fonte: Autor.

Observando a Figura 103, nota-se que, a 600ºC, uma ligeira variação na composição química da liga 253 MA pode levar a formação de ferrita neste material (segundo equilíbrio).

Além disso, como já foi comentado, a janela de composição química nas normas utilizadas para a fabricação de tubos permite a presença desta fase na liga 253 MA em baixas frações volumétricas. No entanto, foram realizadas medidas por ferritoscópio em amostras desta liga e não foi identificada a presença de fases magnéticas no material, indicando que não existe, pelo menos não de possível detecção pela técnica utilizada, ferrita na microestrutura da liga.

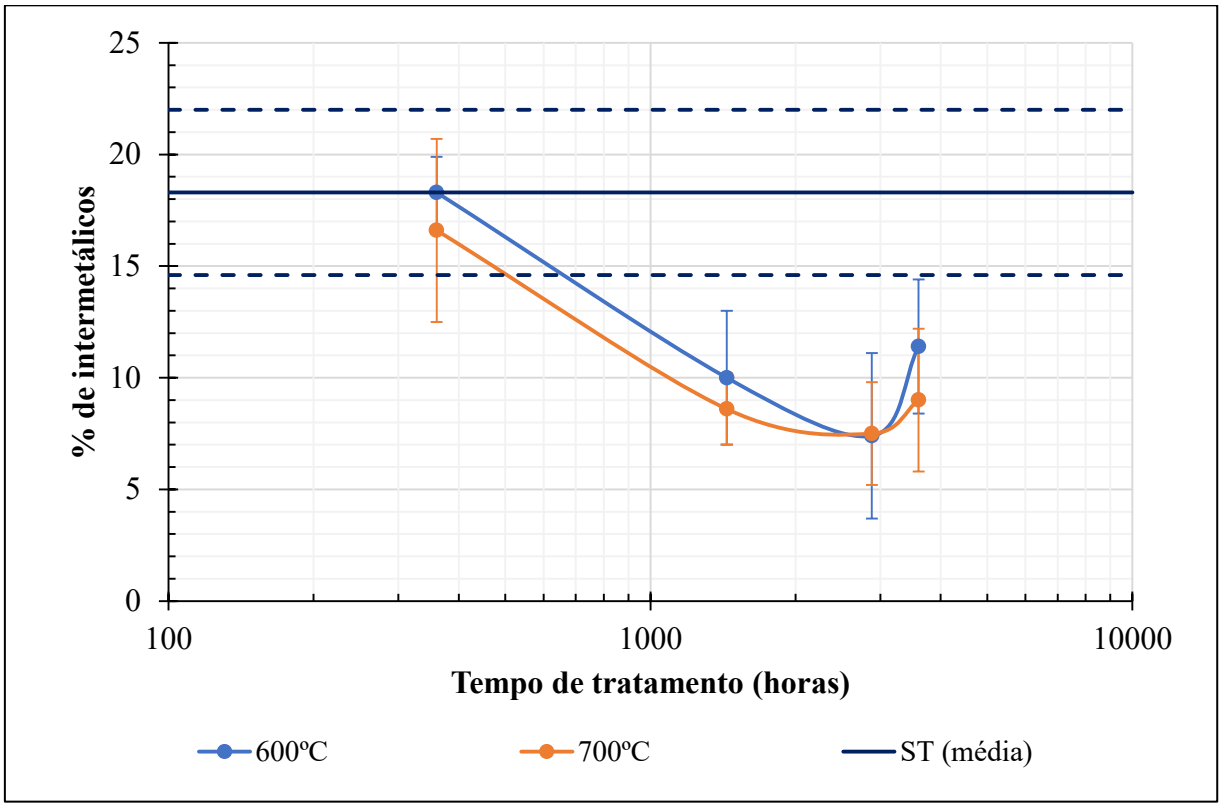
Ao observar e comparar os resultados obtidos e apresentados no Gráfico 3 e Gráfico 9, no entanto, nota-se que estes são muito diferentes entre si, o que significa que os comportamentos para a precipitação de fases secundárias obtidos a partir da quantificação de fases secundárias utilizando as micrografias realizada no software Image J e a obtida a partir do ferritoscópio, não são equivalentes.

Como se observa no Gráfico 9, construído com dados obtidos por ferritoscópio, a partir dos 18,3% de intermetálicos (sigma) presentes na amostra de material sem tratamento, ou seja, como fornecido, ocorreria, com aumento nos tempos de tratamentos térmicos, para ambas as temperaturas, dissolução dessas fases. Esse comportamento é semelhante para ambas as temperaturas. Tomando como exemplo a temperatura de 600ºC, em que a porcentagem de equilíbrio para fases secundárias na liga AISI 446 é de 32,72%, o natural é que ocorra precipitação de fases com o avanço dos tratamentos térmicos, e não dissolução. Ainda que se considere que os intermetálicos dizem respeito apenas a sigma, e não aos carbonetos, a porcentagem de equilíbrio de sigma para a temperatura de 600ºC é de 26,61% e, sendo assim, deve ocorrer precipitação.

Conforme mostra o Gráfico 9, só passaria a haver precipitação, com aumento na porcentagem de intermetálicos, após 4 meses de tratamentos. Desprezando-se as porcentagens precipitadas, como se observa na Tabela 14, mesmo considerando as simulações termodinâmicas de precipitação, o esperado é que ocorra aumento, ainda que pequeno, na porcentagem de sigma com a evolução dos tratamentos térmicos, e não dissolução desta fase.

Como se observa na Figura 133, existe, aparentemente, aumento na quantidade de fases secundárias (dentre elas, sigma) após os tratamentos isotérmicos, em ambas as temperaturas, durante 15 dias, quando comparado à condição do material como fornecido. Isso vai contra o que se observa na Tabela 17 e Gráfico 9, que indicam dissolução de fases.

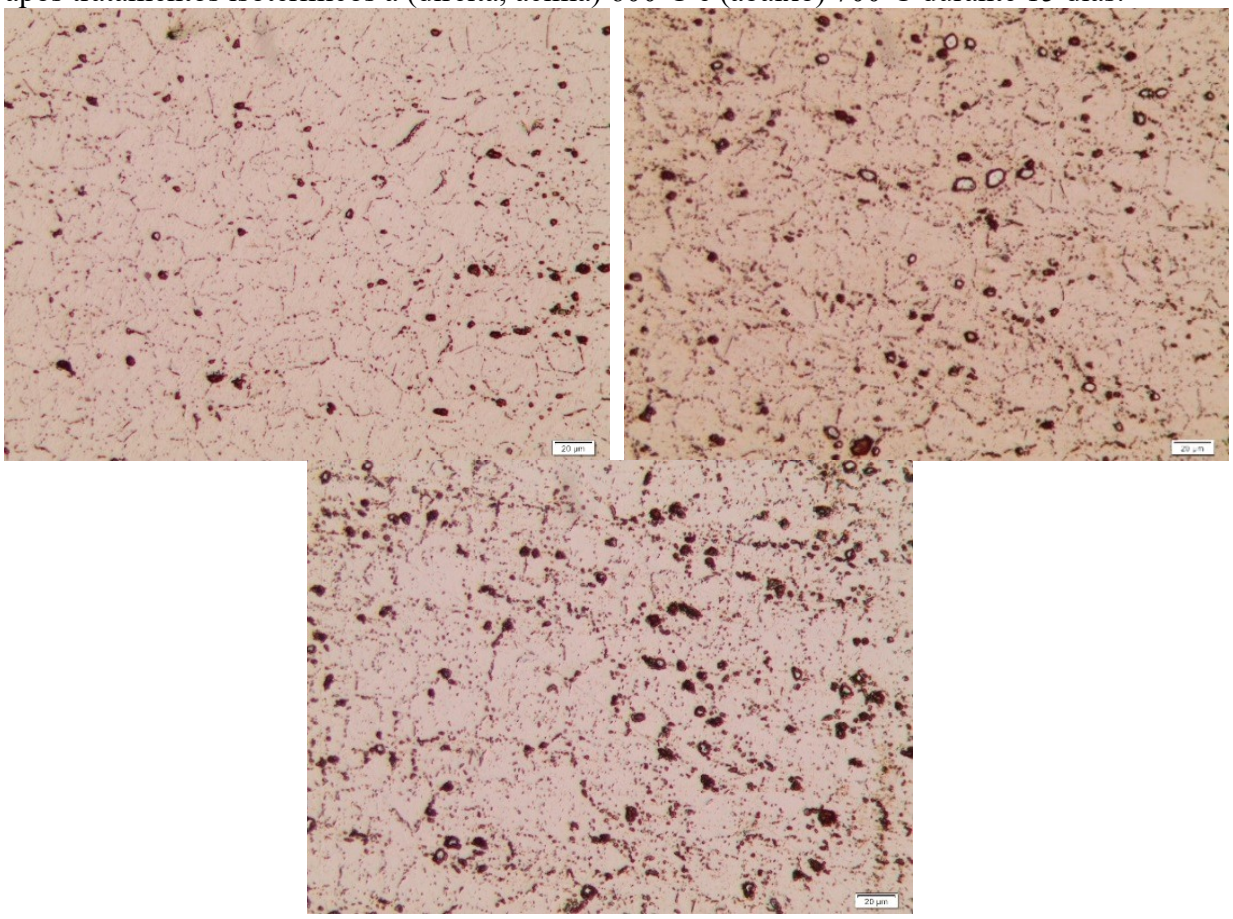
Gráfico 9: resultados obtidos por ferritoscópio para a porcentagem de intermetálicos presentes nas amostras da liga AISI 446 para as diferentes temperaturas e tempos de tratamentos térmicos de envelhecimento.



Fonte: Autor.

Por esses motivos, foram utilizados para discussão os resultados obtidos por quantificação de fases no software Image J. Sendo assim, o ferritoscópio não se mostrou um método eficiente e confiável para quantificação de ferrita neste trabalho, de modo que produzisse resultados que tornassem possível uma comparação ou confirmação dos resultados obtidos pela quantificação a partir das micrografias. Os motivos para esses resultados obtidos por ferritoscópio podem ser variações causadas pela presença de textura do material e deformação (encruamento), que levam a medidas diferentes das reais, e outros possíveis motivos como a espessura das amostras (que pode ser insuficiente), a posição de medida, entre outros.

Figura 133: micrografias da liga AISI 446 nas condições: (esquerda, acima) como fornecida, após tratamentos isotérmicos a (direita, acima) 600ºC e (abaixo) 700ºC durante 15 dias.



Fonte: Autor.

4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados indicam que as simulações computacionais foram muito divergentes em relação aos resultados experimentais obtidos, que não representaram na prática a precipitação de fases secundárias para as ligas AISI 446 e 253 MA. Existem diferentes motivos para que isso possa acontecer. Um deles é a possibilidade de as bases de dados estarem desatualizadas ou não estarem com dados de cinética suficientes para descrever o comportamento das ligas. A base de dados termodinâmica utilizada foi a TCFE9, tanto por Santos (2021) quanto pelo autor deste trabalho, enquanto a base de dados cinética utilizada por Santos (2021) para as simulações de precipitação nas ligas foi a MOBFE4. Vale ressaltar que Santos (2021) relatou dificuldades, durante a realização de seu trabalho principalmente com as simulações de precipitação na liga 253 MA, devido principalmente à composição química desta liga, que causavam erros ou imprecisões nas simulações. Por esse motivo, a autora realizou tentativas de simulações sem determinados elementos, como o N. Sabe-se que o Dictra® é interessante para simular a nucleação das fases, mas que existem falhas quando o assunto é simular o crescimento das fases precipitadas, existem limitações.

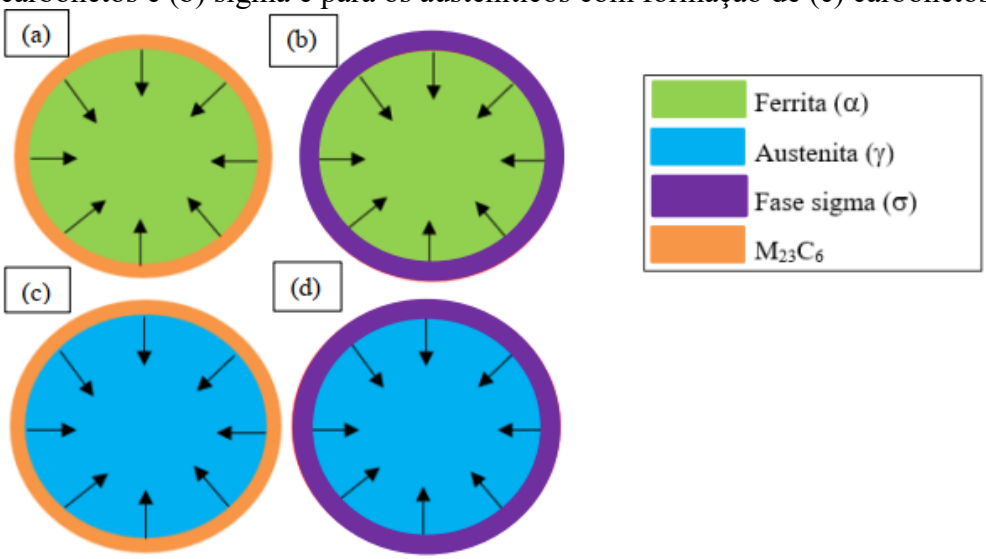
Outra possibilidade é a não adoção de modelos que possam descrever de forma fidedigna a formação das fases intermetálicas. Santos (2021), para a realização das simulações, foram utilizados diferentes parâmetros como a geometria e tamanho de células, considerando as fases formadas em contornos de grão. O esquema que ilustra o modelo adotado para a formação de sigma e carbonetos $M_{23}C_6$ na ferrita e austenita é apresentado na Figura 134. Para este trabalho, foram considerados os resultados obtidos para geometria esférica e tamanho de célula igual a 100 μm, mas talvez estes não fossem os parâmetros ideais a se considerar a fim de se obter um modelo que descrevesse melhor a realidade para a formação das fases secundárias. A própria autora afirma que a geometria e o tamanho de célula são parâmetros que requerem calibração conforme a demanda da simulação a ser realizada. Dessa forma, os dados desse trabalho não invalidam a utilização de simulação termodinâmica para a previsão da cinética de transformação de fases, mas sim mostram que a realização de simulações para materiais com a complexidade microestrutural vista nesse trabalho precisam de refinamentos e validações experimentais para sua plena utilização.

Vale ressaltar que tais resultados foram surpreendentes, principalmente para a liga 253 MA. Essa afirmação é feita pois os trabalhos apresentados na revisão bibliográfica deste trabalho (além das simulações termodinâmicas) mencionam que cinética de precipitação de fases secundárias bastante lenta para a liga austenítica. Dessa forma, não era esperado que

fossem obtidos valores da ordem de mais de 30% de fases secundárias precipitadas na liga 253 MA.

A quantificação de fases utilizando software Image J, estereologia quantitativa, carrega erros e incertezas associados aos resultados, especialmente quando se considera que o ajuste de contraste utilizado para a quantificação foi feito manualmente. Dessa forma, é possível que, neste trabalho, a presença de fases secundárias tenha sido superestimada para algumas amostras, especialmente na liga 253 MA. No entanto, julgou-se que este fato não invalida, de forma alguma, as discussões realizadas neste trabalho. Sendo assim, julgou-se que, ainda que os valores possam carregar erros, o método pode ser utilizado para avaliar a formação e presença de fases secundárias nos materiais. As micrografias, como as apresentadas na Figura 119, tornam evidente a presença expressiva de fases secundárias nos materiais, ainda que não atinjam valores da ordem dos 36% encontrados.

Figura 134: esquema das células simuladas para os aços ferríticos com formação de (a) carbonetos e (b) sigma e para os austeníticos com formação de (c) carbonetos e (d) sigma.



Fonte: DOS SANTOS, 2010.

Segundo Sedriks (1996), e Júnior, Reick e Padilha (2000), a precipitação de fase sigma é muito mais lenta nos aços inoxidáveis austeníticos do que é nos ferríticos, com centenas ou até milhares de horas necessárias para ocorrer a formação de pequenas frações volumétricas desta fase. Este mesmo tempo para formação de fase sigma e precipitados em aços inoxidáveis austeníticos é defendido por Lai (1983), Folkhard (1988), Barcik (1988) e Weiss e Stickler (1972). No trabalho de Andersson e Odelstam (1988), os autores observam a formação de 3% em volume de fase sigma na liga 253 MA após 10.000 horas (aproximadamente 416 dias) a 700ºC, indicando que a cinética de formação de sigma neste

aço é muito lenta. Apesar disso, micrografias como as apresentadas na Figura 119 tornam clara a grande formação de fases secundárias (principalmente para a liga 253 MA, mas também para a AISI 446, que também apresentou formação mais rápida e porcentagens formadas maiores de fases secundárias do que o esperado), e em tempos relativamente curtos se comparados aos dos trabalhos anteriormente citados.

Quando se pensa na aplicação à qual se destinam estes materiais, ou seja, tubos de recuperadores de calor de usinas siderúrgicas, a formação de fases secundárias é relevante, pois pode influenciar grandemente o funcionamento e a vida útil do equipamento. Dessa forma, de acordo com os resultados apresentados neste trabalho, algumas considerações podem ser feitas.

A formação de fases secundárias a 600ºC na liga 253 MA foi sempre inferior quando comparada à formação de fases secundárias na liga AISI 446, para esta mesma temperatura. No entanto, a 700ºC o desempenho da liga ferrítica foi superior à austenítica, com porcentagens formadas de fases secundárias muito menores, principalmente para os tempos de 2 e 4 meses de tratamentos, em que essa diferença foi de mais de 20% em volume de fases. Considerando que as temperaturas nos tubos do recuperador de calor variam entre 271ºC e 701ºC, durante operação as ligas AISI 446 e 253 MA estariam expostas tanto às temperaturas de 600ºC quanto 700ºC, pois são para aplicação nas regiões de maiores temperaturas no equipamento. Sabe-se também que não existe forma de controlar de forma eficiente as temperaturas em cada região do recuperador, já que esse controle pode não ser preciso. Portanto, a liga 253 MA, caso estivesse em operação, poderia atingir a temperatura de 700ºC, em que a formação de fases secundárias é acelerada e expressiva, muito superior àquela observada para a liga AISI 446. Da mesma forma, se fosse possível garantir a temperatura de 600ºC em dada região, segundo os resultados obtidos neste trabalho, seria mais interessante utilizar a liga 253 MA, tendo em vista a menor formação de fases secundárias nesta liga, quando comparada à AISI 446. A presença dessas fases pode comprometer tanto a resistência mecânica e tenacidade quanto a resistência à corrosão desses materiais e, consequentemente, do equipamento onde seriam utilizados.

Entretanto, existem fatores de importante consideração nesta discussão. Um deles é que se sabe que as temperaturas não são constantes nestes tubos durante serviço. Dessa forma, os materiais durante serviço estão submetidos a variações de temperaturas. Portanto, existe a possibilidade já comentada de apenas serem atingidas temperaturas altas como 700ºC em poucos momentos durante a vida em serviço do equipamento. Além disso, como em outros projetos de engenharia, o que ocorre é na faixa de temperatura são consideradas margens e

coeficientes de segurança. Sendo assim, por mais que as temperaturas normais mínima e máxima atingidas nos tubos em operação sejam descritas como 271ºC e 701ºC, provavelmente, dificilmente essas temperaturas devem ser atingidas em serviço, e, na maior parte do tempo, os materiais devem trabalhar em temperaturas intermediárias.

Além disso, para este trabalho, algumas considerações finais muito importantes e relevantes devem ser feitas. Uma delas é a de que os resultados apresentados neste trabalho são válidos apenas para as duas ligas que foram tratadas termicamente, nas temperaturas e até os tempos em que se deram os tratamentos térmicos realizados. Dito isso, não é possível afirmar ou garantir nada sobre a precipitação de fases secundárias e o comportamento durante e após tratamentos térmicos realizados em outras ligas de aços inoxidáveis, ou mesmo das mesmas ligas tratadas neste trabalho, mas em temperaturas ou tempos mais longos de tratamentos. O que pode ser feito, nestes casos, é levantar suposições, hipóteses, baseadas em raciocínios lógicos embasados em resultados como os deste trabalho e o de outros autores.

Neste trabalho foram realizados tratamentos térmicos sob vácuo e em temperaturas constantes e controladas. Como foi dito anteriormente, nenhuma dessas condições é reproduzida em escala industrial, pois sabe-se que um recuperador de calor não trabalha sob vácuo e que não existe controle preciso de temperaturas, de modo que os materiais estão submetidos a variações, a faixas de temperaturas, durante operação. Os tratamentos foram conduzidos à vácuo e em temperatura constante a fim de se estudar a precipitação nas temperaturas de interesse, e sem a influência de outros fenômenos como corrosão e descarbonetação, por exemplo, que podem alterar consideravelmente a composição química e, portanto, o comportamento dos materiais, inclusive no que diz respeito às transformações de fases, como precipitação.

A corrosão, por exemplo, é um importante fenômeno, que pode reduzir significativamente a vida útil de um equipamento, que varia de acordo com o material, o meio, entre outros fatores, e que não foi avaliado neste trabalho. Segundo Magnabosco (2001), o Cr é adicionado em teores elevados nos aços inoxidáveis a fim de promover a formação da película passiva, uma camada de óxido, responsável pela proteção do aço contra agentes corrosivos, conferindo assim a resistência à corrosão nestes aços. A formação de fases deletérias, como sigma (principalmente), chi, alfa linha, carbonetos e nitretos de Cr, entre outras, provocam não só redução na tenacidade, mas também na resistência à corrosão dos materiais. Isso é explicado pois, segundo Sedriks (1996) e outros autores (SOLOMON e DEVINE, 1982; HALL e ALGIE, 1966; BRANDI e PADILHA, 1990; NILSSON, 1992),

estas fases são ricas em elementos como Cr e Mo e, dessa forma, ao precipitar, as regiões adjacentes ficam empobrecidas em tais elementos e, portanto, mais suscetíveis à corrosão.

A oxidação, que é expressiva no material quando empregado em recuperadores de calor em altas temperaturas, é importante na medida em que a camada de óxidos formada é espessa e, portanto, limita a interação entre material e meio. Por consequência, a camada de óxidos formada pode atuar como barreira, protegendo o material contra certos tipos de corrosão. Além disso, a formação de fases secundárias desempenha importante papel nesse cenário, na medida em que a precipitação influencia e compromete a formação dessa camada de óxidos, que será, possivelmente, não uniforme ao longo do material. Nesses casos, qualquer fissura em uma região da camada de óxidos pode levar, por exemplo, a processos de corrosão acelerada e localizada, o que deve ser prejudicial para a vida útil dos materiais em operação.

O aumento no tamanho das fases foi comentado, mas não discutido a fundo. Assim como, também não foram avaliadas as propriedades mecânicas das ligas, antes de uso (como fornecida), após os anos de uso, e após cada um dos tratamentos térmicos. Sendo assim, não foi avaliada a influência das transformações de fase e, principalmente, da precipitação e quantidade de fases secundárias nas propriedades mecânicas das ligas, como tração, fluência etc., que, na quantidade formada, provavelmente exercem significante influência. Isso se torna importante quando se lembra que, como já comentado, a fluência é uma possível causa de falha em grande parte dos equipamentos deste tipo, tendo em vista que se trabalha com pressões de gases tanto no interior quanto no exterior dos tubos.

Dessa forma, com base no que foi dito nos parágrafos anteriores, não é possível afirmar com convicção qual é o melhor material, dentre as ligas estudadas, para utilização em recuperador de calor de usina siderúrgica, pois a questão é complexa e existem muitos fatores que não foram analisados neste trabalho e que influenciam no comportamento destes materiais em serviço, não é uma relação direta, mas que depende de e envolve muitas variáveis. Sabe-se, por exemplo, que um recuperador de calor é um equipamento que é projetado para ter uma vida útil em operação de mais de 10 anos. Dessa forma, sabendo que neste trabalho o tempo máximo avaliado para a precipitação de fases secundárias em ambas as ligas foi de 5 meses, não é possível garantir que uma ou outra liga seja melhor para tal aplicação. No entanto, tendo como base a presença de fases secundárias avaliada neste trabalho, e considerando todos os fatores comentados nos parágrafos anteriores, a 600ºC, é recomendada a substituição da liga AISI 446 pela liga 253 MA, tendo em vista a menor presença, em volume, de fases secundárias presentes nesta liga. Ao contrário, a 700ºC a

substituição é possível, mas deve se ter em mente que a expressiva presença de fases secundárias na liga austenítica, que para a temperatura mais alta foi maior que na liga ferrítica, pode comprometer o desempenho do equipamento (recuperador de calor), com reduções significativas principalmente na tenacidade e resistência a certos tipos de corrosão, reduzindo, consequentemente, a vida do equipamento em operação.

5 CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho de conclusão de curso, uma vez em posse dos resultados obtidos previamente na iniciação científica, com as caracterizações das amostras das ligas AISI 446 e AISI 409 após anos de uso em recuperador de calor e das ligas AISI 446 e 253 MA como fornecidas por fabricante, foi o de caracterizar a microestrutura de amostras das ligas AISI 446 e 253 MA após a realização de tratamentos isotérmicos de 15 dias, 2 meses, 4 meses e 5 meses em duas temperaturas: 600ºC e 700ºC, identificando a precipitação de fases secundárias e relacionando tal fenômeno à aplicabilidade destes materiais em recuperador de calor de usina siderúrgica. As principais conclusões extraídas deste trabalho de conclusão de curso são:

1. Acredita-se que a microestrutura da liga AISI 446 após anos de uso seja formada por sigma, carbonetos e nitretos de Cr dos tipos $M_{23}C_6$ e Cr_2N, respectivamente. Na condição como fornecida, já existem fases secundárias precipitadas na microestrutura desta liga;
2. Evidências mostram que a microestrutura da liga AISI 409 após anos de uso é formada apenas pelo que se acredita serem carbonetos de Ti precipitados em matriz ferrítica;
3. Para a liga AISI 446, se observa crescimento expressivo das fases secundárias na amostra do material apenas após os anos de uso, indicando que tal fenômeno se torna evidente após 5 meses em altas temperaturas para esta liga. Para a liga 253 MA, se observa aumento no tamanho das fases apenas na temperatura 700ºC;
4. Após os 5 meses de tratamentos térmicos, a liga 253 MA parece ter atingido um platô para formação de fases secundárias. Ao contrário, a liga AISI 446, após os 4 meses, apresenta indícios de possível evolução na precipitação de fases secundárias;
5. As porcentagens de fases secundárias formadas em ambas as ligas após 5 meses de tratamento térmico foram maiores que o previsto por simulações de precipitação, principalmente para a liga 253 MA e temperatura de 700ºC;
6. As porcentagens de fases secundárias obtidas na liga AISI 446 após tratamento térmico, em ambas temperaturas, são superiores àquela encontrada nesta liga após anos de uso em usina siderúrgica. Isso indica que possivelmente, quando em operação, esta liga pode não estar submetida a temperaturas altas por longos tempos;
7. Tendo como base a presença de fases secundárias, a 600ºC a melhor alternativa foi a liga 253 MA, tendo em vista as menores frações de fases secundárias presentes nesta

liga, enquanto a 700ºC, a liga AISI 446 se mostrou como a melhor alternativa, pelo mesmo motivo;

8. A substituição da liga AISI 446 pela liga 253 MA é indicada para temperaturas próximas a 600ºC. A 700ºC, entretanto, a presença significativa de fases secundárias nesta liga pode reduzir consideravelmente a vida útil do equipamento.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho, foram obtidos resultados e conclusões interessantes. No entanto fica o convite e sugestão do autor para que outros levem este tema de trabalho adiante, pois novos resultados podem ser obtidos, de modo a contribuir mais ainda com o conhecimento científico, e engrandecer a área de pesquisa.

Dessa forma, este autor sugere que sejam feitos mais tratamentos térmicos, em diferentes temperaturas e tempos para validação das simulações feitas e a elaboração de diagrama TTP por meio de dados experimentais. Fica ainda a sugestão de que tratamentos térmicos ainda mais longos sejam explorados, de modo a se perceber se o comportamento dos materiais se mantém e se ocorre evolução na precipitação, ou mesmo dissolução, de fases secundárias em tempos maiores do que 5 meses, sendo possível estudar a cinética de precipitação das diferentes fases, o que não foi possível neste trabalho. Ainda propõe-se que seja realizado estudo de caracterização para investigação dos mecanismos envolvidos nos processos de corrosão em altas temperaturas aos quais os materiais estão sujeitos quando em operação em recuperador de calor, tendo em vista que, como foi dito, a corrosão nestes materiais é influenciada pela precipitação de fases secundárias e pode reduzir significativamente a vida útil do equipamento em operação.

Sugere-se ainda, por fim, que esse estudo continue por meio de novas formas para caracterização dos materiais, identificação e quantificação de fases, buscando métodos que tornem possível a diferenciação entre fase sigma, carbonetos e nitretos, ou seja, a distinção entre as fases secundárias. Uma sugestão é para que o estudo seja conduzido, por exemplo, com a possibilidade de se utilizar um microscópio eletrônico de varredura (MEV) por meio de imagens de elétrons retroespalhados e com a realização de análises por EDS que possibilitem distinguir as fases presentes nos materiais. Essa sugestão ganha ainda mais força quando se observa que, como foi mostrado neste trabalho, a identificação dos carbonetos e nitretos e a diferenciação de sigma que não é possível por técnicas como a difratometria de raios X, com as frações em volume encontradas nas amostras. Outras técnicas de caracterização possíveis, quando disponíveis, incluem uso de microscópio eletrônico de transmissão (MET), EBSD, difração de elétrons, entre outras.

REFERÊNCIAS

ANDERSSON, T.; ODELSTAM, T. Sandvik 253 MA (UNS S30815) - The problem solver for high-temperature applications. **R&D CENTRE AB SANDVIK STEEL**, p. 1-14, 1988.

AQUARO, D.; PIEVE, M. High temperature heat exchangers for power plants: Performance od advanced metallic recuperators. **Applied Thermal Engineering**, n. 27, p. 389-400, 2006.

ASTM A 176-99. Standard Specification for Stainless and Heat-Resisting Chromium Steel Plate, Sheet, and Strip. **ASTM International**, 1999.

ASTM A 763-93. Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Ferritic Stainless Steels. **ASTM International**, 2004.

ASTM A268/A268M-10 (Reapproved 2016). Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic and Martensitic Stainless Steel Tubing for General Service. **ASTM International**, 2016.

AZOM. Stainless Steel - Grade 253MA (UNS S30815). **AZO materials**, 19 de Outubro de 2001. Disponivel em: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=959>. Acesso em: 07 de Julho de 2020.

AZOM. Stainless Steel - Grade 446 (UNS S44600). **AZO materials**, 26 de Setembro de 2012. Disponivel em: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6817>. Acesso em: 07 de Julho de 2020.

BAERLECKEN, E. B.; FISHER, W. A.; LORENZ, K. Studies of the Transformation Behaviour, the Notch Impact Toughness and the Tendency Toward Intercrystalline Corrosion in Iron-Chromium Alloys with Chromium content up to 30%. **Stahl und Eisen**, v. 81, n. 12, p. 768-778, 1961.

BAIN, E. C.; ÁBORN, R. H. **Metals Handbook**. [S.l.]: American Society for Metals, 1948. 1194 p.

BAIN, E. C.; GRIFFITHS, W. E. **Trans. Am. Inst. Mining Met. Eng. (AIME)**, v. 75, p. 166-211, 1927.

BARCIK, J. **Materials Science and Technology**, v. 4, p. 5-15, 1988.

BASSO, G. A. **Caracterização da microestrutura e das transformações de fase em aços para aplicação em altas temperaturas**. Centro Universitário FEI. São Bernardo do Campo. 2021.

BERGMAN, G.; SHOEMAKER, D. P. **Journal of Chemical Physics**, v. 19, p. 515, 1951.

BOND, A. P. Mechanisms of Intergranular Corrosion in Ferritic Stainless Steels. **Transactions of the Metallurgical Society of AIME**, v. 245, p. 2127-2134, 1969.

BRANDI, S. D.; PADILHA, A. F. Precipitação de fase sigma em aços inoxidáveis feríticos-austeníticos com microestrutura duplex. **INOX'90 (seminário)**, p. 52-135, 1990.

BRANDIS, H.; KIESHEYER, H.; LENNARTZ, G. **Archiv für das Eisenhüttenwesen**, v. 46, p. 799-804, 1975.

CALLIARI, I.; ZANESCO, M.; RAMOUS, E. Influence of isothermal aging on secundary phases precipitation and thoughness of a dúplex stainless steel SAF 2205. **Journal of Materials Science**, n. 41, p. 7643-7649, 2006.

COOK, A. J.; JONES, F. W. The Brittle Constituent of the Iron Chromium System (Sigma Phase). **Journal of the Iron and Steel Institute**, n. 148, p. 217-223, 1943.

CORTIE, M. B.; JACKSON, E. M. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 28A, p. 2477-2484, 1997.

COVARRUBIAS, O.; PARAMO, V. Characterization and Processing of AISI 405 Stainless Steel for Energy Generation Applications. **MRS Proceedings**, n. 1275, 2010. doi:10.1557/proc-1275-s3-14.

CS409-TECHNICAL Data. Technical Manual published by Columbus Stainless, 2010.

DAS, D. K.; RIDEOUT, S. P.; BECK, P. A. Intermediate Phases in the Mo-Fe-Co, Mo-Fe-Ni, and Mo-Ni-Co Ternary Systems. **TMS-AIME**, v. 194, n. 10, p. 1071-1075, 1952.
DAVIS, J. A.; DEVERELL, H. E.; NICHOL, T. J. Intergranular Corrosion Resistance of a 26Cr-1Mo Ferritic Stainless Steel Containing Niobium. **Corrosion**, v. 36, n. 5, p. 215-220, 1980.

DAVIS, J. R. **ASM Specialty Handbook Stainless Steels**. Russel Township, condado de Geauga, Ohio, EUA: ASM International, 1994.

DEMO, J. J. Mechanism of High Temperature Embrittlement and Loss of Corrosion Resistance in AISI Type 446 Stainless steel. **Corrosion**, v. 27, n. 12, p. 531-544, 1971.

DEMO, J. J. **Handbook of Stainless Steels**. [S.l.]: McGraw-Hill Book Company, 1977. 5.1-5.40 p.

DEMO, J. J. Structure, constitution, and general characteristics of wrought ferritic stainless steels. **ASTM STP 619**, p. 1-65, 1977.

DOS SANTOS, D. C. **ESTUDO DA FORMAÇÃO DE SIGMA E SUA INFLUÊNCIA NO POTENCIAL DE PITE EM SOLUÇÃO 0,6M CLORETO DE SÓDIO DO AÇO UNS S31803 ENVELHECIDO A 850 E 900ºC**. Centro Universitário FEI. São Bernardo do Campo, p. 24-38. 2010.

DU TOIT, M.; ROOYEN, G. T. V.; SMITH, D. An overview of the heat-affected zone sensitization and stress corrosion cracking behaviour of 12% chromium type 1.4003 ferritic stainless steel. **Corrosion**, v. 63, n. 5, 2005.

ECKENROD, J. J.; PINNOW, K. E. Effects of chemical composition and thermal history on the properties of alloy 2205 duplex stainless steel. **New developments in stainless steel technology**, Detroit, p. 77-87, 1984.

ESCRIBA, D. M. E. A. Chi-phase precipitation in a dúplex stainless steel. **Materials Characterization**, n. 60, p. 1214-1219, 2009.

FERREIRA, R. C. **Estudo da formação da fase sigma em aços inoxidáveis austeníticos - foco nas ligas 317, 317L e 317LN**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009.

FOLKHARD, E. **Welding Metallurgy of Stainless Steels**. 11. ed. Vienna: Springer-Verlag, v. 3, 1988.

GASTEC. Recuperador de calor Peiller. **gastec.com.br**, 2012. Disponivel em: <http://www.gastec.com.br/?page_id=881>. Acesso em: 17 de Dezembro de 2020.

GASTEC. Recuperador de convecção Peiler. **gastec.com.br**, 2012. Disponivel em: <http://www.gastec.com.br/?cat=32>. Acesso em: 17 de Dezembro de 2020.

GREEFF, M. L. **The influence of welding parameters on the sensitization behaviour of 3CR12**. University of Pretoria. South Africa. 2005.

GREEFF, M. L.; TOIT, M. D. Looking at the sensitization of 11-12% chromium EN 1.4003 stainless steels during welding. **Welding Journal**, v. 85, n. 11, p. 243s-251s, 2006.

GREENFIELD, P.; BECK, P. A. The Sigma-Phase in Binary Alloys. **TMS-AIME**, v. 200, n. 2, p. 253-257, 1954.

GROBLER, C. **Weldability studies on 12% and 14% chromium steels**. University of Pretoria. South Africa. 1987.

GUIMARÃES, A. A. **Estudo da precipitação de carbonetos e da fase sigma no aço inoxidável tipo AISI 446 sob condições de trabalho em forno de radiação.** UNICAMP. Campinas. 2002.

GUIMARÃES, A. A.; MEI, P. R. Precipitation of carbides and sigma phase in AISI type 446 stainless steel under working conditions. **Journal of Materials Processing Technology**, Campinas, SP, Brasil, n. 155-156, p. 1681-1689, 2004.

HALL, E. O.; ALGIE, S. H. The sigma phase. **Metallurgical reviews** , v. 11, p. 61-88, 1966.

HAYCOCK, E. W. **Mechanism of Sulfidation of Iron and Iron Alloys in H2-H2S Gas Mixtures**. High Temperature Metallic Corrosion of Sulfur and its Compounds. [S.l.]: Proceedings: The Electrochemical Society INC. 1970. p. 79-91.

JETT, E. R.; FOOTE, F. **Metals and Alloys** , v. 7, p. 207-217, 1936.

JUNIOR, F. C. P.; REICK, W.; PADILHA, A. F. **Estudo Comparativo entre a Precipitação da Fase Sigma em um Aço Inoxidável Superferrítico e em um Aço Inoxidável Dúplex**.

CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 14. São Pedro - SP: [s.n.]. 2000. p. 29302-29308.

KALTENHAUSER, R. H. Improving the Engineering Properties of Stainless Steel. **Metals Engineering Quaterly**, v. 11, n. 2, p. 41-47, 1971.

KHAN, A. N.; SALAM, I. Failure analysis of ferritic stainless steel locking ring. **Materials & Design**, n. 30(10), p. 4454-4458. doi:10.1016/j.matdes.2009.03.027.

KIM, J. K. et al. **Intergranular corrosion of Ti-stabilized 11%wt Cr ferritic stainless steel for automotive exhaust systems**. University of Science and Technology. Pohang, Korea. 2009.

KIM, J. K. et al. **Effect of chromium content on intergranular corrosion and precipitation of Ti-stabilized ferritic stainless steel**. University of Science and Technology. Pohang, Korea. 2010.

KUZUCU, V.; AKSOY, M.; KORKUT, M. H. The effect of strong carbide-forming elements such as Mo, Ti, V and Nb on the microstructure of ferritic stainless steel, 1998.

LAI, J. K. L. A Review of Precipitation Behaviour in AISI Type 316 Stainless Steel. **Materials Science and Engineering**, n. 61, p. 101-109, 1983.

LANGEBORG, R. The physical metalurgy of stainless steels. **Proceedings of international conference on stainless steels**, Chiba, Japan , p. 11-24, Jun. 1991.

LESLIE. **The Physical Metallurgy of Steels. McGraw-Hill**. [S.l.]: [s.n.], 1983. 326-341 p.

LINK, H. S.; MARSHALL, P. W. The Formation of Sigma Phase in 13 to 16% Chromium Steels. **Transactions of the American Society for Metals** , v. 44, p. 549-562, 1952.

LO, K. H.; SHEK, C. H.; LAI, J. K. L. **Recent developments in stainless steels**. University of Hong Kong. Hong Kong, China. 2009.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 1-18. 2001.

MAKEITFROM. AISI 442 (S44200) Stainless Steel. **makeitfrom**. Disponivel em: <https://www.makeitfrom.com/material-properties/AISI-442-S44200-Stainless-Steel>. Acesso em: 07 de Julho de 2020.

MESSLER, R. W. J. **Principles of Welding**. [S.l.]: Wiley-VCH, 2004. 550, 560-561, 563 p.

METALS, A. S. The Atlas Specialty Metals Technical Handbook of Stainless Steels. **Atlas Specialty Metals**, 2003.

NEWELL, H. D. Properties and Characteristics of 27% Chromium-Iron. **Metal Progress**, v. 49, n. 5, p. 977-1006, 1946.

NIEWOLAK, L. et al. Sigma-Phase formation in High Chromium Ferritic Steels at 650ºC. **Journal of Alloys and Compounds**, Pittsburgh, PA, EUA, v. 638, p. 405-418, Março de 2015. doi: http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.076.

NILSSON, J. O. Super Duplex Stainless Steels. **Materials Science and Technology**, v. 8, p. 685-700, agosto 1992.

NORSTRÖM, L.-Å.; PETTERSON, S.; NORDIN, S. **Zeitschrift für Werkstofftechnik**, v. 12, p. 229-234, 1981.

OGWU, A. A.; DAVIES, T. J. Improving the Sensitization Resistance of Ferritic Stainless Steels. **Scripta Materialia**, v. 37, n. 3, p. 259-263, 1997.

OUTOKUMPU. **Handbook of Stainless Steels**. Avesta, Sweden: [s.n.], 2013.

OUTUKUMPU. Therma 253 MA. **secure.outokumpu**. Disponivel em: <https://secure.outokumpu.com/steelfinder/GradeDataSheetv3PDF.aspx?OKGrade=253%20MA&Category=Therma>. Acesso em: 07 de Julho de 2020.

PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels. **ISIJ International**, n. 42, p. 325-337, 2002.

PAREDES, R. S. C. Resumo da soldabilidade dos aços inoxidáveis. **ftp.demec.ufpr.br**. Disponivel em: <http://ftp.demec.ufpr.br/disciplinas/EME733/Arquivos%20da%20disciplina/RESUMO%20SOLDABILIDADE%20DOS%20A_OS%20INOXID_VEIS.pdf>. Acesso em: 15 de Dezembro de 2020.

PECKNER, D.; BERNSTEIN, I. M. **Handbook of Stainless Steels**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1977.

PHILLIPS, N. S. L. **Phase transformations in cast superaustenitic stainless steels**. Iowa State University. [S.l.]. 2006.

PLAUT, R. L. et al. A Short Review on Wrought Austenitic Stainless Steels at High Temperatures: Processing, Microstructure, Properties and Performance. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 453-460, 2007.

PORTO, P. C. R.; SANTOS, C. A.; SPIM, J. A. **Análise de tubos de aço inoxidável ferrítico para aplicação em fornos de radiação**. 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaço, PR, Brasil: [s.n.]. 2006.

POTGIETER, J. H.; CORTIE, M. B. Determination of the microstruture and alloy element distribution in experimental duplex stainless steels Materials Characterization. **Materials Characterization**, v. 26, p. 65-155, 1991.

POWELL, D. J.; PILKINGTON, R.; MILLER, D. A. The precipitation characteristics of 20%Cr/25%Ni-Nb stabilized stainless steel. **Acta Metal**, v. 3, n. 36, p. 713-724, 1988.

RAYNOR, G. V.; RIVLIN, V. G. Phase equilibria in iron ternary alloys. **A critical assessment of the experimental literature** , London: The Institute of Metals, 1988.

REICK, W. Kaltumformung und Rekristallisation eines rostbeständigen ferritischaustenitischen. **Doktorarbeit, Institut für Werkstoffe, Ruhr-Universität**, Bochum, Bochum, BRD, 1993.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. Congresso Internacional de Tecnologia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo: ABM. 1995. p. 327-336.

REICK, W.; POHL, M.; PADILHA, A. F. **ISIJ International**, v. 38, p. 567-571, 1998.

ROWLING, J. K. **Harry Potter e as Relíquias da Morte**. Rio de Janeiro: Rocco Ltda., 2007.

SANTOS, R. C. M. **Previsão de Transformação de Fase em Aços Inoxidáveis Usando DICTRA**. Centro Universitário FEI. São Bernardo do Campo. 2021.

SCHWAAB, P. **Soderbände der Praktischen Metallographie**, v. 14, p. 435-444, 1983.

SCHWIND, M. et al. Sigma Phase Precipitation in Stabilized Austenitic Stainless Steels. **Acta Materialia**, v. 48, p. 2473-2481, 2000.

SEDRIKS, A. J. **Corrosion of stainless steels**. 2ª. ed. New York; Chichester; Brisbane: John Wiley, 1996.

SEGERBÄCK, M.; IVARSSON, B.; JOHANSSON, R. Avesta Sheffield 353 MA-a Material for Very High Temperatures and Harsh Environments. **Avesta Sheffield Corrosion Management and Application Engineering**, Avesta, Sweden, 1995.

SEONG, B. G.; HWANG, S. Y.; KIM, K. Y. High-temperature corrosion of recuperators used in steel mills. **Surface and Coatings Technology**, n. 126, p. 256-265, 2000.

SHORTSLEEVE, F. J.; NICHOLSON, M. E. Transformation in Ferritic Chromium Steels Between 1100 and 1500ºF (595 and 815ºC). **Transactions American Society for Metals**, v. 43, p. 142-156, 1951.

SIMS, C. T. Prediction of Phase Composition. In: **Superalloys II**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1987. Cap. 8, p. 217-239.

SMITH, G. V. Sigma Phase in Stainless. **Iron Age**, p. 63-68, Novembro de 1950.

SOLOMON, H. D.; DEVINE, T. M. J. Duplex Stainless Steel: A tale of two phases. In: STEELS., D. S. **Conference Proceedings.** Ohio: ASM Metals Park, 1982. p. 693-756.

SONG, Y.; BAKER, T. N.; MCPHERSON, N. A. Study of precipitation in a as-weld 316LN plate using 316L/317L weld metal. **Materials Science and Engineering A**, v. 212, p. 228-234, 1996.

SOUZA FILHO, B. G.; GOULART, R. A. Comportamento em fluência de aço inox ferrítico usado nos tubos do forno F-23001 da SIX. **CT SEMEC 117/98**, p. 25, Setembro de 1998.

SOUZA FILHO, B. G.; PAIVA, G. J. M.; GOULART, R. A. Avaliação das falhas dos tubos do Forno F-23001 da SIX. **CT SEMEC 21/98**, p. 22, Fevereiro de 1998.

STRUTT, A. J.; VECCHIO, K. S. Simultaneous Oxidation and Sigma-Phase Formation in a Stainless Steel. **Metallurgical and materials transactions A**, v. 30A, p. 355-362, Fevereiro de 1999.

SULLY, A. H. Sigma-Phase in Transitional Metal Alloys. **Nature**, v. 167, n. 4244, p. 365-366, 1951.

ThermoCalc Software. TCS Steel and Fe-alloys Database (TCFE11). **Technical Information**, Dez 2020.

TAVARES, S. S. M. et al. Microstructural, magnetic and mechanical property changes in an AISI 444 stainless steel aged in the 560ºC to 800ºC range. **Elsevier**, Novembro de 2006.
TAVARES, S. S. M. et al. Microstructural changes and corrosion resistance of AISI 310S steel exposed to 600-800ºC. **Materials Characterization**, v. 60, p. 573-578, 2009.

THIELSCH, H. Physical and Welding Metallurgy of Chromium Stainless Steels. **The Welding Journal**, v. 30, p. 209-250, 1951.

TREITSCHKE, W.; TAMMANN, G. **Zeitschrift für Anorganische Chemie** , v. 55, p. 402-411, 1907.

TULING, A. EELS study of sensitization in 12% chromium steel. **Proceedings of the Microscopy Society of Southern Africa**, v. 31, p. 26, 2001.

UFMG. Diagrama de Schaeffler. **ftp.ina.br**. Disponivel em: <http://ftp.lna.br/users/marcio/metalurgia_soldagem/Diagrama%20de%20Chaeffler.pdf>. Acesso em: 15 de Dezembro de 2020.

VAN NIEKERK, C. J.; DU TOIT, M. Sensitization behaviour of 11-12% Cr AISI 409 stainless steel during low heat input welding. **J. S. Afr. Inst. Min. Metall**, v. 111, n. 4, p. 243-256. ISSN 2411-9717, 2011.

VILLANUEVA, D. M. E. et al. Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex. **Materials Science and Technology** , v. 22, n. 9, 2006.

VITEK, J. M.; DAVID, S. A. The Sigma Phase Transformation in Austenitic Stainless Steels. **Welding Research Supplement** , p. 106-111-s, 1986.

WANG, J. Y. Q. et al. Effect of sigma phase precipitation on the mechanical and wear properties of Z3CN20.09M cast duplex satinless steel. **Nuclear Engineering and Design 259**, p. 1-7, 2013.

WARMELO, M. V.; NOLAN, D.; NORRISH, J. **Mitigation of sensitization effects in unstabilised 12%Cr ferritic stainless steel welds**. University of Wollongong. Australia. 2007.
WEISS, B.; STICKLER, R. **Metallurgical Transactions 3A**, p. 851-866, 1972.

WESSMAN, S.; PETTERSSON, R.; HERTZMAN, S. On phase equilibria in dúplex stainless steels. **Steel Research International**, v. 81, n. 5, p. 337-346, 2010.

WILLIAMS, J. G.; BARBARO, F. J. Susceptibility and Prevention of Weld HAZ Sensitization and Intergranular Stress Corrosion Cracking in Various 12% Cr Steels. **Australasian Welding Journal** , v. 50 , p. 34-47, 2005.

WILLIAMS, R. O.; PAXTON, H. W. The Nature of Ageing of Binary Iron-chromium Alloys around 500ºC. **Journal of The Iron and Steel Institute**, v. 185, p. 358-374, 1957.

WOODYATT, L. R.; SIMS, C. T.; JR, H. J. B. Prediction of Sigma-Type Phase Occurrence from Compositions in Austenitic Superalloys. **Transactions of the Mettalurgical Society of AIME**, v. 236, p. 519-527, 1966.

WRIGHT, R. N. **Toughness of Ferritic Stainless Steels**. Toughness of Ferritic Stainless Steels, ASTM, STP 706. [S.l.]: R.A.Lula, ASTM. 1980. p. 2-33.

ZELOUF, S.; SIMKOVICH, G. **The kinetics of Sulfidation of Binary and Ternary Alloys in H2-H2S Gas Mixtures**. High Temperature Metallic Corrosion of Sulfur and its Compounds. [S.l.]: Proceedings: The Electrochemical Society INC. 1970. p. 92-104.